



**Experimente mit Synchrotronstrahlung zur
ortsauflösten Infrarot-Spektroskopie unter
Einbeziehung komprimierter Messverfahren**

**Experiments with synchroton radiation for the spatially
resolved infrared microspectroscopy using compressive
scanning probe methods**

Bachelorarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science (B.Sc.)

eingereicht von
Barbara Vinatzer
geb. am 13.12.1996 in Brixen, Italien

angefertigt in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Eckart Rühl am Institut für Chemie
und Biochemie der Freien Universität Berlin und der Arbeitsgruppe
IR-Spektrometrie der Physikalisch-Technischen-Bundesanstalt Berlin und
Braunschweig

Berlin, Mai 2021

Gutachter: Prof. Dr. Eckart Rühl, Prof. Dr. Andrew Plested

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
2 Theoretische und methodische Grundlagen	4
2.1 Compressed-Sensing	4
2.2 IR-Spektroskopie	7
2.2.1 Infrarot aktive Schwingungen	7
2.2.2 FTIR-Spektroskopie	8
2.3 Siliciumcarbid Probe	10
3 Aufgabenstellung	11
4 Experimenteller Teil	12
4.1 Nano-FTIR-Messungen	12
4.1.1 Aufbau Nano-FTIR	12
4.1.2 Signal Detektion	15
4.2 Erstellung von Spektren und räumlichen Mappen in Python . .	16
4.3 Signal-Rausch-Verhältnis	17
4.4 Subsamplingverfahren	20
5 Ergebnisse	23
5.1 Simulationen der Samplingverfahren	23
5.1.1 Bestimmungen der Signal-Rausch-Verhältnisse	26
5.1.2 Vergleich der Spektren und Interferogramme	30
5.2 Komprimierte Messungen	36
5.2.1 Grid-Sampling Messung	37
5.2.2 White-Light-Random-Sampling Messung	39
6 Zusammenfassung und Ausblick	42

1 Einleitung

Die chemischen, physikalischen und strukturellen Eigenschaften natürlicher und synthetischer Materien beruhen auf räumlichen Verteilungen von chemischen Bestandteilen und den damit verbundenen Inhomogenitäten von molekularen Eigenschaften. Die Messung der Verteilung der Bestandteile mittels labelfreier Spektromikroskopie erlaubt deren zweidimensionale Kartierung. Die wellenlängenabhängige, beugungslimitierte Auflösung der IR-Spektroskopie liegt im Mikrometerbereich, doch erlaubt die Nano-FTIR-Spektroskopie, welche Synchrotronstrahlung als Strahlungsquelle nutzt, die Aufnahme des kompletten mittleren Infrarotspektrums auf einmal und erreicht dabei eine räumliche Auflösung von 20 nm [1, 2, 3]. Dadurch werden die Identifizierung und die Lokalisierung der Bestandteile möglich, sodass Aussagen über ihre Verteilung und den damit verbunden Eigenschaften getroffen werden können [4]. Diese Technik wurde zur Untersuchung von kristallinen Materialien [5], Halbleitern [6, 7], Biomineralien [8] und Proteinen [9] verwendet. Wie alle Rasterverfahren ist auch die Nano-FTIR-Spektroskopie durch sehr lange Messzeiten limitiert. Auf Grund von thermischen Driften treten während der Messzeit Verschiebungen der Probenregion auf [10]. Messzeiten von mehreren Stunden können bei biologischen Proben zu Strahlungsbelastungen und besonders bei frischen Proben zum Eintrocknen der Proben und dem Sterben der Zellen führen.

Das im Jahr 2004 entwickelte Compressed-Sensing-Verfahren[11, 12] erlaubt, mit Vorwissen oder Annahmen über das Signal, eine Signalrekonstruktion aus weitaus weniger Messungen als laut Nyquist–Shannon-Theorem möglich ist. Bisher wurde dieses komprimierte Messverfahren in Magnetresonanztomographie [13], der Elektronenmikroskopie [14], aber auch in der Photographie [15], Holographie [16] und Astronomie [17] eingesetzt. Die Anwendungsbereiche von Compressed-Sensing sind vielseitig, jedoch muss für jeden spezifischen Themenbereich eine geeignete Lösungsmethode des Optimierungsproblems gefunden werden und definiert werden, welcher Satz an erhaltenen Basisfunktionen zur Rekonstruktion der ausgelassenen Messpunkte verwendet wird bzw. welchen Regeln die Rekonstruktion folgt. Im Rahmen des Compressed-Sensing Projekts der Kooperation zwischen der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt und der Freien Universität Berlin sollen komprimierte Messungen auch für die

Nano-FTIR-Spektroskopie entwickelt werden. Im Zuge dieses Projekts ist es das Ziel dieser Bachelorarbeit, alternative Samplingmethoden mit möglichst hoher Messstabilität und Rekonstruktionsqualität für komprimierte Messungen am Beispiel einer Siliciumcarbidprobe zu finden. Auch wenn mit dem komprimierten Messverfahren zunächst Interferogramme aus stark reduzierten Datenmengen rekonstruiert werden, werden in dieser Bachelorarbeit vor allem die Spektren anhand ihrer Wiedergabe des charakteristischen Hauptpeaks von SiC untersucht und die Interferogramme vor allem zur Verifizierung verwendet. Als Maß für die Rekonstruktionsqualität der zweidimensionalen Kartierungen des Spektralgehalts wurde der Güteparameter in Form eines Signal-zu-Rausch-Verhältnisses festgelegt, dessen Wert bei erfolgreichen Rekonstruktionen höher eins sein muss. Die Rekonstruktionsqualität komprimierter Samplingverfahren soll zunächst durch Simulationen und anschließend an tatsächlichen komprimierten Messungen erprobt werden, sodass aus vier Subsamplinverfahren jenes mit dem besten Kompromiss zwischen der Messstabilität und der Rekonstruktionsqualität ausfindig gemacht wird.

2 Theoretische und methodische Grundlagen

2.1 Compressed-Sensing

Compressed-Sensing (CS) ist eine neue mathematische Theorie der Signalverarbeitungstechnik, welche die Rekonstruktion eines kontinuierlichen Signals aus einer geringen Anzahl an Messungen erlaubt. CS wurde innerhalb weniger Jahre für mehrere Bereiche der Chemie, Physik und des Maschinenbaus nutzbar gemacht und basiert auf der Annahme, dass viele natürliche Signale eine spärliche Repräsentation zu bestimmten Basen haben [18, 12, 19, 11]. Notwendig für CS ist eine Datenerfassung am gesamten Raum, welche in gleichmäßiger Verteilung stattfindet und die gemessenen Stellen möglichst zufällig sein sollen. Das Signal $y(t)$ wird definiert als:

$$y(t) = \sum_{i=1}^K z_i \Phi_{\pi(i)}(t) \quad (1)$$

wobei $\Phi_{\pi(1)}$ bis $\Phi_{\pi(K)}$ die Basen mit ihren dazugehörigen Gewichtungsfaktoren z_i darstellen. Eine Anzahl m an Messungen $y(t_1), \dots, y(t_m)$ bildet den $mx1$

Vektor y nach $y = (y(t_1), \dots, y(t_m))^T$. Die Stichprobenmatrix A hingegen wird gebildet aus $A_{ij} = \Phi_j(t_i)$. Es handelt sich dabei um eine $n \times m$ Matrix welche unter der Annahme, dass die Anzahl der Basen n deutlich größer als die Anzahl der Messungen m sind ($n \gg m$), gebildet wird. Aus den Gewichtungsfaktoren wird ein $n \times 1$ Vektor z gebildet nach $z = (z_1, \dots, z_n)^T$. Ziel ist die Ermittlung der Basisfunktionen, Bezug auf welche das Signal $y(t)$ eine spärliche Repräsentation hat und somit einen dünnbesetzten Vektor darstellt. Dazu muss ein Optimierungsproblem gelöst werden, welches folgendermaßen beschrieben wird:

$$\text{für } \min_z \|z\|_0 \text{ gilt } y = Az; \quad (2)$$

Mit $\|z\|_0$, bezeichnend für die Anzahl der nicht-null Elemente aus z , lassen durch die Lösung von Gl. (2) die relevanten Basen und ihre Gewichtung in der Repräsentation bestimmen. Da dieses Problem rechnerisch nicht lösbar ist, wird anstelle von Gl. (2) das konvexe Optimierungsproblem verwendet [20]. In einem konvexen Optimierungsproblem müssen die Verbindungsstrecke zweier beliebige Punkte der Zielfunktionsmenge und der dafür zulässigen Punktemenge vollständig innerhalb der jeweiligen Menge liegen [21].

$$\text{für } \min_z \|z\|_1 \text{ gilt } y = Az, \quad (3)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Stichprobenmatrix A bestimmte Bedingungen, wie z.B. die eingeschränkte Isometrieeigenschaft (RIP) erfüllt, die Vektoren der Matrix also nahezu orthogonal zueinander sind, ist die Lösung von Gl. (2) auch eine Lösung von Gl. (3) [22]. Um diese Bedingungen zu erfüllen, wird bei CS häufig die Entnahme von Zufallsstichproben verwendet. Der, durch die Lösung von Gl. (3) erhaltene, stark verringerten Satz an Basisfunktionen wird verwendet zur Bestimmung der Häufigkeiten der einzelnen Basisfunktionen unter Berücksichtigung aller gemessenen Ortspunkte genutzt. Anschließend werden nur jene Basisfunktionen, welche in über 50 Prozent aller Spektren vorkommen zu einem einzigen Basissatz zusammengefasst und dieser auf alle Ortspunkte angewandt. Hierbei wird ein Fitting über alle Messpunkte eines Ortspunkts, unter Berücksichtigung der acht nächsten Nachbarpunkte, durchgeführt.

Zur Lösung dieses Problems und Erstellung einer annähernden Rekonstruktion werden gierige Algorithmen verwendet. Diese wählen schrittweise den Folgezustand, der zu diesem Zeitpunkt den größten Gewinn oder das beste Ergebnis

liefen und arbeiten sehr schnell, erzielen aber nicht immer das optimale Gesamtergebnis [23]. Beispiele solcher gieriger iterativer Algorithmen sind Orthogonal Matching Pursuit (OMP) [24, 25] und Compressive Sampling Matching Pursuit (CoSaMP) [26].

Das in diesem Fall verwendete Skript "start_script_alternative" wurde von Herrn F. Schmähling verfasst und nutzt das Programm "PROMP" [27], welches den OMP Algorithmus und 3 Testprogramme zur Überprüfung der Leistung beinhaltet. Zu den darin vorkommenden veränderbaren Parametern zählen PROMP_parameters.iter, welcher die maximale Anzahl der Iterationen im OMP Algorithmus definiert, PROMP_parameters.tol, welcher die Toleranz bzw. die maximale erlaubte Größe des verbliebenen Restwerts zur Beendigung des Algorithmus definiert, und regularistion_search_space_log, der zur Findung der relevanten Therme der räumlichen Glättung (Gaussian-Neighborhood) dient. Histborder begrenzt die Anzahl der Basiskomponenten die zur Beschreibung des Signals genutzt werden sollen (F. Schmähling, persönliche Kommunikation, 25. Januar 2020).

Die zur Rekonstruktion gewählten Parametereinstellungen finden sich im Anhang in Abb. 25.

2.2 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie verwendet den infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums um Materialien zu identifizieren und zu untersuchen. Entspricht die Schwingungsresonanzfrequenz der Frequenz des IR-Strahlung, so kommt es zur Absorption und der damit verbundenen Anregung der Vibrationen von Bindungen. Die vielseitigen entstandenen Schwingungsbewegungen der Moleküle, sind charakteristisch für die Atome bzw. funktionellen Gruppen, aus denen sie bestehen. Die Beziehung zwischen der Intensität der einfallenden und der transmittierenden IR-Strahlung ist durch das Lambert-Beer'sche Gesetz festgelegt. IR-Absorptionsspektren werden durch das Auftragen der Intensitäten gegen die Wellenzahl dargestellt. Durch die Proportionalität der Wellenzahl zur Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Vibrationszustand, kann die Menge der absorbierten Energie bei jeder eingestrahlten Frequenz festgestellt werden [28]. IR-Spektren der meisten Materialien sind sehr komplex und können daher meist eindeutig dem Material zugeteilt werden. Da teilweise starke Kopplungseffekte zwischen den Schwingungen eines Moleküls auftreten. Es wird unterschieden zwischen Schwingungen der funktionellen Gruppen und Gerüstschwingungen, welche nicht durch charakteristische Schwingungen funktioneller Gruppen identifizierbar sind. Gerüstschwingungen sind spezifisch für ein bestimmtes Molekül und können somit auch zur Identifikation der Struktur genutzt werden [29]. Deren spektraler Bereich befindet sich bei Wellenzahlen unterhalb von 1500 cm^{-1} und wird Fingerprint-Bereich genannt. Große bestehende Datenbanken von IR-Spektren sind vorhanden, sodass Spektren unbekannter Materialien mit ihnen verglichen werden können [30].

