



HAL
open science

Caractérisation des propriétés physico-chimiques de surfaces d'acier par imagerie hyperspectrale

Tarek Zenati

► **To cite this version:**

Tarek Zenati. Caractérisation des propriétés physico-chimiques de surfaces d'acier par imagerie hyperspectrale. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2023. Français. NNT : 2023UPSLM007 . tel-04249456

HAL Id: tel-04249456

<https://pastel.hal.science/tel-04249456>

Submitted on 19 Oct 2023

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 DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à MINES Paris

**Caractérisation des propriétés physico-chimiques de
surfaces d'acier par imagerie hyperspectrale.**

Soutenue par

Tarek Zenati

Le 24 Janvier 2023

École doctorale n°621

**Ingénierie des Systèmes,
Matériaux, Mécanique, Én-
ergétique - ISMME**

Spécialité

**Morphologie
Mathématique**

Composition du jury :

Saïd Moussaoui Professeur, Ecole Centrale Nantes	<i>Président</i>
Vincent Mazet Maître de conférences, Université de Strasbourg	<i>Rapporteur</i>
Cédric Carteret Professeur, Université de Lorraine	<i>Examineur</i>
Joana Frontera Pons Ingénieure de Recherche, ONERA	<i>Examinatrice</i>
Bruno Figliuzzi Maître Assistant, Mines Paris, Université PSL	<i>Examineur</i>
Jesus Angulo Directeur de recherche, Mines Paris, Université PSL	<i>Directeur de thèse</i>

Résumé

Au cours du procédé de fabrication des tôles d'acier, l'incorporation d'éléments d'alliage à l'acier pour améliorer ses performances mécaniques peut entraîner la formation de couches d'oxydes sélectifs en surface. La formation de ces couches a un impact significatif sur les propriétés de surface des tôles d'acier, ce qui rend leur détection essentielle. Dans ce travail de thèse, nous présentons une nouvelle méthode basée sur des observations hyperspectrales visant à détecter la présence de couches oxydées à la surface des tôles. Les capteurs hyperspectraux permettent de mesurer la réflectance de la surface à caractériser sur une large bande du spectre électro-magnétique, généralement dans la gamme infrarouge. Cependant, du fait de la résolution spatiale limitée des capteurs, les spectres de réflectance observés mélangent la contribution de plusieurs oxydes élémentaires. Une étape essentielle en vue de caractériser la chimie des surfaces étudiées est donc d'identifier les oxydes élémentaires contribuant aux observations, une tâche appelée séparation de sources hyperspectrales dans la littérature. Dans notre cas, une difficulté majeure est que le modèle optique décrivant la formation de l'onde électro-magnétique arrivant sur les capteurs est fortement non linéaire. Dans cette thèse, nous proposons deux approches distinctes pour pallier cette difficulté.

La première approche formule le problème de la séparation de sources hyperspectrales comme un problème de régression parcimonieuse. Elle consiste à pré-calculer la réflectance optique associée à des couches de référence d'oxydes hétérogènes qui peuvent se former en surface afin de construire un dictionnaire de spectres, puis à chercher à reconstruire les observations hyperspectrales sous la forme d'une combinaison linéaire d'un petit nombre d'éléments tirés de ce dictionnaire. Pour effectuer la reconstruction, nous proposons et comparons deux méthodes s'appuyant respectivement sur les algorithmes de *Path* et de *Group Lasso*. Nous illustrons notre méthodologie sur des expériences numériques qui démontrent que notre approche est capable d'estimer la présence d'oxydes sélectifs avec un rappel et une précision élevés et qui mettent également en évidence les principales limites de l'approche proposée. Nous appliquons enfin la méthode d'estimation afin de caractériser la chimie de surface d'échantillons expérimentaux. Notre approche de caractérisation est comparée qualitativement à des observations réalisées sur les échantillons par microscopie électronique à transmission et analyse XPS pour démontrer sa validité.

La seconde approche consiste à entraîner un algorithme d'apprentissage supervisé à prédire la fraction surfacique et l'épaisseur des couches d'oxyde que l'on cherche à

caractériser. La principale difficulté de cette approche est qu'il n'y a pas de jeu de données disponible pour entraîner l'algorithme. De plus, la création expérimentale d'un tel ensemble de données est complexe compte tenu de la difficulté des expériences à mener et du nombre d'échantillons nécessaires pour entraîner correctement l'algorithme. En conséquence, nous nous appuyons sur des simulations optiques de la réflectance de couches d'oxydes de caractéristiques géométriques et chimiques distinctes afin de générer des données d'entraînement. Le modèle optique direct conduisant à la formation des spectres de réflectance est en effet relativement facile à mettre en œuvre et un grand ensemble de données de spectres synthétisés peut être généré grâce à cette approche.

Mots clés: séparation de sources hyperspectrales, régression parcimonieuse, caractérisation des surfaces, apprentissage supervisé.

Abstract

During steel sheets manufacturing, the addition of alloying elements to the steel to improve its mechanical performance can cause the formation of layers of selective oxides at the surface. These layers significantly impact the surface properties of the steel sheets, which renders their detection an essential task. In this PhD study, we present a novel methodology based on hyperspectral measurements to detect the presence of surface layers of selective oxides on steel sheets. Hyperspectral sensors have the ability to measure the reflectance of the steel surface over a large spectral band of the electromagnetic spectrum, usually in the infrared range. However, due to their limited spatial resolution, the observed reflectance spectra usually mix the contribution of several elementary oxides. A first step toward the surface characterization is therefore to identify the elementary oxides contributing to the hyperspectral observations, a task referred to as hyperspectral unmixing in the literature. In our case, a major difficulty is that the optical model describing the formation of the electromagnetic wave coming onto the sensors is strongly nonlinear. In this PhD study, we propose two distinct approaches to alleviate this difficulty.

The first approach formulates the hyperspectral unmixing task as a sparse regression problem. It works by pre-computing the optical reflectance associated to reference layers of heterogeneous oxides that can form at the surface to construct a dictionary of reflectance spectra and by seeking to recover the hyperspectral observations as a linear combination of a small number of elements taken from this dictionary. To perform the recovery, we propose and compare two approaches based on the path and group Lasso algorithms. We illustrate our methodology on numerical experiments, which demonstrate that our approach is able to estimate the presence of selective oxides with high recall and precision and also highlight the main limitations of the proposed approach. We finally apply our estimation method to characterize the surface chemistry of experimental samples. Our characterization approach is then qualitatively compared to observations conducted on the samples through transmission electron microscopy and XPS analysis to demonstrate its validity.

The second approach consists in training a supervised learning algorithm to predict

the surface fraction and the thickness of the oxide layers that we seek to characterize. The main difficulty with this approach is that there aren't any available dataset to train the algorithm. In addition, creating such a dataset experimentally is out of scope considering the difficulty of the experiments to conduct and the number of samples required to properly train the algorithm. As a consequence, we rely on optical simulations of the reflectance of distinct geometrical settings of oxides to generate training examples. The direct optical model leading to the reflectance spectra formation is indeed relatively easy to implement and a large dataset of synthesized spectra can be generated through this approach.

Keywords: hyperspectral unmixing, sparse regression, surface characterization, supervised learning

Table des matières

Résumé	i
Abstract	iii
Table des matières	v
Table des figures	ix
Liste des tableaux	xiii
1 Introduction	1
1.1 Contexte industriel	1
1.2 Imagerie hyperspectrale et séparation de sources	2
1.3 Objectifs de la thèse	4
1.4 Travaux préliminaires	7
1.5 Plan du manuscrit de thèse	8
I Modèles optiques	9
2 Modèles optiques	11
2.1 Polarisation électromagnétique	11
2.2 Modèle de Drude-Lorentz pour les propriétés optiques	12
2.3 Multi-réflexion sur une couche	14
2.4 Modèle de matrices multi-couches	18
2.5 Permittivités des oxydes hétérogènes	23
2.5.1 Modèles de permittivité effective	23
2.5.2 Caractérisation expérimentale des permittivités	25
2.6 Conclusion	29
3 Rugosité et propriétés optiques	31
3.1 Position du problème	32

3.2	Lemme de réciprocité	32
3.3	Calcul du champ	33
3.4	Application au lemme de réciprocité	34
3.5	Coefficients de réflexion	36
3.6	Lien avec les formules de Vidal-Vincent et Névoit-Croce	41
3.7	Conclusion et perspectives	43
II Séparation de sources hyperspectrales : Simulations, mesures et inversion par regression parcimonieuse		45
4	Inversion parcimonieuse des spectres de réflectance	47
4.1	Définitions préliminaires	49
4.2	Parcimonie et norme ℓ_1	50
4.3	Algorithmes	52
4.3.1	Descente de gradient	52
4.3.2	Opérateur proximal	53
4.3.3	Descente de gradient proximale	54
4.4	Caractérisation de la présence d'oxydes par régression parcimonieuse	56
4.4.1	Approche par <i>path Lasso</i>	58
4.4.2	Approche par <i>Group Lasso</i>	59
4.4.3	Algorithme	60
4.5	Conclusion	61
5	Validation expérimentale de l'approche par régression parcimonieuse	63
5.1	Expériences numériques	63
5.2	Expériences sur des données réelles	68
5.2.1	Caractérisation d'oxydes de surfaces	68
5.2.2	Expériences sur des dépôts contrôlés d'oxydes de silicium	77
5.3	Conclusion	80
III Approches supervisées		83
6	Caractérisation des surfaces d'oxydes par une approche supervisée	85
6.1	Construction de la base d'entraînement	86
6.2	Modèles d'apprentissage automatique	87
6.2.1	Classification des oxydes de surface	88
6.2.2	Estimation de l'épaisseur des couches d'oxyde	92
6.3	Résultats et discussion	94
6.4	Conclusion et perspectives	97

IV Conclusion	99
7 Conclusion	101
Bibliographie	105
A Résultats expérimentaux additionnels	111
A.1 Expériences numériques	111
A.2 Expériences sur les dépôts d'oxydes de silicium	115

Table des figures

1.1	Exemple de cube de données hyperspectrales, tel qu'obtenu en imagerie satellitaire. Image NASA libre de droit : http://rst.gsfc.nasa.gov	2
2.1	Champs électrique et magnétique.	12
2.2	Types de polarisations.	12
2.3	Indices optiques de différents oxydes intervenant dans le présent travail de thèse. Les oxydes Mn-Al-O et Mn-Al-O* correspondent à des mélanges d'oxydes d'aluminium et de manganèse.	14
2.4	Réflexion sur une interface.	16
2.5	Réflexion multiples pour une couche.	17
2.6	Réflexion multiples pour plusieurs couches.	18
2.7	Courbes de réflectance du substrat.	21
2.8	Courbes de réflectances correspondant à différentes couches d'oxydes d'épaisseurs 100 nm, calculées respectivement avec le modèle optique et le modèle linéarisé autour d'une épaisseur de référence de 80 nm. La polarisation considérée est transverse magnétique.	21
2.9	Courbes de réflectances correspondant à différentes couches d'oxydes d'épaisseurs 400 nm, calculées respectivement avec le modèle optique et le modèle linéarisé autour d'une épaisseur de référence de 300 nm. La polarisation considérée est transverse magnétique.	22
2.10	permittivité effective d'un substrat métallique intégrant des impuretés .	24
2.11	Spectres expérimentaux ajustés par approche inverse.	27
2.12	Indices optiques complexes des oxydes sélectifs obtenus par caractérisation expérimentale.	28
3.1	Interface rugueuse entre deux milieux	32
3.2	Champs u , v et w tels que définis pour le calcul	37

3.3	Influence de la rugosité sur la réflectance d'une couche mince d'oxyde. L'épaisseur des couches considérées est de 150 nanomètres. Les amplitudes de rugosité considérées sont $\sigma = 0$, $\sigma = 20\text{nm}$ et $\sigma = 50\text{nm}$	41
4.1	Boules unités associées aux normes ℓ_1 et ℓ_2	51
4.2	Solution $\hat{\beta}$ du problème (4.10) en fonction de y	52
4.3	Vue schématique d'un mélange de couches d'oxydes sur un substrat d'acier	57
5.1	Exemples de reconstruction du spectre de réflectance en présence d'une unique couche d'oxyde.(Gauche : MnO, 93 nm; Droite : Mn-Al-O, 185 nm)	65
5.2	Reconstruction de la courbe dans le cas où plusieurs couches d'oxyde sont présentes sur la surface. Gauche : mélange d'oxydes de silicium (SiO ₂) et d'un mélange d'oxydes de manganèse et d'aluminium (Mn-Al-O); Droite : mélange d'oxydes de manganèse avec un mélange d'oxydes de manganèse et d'aluminium (Mn-Al-O*)	68
5.3	Cycle thermique des échantillons 1180HF	69
5.4	Cycle thermique des échantillons DP980	69
5.5	Dispositif expérimental de mesure des spectres des échantillons	70
5.6	Reconstruction du spectre de réflectance mesuré pour l'échantillon 19 .	73
5.7	Image en microscopie à balayage d'une coupe de l'échantillon 19. Les couches d'oxyde apparaissent en noir sur l'image.	73
5.8	Reconstruction du spectre de réflectance mesuré pour l'échantillon 22 .	74
5.9	Image en microscopie à balayage d'une coupe de l'échantillon 22.	74
5.10	Reconstruction du spectre de réflectance mesuré pour l'échantillon 5 . .	75
5.11	Image en microscopie à balayage d'une coupe de l'échantillon 5.	75
5.12	Reconstruction du spectre de réflectance mesuré pour l'échantillon 9 . .	76
5.13	Image en microscopie à balayage d'une coupe de l'échantillon 9.	76
5.14	Reconstruction du spectre de réflectance mesuré pour l'échantillon 11 .	77
5.15	Image en microscopie à balayage d'une coupe de l'échantillon 9.	77
5.16	Schéma de principe du fonctionnement d'un dispositif FTIR	78
5.17	Vue schématique des opérations de filtrage utilisée pour la caractérisation des dépôts de SiO ₂ . Gauche : procédure de filtrage. Centre : spectre de réflectance filtré. Droite : spectre de réflectance normalisé et reconstruction.	80
6.1	Dans cet espace à deux dimensions, la « frontière » est la droite noire, les « vecteurs de support » sont les points entourés (les plus proche de la frontière) et la « marge » est la distance entre la frontière et les droites bleue et rouge.	90

A.1	Reconstruction du spectre observé pour l'échantillon A.	112
A.2	Reconstruction du spectre observé pour l'échantillon B.	112
A.3	Reconstruction du spectre observé pour l'échantillon C.	113
A.4	Reconstruction du spectre observé pour l'échantillon D.	113
A.5	Vue schématique des opérations de filtrage utilisée pour la caractérisation des dépôts de SiO ₂ . Gauche : procédure de filtrage. Centre : spectre de réflectance filtré. Droite : spectre de réflectance normalisé et reconstruction . Dépôt de couches carrées de SiO ₂ de tailles 20 × 20 nm	115
A.6	Vue schématique des opérations de filtrage utilisée pour la caractérisation des dépôts de SiO ₂ . Gauche : procédure de filtrage. Centre : spectre de réflectance filtré. Droite : spectre de réflectance normalisé et reconstruction . Dépôt de couches carrées de SiO ₂ de tailles 100 × 100 nm . . .	116
A.7	Vue schématique des opérations de filtrage utilisée pour la caractérisation des dépôts de SiO ₂ . Gauche : procédure de filtrage. Centre : spectre de réflectance filtré. Droite : spectre de réflectance normalisé et reconstruction . Dépôt de couches carrées de SiO ₂ de tailles 500 × 500 nm . . .	117

Liste des tableaux

5.1	Matrice de confusion pour l'algorithme de <i>Path Lasso</i>	65
5.2	Matrice de confusion pour l'algorithme de <i>Group Lasso</i>	65
5.3	Métriques de détection pour l'algorithme du <i>Path Lasso</i>	66
5.4	Métriques de détection pour l'algorithme du <i>Group Lasso</i>	66
5.5	Concentrations atomiques des différentes espèces présentes à la surface des échantillons (%) - () avec ou sans carbone, telles que mesurées par analyse XPS.	72
5.6	Résultats d'estimation obtenus pour l'échantillon 19	73
5.7	Résultats d'estimation obtenus pour l'échantillon 22	74
5.8	Résultats d'estimation obtenus pour l'échantillon 5	75
5.9	Résultats d'estimation obtenus pour l'échantillon 9	76
5.10	Résultats d'estimation obtenus pour l'échantillon 11	77
5.11	Estimations de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour les différents échantillons.	79
6.1	Résultats de détection des oxydes de surface lorsque $n = 1, 2$ ou 3 oxydes sont présents à la surface.	96
6.2	Estimation des fractions surfaciques avec l'approche supervisée.	97
6.3	Estimation des épaisseurs avec l'approche supervisée.	97
A.1	Résultats d'estimation pour l'échantillon A.	111
A.2	Résultats d'estimation pour l'échantillon B.	114
A.3	Résultats d'estimation pour l'échantillon C.	114
A.4	Résultats d'estimation pour l'échantillon D.	115

Introduction

1.1 Contexte industriel

La fabrication d'un acier nécessite la réalisation d'un certain nombre d'étapes depuis l'extraction du minerai de fer jusqu'au produit fini, lui-même très souvent revêtu. Pour nombre de ces étapes, la qualité de la surface du produit conditionne la qualité, l'aspect du produit fini, ou même la bonne réalisation des étapes suivantes.

Les propriétés mécaniques d'un acier sont obtenues en lui appliquant des traitements thermiques à haute température, au cours desquels se forme la microstructure finale du matériau. Au cours de sa fabrication, divers alliages sont en particulier incorporés à l'acier afin de mieux contrôler les propriétés mécaniques de la tôle. L'ajout de ces alliages n'est pas sans poser un certain nombre de difficultés. Ainsi, au cours du processus de fabrication de l'acier, la formation d'oxydes surfaciques peut impacter localement la mouillabilité de la surface. Or, les tôles d'acier destinées au secteur automobile sont classiquement recouvertes d'une couche de zinc qui constitue une protection contre la corrosion au cours d'un procédé dit de galvanisation. La fabrication des nouveaux aciers nécessite donc le développement de systèmes de contrôle de la composition chimique des surfaces sur les lignes de production.

A cette fin, l'emploi de capteurs hyperspectraux constitue une solution prometteuse. La particularité de ces capteurs est qu'ils permettent d'enregistrer des images de la tôle sur un large spectre infrarouge. La richesse de l'information apportée par le spectre permet par la suite de détecter la présence d'un oxyde et d'estimer son abondance sur la surface d'acier, sous réserve de disposer d'algorithmes de caractérisation performants. Plus généralement, des dispositifs de contrôle non-destructif basés

sur l'imagerie hyperspectrale pourraient être envisagées pour plusieurs étapes de la fabrication de l'acier. L'exploitation des données hyperspectrales requiert cependant le développement d'algorithmes de traitement adaptés.

1.2 Imagerie hyperspectrale et séparation de sources

Les capteurs hyperspectraux collectent la réflectance ou d'absorbance d'une surface sous la forme d'un ensemble d'images, correspondant chacune à une étroite bande du champ électromagnétique. Ces images spatiales peuvent être combinées entre elles pour former un cube hyperspectral $S(x, y, \lambda)$ en trois dimensions, où $S(x, y, \lambda)$ désigne la réflectance ou l'absorbance mesurée par le capteur au point de coordonnées (x, y) et à la longueur d'onde λ . Dans le cadre de la présente étude, les longueurs d'onde capturées par les capteurs correspondent à la partie infrarouge du spectre, et la résolution pixellique est de l'ordre du millimètre, bien au-dessus de la taille caractéristique de certains oxydes de surface, de l'ordre de la centaine de microns.

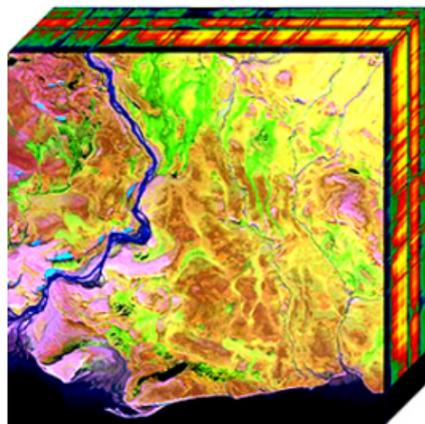


Figure 1.1: Exemple de cube de données hyperspectrales, tel qu'obtenu en imagerie satellitaire. Image NASA libre de droit : <http://rst.gsfc.nasa.gov>

La résolution spatiale des images est une caractéristique clé des capteurs : quand la résolution pixellique est trop basse, le spectre mesuré par le capteur correspond au mélange des spectres infrarouges des différents éléments contenus dans la scène observée. Dans cette situation, des méthodes de post-traitement sophistiquées doivent être appliquées pour pouvoir espérer identifier, d'une part les matériaux présents dans la scène, et d'autre part leurs abondances relatives. Le développement de ces méthodes a conduit à l'émergence d'une thématique de recherche très active, la séparation de sources hyperspectrales. La séparation de sources hyperspectrales vise à identifier, de manière non supervisée ou à partir de connaissances a priori, les spectres élémentaires

des éléments observés par la caméra, et à quantifier précisément leur abondance relative [Bioucas-Dias et al., 2012].

Les algorithmes de séparation de sources hyperspectrales sont généralement basés sur des modèles qui essaient de prendre en compte, même de manière très simplifiée, la physique de formation de l'image. Le développement de nouveaux algorithmes est donc intimement lié à la compréhension des phénomènes physiques qui entrent en jeu au cours de la formation de l'image hyperspectrale. L'approche la plus classique en séparation de sources est de considérer le spectre observé par le capteur comme une simple combinaison linéaire des spectres élémentaires de chacun des matériaux présents dans la scène, combinaison pondérée par la quantité relative de matériau [Bioucas-Dias et al., 2012]. Ce modèle, dit modèle de mélange linéaire, possède une interprétation physique assez simple : il correspond à des situations où les rayons lumineux n'interagissent qu'avec un unique matériau avant d'atteindre le capteur hyperspectral. La probabilité qu'un rayon interagisse avec un matériau donné ne dépend donc que de la surface relative occupée par ce dernier au niveau de la zone observée. De nombreuses méthodes, basées sur des approches géométriques et/ou statistiques ont été développées pour extraire les différents spectres élémentaires d'observations conduites avec des capteurs hyperspectraux dans le cadre du modèle de mélange linéaire [Bhatt and Joshi, 2020; Bioucas-Dias et al., 2012; Dobigeon et al., 2009a,b; Figliuzzi et al., 2016; Li and Bioucas-Dias, 2008; Moussaoui et al., 2006; Nascimento and Dias, 2005; Su et al., 2019; Zare and Ho, 2013].

Pour les applications explorées dans le cadre de la présente thèse, le modèle de mélange linéaire ne décrit que très approximativement la physique de formation de l'image. Ce modèle, essentiellement utilisé dans des applications ayant trait à l'imagerie satellitaire, est assez vite limité lorsqu'on s'intéresse à des problèmes de chimométrie où les modèles de mélange sont très souvent non-linéaires [Duarte et al., 2014]. En effet, lorsqu'un capteur hyperspectral est utilisé pour caractériser l'état physico-chimique d'une surface, différents effets non-linéaires interviennent inévitablement :

- en premier lieu, l'onde électromagnétique utilisée pour la mesure interagit généralement avec plusieurs oxydes. En effet, les couches d'oxydes observées ont la particularité d'être très fines et peuvent donc transmettre la lumière. Une partie du rayonnement reçu par le capteur a donc traversé plusieurs couches d'oxydes, de sorte que le mélange de spectre observé ne correspond plus à un mélange linéaire.
- en second lieu, la rugosité de surface vient inévitablement perturber, de manière non-linéaire, le spectre observé.

- enfin, l'objectif est de développer des algorithmes qui puissent fonctionner sur des lignes de production, et donc dans une atmosphère très humide, où des gouttelettes sont susceptibles de se former entre le capteur et la surface observée. Là encore, la présence de ces gouttelettes se doit d'être prise en compte dans le modèle de formation de l'image. Cette question n'a pas pu être abordée dans le cadre du présent travail de thèse.

1.3 Objectifs de la thèse

L'objectif des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit est de développer des algorithmes permettant d'extraire des informations sur la composition physico-chimique de surfaces d'acier à partir d'observations obtenues par des capteurs hyperspectraux et de détecter d'éventuels défauts sur ces mêmes surfaces. Les travaux menés s'organisent principalement autour de trois axes :

- Axe 1 : la modélisation optique de la formation des observations hyperspectrales,
- Axe 2 : l'inversion du modèle physique par des méthodes d'apprentissage automatique, inspirées en particulier par les approches développées pour la séparation de sources hyperspectrales,
- Axe 3 : la mise en oeuvre d'une approche par apprentissage de la caractérisation et de la détection.

Axe 1 : Modélisation physique de la formation des observations hyperspectrales. Le problème étudié dans ce travail de thèse se situe à l'interface entre les deux domaines que constituent l'optique et le traitement du signal et des données. Une première question fondamentale à laquelle il est indispensable de s'intéresser est celle du modèle optique permettant d'expliquer la formation des observations hyperspectrales. De manière évidente, il est difficile de prendre en compte la géométrie des formations d'oxydes sur les surfaces d'acier dans toute sa complexité, ce d'autant plus que l'objectif à terme de l'étude est de parvenir à inverser le modèle afin de déterminer une caractérisation chimique des surfaces à partir des observations hyperspectrales de réflectances. Dans ce travail de thèse, nous nous appuyons sur deux ingrédients principaux afin d'être à même de modéliser de manière à la fois simplifiée et suffisamment précise les principales caractéristiques optiques des surfaces étudiées :

- la méthode des matrices de Hansen pour décrire la réponse optique des surfaces oxydées. Ce modèle se base sur l'hypothèse de surfaces constituées d'un empilement de couches d'oxyde. S'il ne représente que grossièrement la géométrie réelle des surfaces oxydées, ce modèle a l'avantage d'être relativement simple, et surtout de pouvoir être traité de manière analytique.

- l'utilisation extensive de propriétés de permittivité effectives, qui permettent de représenter de manière simplifiée mais extrêmement précise un milieu fortement hétérogène avec une micro-structure complexe par un milieu homogénéisé équivalent.

Outre ces aspects, une partie importante du travail de thèse portant sur les aspects de modélisation optique a consisté à intégrer aux modèles les effets de la rugosité de surface. Là encore, cette intégration a été faite en utilisant une variante des formules de Nevot-Croce [Nevot and Croce, 1980] (cf. chapitre 3), qui permettent de modifier de manière simple l'expression classique des formules de Young-Fresnel décrivant l'interaction d'une onde électromagnétique avec une interface.

In fine, nous verrons dans la suite de ce manuscrit que les choix retenus pour la modélisation optique permettent d'obtenir des modèles qui réalisent un bon compromis entre précision de la modélisation et simplicité du modèle. Cette simplicité va elle-même largement conditionner la faisabilité de l'inversion.

Axe 2 : Inversion du modèle physique par des méthodes d'apprentissage automatique L'objectif de cet axe d'étude est de développer des approches algorithmiques qui puissent permettre, étant donné un modèle physique linéaire ou non-linéaire de formation de l'image et des observations hyperspectrales, de caractériser la composition physico-chimique d'une surface et de détecter la présence ou non de défauts de nature chimique sur cette surface.

La séparation de sources non-linéaire est, encore aujourd'hui, un domaine de recherche en pleine émergence. Dans la littérature [Deville and Duarte, 2015; Dobigeon et al., 2013; Févotte and Dobigeon, 2015; Halimi et al., 2011; Heylen et al., 2014], deux approches sont classiquement considérées en séparation de sources non-linéaire, en fonction du modèle implémenté pour décrire la formation de l'image hyperspectrale, le modèle multi-linéaire et le modèle de mélange intime :

- Les modèles dit de mélange intime sont généralement employés pour décrire des situations où la taille caractéristique des zones où les matériaux sont mélangés est très inférieure à la distance de propagation des rayons lumineux dans le matériau. Ces modèles sont généralement non-linéaires, et incluent des modèles classiques comme les modèles de Hapke ou de Mie [Hapke, 1981, 1986].
- Les modèles multi-linéaires constituent une seconde famille de modèle de mélange. Ces modèles sont particulièrement adaptés pour décrire les situations où l'onde électromagnétique utilisée par le capteur traverse plusieurs couches constituées de matériaux distincts.

Au cours de la thèse, la principale difficulté à laquelle nous avons été confronté a été le caractère fortement non-linéaire du modèle optique utilisé pour décrire les interactions de la surface avec le rayonnement électro-magnétique. Pour contourner ce problème, nous nous sommes appuyés sur une approche originale formulant la séparation de sources hyperspectrales comme un problème de régression parcimonieuse. Dans ce cadre, le problème de la détermination de la présence d'un oxyde et de son épaisseur le cas échéant est abordé en pré-calculant, pour chaque oxyde potentiellement présent à la surface, les spectres correspondant à différentes épaisseurs de référence, puis en regroupant les spectres pré-calculés dans une matrice $D \in \mathbb{R}^{l \times p}$ (un "dictionnaire"), où l correspond à la dimension des spectres et où p correspond au nombre de spectres considérés pour construire le dictionnaire. Le problème de la détermination des spectres élémentaires se reformule alors comme la recherche d'une combinaison linéaire impliquant un *petit* nombre de spectres élémentaires du dictionnaire D qui permette de reconstruire le spectre observé $S(\lambda) \in \mathbb{R}^l$ avec une *bonne* précision.

Sur le plan mathématique, une première manière d'exprimer le problème consiste à étudier le problème d'optimisation suivant :

$$\hat{\beta} = \arg \min_{\beta \in \mathbb{R}^N} \|S - D\beta\|^2 + \gamma \|\beta\|_0. \quad (1.1)$$

Dans la formulation (1.1), β correspond aux coefficients d'un vecteur dans \mathbb{R}^p sélectionnant les éléments du dictionnaire D utilisés pour la reconstruction du spectre observé S . La quantité $\|\beta\|_0$ correspond quant à elle au nombre de composantes non nulles du vecteur β :

$$\|\beta\|_0 = \#\{i \in \{1, \dots, p\}, \beta_i \neq 0\}. \quad (1.2)$$

Nous verrons dans le chapitre 4 du présent manuscrit qu'il est possible de remplacer la pénalisation par la norme ℓ_0 par une pénalisation par la norme ℓ_1 , ce qui a pour avantage de rendre le problème convexe. Nous proposons dans ce même chapitre deux algorithmes basés sur le *Path Lasso* et le *Group Lasso*, respectivement, afin de résoudre ce nouveau problème. La formulation du problème de la caractérisation chimique des surfaces comme un problème de régression parcimonieuse et les méthodes de résolution associées constituent la principale contribution de la présente thèse sur le plan scientifique. Ces travaux ont donné lieu aux publications [Zenati et al., 2022a,b].

Axe 3 : Approche par apprentissage profond de la caractérisation et de la détection Le dernier axe d'étude consiste à développer une approche supervisée de la détection des défauts à partir d'une base de données générée par des simulations conduites à l'aide du modèle optique. Le développement d'un algorithme de détection supervisé nécessite de disposer d'une base de données d'images d'entraînement de taille significative. En l'état actuel, le volume de données expérimentales recueillies ne

permet pas d'entraîner un algorithme tel qu'un réseau de neurones artificiel. Dans ce travail de thèse, nous explorons la possibilité de mettre en œuvre une approche combinant la génération de géométries de surfaces aléatoires d'une part et l'utilisation du modèle optique d'autre part afin de simuler la formation d'observations de spectre de réflectances. Les paramètres des modèles de géométrie sont en particulier spécifiés afin de reproduire au mieux les surfaces observées expérimentalement. En adoptant cette approche, nous montrons qu'il devient possible de construire, numériquement, une vérité terrain permettant de traiter les observations spectrales à l'aide d'une approche supervisée. Ces travaux ont donné lieu à la publication [Zenati et al., 2022c].

1.4 Travaux préliminaires

Plusieurs projets de recherche ont été menés par ArcelorMittal Research sur la thématique du contrôle en ligne. Au cours de la thèse de Jonathan Masci, des techniques d'apprentissage profond ont été développées pour classifier et détecter des défauts sur les surfaces d'acier observées avec des capteurs hyperspectraux [Masci et al., 2012, 2013].

Par la suite, une seconde thèse [Ferté, 2014] conduite par Morgan Ferté entre 2011 et 2014 au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) a conduit au développement d'une méthodologie permettant de caractériser la physico-chimie de surface des aciers à partir de mesures hyperspectrales en émission et en réflexion. Dans le cadre de cette thèse, de nombreuses données ont pu être récoltées, et un processus expérimental complet de mesure a été mis en place. L'étude a permis de démontrer qu'il était possible de caractériser la chimie de surface des aciers, même à des températures avoisinant les centaines de degrés.

Enfin, entre 2015 et 2018, la thèse de Shu Hui Ham [Ham, 2018], menée dans le cadre d'une collaboration entre ArcelorMittal Research, le LCPME et le Centre de Morphologie Mathématique (CMM, Mines Paris), a permis d'étudier la détection d'oxydes à partir d'images hyperspectrales [Ham et al., 2016a,b]. L'étude s'est appuyée sur des données expérimentales obtenues en simulant en laboratoire des conditions industrielles pour développer différents modèles optiques permettant de modéliser le spectre reçu par le capteur hyperspectral en fonction de la physico-chimie de surface [Ham, 2018; Ham et al., 2016a,b].

1.5 Plan du manuscrit de thèse

Le présent manuscrit se décompose en trois parties, chacune d'elle correspondant à un des axes de recherche mentionnés plus haut. Dans la première partie, nous présentons les modèles optiques développés afin de décrire les interactions optiques qui se produisent au niveau des couches d'oxydes considérées (chapitre 2). Nous discutons également des propriétés de permittivité des oxydes sélectifs, dont la connaissance est cruciale pour permettre la caractérisation des surfaces. Nous nous focalisons dans le second chapitre de cette partie sur le modèle considéré pour prendre en compte la rugosité des surfaces considérées, qui se rapproche des modèles de Nevot-Croce [Nevot and Croce, 1980] et de Vidal et Vincent [Vidal and Vincent, 1984]. Dans la seconde partie du manuscrit, nous nous intéressons au problème inverse, à savoir la caractérisation de l'oxydation de la surface observée à partir de mesures de courbes de réflectance. Nous présentons une approche basée sur les algorithmes du *Path Lasso* et du *Group Lasso* dans le chapitre 4, qui constitue le coeur de ce travail de thèse. Dans le chapitre suivant, nous présentons une validation des algorithmes développés sur des données simulées numériquement, puis sur des données expérimentales. Dans la dernière partie du manuscrit, nous présentons enfin des résultats de caractérisation obtenus à partir d'une approche supervisée pour la détection des oxydes, ainsi que la validation de cette approche sur des données simulées numériquement.

Première partie

Modèles optiques

Chapitre 2

Modèles optiques

Nous présentons dans ce chapitre les modèles optiques développés dans le cadre de la thèse afin de modéliser les propriétés de réflexion des surfaces d’acier. Après avoir rappelé quelques notions d’électromagnétisme, nous décrivons en particulier la méthode des matrices d’Hansen [Tolstoy et al., 2003], qui permet de calculer la réflectance d’un empilement de couches de matériaux avec des propriétés optiques distinctes. Nous présentons également une approche permettant de linéariser l’expression de la réflectance lorsque les couches d’oxyde considérées sont de faible épaisseur devant la longueur d’onde du rayonnement incident. Dans le cas présent, l’épaisseur caractéristique des couches d’oxydes considérées est de l’ordre d’une centaine de nanomètres et est donc très inférieure aux longueurs d’onde dans la gamme infrarouge.

Nous évoquons dans un second temps la question du calcul de la permittivité effective des oxydes de surface. Les couches d’oxydes considérées dans ce travail de thèse sont en effet très souvent constituées d’un mélange bien spécifique d’oxydes élémentaires, parfois avec des stoechiométries et des micro-structures extrêmement complexes. Pour prendre en compte ce phénomène de mélange, deux approches sont *a priori* possibles : soit essayer de calculer la permittivité des mélanges d’oxydes à partir des permittivités des constituants élémentaires de ces mélanges par le biais d’un modèle physique comme le modèle de Maxwell-Garnett ou le modèle auto-cohérent [Markel, 2016], soit essayer de caractériser de manière expérimentale la permittivité des mélanges. Nous discutons des deux approches dans la dernière section du présent chapitre.