2.2.1 Infrarot aktive Schwingungen

Die Auswahlregel für Infrarot-Absorption besagt, dass das elektrische Dipolmoment eines Moleküls sich während der Schwingung ändern muss. Dazu werden Moleküle als federartig verbundene Massen betrachtet [31]. Wenn die Atome des Moleküls sich relativ zueinander bewegen, gibt es verschiedene Arten von Vibrationen: Valenzschwingungen, Deformationsschwingungen und innermolekulare Schwingungen. Bei den Valenzschwingungen variieren die

Bindungslängen, bei Deformationsschwingungen die Bindungswinkel und innermolekulare Schwingungen wird die Konfiguration des Moleküls geändert. Bei mehratomigen linearen Molekülen aus einer Anzahl an N Atomen werden die Freiheitsgrade der Vibrationen nach $3N - 5$ berechnet. Das Molekül besitzt insgesamt $3N$ Freiheitsgrade, wobei drei der Translation und zwei der Rotation entsprechen. Bei nicht linearen Molekülen ergibt sich die Anzahl der Freiheitsgrade der Vibrationen wiederum durch die Anzahl der gesamten Freiheitsgrade minus den drei Freiheitsgraden für die Translation und drei für die Rotation zu $3N - 6$. Demnach können durch die Anzahl der Freiheitsgrade der Vibrationen die Anzahl der Banden im IR-Spektrum abgeschätzt werden. In der Praxis ist die gemessene Anzahl an Banden aber verschieden, da nicht alle Vibrationen eine Änderung des Dipolmomentes mit sich bringen und es entartete Schwingungen (Schwingungen gleicher Energie bzw. Frequenz) gibt. Die Auflösbarkeit der detektierbaren Schwingungen ist abhängig von der Stärke der Änderung des Dipolmoments und den Frequenzunterscheiden zwischen verschiedenen den einzelnen Schwingungen [32]. Am Beispiel des linearen Moleküls Kohlenstoffdioxid CO_2 können vier Vibrationen auftreten, von denen eine entartet ist. Somit werden nur zwei IR-Banden gemessen. Die Schwingungsfrequenzen sind abhängig von den schwingenden Massen und den Bindungsstärken. Berechnungen können in Ref. [33] gefunden werden. Die Fermi Resonanz, Kombinationsbanden und Obertöne der Vibrationsschwingungen, sowie Kopplungen können zu veränderten Spektren führen [34].

2.2.2 FTIR-Spektroskopie

Die folgende Beschreibung wurde nach F. Huth [11] erstellt. Das Spektrum $S(\nu)$ wird durch Fourier-Transformation aus dem Interferogramm $I(d)$ erzeugt. Verhält sich ein Signal annähernd monochromatisch, so können die Amplitude und die Wellenlänge direkt aus dem Interferogramm entnommen werden. Komplexe Interferogramme, welche aus Überlagerungen von Cosinus-Funktionen bestehen, sind sinusförmig mit einer exponentiell fallenden Hüllfunktion. Je breiter die Hüllkurve des Interferogramms ist, desto schmäler ist die Breite des Spektrums (vgl. Abb. 5). Wenn von einem kontinuierlichen Interferogramm $I(d)$ ausgegangen wird, so kann das Spektrum $S(\nu)$ in Abhängigkeit von der

Wellenzahl ν durch das Integral

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(d) \cos 2\pi \nu d d \quad (4)$$

dargestellt werden. Da das Interferogramm $I(d)$ nur an begrenzten optischen Wegdifferenzen d aufgenommen werden kann, führt dies zu einer Begrenzung der spektralen Auflösung und damit zu zusätzlichen Oszillationen im Spektrum.

Apodisation und Zero-Filling

Apodisation bezeichnet eine Kontraststeigerung auf Kosten des Auflösungsvermögens. Dabei können die auf Grund von Begrenzung der optischen Wegdifferenz entstandenen Oszillationen des gemessenen Interferogramms minimiert werden und das Rauschen im Spektrum geglättet werden. Dafür wird eine Filterfunktion, deren Wert im Zentrum gleich eins ist und an den Rändern gegen null läuft, als Gewichtung mit dem Interferogramm multipliziert. Es existieren zahlreiche solche Funktionen: Die Boxcar-Funktion ist für jeden reellen Wert, außer in einem einzigen Intervall in dem sie gleich eins ist, null und ist somit rechteckig abgeschnitten; aber es gibt auch triangulär oder trapezoidal verlaufende Funktionen und andere mehr [35]. Zur Erzeugung der Spektren wurde in dieser Arbeit ausschließlich die Blackman-Harris-3-Term-Funktion BH als Filterfunktion verwendet. Sie ist als Funktion über die Interferometerpositionen z wie folgt definiert:

$$BH(z) = A_0 + A_1 \cos\left(\frac{2\pi z}{Z}\right) + A_2 \cos\left(\frac{4\pi z}{Z}\right) \quad (5)$$

Die Konstanten A_0 , A_1 und A_2 sind als $A_0 = 0,42323$, $A_1 = 0,49755$ und $A_2 = 0,07922$ festgelegt [35]. Das Interferogramm wird nur an einer diskreten Anzahl an Interferometerpositionen Z innerhalb der gesamten optischen Wegdifferenz d_t aufgenommen. Im Spektrum zeigt sich das durch eine limitierte Anzahl an aufgenommenen Punkten, welche sich zueinander im Abstand von $\frac{1}{d_t}$ befinden. Eine Vergrößerung von d_t durch Einfügen von Nullen erhöht die Auflösung [28]. Diese Erweiterung wird Zero-Filling genannt und ihre Umsetzung wird zusammen mit der Apodisation in Abb. 1 beschrieben.

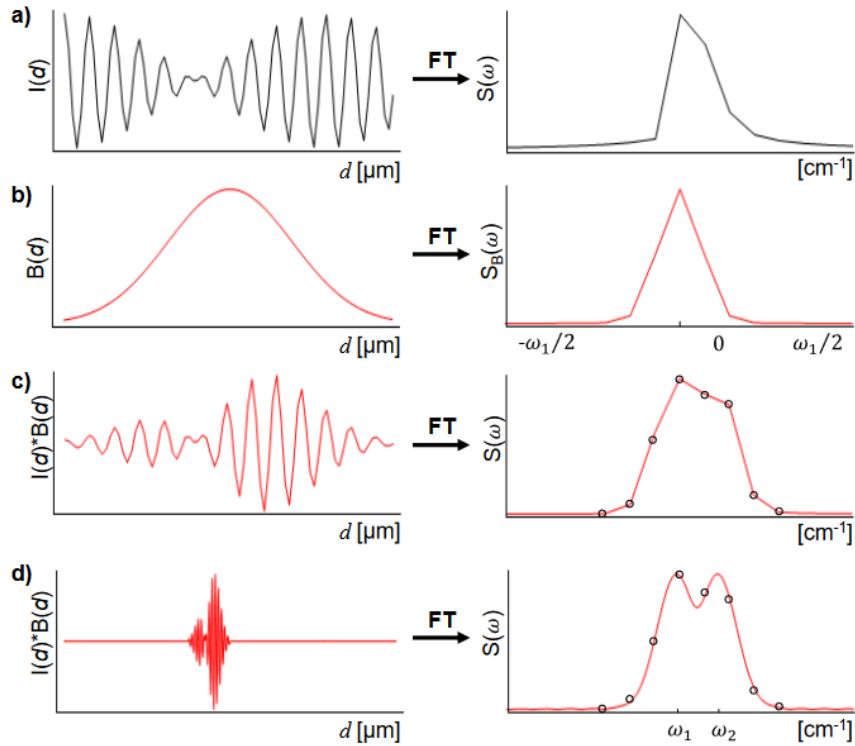


Abbildung 1: Apodisation und Zero-Filling. Interferogramm mit resultierendem Spektrum a), Filterfunktion mit gleicher Länge b), Produkt aus Interferogramm und Filterfunktion c) und Anwendung von Zero-Filling auf selbiges Produkt d) [28]

2.3 Siliciumcarbid Probe

Siliciumcarbid (SiC) findet als Füllmaterial in Aussparungen elektromagnetischer Bauelemente Verwendung und wird oft als optisches Referenzmaterial genutzt. Dies liegt an seinen Eigenschaften, welche hohe Temperaturstabilität, Wärmeleitfähigkeit und eine große Bandenlücke miteinbeziehen [36]. SiC kommt in einer Vielzahl an Polytypen vor, welche sich hinsichtlich ihrer Struktur durch Variation der Stapelfolgen der hexagonalen Doppelschichten unterscheiden[37]. Als Probe wurde der Chip G068-E3 aus dem chemisch-mechanisch polierten Wafer mit einer epi-ready-Beschichtung von II/VI Deutschland GmbH ausgewählt, welcher aus dem thermisch unbehandelten Siliciumcarbid-Polymer 6H-SiC besteht [38]. Die Probenoberfläche wurde durch einen manuell mechanisch induzierten Diamantabdruck modifiziert (siehe Abb. 2 (a)). Die daraus entstandene sich radial ausbreitende mechanische Dehnung geht mit einer ent-

sprechenden räumlich variierenden spektralen Verschiebung und Stärke der charakteristischen SiC-Photon-Polaritons-Resonanz um 900 cm^{-1} einher [39]. Die Zugdehnung zeigt sich demnach durch eine Rotverschiebung und die Kompression durch Blauverschiebung. Doch nicht nur die Position der Resonanz, sondern auch deren Form wird beeinflusst. Eine Erklärung dafür sind durch den Eindrückvorgang bei der Abdruckerstellung entstandene Kristalldefekte, welche eine Resonanzdämpfung erzeugen.

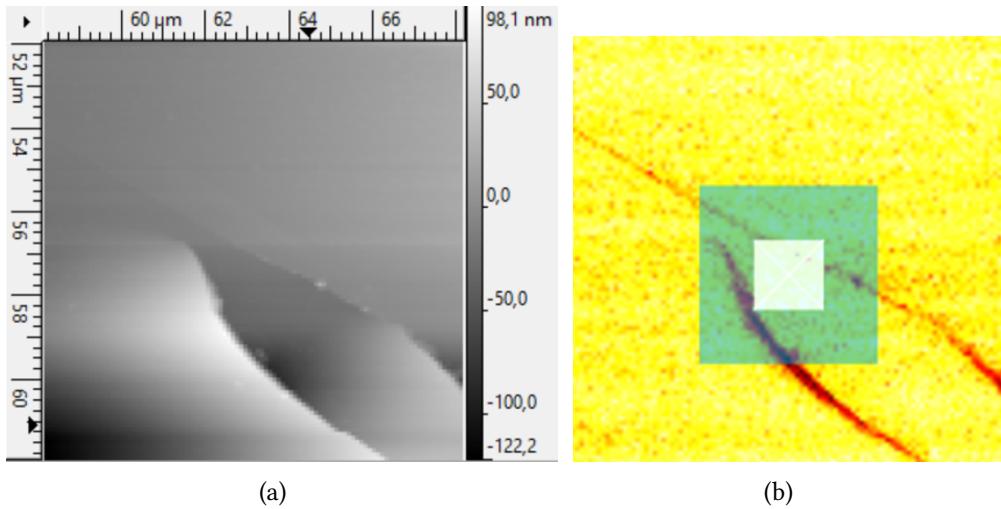


Abbildung 2: (a) Mit s-SNOM aufgenommene Topographie der SiC-Probe mit Diamant-Indent und (b) Hyperspektralaufnahme aus dem die Probenregion (blau) der Größe $4\text{ }\mu\text{m}^2$ ausgewählt wurde.