2.1 Polarisation électromagnétique

Une onde électromagnétique décrit la propagation couplée d’un champ électrique (noté généralement E) et d’un champ magnétique (noté B), tous deux orthogonaux. Dans le

cas d'une onde électromagnétique plane, ces deux champs se trouvent dans un même plan constant, appelé communément plan d'onde, de sorte que l'onde se définit par sa direction de propagation. À chaque instant, le champ E a une amplitude et une direction différente dans le plan d'onde. Dit autrement, si l'onde se propage en direction de l'observateur ce dernier verra le champ E former différents motifs dans le plan d'onde pendant son évolution temporelle. C'est cela qui va définir la *polarisation* de l'onde.

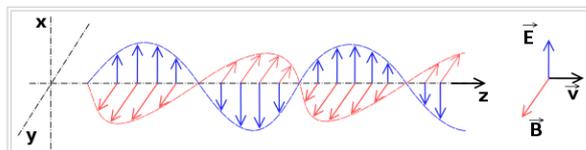


Figure 2.1: Champs électrique et magnétique.

Une onde peut en particulier posséder une polarisation linéaire, elliptique ou circulaire :

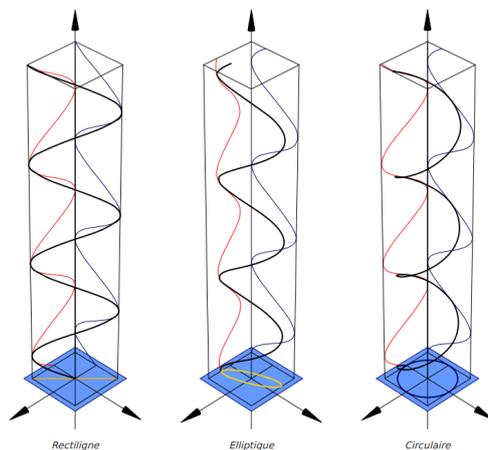


Figure 2.2: Types de polarisations.

Dans tout ce qui suit, les calculs seront effectués pour des ondes transverses électriques, pour lesquelles le champ électrique incident est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence, et transverses magnétiques, pour lesquelles c'est le champ magnétique qui est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence de l'onde. On peut montrer que tout état de polarisation peut être représenté comme étant la superposition d'une onde transverse électrique et d'une onde transverse magnétique [Tolstoy et al., 2003].

2.2 Modèle de Drude-Lorentz pour les propriétés optiques

Le modèle physique retenu dans le cadre de cette thèse pour calculer les constantes diélectriques de chaque oxyde est le modèle de Drude-Lorentz [Tolstoy et al., 2003]. Ce modèle, issu de la théorie classique de la dispersion, modélise l'interaction entre

des particules chargées et la force induite par un champ électrique par un oscillateur harmonique. Supposons ainsi qu'on applique un champ électromagnétique monochromatique $\mathbf{E} = E_0 e^{i\omega t}$ de pulsation ω à un ensemble de dipôles dans un réseau. L'équation fondamentale de la dynamique pour un dipôle prend la forme :

$$m^* \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + m^* \gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} + b\mathbf{x} = -e^* \mathbf{E}. \quad (2.1)$$

Dans cette relation, la quantité \mathbf{x} désigne la position d'équilibre du dipôle, les quantités m^* et e^* les masses et charges effectives du dipôle considéré, le facteur γ est un facteur d'amortissement, et le terme $b\mathbf{x}$ décrit une force de rappel qui maintient le dipôle dans le réseau. Si on choisit d'analyser en fréquence l'équation de la dynamique, on trouve la relation suivante entre le déplacement du dipôle et le champ électrique externe :

$$\mathbf{x} = -\frac{e^*/m^*}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} \mathbf{E}. \quad (2.2)$$

Dans cette relation, le terme ω_0 est égal à $\sqrt{b/m^*}$ et est appelé la *fréquence de résonance angulaire* du dipôle.

La polarisation induite au niveau d'un dipôle par la présence du champ électrique \mathbf{E} est $\mathbf{p} = -e^* \mathbf{x}$. Par conséquent, le modèle de Drude-Lorentz nous permet d'obtenir l'équation suivante pour la permittivité diélectrique spectrale, lorsqu'on associe la définition de la polarisation et le principe fondamental de la dynamique :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega}. \quad (2.3)$$

Dans cette relation, ω_{pj} est la fréquence de plasma du j -ème oscillateur, ω_{oj} sa fréquence de résonance et γ_j le facteur d'amortissement correspondant. La fréquence de plasma d'un oscillateur est définie par :

$$\omega_{pj} = \sqrt{\frac{N_j e^{*2}}{\epsilon_0 m_j^*}}, \quad (2.4)$$

où m_j^* est la masse du dipôle et N_j le nombre de dipôles par unité de volume.

On peut enfin supposer que les permittivités de chacun des oscillateurs varient de façon négligeable à distance de leurs fréquences de résonances respectives, et on peut donc remplacer le premier terme par un terme prenant en compte les effets des oscillateurs éloignés des fréquences qui nous intéressent. L'équation devient alors :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\omega_{pj}}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega} \quad (2.5)$$

Au cours de la thèse, un code Python a été implémenté permettant de calculer la permittivité des différents oxydes considérés à partir du modèle de Drude-Lorentz. Du point de vue de l'implémentation du modèle, les paramètres des différents oscillateurs sont enregistrés dans des dataframes récupérés par une fonction informatique, qui retourne en sortie l'indice optique complexe \tilde{n} grâce à la relation suivante

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}}. \quad (2.6)$$

A titre d'illustration, nous présentons dans la figure 2.3 qui suit les indices optiques d'une partie des oxydes considérés dans la présente étude.

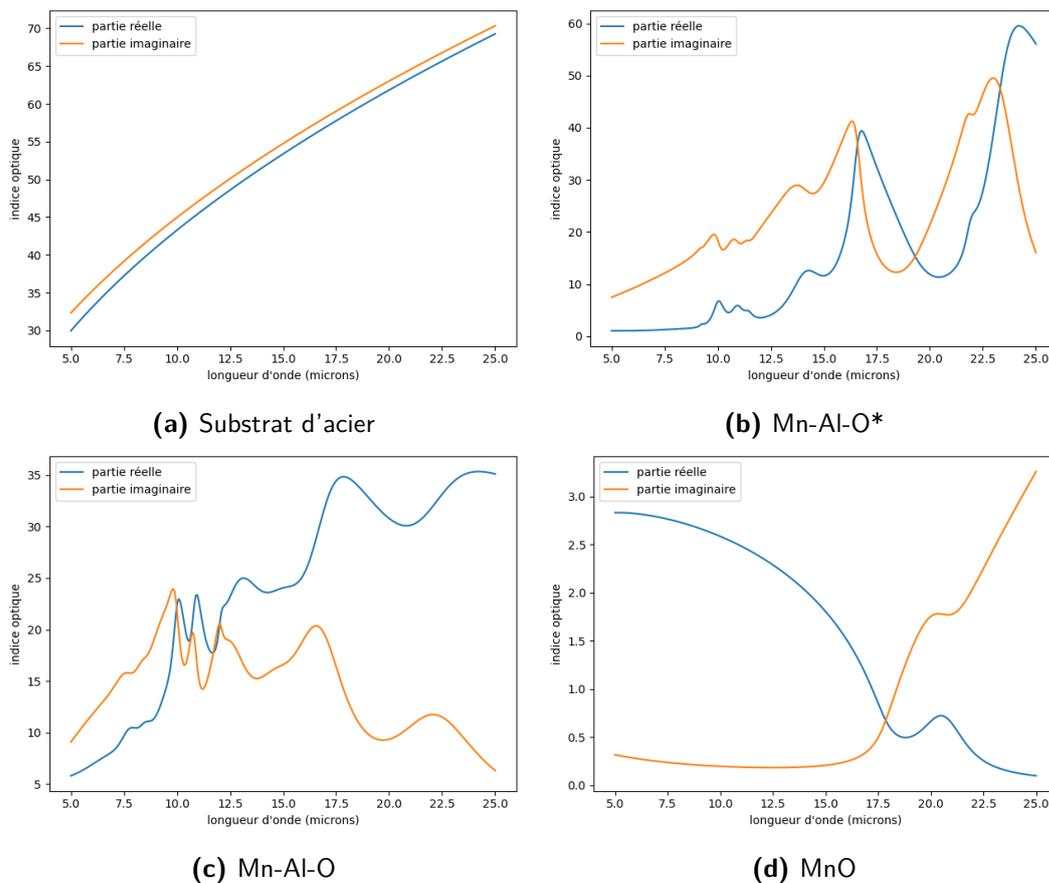


Figure 2.3: Indices optiques de différents oxydes intervenant dans le présent travail de thèse. Les oxydes Mn-Al-O et Mn-Al-O* correspondent à des mélanges d'oxydes d'aluminium et de manganèse.

2.3 Multi-réflexion sur une couche

Nous détaillons dans cette section les modèles optiques développés afin de décrire l'interaction des ondes électromagnétiques avec les surfaces étudiées. Commençons par rappeler les fondamentaux de l'interaction électromagnétique d'une onde avec la matière lors du passage d'un milieu à un autre. Nous rappellerons en particulier comment

sont obtenus les coefficients de Fresnel. Dans toute la suite, nous nous baserons sur l'hypothèse d'un régime de champs lointains, et nous considérerons le problème avec des ondes planes. En partant des équations de Maxwell, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} = \mu_0 \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2}, \quad (2.7)$$

où ϵ_0 et μ_0 correspondent respectivement à la permittivité électrique et à la perméabilité magnétique du vide, et $\tilde{\epsilon}$ à la permittivité électrique complexe du matériau. L'équation ci-dessus nous permet de comprendre que le champ électrique d'une onde plane $E(x, t)$ se propageant dans la direction x ne possède qu'une seule composante non nulle $E_y(x, t)$ ($E_z = 0$). La relation entre l'indice optique complexe \tilde{n} et la permittivité complexe $\tilde{\epsilon}$ est définie comme suit :

$$\tilde{n} = n - ik = \sqrt{\tilde{\epsilon}}. \quad (2.8)$$

La partie réelle n de \tilde{n} est liée à la vitesse de l'onde, tandis que sa partie imaginaire k caractérise l'amortissement de l'oscillation du champs électrique au sein du milieu. La solution de l'équation (2.7) prend ainsi la forme :

$$E_y = E_{y0} \operatorname{Re} \left[e^{i\omega \left(-\frac{nx}{c} + t\right)} e^{-\frac{\omega kx}{c}} \right], \quad (2.9)$$

c étant la vitesse de la lumière dans le vide.

Si on considère simplement le cas d'une onde électromagnétique passant d'un milieu d'indice \tilde{n}_1 à un milieu d'indice \tilde{n}_2 , on veut pouvoir connaître les coefficients de réflexion et de transmission. On considère une onde plane traversant un plan y-z avec ses composantes polarisées s et p , dans le cas général où les indices sont complexes. En utilisant les équations de continuité des champs électrique et magnétique, on obtient les relations de Fresnel ainsi que la loi de Snell-Descartes :

$$\xi_i = \tilde{n}_i \cos \tilde{\theta}_i, \quad (2.10)$$

$$\tilde{r}_{12}^s = \frac{E_{rp0}}{E_{ip0}} = \frac{\xi_1 - \xi_2}{\xi_1 + \xi_2}, \quad \tilde{t}_{12}^s = \frac{E_{tp0}}{E_{ip0}} = \frac{2\xi_1}{\xi_1 + \xi_2}, \quad (2.11)$$

$$\tilde{r}_{12}^p = \frac{E_{rp0}}{E_{ip0}} = \frac{\tilde{\epsilon}_2 \xi_1 - \tilde{\epsilon}_1 \xi_2}{\tilde{\epsilon}_2 \xi_1 + \tilde{\epsilon}_1 \xi_2}, \quad \tilde{t}_{12}^p = \frac{E_{tp0}}{E_{ip0}} = \frac{2\tilde{n}_1 \tilde{n}_2 \xi_1}{\tilde{n}_2^2 \xi_1 + \tilde{n}_1^2 \xi_2}, \quad (2.12)$$

$$\tilde{n}_1 \sin \tilde{\theta}_1 = \tilde{n}_2 \sin \tilde{\theta}_2. \quad (2.13)$$

Dans ces relations, la quantité \tilde{r}_{12}^s (resp. \tilde{r}_{12}^p) est le coefficient de réflexion pour les ondes transverses électriques (resp. transverses magnétiques) et la quantité \tilde{t}_{12}^s (resp. \tilde{t}_{12}^p) est le coefficient de transmission pour les ondes transverses électriques (resp. transverses magnétiques). La partie réelle de l'angle $\tilde{\theta}_2$ peut être interprétée comme l'angle de transmission du champ électrique. On obtient alors les coefficients de réflexion et de

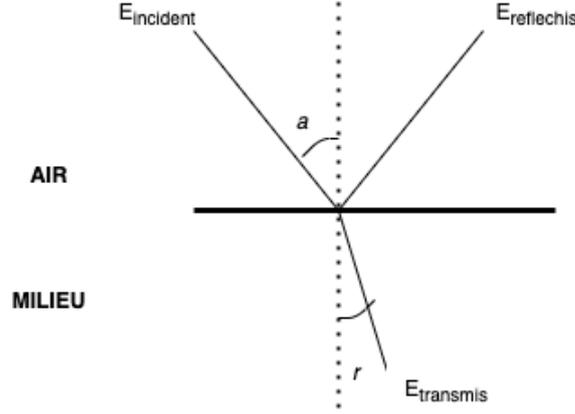


Figure 2.4: Réflexion sur une interface.

transmission pour un changement de milieu :

$$R = |\tilde{r}_{12}|^2, \quad T^s = |\tilde{t}_{12}|^2 \frac{\text{Re}(\xi_2)}{\xi_1}, \quad T^p = |\tilde{n}_2 \tilde{t}_{12}|^2 \frac{\text{Re}(\xi_2/\tilde{n}_2)}{\xi_1}. \quad (2.14)$$

Le principe de conservation de l'énergie électromagnétique à l'interface permet d'affirmer que la somme des coefficients de réflexion et de transmissions est égale à 1.

Une fois que l'on connaît le comportement d'une onde électromagnétique à l'interface entre deux milieux, on aimerait déterminer comment cette même onde se comporte lorsqu'elle traverse successivement plusieurs milieux. Considérons ainsi que l'onde arrive d'un premier milieu (air) et qu'avant d'arriver sur le milieu métallique, elle traverse une couche d'oxyde mince venue se former sur le métal. Dans ce cas précis, deux interfaces sont à considérer pour l'onde. De plus, on doit prendre en considération l'absorption du milieu d'épaisseur h lors de la traversée de l'onde. Un retard de phase $\tilde{\beta}$ est alors à prendre en considération à chaque traversée :

$$\tilde{\beta}_j = \frac{2\pi h \tilde{n}_j \cos \tilde{\theta}_j}{\lambda}. \quad (2.15)$$

Dans notre cas, le coefficient de réflexion de la couche d'oxyde est obtenu en sommant les contributions de toutes les réflexions multiples (Fig. 2.6). Or, on a les relations suivantes :

$$\begin{aligned} E_1^r &= \tilde{r}_{12} E_i, \\ E_2^r &= \tilde{t}_{12} \tilde{r}_{23} \tilde{t}_{21} e^{-2\beta} E_i, \\ &\dots \\ E_j^r &= \tilde{t}_{12} \tilde{r}_{23} (\tilde{r}_{21} \tilde{r}_{23})^j \tilde{t}_{21} e^{-2\beta(j-1)} E_i. \end{aligned}$$

On obtient ainsi une somme géométrique, qui conduit aux formules suivantes des coefficients de réflexion et de transmission pour l'ensemble du système considéré :

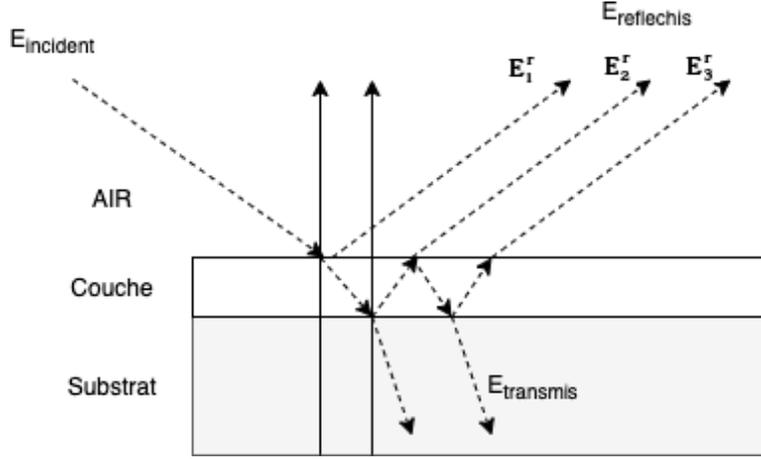


Figure 2.5: Réflexion multiples pour une couche.

$$\tilde{r}_{123} = \frac{\tilde{r}_{12} + \tilde{r}_{23}e^{-i2\tilde{\beta}}}{1 + \tilde{r}_{12}\tilde{r}_{23}e^{-i2\tilde{\beta}}}, \quad (2.16)$$

$$s\tilde{t}_{123} = \frac{\tilde{t}_{12}\tilde{t}_{23}e^{-i\tilde{\beta}}}{1 + \tilde{r}_{12}\tilde{r}_{23}e^{-i2\tilde{\beta}}}. \quad (2.17)$$

Linéarisation Afin de simplifier la forme des équations précédentes, il est intéressant de linéariser les équations obtenues lorsque la couche d'oxyde, ici de l'ordre de la dizaine de nanomètres, est de faible épaisseur devant la longueur d'onde considérée, comprise ici entre 5 et 25 microns. On a alors, au premier ordre en β_2 , $e^{-2i\beta_2} \simeq 1 - 2i\beta_2$. On obtient alors, après quelques développements calculatoires [Tolstoy et al., 2003],

$$|\tilde{r}_{123}|^2 = \left| \frac{q_1 - q_3}{q_1 + q_3} \right|^2 \left(1 - \frac{8\pi h n_1 \cos \phi_1}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{\tilde{\epsilon}_2 - \tilde{\epsilon}_3}{\tilde{\epsilon}_3 - \tilde{\epsilon}_1} \right) \right) \quad (2.18)$$

où on a adopté la notation $q_j = i\xi_j$.

En pratique, il peut être intéressant de caractériser la réflectance par le biais de la quantité

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0},$$

où R_0 est la réflectance de la surface en l'absence de la couche d'oxyde. Dans ce cas, on a la relation :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{8\pi h n_1 \cos \phi_1}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{\tilde{\epsilon}_2 - \tilde{\epsilon}_3}{\tilde{\epsilon}_3 - \tilde{\epsilon}_1} \right). \quad (2.19)$$

Il est intéressant de noter que cette relation est linéaire par rapport à l'épaisseur d_2 de la couche d'oxyde considérée.

2.4 Modèle de matrices multi-couches

La problématique sur laquelle nous nous penchons dans cette section est la suivante : comment modéliser la réponse optique du système lorsque plusieurs oxydes qui se forment sur la couche métallique du substrat ? Si l'on conserve l'hypothèse géométrique des couches minces, on considère que chaque oxyde va constituer une couche avec un indice particulier, et chaque couche va venir s'empiler sur la précédente. Le but de cette section est de décrire les modèles physiques permettant de prendre en compte la propagation de l'onde à travers l'ensemble des couches, ainsi que l'absorption induite par chaque couche. On s'intéresse en particulier au modèle dit modèle de matrices. L'ordre de grandeur des couches minces considérées dans notre problématique est d'une dizaine à une centaine de nanomètres, pour des longueurs d'ondes de quelques dizaines de microns.

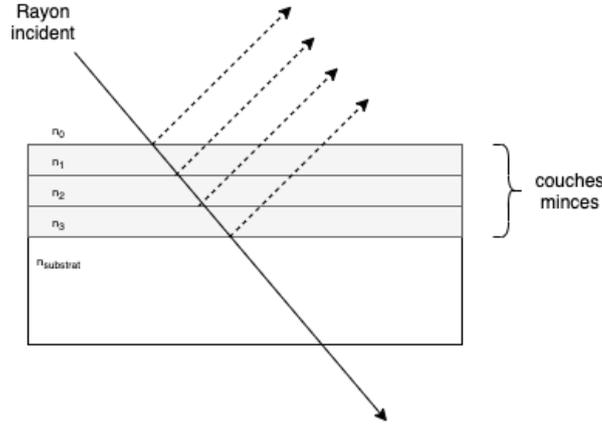


Figure 2.6: Réflexion multiples pour plusieurs couches.

Dans tout ce qui suit, nous désignons par z la direction orthogonale aux couches minces. D'après le principe de superposition, le champ électrique E peut être décomposé en un champ E_f se propageant dans la direction des z croissants et un champ E_b se propageant dans la direction inverse [Tolstoy et al., 2003] :

$$E = E_f e^{ik_z z} + E_b e^{-ik_z z}, \quad (2.20)$$

où k_z est la composante selon z du vecteur d'onde. Désignons par z_k^+ (resp. z_k^-) la coordonnée selon z de l'interface immédiatement après (resp. avant) l'interface qui sépare les couches k et $k+1$. Alors, on a

$$\begin{pmatrix} E_f(z_k^-) \\ E_b(z_k^-) \end{pmatrix} = \frac{1}{\underbrace{t_{k,k+1}}_{T_{k,k+1}}} \begin{pmatrix} 1 & r_{k,k+1} \\ r_{k,k+1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_f(z_k^+) \\ E_b(z_k^+) \end{pmatrix}, \quad (2.21)$$

où $t_{k,k+1}$ et $r_{k,k+1}$ sont les coefficients de Fresnel pour la transmission et la réflexion,

respectivement. De façon similaire, la relation entre les champs électriques incident et transmis par la k -ème couche est :

$$\begin{pmatrix} E_f(z_k^+) \\ E_b(z_k^+) \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} e^{ik_z h_k} & 0 \\ 0 & e^{-ik_z h_k} \end{pmatrix}}_{T_{k+1}(h)} \begin{pmatrix} E_f(z_{k+1}^-) \\ E_b(z_{k+1}^-) \end{pmatrix}, \quad (2.22)$$

En présence d'une couche d'oxyde unique sur un substrat d'acier, comme il n'y a aucun champ électrique se propageant en arrière dans l'acier, le système est décrit par l'équation

$$\begin{pmatrix} E_i(0^+) \\ E_r(0^+) \end{pmatrix} = \underbrace{T_{1,2} T_2(h) T_{2,3}}_{T(h)} \begin{pmatrix} E_t(h^-) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.23)$$

où E_i , E_r et E_t correspondent aux champs incidents, réfléchis et transmis respectivement. Par conséquent, les coefficients de transmission globaux t et r pour le système peuvent aisément être calculé à partir des coefficients de

$$T(h) = \begin{pmatrix} T(h)_{11} & T(h)_{12} \\ T(h)_{21} & T(h)_{22} \end{pmatrix}$$

en fonction de l'épaisseur h de la couche :

$$r = \frac{[T(h)]_{21}}{[T(h)]_{11}}, \quad t = \frac{1}{[T(h)]_{11}}. \quad (2.24)$$

A partir de cet expression, le calcul de la réflectance, définie par $R(h) = |r(h)|^2$, est immédiat.

Modèle linéarisé

De manière intéressante, il est possible de linéariser le modèle des matrices autour de n'importe quelle épaisseur de référence h . Supposons ainsi que $\Delta h \ll \lambda$, Δh . On a alors :

$$T(h + \Delta h) \simeq T(h) + \Delta h \underbrace{T_{1,2} \begin{pmatrix} ik_z e^{ik_z h} & 0 \\ 0 & -ik_z e^{-ik_z h} \end{pmatrix} T_{2,3}}_{\partial T / \partial h}. \quad (2.25)$$

Par conséquent, lorsque $\Delta h / \lambda \ll 1$, on a :

$$r(h + \Delta h) \simeq r(h) + \Delta h \underbrace{\frac{1}{r(h)} \left(\frac{1}{[T(h)]_{21}} \left[\frac{\partial T}{\partial h}(h) \right]_{21} - \frac{1}{[T(h)]_{11}} \left[\frac{\partial T}{\partial h}(h) \right]_{11} \right)}_{\partial r / \partial h}. \quad (2.26)$$

L'équation (2.26) nous permet d'exprimer la réflectance autour de n'importe quelle épaisseur de référence h comme la combinaison linéaire de deux termes : la réflectance

de l'épaisseur de référence et le gradient de la réflectance par rapport à l'épaisseur évalué pour cette épaisseur de référence.

Nous présentons sur les figures 2.8 et 2.9 une comparaison entre les réflectances calculées avec le modèle complet pour des couche comportant différents oxydes. Nous considérons en particulier 1) des mélanges d'oxydes d'aluminium et de manganèse (Mn-Al-O et Mn-Al-O*) avec des stoechiométries distinctes, 2) une couche constituée d'oxydes de manganèse, et 3) une double couche constituée d'un mélange d'oxydes d'aluminium et de manganèses superposé à un mélange d'oxydes de silicium et de manganèse. Pour toutes ces couches, nous considérons une couche d'épaisseur 100 nm pour la figure 2.8 (resp. 400 nm pour la figure 2.9), l'approximation linéarisée correspondante étant calculée autour d'une épaisseur de référence de 300 nm (resp. 80nm). On peut noter la bonne concordance entre les deux courbes.

Il est intéressant de commenter, même brièvement, la forme des différentes courbes de réflectance. On note ainsi que la réflectance du substrat d'acier est extrêmement lisse et très proche de la valeur de 1. La réflectance du substrat est ainsi de 0.93 à une longueur d'onde de 5 microns, et croît continûment jusqu'à une valeur de 0.95 pour des longueurs d'onde de l'ordre de 25 nm. On peut noter que la courbe de réflectance associée à une couche d'oxydes de manganèse est elle-même très proche de la courbe de réflectance du substrat. Nous verrons dans la suite de ce manuscrit qu'il est de fait très difficile de distinguer entre la présence du substrat et celle d'une couche d'oxydes de manganèse sur la seule base de la courbe de réflectance. On notera enfin que les spectres correspondant aux couches d'oxydes d'aluminium sont nettement moins lisses, et présentent des motifs très caractéristiques, en particulier autour des longueurs d'onde de l'ordre de 10 microns. Les courbes présentées sur les figures 2.8 et 2.9 diffèrent enfin des courbes présentées sur la figure 2.11 et issues du travail de thèse [Ham, 2018], car les propriétés de permittivité considérées pour le substrat ne sont pas les mêmes.

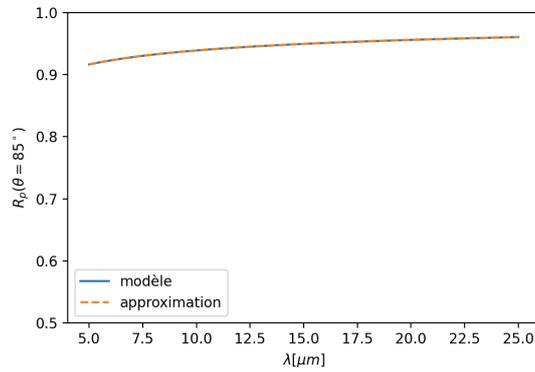


Figure 2.7: Courbes de réflectance du substrat.

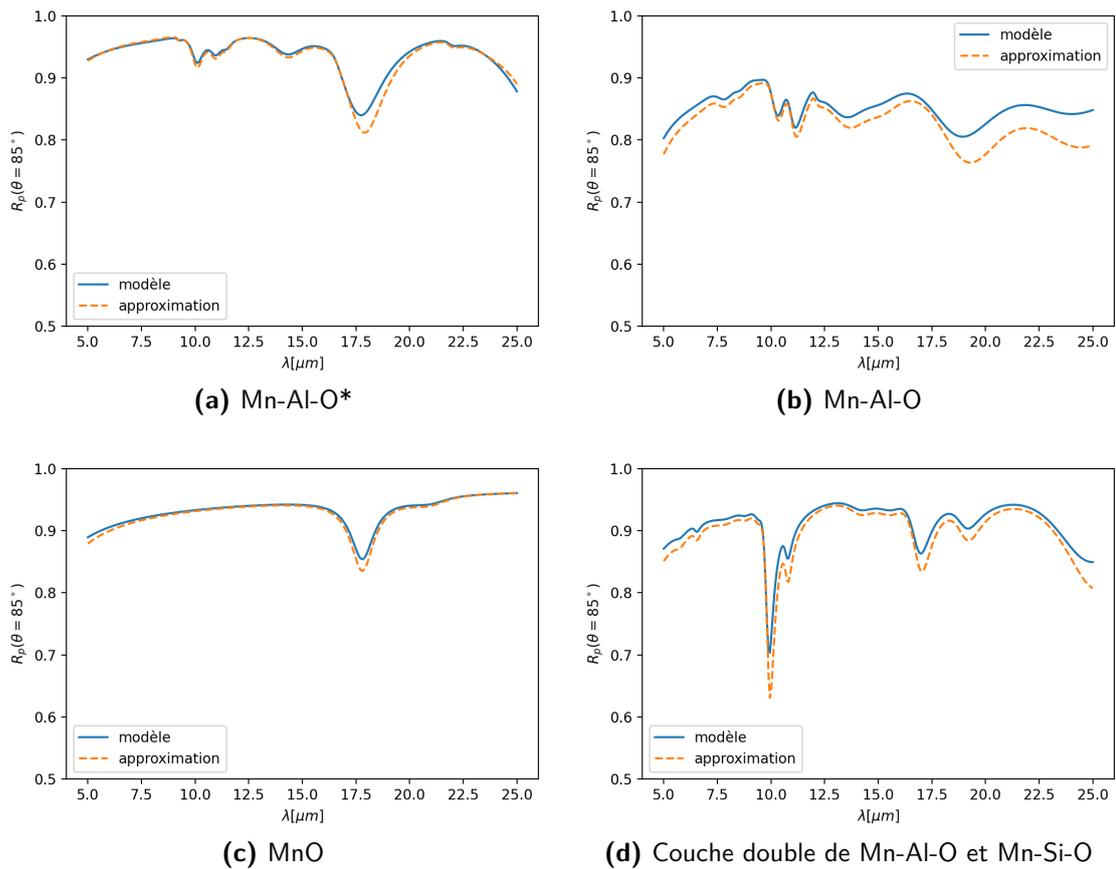


Figure 2.8: Courbes de réflectances correspondant à différentes couches d'oxydes d'épaisseurs 100 nm, calculées respectivement avec le modèle optique et le modèle linéarisé autour d'une épaisseur de référence de 80 nm. La polarisation considérée est transverse magnétique.

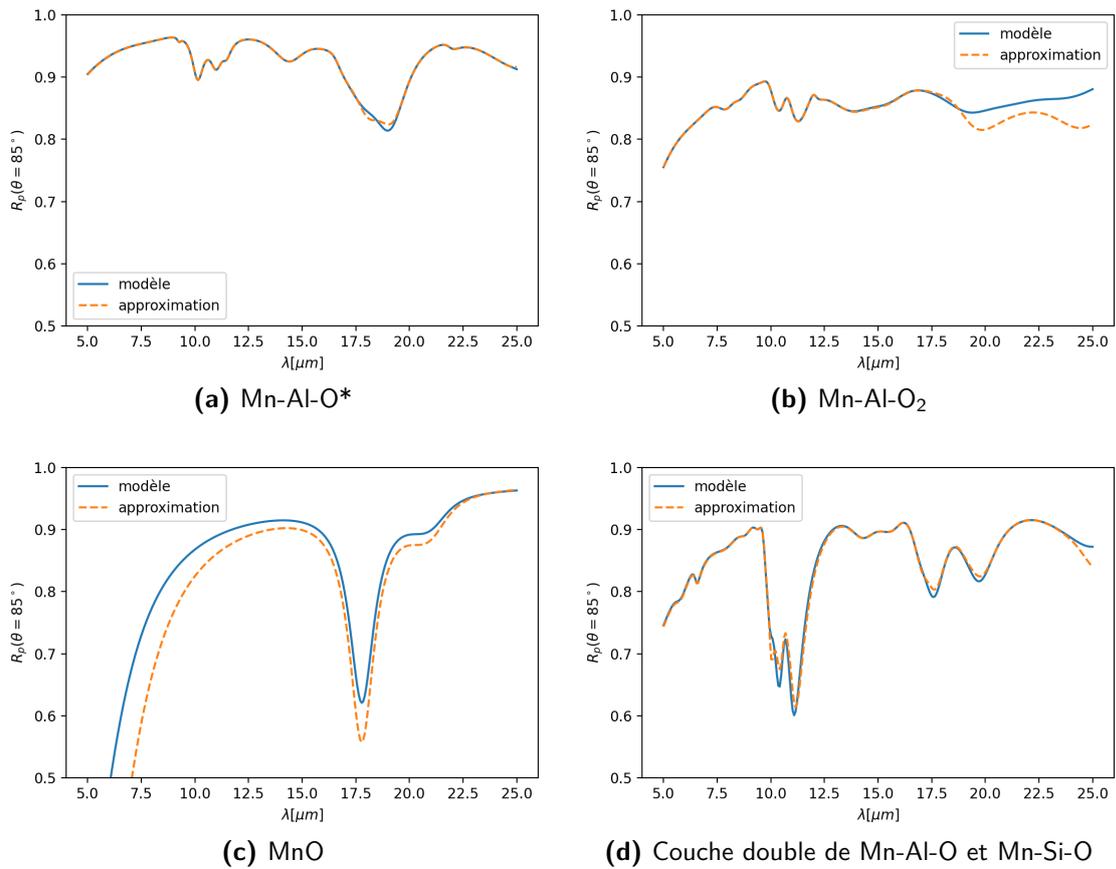


Figure 2.9: Courbes de réflectances correspondant à différentes couches d'oxydes d'épaisseurs 400 nm, calculées respectivement avec le modèle optique et le modèle linéarisé autour d'une épaisseur de référence de 300 nm. La polarisation considérée est transverse magnétique.

2.5 Permittivités des oxydes hétérogènes

Les algorithmes de caractérisation des surfaces que nous décrivons dans les parties 2 et 3 du présent manuscrit de thèse nécessitent une connaissance précise de la permittivité des oxydes qui peuvent se former à la surface, et ce pour une gamme étendue de longueurs d'onde. La plupart des couches d'oxyde que nous étudions sont en effet des couches de natures hétérogènes contenant divers types d'oxydes. En particulier, des mélanges de type Mn-Al-O ou encore Mn-Si-O se forment fréquemment à la surface des tôles, avec des stoechiométries potentiellement très différentes. Compte-tenu de l'échelle spatiale à laquelle est mesurée la réflectance, il est essentiel de prendre en compte des propriétés effectives pour ces mélanges d'oxyde, c'est à dire de considérer un matériau homogène, avec une permittivité donnée, qui ait les mêmes propriétés optiques à l'échelle macroscopique que le matériau hétérogène. La permittivité de l'oxyde hétérogène qui se forme dépend par conséquent des permittivités des oxydes purs, de leur cristallinité et de la géométrie de la microstructure. Cela rend le calcul des propriétés optiques effectives extrêmement complexe.

Une possibilité pour calculer les propriétés optiques effectives des couches d'oxyde est d'utiliser un modèle de permittivité effective. Il existe une vaste littérature sur la question de l'homogénéisation [Torquato, 2002], dont le champ d'étude dépasse très largement le cadre de la présente thèse. Nous nous contentons dans ce chapitre de présenter brièvement les modèles de Maxwell-Garnett et auto-cohérent, sur lesquels nous nous appuyons dans la suite de ces travaux de thèse afin de déterminer des propriétés de permittivité effectives pour les oxydes hétérogènes considérés. Nous renvoyons le lecteur intéressé par plus de détails sur ces modèles à l'article [Markel, 2016]. L'approche par homogénéisation présente cependant des limitations : elle ne permet pas de prendre en compte toute la complexité de la configuration géométrique des couches d'oxyde, notamment celle de la structure cristalline de la couche d'oxydes. Une alternative à cette approche consiste à s'appuyer sur des données de permittivités caractéristiques des oxydes étudiés mesurés expérimentalement.