3 Aufgabenstellung

Zur Entwicklung einer Samplingmethode für Compressed-Sensing mit Nano-FTIR sollen vier verschiedene Samplingstrategien auf deren Rekonstruktionsqualität und Messstabilität geprüft werden. Zu diesem Zweck wird eine geeignete Probenregion des SiC-Chips mit wiedererkennbarer Rissgeometrie ausgewählt, an der eine Hyperspektralaufnahme vorgenommen wird. Ein Pythonskript, welches den gemessenen dreidimensionalen Datensatz, einen Datenwürfel, einliest und Fourier-transformiert, soll verfasst werden und zur Auswertung der Daten

und Erstellung von Spektren und räumlichen Verteilungen dienen. Durch die empirische Bestimmung geeigneter Güteparameter, soll ein Maß für die Rekonstruktionsqualität ermittelt werden, das den Vergleich der verschiedenen Rekonstruktionen ermöglicht. Aus dem Datenwürfel der Hyperspektralaufnahme sollen mit dem Random-Subsamplingverfahren verschiedene Verdünnungsreihen angefertigt werden und mit dem Rekonstruktionsprogramm PROMP der vollständige Datensatz nachgebaut werden, sodass ein optimaler Ausdünnungsfaktor als Kompromiss zwischen Rekonstruktionsqualität und Datenmenge bestimmt wird. Alternative Subsamplingverfahren sollen durch Simulationsreihen an dem zuvor bestimmten Ausdünnungsfaktor auf deren Nutzbarkeit und Rekonstruktionsqualität geprüft werden. Durch die Durchführung tatsächlicher komprimierter Messungen können deren Messstabilität und Rekonstruktionsqualität untersucht werden und die Samplingverfahren miteinander verglichen werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Nano-FTIR-Messungen

Die Nano-FTIR Messungen wurden mit einem optischen Rasternahfeldmikroskop mit aperturloser Spitze (s-SNOM) (englisch: scattering type scanning near-field optical microscope) der Firma Neaspec GmbH durchgeführt, welches mit der Methode der FT-IR-Spektroskopie verknüpft wurde und zum Erhalt von spektralen Breitbandinformation eine Breitband-IR-Quelle nutzt.

4.1.1 Aufbau Nano-FTIR

Das s-SNOM besteht aus einem Rasterkraftmikroskop (AFM) (englisch: atomic force microscope) in intermittierendem Modus (tapping mode) [40] und einem asymmetrischen Michelson Interferometer. Als Lichtquelle dient die Metrology Light Source (MLS) [41, 42], deren Ultrabreitband-IR-Strahlung aus dem Elektronenspeicherring an das s-SNOM gekoppelt ist und einen Au-beschichteten Si-Cantilever beleuchtet. Zur Fokussierung der IR-Strahlung auf die Spitze und Verhinderung von Aberrationen wird ein außeraxialer Parabolspiegel verwendet [43]. Bei den eingesetzten Spitzen handelt es sich um die "nano-FTIR Scanning

Probes" von Neaspec GmbH.

Um eine möglichst präzise Fokussierung beizubehalten, wird bei der Annäherung von Spitze und Probe, der Probentisch durch Piezomotoren unter der Spitze bewegt. Die Probe wird zunächst bis auf eine Entfernung von ca. $100 \mu\text{m}$ an die Spitze hochgefahren und danach durch die groben und feinen Piezomotoren in Schritten von $3 \mu\text{m}$ weiter angenähert [44].

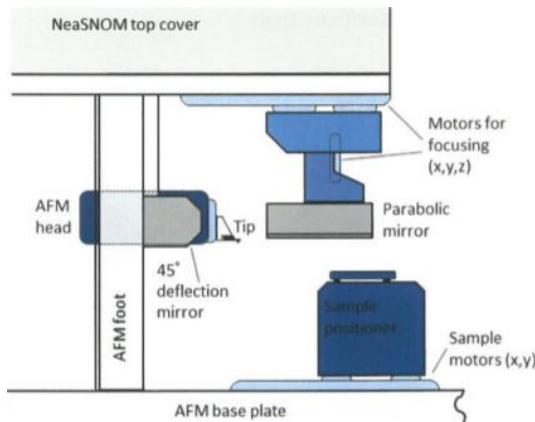


Abbildung 3: Skizze des Aufbaus (Seitenansicht) [44]

Die Infrarotstrahlung wird von der Spitze auf einen sehr geringen Probenbereich gestreut und das von der Probe zurückgestreute Licht wird von der Spitze, welche auch als Antenne fungiert, empfangen. Anders als bei dem konventionellen FT-IR-Spektroskopie liegt bei der asymmetrischen FT-IR-Spektroskopie die Probe mit der AFM-Spitze in einem der Interferometerarme des Michelson Interferometers, während der Referenzstrahl von einem planaren Spiegel (RM) reflektiert wird (Abb. 4 (a)).

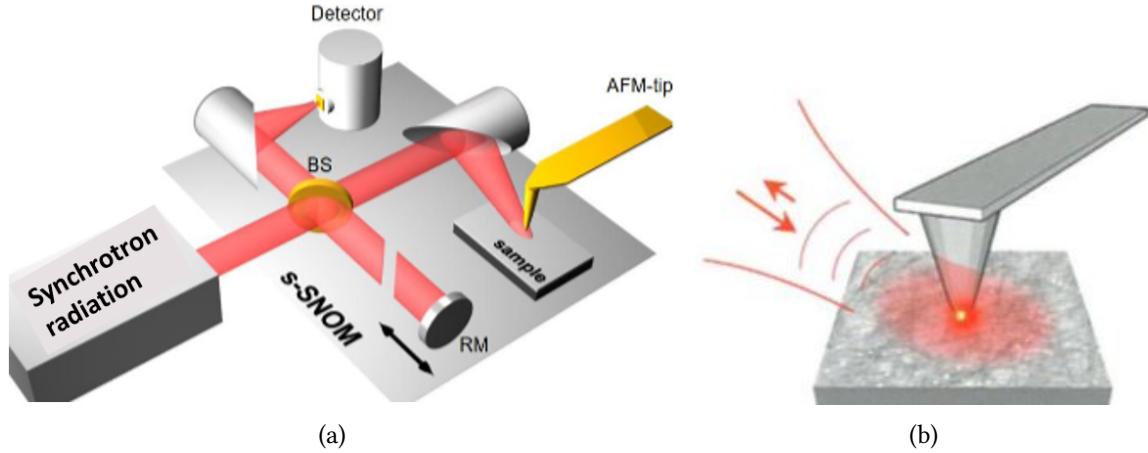


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Nano-FTIR Strahlengangs. (a) zeigt den Strahlenweg des s-SNOM mit einer Breitband-Strahlungsquelle und die Detektion mittels asymmetrischem Michelson Interferometer [28]. (b) stellt im Genauerem die Fokussierung des Strahls auf der AFM-Spitze mit anschließender Streuung auf die Probenregion dar [44].

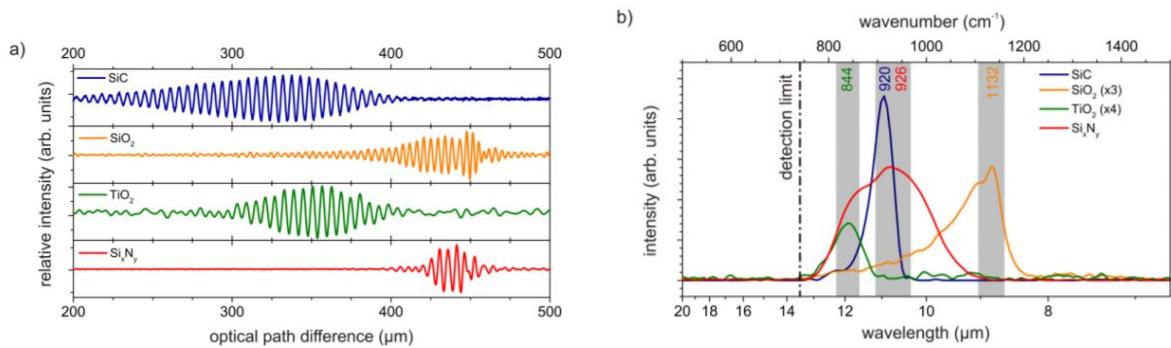


Abbildung 5: Interferogramm-Beispiele (a) des Nano-FTIR mit zugehörigen IR-Spektren (b) [45]

Diese Form der FT-IR-Spektroskopie bringt zwei Vorteile mit sich. Da die Streuleistung P_{sca} der Abtastspitze im Vergleich zur Beleuchtungsstärke sehr schwach ist, führt die Interferenz zwischen der an der Spitze gestreuten Strahlung und der viel stärkeren Referenzstrahlung P_{ref} zu einer hohen Signalverstärkung. Dadurch verhält sich die Detektionsleistung P_{det} wie $P_{det} \propto \sqrt{P_{ref} \cdot P_{sca}}$ an Stelle von $P_{det} \propto P_{sca}$ und erhöht das Signal um einen Faktor von 10^4 [28]. Zum anderen ermöglicht das asymmetrische FT-IR-Spektrometer die Messung der optischen Phase. Durch die Messung von Amplitude und Phase des an der Spitze gestreuten Strahlung kann die lokale Absorption gemessen und die lokale komplexe dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ der Probe rekonstruiert werden. Genauere Beschreibungen sind in Ref. [11] zu finden.

4.1.2 Signal Detektion

Das Interferogramm als Funktion der optischen Wegdifferenz wird durch einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Quecksilber-Cadmium-Tellurid (MCT) Detektor des Models J15D22-M204-S250U-60 von Teledyne Judson Technologies aufgenommen [46]. Das gesamte Detektorsignal besteht vor allem aus drei optischen Feldern: dem gestreuten Nahfeldsignal E_{nf} , dem Fernfeld-Hintergrund E_{ff} und dem Referenzfeld E_{ref} . Die dazugehörigen Phasen werden mit Φ_{nf} , Φ_{ff} bzw. Φ_{ref} gekennzeichnet. Die resultierende detektierte Intensität I zeigt folgende Proportionalität [47]:

$$I \propto E_{nf} \cdot E_{ff} \cdot \cos(\Phi_{nf} - \Phi_{ff}) + E_{nf} \cdot E_{ref} \cdot \cos(\Phi_{nf} - \Phi_{ref}) \quad (6)$$

An Single Pixel Detektoren kann das Nahfeld-Signal E_{nf} lokalisiert und mit hohem Kontrast vom unspezifischen Fernfeld-Hintergrund getrennt werden. Dies geschieht bei der zweiten Harmonischen der Spitzenfrequenz ω_{tip} unter Verwendung einer lock-in Verstärkung [48], dabei geht jedoch die Signalstärke anderer Harmonischen von ω_{tip} verloren [49].

Durch Regulierung des Spitze-zu-Probe Abstandes in Kombination mit der Phasenmodulation (homodyne und heterodyne Amplifikationstechniken) wird die Signalstärke erhöht.

$$E_{nf}(\tilde{\nu}) = Re(E_{nf}(\tilde{\nu})) + i Im(E_{nf}(\tilde{\nu})) = |A|_{nf}(\tilde{\nu}) \cdot e^{i\Phi_{nf}(\tilde{\nu})} \quad (7)$$

Das schwache E_{nf} Signal mit der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ interferiert mit dem E_{ff} Signal,

welches an Spitze und Probe gestreut wird. Dies führt zu einem selbst homodyn verstärkten Signal mit unkontrollierter Phase. Zur homo- oder heterodyn-Detektion wurde ein Referenzfeld angelegt. Das asymmetrische Michelson Interferometer kontrolliert aktiv die Referenzphase. Verschiedene Interferometer-Detektionsschemata zur Extraktion der Nahfeldamplitude A_{nf} und der Phase Φ_{nf} wurden für Schmal- und Breitband s-SNOM entwickelt. Dafür wird das demodulierte Signal, in Abhängigkeit von der Harmonischen der Spitzenfrequenz ω_{tip} , bei kontrolliert variierter Phasenfrequenz $\Delta\Phi_{ref}$ gemessen [50].

Signal Interpretation bzw. spektraler Inhalt:

Das Signal steht in Relation zur dielektrischen Antwort von Spitze und Probe. Die dielektrische Probenantwort zeigt sich in einer Phasenverzögerung und Amplitudenveränderung des Nahfeldsignals E_{nf} . Die mit Probenvibrationen und anderen intrinsischen Vibrationen gekoppelte Antwort der Spitze bestimmt die spektrale Form der dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}(\tilde{\nu}) = \epsilon_{Re} + i\epsilon_{Im}$ und des Brechungsindexes $\tilde{n}(\tilde{\nu}) = n(\tilde{\nu}) + i\kappa(\tilde{\nu})$, wobei der Realteil von $\tilde{n}(\tilde{\nu})$ dem Extinktionskoeffizienten $\kappa(\tilde{\nu})$ entspricht. Zur chemische Identifikationen wird Φ_{nf} oder $Im(E_{nf})$ als Näherung für κ verwendet, da bei schwachen Resonanzfrequenzen Φ_{nf} bzw. $Im(E_{nf})$ gute Näherungen für die spektrale Form und Resonanzfrequenzen liefern. Spektrale Verschiebungen entstehen z.B. durch dispersives Verhalten von $\tilde{n}(\tilde{\nu})$ entlang der Resonanz, des Einfallswinkels, der Reflexions- und Transmissionsdetektion, sowie der Geometrie der Probe [50].

4.2 Erstellung von Spektren und räumlichen Mappen in Python

Mit Hilfe der Nano-FTIR Messungen wurde eine Hyperspektralaufnahme der $4 \mu\text{m}^2$ großen Probenregion aufgenommen (Parameter zur Aufnahme in Abb. 28 im Anhang). Hierbei wurde für jeden Pixel der 55×55 Pixel umfassenden Region ein Interferogramm erzeugt. Im Rahmen der Auswertung der Interferogramme wurden ein Python-Skript in Jupyter Notebook geschrieben (siehe Anhang).

Für jedes Interferogramm wurde ein Offset aus dem Mittelwert der letzten 30 Spannungswerte bestimmt. Der Offset wurde anschließend von allen Interferogrammwerten abgezogen und mit Zero-Filling wurde die Auflösung durch Anhängen von 800 Nullen ans Ende des Interferogramms erhöht. Ein Maxi-

mum des Interferogramms wurde bestimmt und das Interferogramm um den Index des Maximums nach links gerollt. Die Hüllfunktion des modifizierten Interferogramms nähert sich somit der Blackman-Harris-3-Term-Funktion an, welche in Kapitel 2.2.2 genauer beschrieben ist. Zur Apodisation wurde diese Filterfunktion ebenfalls mit Zero-Filling modifiziert und um denselben Index wie das Interferogramm gerollt. Das zur Gewichtung mit der Filterfunktion multiplizierte Interferogramm wurde Fourier-transformiert. Das erhaltene Spektrum besteht aus dem Graphen der Funktion $S(\nu)$ gefolgt von dessen Spiegelung. Aus diesem Grund wird nur die erste Hälfte des Spektrums verwendet.

Aus der Gesamtheit dieser 55×55 erhaltenen Spektren werden unter Verwendung bestimmter Eigenschaften, wie Position oder Höhe des Hauptpeaks, räumliche Mappen erstellt (siehe Abb. 6).

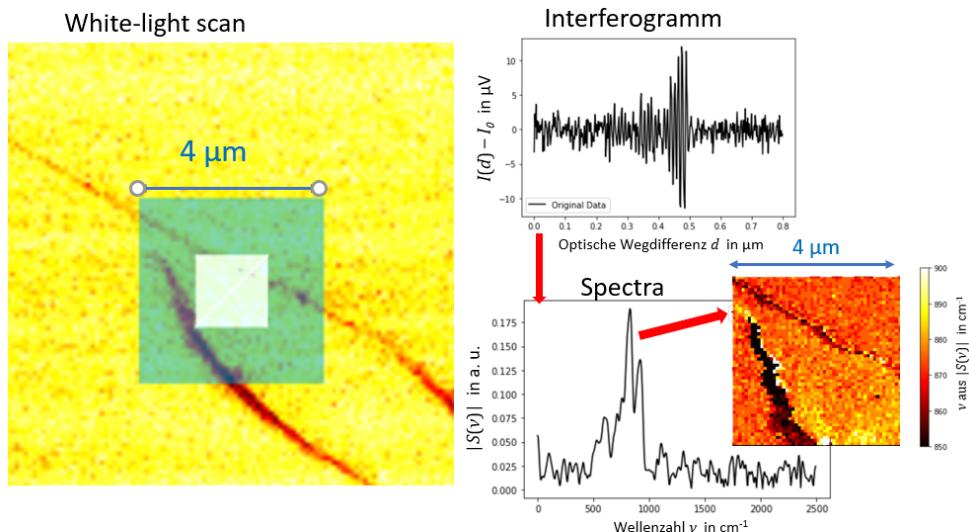


Abbildung 6: Erzeugung von räumlichen Mappen durch Aufnahme eines Interferogramms an jedes Pixel einer Probenregion. Durch Fourier-Transformation werden aus den Interferogrammen Spektren erzeugt, aus deren Gesamtheit spektrale Mappen erstellt werden können.

4.3 Signal-Rausch-Verhältnis

Die durch Risse ausgelösten Verspannungen innerhalb der SiC-Probe zeigten sich in Hyperspektralaufnahmen vor allem durch eine Verschiebung des Hauptpeaks und eine Verringerung der Amplitude. Teilweise entstehen auch Ausspaltungen

des Hauptpeaks.

Aus der spektralen Mappe der Hauptpeakhöhen in Abb. 7 (a) ist ersichtlich, dass die Peakintensität im Verlauf der Messung fällt. Im unteren Viertel der Messung nimmt die Intensität des Hauptpeaks abrupt zu und beginnt anschließend erneut zu fallen. Dies liegt daran, dass die Intensität der Peaks unter anderem sehr stark vom zeitlich exponentiell abfallenden Ringstrom im Speicherring und der Kalibrierung des Geräts abhängig ist. Zudem wird in den zeitlichen Abständen von mehreren Stunden Strom neu in den Speicherring injiziert. Da eine automatisierte Normierung der Messwerte durch den Ringstrom noch nicht vorgenommen wurde und die Peakposition aus Abb. 7 (b) sich trotz Veränderungen des Ringstroms einheitlich aufnehmen lassen, wurde die Hauptpeakposition als Güteparameter für die Bestimmung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (SNR) gewählt.

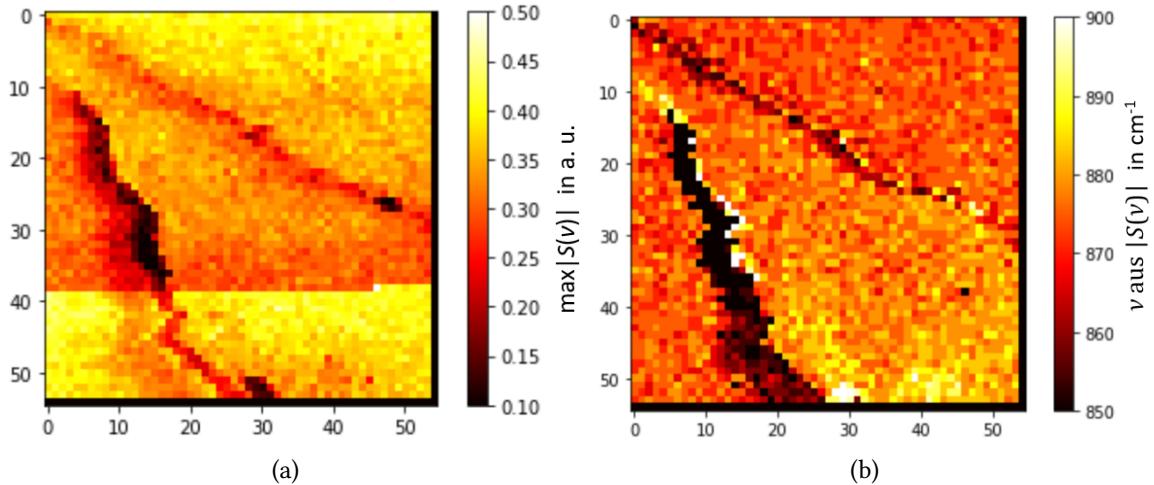


Abbildung 7: Spektrale Mappe der (a) Hauptpeakhöhen und (b) Hauptpeakpositionen der Hyperspektralaufnahme der Probenregion des SiC-Indents .

Aus der Hyperspektralaufnahme wurden zwei Signalregionen und eine Hintergrundregion bestimmt. Dabei wurde die erste Signalregion S1 so gewählt, dass sie zentral innerhalb eines breiten Risses liegt und die zweite Signalregion S2 knapp innerhalb einer sehr schmalen Rissstelle (siehe Abb. 8). Dies soll der

Vergleichbarkeit zwischen der Rekonstruktion von kleinen und größeren Probenmerkmalen dienen.

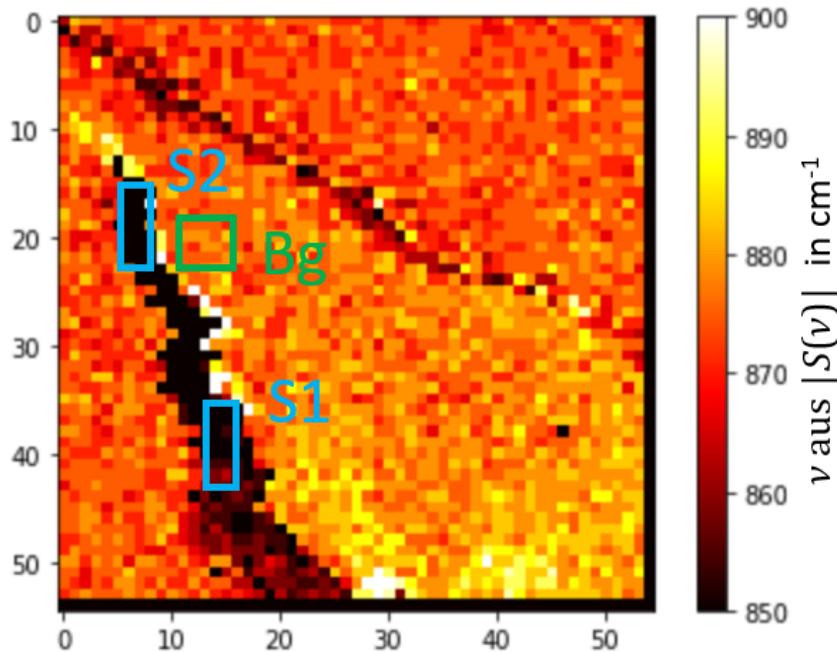


Abbildung 8: Spektrale Mappe der Hauptpeakpositionen der Hyperspektralaufnahme der 55 x 55 Pixel großen Probenregion des SiC-Indents mit gekennzeichneten Signalregionen S1, S2 in blauer Farbe und Hintergrundregion Bg in grüner Farbe

Das Signal wurde jeweils für S1 und S2 aus der Differenz zwischen dem Mittelwert der Peakposition der Signalregion S_{mean} und dem Mittelwert des Hintergrunds Bg_{mean} bestimmt, während das Rauschen aus der Quadratwurzel der Summe der Varianz der Peakpositionen der Signal- und Hintergrundregion S_{var} und Bg_{var} berechnet wurde. Daraus ergibt sich folgende Formel für das SNR:

$$SNR = \frac{S_{mean} - Bg_{mean}}{\sqrt{S_{var} + Bg_{var}}} \quad (8)$$

Sollte der charakteristische SiC-Hauptpeak nicht rekonstruierbar sein, kann die Formel in Gl. (8) negative SNR-Werte ergeben. Negative SNR-Werte sind physikalisch nicht von Bedeutung und werden aus diesem Grund auf null gesetzt.

4.4 Subsamplingverfahren

Aus einer bestehenden Datenmatrix der Dimension $55 \times 55 \times 400$ wird eine Teilstichprobenmatrix und eine dazugehörige Interferometerpositionenmatrix, beide der Dimension $55 \times 55 \times 45$, erstellt. Dies bedeutet, dass für jeden in der xy-Ebene gemessenen Punkt die 400 Interferometerpositionen auf 45 reduziert werden. Jene Interferometerpositionenmatrizen wurden auf vier verschiedenen Wegen erzeugt.

In Abb. 9 (a) wurden zunächst die ausreichend von null unterscheidbaren Spannungswerte des Interferogramms in oranger Farbe dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich die Spannungswerte vor allem in der Region des Center-Bursts befinden. In den Abb. 9 (b), (c) und Abb. 10 (a), (b) wurden die nach den verschiedenen Subsamplingmethoden erfassten Interferometerpositionen farblich über die Spannungswerte dargestellt.