2.5.1 Modèles de permittivité effective

Nous présentons dans cette section deux modèles permettant de caractériser les propriétés de permittivité effective d'un matériau : le modèle dit de Maxwell-Garnett et le modèle auto-cohérent.

Modèle de Maxwell-Garnett

Le modèle de Maxwell-Garnett est bâti sur l'hypothèse que le matériau composite considéré se compose d'une matrice de permittivité ϵ_m contenant des inclusions sphériques de permittivité ϵ_i .

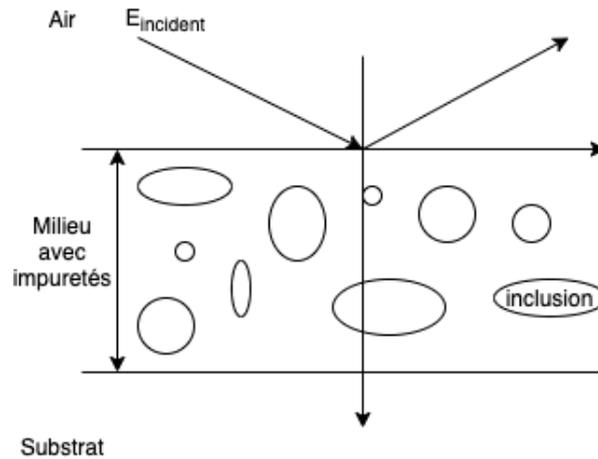


Figure 2.10: permittivité effective d'un substrat métallique intégrant des impuretés

Ce modèle correspond à la configuration géométrique schématisée sur la figure 2.10 où les oxydes ne forment plus un empilement de couches minces mais des inclusions de formes diverses au sein d'une matrice. La permittivité effective ϵ_{MG} définie par le modèle de Maxwell-Garnett est la solution, dans le cas d'inclusions d'un unique oxyde de permittivité ϵ_i dans une matrice de permittivité ϵ_m , de l'équation

$$\frac{\epsilon_{MG} - \epsilon_m}{\epsilon_{MG} + 2\epsilon_m} = v_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m}, \quad (2.27)$$

où v_i désigne la fraction volumique des inclusions. Dans le cas où plusieurs (N) oxydes interviennent, cette relation se généralise pour devenir :

$$\frac{\epsilon_{MG} - \epsilon_m}{\epsilon_{MG} + 2\epsilon_m} = \sum_{i=1}^N v_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m}. \quad (2.28)$$

Il est clair au vu de l'expression (2.28) que le modèle de Maxwell-Garnett établit une asymétrie entre les différents constituants du composite en faisant jouer un rôle particulier à la matrice. On voit ainsi que les permittivités des oxydes et celle de la matrice ne jouent pas des rôles symétriques dans la relation. Cette dissymétrie est à l'origine de la principale limitation de la formule de Maxwell-Garnett en vue de décrire les propriétés de permittivité effectives d'un composite : pour qu'elle soit valable, ce dernier doit être constitué d'inclusions dont la fraction volumique totale est nettement inférieure à celle de la matrice. Le modèle de Maxwell-Garnett n'est donc valable que pour des fractions volumiques v_i d'inclusion telles que $v_i \ll 1$. Le modèle auto-cohérent, que nous décrivons dans la section suivante, permet de remédier à cette limitation.

Modèle auto-cohérent

On peut dériver le modèle auto-cohérent ou de Bruggeman à partir du modèle de Maxwell-Garnett en considérant la situation physique bien particulière où un matériau composite constitué de N oxydes occupe un volume V donné, lui-même incorporé dans un volume beaucoup plus grand dont la permittivité serait, par construction, égale à celle du composite. Dans ce cas, il est parfaitement licite d'appliquer la formule de Maxwell-Garnett, et, puisque $\epsilon_{MG} = \epsilon$, on obtient la relation :

$$\sum_{i=1}^N v_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_{SC}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{SC}} = 0, \quad (2.29)$$

où ϵ_{SC} est la permittivité effective du matériau telle que calculée avec le modèle auto-cohérent. Dans cette relation, il est clair que toutes les permittivités ϵ_i qui interviennent jouent un rôle symétrique. Cette formule est néanmoins délicate à manipuler, puisqu'elle ne définit la permittivité effective que de façon implicite. On voit aisément que la relation se ramène à un polynôme de degré N , de sorte qu'il y a N solutions possibles. Il est ensuite nécessaire de sélectionner parmi ces N solutions celle qui possède un sens physique. En pratique, nous serons amenés à travailler avec $N = 2$ et $N = 3$, et nous sélectionnerons donc la solution pour laquelle la partie imaginaire de l'indice optique est négative, l'oxyde ne pouvant amplifier le rayonnement électro-magnétique.

2.5.2 Caractérisation expérimentale des permittivités

Nous avons vu dans les sections précédentes qu'une solution possible pour caractériser des matériaux hétérogènes pouvait être de s'appuyer sur des modèles de permittivité effective. Cette approche est cependant difficile à mettre en oeuvre en pratique en raison de la complexité de la microstructure du matériau, qui s'éloigne souvent du cadre de validité du modèle. En outre, le calcul de la permittivité exacte des oxydes purs est en soi une tâche difficile. Pour cette raison, nous nous appuyerons dans ce travail de thèse sur des mesures expérimentales de permittivité conduites directement sur des surfaces oxydées dans des conditions contrôlées, afin de faire en sorte de disposer de données de permittivité pertinentes pour la caractérisation de surface que nous cherchons à opérer. Ce travail de caractérisation des permittivités a pour l'essentiel été réalisé dans le cadre de la thèse [Ham, 2018]. Nous rappelons dans cette section la méthodologie employée dans ce travail de thèse.

L'approche suivie dans [Ham, 2018] consiste à faire croître des couches bien contrôlées de différents oxydes au moyen d'un recuit thermique. Des cycles thermiques spécifiques sont ainsi employés afin d'assurer la croissance d'une couche d'oxyde couvrante sur un substrat d'acier. Le point de rosée associé au cycle thermique conduit à la formation d'un type particulier d'oxyde. Dans le cas de l'acier enrichi en manganèse et

en aluminium, un point de rosée de -38°C est par exemple choisi afin de faire croître une couche contenant un mélange caractéristique d'oxydes d'aluminium et de manganèse (Mn-Al-O). Un chauffage rapide ($10^{\circ}/\text{min}$) est ensuite appliqué pour éviter la formation d'oxydes de fer. Un long temps de trempage (15 min) à 860°C permet enfin de faciliter la croissance de la couche d'oxyde. Une fois les couches d'oxydes en surface obtenues, leurs épaisseurs sont mesurées à l'aide d'un ellipsomètre UV-visible. Les spectres de réflectance des échantillons sont ensuite collectés à l'aide d'un spectromètre FTIR (Jasco-FTIR6600). Connaissant l'épaisseur de la couche considérée, il est possible de retrouver la permittivité effective de la couche d'oxyde sous-jacente en utilisant l'approche décrite dans l'article [Kuzmenko, 2005], qui consiste à déterminer les paramètres du modèle de Drude-Lorentz (i.e les fréquences plasma et de résonance et le facteur d'amortissement des différents oscillateurs) qui permettent de reconstruire au mieux les courbes de réflectance observées par le biais de l'algorithme de Levenberg-Marquardt.

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons tout particulièrement à la formation de mélanges d'oxydes créés par les éléments de silicium, d'aluminium et de manganèse incorporés dans le fer. Les oxydes candidats qui se forment lors de l'oxydation sélective de l'acier enrichi sont des oxydes de manganèse (MnO, Mn_2O_3 , Mn_3O_4) d'aluminium (Al_2O_3) ou de silicium (SiO_2), ainsi que des espèces d'oxydes comme MnAl_2O_4 , Mn_2SiO_4 ou MnSiO_3 .

La figure 2.11, directement reproduite de la thèse [Ham, 2018] compare les spectres de réflectance mesurés expérimentalement pour les différents mélanges d'oxydes que nous cherchons à caractériser, ainsi que le spectre ajustée avec la méthode de [Kuzmenko, 2005]. On peut noter le bon accord entre les réflectances expérimentales et la reconstruction.

La figure 2.12 reprise également du manuscrit de thèse [Ham, 2018], affiche les courbes d'indices optiques obtenues. Les données de permittivité seront utilisées comme valeurs de référence dans la suite de ce travail de thèse.

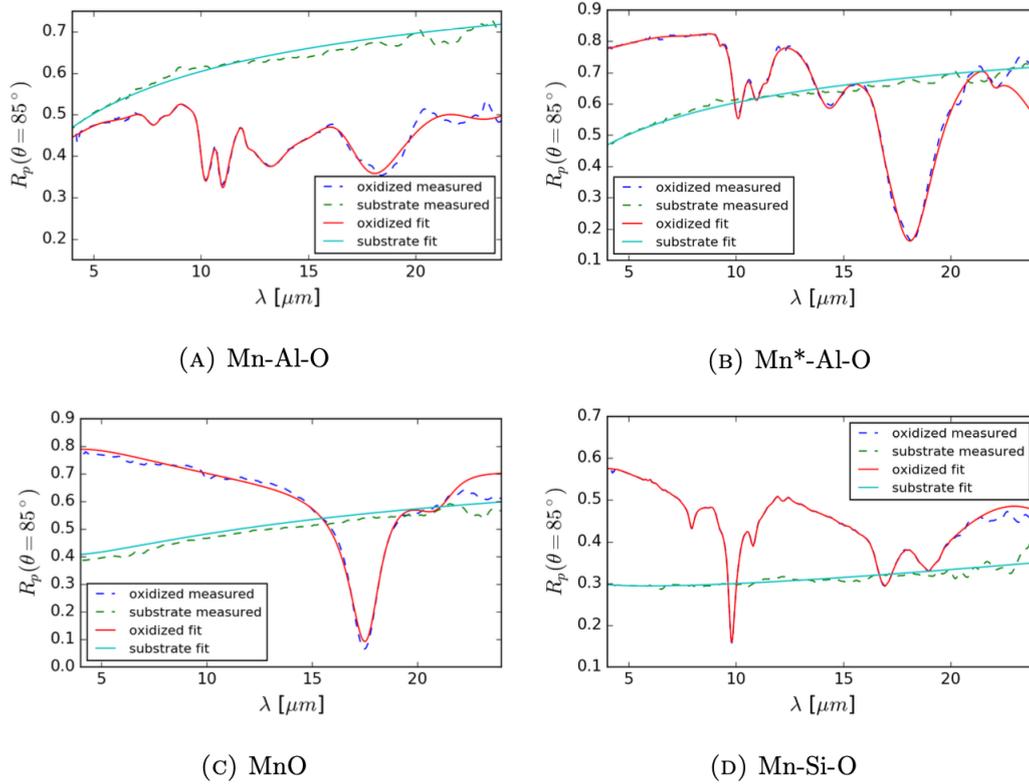


Figure 2.11: Spectres expérimentaux ajustés par approche inverse. Cette figure est directement reproduite du manuscrit de thèse [Ham, 2018]. Les réflectances sont représentées ici en polarisation transverse électrique.

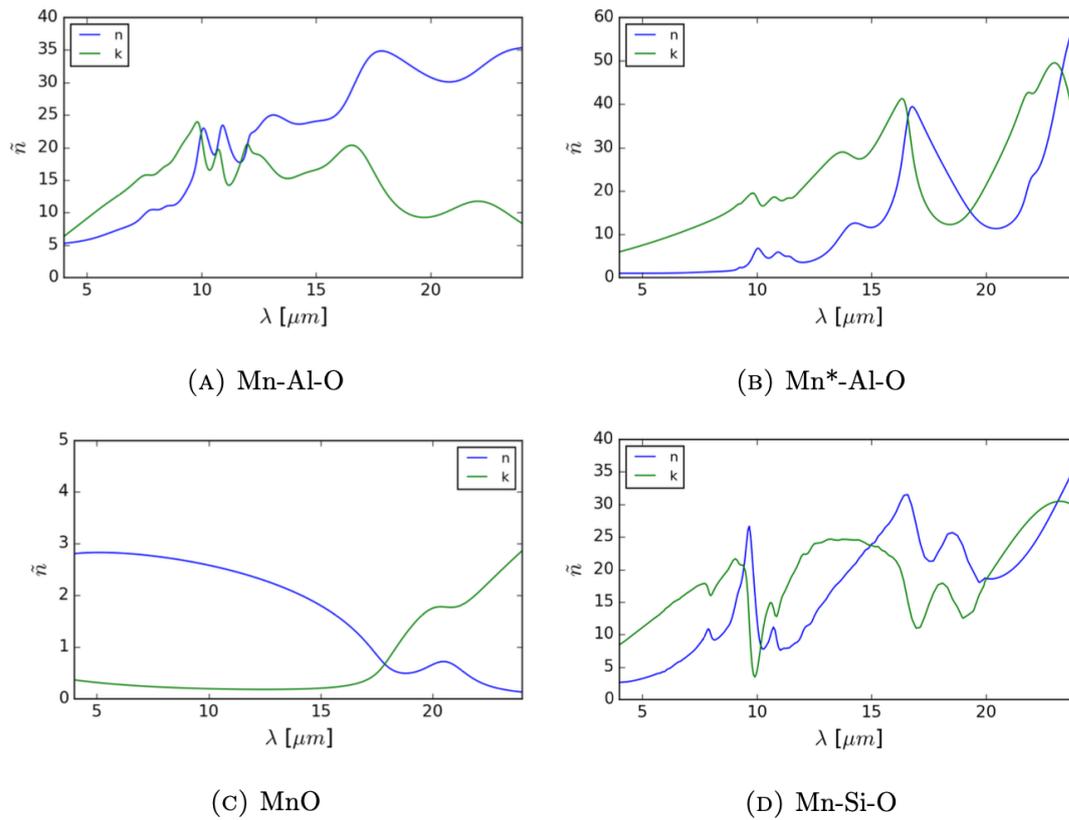


Figure 2.12: Indices optiques complexes des oxydes sélectifs obtenus par caractérisation expérimentale. Cette figure est directement reproduite du manuscrit de thèse [Ham, 2018].

2.6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les différents modèles optiques utilisés afin de décrire les interactions qui conduisent à l'obtention des spectres de réflectance étudiés dans le cadre de la présente thèse. Ces modèles sont de deux types :

- Le modèle des matrices de Hansen permet de décrire la réponse optique d'un empilement de couches d'oxyde recouvrant un substrat d'acier. Ce modèle sera utilisé par la suite pour décrire, de manière bien évidemment très simplifiée, l'interaction d'une onde électro-magnétique avec les surfaces étudiées.
- Les modèles de permittivité effectives, et plus précisément les modèles de Maxwell-Garnett et le modèle auto-cohérent, qui permettent de simplifier considérablement la description de milieux composites à la microstructure géométrique complexe en leur substituant un milieu homogène équivalent.

Ce chapitre laisse cependant un sujet essentiel de côté : celui de l'influence de la rugosité de surface. Nous évoquons cette question dans le chapitre 3 qui suit.

Chapitre 3

Rugosité et propriétés optiques

Nous avons présenté dans le chapitre 2 qui précède un modèle optique permettant de décrire l'interaction d'une onde électro-magnétique avec une ou plusieurs couches d'oxydes déposées sur un substrat en l'absence de rugosité de surface. En pratique cependant, les échantillons auxquels nous nous intéressons présentent une rugosité de surface qui peut significativement influencer sur les résultats du modèle et qui doit nécessairement être prise en compte.

Nous présentons dans ce chapitre un modèle permettant de généraliser les relations de Fresnel-Descartes au cas d'une interface rugueuse. Ce modèle se base sur les travaux menés par Névot et Croce, puis Vincent et Vidal, au début des années 1980. Dans une série d'articles [[Croce and Nevot, 1974](#); [Croce and Névot, 1976](#); [Nevot and Croce, 1980](#)], Névot et Croce ont ainsi développé une approche permettant de décrire la réflexion des rayons X sur une interface rugueuse en intégrant un facteur correctif dans les relations de Fresnel. Ce facteur dépend des propriétés électromagnétiques de l'interface et des caractéristiques géométriques de la rugosité. L'approche de Névot et Croce, qui se généralise à n'importe quelle onde électromagnétique dès lors que l'amplitude des motifs de rugosité reste petite par rapport à la longueur d'onde, a été détaillée sur le plan mathématique dans plusieurs articles [[Maystre et al., 1983](#); [Vidal and Vincent, 1984](#)]. Nous reprenons ici l'approche présentée par Vidal et Vincent [[Vidal and Vincent, 1984](#)] pour développer notre modèle. Dans le cas présent, le rayonnement considéré se situe dans l'infrarouge et possède donc une longueur d'onde λ de l'ordre de 1 à 10 microns. Les modèles présentés permettent donc de caractériser l'influence de motifs de rugosité d'une amplitude de l'ordre de la centaine de nanomètres sur les coefficients de réflexion.

3.1 Position du problème

Dans tout ce qui suit, nous considérons un champ électromagnétique se déplaçant dans le plan xy dans le domaine physique représenté par un rectangle sur la figure 3.1.

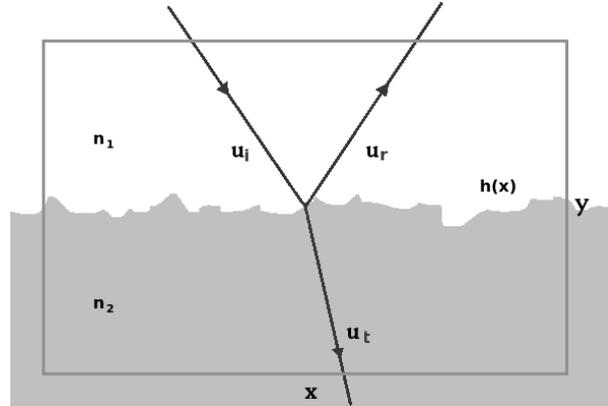


Figure 3.1: Interface rugueuse entre deux milieux

Ce domaine physique correspond à une interface rugueuse séparant deux milieux aux propriétés électromagnétiques homogènes, décrites respectivement par les indices optiques complexes n_1 et n_2 . D'un point de vue mathématique, nous modélisons l'interface par l'équation :

$$y = h(x), \quad (3.1)$$

et nous supposons que $\forall x \in \mathbb{R}, 0 \leq h(x) \leq h_m$, où la hauteur h_m est de faible amplitude par rapport à la longueur d'onde du champ. Nous notons $u(x, y)$ le champ au point (x, y) du domaine considéré, et nous faisons l'hypothèse que le champ électrique est polarisé dans la direction \mathbf{e}_z orthogonale au plan considéré (polarisation transverse électrique).

3.2 Lemme de réciprocité

Commençons par énoncer un résultat mathématique utilisé dans la suite pour le calcul du champ.

lemme 1 (Lemme de réciprocité). Soit Ω un ouvert de \mathbb{R}^2 . On note $\partial\Omega$ la frontière de Ω . Soient alors u et v deux fonctions sur Ω vérifiant les propriétés suivantes :

1. u et v sont deux fois dérivables sur Ω ,
2. u et v sont bornées sur Ω , et
3. les quantités $\frac{du}{dn}$ et $\frac{dv}{dn}$ sont bien définies et bornées sur $\partial\Omega$.

Alors, on a :

$$\int_{\partial\Omega} \left[u \frac{dv}{dn} - v \frac{du}{dn} \right] = \int_{\Omega} [u \nabla^2 v - v \nabla^2 u] dx dy. \quad (3.2)$$

D'un point de vue mathématique, le lemme de réciprocité se démontre aisément en appliquant la formule de Green-Ostrogradski à la fonction

$$(x, y) \rightarrow u(x, y)\nabla v(x, y) - v(x, y)\nabla u(x, y) \quad (3.3)$$

sur l'ouvert Ω .

Dans ce qui suit, nous allons utiliser le lemme de réciprocité en considérant deux champs u et v définis sur le domaine rectangulaire présenté sur la Fig. 3.1 : le champ u dont nous cherchons à déterminer les amplitudes réfléchies et transmises, et un champ v de "référence" pour lequel ces amplitudes sont connues et qui va permettre la résolution pratique du problème. Pour ce faire, il est préalablement nécessaire de déterminer une expression générale des champs de part et d'autre de l'interface.

3.3 Calcul du champ

Appelons Ω_1 le sous-domaine défini par $\Omega_1 = \{(x, y) \in \Omega, y > h_m\}$, et u_1 la restriction du champ à ce domaine. On rappelle que h_m est l'altitude maximale atteinte par l'interface séparant les deux milieux. Tentons de déterminer une formule explicite pour le champ dans le domaine Ω_1 . Pour ce faire, fixons une coordonnée y telle que $y > h$, et introduisons la transformée de Fourier partielle du champ par rapport à la variable physique x , définie par :

$$\hat{u}_1(\alpha'_1, y) := \int_{-\infty}^{+\infty} u_1(x, y)e^{-i\alpha'_1 x} dx. \quad (3.4)$$

Le calcul de la transformée de Fourier partielle revient à décomposer le champ en une somme infinie d'ondes planes dont la composante selon x du vecteur d'onde k'_1 est α'_1 . Rappelons que pour une onde plane arrivant sur une interface depuis un milieu d'indice d'optique \hat{n}_1 avec un angle d'incidence θ , on a

$$\alpha'_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}_1 \sin \theta.$$

On peut noter que puisque le champ est à valeurs réelles, le conjugué complexe de $\hat{u}(\alpha'_1)$ vérifie :

$$\hat{u}_1(\alpha'_1, y)^* = \hat{u}_1(-\alpha'_1, y). \quad (3.5)$$

Le champ u_1 est solution de l'équation d'onde stationnaire

$$\nabla^2 u_1(x, y) = k_1^2 u_1(x, y) \quad (3.6)$$

en tout point du domaine Ω_1 . Dans cette expression, k_1 est le vecteur d'onde du champ, constant sur tout le domaine Ω_1 puisque ce dernier possède des propriétés électromagnétiques homogènes. Le domaine considéré est en effet strictement au-dessus de l'interface. Par conséquent, la transformée de Fourier partielle introduite dans la relation 3.4 vérifie l'équation d'Helmholtz :

$$\frac{\partial^2 \hat{u}_1}{\partial y^2}(\alpha'_1, y) + \beta_1'^2 \hat{u}_1(\alpha'_1, y) = 0, \quad (3.7)$$

où la quantité β_1' est la composante selon y du vecteur d'onde k_1' :

$$\alpha_1'^2 + \beta_1'^2 = k_1^2. \quad (3.8)$$

En résolvant l'équation d'Helmholtz, on obtient l'expression suivante pour chaque mode du champ :

$$\hat{u}_1(\alpha'_1, y) = U_1^+(\alpha'_1) e^{i\beta_1' y} + U_1^-(\alpha'_1) e^{-i\beta_1' y}. \quad (3.9)$$

Ce résultat est relativement simple à interpréter d'un point de vue physique : lorsque $y > h$, chaque mode du champ s'exprime comme la somme d'une onde incidente d'amplitude $U_1^-(\alpha'_1)$ et d'une onde réfléchie d'amplitude $U_1^+(\alpha'_1)$.

En réitérant le même raisonnement, cette fois-ci dans le domaine $\Omega_2 = \{(x, y) \in \Omega, y < 0\}$, et en notant u_2 la restriction du champ à ce domaine, on montre que

$$\hat{u}_2(\alpha'_2, y) = U_2^+(\alpha'_2) e^{i\beta_2' y} + U_2^-(\alpha'_2) e^{-i\beta_2' y}. \quad (3.10)$$

On notera que les expressions (3.9) et (3.10) obtenues dans cette section sont valables en toute généralité.

Rappelons enfin pour conclure cette section que d'après la relation de Snell-Descartes, la composante selon x du vecteur d'onde est constante à l'interface entre les deux milieux, de sorte que

$$\alpha'_1 = \alpha'_2$$

Dans la suite, nous adopterons donc indifféremment la notation α' pour désigner α'_1 et α'_2 .

3.4 Application au lemme de réciprocité

Dans cette section, nous nous appuyons sur les expressions 3.9 et 3.10 précédentes afin de calculer les amplitudes réfléchies et transmises pour le champ u . Pour ce faire, nous utilisons le lemme de réciprocité, dans lequel nous faisons intervenir un champ de

référence à partir duquel il sera possible de calculer les propriétés du champ u . Considérons ainsi deux champs u et v distincts définis sur le domaine Ω , qui vérifient les hypothèses du lemme de réciprocité. Comme précédemment, nous désignons respectivement par u_1 et v_1 d'une part, et u_2 et v_2 d'autre part, les restrictions respectives de ces champs aux domaines Ω_1 et Ω_2 . Notre premier objectif va être d'évaluer les intégrales qui apparaissent dans le lemme de réciprocité, à savoir

$$I_1 := - \int_{-\infty}^{+\infty} \left[u_1(x, y) \frac{\partial v_1}{\partial y}(x, y) - v_1(x, y) \frac{\partial u_1}{\partial y}(x, y) \right] dx, \quad (3.11)$$

définie pour $y > h$, et

$$I_2 := - \int_{-\infty}^{+\infty} \left[u_2(x, y) \frac{\partial v_2}{\partial y}(x, y) - v_2(x, y) \frac{\partial u_2}{\partial y}(x, y) \right] dx, \quad (3.12)$$

définie pour $y < 0$.

Les intégrales (3.11) et (3.12) peuvent s'interpréter comme des produits scalaires dans un espace de fonctions. Afin d'établir un lien avec les expressions établies dans la section précédente, on peut appliquer la formule de Plancherel et exprimer l'intégrale I_1 directement dans l'espace de Fourier, pour trouver :

$$I_1 = -2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\hat{u}_1(\alpha'_1, y) \frac{\partial \hat{v}_1}{\partial y}(\alpha'_1, y)^* - \hat{v}_1(\alpha'_1, y)^* \frac{\partial \hat{u}_1}{\partial y}(\alpha'_1, y) \right] d\alpha'_1$$

D'après la section précédente, on a

$$\hat{u}_1(\alpha'_1, y) = U_1^+(\alpha'_1) e^{i\beta'_1 y} + U_1^-(\alpha'_1) e^{-i\beta'_1 y}.$$

de sorte que :

$$\frac{\partial \hat{u}_1}{\partial y}(\alpha'_1, y) = i\beta'_1 \left[U_1^+(\alpha'_1) e^{i\beta'_1 y} - U_1^-(\alpha'_1) e^{-i\beta'_1 y} \right].$$

De la même manière, en utilisant les relations (3.5) et (3.10), on trouve que

$$\hat{v}_1(\alpha'_1, y) = V_1^+(\alpha'_1) e^{i\beta'_1 y} + V_1^-(\alpha'_1) e^{-i\beta'_1 y}$$

puis que

$$\frac{\partial \hat{v}_1}{\partial y}(\alpha'_1, y)^* = i\beta'_1 \left[V_1^+(\alpha'_1) e^{i\beta'_1 y} - V_1^-(\alpha'_1) e^{-i\beta'_1 y} \right].$$

On en déduit une expression pour l'intégrale I_1 :

$$I_1 = -4i\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \beta'_1 [U_1^-(\alpha'_1) V_1^+(-\alpha'_1) - U_1^+(\alpha'_1) V_1^-(-\alpha'_1)] d\alpha'_1 \quad (3.13)$$

En procédant de la même manière, on trouve pour la valeur de l'intégrale I_2 :

$$I_2 = 4i\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \beta'_2 [U_2^-(\alpha'_2)V_2^+(-\alpha'_2) - U_2^+(\alpha'_2)V_2^-(-\alpha'_2)] d\alpha'_2 \quad (3.14)$$

Dans la section qui suit, nous appliquons le lemme de réciprocité en l'appliquant à différentes paires de champs choisis judicieusement afin de déterminer, à distance de l'interface, la forme mathématique du champ diffusé par la rugosité.

3.5 Coefficients de réflexion

Considérons les champs électriques u , v et w définis comme sur les figures qui suivent. Nous ferons l'hypothèse que la polarisation des champs est transverse électrique (TE), c'est à dire que les champs sont polarisés dans la direction perpendiculaire au plan. Dans ce cas de figure, les champs considérés et leurs dérivées dans la direction normale à l'interface sont continus au travers de l'interface, ce qui rend licite l'utilisation du lemme de réciprocité :

- Le champ u correspond au champ réel observé en présence de rugosité pour un champ incident dans la direction définie par le coefficient α du vecteur d'onde. On suppose ici que l'amplitude du champ réfracté dans la direction définie par α est unitaire, de sorte que, pour toute composante α' du vecteur d'onde dans la direction x , on a :

$$U_1^-(\alpha') = A\delta(\alpha' - \alpha) \quad U_1^+(\alpha') = B(\alpha') \quad (3.15)$$

$$U_2^+(\alpha') = 0 \quad U_2^-(\alpha) = C(\alpha'). \quad (3.16)$$

Dans cette expression, la notation δ désigne la fonction de Dirac :

$$\delta(\alpha' - \alpha) = \begin{cases} 1 & \text{si } \alpha' = \alpha \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

L'amplitude A du champ incident reste à déterminer, ainsi que les expressions des amplitudes réfléchi $B(\alpha')$ et transmises dans les directions α' . Par convention, nous fixerons arbitrairement à 1 l'amplitude du champ réfracté dans la direction α .

- Le champ v correspond à un champ incident depuis le milieu 2 dans la direction définie par la composante $-\alpha''$ du vecteur d'onde, et se réfléchissant sur une interface parfaite. On choisit de fixer arbitrairement à 1 l'amplitude du champ

réfléchi :

$$V_1^-(\alpha') = 0 \quad V_1^+(\alpha') = B'\delta(\alpha' + \alpha'') \quad (3.17)$$

$$V_2^+(\alpha') = D'\delta(\alpha' + \alpha'') \quad V_2^-(\alpha') = \delta(\alpha' + \alpha''). \quad (3.18)$$

- le champ w correspond enfin à un champ incident dans la direction définie par la composante $-\alpha''$ du vecteur d'onde depuis le premier milieu et se réfléchissant sur une interface parfaite. On choisit de fixer arbitrairement à 1 l'amplitude du champ réfracté :

$$W_1^-(\alpha') = \tilde{A}\delta(\alpha' + \alpha'') \quad W_1^+(\alpha') = \tilde{B}\delta(\alpha' + \alpha'') \quad (3.19)$$

$$W_2^+(\alpha') = 0 \quad W_2^-(\alpha') = \delta(\alpha' + \alpha''). \quad (3.20)$$

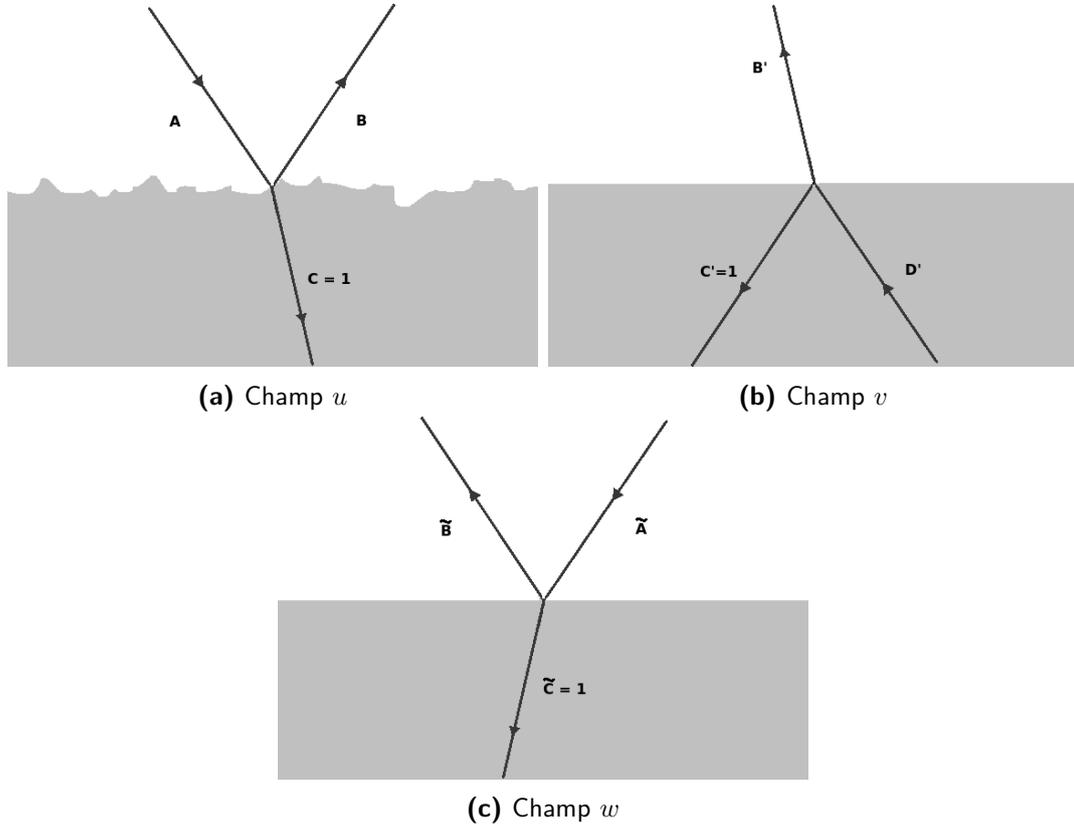


Figure 3.2: Champs u , v et w tels que définis pour le calcul

En appliquant le lemme de réciprocité à ces champs pris deux à deux, il est possible, au prix d'hypothèses simplificatrices que nous détaillons dans la suite, de déterminer complètement les amplitudes transmises et réfléchies du champ réel u au niveau de l'interface. Le calcul procède en trois étapes :

1. On commence par appliquer le lemme de réciprocité aux champs v et w . On

obtient après un rapide calcul la relation :

$$\beta_1'' B' \tilde{A} - \beta_2'' D' = 0. \quad (3.21)$$

2. On applique dans un second temps le lemme de réciprocité aux champs u et v . Dans ce cas, on trouve :

$$\beta_2'' D' C(\alpha'') - \beta_1'' A B' \delta(\alpha'' - \alpha) = \frac{-i}{4\pi} \int_{\Omega} [u \nabla^2 v - v \nabla^2 u] dx dy,$$

soit encore, en utilisant la relation (3.21) :

$$A \delta(\alpha'' - \alpha) - \tilde{A} C(\alpha'') = \frac{i}{4\pi B' \beta_1''} \int_{\Omega} [u \nabla^2 v - v \nabla^2 u] dx dy,$$

Reste à ce stade à évaluer l'intégrale I_S du membre de droite. Pour ce faire, on adopte une approche en perturbation, en considérant que la taille caractéristique h_m des motifs de rugosité est petite devant la longueur d'onde du rayonnement. On note alors qu'à l'ordre 0, c'est à dire en l'absence de motifs de rugosité, le champ u est donné par

$$u(x, y) = e^{i(\alpha x - \beta_2 y)} \quad (3.22)$$

Le champ v est quand à lui donné par

$$v(x, y) = B' e^{-i(\alpha'' x - \beta_1'' y)}. \quad (3.23)$$

On vérifie alors :

$$I_S = \frac{k_2^2 - k_1^2}{4\pi \beta_1''} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_0^{h(x)} e^{i(\beta_1'' - \beta_2) y} dy \right] e^{i(\alpha - \alpha'') x} dx. \quad (3.24)$$

On peut évaluer l'intégrale par rapport à y dans cette équation pour trouver :

$$I_S = \frac{1}{4\pi \beta_1''} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k_2^2 - k_1^2}{\beta_1'' - \beta_2} e^{i(\alpha - \alpha'') x} \left[e^{i(\beta_1'' - \beta_2) h(x)} - 1 \right] dx \quad (3.25)$$

Nous avons suivi jusqu'à l'équation (3.25) le cheminement proposé par [Vidal and Vincent, 1984], sur lequel nous revenons dans la section. Nous présentons ici une alternative à leur formulation, qui permet d'exprimer les amplitudes réfléchies et transmises du champ en fonction de la transformée de Fourier de la fonction h décrivant la géométrie de l'interface.

Nous avons jusqu'ici fait l'hypothèse que l'amplitude caractéristique h_m de la

rugosité de surface était très inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident. En pratique, on a donc $(\beta_1'' - \beta_2)h(x) \ll 1$. Au premier ordre en h , on vérifie donc après un rapide calcul que

$$I_S(\alpha, \alpha'') \simeq \frac{i}{4\pi\beta_1''}(k_2^2 - k_1^2)\hat{h}(\alpha - \alpha''), \quad (3.26)$$

où \hat{h} désigne la transformée de Fourier de la fonction h décrivant la géométrie de l'interface rugueuse :

$$\hat{h}(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(x)e^{-i\alpha x} dx.$$

On arrive donc à la relation suivante, qui est valable lorsque l'amplitude h de la surface rugueuse reste petite devant la longueur d'onde du champ :

$$A\delta(\alpha'' - \alpha) - \tilde{A}C(\alpha'') = \frac{i}{4\pi\beta_1''}(k_2^2 - k_1^2)\hat{h}(\alpha - \alpha''). \quad (3.27)$$

Par construction, lorsque qu'on considère le champ v de telle sorte que $\alpha = \alpha''$, $C(\alpha'') = 1$ et on a donc :

$$A = \tilde{A} + \frac{i}{4\pi\beta_1''}(k_2^2 - k_1^2)\hat{h}(0). \quad (3.28)$$

Enfin, lorsque $\alpha \neq \alpha''$, on a la relation

$$C(\alpha'') = -\frac{i}{4\tilde{A}\pi\beta_1''}(k_2^2 - k_1^2)\hat{h}(\alpha - \alpha'').$$

3. Appliquons finalement le lemme de réciprocité aux champs u et w . Dans ce cas, on obtient la relation

$$\tilde{A}B(\alpha'') - A\tilde{B}\delta(\alpha'' - \alpha) = -\frac{i}{4\pi\beta_1''} \int_{\Omega} [u\nabla^2 w - w\nabla^2 u] dx dy.$$

Pour évaluer l'intégrale au membre de droite, comme précédemment, on adopte une approche en perturbation, en considérant que la taille caractéristique h_m des motifs de rugosité est petite devant la longueur d'onde du rayonnement. On note alors qu'à l'ordre 0, c'est à dire en l'absence de motifs de rugosité, u est donné par

$$u(x, y) = e^{i(\alpha x - \beta_2 y)} \quad (3.29)$$

Le champ w est quand à lui décrit par

$$w(x, y) = \tilde{A}e^{-i(\alpha'' x + \beta_1'' y)} + \tilde{B}e^{-i(\alpha'' x - \beta_1'' y)}. \quad (3.30)$$

On en déduit, au 1er ordre en h , la relation :

$$\tilde{A}B(\alpha'') - A\tilde{B}\delta(\alpha'' - \alpha) = -\frac{i}{4\pi\beta_1''}(k_2^2 - k_1^2)\hat{h}(\alpha - \alpha''). \quad (3.31)$$

soit encore :

$$B(\alpha'') = A\frac{\tilde{B}}{\tilde{A}}\delta(\alpha'' - \alpha) - \frac{i}{4\pi\beta_1''\tilde{A}}(k_2^2 - k_1^2)\hat{h}(\alpha - \alpha''). \quad (3.32)$$

A nouveau, séparons les cas $\alpha'' = \alpha$ et $\alpha'' \neq \alpha$. Lorsque $\alpha'' \neq \alpha$, on trouve tout simplement la relation :

$$B(\alpha'') = C(\alpha''), \quad (3.33)$$

qui satisfait bien la condition de continuité du champ électrique à travers l'interface. Lorsque $\alpha'' = \alpha$, on trouve, au premier ordre :

$$B(\alpha) = \tilde{B}\frac{A}{\tilde{A}} - \frac{i}{4\pi\beta_1''\tilde{A}}(k_2^2 - k_1^2)\hat{h}(0). \quad (3.34)$$

Les champs considérés correspondent à des ondes transverses électriques, et il est donc possible de relier les amplitudes du champ w aux coefficients de Fresnel complexes comme suit :

$$\tilde{A} = \frac{\beta_2'' + \beta_1''}{2\beta_1''}$$

Par conséquent, on en déduit que, pour $\alpha'' = \alpha$, et donc a fortiori $\beta_1 = \beta_1''$ et $\beta_2 = \beta_2''$,

$$A = \frac{\beta_2 + \beta_1}{2\beta_1} \left[1 + \frac{i}{2\pi}(\beta_2 - \beta_1)\hat{h}(0) \right]. \quad (3.35)$$

Le coefficient de transmission est donc donné, au premier ordre en h , par :

$$t_{1,2} = \frac{2\beta_1}{\beta_1 + \beta_2} \left(1 - \frac{i}{2\pi}(\beta_2 - \beta_1)\bar{h} \right). \quad (3.36)$$

De même, la condition de continuité du champ électrique v au niveau de l'interface s'écrit :

$$\tilde{A} + \tilde{B} = 1.$$

Par conséquent, à l'ordre 1 en h , on peut montrer que le coefficient de réflexion est donné par :

$$r_{1,2} = \frac{\beta_1 - \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} \left(1 - \frac{i}{\pi}\beta_2\bar{h} \right). \quad (3.37)$$

Dans ces deux expressions, \bar{h} n'est autre que la taille verticale moyenne des motifs de rugosité :

$$\bar{h} = \hat{h}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(x)dx.$$

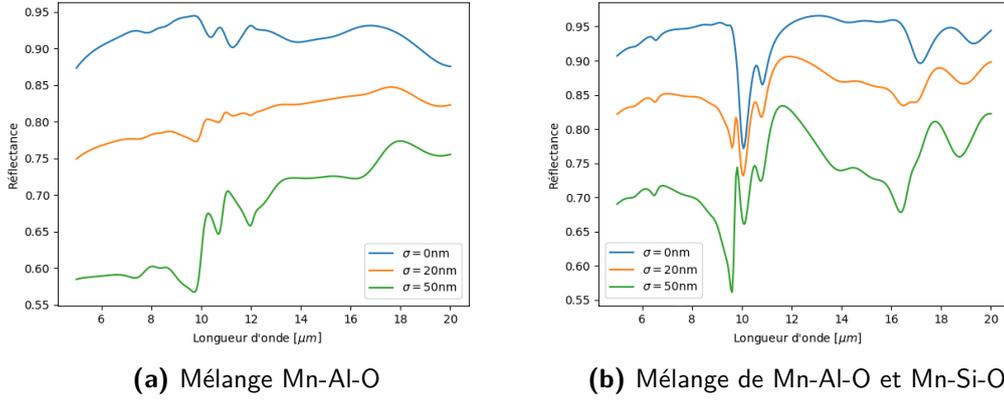


Figure 3.3: Influence de la rugosité sur la réflectance d'une couche mince d'oxyde. L'épaisseur des couches considérées est de 150 nanomètres. Les amplitudes de rugosité considérées sont $\sigma = 0$, $\sigma = 20\text{nm}$ et $\sigma = 50\text{nm}$.

On en déduit de manière immédiate l'expression suivante pour la réflectance, toujours au premier ordre par rapport à la variable h :

$$R_{1,2}(h) = R_{1,2} \left(1 + \frac{2}{\pi} \text{Im}(\beta_2) \bar{h} \right). \quad (3.38)$$

Dans un milieu absorbant, la partie imaginaire de β_2 est négative : la rugosité tend donc à atténuer la réflectance de l'interface.

A ce stade, seul le cas de la polarisation transverse électrique a été détaillé. On peut montrer, en utilisant la même approche et au prix de calculs assez fastidieux, que les facteurs de correction obtenus se généralisent au cas de la polarisation transverse magnétique.

La figure 3.3 présente les résultats du modèle de rugosité pour deux couches correspondant à des mélanges distincts d'oxydes, respectivement Mn-Al-O et Mn-Al-O et Mn-Si-O. L'épaisseur des couches d'oxydes est de 150 nanomètres, et les résultats sont présentés pour des amplitudes de rugosités de l'ordre de 20 et 50 nanomètres. On constate bien que la présence de motifs de rugosité aux échelles considérées tend à réduire la réflectance de la surface.

3.6 Lien avec les formules de Vidal-Vincent et Névo-Croce

L'approche décrite dans la section précédente est très similaire au calcul permettant de déduire les formules dérivées par Vidal et Vincent [Vidal and Vincent, 1984] pour les coefficients de Fresnel en présence d'une interface rugueuse. L'approche est même identique jusqu'à l'équation (3.24). En reprenant cette équation, et en fixant $\alpha = \alpha''$,

on arrive ainsi à l'expression :

$$A - \tilde{A} = \frac{\beta_1 + \beta_2}{4\pi\beta_1} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[e^{i(\beta_1'' - \beta_2)h(x)} - 1 \right] dx. \quad (3.39)$$

La seule question qui reste en suspend est celle du calcul de l'intégrale au membre de droite. Pour le calcul, Vidal et Vincent font l'hypothèse que l'altitude h peut être modélisée par une densité de probabilité gaussienne de moyenne nulle et d'écart-type σ :

$$p(h) := \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{h^2}{2\sigma^2}\right). \quad (3.40)$$

L'intégrale du membre de droite de l'équation (3.39) peut donc être estimée par une méthode de Monte-Carlo :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left[e^{i(\beta_1'' - \beta_2)h(x)} - 1 \right] \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} \left[e^{i(\beta_1'' - \beta_2)h} - 1 \right] p(h) dh. \quad (3.41)$$

Dans cette équation, il est relativement aisé d'obtenir une expression analytique du membre de droite, pour trouver :

$$A = \tilde{A} \exp\left(-\frac{\sigma^2(\beta_1 - \beta_2)^2}{2}\right). \quad (3.42)$$

On en déduit l'expression suivante pour le coefficient de transmission de Fresnel en présence de rugosité :

$$t_{1,2}(\sigma) = t_{1,2} \exp\left(\frac{\sigma^2(\beta_1 - \beta_2)^2}{2}\right), \quad (3.43)$$

où $t_{1,2}$ est le coefficient de Fresnel entre les deux milieux dans le cas d'une interface parfaite. De la même manière, on peut montrer qu'on obtient l'expression suivante pour le coefficient de réflexion de Fresnel :

$$r_{1,2}(\sigma) = r_{1,2} \exp\left(\frac{\sigma^2(\beta_1 + \beta_2)^2}{2}\right). \quad (3.44)$$

Les expressions obtenues sont valables pour les polarisations transverses électrique et magnétique [Vidal and Vincent, 1984].

Nous pouvons enfin conclure cette section en mentionnant l'approche originale de Névo-Croce [Névo and Croce, 1980], qui permet d'obtenir les formules alternatives suivantes pour les coefficients de Fresnel en présence de rugosité :

$$t_{1,2}(\sigma) = t_{1,2} \exp\left(-2\beta_1\beta_2\sigma^2\right), \quad (3.45)$$

où $t_{1,2}$ est le coefficient de Fresnel entre les deux milieux dans le cas d'une interface

parfaite. De la même manière, on peut montrer qu'on obtient l'expression suivante pour le coefficient de réflexion de Fresnel :

$$r_{1,2}(\sigma) = r_{1,2} \exp\left(-2\beta_1\beta_2\sigma^2\right). \quad (3.46)$$

Les différents facteurs de correction se généralisent au cas des ondes transverses magnétiques, au prix de calculs relativement fastidieux [Croce and Nevot, 1974; Croce and Névot, 1976; Nevot and Croce, 1980]. Nous renvoyons aux articles originaux de Névot-Croce pour une démonstration des formules, via une approche très semblable à celle qui est adoptée dans le présent document et qui s'appuie notamment sur le lemme de réciprocité. La différence majeure avec l'approche de Vidal et Vincent tient au choix des expressions au premier ordre des champs à proximité immédiate de l'interface. Notons cependant qu'il existe une différence assez significative entre les expressions des facteurs de correction dérivés par Névot et Croce [Nevot and Croce, 1980] d'une part et Vidal et Vincent [Vidal and Vincent, 1984] d'autre part.

3.7 Conclusion et perspectives

Nous avons présenté dans ce document un modèle, basé sur les approches de Névot-Croce [Croce and Nevot, 1974; Croce and Névot, 1976; Nevot and Croce, 1980] et de Vincent-Vidal [Vidal and Vincent, 1984], qui permet de calculer un facteur correctif afin de prendre en compte l'influence de la rugosité de surface présente sur des couches minces d'oxydes. Les simulations numériques effectuées avec le modèle tendent à montrer que la rugosité de surface impacte de façon significative la réflectance observée. Le modèle développé permet de prendre en compte des motifs de rugosité dont la taille reste petite devant la longueur d'onde du rayonnement considéré. Une perspective naturelle pour améliorer le modèle de rugosité considéré pourrait donc d'intégrer un modèle de BRDF qui puisse permettre de prendre en compte des échelles de rugosité plus importantes. De tels modèles existent dans la littérature scientifique : les modèles de Cook-Torrance [Cook and Torrance, 1981; Torrance and Sparrow, 1967] et d'Oren-Nayar [Oren and Nayar, 1994] pourraient par exemple permettre de décrire l'influence de la rugosité à ces échelles.

Deuxième partie

Séparation de sources hyperspectrales : Simulations, mesures et inversion par regression parcimonieuse

Chapitre 4

Inversion parcimonieuse des spectres de réflectance

Nous présentons dans ce chapitre l'approche développée au cours de la thèse afin de caractériser la présence de couches d'oxydes sur le substrat. Dans tout ce qui suit, nous faisons l'hypothèse que les spectres observés correspondent à la combinaison linéaire de spectres élémentaires $S_i(h_i, \sigma_i; \lambda)$ générés par une couche d'épaisseur h_i de l'oxyde i et présentant une amplitude de rugosité σ_i :

$$S(\lambda) = \sum_{i=1}^n \beta_i S_i(h_i, \sigma_i; \lambda). \quad (4.1)$$

Dans cette équation, le paramètre λ correspond à la longueur d'onde, et les coefficients $\{\beta_i, i = 1, \dots, n\}$ peuvent s'interpréter comme les abondances ou les fractions surfaciques des différents oxydes.

Nous avons vu précédemment qu'un spectre élémentaire S_i pouvait être approché avec une bonne précision en linéarisant le modèle des matrices autour d'une épaisseur h_r dite de référence, suffisamment proches de h , et d'une amplitude de rugosité σ_r de référence :

$$S_i(h, \sigma; \lambda) = S_i(h_r, \sigma_r; \lambda) + (h - h_r) \frac{\partial S_i}{\partial h}(h_r, \sigma_r, \lambda) + o(|h - h_r|). \quad (4.2)$$

Une manière d'aborder le problème de la détermination de la présence d'un oxyde, et de son épaisseur le cas échéant, est donc de pré-calculer, pour chaque oxyde, les spectres correspondant à différentes épaisseurs de référence et de regrouper les p spectres pré-calculés dans un dictionnaire D , c'est à dire dans une matrice de taille $l \times p$ dont

les p colonnes correspondent aux spectres sélectionnés, l désignant ici le nombre de longueurs d'onde considérées pour les spectres. Le problème de la détermination des spectres élémentaires se reformule alors comme la recherche d'une combinaison linéaire impliquant un *petit* nombre de spectres élémentaires du dictionnaire D qui permette de reconstruire le spectre observé $S(\lambda)$ avec une *bonne* précision. Cette approche, classique en séparation de sources hyperspectrales, est connue sous le nom de régression parcimonieuse [Bioucas-Dias and Figueiredo, 2010; Iordache et al., 2011; Parente and Iordache, 2021]

Sur le plan mathématique, une première manière d'exprimer le problème consiste à étudier le problème d'optimisation suivant :

$$\hat{\beta} = \arg \min_{\beta \in \mathbb{R}^p} \|S - D\beta\|^2 + \gamma \|\beta\|_0, \text{ sous la contrainte } \beta \succeq 0. \quad (4.3)$$

Dans la formulation (4.3), le vecteur β correspond aux coefficients d'un vecteur sélectionnant les éléments du dictionnaire D utilisés pour la reconstruction du spectre observé S . La quantité $\|\beta\|_0$ correspond quant à elle au nombre de composantes non nulles du vecteur β :

$$\|\beta\|_0 = \#\{i \in \{1, \dots, p\}, \beta_i \neq 0\}. \quad (4.4)$$

Par abus de langage, on se réfère généralement à cette quantité sous le nom de norme ℓ_0 , même si ce n'est pas une norme à strictement parler. En effet, si la quantité $\|\cdot\|_0$ est bien définie positive et vérifie l'inégalité triangulaire, elle ne satisfait pas à la condition d'homogénéité :

$$\forall x \in \mathbb{R}^p, \forall \lambda \in \mathbb{R}, \|\lambda x\|_0 = \|x\|_0 \neq |\lambda| \|\lambda x\|_0.$$

La formulation (4.3) peut s'interpréter comme la recherche d'un compromis entre un vecteur de coefficients β qui permette d'une part de reconstruire convenablement le signal, ce via la minimisation du terme $\|S - D\beta\|^2$, et qui soit d'autre part parcimonieux, ce via la minimisation du terme $\|\beta\|_0$. Le paramètre positif γ permet de pondérer l'influence de la parcimonie et la qualité de la reconstruction : une valeur élevée de γ permet ainsi de favoriser des solutions parcimonieuses au détriment de la qualité de la reconstruction.

Un problème majeur lié à la formulation (4.3) est que le problème d'optimisation considéré est très difficile à résoudre en pratique. En particulier, une résolution exacte oblige à considérer toutes les combinaisons de paramètres possibles, ce qui implique une complexité combinatoire. Différents algorithmes ont cependant été développés dans la littérature afin d'obtenir des solutions approchées du problème, comme l'*orthogonal matching pursuit* (OMP) [Mallat and Zhang, 1993]. D'autres approches s'appuient sur des méthodes d'optimisation mixtes en nombres entiers et réels pour aborder le pro-

blème [Bourguignon et al., 2015] (*mixed-integer programming* en anglais).

Une alternative à la formulation (4.3) est de considérer une pénalisation par la norme ℓ_1 au lieu de la norme ℓ_0 dans le problème d'optimisation [Chen and Donoho, 1994]. La pénalisation par la norme ℓ_1 conduit en effet à l'obtention de solutions parcimonieuses. La nouvelle formulation du problème prend donc la forme

$$\hat{\beta} = \arg \min_{\beta \in \mathbb{R}^p} \|S - D\beta\|^2 + \gamma \|\beta\|_1, \text{ sous la contrainte } \beta \succeq 0, \quad (4.5)$$

où la norme ℓ_1 du vecteur β est donnée par :

$$\|\beta\| = \sum_{i=1}^p |\beta_i|. \quad (4.6)$$

L'avantage de cette seconde formulation, connue sous le nom de *Least Absolute Shrinkage and Selection Operator* (LASSO [Tibshirani, 1996]) est que le problème considéré est convexe et qu'il existe donc une grande variété d'algorithmes de résolution [Boyd et al., 2004; Bubeck et al., 2015; Efron et al., 2004]. A première vue, le fait que l'utilisation d'une pénalisation par la norme ℓ_1 implique l'obtention d'une solution parcimonieuse n'a rien d'évident. Nous revenons sur ce point dans la section 4.2 de ce chapitre.

Plan du chapitre Nous commençons par rappeler, très brièvement, un certain nombre de définitions mathématiques qui seront utilisées de manière extensive dans la suite du document. Nous discutons ensuite dans la section 4.2 des propriétés de parcimonie de la norme ℓ_1 . Dans la section 4.3, nous décrivons différents algorithmes de résolution permettant de résoudre le problème du Lasso. Nous présentons enfin l'application de la méthode au problème de la détermination des oxydes.

4.1 Définitions préliminaires

Nous rappelons dans cette section un certain nombre de définitions, qui seront utilisées de manière extensive dans le reste du chapitre.

Définition 4.1 (Fonction convexe). Une fonction $f : \mathbb{R}^D \mapsto \mathbb{R}$ est dite convexe si pour tout couple de vecteurs x, y dans \mathbb{R}^D et pour tout scalaire $\lambda \in [0, 1]$, l'inégalité :

$$f(\lambda x + (1 - \lambda)y) \leq \lambda f(x) + (1 - \lambda)f(y) \quad (4.7)$$

est vérifiée. Lorsque l'inégalité est stricte pour tout $\lambda \in]0, 1[$, on dit que f est *strictement* convexe.

Dans la suite de ce chapitre, on utilisera souvent le résultat qui suit, qui se démontre aisément en repartant de la définition 4.1 :

Proposition 1 (Somme de fonction convexes). Soient $f, g : \mathbb{R}^D \mapsto \mathbb{R}$ deux fonctions convexes (resp. strictement convexes). Alors, la fonction $f + g$ est également convexe (resp. strictement convexe).

Une notion importante que nous aurons à manipuler est celle de sous-différentiel d'une fonction.

Définition 4.2 (Sous-différentiel d'une fonction). Soit f une fonction convexe de \mathbb{R}^D à valeurs dans \mathbb{R} . Alors, le sous-différentiel $\partial f(x)$ de f en un point x est l'ensemble :

$$\partial f(x) := \{g \in \mathbb{R}^D, \forall y \in \mathbb{R}, f(y) \geq f(x) + g^T(y - x)\}. \quad (4.8)$$

En particulier, si f est différentiable en x , alors le sous-différentiel $\partial f(x)$ est réduit au singleton $\{\nabla f(x)\}$.

On remarque que si $0 \in \partial f(x)$, alors x est nécessairement un minimum de f . Réciproquement, si x est un minimum de f , $0 \in \partial f(x)$.

4.2 Parcimonie et norme ℓ_1

Dans cette section, nous revenons sur la question de la parcimonie liée à l'utilisation de la norme ℓ_1 . Nous présentons en particulier deux éléments d'explications établissant un lien entre parcimonie et pénalisation ℓ_1 .

Géométrie de la boule unité de ℓ_1 La Fig. 4.1 présente une vue géométrique de la question de la régularisation ℓ_1 dans le plan \mathbb{R}^2 . L'ensemble \mathcal{H} représenté sur la figure correspond à l'ensemble des vecteurs x du plan solution de l'équation $Ax - b = 0$ pour une matrice 2×2 donnée et un vecteur b dans \mathbb{R}^2 :

$$\mathcal{H} = \{w \in \mathbb{R}^2, Ax - b = 0\}. \quad (4.9)$$

Supposons qu'on souhaite sélectionner parmi ces vecteurs celui dont la norme ℓ_1 (resp. ℓ_2) est minimale. Pour ce faire, on fait croître la boule unité associée à partir de l'origine, jusqu'à ce qu'elle intersecte l'ensemble \mathcal{H}_0 . Dans le cas de la norme ℓ_1 , on voit que l'intersection se produit généralement sur un des axes de coordonnées, de sorte que le vecteur w sélectionné contient une composante égale à 0. À l'inverse, la norme ℓ_2 est parfaitement isotrope et ne favorise donc pas la sélection d'un axe de coordonnées par rapport à un autre.

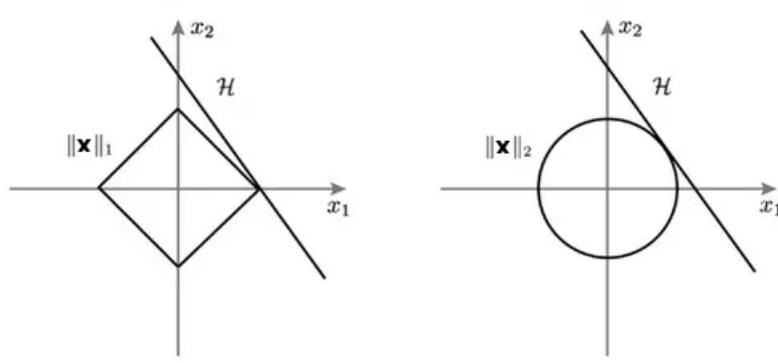


Figure 4.1: Boules unités associées aux normes ℓ_1 et ℓ_2

LASSO en dimension $D = 1$ Un autre exemple permettant d'illustrer les propriétés de parcimonie de la norme ℓ_1 est donné par le problème qui suit. Soit $y \in \mathbb{R}$ une valeur fixée et $\gamma \in \mathbb{R}_+$. Nous nous intéressons dans ce paragraphe au problème d'optimisation

$$\hat{\beta} = \arg \min_{\beta \in \mathbb{R}} J(\beta) = \frac{1}{2}(y - \beta)^2 + \gamma|\beta|. \quad (4.10)$$

Le problème (4.10) est un problème convexe, mais la fonction objectif $J(\beta)$ n'est pas dérivable en 0. Le sous-différentiel ∂J de J est donné par :

$$\partial J(\beta) = \begin{cases} -(y - \beta) + \gamma & \text{si } \beta > 0 \\ -y + [-\gamma, \gamma] & \text{si } \beta = 0 \\ -(y - \beta) - \gamma & \text{si } \beta < 0 \end{cases} \quad (4.11)$$

Le minimum de J s'obtient lorsque $0 \in \partial J(\beta)$. Plusieurs cas sont à distinguer selon la valeur de y :

1. Si $y > \gamma$, alors le minimum est obtenu lorsque $(\beta - y) + \gamma = 0$, c'est à dire pour $\beta = y - \gamma > 0$.
2. Si $y < \gamma$, alors le minimum est obtenu lorsque $(\beta - y) - \gamma = 0$, c'est à dire pour $\beta = y + \gamma < 0$.
3. Enfin, si $y \in [-\gamma, \gamma]$, alors le minimum est obtenu lorsque $\beta = 0$.

On en déduit l'expression générale :

$$\hat{\beta} = \max(y - \gamma, 0) - \max(-y - \gamma, 0). \quad (4.12)$$

La solution $\hat{\beta}$ est tracée sur la figure 4.2. On note que dès lors que $|y| \leq \gamma$, la solution optimale est fixée à 0 : cet exemple particulier illustre bien la propriété de la pénalisation ℓ_1 de favoriser des solutions parcimonieuses.

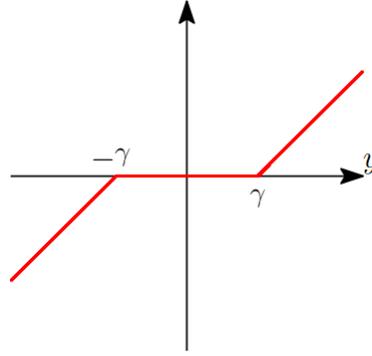


Figure 4.2: Solution $\hat{\beta}$ du problème (4.10) en fonction de y .

4.3 Algorithmes

Nous présentons dans cette section un algorithme permettant de résoudre (4.5). Cet algorithme peut s'interpréter comme une généralisation de l'algorithme de descente de gradient, dont nous commençons par rappeler le principe.

4.3.1 Descente de gradient

Considérons dans un premier temps le problème suivant :

$$\min_{\theta \in \mathbb{R}^D} J(\theta), \quad (4.13)$$

où J est une fonction *convexe* et *différentiable* en tout point de \mathbb{R}^D .

Les algorithmes de descente résolvent (4.13) en proposant une séquence $\{\theta_i, i = 1, \dots, n\}$ de paramètres tels que la séquence $\{J(\theta_i), i = 1, \dots, n\}$ soit décroissante. L'algorithme de descente du gradient s'appuie sur le gradient $\nabla J(\theta)$ de la fonction objectif J au point courant $\theta \in \mathbb{R}^D$ afin de proposer les éléments de la séquence. Lorsque la norme de $\Delta\theta \in \mathbb{R}^D$ est suffisamment petite, on a

$$J(\theta + \Delta\theta) \simeq J(\theta) + \Delta\theta^T \nabla J(\theta). \quad (4.14)$$

Par conséquent, en posant $\Delta\theta = -s\nabla J(\theta)$ avec $s > 0$, dès lors que s est suffisamment petit, on trouve :

$$J(\theta + \Delta\theta) \simeq J(\theta) - s\|\nabla J(\theta)\|^2 \leq J(\theta). \quad (4.15)$$

Le principe de l'algorithme de descente de gradient est de partir d'un vecteur de paramètre initial $\theta_0 \in \mathbb{R}^D$ quelconque, puis, à chaque itération, de se déplacer dans l'espace des paramètres dans la direction inverse de celle du gradient :

$$\theta_{n+1} := \theta_n - s_n \nabla J(\theta_n). \quad (4.16)$$

D'après l'équation (4.15), pour peu que s_n soit adéquatement choisi, on obtient une séquence de valeurs décroissante pour les valeurs de la fonction objectif.

En pratique, afin de déterminer s , on applique à chaque itération n de l'algorithme de descente de gradient une procédure appelée *backtracking line search* (BLS). Partant d'une valeur $s_n^{(0)}$ du paramètre s , on évalue la quantité $J(\theta_n) - s\nabla J(\theta_n)$. Tant que cette quantité est inférieure à $J(\theta_n) - \alpha s \|\nabla J(\theta)\|^2$ pour une valeur de α prise arbitrairement dans $[0, 1/2]$, on réduit la valeur de s en la multipliant par un scalaire $\beta \in]0, 1[$. Comme J est une fonction convexe, la BLS converge nécessairement après un nombre fini d'itérations.

Algorithme 1 Backtracking line search

Etant donné une direction de descente $\Delta\theta$ et deux scalaires $\alpha \in [0, 1/2]$ et $\beta \in]0, 1[$
 $s := 1$

Tant que $J(\theta + s\Delta\theta) > J(\theta) + \alpha s \nabla J(x)^T \Delta\theta$, $s \leftarrow \beta s$

L'algorithme de descente de gradient est utilisé dans un grand nombre d'applications en apprentissage statistique. Néanmoins, il nécessite que la fonction objectif que l'on cherche à minimiser soit différentiable, ce qui n'est pas le cas pour le problème (4.5) qui nous intéresse ici. Dans la section qui suit, nous présentons un algorithme dont le principe se rapproche de celui de la descente de gradient, mais qui présente l'avantage de s'appliquer aux fonctions non différentiables.

Algorithme 2 Descente de gradient

Etant donné un point $\theta \in \mathbb{R}^D$ et une fonction J convexe

Répéter

1. *Sélection d'une direction de descente* $\Delta\theta = -\nabla J(\theta)$
2. *Recherche linéaire* Choisir un pas s par backtracking line search
3. *Mise à jour* $\theta \leftarrow \theta + s\Delta\theta$

Jusqu'à ce qu'un critère d'arrêt soit satisfait.

4.3.2 Opérateur proximal

Soit g une fonction convexe, non nécessairement différentiable sur \mathbb{R}^D , et $\gamma > 0$. On définit l'opérateur proximal $\text{prox}_{\gamma g}$ associé à g [Parikh and Boyd, 2014] comme étant la fonction définie pour tout $v \in \mathbb{R}^D$ par

$$\text{prox}_{\gamma g}(v) = \inf_{x \in \mathbb{R}^D} \left(g(x) + \frac{1}{2\gamma} \|x - v\|_2^2 \right). \quad (4.17)$$

L'opérateur proximal associé à la norme ℓ_1 est ainsi :

$$\text{prox}_{\gamma\|\cdot\|_1}(v) = \inf_{x \in \mathbb{R}^D} \left(\|x\|_1 + \frac{1}{2\gamma} \|x - v\|_2^2 \right). \quad (4.18)$$

Pour la norme ℓ_1 , l'opérateur proximal prend une forme très simple. Le sous-différentiel de la quantité

$$J(x) = \|x\|_1 + \frac{1}{2\gamma} \|x - v\|_2^2$$

est en effet donné pour tout $x \in \mathbb{R}^D$ par :

$$\partial J(x)_i = \begin{cases} \text{sign}(x_i) + \frac{1}{\gamma}(x_i - v_i) & \text{si } x_i \neq 0, \\ [-1, 1] - \frac{v_i}{\gamma} & \text{si } x_i = 0 \end{cases} \quad (4.19)$$

On atteint le minimum de $J(x)$ lorsque $0 \in \partial J(x)$. On en déduit après un rapide calcul que :

$$\text{prox}_{\gamma g}(v)_i = \begin{cases} 0 & \text{si } |v_i| \leq \gamma, \\ v_i - \gamma & \text{sinon.} \end{cases} \quad (4.20)$$

Cette expression peut s'écrire sous la forme condensée :

$$\text{prox}_{\gamma g}(v)_i = \max(v - \gamma, 0) - \min(-v - \gamma, 0). \quad (4.21)$$

L'opérateur proximal associé à la norme ℓ_1 est donc un opérateur de seuillage, désigné sous le nom de *soft-thresholding operator* dans la littérature.

4.3.3 Descente de gradient proximale

Dans cette section, nous nous intéressons au problème de la minimisation de la somme de deux fonctions f et g de \mathbb{R}^D , que nous supposons convexes. Nous faisons de plus l'hypothèse que f est différentiable en tout point et que le gradient ∇f est une fonction L -Lipschitzienne. Ces conditions s'appliquent en particulier à la fonctionnelle qui apparaît dans le problème (4.5). Plus précisément, dans (4.5), on a :

$$f(x) = \|Ax - b\|_2^2, \quad g(x) = \gamma \|x\|_1. \quad (4.22)$$

On note en particulier que le gradient de f est donné par :

$$\nabla f(x) = A^T(Ax - b).$$

∇f est donc bien une fonction L -Lipschitzienne, L désignant ici la plus grande valeur propre de la matrice $A^T A$ en valeur absolue.

Nous présentons dans cette section un algorithme appelé *descente de gradient proximal*, dérivé de la descente de gradient et faisant appel à la notion d'opérateur proximal introduite dans la section précédente, qui permet de résoudre le problème (4.5) considéré. Nous nous inspirons dans la suite de l'interprétation donnée par Beck et Teboulle de cet algorithme comme un algorithme de maximisation-minimisation [Bach et al., 2012; Beck and Teboulle, 2009; Parikh and Boyd, 2014].

Commençons par introduire les fonctions

$$f_\gamma(x, y) = f(y) + \nabla f(y)^T(x - y) + \frac{1}{2\gamma} \|x - y\|_2^2, \quad (4.23)$$

où $\gamma < 1/L$, et

$$q_\gamma(x, y) = f_\gamma(x, y) + g(x). \quad (4.24)$$

On peut alors facilement montrer les points suivants :

1. Pour tout $x \in \mathbb{R}^D$, $f_\gamma(x, y) \geq f(x)$: la fonction $f_\gamma(\cdot, y)$ est une borne supérieure de f .
2. $f_\gamma(\cdot, y)$ est une fonction convexe, et
3. $f_\gamma(y, y) = f(y)$.

Il découle des trois points précédents que si on pose

$$x_{k+1} = \arg \min_{x \in \mathbb{R}^D} q_\gamma(x, x_k), \quad (4.25)$$

alors $f(x_{k+1}) + g(x_{k+1}) \leq f(x_k) + g(x_k)$: la suite des itérés x_k est donc décroissante et converge vers un minimum de la fonction objectif $f + g$.

Par ailleurs, un rapide calcul permet de montrer que

$$\begin{aligned} \min_{x \in \mathbb{R}^D} q_\gamma(x, x_k) &= \min_{x \in \mathbb{R}^D} \left(f(x_k) + \nabla f(x_k)^T(x - x_k) + \frac{1}{2\gamma} \|x - x_k\|_2^2 + g(x) \right) \\ &= \min_{x \in \mathbb{R}^D} \left(g(x) + \frac{1}{2\gamma} \|x - (x_k - \gamma \nabla f(x_k))\|_2^2 \right). \end{aligned}$$

On reconnaît au membre de droite l'opérateur proximal $\text{prox}_{\gamma g}$, évalué au point $x_k - \gamma \nabla f(x_k)$. L'algorithme de *descente de gradient proximale* consiste donc à appliquer de manière itérative une descente de gradient suivi de l'opérateur proximal associé à g à un paramètre initial choisi dans \mathbb{R}^D . Les différentes étapes d'une itération de l'algorithme sont rappelées dans l'algorithme 3 ci-après.

Algorithme 3 Descente de gradient proximale avec backtracking line search

Étant donné un point $\theta_k \in \mathbb{R}^D$, $\gamma_k > 0$ et un paramètre $\beta \in]0, 1[$. Poser $\gamma := \gamma_k$.