Random-Subsampling

Für jeden Punkt der xy-Ebene wurden 45 zufällig verteilte, sich nicht wiederholende Interferometerpositionen erstellt (siehe Abb. 9 (b)).

White-light-Subsampling (White-Light-Subsampling)

Auch hier werden 45 zufällig verteilte, sich nicht wiederholende Interferometerpositionen erstellt, jedoch werden die gleichen Interferometerpositionen für alle auf der xy-Ebene liegenden Punkte verwendet (siehe Abb. 9 (c)).

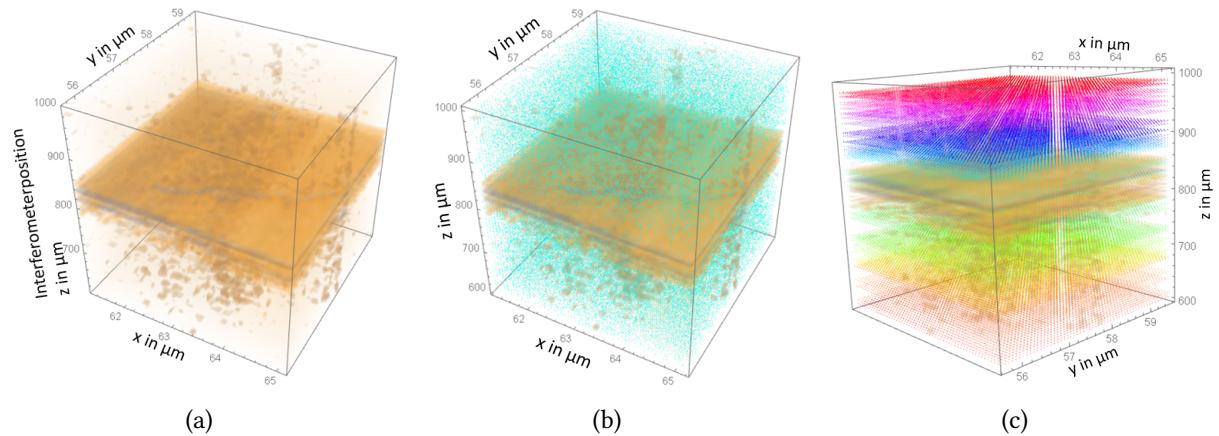


Abbildung 9: Teil 1 der 3D Darstellung der Subsamplingmethoden im Vergleich mit der z-Achse als Interferometerposition und der x- und y-Achse als Lokalisation in der Probenregion. Von links nach rechts: Spannungswerte des Interferogramms (a), Random-Sampling (b) und White-Light-Sampling (c) (mit freundlicher Genehmigung von B. Kästner).

Grid-Subsampling

Die Teilstichprobenmatrix wird in 49 Untermatrizen der Dimension 7x7 aufgeteilt. Für jeden Punkt einer Untermatrix werden dieselben 45 zufällig verteilten, sich nicht wiederholende Interferometerpositionen angewandt. Für jede Untermatrix werden die Interferometerpositionen neu ermittelt. Jene 7x7 Matrizen werden um eine halbe Matrix verschoben schachbrettartig ineinander eingefügt, sodass sich eine 55x55x45 Matrix für die Interferometerpositionen ergibt. Das Einsetzen der Teilmatrizen ist in Abb. 26 im Anhang genauer beschrieben.

Equidistant-Interferometer-Subsampling (Equidistant-Subsampling)

Für jeden Punkt auf der xy-Ebene wird eine zufällige Interferometerposition bestimmt. Die restlichen 44 Interferometerpositionen eines Punktes sollen so verteilt werden, dass sich alle in einem fixierten Abstand zueinander befinden. Dieser fixierte Abstand variiert nach Position auf der xy-Ebene. Eine grafische Beschreibung der Füllung der Teilstichprobenmatrix befindet sich in Abb. 27 im Anhang.

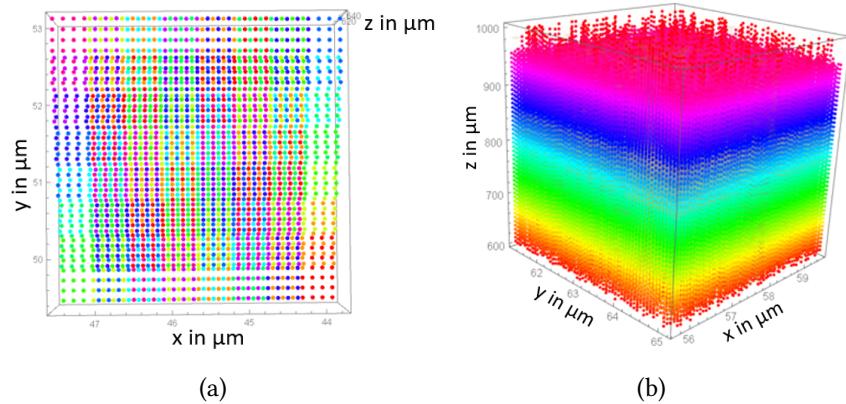


Abbildung 10: Teil 2 der 3D Darstellung der Subsamplingmethoden im Vergleich mit der z-Achse als Interferometerposition und der x- und y-Achse als Lokalisation in der Probenregion. (a) Grid- und (b) Equidistant-Subsampling (mit freundlicher Genehmigung von B. Kästner).

Zur Erstellung der Teilstichprobenmatrizen aus der bereits vorhandenen vollständigen Datenmatrix wurde der in Mathematica geschriebene Code von B. Kästner herangezogen.

5 Ergebnisse

Zur Erprobung der Nutzbarkeit der unterschiedlichen Subsamplingvarianten für komprimierte Messverfahren wurden Simulationen erstellt. Hierfür wurde zunächst experimentell eine Hyperspektralaufnahme der SiC-Probe durchgeführt (Messzeit von 5 h 50 min). Die erhaltene Datenmatrix wurde nach den vier Subsamplingvarianten ausgedünnt und mit dem Programm PROMP rekonstruiert. Die folgenden Abbildungen wurden auf Jupyter Notebook in Python erstellt.

5.1 Simulationen der Samplingverfahren

Zur ersten Einschätzung der Rekonstruktionsqualitäten der vier Subsamplingvarianten wurden Interferogramme und Spektren der Hintergrundregion genauer betrachtet und in Abb. 11 und 12 gegenübergestellt.

Abb. 11 zeigt, dass Random- und Grid-Subsampling ähnlich treffende Spektren und Interferogramme liefern. Die Phasen der rekonstruierten Spannungen, welche sich aus der Differenz der gemessenen Spannung und dem Offset zusammensetzen, decken sich vor allem im Center-Burst mit denen des vollständigen Datensatzes. Geringfügige Veränderungen der Amplituden im Center-Burst sind durch eine auffallende Verringerung und Vereinheitlichung der Amplitude beobachtbar. Beide Subsamplingmethoden zeigen, dass der rekonstruierte Hauptpeak mit dem des vollen Datensatzes übereinstimmt. Die Peakposition umliegender Peaks wurde meistens mit einer verringerten Amplitude rekonstruiert und das Rauschen wurde mit einigen Ausnahmen stark geglättet. Diese Glättung ist auf die Spärlichkeitsbedingung des Compressed-Sensing Algorithmus zurückzuführen. Die Seitenbanden im Spektrum widersprechen dieser Bedingung und werden vom Algorithmus geglättet.

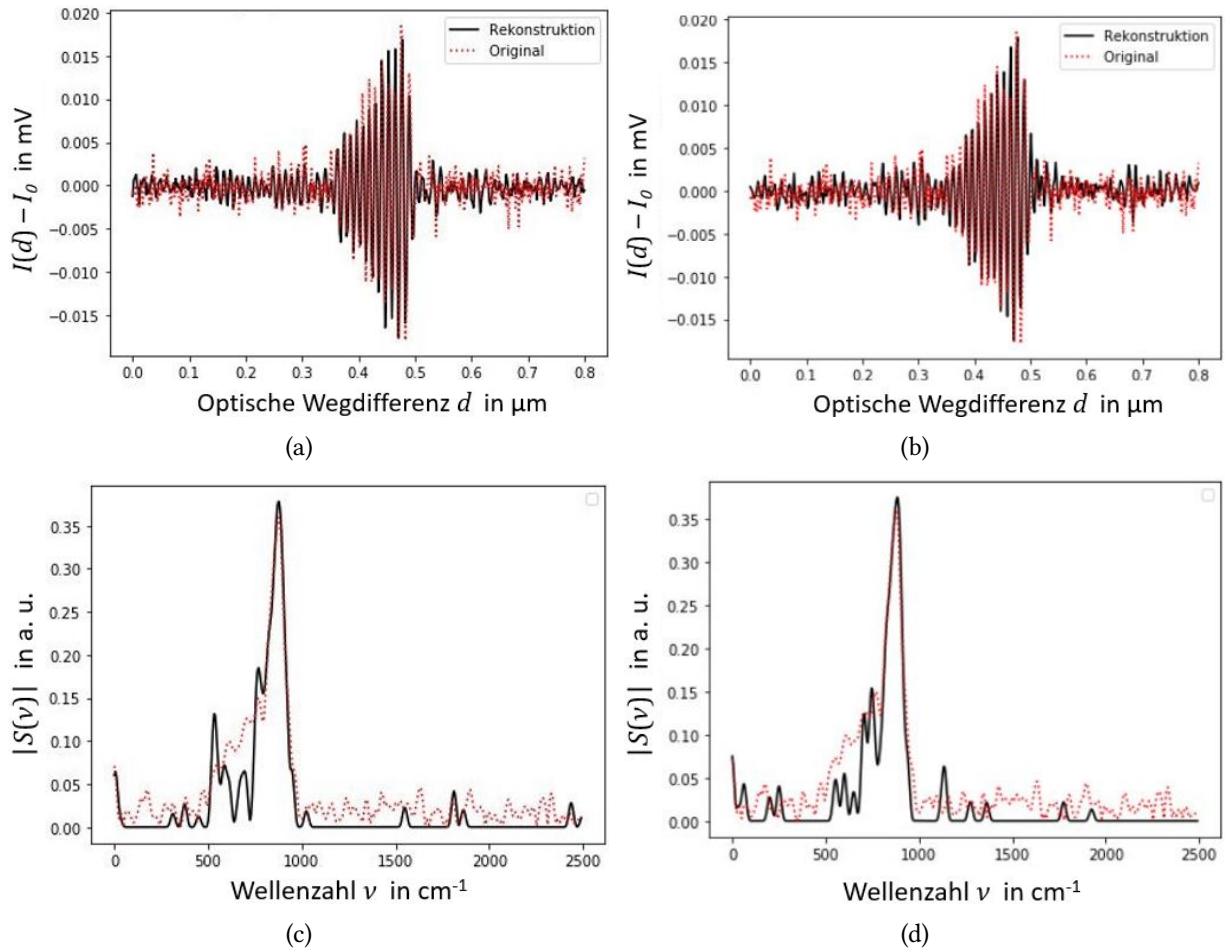


Abbildung 11: Vergleich von Interferogramm- und Spektrenrekonstruktionen (schwarz) aus bereits existierendem Datensatz (rot) unter Verwendung verschiedener Subsamplingmethoden: Aus dem aus Random-Subsampling rekonstruierten Interferogramm (a) ist das Spektrum aus (c) berechnet. Das zum Interferogramm des Grid-Subsamplings (b) gehörende Spektrum ist in (d) dargestellt.

Die Spannung im Interferogramm des White-Light-Samplings in Abb. 12 (a) hingegen zeigt außerhalb des Center-Bursts eine Verstärkung des Signals. Trotzdem ist die Position des Hauptpeaks im Spektrum in Abb. 12 (c) noch hinreichend gut erkennbar, während kleinere Nebenpeaks und das Rauschen geglättet wurden. Damit gehen Informationen über das Hintergrundsignal der Messung verloren. Das Interferogramm in Abb. 12 (b) zeigt, dass Equidistant-Sampling die Rekonstruktion des Signals im Center-Burst nicht ermöglicht. Somit wurde

Equidistant-Sampling für die Ergebnisbetrachtungen und die komprimierte Messungen nicht berücksichtigt.