Répéter

1. $z := \text{prox}_{\gamma g}(\theta_k - \gamma \nabla f(\theta_k))$
2. Stopper si $f(z) \leq f_\gamma(z, x_k)$
3. $\gamma \leftarrow \beta \gamma$

Retourner $\gamma_k = \gamma, x_{k+1} = z$

Dans le cas du LASSO (4.5), on vérifie que

$$f(x) = \|Ax - b\|_2^2, \quad g(x) = \gamma \|x\|_1. \quad (4.26)$$

Par conséquent, à une itération k donnée, on vérifie que :

$$\nabla f(x_k) = A^T(Ax_k - b), \quad (4.27)$$

de sorte que

$$x_{k+1} = (I - A^T A)x_k - A^T b. \quad (4.28)$$

De plus, l'opérateur proximal associé à g n'est autre que le soft-thresholding opérateur donné par (4.21). L'algorithme de descente de gradient proximal associé au problème du LASSO est connu dans la littérature sous le nom d'*Iterative Shrinkage-Thresholding Algorithm* (ISTA).

4.4 Caractérisation de la présence d'oxydes par régression parcimonieuse

Nous présentons plus en détail dans cette section la méthodologie employée dans ce travail de thèse afin de caractériser et de quantifier la présence d'oxydes à la surface d'un substrat d'acier. Le problème que nous examinons peut se résumer ainsi : étant donnée une observation hyperspectrale, est-il possible d'identifier la composition chimique et l'épaisseur des couches d'oxydes qui ont conduit à cette observation ? Dans ce qui suit, nous faisons l'hypothèse que les spectres de réflectance mesurés résultent d'une combinaison linéaire d'un petit nombre de spectres élémentaires S_i correspondant à une couche d'épaisseur h_i et d'amplitude de rugosité σ_i d'un mélange i de k plusieurs oxydes avec des fractions volumiques respectives $v_i := v_i^{(1)}, \dots, v_i^{(k)}$:

$$S(\lambda) = \sum_{i=1}^n \beta_i S_i(h_i, \sigma_i, v_i; \lambda). \quad (4.29)$$

En comparaison de l'équation 4.1, nous considérons donc la possibilité que des oxydes soient présents sous la forme d'un mélange de k oxydes élémentaires dont les fractions volumiques sont données par le vecteur $v_i \in \mathbb{R}^k$.

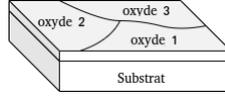


Figure 4.3: Vue schématique d'un mélange de couches d'oxydes sur un substrat d'acier

Dans l'expression (4.29), λ correspond à la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique. Les coefficients $\{\beta_i, i = 1, \dots, n\}$ sont les abondances des différents mélanges d'oxydes et peuvent être considérés comme des fractions de surface équivalentes pour les couches oxydées. Ce modèle peut être interprété comme une approximation des interactions optiques se produisant pour la géométrie décrite dans la Fig. 4.3, où des couches distinctes d'oxyde sont présentes dans la région d'observation.

Une approche possible pour caractériser la présence d'une couche d'oxyde consiste à calculer, pour chaque mélange d'oxydes pouvant potentiellement être présent en surface, les spectres de réflectance correspondant à différentes épaisseurs de référence et différentes fractions volumiques pour les oxydes élémentaires présents dans la couche. Les spectres pré-calculés peuvent ensuite être stockés dans un dictionnaire D , qui prend la forme d'une matrice de taille $l \times p$. Les colonnes de D concatènent les spectres calculés, l indiquant ici le nombre de longueurs d'onde considérées dans le spectre de réflectance. Le problème de la détermination des spectres de réflectance élémentaires peut ensuite être reformulé comme la recherche d'une combinaison linéaire impliquant un petit nombre de spectres élémentaires du dictionnaire D qui permette de reconstruire le spectre observé $S(\lambda)$ avec une bonne précision.

Soit S une observation expérimentale de la réflectance. Notre objectif est de trouver un vecteur parcimonieux β tel que $S = D\beta$ afin de représenter S comme une combinaison linéaire d'un petit nombre de spectres d'oxyde pré-calculés tirés du dictionnaire. D'un point de vue mathématique, cela peut être formulé sous la forme du problème d'optimisation 4.3. La formulation (4.3) peut être vue comme la recherche d'un compromis entre un vecteur de coefficients β qui reconstruit correctement la réflectance S grâce à la minimisation du terme $\|S - D\beta\|_2$, tout en restant parcimonieux du fait de la minimisation du terme $\|\beta\|_0$. Le paramètre positif γ établit un compromis entre la parcimonie de β et la précision $\|S - D\beta\|_2^2$ de la reconstruction : une valeur élevée de γ conduit notamment à des solutions parcimonieuses au détriment de la précision de la reconstruction. En pratique, le problème (4.3) est difficile à résoudre en raison de sa non-convexité. Pour obtenir une solution exacte, il est nécessaire de considérer toutes les combinaisons possibles de paramètres, ce qui conduit à une complexité combinatoire. Différents algorithmes sont néanmoins disponibles dans la littérature pour obtenir des solutions approximatives au problème, y compris le *orthogonal matching*

pursuit (OMP) [Mallat and Zhang, 1993]. Nous discutons dans les sections suivantes de deux reformulations alternatives du problème (4.3) qui présentent l'avantage d'être traitables par calcul.

4.4.1 Approche par *path Lasso*

Une première alternative à la formulation (4.3) est de pénaliser le problème par la norme ℓ_1 au lieu de la norme l^0 , conduisant au nouveau problème d'optimisation

$$\hat{\beta} = \arg \min_{\beta \in \mathbb{R}^p} \|S - D\beta\|^2 + \gamma \|\beta\|_1 \text{ sous la contrainte } \beta \succeq 0, \quad (4.30)$$

où la norme l^1 du vecteur β est donnée par $\|\beta\|_1 = \sum_{i=1}^p |\beta_i|$.

Le principal avantage de cette deuxième formulation, connue sous le nom de *Least Absolute Shrinkage and Selection Operator* (LASSO [Tibshirani, 1996]) est que (4.5) est un problème d'optimisation convexe. Des algorithmes efficaces sont donc disponibles pour le résoudre [Boyd et al., 2004; Bubeck et al., 2015; Efron et al., 2004]. La formulation du Lasso n'est pertinente que lorsqu'elle est appliquée à des observations normalisées. Tous les spectres sont donc soustraits de leur moyenne et divisés par leur écart-type :

$$S(\lambda) \leftarrow \frac{S(\lambda) - \bar{S}}{\sigma_S}, \quad (4.31)$$

où

$$\bar{S} = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l S(\lambda_i) \quad \sigma_S^2 = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l (S(\lambda_i) - \bar{S})^2. \quad (4.32)$$

En pratique, fixer la valeur du paramètre γ qui contrôle le compromis entre la parcimonie de la solution et la précision de la reconstruction n'est pas évident. La solution la plus simple consiste à fixer la valeur de γ *a priori*. Une alternative consiste à partir d'une valeur élevée de γ et à résoudre le problème (4.5) pour les valeurs décroissantes du paramètre γ , une approche appelée *path Lasso* dans la littérature. Commencer avec une valeur élevée de γ donne une solution $\hat{\beta}(\gamma)$ très parcimonieuse. En réduisant progressivement la valeur de γ , nous obtenons des solutions moins clairsemées mais qui conduisent à une plus grande précision de reconstruction. Nous conservons la solution satisfaisant

$$\sum_{i=1}^p \hat{\beta}(\gamma)_i \simeq 1. \quad (4.33)$$

Le fait que la coordonnée i de la solution $\hat{\beta}(\gamma)$ soit non nulle indique qu'il a été nécessaire de sélectionner l'oxyde correspondant à la colonne i du dictionnaire D pour reconstruire le spectre observé. Comme le problème de la reconstruction est pénalisé par la norme ℓ_1 , seul un petit nombre de coefficients sont non nuls, et seul un petit nombre d'oxydes sont impliqués dans la reconstruction du spectre. Le critère (4.33) est relativement facile à interpréter : lorsqu'il est satisfait, la quantité $D\hat{\beta}(\gamma)$ peut être vue comme une

moyenne pondérée des différents éléments du dictionnaire.

4.4.2 Approche par *Group Lasso*

Une deuxième alternative à la formulation (4.3) consiste à s'appuyer sur l'algorithme de *Group Lasso*. L'algorithme de *Group Lasso* [Yuan and Lin, 2006] permet d'effectuer une sélection parcimonieuse de groupes de variables. Dans le problème que nous considérons, l'observation hyperspectrale dans le dictionnaire D peut naturellement être divisée en G groupes distincts $(\mathcal{G}_1, \dots, \mathcal{G}_G)$ en sélectionnant tous les spectres obtenus avec un mélange donné d'oxydes, quelle que soit l'épaisseur de la couche d'oxyde et la fraction volumique des oxydes élémentaires constituant le mélange. La formulation par *Group Lasso* du problème de détection d'oxyde revient à résoudre le problème d'optimisation suivant :

$$\hat{\beta} = \arg \min_{\beta \in \mathbb{R}^G} \|S - \sum_{g=1}^G D\beta_g\|^2 + \gamma \sum_{g=1}^G \sqrt{p_g} \|\beta_g\|_2. \quad (4.34)$$

Dans l'expression (4.34), la quantité β_g correspond à la restriction du vecteur β aux entrées du dictionnaire D qui appartiennent au g -ième groupe g -th

$$\forall g \in \llbracket 1, G \rrbracket, \quad \beta_g[i] = \begin{cases} \beta[i] & \text{si } i \in \mathcal{G}_g, \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \quad (4.35)$$

et les quantités $(p_g)_{g \in \llbracket 1, G \rrbracket}$ correspondent au cardinal de chaque groupe. On peut noter que lorsque chaque groupe ne contient qu'une seule variable, la formulation (4.34) se réduit au Lasso (4.5). Le principal intérêt de la formulation du *Group Lasso* est qu'elle permet de sélectionner de façon parcimonieuse les mélanges d'oxydes qui peuvent être présents à la surface, quelles que soient leurs épaisseurs et la contribution relative des oxydes élémentaires au mélange. L'algorithme du *Group Lasso* cherche de fait à reconstruire l'observation hyperspectrale avec un nombre limité de mélanges d'oxydes, sans imposer de parcimonie au sein d'un groupe donné, c'est à dire au sein des spectres correspondant à des mélanges d'oxydes similaires. Il est néanmoins possible d'imposer une sélection parcimonieuse des spectres au sein d'un groupe donné en considérant la formulation du *sparse group Lasso* [Simon et al., 2013], qui consiste à ajouter une pénalité ℓ_1 au vecteur β . La formulation du *sparse group Lasso* s'écrit :

$$\hat{\beta} = \arg \min_{\beta \in \mathbb{R}^G} \|S - \sum_{g=1}^G D\beta_g\|^2 + \gamma_1 \sum_{g=1}^G \sqrt{p_g} \|\beta_g\|_2 + \gamma_2 \|\beta\|_1 \quad (4.36)$$

et peut être utilisé pour effectuer l'identification des spectres. La principale différence de cet algorithme avec le *path Lasso* est qu'il impose des contraintes de parcimonie à la fois à la sélection des mélanges d'oxydes qui peuvent intervenir dans la reconstruction

des spectres de réflectance observés par la pénalisation des groupes, et à la sélection des spectres au sein d'un groupe donné par la pénalisation de la norme ℓ_1 .

4.4.3 Algorithme

La première étape de l'algorithme consiste à pré-calculer, pour chaque mélange d'oxydes apparaissant potentiellement à la surface du substrat, les spectres de réflectance correspondant à différentes épaisseurs de référence et différentes compositions chimiques, avant d'empiler tous les spectres pré-calculés dans un dictionnaire D . L'estimation et la caractérisation des oxydes présents sur le spectre de réflectance observé s'effectuent ensuite en deux étapes :

1. La première étape de l'algorithme consiste à identifier un petit nombre de couches d'oxydes dans le dictionnaire qui permettent de reconstruire l'observation spectrale. Cela peut être fait soit avec l'algorithme de *path Lasso*, soit avec l'algorithme de *group Lasso*.
2. Dans la deuxième étape de l'algorithme, nous utilisons le sous-ensemble \mathcal{S} des spectres du dictionnaire D identifiés lors de la 1ère étape du traitement pour effectuer la récupération de l'observation hyperspectrale S . Cela se fait en considérant le problème de minimisation au moindres carrés

$$\hat{\beta}(\gamma) = \arg \min_{\beta} \|S(\lambda) - D_S \beta\|_2^2 \quad \text{s.t.} \quad \beta \succeq 0, \quad \sum_{i=1}^{\text{Card}(\mathcal{S})} \beta_i = 1. \quad (4.37)$$

L'estimation de l'épaisseur réelle h de la couche d'oxyde k peut cependant être améliorée en utilisant la valeur du gradient du spectre associé à l'oxyde à l'épaisseur estimé h_i lors de la première étape. On a en effet

$$S_k(h, \sigma; \gamma) = S_k(h_k, \sigma_k; \gamma) + (h - h_k) \frac{\partial S_k}{\partial h}(h_k, \sigma_k, \gamma) + o(|h - h_k|). \quad (4.38)$$

Supposons que K oxydes distincts aient été identifiés dans la 1ère étape du traitement. Notons $\{h_k, k \in \{1, K\}\}$ et $\{\sigma_k, k \in \{1, K\}\}$ les épaisseurs de couche et les amplitudes de rugosité correspondant à ces oxydes. Alors, on peut chercher à retrouver le spectre observé sous la forme :

$$S(\gamma) = \sum_{k=1}^K \beta_k \left(S_k + (\tilde{h}_k - h_k) \frac{\partial S_k}{\partial h} \right), \quad (4.39)$$

où on a posé $S_k := S_k(h_k, \sigma_k; \gamma)$ et $\partial S_k / \partial h := \partial S_k / \partial h(h_k, \sigma_k, \gamma)$ afin d'alléger les notations, et où \tilde{h}_k est une nouvelle estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Dans cette équation, les inconnues sont les coefficients β_k , qui correspondent aux abondances respectives de chacun des spectres, ainsi que les épaisseurs \tilde{h}_k pour

chacun des oxydes. La détermination de ces coefficients peut finalement être opérée en considérant le problème de régression aux moindres carrés :

$$\hat{\alpha}, \hat{h}_k = \operatorname{argmin}_{\alpha \in \mathbb{R}^K, \tilde{h}_k \in \mathbb{R}^K} \sum_{k=1}^K \left\| \alpha_k \left(S_k + (\tilde{h}_k - h_k) \frac{\partial S_k}{\partial h} \right) - S \right\|_2^2. \quad (4.40)$$

En règle générale, rien n'empêche l'algorithme de sélectionner des colonnes de D correspondant au même mélange d'oxydes, mais pour des épaisseurs et des compositions chimiques différentes. Afin d'associer une unique estimation d'épaisseur et de composition chimique par mélange d'oxyde, on estime l'épaisseur et la composition chimique de chaque mélange d'oxydes effectivement sélectionné en calculant leur moyenne, pondérée par la valeur des coefficients de $\hat{\beta}(\gamma)$. Plus précisément, pour un mélange d'oxydes donné \mathcal{O} , désignons par $\hat{\beta}(\gamma, \mathcal{O})$ le vecteur tel que :

$$\forall i \in \{1, p\}, \hat{\beta}(\gamma, \mathcal{O})_i = \begin{cases} \hat{\beta}(\gamma)_i & \text{si la } i\text{-ème colonne contient le mélange d'oxydes } \mathcal{O} \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (4.41)$$

Soit $h \in \mathbb{R}^p$ le vecteur contenant, pour tout $n \in \llbracket 1, p \rrbracket$, l'épaisseur des épaisseurs des spectres pré-calculés du dictionnaire D . Pour un mélange donné d'oxydes \mathcal{O} , on peut estimer l'épaisseur de la couche correspondante par

$$h(\mathcal{O}) = \frac{h^T \hat{\beta}(\gamma, \mathcal{O})}{\|\hat{\beta}(\gamma, \mathcal{O})\|_1} = \frac{1}{\|\hat{\beta}(\gamma, \mathcal{O})\|_1} \sum_{i=1}^p h_i \hat{\beta}(\gamma, \mathcal{O})_i. \quad (4.42)$$

4.5 Conclusion

Nous avons introduit dans ce chapitre une nouvelle méthodologie basée sur des mesures hyperspectrales pour détecter la présence de couches superficielles d'oxydes sélectifs sur des tôles d'acier. Cette approche fonctionne en pré-calculant la réflectance optique associée à des couches d'oxydes hétérogènes avec des épaisseurs et une composition chimique distinctes, ce qui nous a permis de construire un dictionnaire de spectres de référence utilisés pour formuler le problème de séparation de sources non-linéaire correspondant comme un problème de régression parcimonieuse. Ce problème de régression parcimonieuse peut être traité par des approches distinctes, notamment les algorithmes de *Path* et de *Group Lasso*. L'algorithme de *Group Lasso* est en particulier bien adapté à la structure intrinsèque du dictionnaire, qui contient des groupes d'oxydes hétérogènes avec les mêmes composants élémentaires mais des épaisseurs, des amplitudes de rugosités et des stoechiométries distinctes.

Validation expérimentale de l'approche par régression parcimonieuse

Nous présentons dans ce chapitre les différentes expériences menées afin de valider l'approche présentée dans le chapitre précédent afin de caractériser la composition chimique de surfaces d'acier oxydées. Ces expériences sont de deux natures : une première série d'expériences numériques, menées sur des spectres de réflectance simulés directement à partir du modèle optique présenté dans la 1ère partie de la thèse, permet, d'une part, de valider la méthode d'inversion dans un cas simple où les observations sont non bruitées et où on s'affranchit des erreurs de modélisation, et d'autre part, d'identifier les principales limitations de la méthode. Dans un second temps, nous appliquons l'algorithme à des données de réflectance issues de campagnes expérimentales menées en laboratoire, ce qui permet à nouveau de valider l'algorithme et d'en souligner les limites.

5.1 Expériences numériques

Nous présentons et discutons dans cette section des expériences numériques menées pour évaluer l'algorithme proposé. Dans ces expériences, nous utilisons les propriétés optiques de $K = 5$ oxydes distincts, dont l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), le dioxyde de silicium (SiO_2), l'oxyde de manganèse (MnO) et des mélanges d'oxydes de manganèse et d'aluminium (Mn-Al-O , $\text{Mn}^*\text{-Al-O}$) avec des stoechiométries distinctes. Les permittivités des oxydes MnO , Mn-Al-O et $\text{Mn}^*\text{-Al-O}$ ont été obtenues expérimentalement en utilisant l'approche décrite dans la section du chapitre 3, tandis que les permittivités

de Al_2O_3 et SiO_2 proviennent directement de la littérature [Brun et al., 2013; Meneses et al., 2014].

A partir des propriétés optiques des oxydes, nous construisons un dictionnaire D basé sur 8 épaisseurs de référence allant de 20 à 300 nm. Pour chaque paire d'oxyde et d'épaisseur, nous calculons la réflectance correspondante pour 186 longueurs d'onde allant uniformément de 6.5 à 12.6 microns. Nous incorporons la réflectance du substrat dans le dictionnaire. La forme du dictionnaire D est donc 186×41 .

Cas d'un oxyde unique

Dans une première expérience, nous sélectionnons aléatoirement un des oxydes et une épaisseur aléatoire h comprise entre 10 nm et 350 nm selon une loi de probabilité uniforme. A l'aide du modèle optique décrit dans le chapitre 3, nous calculons la réponse optique d'une couche de l'oxyde sélectionné d'épaisseur h . Cette procédure nous permet de simuler numériquement l'obtention d'une courbe de réflectances expérimentale.

Dans un second temps, en utilisant un dictionnaire D défini précédemment, nous appliquons l'algorithme décrit dans le chapitre 4 afin d'estimer la proportion de chacun des oxydes considérés en surface et leurs épaisseurs respectives. L'algorithme produit deux vecteurs de tailles $(K + 1) \times 1$ indiquant l'abondance et l'épaisseur estimées pour le substrat et pour chaque oxyde. Ces vecteurs sont ensuite comparés aux paramètres géométriques réellement utilisés afin de simuler le spectre de réflectance.

Les résultats présentés s'appuient sur la génération de $N = 1000$ échantillons aléatoires. Sur la Fig. 5.1, nous comparons les spectres de réflectance reconstruit et simulé pour deux couches d'oxyde, composées d'une couche de MnO (93 nm) et d'une couche de Mn-Al-O (185 nm). On peut noter le bon accord entre la reconstruction et le spectre original pour les deux couches. Cette grande précision s'explique en grande partie par, d'une part, l'absence de bruit dans les spectres de réflectance simulés et, d'autre part, l'absence d'erreur de modélisation. Pour la première (resp. deuxième) couche, l'épaisseur estimée pour l'oxyde est de 93 nm (resp. 190 nm). Dans les tableaux 5.1 et 5.2, nous présentons la matrice de confusion associée à l'expérience numérique considérée pour les algorithmes de *Path Lasso* et de *Group Lasso*, respectivement. Les entrées en colonne (resp. ligne) correspondent au matériau associé à l'abondance estimée la plus élevée (resp. au matériel réel). La cellule $C_{i,j}$ indique donc le nombre de couches d'oxyde contenant le i -ème oxyde qui ont été classées comme contenant le j -ème oxyde, indépendamment de l'estimation d'épaisseur associée. Globalement, on constate que l'algorithme est capable d'identifier correctement l'oxyde principal dans 99.7% des cas pour le path lasso, et 99.2% des cas pour le group Lasso. Les erreurs correspondent

Présent \ Estimé	Estimé					
	Substrat	Al2O3	SiO2	MnO	Mn-Al-O	Mn-Al-O*
Substrat	185	0	0	0	0	0
Al2O3	0	160	0	0	0	0
SiO2	0	0	162	0	0	0
MnO	0	0	0	150	0	0
Mn-Al-O	0	0	0	0	177	0
Mn-Al-O*	0	0	0	3	0	163

Table 5.1: Matrice de confusion pour l'algorithme de *Path Lasso*

Présent \ Estimé	Estimé					
	Substrat	Al2O3	SiO2	MnO	Mn-Al-O	Mn-Al-O*
Substrat	185	0	0	0	0	0
Al2O3	0	160	0	0	0	0
SiO2	0	0	162	0	0	0
MnO	4	0	0	146	0	0
Mn-Al-O	0	0	0	0	177	0
Mn-Al-O*	3	0	0	0	0	163

Table 5.2: Matrice de confusion pour l'algorithme de *Group Lasso*

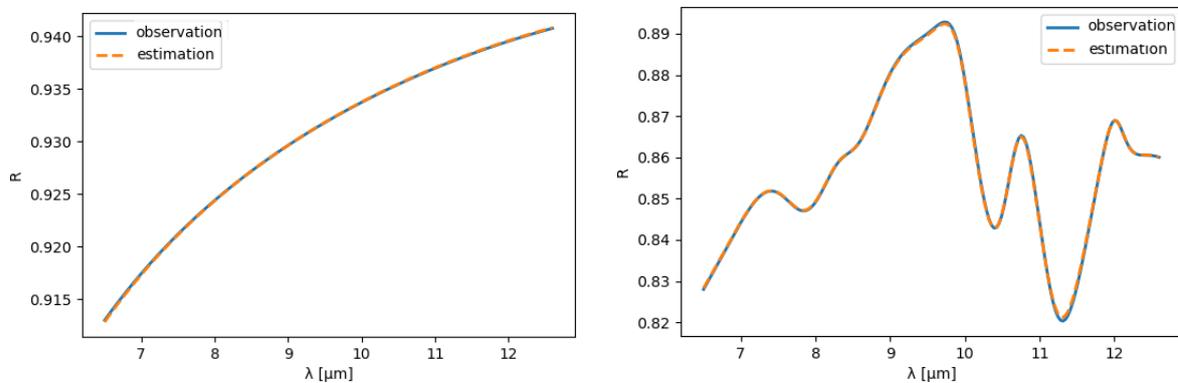


Figure 5.1: Exemples de reconstruction du spectre de réflectance en présence d'une unique couche d'oxyde. (Gauche : MnO, 93 nm ; Droite : Mn-Al-O, 185 nm)

	Path Lasso	
	Oxyde unique	Oxydes multiples
Rappel	1	0.917
Précision	0.956	0.910
Erreur sur l'épaisseur	2.6 nm	10.7 nm

Table 5.3: Métriques de détection pour l'algorithme du *Path Lasso*

	Group Lasso	
	Oxyde unique	Oxydes multiples
Rappel	0.992	0.885
Précision	0.954	0.924
Erreur sur l'épaisseur	2.6 nm	6.6 nm

Table 5.4: Métriques de détection pour l'algorithme du *Group Lasso*

à des couches très minces, pour lesquelles les réflectance sont extrêmement proches de celle du substrat, ce qui rend la distinction difficile entre les oxydes.

Étant donné que plusieurs oxydes peuvent potentiellement être détectés par l'algorithme, la matrice de confusion ne fournit qu'une vue incomplète du résultat de la détection. Dans les tableaux 5.3 et 5.4, nous présentons nos résultats en termes de précision et de rappel. La précision P est définie ici comme le rapport entre le nombre d'oxydes détectés réellement présent sur les échantillons numériques et le nombre total de détection :

$$P = \frac{t_p}{t_p + f_p},$$

où les quantités t_p et f_p correspondent au nombre de vrais positifs (i.e au nombre de détections correspondant à une couche d'oxyde réellement présente sur une surface) et au nombre de faux positifs (i.e au nombre de détections erronées d'oxydes). La métrique de rappel R caractérise quant à elle la capacité de l'algorithme à détecter l'ensemble des couches d'oxydes présentes dans les échantillons considérés. Elle est définie par :

$$R = \frac{t_p}{t_p + f_n},$$

où f_n désigne le nombre de faux négatifs, c'est à dire le nombre de couches d'oxyde n'ayant pas été détectées par l'algorithme. Dans les résultats présentés, un oxyde est considéré comme détecté par l'algorithme si son abondance associée est strictement supérieure à 0. Dans l'ensemble, la précision et le rappel atteignent des valeurs élevées autour de 0.95 et 0.99 pour les échantillons avec un seul oxyde pour les algorithmes de *Path Lasso* et de *Group Lasso*.

Enfin, pour quantifier l'erreur sur l'estimation de l'épaisseur, nous rapportons dans

les tableaux 5.3 et 5.4 la distance euclidienne entre l'estimation de l'épaisseur et l'épaisseur réelle calculée sur les échantillons pour lesquels les détections d'oxyde sont correctes.

Oxydes multiples

Dans une seconde expérience, nous sélectionnons au hasard k oxydes, avec k choisi aléatoirement entre 1 et 3, et k épaisseurs aléatoires $\{h_1, \dots, h_k\}$ entre 10 nm et 350 nm selon une loi de probabilité uniforme. Des fractions de surface $\{\beta_1, \dots, \beta_k\}$ sont sélectionnés pour les oxydes considérés à partir d'une distribution de Dirichlet uniforme de dimension k . Sur la base du modèle (4.29), il est alors possible de calculer la réponse optique de la géométrie correspondante, et donc de simuler numériquement un spectre de réflectance correspondant à la présence de plusieurs espèces d'oxydes au niveau d'une surface donnée.

Comme précédemment, à l'aide du dictionnaire D , nous nous appuyons sur l'algorithme décrit dans le chapitre 4 pour estimer la proportion de chacun des oxydes considérés et leurs épaisseurs respectives. L'estimation est ensuite comparée à la configuration géométrique réelle. Les résultats des expériences sont résumés dans les tableaux 5.3 et 5.4. Nous obtenons une précision de 0.91 et un rappel de 0.92 dans le cas d'oxydes multiples avec l'algorithme de *Path Lasso* et une précision de 0.92 et un rappel de 0.89 pour l'algorithme de *Group Lasso*.

La Fig. 5.2 présente les résultats de l'estimation sur deux échantillons générés à partir de la méthode décrite précédemment. Le premier échantillon correspond à un mélange d'oxydes d'aluminium Al_2O_3 (5,7%, estimation : 5,8%) et de silicium SiO_2 (94,3%, estimation : 94,2%) avec des épaisseurs respectives 234 nm (estimation : 200 nm) et 215 nm (estimation : 214 nm). Le deuxième échantillon correspond à un mélange d'oxyde de manganèse MnO (31,3%) et d'un mélange d'oxydes de manganèse et d'aluminium $\text{Mn}^*\text{-Al-O}$ (68,7%) avec des épaisseurs respectives 179 nm et 216 nm. De manière intéressante, notre estimation évalue un mélange de substrat (10,3%) et de $\text{Mn}^*\text{-Al-O}$ (89,7%) avec une épaisseur 182 nm. Dans ce cas, l'approche proposée ne permet pas d'estimer correctement la proportion correcte d'oxydes et même d'identifier l'un des oxydes réellement présents à la surface. Cependant, comme on peut l'observer sur la figure 5.2, le spectre est toujours reconstruit avec une grande précision. Cet exemple illustre une difficulté intrinsèque liée à notre approche : lorsque les éléments du dictionnaire D sont fortement corrélés, comme c'est le cas pour certains des spectres de réflectance dans D , différentes combinaisons de spectres peuvent conduire à la même reconstruction. Dans ce cas, la pénalisation l^1 ne garantit pas la récupération du spectre de réflectance observé avec la bonne fraction volumique d'oxydes. Le problème se pose

en particulier pour l'oxyde de manganèse, dont la signature pour les longueurs d'onde considérées est très proche de celle du substrat.

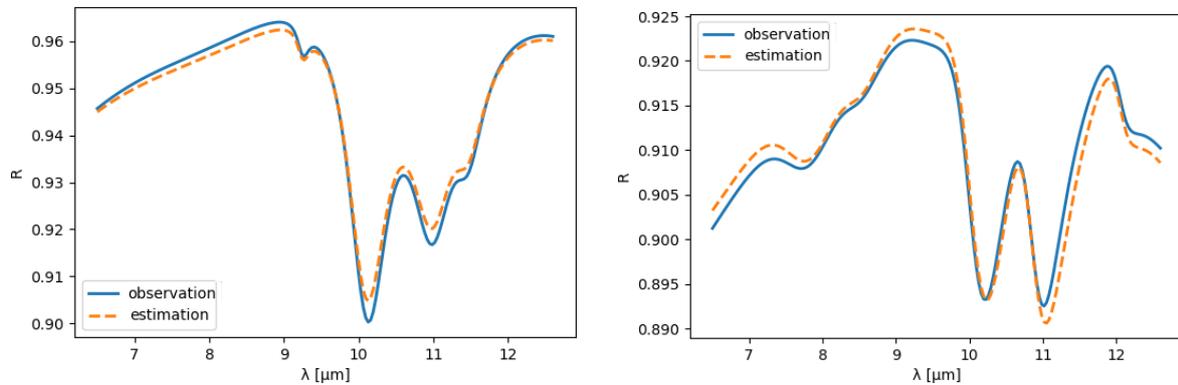


Figure 5.2: Reconstruction de la courbe dans le cas où plusieurs couches d'oxyde sont présentes sur la surface. Gauche : mélange d'oxydes de silicium (SiO_2) et d'un mélange d'oxydes de manganèse et d'aluminium (Mn-Al-O) ; Droite : mélange d'oxydes de manganèse avec un mélange d'oxydes de manganèse et d'aluminium (Mn-Al-O*)

5.2 Expériences sur des données réelles

5.2.1 Caractérisation d'oxydes de surfaces

Dispositif expérimental

L'une des principales étapes de ce travail de thèse a été de valider nos modèles ainsi que l'approche algorithmique d'inversion sur des réflectances mesurées sur des échantillons expérimentaux. Pour ce faire, différents échantillons ont été produits en laboratoire par les équipes d'ArcelorMittal R&D. L'objectif des expériences est de mesurer le spectre de réflectance de ces échantillons, puis d'analyser ce spectre à l'aide de notre algorithme afin de prédire les oxydes présents ainsi que leur caractéristiques. Les échantillons produits en laboratoires sont par ailleurs caractérisés par des observations effectuées à l'aide d'un microscope à balayage, ce qui permet de comparer les résultats réels aux estimations de l'algorithme.

La validation des algorithmes se base sur 5 échantillons de plaques métalliques en particulier, sur lesquelles on procède à plusieurs étapes de recuit afin d'observer les oxydes qui se forment et leur abondances. Deux types de cycle de chauffage sont considérés, HP1180 et DP980. On fait également varier la température du point de rosée entre les différents échantillons afin d'obtenir différents types d'oxydes. La table 5.5 nous informe plus en détails des différents échantillons considérés et des oxydes qui se forment à leurs surfaces. La figure 5.3 détaille la courbe thermique qui a été utilisée pour former les échantillons 19 et 22, alors que la figure 5.4 présente la courbe

thermique pour les échantillons 5, 9 et 11. Le cycle thermique des échantillons 19 et 22, obtenus à partir d'un acier HP1180, tend à favoriser la création d'un mélange d'oxydes de types Mn_2SiO_4 et SiO_2 (désigné sous le nom de mélange Mn-Si-O dans la suite), tandis que le cycle des échantillons 5, 9 et 11, obtenu à partir d'un acier DP980, va lui plutôt favoriser la création d'oxydes de manganèse MnO.

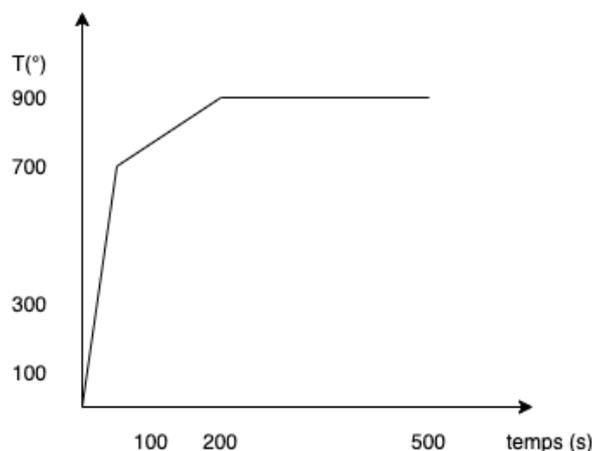


Figure 5.3: Cycle thermique des échantillons 1180HF

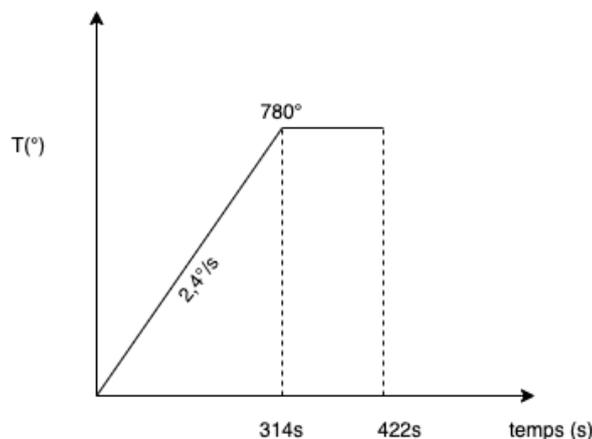


Figure 5.4: Cycle thermique des échantillons DP980

Des analyses de spectroscopie photoélectroniques X (XPS) et GD-OES (*Glow-discharge optical emission spectroscopy*) menées par les équipes des laboratoires d'ArcelorMittal R&D permettent d'avoir des informations précises sur la composition chimique des différents échantillons considérés. Un dispositif expérimental, photographié sur la figure 5.5 a également été mis en place afin de pouvoir mesurer les spectres de réflectances des échantillons à température élevée.

Sur le dispositif expérimental, on peut apercevoir sur la droite une caméra hyperspectrale qui mesure le spectre de réflectance des échantillons placés dans une boîte noire. Cette boîte permet de faire chauffer les échantillons et de les placer dans des environnements industriels simulés.



Figure 5.5: Dispositif expérimental de mesure des spectres des échantillons

Les mesures effectuées nous permettent d'avoir les caractérisations chimiques suivantes selon les échantillons. L'échantillon 19, dont le point de rosé est à -40° , contient moins d'oxydes de fer et plus d'oxydes de silicium et d'aluminium que l'échantillon 22 dont le point de rosé est à -20° . Les études concluent à une formation d'oxydes plus importante sur l'échantillon 19. On observe également la présence d'oxydes de manganèse MnO pour les deux températures de rosée considérées, ainsi que la présence d'un mélange d'oxydes Mn_2SiO_4 et SiO_2 . Au sein des échantillons DP980, l'échantillon 5 se démarque par une plus grande présence d'oxydes que les échantillons 9 et 11, avec la présence d'oxydes de fer, de silicium et d'aluminium. Les trois échantillons contiennent des oxydes de manganèse MnO ainsi que d'aluminium Al_2O_3 . Il est important de retenir des résultats de l'analyse que la nature des oxydes formés est très fortement hétérogène.

Nous présentons dans le tableau 5.11 les concentrations atomiques obtenues à la surface des échantillons en utilisant des mesures XPS. Les spectres de haute résolution en XPS, présentés en annexe, confirment la présence de MnO et ainsi que les oxydes de Mn_2SiO_4 et SiO_2 sur la surface des échantillons 19 et 22 de l'acier HF980 avec différents pourcentage d'enrichissement comme montré dans le tableau. Pour les échantillons 5, 9 et 11 de l'acier DP980, les spectres de haute résolution en XPS confirment la présence de MnO avec une pourcentage d'enrichissement plus élevé que les échantillons de HF980 et en même temps la présence d'oxydes de Mn_2SiO_4 et SiO_2 , mais en plus faible concentration. Les mesures attestent également de la présence d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 . Nous soulignons ici que la technique XPS ne mesure que les concentrations

atomiques à proximité immédiate de la surface : les rayons X ne traversent en effet que 10 nm de matière.

Résultats et discussion

Nous détaillons dans cette section les résultats d'estimation obtenus sur les échantillons expérimentaux présentés dans la section précédente. Ces échantillons présentent des motifs géométriques d'oxydes relativement complexes, qui ne peuvent être décrits qu'imparfaitement par le modèle géométrique simple utilisé dans notre approche. Ce modèle repose en effet sur l'hypothèse que les oxydes forment des couches d'épaisseurs homogènes en surface, ce qui ne se rapproche que partiellement du réglage géométrique réel. En conséquence, il est difficile de comparer de manière quantitative les résultats obtenus avec notre méthode d'inversion aux observations réalisées sur les échantillons. La caractérisation réalisée avec l'analyseur XPS ne prend ainsi en compte que les oxydes présents sur une très faible épaisseur (quelques nanomètres) sous la surface. La validation que nous cherchons à mener est donc plutôt de nature qualitative : notre objectif sera de vérifier que les oxydes qui sont détectés sur les échantillons sont également présents dans l'analyse XPS et que la géométrie caractérisée est cohérente avec les images de microscopie à balayage (MEB) prises sur l'épaisseur des échantillons et en surface. Les images MEB peuvent par exemple caractériser la présence de couches couvrantes d'oxydes, qui devraient également être détectées dans notre estimation. Surtout, il est également possible de procéder à une comparaison qualitative entre les estimations obtenues sur des échantillons distincts. Les échantillons 19 et 22 sont obtenus avec la même nuance d'acier, mais ayant subi des cycles thermiques distincts. Ces échantillons doivent donc être caractérisés par la présence d'une quantité importante d'oxydes de silicium, comme le montrent les résultats d'analyse XPS dans le tableau 5.5. Par contre, les autres échantillons devraient contenir plus d'oxydes de manganèse en proportion. Il est crucial que les résultats d'estimation obtenus avec notre approche fassent également ressortir ces tendances.

Pour exécuter l'algorithme, nous supposons que les oxydes qui peuvent se former à la surface de l'acier peuvent être de trois natures distinctes : un mélange de substrat, d'oxydes de silicium SiO_2 et d'un mélange Mn-Si-O (mélange 1), un mélange de substrat, d'un mélange Mn-Al-O et d'oxydes d'aluminium Al_2O_3 (mélange 2), et un mélange de substrat et d'oxydes de manganèse MnO (mélange 3). Nous faisons l'hypothèse que ces mélanges peuvent être observés avec des fractions volumiques très distinctes pour chacun des composants d'oxyde individuels et nous utilisons l'approximation auto-cohérente pour calculer la permittivité effective du matériau. Plus précisément, pour un matériau hétérogène constitué de m matériaux, on considérera pour construire le dictionnaire toutes les combinaisons de fractions volumiques (v_1, \dots, v_m)

Elément	1180HF		DP980		
	19 (-40°C)	22 (-20°C)	5 (-50°C)	9 (-35°C)	11 (-5°C)
C	23	34	27	26	32
O	46 (60)	40 (61)	41 (57)	41 (55)	41 (60)
Fe	2 (3)	5 (8)	4 (5)	2 (3)	7 (11)
Mn	17 (22)	15 (22)	19 (25)	22 (30)	15 (22)
Si	10 (13)	6 (9)	3 (4)	3 (4)	2 (2)
Al	2 (2)		2 (3)	2 (2)	<1 (1)
Cr			1 (2)	3 (4)	2 (3)
B			3 (4)	1 (2)	
P		1 (2)			1 (1)

Table 5.5: Concentrations atomiques des différentes espèces présentes à la surface des échantillons (%) - () avec ou sans carbone, telles que mesurées par analyse XPS.

telles que :

$$\sum_{i=1}^m v_i = 1, \text{ où } \forall i, v_i \in \{0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.\}. \quad (5.1)$$

Nous calculons le dictionnaire des spectres utilisés pour la procédure d'inversion en calculant la réponse optique d'une couche de chaque mélange d'oxydes considéré pour une gamme donnée de 8 épaisseurs et toutes les combinaisons possibles de fractions volumiques permises par Eq. (5.1). Cela conduit à un dictionnaire contenant $K = 246$ spectres. Nous présentons et discutons ci-dessous les résultats d'estimation obtenus pour chacun des échantillons expérimentaux.

Echantillon 19 Pour l'échantillon 19, l'estimation à partir des mesures de la réflectance indique la présence de deux couches. La première couche est constituée d'un mélange d'acier ($v_f = 0.27$), d'un mélange Mn-Si-O ($v_f = 0.69$) et d'oxydes de silicium SiO_2 ($v_f = 0.04$). L'épaisseur de cette couche est estimée à 139 nm, et son abondance relative est $\beta = 0.89$, ce qui indique que la couche d'oxyde recouvre presque tout l'échantillon. Une seconde couche est présente, constituée d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , avec une abondance relative de 0.11. Ces estimations sont cohérentes avec les observations de l'échantillon réalisées sur les images MEB, qui confirment la présence d'une couche d'oxyde couvrante d'une épaisseur allant de 100 à 150 nm. Ils sont également en bon accord avec les mesures XPS effectuées à la surface et sur toute la profondeur de l'échantillon qui indique la présence d'oxydes d'aluminium près de la surface.

	Mélange 1		Mélange 2			Mélange 3		
	Sub.	MnO	Sub.	Mn-Si-O	SiO2	Sub.	Mn-Al-O	Al2O3
v_f	-	-	0.27	0.69	0.04	0	0	1
β	-	-	0.89			0.11		
h	-	-	139 nm			190 nm		

Table 5.6: Résultats d'estimation obtenus pour l'échantillon 19

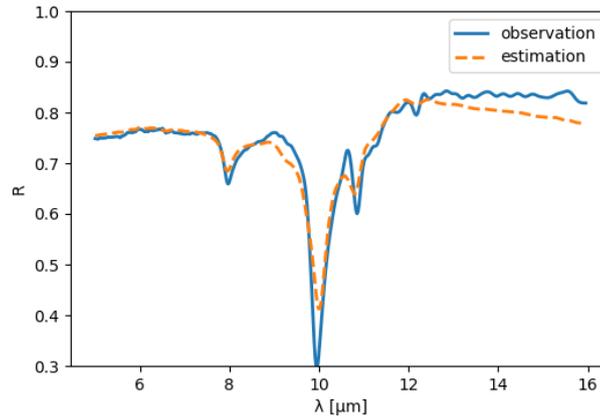


Figure 5.6: Reconstruction du spectre de réflectance mesuré pour l'échantillon 19

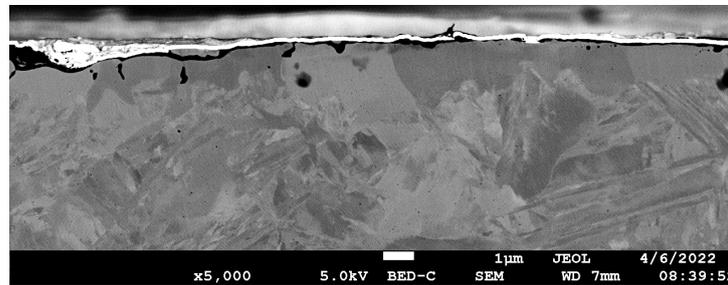


Figure 5.7: Image en microscopie à balayage d'une coupe de l'échantillon 19. Les couches d'oxyde apparaissent en noir sur l'image.

Echantillon 22 Pour l'échantillon 22, l'estimation indique la présence d'une couche constituée d'un mélange d'acier ($v_f = 0.45$) et de Mn-Si-O ($v_f = 0.55$). L'épaisseur de la couche est estimée à 115 nm, et son abondance relative est de $\beta = 0.64$. Cette couche ne recouvre donc pas l'échantillon et contient significativement plus d'acier et moins d'oxydes d'aluminium et de silicium que la couche identifiée pour l'échantillon 19. Une couche supplémentaire plus mince (62 nm) constituée d'un mélange d'acier ($v_f = 0.45$), Mn-Al-O ($v_f = 0.02$) et Al_2O_3 ($v_f = 0.53$) est également détectée en surface, avec une abondance relative égale à $\beta = 0.36$. Ces estimations sont là encore cohérentes avec les observations de l'échantillon réalisées sur les images MEB qui confirment la présence d'une couche d'oxyde non couvrante. Ils sont également en bon accord avec les mesures XPS effectuées à la surface de l'échantillon.

	Mélange 1		Mélange 2			Mélange 3		
	Sub.	MnO	Sub.	Mn-Si-O	SiO ₂	Sub.	Mn-Al-O	Al ₂ O ₃
v_f	-	-	0.45	0.55	0	0.45	0.02	0.53
β	-	-	0.64			0.36		
h	-	-	115 nm			62 nm		

Table 5.7: Résultats d'estimation obtenus pour l'échantillon 22

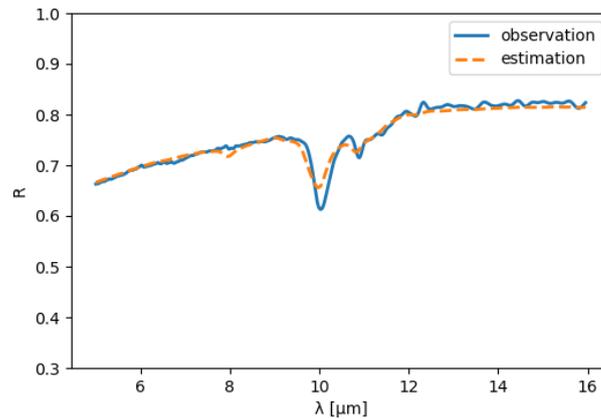


Figure 5.8: Reconstruction du spectre de réflectance mesuré pour l'échantillon 22

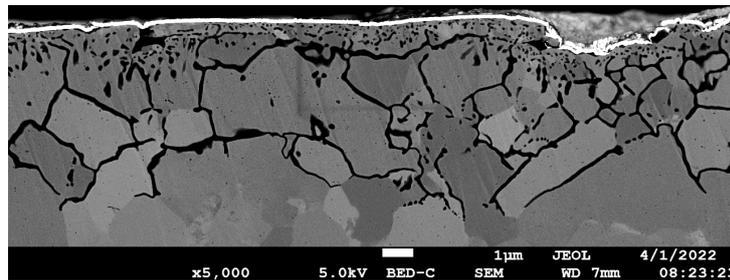


Figure 5.9: Image en microscopie à balayage d'une coupe de l'échantillon 22.

Echantillon 5 Pour l'échantillon 5, l'estimation indique que la couche principale présente en surface est un mélange entre de l'acier et des oxydes de manganèse MnO, avec des fractions volumiques respectives 0.37 et 0.63. Un mélange d'acier, de Mn-Si-O et de SiO₂ est également détecté par l'algorithme, ainsi qu'une couche d'oxydes d'aluminium. La présence de ces oxydes est confirmée par l'analyse XPS. En comparaison avec les échantillons 19 et 22, les additifs utilisés pour l'échantillon 5 contiennent plus de manganèse, ce qui est bien détecté par l'algorithme. Cependant, les observations effectuées sur les images obtenues par microscopie à balayage semblent indiquer que la proportion d'acier en surface est sous-estimée par notre analyse. Nous attribuons cette sous-estimation au fait qu'il existe une forte corrélation entre les spectres caractéristiques observés pour les couches d'oxydes de manganèse MnO et pour le substrat, ce qui conduit l'algorithme d'estimation à surestimer significativement la présence d'oxydes de manganèse MnO au détriment de l'acier. Cette limitation avait déjà été observée

dans le cas des surfaces simulées numériquement dans la section précédente.

	Mélange 1		Mélange 2			Mélange 3		
	Sub.	MnO	Sub.	Mn-Si-O	SiO ₂	Sub.	Mn-Al-O	Al ₂ O ₃
v_f	0.37	0.63	0.13	0.40	0.47	0.14	0.43	0.43
β	0.44		0.32			0.24		
h	182 nm		183 nm			87 nm		

Table 5.8: Résultats d'estimation obtenus pour l'échantillon 5

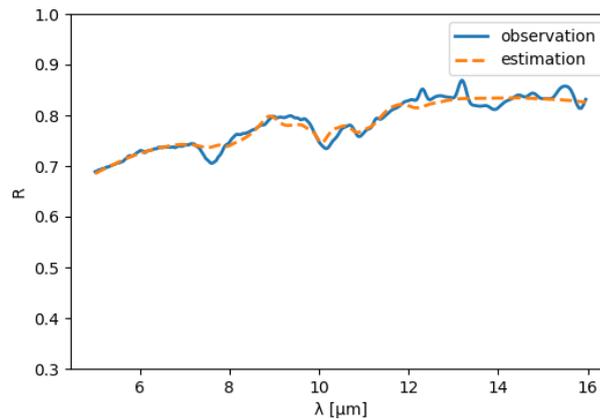


Figure 5.10: Reconstruction du spectre de réflectance mesuré pour l'échantillon 5

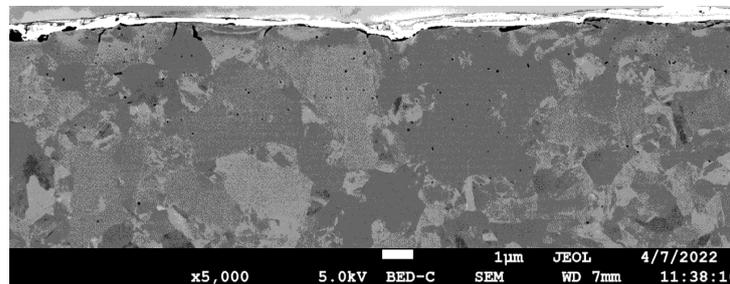


Figure 5.11: Image en microscopie à balayage d'une coupe de l'échantillon 5.

Echantillon 9 Pour l'échantillon 9, l'estimation à partir des mesures hyperspectrales indique une large prédominance ($\beta = 0.8$) d'un mélange composé d'acier et d'oxydes de manganèse (MnO), avec des fractions volumiques respectives 0.31 et 0.69. Un mélange d'acier, d'un mélange Mn-Si-O et d'oxydes de silicium SiO₂ est également détecté par l'algorithme (mélange 1), ainsi qu'une couche d'oxydes d'aluminium. La présence de ces oxydes est confirmée par l'analyse XPS. Comme pour l'échantillon 5, les observations réalisées sur les images de microscopie à balayage semblent indiquer que la proportion d'acier en surface est sous-estimée par notre analyse. Encore une fois, nous attribuons cette sous-estimation à une forte corrélation entre les spectres caractéristiques observés pour les couches de MnO et pour le substrat. Fait intéressant, nos estimations indiquent

que l'échantillon 9 possède la plus forte proportion d'oxydes de manganèse parmi les échantillons considérés, une observation confirmée par l'analyse XPS.

	Mélange 1		Mélange 2			Mélange 3		
	Sub.	MnO	Sub.	Mn-Si-O	SiO ₂	Sub.	Mn-Al-O	Al ₂ O ₃
vf	0.31	0.69	0.21	0.66	0.13	0	0.55	0.45
β	0.8		0.09			0.11		
h	148 nm		174 nm			177 nm		

Table 5.9: Résultats d'estimation obtenus pour l'échantillon 9

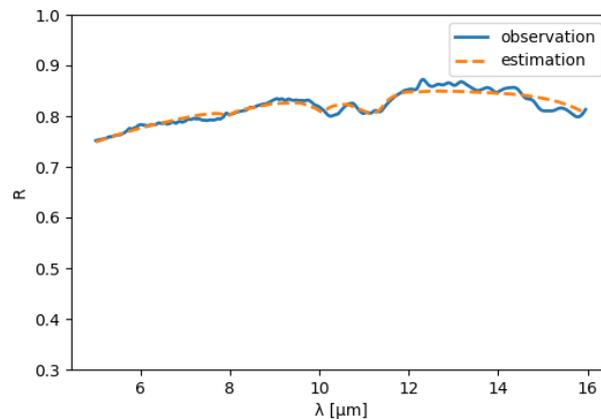


Figure 5.12: Reconstruction du spectre de réflectance mesuré pour l'échantillon 9

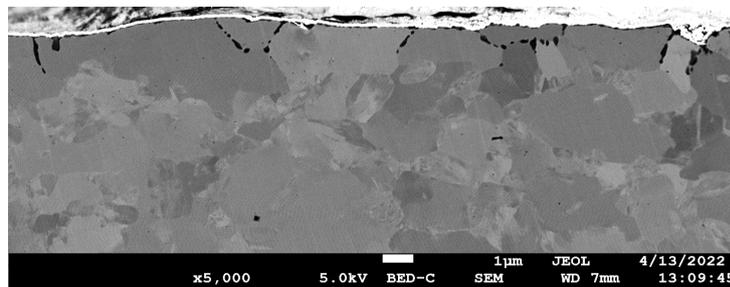
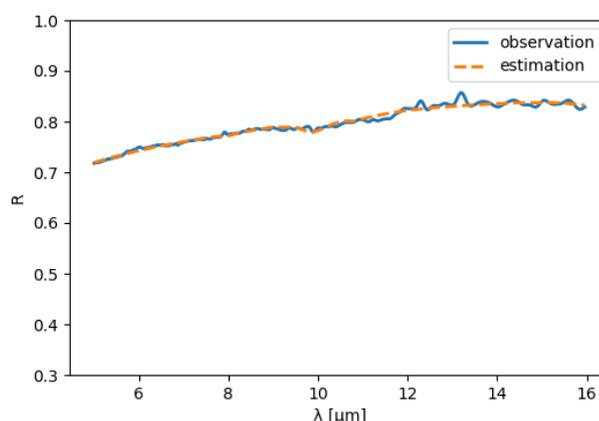
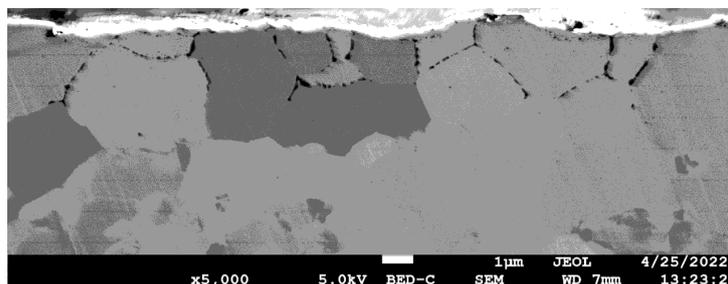


Figure 5.13: Image en microscopie à balayage d'une coupe de l'échantillon 9.

Echantillon 11 Pour l'échantillon 11, l'estimation à partir des mesures hyperspectrales indique la présence d'un mélange composé d'acier et d'oxydes de manganèse (MnO) en surface, avec des fractions volumiques respectives de 0.3 et 0.7. Un mélange d'acier, d'un mélange Mn-Si-O et de SiO₂ est également détecté par l'algorithme. L'algorithme n'indique pas la présence d'oxydes d'aluminium, conformément à l'analyse XPS. Encore une fois, les résultats d'estimation semblent sous-estimer la proportion d'acier à la surface. Globalement, les couches détectées sur cet échantillon sont plus fines que celles détectées sur les autres échantillons, et l'échantillon 11 semble contenir moins d'oxydes que les autres échantillons, ce qui est cohérent avec l'analyse XPS.

	Mélange 1		Mélange 2			Mélange 3		
	Sub.	MnO	Sub.	Mn-Si-O	SiO ₂	Sub.	Mn-Al-O	Al ₂ O ₃
vf	0.3	0.7	0.39	0.5	0.11	-	-	-
β	0.78		0.22			-		
h	94 nm		128 nm			-		

Table 5.10: Résultats d'estimation obtenus pour l'échantillon 11**Figure 5.14:** Reconstruction du spectre de réflectance mesuré pour l'échantillon 11**Figure 5.15:** Image en microscopie à balayage d'une coupe de l'échantillon 9.

5.2.2 Expériences sur des dépôts contrôlés d'oxydes de silicium

Une seconde expérience a été réalisée afin de valider l'algorithme d'inversion à partir de surfaces d'acier sur lesquelles sont déposées des couches minces d'oxydes de silicium. Dans cette expérience, nous disposons d'un total de 9 échantillons expérimentaux constitués d'une surface d'acier présentant des dépôts carrés de SiO₂ organisés le long d'une grille à espacement régulier. La taille, l'épaisseur et l'espacement des dépôts de SiO₂ varient d'un échantillon à l'autre. Des mesures de réflectance ont été effectuées sur tous les échantillons par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier qui a permis l'enregistrement d'un spectre de réflectance pour chacun des échantillons.

La particularité des mesures obtenues sur les différents échantillons est que ces dernières sont extrêmement bruitées, ce qui rend leur traitement très complexe. Les

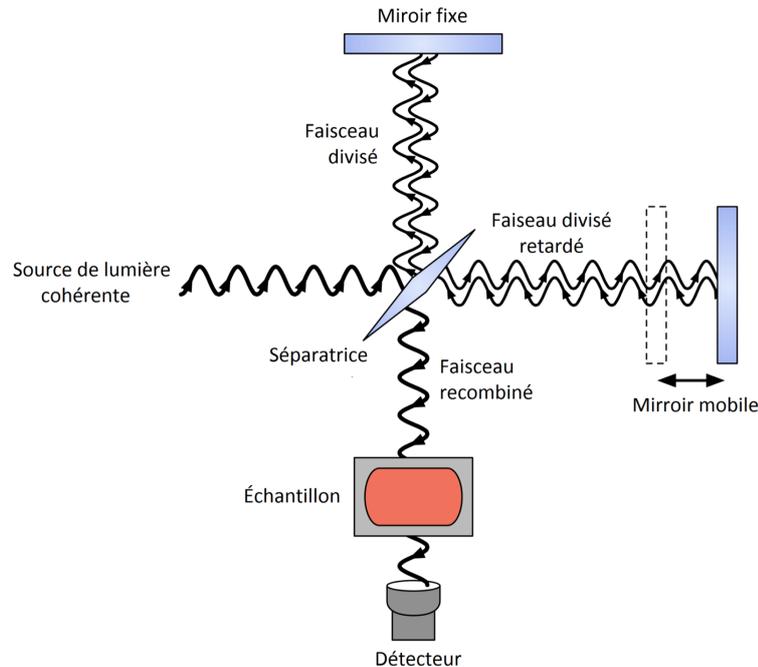


Figure 5.16: Schéma de principe du fonctionnement d'un dispositif FTIR

spectres de réflectance obtenus avec l'appareil sont ainsi constitués de pics et de bruit superposés sur une ligne de base, qui décrit les variations à grande échelle du spectre. Les mesures FTIR détectent généralement l'emplacement et l'amplitude relative des pics avec une bonne précision, mais un écart important peut être observé entre la ligne de base mesurée par l'appareil et la ligne de base réellement présente dans le spectre. Il est donc courant de post-traiter les spectres mesurés pour supprimer le bruit de fond des spectres observés. Afin de traiter les spectres de réflectance, nous nous appuyons sur la méthodologie développée par Mazet *et al.* pour effectuer la suppression des lignes de base [Mazet *et al.*, 2005]. Mazet *et al.* formule l'estimation des lignes de base comme un problème d'ajustement polynomial basé sur la minimisation de fonctions de coût, dont les propriétés d'asymétrie permettent l'extraction de pics positifs. Nous appliquons dans un second temps une procédure de seuillage sur le spectre corrigé de sa ligne de base afin de ne conserver que les pics les plus significatifs du signal.

Pour caractériser la géométrie et la composition chimique de la surface étudiée, nous appliquons la procédure algorithmique décrite dans le chapitre 4 au spectre de réflectance des échantillons. Une difficulté majeure des échantillons que nous cherchons à caractériser est que leur géométrie est relativement complexe. La taille des motifs est notamment du même ordre de grandeur que la résolution FTIR. On simplifie donc l'analyse en considérant que la surface est constituée d'une couche aux propriétés optiques effectives homogénéisées qui dépendent des proportions respectives de l'acier et des inclusions d'oxydes en surface par le modèle de Maxwell-Garnett [Tolstoy *et al.*, 2003]. Rappelons que selon ce modèle, la permittivité effective ϵ_{eff} du matériau homo-

Echantillon	1	2	3	4	5
Taille des motifs (μm)	20×20	500×500	100×100	20×20	100×100
Epaisseur (nm)	500	500	50	50	500
Estimation (nm)	441	458	34	51	433
Echantillon	6	7	8	9	
Taille des motifs (μm)	100×100	20×20	500×500	100×100	
Epaisseur (nm)	500	20	50	100	
Estimation (nm)	428	126	39	28	

Table 5.11: Estimations de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour les différents échantillons.

généralisé est :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_s \frac{2v_f(\epsilon - \epsilon_s) + \epsilon + 2\epsilon_s}{\epsilon + 2\epsilon_s - v_f(\epsilon - \epsilon_s)}, \quad (5.2)$$

où ϵ est la permittivité de l'oxyde, ϵ_m la permittivité de l'acier et v_f la fraction volumique des inclusions. Pour construire un dictionnaire de spectres, on calcule la réflectance de couches constituées d'un mélange de SiO_2 et d'acier d'une part, et d' Al_2O_3 et d'acier d'autre part d'autre part, pour des épaisseurs allant de 20 nm à 1 μm et 6 des fractions volumiques d'oxydes allant de 0 à 0.5. Globalement, cela se traduit par l'obtention de 168 de spectres de référence, qui sont filtrés selon la procédure décrite dans l'article [Mazet et al., 2005] avant d'être intégrés dans le dictionnaire.

Les résultats de l'algorithme sont décrits dans le tableau 5.11. On peut noter en premier lieu que la présence de SiO_2 est correctement prédite pour tous les échantillons. De plus, il n'y a pas de prédictions inexactes de la présence d'oxydes d' Al_2O_3 sur les surfaces. L'estimation de l'épaisseur est relativement précise, sauf pour les échantillons 7 et 9. Pour ces échantillons, nous attribuons le manque de précision de l'estimation de l'épaisseur en partie au modèle de permittivité, qui considère les propriétés homogénéisées au lieu de la géométrie détaillée des inclusions d'oxydes, et en partie à l'effet du filtrage. Néanmoins, l'algorithme développé reste capable de détecter la présence d'oxydes sélectifs en surface et d'estimer l'épaisseur des couches d'oxyde avec une bonne précision.

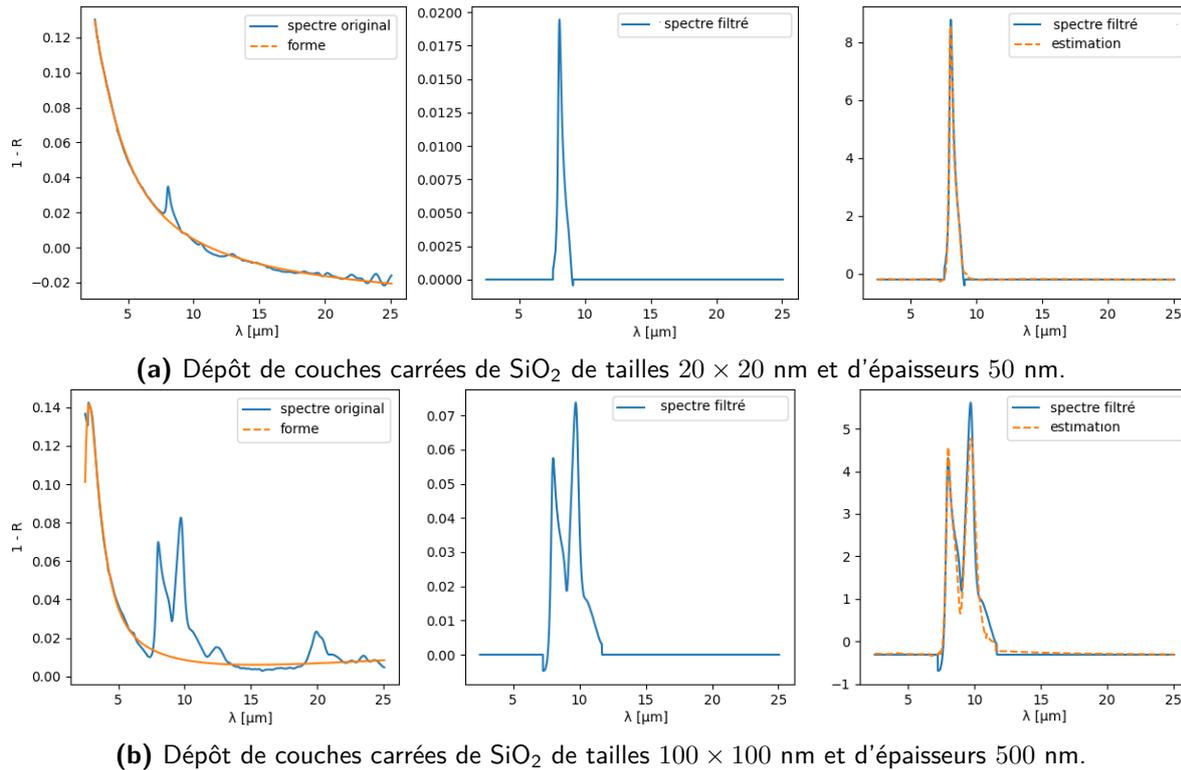


Figure 5.17: Vue schématique des opérations de filtrage utilisée pour la caractérisation des dépôts de SiO₂. Gauche : procédure de filtrage. Centre : spectre de réflectance filtré. Droite : spectre de réflectance normalisé et reconstruction.

5.3 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats d'expériences numériques, qui permettent de montrer que l'approche algorithmique présentée dans le chapitre 4 est capable d'estimer la présence d'oxydes sélectifs avec un rappel et une précision élevés. Ces expériences permettent également de mettre en lumière la principale limite de l'approche proposée : lorsque les spectres du dictionnaire sont fortement corrélés, différentes combinaisons d'oxydes peuvent potentiellement conduire à des spectres de réflectance similaires. Nous avons finalement appliqué notre méthode d'estimation à des échantillons expérimentaux préalablement caractérisés par analyse XPS et microscopie électronique à balayage. Sur ces échantillons, notre estimation s'est avérée qualitativement cohérente avec les observations XPS et MEB. Les expériences ont de nouveau mis en évidence la limitation de notre approche causée par la forte corrélation entre les spectres de réflectance du dictionnaire. Ce problème pourrait potentiellement être résolu en essayant d'incorporer des informations spatiales en renforçant la cohérence entre l'estimation effectuée à des emplacements voisins [Chouzenoux et al., 2013; Moussaoui et al., 2012]. Des algorithmes basés sur la variation totale ont notamment été proposés dans la littérature à cette fin [Iordache et al., 2012, 2013]. L'incorporation de ces algorithmes dans l'approche proposée constitue une perspective de recherche naturelle

pour une éventuelle suite aux travaux menés dans le cadre de la présente thèse.

Troisième partie

Approches supervisées

Chapitre 6

Caractérisation des surfaces d'oxydes par une approche supervisée

Nous présentons dans ce chapitre les premiers résultats obtenus via une approche supervisée qui permet de caractériser la présence et les épaisseurs de couches d'oxydes sur un substrat d'acier à partir d'observations hyperspectrales. De telles approches sont déjà employées avec succès dans la littérature pour des problèmes de classification de données ou d'images hyperspectrales [Fauvel et al. \[2012\]](#); [Gislason et al. \[2006\]](#); [Paoletti et al. \[2019\]](#). Dans tout ce qui suit, nous ferons comme dans le chapitre 4 l'hypothèse que les spectres observés correspondent à la combinaison linéaire de spectres élémentaires $S_i(h, \sigma; \lambda)$ générés par une couche d'épaisseur h de l'oxyde i et présentant une amplitude de rugosité σ :

$$S(\lambda) = \sum_{i=1}^n \beta_i S_i(h, \sigma; \lambda). \quad (6.1)$$

Dans cette équation, le paramètre λ correspond à la longueur d'onde, et les coefficients $\{\beta_i, i = 1, \dots, n\}$ peuvent s'interpréter comme les abondances ou les fractions surfaciques des différents oxydes. A nouveau, la question qui se pose est celle de la séparation des spectres : à partir d'une observation hyperspectrale, est-il possible d'identifier les spectres élémentaires des oxydes présent à la surface et les épaisseurs des couches oxydées correspondantes ?

L'approche que nous explorons dans ce chapitre consiste à créer une base de donnée regroupant des spectres élémentaires calculés avec des fractions surfaciques et des épaisseur de couches d'oxydes aléatoires, afin 1) d'entraîner des algorithmes d'appren-

tissage supervisés sur ces données et 2) d'utiliser ces algorithmes afin de caractériser la composition chimique de nouvelles observations spectrales. D'un point de vue mathématique, si on considère chaque oxyde élémentaire comme un élément d'une classe \mathcal{C} donnée, on aimerait disposer d'un modèle capable de prédire à quelle classe \mathcal{C} correspond le spectre de réflectance observé. L'identification des oxydes présents sur la surface se ramène donc à un problème de classification. On souhaite également retrouver le plus précisément possible l'épaisseur et la fraction surfacique des différentes couches d'oxydes détectées, ce qui peut se formuler de façon similaire comme un problème de régression.

Nous détaillons dans ce chapitre les principaux modèles d'apprentissage automatique utilisés dans le cadre du présent travail de thèse afin de réaliser la classification des oxydes et l'estimation de l'épaisseur et de la fraction surfacique des couches d'oxydes, avant de présenter les résultats obtenus avec l'approche supervisée sur des données simulées à partir du modèle optique. Ces résultats restent cependant à valider sur de réelles données expérimentales, ce qui nécessiterait a priori de pouvoir simuler des données d'entraînement intégrant un modèle de bruit.

6.1 Construction de la base d'entraînement

Nous cherchons dans ce chapitre à aborder la question de la séparation de sources hyperspectrales via une approche supervisée. Plus précisément, notre objectif est d'implémenter un algorithme permettant de prédire la fraction surfacique et l'épaisseur des couches d'oxyde présentes sur une surface d'acier. Le principal obstacle à cette approche est qu'il n'y a pas d'ensemble de données disponible pour entraîner l'algorithme. De plus, la création expérimentale d'un tel ensemble de données est hors de portée en pratique compte tenu de la difficulté des expériences à mener et du nombre d'échantillons nécessaires pour entraîner correctement l'algorithme. En conséquence, nous nous appuyons sur des simulations optiques de la réflectance de couches d'oxydes caractérisées par des paramètres géométriques distincts afin de générer des exemples d'observations. Le modèle optique direct conduisant à la formation des spectres de réflectance est en effet relativement facile à mettre en œuvre et un volume important de données de spectrales peut être généré grâce à cette approche.