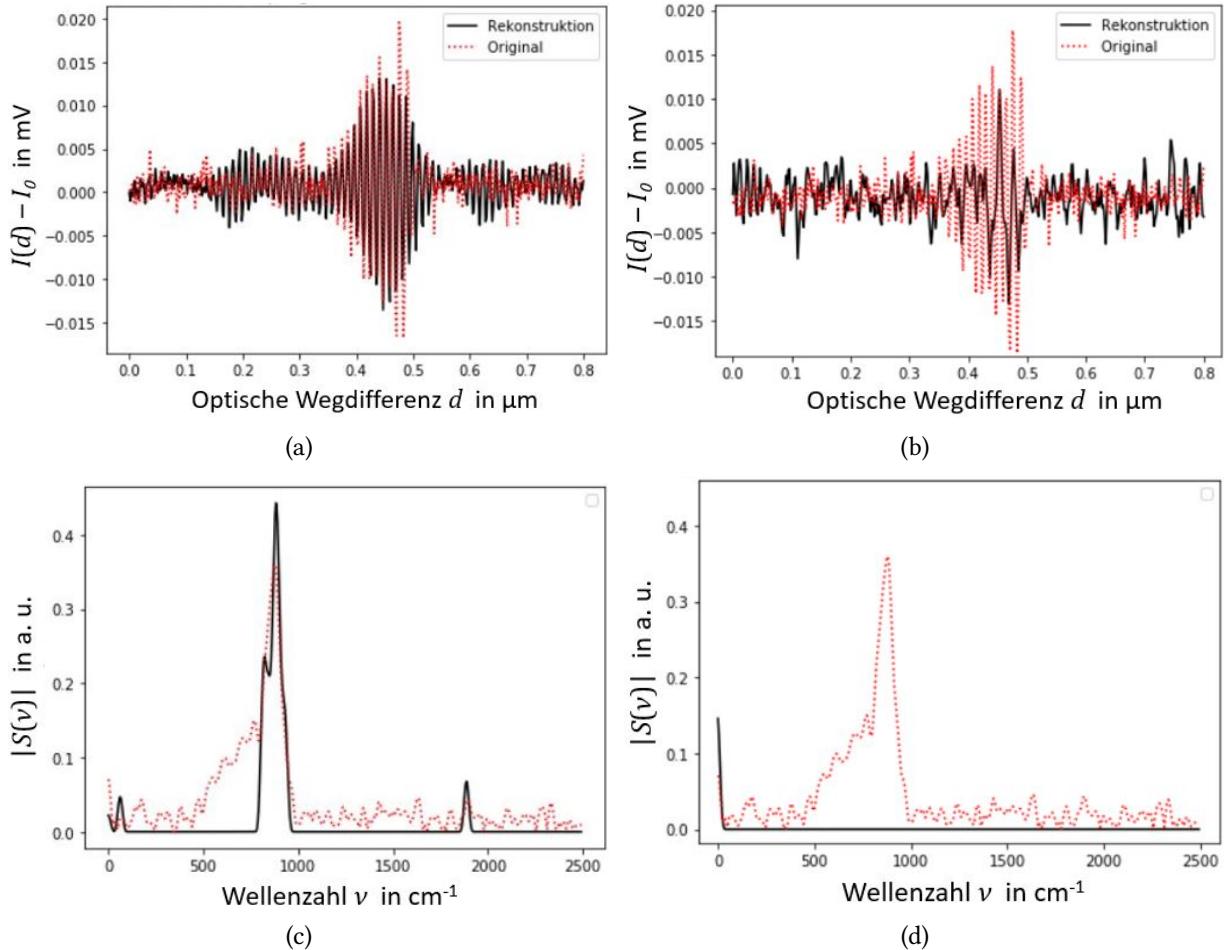


Abbildung 12: Vergleich von Interferogramm- und Spektrenrekonstruktionen (schwarz) aus bereits existierendem Datensatz (rot) unter Verwendung verschiedener Subsamplingmethoden: Aus dem aus White-Light-Subsampling rekonstruierten Interferogramm (a) ist das Spektrum aus (c) berechnet. Das zum Interferogramm des Equidistant-Subsamplings (b) gehörende Spektrum ist in (d) dargestellt.

Aus den ersten Rekonstruktionen der vier verschiedenen Subsamplingverfahren kann entnommen werden, dass Random-, Grid- und White-Light-Subsampling sich zur Auflösung der Hauptpeakposition der Spektren eignen und sich aus Random- und Grid-Sampling auch die Positionen der Nebenpeaks rekonstruie-

ren lassen, während White-Light-Sampling restliches Signal glättet (siehe Abb. 11 und 12).

5.1.1 Bestimmungen der Signal-Rausch-Verhältnisse

Für verschiedene Ausdünnungsfaktoren der Interferometerpositionen wurden jeweils 20 reduzierte Datensätze mit den drei verbliebenen Subsamplingmethoden erzeugt und aus deren Rekonstruktionen das SNR nach Gl. (8) berechnet. Der SNR-Wert wird im Folgenden als Maß für die Rekonstruktionsqualität von spektralen Mappen verwendet. Als Bedingung für eine gelungene Rekonstruktion wurde der untere Grenzwert des SNR-Werts auf eins festgelegt.

In den Boxplots der Abb. 13 kann man erkennen, dass der Median aller SNR-Werte der Rekonstruktionen aus Random-Subsampling wie erwartet unterhalb des Wertes des vollständigen Datensatzes liegt. Die Whisker geben Aufschluss über die äußeren Quartile und zeigen in Abb. 13 (a), dass trotz Ausdünnung der Interferometerpositionen auch SNR-Werte gemessen werden konnten, welche höher als der Werts des vollständigen Datensatzes sind. Es ist erkennbar, dass aus einer höheren Anzahl von Interferometerpositionen erstellte Rekonstruktionen geringere SNR-Werte liefern als Rekonstruktionen aus geringerer Anzahl. Dieses zunächst unerwartete Ergebnis, wurde an den spektralen Mappen überprüft. Aus den spektralen Mappen erschließt sich, dass je geringer die Anzahl von Interferometerpositionen ist, desto ähnlicher die einzelnen Pixel der Rissregionen zueinander sind. Analoge Vereinheitlichungen der Pixel werden für die Progenregionen außerhalb der Rissregionen beobachtet. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass je geringer die Anzahl von Interferometerpositionen ist, desto mehr verschwimmt die Grenze zwischen Rissregion und umliegenden Probenregionen.

Bei getrennter Betrachtung der SNR-Werte der beiden Signalregionen S1 und S2, welche sich vor allem in ihrer Rissbreite und Signalstärke unterscheiden (in Abb. 8 definiert), erkennt man, dass sich der Median des SNR an der Signalregion S1 in Abb. 13 (a) für geringere Anzahlen an Interferometerpositionen dem des vollständigen Datensatzes annähert. Für die Signalregion S2 liegt das SNR der Rekonstruktionen in Abb. 13 (b) deutlich tiefer als das SNR des vollständigen Datensatzes. Hierbei sinkt das SNR nach dem Erreichen eines Optimums bei

45 Punkten mit fallender Stützpunktanzahl deutlich schneller als bei S1. Dies liegt daran, dass der Riss an S1 um mindestens zwei Pixel weiter als an S2 ist und sich S1 somit auch aus geringeren Anzahlen an Interferometerpositionen gut rekonstruieren lässt. S2 andererseits hat im vollen Datensatz ein deutlich höheres Signal als S1, jedoch deckt der Riss im vollständigen Datensatz diese Signalregion nur knapp (siehe Abb. 8). Das SNR an S2 ist für Rekonstruktionen aufgrund der Schmalheit der Rissregion sehr gering und fällt mit abnehmender Anzahl an Interferometerpositionen.

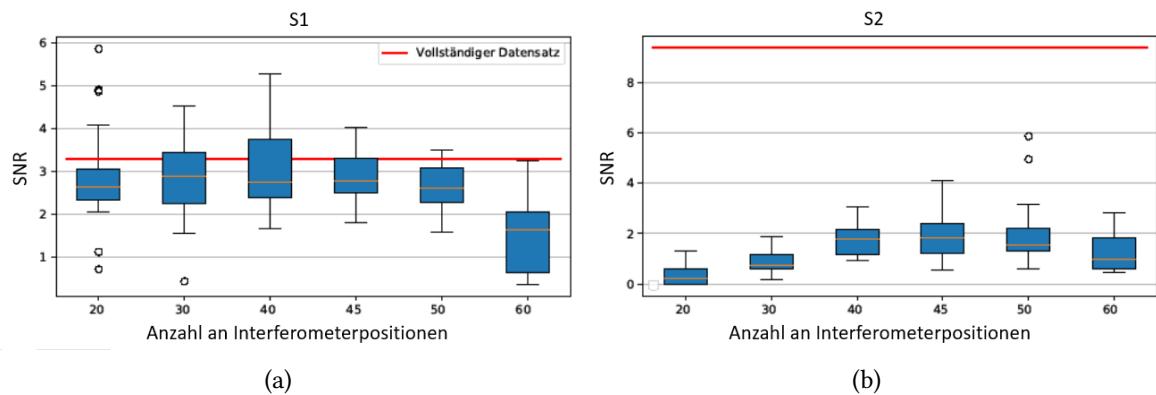


Abbildung 13: Boxplots der SNR-Werte der Rekonstruktionen aus Random-Subsampling Reihen mit unterschiedlicher Anzahl an Interferometerpositionen. (a) ist an der Signalregion mit Rissbreiten ab fünf Pixeln und (b) an der Signalregion S2 mit Rissbreiten zwischen zwei und drei Pixeln berechnet. Der SNR-Wert der Signalregionen des vollständigen Datensatzes ist durch eine rote durchgehende Linie gekennzeichnet.

Die Abb. 14 zeigt die arithmetischen Mittel des SNR mit den Fehlerbalken u berechnet aus der Standardabweichung σ und der Anzahl der Messungen n nach $u = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ [51]. Alle Mittelwerte inklusive ihrer Fehlerbalken sind positiv und liegen unterhalb des SNR-Werts des vollständigen Datensatzes. Für S1 liegt die optimale Anzahl der Interferometerpositionen beim Random-Subsampling zwischen 40 und 45, wohingegen für S2 das Optimum zwischen 45 und 50 liegt. Aus diesem Grund wurden die verschiedenen Subsamplingverfahren bei einer Rekonstruktion an 45 Interferometerpositionen verglichen. Das SNR des Random-Subsamplings liegt kontinuierlich etwas höher als jenes des Grid-Samplings. Bei

S1 überlappt sich ihr Fehlerbereich zwischen 2,80 und 2,70. Das White-Light-Random-Subsampling erreicht für S1 innerhalb des Fehlerbalkens SNR-Werte größer oder gleich eins und ist somit zur Rekonstruktion breiter Rissstellen mit einer Rissbreite von größer oder gleich fünf Pixeln geeignet. An schmaleren Rissstellen erreicht der SNR-Wert innerhalb des berechneten Fehlerbalkens nicht den Grenzwert von eins, sodass eine Rekonstruktion nicht möglich ist.

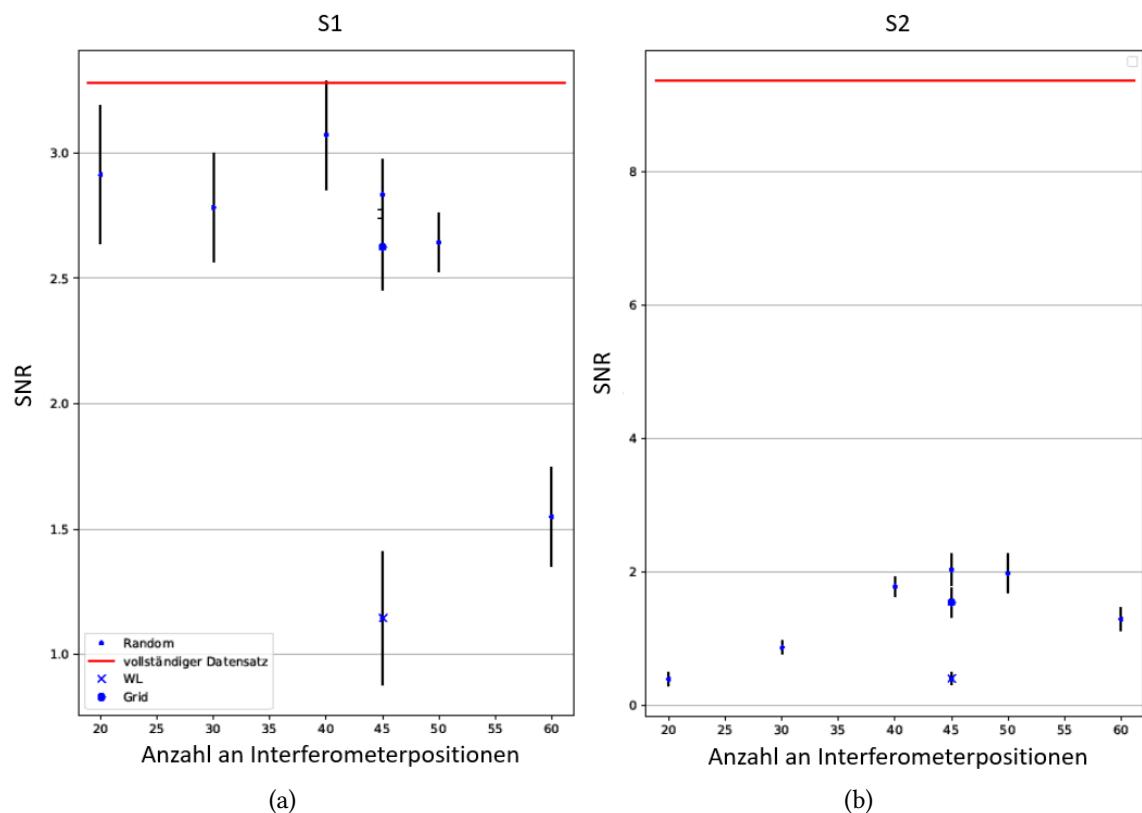


Abbildung 14: Gegenüberstellung der arithmetischen Mittel der SNR-Werte der Rekonstruktionsreihen aus verschiedenen Anzahlen an Interferometerpositionen, ausgedünnt durch Random-, White-Light- und Grid-Subsampling. (a) ist an der Signalregion mit Rissbreiten ab fünf Pixeln und (b) an der Signalregion S2 mit Rissbreiten zwischen zwei und drei Pixeln berechnet. Der SNR-Wert der Signalregionen des vollständigen Datensatzes ist durch eine durchgehende rote Linie gekennzeichnet.

In Abb. 15 wurde die Verteilung der SNR-Werte der Rekonstruktionen der einzelnen Subsamplingvarianten an 45 Interferometerpositionen gegenübergestellt. An der Signalregion S1 liefern das Random- und das Grid-Samplingverfahren mit einem Median von annähernd 2,75 vergleichbare Ergebnisse, allerdings ist die Spannweite für das Grid-Sampling etwas breiter und dessen Verteilung stark nach oben verschoben. Beide Subsamplingverfahren liefern innerhalb ihrer Spannweiten SNR-Verhältnisse von größer oder gleich eins. Das White-Light-Random-Sampling weist für die Signalregion S1 mit 3,1 bis 0 die größte Spannweite auf, wobei ca. 25% der Werte gleich 0 sind und der Median kleiner als eins ist.

Die an der Signalregion S2 berechneten SNR-Werte in Abb. 15 (b) liegen wie erwartet deutlich unter den Werten für S1 in Abb. 15 (a). Auch hier zeigt sich, dass Random- und Grid-Sampling mit über 70% der Werte ein SNR von über eins erreichen. Für das Grid-Sampling fällt auf, dass zwei Ausreißer existieren, welche besonders hohe SNR liefern. Der höchste von ihnen liefert höhere Werte als das Random-Samplingverfahren. Für das White-Light-Sampling liegen über 75% der SNR-Werte unterhalb von eins. Der höchste erreichte Wert liegt bei 1,29 und erfüllt damit knapp die Anforderungen einer gelungenen Rekonstruktion.

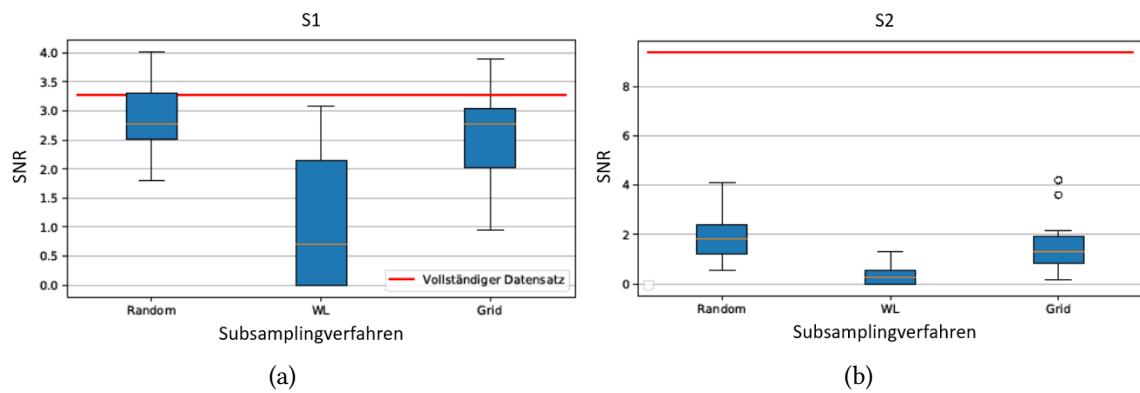


Abbildung 15: Boxplots der SNR-Werte der Rekonstruktionen aus 45 von 400 Interferometerpositionen ausgedünnt durch Random-, White-Light- und Grid-Subsampling. (a) ist an der Signalregion mit Rissbreiten ab fünf Pixeln und (b) an der Signalregion S2 mit Rissbreiten zwischen zwei und drei Pixeln berechnet. Der SNR-Wert der Signalregionen des vollständigen Datensatzes ist durch eine rote durchgehende Linie gekennzeichnet.

5.1.2 Vergleich der Spektren und Interferogramme

Aus den Vergleichen der Rekonstruktionen der mit den drei verschiedenen Subsamplingvarianten erstellten Teilstichprobenmatrizen (siehe Abb. 14 und 15) kann entnommen werden, dass die Spannweiten der SNR-Werte sehr weit sind und die Rekonstruktionsqualität der spektralen Mappen damit sehr unterschiedlich ist. Daraus wurde geschlossen, dass die Rekonstruktionsqualität der Spektren einer Simulationsreihe ähnlich variiert. Als Kriterien für die gelungene Rekonstruktion eines Spektrums wurde analog zur Definition des SNR-Güteparameters, in erster Linie die Position des Hauptpeaks gewählt. Weitere Faktoren, die besonders gelungene Rekonstruktionen der Spektren auszeichnen, sind die Unterscheidung der Nebenpeaks und Verhältnisse der Signalstärken der Peaks zueinander. Als weniger bedeutsam wurde die Rekonstruktion des Rauschens angenommen. Nach diesem Schema wurden besonders gelungene Rekonstruktionen von Spektren mit den fehlerhafteren einer spezifischen Signal- oder Hintergrundregion (S_1 , S_2 oder B_g) einer Subsamplingvariante gegenübergestellt. Da die Hintergrundregion und die breitere der beiden Rissregionen auf Grund der Großflächigkeit der Probeneigenschaften der Regionen am einfachsten zu rekonstruieren sind (vgl. Abb. 29-34 im Anhang) und somit weniger unterschiedliche Pixel der Region erkennbar sind, wird im Folgenden nur die schmalere Rissregion S_2 betrachtet.

In Abb. 16 kann man erkennen, dass die random-subgesampelten Interferometerpunkte alle auf dem Graphen des Interferogramms des vollständigen Datensatzes liegen, jedoch nicht vollständig auf dem Graphen der Rekonstruktion. Dies liegt vor allem an der räumlichen Glättung des Rekonstruktionsalgorithmus. Im Interferogramm der Abb. 16 (a) sind innerhalb des Center-Bursts mehr subgesampelte Punkte als in (b). Die aus dem rekonstruierten Interferogramm aus (a) berechneten Spektren nähern sich in Höhe und Position des Hauptpeaks dem vollständigen Datensatz sehr gut an (Abb. 16 (c)). Nahe des Hauptpeaks wurden auch kleinere Nebenpeaks aufgelöst, wohingegen in größerer Entfernung das Rauschen geglättet wurde. Im Interferogramm in Abb. 16 (b) wurde der Center-Burst weniger genau rekonstruiert und das Spektrum in Abb. 16 (d) nimmt einen dreigeteilten Hauptpeak an, dessen Position und Höhe nur in etwa dem des vollständigen Datensatzes ähnelt.

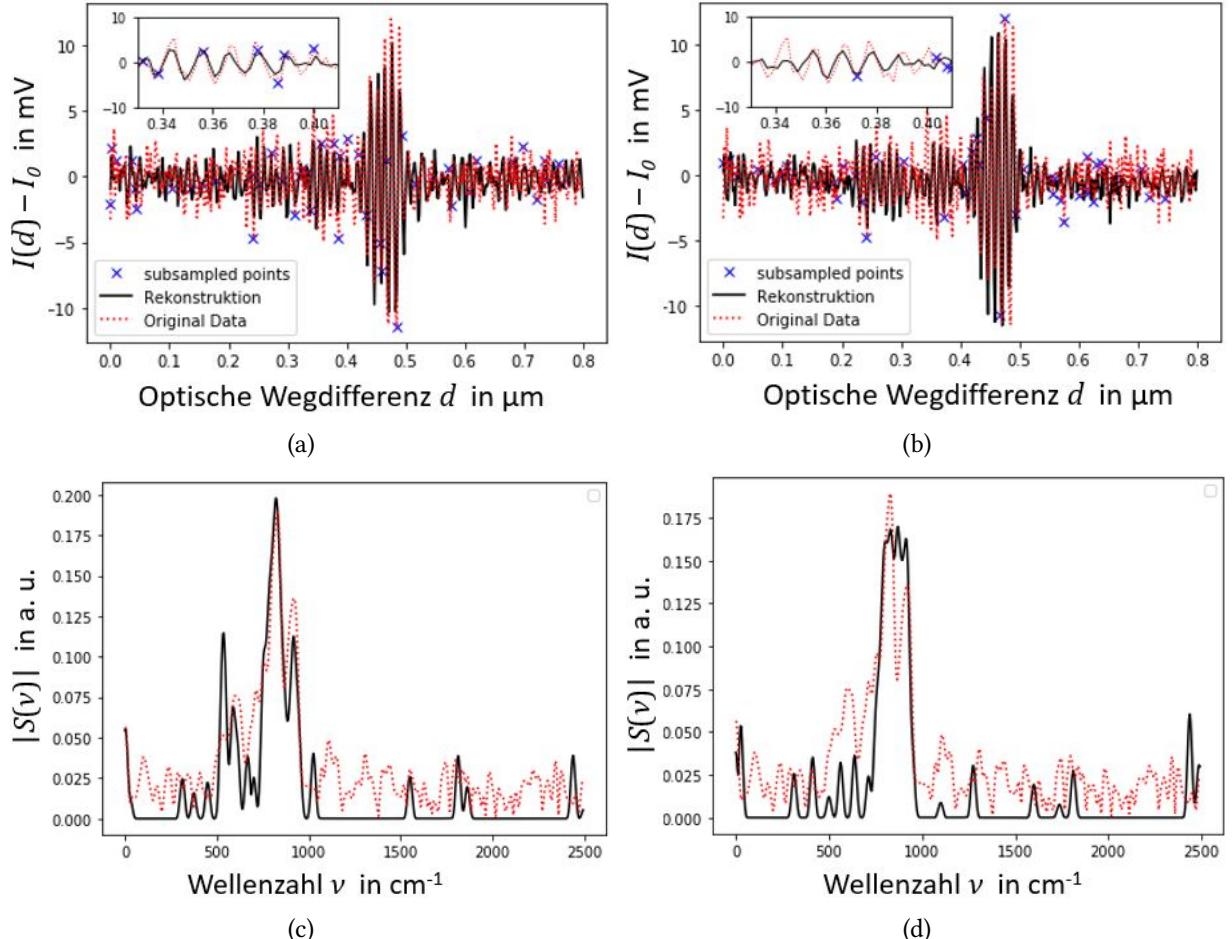


Abbildung 16: Gegenüberstellung des Interferogramms des vollständigen Datensatzes (rot), der random subgesampelten Punkte (blau) und der daraus berechneten gelungensten Interferogrammrekonstruktion (schwarz) der schmalen Rissregion S2 S2 (a) mit der fehlerhafteren Rekonstruktion selbiger Rissregion (b). In den oberen Ecken der Interferogramme links befindet sich eine Vergrößerung des Interferogrammabschnittes nahe des Center-Bursts an optischen Wegdifferenzen zwischen $0,33$ bis $0,35 \mu\text{m}$. Die zu den Interferogrammen aus (a) berechneten Spektren befinden sich in (c) während die zu (b) zugehörigen Spektren in (d) abgebildet sind.