Nous détaillons dans cette section la méthode utilisée afin de générer un ensemble de données synthétiques de spectres de réflectance à partir de paramètres géométriques distincts dans le but de créer une base d'entraînement. En raison du manque de résolution spatiale des capteurs hyperspectraux, une observation spectrale correspond généralement au mélange de couches d'oxyde distinctes présentes dans la fenêtre d'observation. Nous considérerons en pratique que la scène observée peut contenir jusqu'à

trois oxydes différents. Les observations générées par plusieurs oxydes sont décrites au travers de combinaisons linéaires de spectres d'oxydes élémentaires pondérés par leurs fractions surfaciques respectives (Eq. 6.1). Ainsi, pour générer une observation, on sélectionne un nombre aléatoire n d'oxydes entre 1 et 3, on échantillonne n valeurs d'épaisseur et n amplitudes de rugosité pour chacun des oxydes selon des distributions uniformes, et on échantillonne les fractions de surface en utilisant une distribution de Dirichlet uniforme d'ordre n . On calcule ensuite les spectres de réflectance correspondant aux paramètres géométriques échantillonnés en utilisant le modèle matriciel décrit dans le chapitre 2 et la formule (6.1).

Les simulations permettent l'obtention d'un jeu de données hyperspectrales sous la forme de 4 matrices (S, A, H, C).

$$S = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ S_m \end{pmatrix}; A = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ a_m \end{pmatrix}; H = \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ h_m \end{pmatrix}; C = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ c_m \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

La matrice S regroupe les observations synthétisées avec le modèle optique et est de taille $m \times l$, où m est le nombre d'observations synthétisées et l est la dimension spectrale des observations. A est une matrice de taille $m \times n_c$, n_c étant le nombre d'oxydes élémentaires pouvant être présents dans les spectres et contient toutes les valeurs cibles a_i de fractions de surface que nous cherchons à prédire. Pour chaque spectre, les vecteurs a_i de longueur n_c contiennent la fraction surfacique à l'indice de la classe d'oxyde correspondante. Les composantes de a_i correspondant aux oxydes non présents prennent une valeur nulle. H est de taille $m \times n_c$ et contient toutes les valeurs cibles d'épaisseurs d'oxydes à prédire. Pour chaque spectre, les vecteurs h_i contiennent l'épaisseur à l'indice de la classe d'oxyde correspondante. Par convention, les composantes de h_i correspondant aux oxydes non présents prennent une valeur nulle. Enfin, C est de taille $m \times n_c$ et contient, pour chaque spectre, un vecteur c_i de longueur n_c composé de uns aux indices des oxydes présents et de zéros pour les autres indices. c_i est un vecteur contenant toutes les classes cibles à prédire.

6.2 Modèles d'apprentissage automatique

Une fois la base de données hyperspectrales obtenue à partir des simulations optiques, il est possible d'entraîner différents algorithmes d'apprentissage supervisé afin de réaliser la séparation de sources. Nous présentons succinctement dans cette section les

algorithmes d'apprentissage automatique utilisés afin de caractériser la composition chimique des couches d'oxyde et l'épaisseur des couches d'oxydes.

6.2.1 Classification des oxydes de surface

La question de la détermination des oxydes présents en surface à partir d'une observation hyperspectrale peut être formulée comme un problème de classification. Pour chaque oxyde pouvant potentiellement se former à la surface de la tôle d'acier, on cherche ainsi à entraîner un algorithme de classification permettant de prédire la présence ou non de cet oxyde. D'un point de pratique, nous disposons de données qui peuvent être décrites sous la forme de deux matrices (S, C) :

- La matrice S est de taille (m, d) et est composée de tous les spectres $\{S_i\}_{1 \leq i \leq m}$ de la base d'entraînement. Dans notre cas, le nombre de paramètres l va correspondre au nombre de longueurs d'ondes présentes dans les observations spectrales étudiées.
- C est une matrice de taille m dont la composante $C[k, i]$ vaut 1 si le i -ème oxyde parmi les oxydes que nous cherchons à détecter est présent à la surface du k -ème échantillon, 0 sinon.

Comme détaillé dans la section précédente, les matrices S et C sont construites en simulant des spectres de réflectance à partir de géométries de surface aléatoires en utilisant les modèles optiques détaillés dans le chapitre 2. L'objectif est ensuite, en utilisant les données d'entraînement (S, C) , de construire un algorithme de classification ayant une faible erreur de généralisation.

Algorithme des K-plus proches voisins

Le premier algorithme que nous considérons pour effectuer la classification est l'algorithme des *K-plus proches voisins* (*k-nearest neighbors* en anglais, K-NN). Le principe derrière les méthodes de plus proche voisin est de localiser un nombre prédéfini d'échantillons d'apprentissage les plus proches en distance du nouveau point, et de prédire la classe d'appartenance du nouveau point à partir de ceux-ci. Le nombre d'échantillons peut être une constante définie par l'utilisateur ou varier en fonction de la densité locale de points. La distance peut, en général, être n'importe quelle mesure métrique : la distance euclidienne standard est le choix le plus courant. Les méthodes basées sur les voisins sont connues sous le nom de méthodes d'apprentissage automatique non généralisantes, car elles "se souviennent" simplement de toutes les données d'apprentissage. La classification est opérée à partir d'un vote à la majorité simple des plus proches voisins de chaque point parmi les données d'entraînement : un point donné se voit attribuer la classe de données qui a le plus de représentants parmi ses plus proches

voisins. Le choix optimal de la valeur k dépend fortement des données : en général, une valeur de k plus élevée tend à supprimer les effets du bruit, mais rend les limites de classification moins distinctes.

Il existe plusieurs approches algorithmiques permettant de déterminer les plus proches voisins, dont les performances en temps de calcul dépendent grandement de la structure des données. Le nombre N de points de données, leur dimension intrinsèque D et le nombre k de voisins choisis vont en particulier influencer sur le choix de l'algorithme. La librairie scikit-learn s'appuie sur la méthode du "ball tree" (arbre à billes) pour le calcul des plus proches voisins. Les arbres à billes partitionnent les données en une série d'hypersphères imbriquées. Cela se traduit par une structure de données qui peut être très efficace sur des données très structurées, même dans des dimensions très élevées.

Un arbre à billes divise récursivement les données en noeuds définis par un centroïde \mathcal{C} de rayon r , de sorte que chaque point du noeud se situe dans l'hypersphère définie par r et \mathcal{C} . Le nombre de points candidats pour une recherche de voisins est réduit grâce à l'utilisation de l'inégalité triangulaire. Avec cette configuration, un seul calcul de distance entre un point de test et le centroïde est suffisant pour déterminer une limite inférieure et supérieure sur la distance à tous les points du noeud. En dépit de ces optimisations, la méthode des k -plus proches voisins reste relativement coûteuse en temps de calcul, en particulier lorsque la base d'entraînement comprend un nombre élevé d'exemples.

Machine à vecteurs de support

Le second algorithme que nous utilisons dans la présente étude est la *machine à vecteurs de support* (*support vector machine*, SVM en anglais). Cet algorithme apparu dans les années 90 est un algorithme robuste qui permet d'effectuer une tâche de classification en séparant les différents types de données en fonction de leur classe. Son objectif est de déterminer une frontière entre les différents points de données de sorte que la distance entre la frontière trouvée et chaque groupe de données soit maximale. Les points les plus proches de cette frontière sont appelés les *vecteurs de support*, et la distance entre ces points et la frontière est appelée la *marge*.

Supposons dans un premier temps que les spectres S contenant un oxyde donné peuvent être séparés par une frontière linéaire de ceux ne le contenant pas. D'un point de vue mathématique, l'équation décrivant cette frontière s'écrit $y = w^T S + b$, où w est un vecteur de poids dans \mathbb{R}^d et b un terme de biais. Ces deux termes peuvent être déterminés en pratique en maximisant la marge, c'est à dire la distance entre la frontière et le spectre le plus proche dans les données. On peut écrire le vecteur S comme suit : $S = S_{\parallel} + r \frac{w}{\|w\|}$, où r est la distance du spectre S à l'hyperplan de \mathbb{R}^d

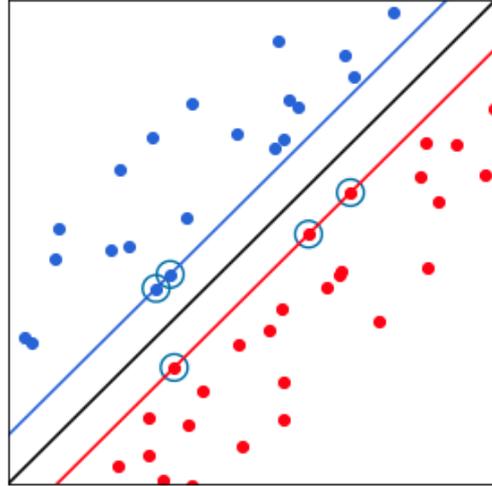


Figure 6.1: Dans cet espace à deux dimensions, la « frontière » est la droite noire, les « vecteurs de support » sont les points entourés (les plus proche de la frontière) et la « marge » est la distance entre la frontière et les droites bleue et rouge.

qui définit la frontière de décision, et S_{\parallel} est la composante du spectre colinéaire à la frontière. On en déduit après un calcul immédiat :

$$r = \frac{y(S)}{\|w\|}.$$

On cherche un vecteur de poids w qui maximise la marge. Pour un jeu de données d'entraînement S_1, \dots, S_n avec des labels t_1, \dots, t_n , la marge est définie par

$$m = \min_{1 \leq i \leq n} \frac{t_i y_i}{\|w\|}. \quad (6.3)$$

L'algorithme de SVM fixe les poids en considérant le problème d'optimisation suivant :

$$\hat{w}, \hat{b} = \operatorname{argmax}_{\|w\|} \frac{1}{\|w\|} \min_{1 \leq i \leq n} (t_i (w^T S_i + b)). \quad (6.4)$$

On peut remarquer que le problème est mal posé sous cette forme. On remarque ainsi que si le couple (\hat{w}, \hat{b}) est solution, alors on aura aussi, pour tout $\lambda \neq 0$, $(\lambda \hat{w}, \lambda \hat{b})$ solution de notre problème. On peut donc légitimement faire l'hypothèse que

$$\min (t_n (w^T S_n + b)) = 1,$$

de sorte que le problème d'optimisation devient

$$\hat{w}, \hat{b} = \operatorname{argmax}_{\|w\|} \frac{1}{\|w\|}, \text{ s. t. } t_i (w^T S_i + b) \geq 1, \forall i = 1, \dots, n \quad (6.5)$$

ou de manière équivalente

$$\hat{\omega}, \hat{b} = \arg \min \frac{1}{2} \|w\|^2, \text{ s. t. } t_i(w^T S_i + b) \geq 1, \forall i = 1, \dots, n. \quad (6.6)$$

Sous la forme (6.6), le problème est bien posé et possède une solution unique.

Dans la présentation que nous avons faite de l'algorithme, nous avons fait l'hypothèse que les données pouvaient être séparées par un hyperplan. En pratique, pour considérer des géométries de frontières plus complexes, il est possible d'utiliser une *feature map* afin d'envoyer les données dans un espace où elles sont séparables linéairement. Enfin, le cas non-séparable est classiquement traité en pénalisant les données mal classifiées. Nous renvoyons le lecteur intéressé par plus de détails sur ce sujet à l'ouvrage [Bishop, 2006].

Forêts aléatoires

Le dernier modèle d'apprentissage automatique considéré dans le cadre de cette thèse pour effectuer la détection des oxydes est celui des *forêts aléatoires* ou *random forests* en anglais. Cet algorithme peut être utilisé pour des problèmes de régression comme de classification. Il se base sur l'utilisation d'arbres de décision, c'est à dire de modèles prédictifs qui peuvent être représentés sous la forme d'un arbre. Ces arbres sont construits de manière à ce que chaque nœud de l'arbre teste la validité d'une condition sur une variable. Chacun des enfants du nœud correspond à une partition de l'espace X des caractéristiques en fonction de la réponse à cette condition. Les feuilles de l'arbre permettent de prédire l'appartenance d'un point de données à une classe (dans le cas d'un arbre de classification) ou une valeur (dans le cas d'une régression). Dans le cas d'une régression, la valeur attribuée par l'arbre de décision à un nouveau point de donnée x est :

$$f(x) = \sum_{j=1}^q c_j 1_{N_j(x)} \quad (6.7)$$

où $N_j(x)$ est le nœud final attribué au point de donné dans l'arbre de décision et

$$\hat{c}_j = \frac{1}{\text{Card}(i; x_i \in N_j)} \sum_{i; x_i \in N_j} Y_i \quad (6.8)$$

est la valeur moyenne des points de donnée d'entraînement affectés à ce même noeud. Dans le cas de la classification, la classe $\hat{c}(x)$ associée au nouveau point de données x correspond a la classe la plus fréquente dans $N(x)$.

L'algorithme *CART*, pour *Classification And Regression Tree* utilisé pour entraîner un arbre de décision consiste à partitionner l'espace par une approche gloutonne, récursive et divisive. À chaque nœud de l'arbre de décision, on cherche ainsi à déterminer

une *variable séparatrice* $j \in \{1, \dots, p\}$ qui permet de partitionner les données. Cette variable séparatrice définit deux régions, correspondant aux enfants du nœud considéré. Au niveau de la racine de l'arbre, cette variable séparatrice partitionne l'ensemble des observations. Chaque nœud partitionne par la suite uniquement les observations qui sont arrivées jusqu'à lui.

En pratique, les arbres de décisions tendent à donner des modèles trop simples, et leurs performances de prédiction sont souvent médiocres et manquent de robustesse. L'introduction des forêts aléatoires [Breiman, 2001] vise à corriger ces inconvénients en effectuant la classification à partir d'un ensemble de B arbres partiellement indépendants. En pratique, on crée B arbres de décision en effectuant pour chaque arbre des tirages indépendants de N échantillons dans la base de donnée avec remise, une technique connue sous le nom de *bootstrap*. On ne retient enfin qu'un échantillon de taille réduite de prédicteurs pour chaque arbre. Les différents arbres sont ensuite entraînés, et la prédiction de la forêt aléatoire résulte d'un vote majoritaire des différents arbres.

6.2.2 Estimation de l'épaisseur des couches d'oxyde

La question de la détermination de l'épaisseur d'une couche d'oxyde à partir d'une observation spectrale peut être formulée comme un problème de régression visant à prédire une variable continue, l'épaisseur d'une couche d'oxyde, à partir d'une observation spectrale, qu'on peut voir comme un vecteur dans l'espace \mathbb{R}^l de dimension l . Comme pour le problème de la caractérisation des oxydes, nous disposons de données qui peuvent être décrites sous la forme de deux matrices (S, H) . Ici, la matrice H , définie pour un oxyde donné, est un vecteur de taille m qui contient les valeurs d'épaisseur pour un oxyde donné, et nous entraînerons un algorithme de régression pour chaque type d'oxyde.

Comme pour la détection des oxydes, les matrices S et H sont construites en simulant des spectres de réflectance à partir de géométries de surface aléatoires en utilisant les modèles optiques détaillés dans le chapitre 2. L'objectif est ensuite en utilisant les données d'entraînement (S, H) , de construire un algorithme de régression \hat{f} ayant une faible erreur de généralisation. En pratique, on entraîne l'algorithme en minimisant le coût empirique

$$R(\hat{f}) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (L(H_i, \hat{f}(S_i))) \quad (6.9)$$

où L est une fonction de perte. Nous considérerons généralement la distance euclidienne comme fonction de perte pour les problèmes de régression.

Régression linéaire

Le premier modèle que nous étudions pour la prédiction de l'épaisseur est la régression linéaire. Le modèle linéaire repose sur l'hypothèse qu'il existe une relation linéaire entre le spectre observé S_i et son épaisseur h_i . Le modèle prend donc la forme :

$$h_i = \beta^T S_i(\lambda) + \epsilon_i \quad (6.10)$$

où $\beta \in \mathbb{R}^l$ est un vecteur de poids à déterminer lors de l'entraînement, et ϵ_i est un terme d'erreur. On considérera généralement que ce terme est la réalisation d'une variable gaussienne centrée en 0 et de variance σ^2 inconnue.

Supposons que l'on dispose d'un ensemble de $\{(S_i, h_i)_{1 \leq i \leq m}\}$ de m spectres dont on connaît l'épaisseur associée. On estime alors le vecteur β en minimisant la distance aux moindres carrés entre l'épaisseur prédite par le modèle pour chaque spectre des données d'entraînement et l'épaisseur réelle correspondant au spectre :

$$\hat{\beta} = \arg \min_{\beta \in \mathbb{R}^l} \sum_{i=1}^n (h_i - \beta^T S_i)^2 \quad (6.11)$$

L'avantage du modèle linéaire est sa simplicité et le fait qu'il ne nécessite que peu de données d'apprentissage. Il repose cependant sur l'hypothèse d'une épaisseur linéairement corrélée au spectre observé.

Descente de gradient stochastique

Le second algorithme que nous considérons est l'algorithme de régression ridge avec descente de gradient stochastique. Le principe de la régression ridge est d'ajouter un terme de régularisation à la formulation (6.11) du problème de régression linéaire. En pratique, le terme de régularisation qui est ajouté est la norme euclidienne du vecteur de poids. La pénalisation permet de forcer l'algorithme à sélectionner des valeurs de poids proches de zéro, ce afin de remédier aux problèmes de sur-apprentissage et de permettre une meilleure généralisation de l'algorithme.

$$\hat{\beta} = \arg \min_{\beta \in \mathbb{R}^l} \sum_{i=1}^n (h_i - \beta^T S_i)^2 + \lambda \|\beta\|^2. \quad (6.12)$$

Dans l'équation (6.12), le paramètre scalaire λ permet d'établir une pondération entre l'erreur d'estimation et l'influence de la régularisation.

Dans le cas présent, nous utilisons une descente de gradient stochastique afin de résoudre le problème d'optimisation (6.12). La descente de gradient stochastique est une variante de la descente de gradient, où le gradient de la fonction objectif est es-

timé à partir d’un seul élément ou à partir d’un petit nombre d’éléments de la base d’entraînement à chaque itération. Cette méthode est couramment employée afin de réduire le coût d’évaluation du gradient lorsque la base d’entraînement comprend un grand nombre d’observations.

6.3 Résultats et discussion

L’algorithme proposé dans le cadre de ce travail afin de caractériser de manière supervisée la chimie de surface des tôles oxydées procède en deux étapes parallèles, la première utilisant des algorithmes de régression pour estimer les fractions surfaciques et les épaisseurs des oxydes ayant conduit à l’observation spectrale, et la seconde un classifieur pour estimer les différentes espèces d’oxydes présentes sur la surface. Les algorithmes d’apprentissage automatique utilisés sont décrits dans la section précédente, et incluent les forêts aléatoires (RF), utilisée à la fois pour la tâche de régression et celle de classification, l’algorithme des k-plus proches voisins (K-NN) pour la classification, et des algorithmes de *régression linéaire* et de *ridge regression* entraînée avec une descente de gradient stochastique (RR-SGD) pour effectuer les tâches de régression. Ces modèles sont choisis conformément sur la base de travaux antérieurs [Gewali et al., 2018; Maier and Keller, 2019] qui témoignent de bons résultats obtenus avec ces algorithmes sur des données hyperspectrales. Dans notre approche, nous effectuons une régression sur les valeurs ciblées d’épaisseurs et de fraction surfaciques en minimisant une fonction de perte euclidienne, avant d’utiliser un classifieur pour détecter les oxydes qui ont conduit à la formation de spectres. Nous utilisons en pratique les implémentations disponibles des différents algorithmes dans la bibliothèque scikit-learn pour mener nos expériences [Pedregosa et al., 2011].

Algorithme 4 Algorithme de détection et de caractérisation des oxydes

1. Estimation des fractions surfaciques et des épaisseurs d’oxyde. A partir des données d’entraînement (S_i, a_i) (resp. (S_i, h_i)), construire un algorithme de régression $\widehat{f}(S)$ avec une faible erreur de généralisation :

$$R(\widehat{f}) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (L(a_i, \widehat{f}(S_i))),$$

L étant une fonction de coût euclidienne.

2. Détection des oxydes. Utiliser les données d’entraînement (S_i, c_i) afin de construire un classifieur $\widehat{g}(S)$ avec une faible erreur de généralisation : $R(\widehat{f}) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (L'(c_i, \widehat{g}(S_i)))$, où L' est le taux de mauvaise classification.

Cette architecture algorithmique nous permet d’utiliser différents modèles d’apprentissage automatique pour l’estimation des épaisseurs et des abondances d’une part, et

pour la partie détection d'autre part, et nous permet de les combiner pour renforcer les résultats de détection.

Pour valider quantitativement notre méthodologie, nous présentons une expérience numérique où les propriétés optiques de $n_c = 6$ oxydes sont mesurées et utilisées pour simuler les spectres de réflectance aux longueurs d'onde spécifiées de différentes couches d'oxydes : oxyde d'aluminium (Al_2O_3), dioxyde de silicium (SiO_2), oxyde de manganèse (MnO), mélanges d'oxydes d'aluminium et de manganèse de stoechiométries distinctes (Mn-Al-O , Mn-Al-O^*) et mélange d'oxydes de manganèse, de silicium et d'aluminium (Mn-Al-O , Mn-Si-O). Les propriétés optiques des oxydes sont obtenues à partir de données mesurées dans la thèse [Ham, 2018], obtenue avec l'approche décrite dans le chapitre 2. Nous avons sélectionné ces oxydes en raison de leur forte probabilité de formation sur des substrats en acier au cours du processus de fabrication.

Pour l'entraînement, nous utilisons un ensemble de $m = 111000$ données synthétisées de spectres de réflectance calculés avec le modèle optique présenté dans le chapitre 2 à partir de paramètres géométriques aléatoires incorporant ces oxydes. Nous ajoutons du bruit gaussien aux observations afin de rendre les spectres synthétisés plus représentatifs des mesures réelles des données du spectromètre [Ham, 2018]. L'ensemble de données est divisé au hasard en un ensemble d'apprentissage avec 100000 d'observations, un ensemble de validation avec 1000 observations utilisées pour sélectionner les hyper-paramètres des algorithmes et un ensemble de test avec 10000 d'observations. L'ensemble de validation permet en particulier de fixer les hyper-paramètres des algorithmes utilisés.

Les résultats de détection d'oxydes sont présentés dans le tableau 6.1 en distinguant les cas où $n = 1$, $n = 2$ et $n = 3$ oxydes sont présents à la surface. Les résultats de détection sont détaillés en termes de rappel et de précision pour la détection des oxydes. Rappelons que la métrique de précision P est définie comme la fraction de détections d'oxydes correctes parmi toutes les détections, tandis que la métrique de rappel R est la fraction des oxydes présents dans la surface qui ont été récupérés par l'algorithme. Le F-score est la moyenne harmonique entre le rappel et la précision :

$$R = \frac{tp}{fn + tp}; P = \frac{tp}{fp + tp}; F = \frac{2RP}{R + P}, \quad (6.13)$$

ou tp , tn , fp , fn sont le nombre de vrais positifs, de vrais négatifs, de faux positifs et de faux négatifs générés par la détection. Parmi les trois algorithmes utilisés pour la détection, l'algorithme des forêts aléatoires apparaît comme le plus performant. De manière intéressante, on note que c'est surtout les valeurs de rappel sont relativement faibles par comparaison aux valeurs de précisions, qui restent systématiquement au-

Métriques pour $n = 1$	Forêts aléatoires	SVM	k-NN
Rappel	1.	0.892	1.
Précision	0.997	0.883	1.
F-score	0.998	0.886	1.
Métriques pour $n = 2$	Forêts aléatoires	SVM	k-NN
Rappel	0.903	0.629	0.817
Précision	0.955	0.930	0.957
F-score	0.916	0.729	0.862
Métriques pour $n = 3$	Forêts aléatoires	SVM	k-NN
Rappel	0.683	0.470	0.591
Précision	0.957	0.945	0.967
F-score	0.791	0.608	0.722

Table 6.1: Résultats de détection des oxydes de surface lorsque $n = 1, 2$ ou 3 oxydes sont présents à la surface.

dessus d'une valeur de 0.9. Nous attribuons cette différence au fait que la détection de très fines couches d'oxydes est une tâche relativement complexe car leur spectre est très proche de celui du substrat nu.

Le tableau 6.2 présente les résultats obtenus sur l'estimation des fractions surfaciques des différents oxydes. On peut noter que les résultats de la classification et de la régression pour la fraction surfacique apportent des informations complémentaires sur les oxydes ayant contribué à la formation des spectres. De plus, étant donné que l'estimation des fractions surfaciques est effectuée indépendamment pour chaque classe d'oxyde, la somme des fractions surfaciques estimées ne totalise généralement pas un. Une façon possible d'améliorer la robustesse de la prédiction des abondances et de garantir la condition de somme à un consiste à s'appuyer sur les deux estimations en multipliant les vecteurs prédits a et c et en normalisant la sortie pour s'assurer que la somme des fractions surfacique soit unitaire. L'estimation d'abondance qui en résulte devient donc

$$\tilde{a} = \frac{a \odot c}{\sum_{i=1}^{n_c} a_i c_i}, \quad (6.14)$$

où $a \odot c$ est le produit élément par élément des vecteurs a et c .

Dans le tableau 6.2, les comparaisons entre les prédictions de l'algorithme et la vérité terrain est effectuée en calculant la distance du χ^2 entre l'histogramme des fractions volumiques prédites et de la vérité terrain :

$$\chi^2(a^{(1)}, a^{(2)}) = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{(a_i^{(1)} - a_i^{(2)})^2}{a_i^{(1)} + a_i^{(2)}}. \quad (6.15)$$

Les algorithmes considérés pour l'estimation des fractions surfaciques sont respectivement la régression linéaire, la *ridge regression* avec descente de gradient stochastique et les forêts aléatoires. Les résultats sont systématiquement présentés en faisant intervenir

-	Forêts aléatoires	Régression linéaire	Régression Ridge
Distance χ^2 ($n = 1$)	2.9×10^{-5}	1.9×10^{-5}	2.4×10^{-3}
Distance χ^2 ($n = 2$)	6.1×10^{-2}	3.5×10^{-2}	2.2×10^{-1}
Distance χ^2 ($n = 3$)	1.31×10^{-1}	9.4×10^{-2}	2.8×10^{-1}

Table 6.2: Estimation des fractions surfaciques avec l'approche supervisée.

-	Forêts aléatoires	Régression linéaire	Régression Ridge
Δh (nm) ($n = 1$)	3	42	71
Δh (nm) ($n = 2$)	27	61	92
Δh (nm) ($n = 3$)	22	61	90

Table 6.3: Estimation des épaisseurs avec l'approche supervisée.

des forêts aléatoires pour la détection des oxydes dans la relation 6.14. On remarque que la régression linéaire, en dépit de sa simplicité, permet d'obtenir les meilleurs résultats lorsqu'elle est combinée avec l'utilisation de forêts aléatoires pour la détection des oxydes. La ridge régression possède par contre des performances médiocres, ce qui semble indiquer que la régularisation n'est pas forcément pertinente pour la prédiction des fractions surfaciques.

Nous présentons enfin dans le tableau 6.3 les résultats d'estimation des épaisseurs des différentes couches d'oxyde. Ces résultats sont uniquement mesurés pour les couches d'oxydes ayant été parfaitement caractérisées, c'est à dire avec un f-score de 1, par l'algorithme de détection. La métrique utilisée pour l'estimation est la distance euclidienne moyenne Δh entre l'épaisseur réelle des données simulées et l'épaisseur estimée. L'algorithme de régression par forêt apparaît comme le plus performant pour prédire les épaisseurs d'oxyde.

6.4 Conclusion et perspectives

Nous avons présenté dans ce chapitre différentes approches permettant, par le biais d'une approche supervisée, de caractériser des surfaces d'oxydes générées par le biais du modèle optique décrit dans le chapitre 2 du présent manuscrit de thèse. Les résultats obtenus avec cette approche restent en-deçà des résultats obtenus avec la régression parcimonieuse présentée dans la seconde partie de la thèse. Néanmoins, le grand avantage de ces algorithmes est leur rapidité d'exécution, de l'ordre du centième de seconde, là où la régression parcimonieuse nécessite un temps de calcul de l'ordre de la seconde pour caractériser un spectre. En dépit de leurs performances moindres, cette rapidité d'exécution fait des algorithmes supervisés des candidats naturels pour intégrer un système de détection en ligne.

Les résultats présentés dans ce chapitre concernant l'approche supervisée restent cependant encore préliminaires : ils ne s'appliquent en effet qu'à des observations spectrales générées numériquement à partir du modèle optique. Une perspective naturelle pour le présent travail de thèse serait de parvenir à intégrer un modèle de bruit au modèle optique afin de simuler l'obtention de spectres de réflectance proches de ceux observés lors des mesures.

Quatrième partie

Conclusion

Chapitre 7

Conclusion

Comme le titre de ce travail de thèse l'indique, les travaux présentés dans ce manuscrit ont pour objectif de développer un algorithme permettant la caractérisation des oxydes se formant à la surface d'un substrat d'acier au cours des étapes de sa fabrication. Pour réaliser ces travaux, trois axes de travail majeur ont été étudiés. La première partie du manuscrit décrit les différents travaux et modèle développés au cours de la thèse afin de comprendre comment la lumière interagit avec les oxydes de surface lorsqu'elle les traverse avant d'être réfléchi par le substrat métallique. Cette étape cruciale est indispensable afin de permettre d'aborder la question du problème inverse, à savoir la caractérisation de la composition chimique de la surface à partir d'observations hyperspectrales du spectre de réflectance. Une approche basée sur la séparation de sources via une régression parcimonieuse est présentée dans la seconde partie du manuscrit. Une approche alternative, qui s'appuie sur des algorithmes supervisés entraînés sur des spectres de réflectance simulés numériquement à partir du modèle optique est enfin présentée dans la dernière partie du manuscrit de thèse.

Les différents modèles optiques utilisés dans ce travail de recherche pour simuler et comprendre la formation des spectres de réflectances peuvent être schématiquement regroupés en deux catégories. Une première catégorie de modèles s'appuie sur les caractéristiques optiques de chaque couche d'oxydes et utilise la méthode des matrices de Hansen afin de calculer la réponse optique de couches d'oxydes recouvrant un substrat d'acier. Nous avons en particulier développé dans le cadre de cette thèse un modèle linéarisé qui permet d'approcher les résultats du modèle optique original à partir de calculs réalisés sur un petit nombre de couches avec différentes épaisseurs de référence. Ce modèle simplifié est à la base de la méthode d'inversion proposée dans la seconde partie du manuscrit. La seconde catégorie de modèles vise à prendre en compte la com-

plexité de la géométrie et de la composition des couches d'oxydes par le biais de milieux homogénéisés. Nous nous focalisons en particulier sur le modèle de Maxwell-Garnett sur le modèle auto-cohérent.

Une prise en compte extensive de la complexité de la géométrie des couches d'oxydes implique également l'intégration de l'influence de la rugosité pour les calcul de spectres de réflectance. C'est l'objet des travaux présentés dans le chap 3 de la thèse. Les approches de Névot-Croce [Croce and Nevot, 1974; Croce and Névot, 1976; Nevot and Croce, 1980] et de Vincent-Vidal [Vidal and Vincent, 1984], permettent la formulation de facteurs correctifs et donc le calcul de l'influence de la rugosité sur les couches minces d'oxydes. Les simulations numériques effectuées avec le modèle tendent à montrer que la rugosité de surface impacte de façon significative la réflectance observée. Le modèle développé permet de prendre en compte des motifs de rugosité dont la taille reste petite devant la longueur d'onde du rayonnement considéré. Une perspective naturelle pour améliorer le modèle de rugosité considéré pourrait donc être d'intégrer un modèle qui puisse permettre de prendre en compte des échelles de rugosité plus importantes. De tels modèles existent dans la littérature scientifique : les modèles de Cook-Torrance [Cook and Torrance, 1981; Torrance and Sparrow, 1967] et d'Oren-Nayar [Oren and Nayar, 1994] pourraient par exemple permettre de décrire l'influence de la rugosité à ces échelles.

La robustesse des modèles optiques et physiques présentés dans la première partie du manuscrit nous a permis d'introduire une nouvelle méthodologie basée sur des observations hyperspectrales afin de détecter et de caractériser la présence de couches d'oxydes sur une tôle d'acier. Cette approche, présentée dans la seconde partie du présent manuscrit de thèse, fonctionne en pré-calculant la réflectance optique associée à des couches d'oxydes hétérogènes avec des épaisseurs et compositions chimiques distinctes, nous permettant ainsi de disposer d'un dictionnaire de spectres de référence. Nous montrons ensuite qu'il est possible d'utiliser ce dictionnaire pour formuler le problème de détection des oxydes comme un problème de séparations de sources par régression parcimonieuse. Nous proposons deux algorithmes d'optimisation convexes, les *Path* et *Group Lasso*, qui permettent de résoudre le problème considéré. L'algorithme du *Group Lasso* est le plus adapté à la structure intrinsèque de nos données, qui contiennent des groupes d'oxydes hétérogènes avec les mêmes composants élémentaires mais des épaisseurs, des amplitudes de rugosités et des stoechiométries distinctes.

Une autre contribution de cette thèse est la validation algorithmique de la méthodologie proposée à travers les résultats d'expériences numériques et de mesures expérimentales. Notre algorithme se montre capable d'estimer la présence d'oxydes sélectifs avec des performances de rappel et de précision élevées. Le travail de validation met

par ailleurs en évidence une limitation de notre méthode qui est mise à mal lorsque les spectres du dictionnaire sont fortement corrélés. Dans ce cas, différentes combinaisons d'oxydes peuvent en effet potentiellement conduire à des spectres de réflectance similaires. Les mesures expérimentales d'échantillons ont permis de comparer notre méthode d'estimation et de détection à des résultats d'analyse XPS. Nos estimations se sont révélés qualitativement cohérentes avec ces mesures. Les expériences ont à nouveau mis en évidence la limitation de notre approche causée par la forte corrélation entre les spectres de réflectance du dictionnaire. Ce problème pourrait potentiellement être résolu en essayant d'incorporer des informations spatiales en renforçant la cohérence entre l'estimation effectuée à des localisation spatiales voisins. Des algorithmes basés sur la variation totale ont notamment été proposés dans la littérature à cette fin [Iordache et al., 2012, 2013]. L'incorporation de ces algorithmes dans l'approche proposée constitue une perspective de recherche naturelle pour une éventuelle suite aux travaux menés dans le cadre de la présente thèse.

La dernière contribution majeure de cette thèse est enfin présentée dans la troisième partie du manuscrit. Différents algorithmes basés sur une approche supervisée ont ainsi été développés afin de détecter et caractériser la formation d'oxydes sur des tôles d'acier. Ces algorithmes reposent sur un ensemble de données synthétisées afin d'entraîner les algorithmes d'apprentissage automatique considéré. La robustesse de la détection est renforcée par l'utilisation simultanée d'un algorithme de classification et d'un algorithme de régression pour effectuer l'estimation de la fraction surfacique pour chacun des oxydes présents. Notre approche a été validée sur des spectres de réflectance simulés à partir du modèle optique qui considèrent la possibilité de formation de jusqu'à $n = 3$ couches d'oxydes sur le substrat, avec des épaisseurs variant aléatoirement. Nous avons démontré dans ces expériences que la combinaison d'algorithmes de forêts aléatoires pour la classification et d'un simple modèle linéaire pour l'estimation des fractions surfaciques était à même de fournir de bonnes performances de détection. Les résultats présentés dans ce chapitre concernant l'approche supervisée restent cependant préliminaires : ils ne s'appliquent en effet qu'à des observations spectrales générées numériquement à partir du modèle optique. Une perspective naturelle pour le présent travail de thèse serait de parvenir à intégrer un modèle de bruit au modèle optique afin de simuler l'obtention de spectres de réflectance proches de ceux observés lors des mesures. L'approche supervisée apparaît cependant prometteuse, notamment parce qu'elle s'avère extrêmement performante d'un point de vue calculatoire, ouvrant ainsi la voie à une possible utilisation des algorithmes proposés pour détecter la formation d'oxydes directement sur des lignes de production.

Bibliographie

- F. Bach, R. Jenatton, J. Mairal, G. Obozinski, et al. Optimization with sparsity-inducing penalties. *Foundations and Trends® in Machine Learning*, 4(1) :1–106, 2012.
- A. Beck and M. Teboulle. A fast iterative shrinkage-thresholding algorithm for linear inverse problems. *SIAM journal on imaging sciences*, 2(1) :183–202, 2009.
- J. S. Bhatt and M. V. Joshi. Deep learning in hyperspectral unmixing : A review. In *IGARSS 2020-2020 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium*, pages 2189–2192. IEEE, 2020.
- J. M. Bioucas-Dias and M. A. 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*, pages 1–4. IEEE, 2010.
- J. M. Bioucas-Dias, A. Plaza, N. Dobigeon, M. Parente, Q. Du, P. Gader, and J. Channussot. Hyperspectral unmixing overview : Geometrical, statistical, and sparse regression-based approaches. *IEEE journal of selected topics in applied earth observations and remote sensing*, 5(2) :354–379, 2012.
- C. M. Bishop. *Pattern recognition and machine learning*. Springer, 2006.
- S. Bourguignon, J. Ninin, H. Carfantan, and M. Mongeau. Exact sparse approximation problems via mixed-integer programming : Formulations and computational performance. *IEEE Transactions on Signal Processing*, 64(6) :1405–1419, 2015.
- S. Boyd, S. P. Boyd, and L. Vandenberghe. *Convex optimization*. Cambridge university press, 2004.
- L. Breiman. Random forests. *Machine learning*, 45(1) :5–32, 2001.
- J.-F. Brun, L. Del Campo, D. De Sousa Meneses, and P. Echegut. Infrared optical properties of α -alumina with the approach to melting : γ -like tetrahedral structure and small polaron conduction. *Journal of Applied Physics*, 114(22) :223501, 2013.
- S. Bubeck et al. Convex optimization : Algorithms and complexity. *Foundations and Trends® in Machine Learning*, 8(3-4) :231–357, 2015.
- S. Chen and D. Donoho. Basis pursuit. In *Proceedings of 1994 28th Asilomar Conference on Signals, Systems and Computers*, volume 1, pages 41–44. IEEE, 1994.

- E. Chouzenoux, S. Moussaoui, M. Legendre, and J. Idier. Algorithme primal-dual de points intérieurs pour l'estimation pénalisée des cartes d'abondances en imagerie hyperspectrale. *Traitement du signal*, 30(1-2) :35–59, 2013.
- R. L. Cook and K. E. Torrance. A reflectance model for computer graphics. *ACM Siggraph Computer Graphics*, 15(3) :307–316, 1981.
- P. Croce and L. Nevot. Influence des interfaces rugueuses sur la réflexion spéculaire des rayons x. *Journal of Applied Crystallography*, 7(2) :125–130, 1974.
- P. Croce and L. Névoit. Étude des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, de rayons x. *Revue de physique appliquée*, 11(1) :113–125, 1976.
- Y. Deville and L. T. Duarte. An overview of blind source separation methods for linear-quadratic and post-nonlinear mixtures. In *Latent Variable Analysis and Signal Separation : 12th International Conference, LVA/ICA 2015, Liberec, Czech Republic, August 25-28, 2015, Proceedings 12*, pages 155–167. Springer, 2015.
- N. Dobigeon, S. Moussaoui, M. Coulon, J.-Y. Tourneret, and A. O. Hero. Joint bayesian endmember extraction and linear unmixing for hyperspectral imagery. *IEEE Transactions on Signal Processing*, 57(11) :4355–4368, 2009a.
- N. Dobigeon, S. Moussaoui, J.-Y. Tourneret, and C. Carteret. Bayesian separation of spectral sources under non-negativity and full additivity constraints. *Signal Processing*, 89(12) :2657–2669, 2009b.
- N. Dobigeon, J.-Y. Tourneret, C. Richard, J. C. M. Bermudez, S. McLaughlin, and A. O. Hero. Nonlinear unmixing of hyperspectral images : Models and algorithms. *IEEE Signal Processing Magazine*, 31(1) :82–94, 2013.
- L. T. Duarte, S. Moussaoui, and C. Jutten. Source separation in chemical analysis : Recent achievements and perspectives. *IEEE Signal Processing Magazine*, 31(3) :135–146, 2014.
- B. Efron, T. Hastie, I. Johnstone, R. Tibshirani, et al. Least angle regression. *The Annals of statistics*, 32(2) :407–499, 2004.
- M. Fauvel, Y. Tarabalka, J. A. Benediktsson, J. Chanussot, and J. C. Tilton. Advances in spectral-spatial classification of hyperspectral images. *Proceedings of the IEEE*, 101(3) :652–675, 2012.
- M. Ferté. *Étude et analyse de couches minces par techniques multi-spectroscopiques pour une application sur une ligne de galvanisation*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2014.

-
- C. Févotte and N. Dobigeon. Nonlinear hyperspectral unmixing with robust non-negative matrix factorization. *IEEE Transactions on Image Processing*, 24(12) : 4810–4819, 2015.
- B. Figliuzzi, S. Velasco-Forero, M. Bilodeau, and J. Angulo. A bayesian approach to linear unmixing in the presence of highly mixed spectra. In *International Conference on Advanced Concepts for Intelligent Vision Systems*, pages 263–274. Springer, 2016.
- U. B. Gewali, S. T. Monteiro, and E. Saber. Machine learning based hyperspectral image analysis : a survey. *arXiv preprint arXiv :1802.08701*, 2018.
- P. O. Gislason, J. A. Benediktsson, and J. R. Sveinsson. Random forests for land cover classification. *Pattern recognition letters*, 27(4) :294–300, 2006.
- A. Halimi, Y. Altmann, N. Dobigeon, and J.-Y. Tourneret. Nonlinear unmixing of hyperspectral images using a generalized bilinear model. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 49(11) :4153–4162, 2011.
- S. H. Ham. *Propriétés physico-chimiques des oxydes de surface et analyse des données de l'imagerie hyperspectrale. Physicochemical properties of surface oxides and data analysis of hyperspectral imaging*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2018.
- S. H. Ham, M. Ferie, C. Carteret, G. Fricout, J. Angulo, and F. Capon. Hyperspectral imaging as an analytical tool for thin single and multilayer oxides characterization : A laboratory study. In *2016 8th Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing : Evolution in Remote Sensing (WHISPERS)*, pages 1–5. IEEE, 2016a.
- S. H. Ham, M. Ferté, G. Fricout, L. Depalo, and C. Carteret. In-situ spectral emissivity measurement of alloy steels during annealing in controlled atmosphere. *QIRT 2016*, pages 315–321, 2016b.
- B. Hapke. Bidirectional reflectance spectroscopy : 1. theory. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 86(B4) :3039–3054, 1981.
- B. Hapke. Bidirectional reflectance spectroscopy : 4. the extinction coefficient and the opposition effect. *Icarus*, 67(2) :264–280, 1986.
- R. Heylen, M. Parente, and P. Gader. A review of nonlinear hyperspectral unmixing methods. *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*, 7(6) :1844–1868, 2014.
- M.-D. Iordache, J. M. Bioucas-Dias, and A. Plaza. Sparse unmixing of hyperspectral data. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 49(6) :2014–2039, 2011.

- M.-D. Iordache, J. M. Bioucas-Dias, and A. Plaza. Total variation spatial regularization for sparse hyperspectral unmixing. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 50(11) :4484–4502, 2012.
- M.-D. Iordache, J. M. Bioucas-Dias, and A. Plaza. Collaborative sparse regression for hyperspectral unmixing. *IEEE Transactions on geoscience and remote sensing*, 52(1) :341–354, 2013.
- A. B. Kuzmenko. Kramers–kronig constrained variational analysis of optical spectra. *Review of scientific instruments*, 76(8) :083108, 2005.
- J. Li and J. M. Bioucas-Dias. Minimum volume simplex analysis : A fast algorithm to unmix hyperspectral data. In *IGARSS 2008-2008 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium*, volume 3, pages III–250. IEEE, 2008.
- P. M. Maier and S. Keller. Application of different simulated spectral data and machine learning to estimate the chlorophyll a concentration of several inland waters. In *2019 10th Workshop on Hyperspectral Imaging and Signal Processing : Evolution in Remote Sensing (WHISPERS)*, pages 1–5. IEEE, 2019.
- S. G. Mallat and Z. Zhang. Matching pursuits with time-frequency dictionaries. *IEEE Transactions on signal processing*, 41(12) :3397–3415, 1993.
- V. A. Markel. Introduction to the maxwell garnett approximation : tutorial. *JOSA A*, 33(7) :1244–1256, 2016.
- J. Masci, U. Meier, D. Ciresan, J. Schmidhuber, and G. Fricout. Steel defect classification with max-pooling convolutional neural networks. In *The 2012 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN)*, pages 1–6. IEEE, 2012.
- J. Masci, U. Meier, G. Fricout, and J. Schmidhuber. Multi-scale pyramidal pooling network for generic steel defect classification. In *The 2013 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN)*, pages 1–8. IEEE, 2013.
- D. Maystre, O. M. Mendez, and A. Roger. A new electromagnetic theory for scattering from shallow rough surfaces. *Optica Acta : International Journal of Optics*, 30(12) : 1707–1723, 1983.
- V. Mazet, C. Carteret, D. Brie, J. Idier, and B. Humbert. Background removal from spectra by designing and minimising a non-quadratic cost function. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 76(2) :121–133, 2005.
- D. D. S. Meneses, M. Eckes, L. Del Campo, and P. Echegut. Phase transformations of crystalline sio₂ versus dynamic disorder between room temperature and liquid state. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(25) :255402, 2014.

-
- S. Moussaoui, D. Brie, A. Mohammad-Djafari, and C. Carteret. Separation of non-negative mixture of non-negative sources using a bayesian approach and mcmc sampling. *IEEE transactions on signal processing*, 54(11) :4133–4145, 2006.
- S. Moussaoui, J. Idier, and E. Chouzenoux. Primal dual interior point optimization for penalized least squares estimation of abundance maps in hyperspectral imaging. In *2012 4th Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing : Evolution in Remote Sensing (WHISPERS)*, pages 1–4. IEEE, 2012.
- J. M. Nascimento and J. M. Dias. Vertex component analysis : A fast algorithm to unmix hyperspectral data. *IEEE transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 43(4) :898–910, 2005.
- L. Nevot and P. Croce. Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons x. application à l’étude du polissage de quelques verres silicates. *Revue de Physique appliquée*, 15(3) :761–779, 1980.
- M. Oren and S. K. Nayar. Generalization of lambert’s reflectance model. In *Proceedings of the 21st annual conference on Computer graphics and interactive techniques*, pages 239–246, 1994.
- M. Paoletti, J. Haut, J. Plaza, and A. Plaza. Deep learning classifiers for hyperspectral imaging : A review. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 158 : 279–317, 2019.
- M. Parente and M.-D. Iordache. Sparse unmixing of hyperspectral data : The legacy of sunsal. In *2021 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium IGARSS*, pages 21–24. IEEE, 2021.
- N. Parikh and S. Boyd. Proximal algorithms. *Foundations and Trends in optimization*, 1(3) :127–239, 2014.
- F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort, V. Michel, B. Thirion, O. Grisel, M. Blondel, P. Prettenhofer, R. Weiss, V. Dubourg, J. Vanderplas, A. Passos, D. Cournapeau, M. Brucher, M. Perrot, and E. Duchesnay. Scikit-learn : Machine learning in Python. *Journal of Machine Learning Research*, 12 :2825–2830, 2011.
- N. Simon, J. Friedman, T. Hastie, and R. Tibshirani. A sparse-group lasso. *Journal of computational and graphical statistics*, 22(2) :231–245, 2013.
- Y. Su, J. Li, A. Plaza, A. Marinoni, P. Gamba, and S. Chakravortty. Daen : Deep autoencoder networks for hyperspectral unmixing. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 57(7) :4309–4321, 2019.

- R. Tibshirani. Regression shrinkage and selection via the lasso. *Journal of the Royal Statistical Society : Series B (Methodological)*, 58(1) :267–288, 1996.
- V. P. Tolstoy, I. Chernyshova, and V. A. Skryshevsky. *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*. John Wiley & Sons, 2003.
- S. Torquato. *Random heterogeneous materials : microstructure and macroscopic properties*. Springer, 2002.
- K. E. Torrance and E. M. Sparrow. Theory for off-specular reflection from roughened surfaces. *Josa*, 57(9) :1105–1114, 1967.
- B. Vidal and P. Vincent. Metallic multilayers for x rays using classical thin-film theory. *Applied Optics*, 23(11) :1794–1801, 1984.
- M. Yuan and Y. Lin. Model selection and estimation in regression with grouped variables. *Journal of the Royal Statistical Society : Series B (Statistical Methodology)*, 68(1) :49–67, 2006.
- A. Zare and K. Ho. Endmember variability in hyperspectral analysis : Addressing spectral variability during spectral unmixing. *IEEE Signal Processing Magazine*, 31(1) :95–104, 2013.
- T. Zenati, B. Figliuzzi, and S. H. Ham. Surface oxide detection and characterization using sparse unmixing on hyperspectral images. In *International Conference on Image Analysis and Processing*, pages 291–302. Springer, 2022a.
- T. Zenati, B. Figliuzzi, and S. Hui Ham. Surface oxide detection and characterization using sparse unmixing on hyperspectral images (in press). In *1st Int. Workshop on intelligent Systems in human and artificial perception (ISHAPE)*, 2022b.
- T. Zenati, B. Figliuzzi, and S. Hui Ham. A supervised approach for the detection of surface oxides from hyperspectral measurements. In *2022 12th Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing : Evolution in Remote Sensing (WHISPERS)*. IEEE, 2022c.

Annexe A

Résultats expérimentaux additionnels

A.1 Expériences numériques

Nous présentons dans cet appendice des résultats expérimentaux supplémentaires pour les expériences numériques.

Sample A Le tableau [A.1](#) présente les résultats d'inversion obtenus dans le cas relativement simple d'une couche d'oxyde constituée d'un mélange d'oxydes de manganèse et d'aluminium (Mn-Al-O*), d'épaisseur 106 nm. Pour cette configuration géométrique, l'algorithme d'inversion parvient à identifier précisément la présence de la couche oxydée et à estimer avec une excellente précision son épaisseur. On note sur la figure [A.1](#) le très bon accord entre la courbe de réflectance originale et sa reconstruction.

	Substrate	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Mn-Al-O	Mn-Al-O*
v_f	-	-	-	-	-	1
estim.	-	-	-	-	-	1
$h[nm]$	-	-	-	-	-	106
estim.	-	-	-	-	-	108

Table A.1: Résultats d'estimation pour l'échantillon A.

Sample B Le tableau [A.2](#) présente les résultats d'inversion obtenus dans le cas où une couche d'oxydes de silicium d'épaisseur 91 nm recouvre partiellement le substrat. La fraction surfacique de la couche est ainsi fixée à 0.965. Pour cette configuration géométrique, l'algorithme d'inversion parvient à nouveau à identifier précisément la

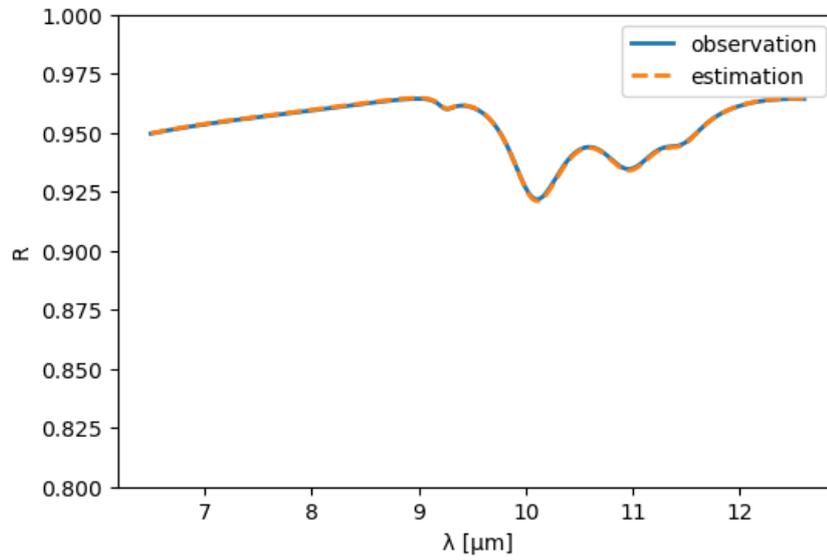


Figure A.1: Reconstruction du spectre observé pour l'échantillon A.

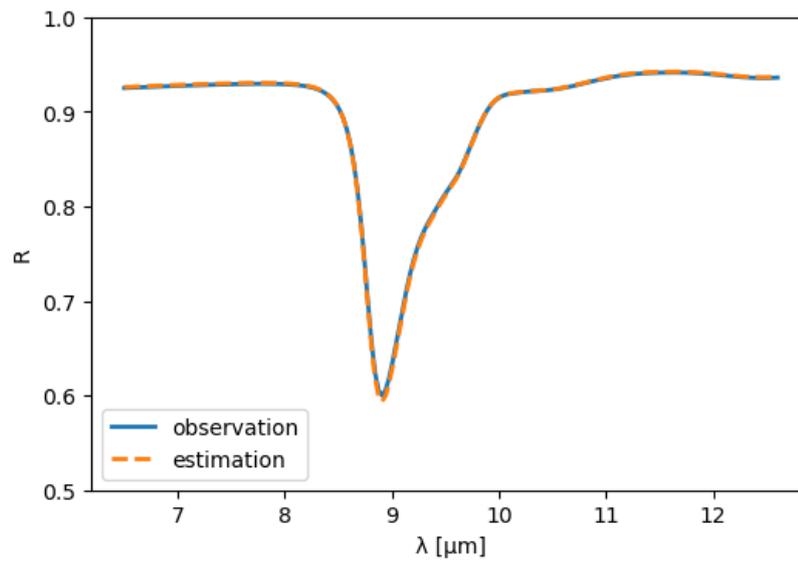


Figure A.2: Reconstruction du spectre observé pour l'échantillon B.

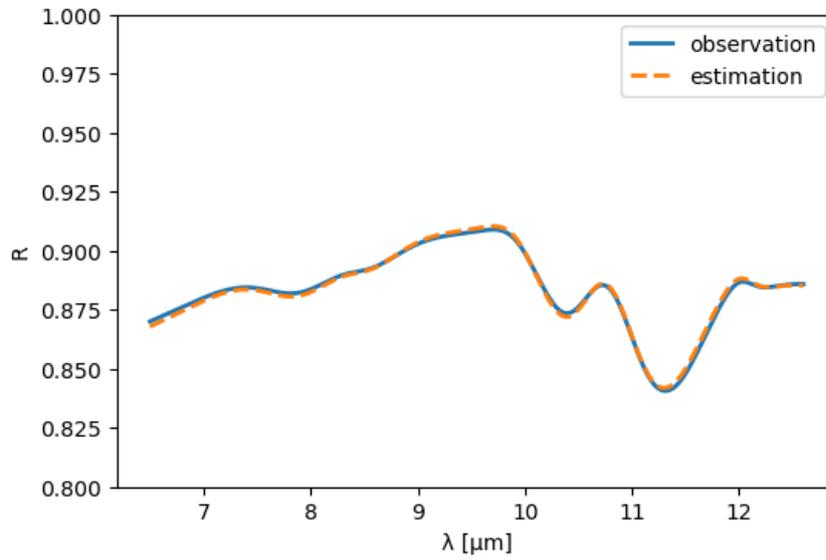


Figure A.3: Reconstruction du spectre observé pour l'échantillon C.

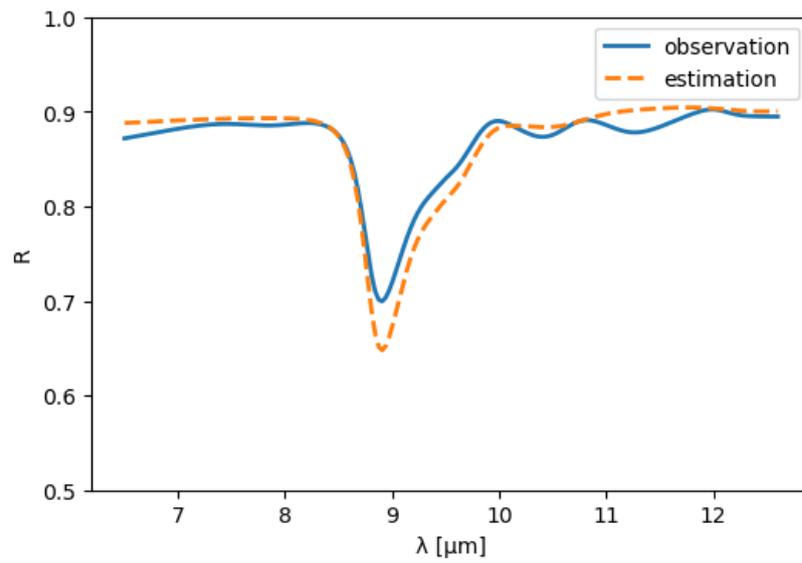


Figure A.4: Reconstruction du spectre observé pour l'échantillon D.

présence de la couche oxydée et sa fraction surfacique, et à estimer avec précision son épaisseur. On note également sur la figure A.2 le très bon accord entre la courbe de réflectance originale et sa reconstruction.

	Substrate	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Mn-Al-O	Mn-Al-O*
v_f	0.035	-	0.965	-	-	-
estim.	0.045	-	0.955	-	-	-
$h[nm]$	0.	-	91	-	-	-
estim.	0.	-	87	-	-	-

Table A.2: Résultats d'estimation pour l'échantillon B.

Sample C Le tableau A.3 présente les résultats d'inversion obtenus dans le cas où une couche d'oxydes d'aluminium d'épaisseur 34 nm et une couche composée d'un mélange Mn-Al-O recouvrent le substrat. On peut noter que l'algorithme parvient à estimer avec une très bonne précision la fraction surfacique des deux couches. Néanmoins, l'algorithme commet une erreur assez importante sur l'estimation des épaisseurs. On note cependant sur la figure A.2 le très bon accord entre la courbe de réflectance originale et sa reconstruction : cet exemple est très caractéristique des problèmes posés par la non-unicité de la solution.

	Substrate	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Mn-Al-O	Mn-Al-O*
v_f	-	0.4	-	-	0.1	-
estim.	-	0.39	-	-	0.61	-
$h[nm]$	-	34	-	-	142	-
estim.	-	14	-	-	89	-

Table A.3: Résultats d'estimation pour l'échantillon C.

Sample D Le tableau A.4 présente les résultats d'inversion obtenus dans le cas où une trois couches d'oxydes recouvrent le substrat. Pour cette configuration géométrique, l'algorithme d'inversion parvient à identifier deux des oxydes. Néanmoins, il ne parvient pas à identifier la présence d'oxydes de manganèse, et fait une erreur d'estimation importante sur les épaisseurs. Encore une fois, on note cependant sur la figure A.2 le très bon accord entre la courbe de réflectance originale et sa reconstruction. Là aussi, on peut attribuer l'erreur d'estimation à la forte corrélation existant entre les spectres du dictionnaire, responsable du fait que plusieurs combinaisons d'oxydes permettent la reconstruction du spectre.

	Substrate	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Mn-Al-O	Mn-Al-O*
v_f	-	-	0.38	0.14	0.48	-
estim.	-	-	0.66	0.	0.34	-
$h[nm]$	-	-	162	-	169	-
estim.	-	-	56	-	51	-

Table A.4: Résultats d'estimation pour l'échantillon D.

A.2 Expériences sur les dépôts d'oxydes de silicium

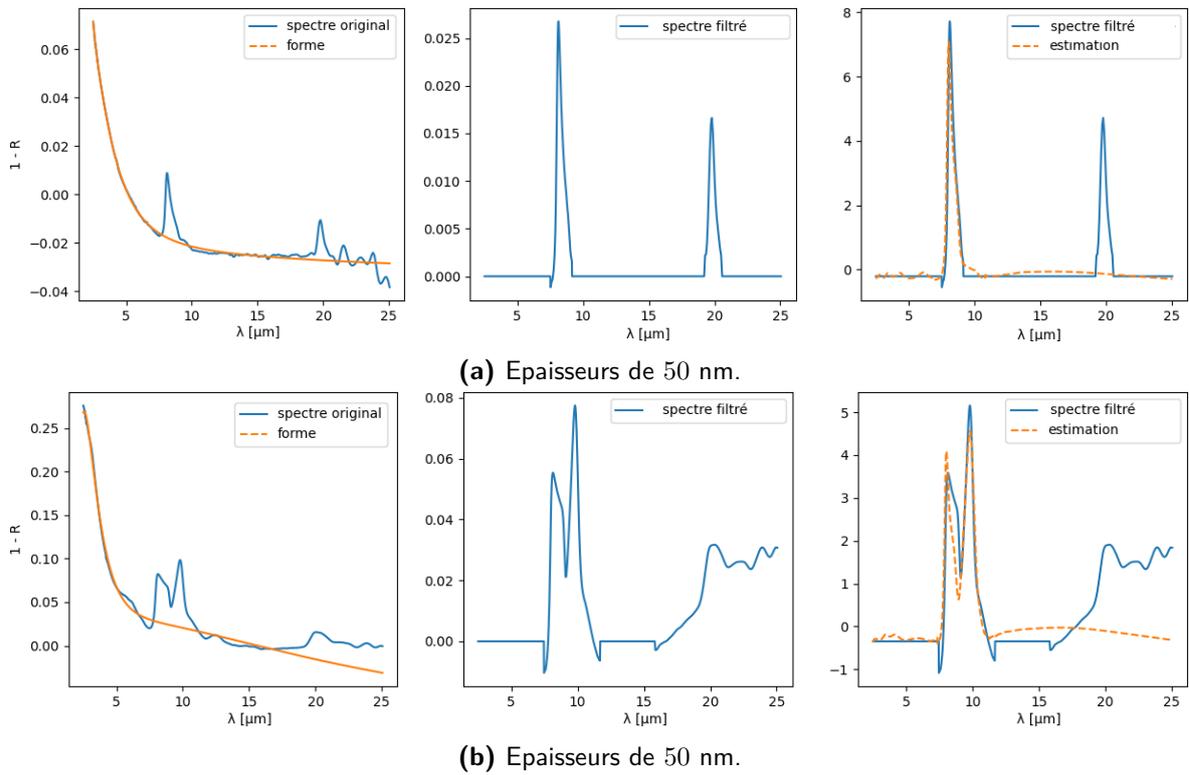


Figure A.5: Vue schématique des opérations de filtrage utilisée pour la caractérisation des dépôts de SiO₂. Gauche : procédure de filtrage. Centre : spectre de réflectance filtré. Droite : spectre de réflectance normalisé et reconstruction . Dépôt de couches carrées de SiO₂ de tailles 20 × 20 nm

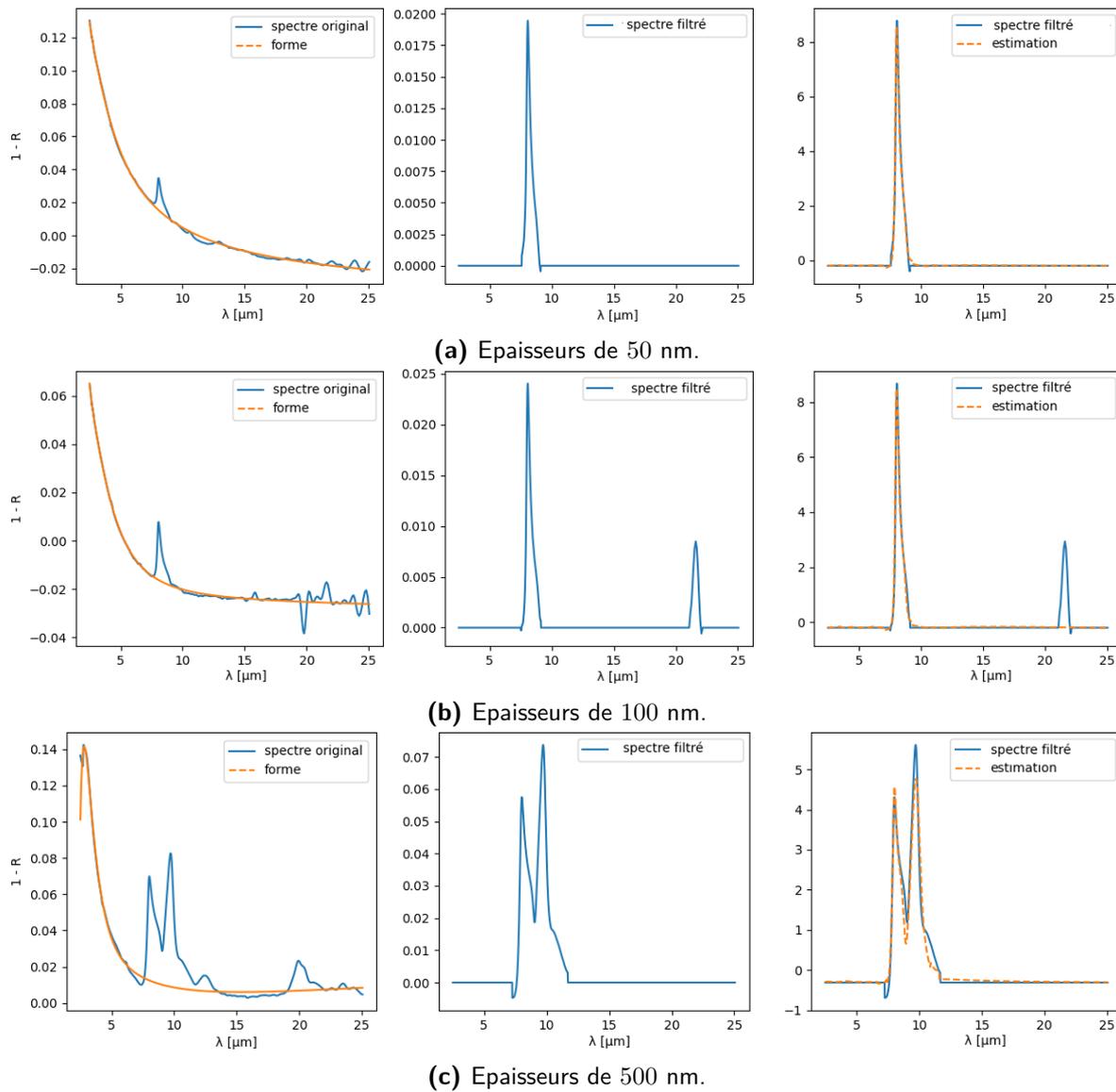


Figure A.6: Vue schématique des opérations de filtrage utilisée pour la caractérisation des dépôts de SiO_2 . Gauche : procédure de filtrage. Centre : spectre de réflectance filtré. Droite : spectre de réflectance normalisé et reconstruction . Dépôt de couches carrées de SiO_2 de tailles 100×100 nm

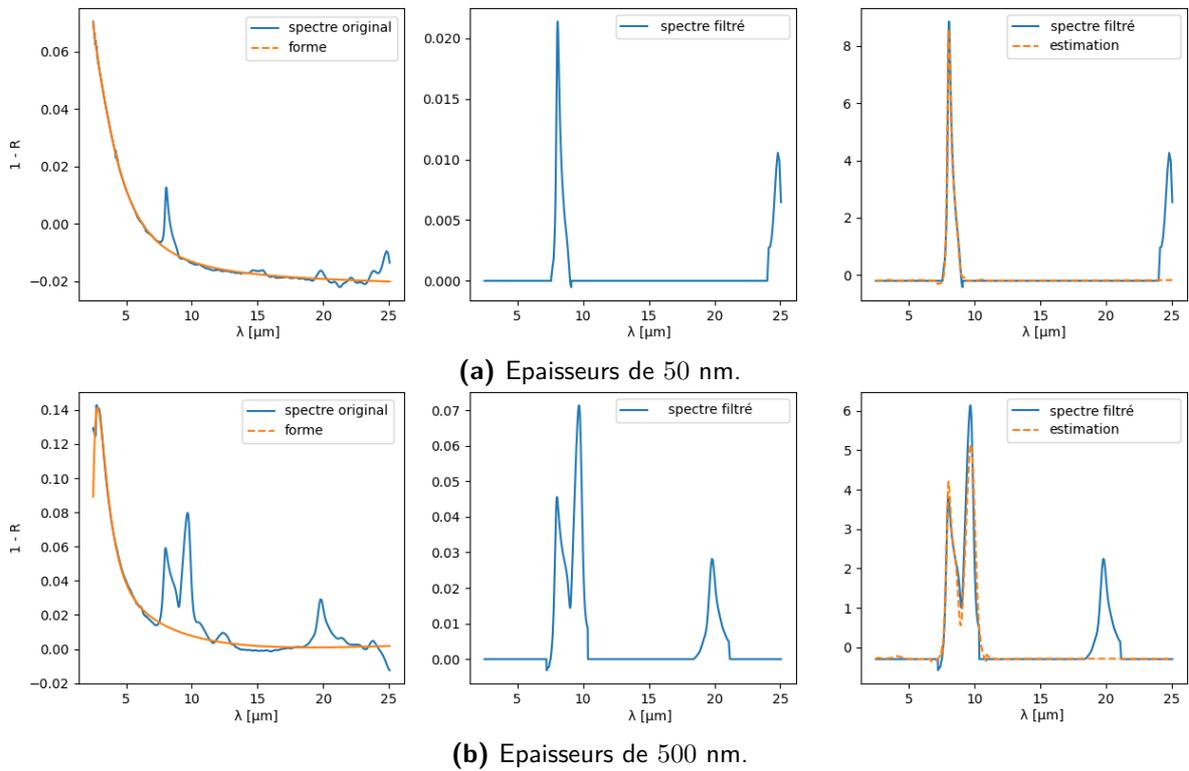


Figure A.7: Vue schématique des opérations de filtrage utilisée pour la caractérisation des dépôts de SiO_2 . Gauche : procédure de filtrage. Centre : spectre de réflectance filtré. Droite : spectre de réflectance normalisé et reconstruction . Dépôt de couches carrées de SiO_2 de tailles 500×500 nm

RÉSUMÉ

Au cours du procédé de fabrication des tôles d'acier, l'incorporation d'éléments d'alliage à l'acier pour améliorer ses performances mécaniques peut entraîner la formation de couches d'oxydes sélectifs en surface. La formation de ces couches peut avoir un impact significatif sur les propriétés de surface des tôles d'acier, ce qui rend leur détection essentielle. Dans ce travail de thèse, nous présentons une nouvelle méthode basée sur des observations hyperspectrales visant à détecter la présence de couches oxydées à la surface des tôles. Les capteurs hyperspectraux permettent de mesurer la réflectance de la surface à caractériser sur une large bande du spectre électro-magnétique, généralement dans la gamme infrarouge. Cependant, du fait de la résolution spatiale limitée des capteurs, les spectres de réflectance observés mélangent la contribution de plusieurs oxydes élémentaires. Une étape essentielle en vue de caractériser la chimie des surfaces étudiées est donc d'identifier les oxydes élémentaires contribuant aux observations, une tâche appelée séparation de sources hyperspectrales dans la littérature. Dans notre cas, une difficulté majeure est que le modèle optique décrivant la formation de l'onde électromagnétique arrivant sur les capteurs est fortement non linéaire. Dans cette thèse, nous proposons deux approches distinctes pour pallier cette difficulté faisant respectivement appel à des méthodes de régressions parcimonieuse et d'apprentissage supervisé.

MOTS CLÉS

séparation de sources hyperspectrales, régression parcimonieuse, caractérisation des surfaces, apprentissage supervisé.

ABSTRACT

During steel sheets manufacturing, the addition of alloying elements to the steel to improve its mechanical performance can cause the formation of layers of selective oxides at the surface. These layers significantly impact the surface properties of the steel sheets, which renders their detection an essential task. In this PhD study, we present a novel methodology based on hyperspectral measurements to detect the presence of surface layers of selective oxides on steel sheets. Hyperspectral sensors have the ability to measure the reflectance of the steel surface over a large spectral band of the electromagnetic spectrum, usually in the infrared range. However, due to their limited spatial resolution, the observed reflectance spectra usually mixes the contribution of several elementary oxides. A first step toward the surface characterization is therefore to identify the elementary oxides contributing to the hyperspectral observations, a task referred to as hyperspectral unmixing in the literature. In our case, a major difficulty is that the optical model describing the formation of the electromagnetic wave coming onto the sensors is strongly nonlinear. In this PhD study, we propose two distinct approaches to alleviate this difficulty relying on sparse regression methods and supervised learning methods, respectively.

KEYWORDS

hyperspectral unmixing, sparse regression, surface characterization, supervised learning.