Die Abb. 17 (a) und (b) zeigen aus Grid-Subsampling rekonstruierte Interferogramme. Es fällt auf, dass die subgesampelten Punkte in blauer Farbe in (a) näher am Center-Burst liegen und das rekonstruierte Interferogramm nahe des Center-Bursts genauer dem Graphen des vollständigen Datensatzes annähert ist als in (b), bei welchem sich die subgesampelten Punkte in Entfernung vom Center-Burst häufen. In dem zum Interferogramm (a) berechneten Spektrum in Abb. 17 (c) stimmen die Positionen der Hauptpeaks des aus Grid-Subsampling rekonstruierten Spektrums und des Spektrums aus dem vollständigen Datensatz miteinander überein. Die Rekonstruktion weist hierbei eine verstärkte Amplitude des Hauptpeaks und dessen unmittelbaren Nebenpeaks auf, während in weiterer Entfernung das Signal geglättet ist. Das aus dem Interferogramm in (b) rekonstruierte Spektrum in Abb. 17 (d) zeigt in der Rekonstruktion eine höhere Signalstärke des Nebenpeaks als in der Rekonstruktion des Hauptpeaks. Dieser Fehler in der Rekonstruktion der Signalstärke führt zu einer veränderten Hauptpeakposition. Des Weiteren gilt auch hier eine Verstärkung der Amplitude um den Hauptpeak, und Glättung bei weiterer Entfernung.

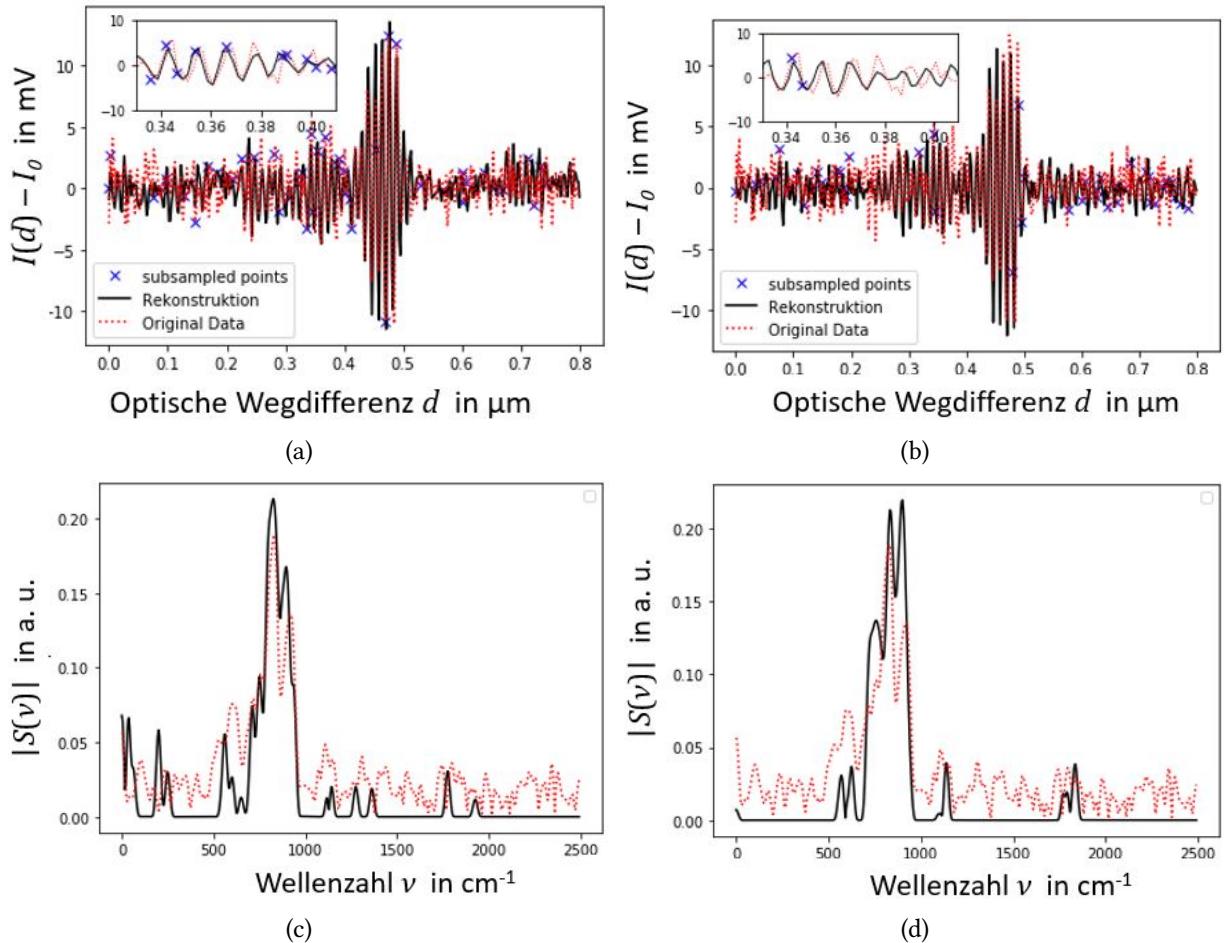


Abbildung 17: Gegenüberstellung des Interferogramms des vollständigen Datensatzes (rot), der grid subgesampelten Punkte (blau) und der daraus berechneten gelungensten Interferogrammrekonstruktion (schwarz) der schmalen Rissregion S2 (a) mit der fehlerhafteren Rekonstruktion selbiger Rissregion (b). In den oberen Ecken der Interferogramme links befindet sich eine Vergrößerung des Interferogrammabschnittes nahe des Center-Bursts an optischen Wegdifferenzen zwischen $0,33$ bis $0,35 \mu\text{m}$. Die zu den Interferogrammen aus (a) berechneten Spektren befinden sich in (c) während die zu (b) zugehörigen Spektren in (d) abgebildet sind.

Wie aus der Spannweite der Boxplots der SNR-Werteverteilung aus Abb. 15 bereits erwartet, zeigt der Vergleich der aus White-Light-Subsampling erstellten Interferogramme und Spektren die größten Unterschiede auf. Während im Spektrum in Abb. 18 (c) der Hauptpeak und dessen erster Nebenpeak mit erhöhter Amplitude rekonstruiert werden und das umliegende Signal gelöscht ist, ist das zu rekonstruierende Signal in (d) nicht erkennbar. Stattdessen werden im Rauschen einzelne Peaks mit stark erhöhter Amplitude rekonstruiert. Das Finden einzelner weniger Kombinationen an Interferometerpositionen für White-Light-Subsampling, welche für die Samplingvariante überdurchschnittlich hohe Rekonstruktionsqualitäten der Hauptpeaks liefern, war eine unerwartete Entdeckung. Bisher können diese Kombinationen rechnerisch noch nicht bestimmt werden.

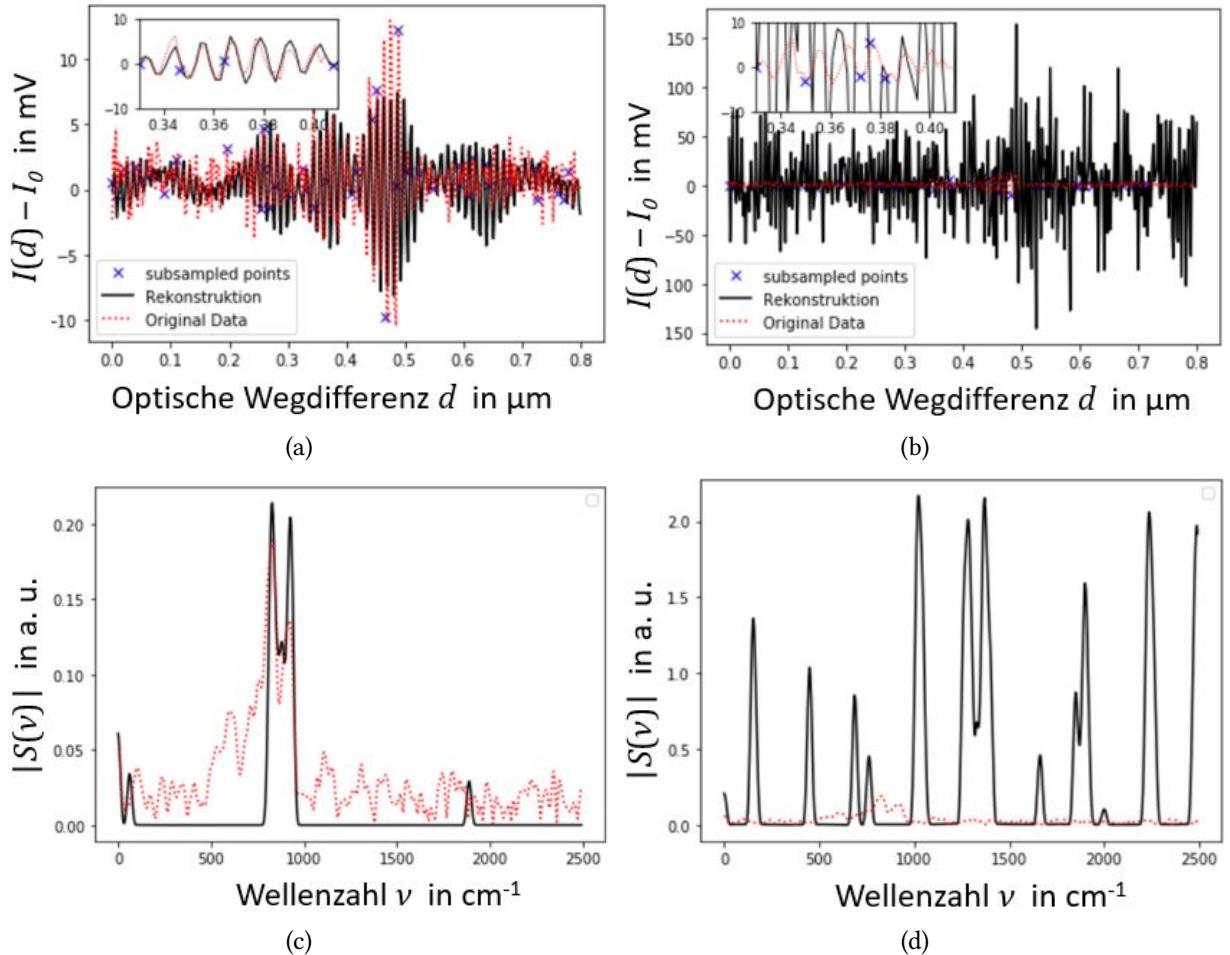


Abbildung 18: Gegenüberstellung des Interferogramms des vollständigen Datensatzes (rot), der White-Light subgesampelten Punkte (blau) und der daraus berechneten gelungenen Interferogrammrekonstruktion (schwarz) der schmalen Rissregion S2 (a) mit der fehlerhafteren Rekonstruktion selbiger Rissregion (b). In den oberen Ecken der Interferogramme links befindet sich eine Vergrößerung des Interferogrammabschnittes nahe des Center-Bursts an optischen Wegdifferenzen zwischen 0,33 bis 0,35 μm . Die zu den Interferogrammen aus (a) berechneten Spektren befinden sich in (c) während die zu (b) zugehörigen Spektren in (d) abgebildet sind.

Es kann geschlussfolgert werden, dass mit Random-Sampling erstellte Simulationsreihen die besten Resultate erzielen. Dabei konnten relativ einheitlich gelungene Spektren und SNR-Werte erhalten werden. Die mit Grid-Sampling durchgeführte Simulationsreihe kann annähernd gleich gute Ergebnisse aufweisen, umfasst jedoch in der Qualität der Rekonstruktionen eine etwas größere Spannweite. Bei den SNR-Werten an der kleineren Signalregion S2 fallen zwei Ausreier auf, welche ähnliche bis bessere Werte als die höchsten mit Random-Sampling erzielten SNR-Werte liefern. White-Light-Subsampling rekonstruiert am ungenausten. Bei gelungenen rekonstruierten Spektren wird die Region um den Hauptpeak mit erhöhter Amplitude erfasst und das Rauschen wird nahezu vollständig geglättet. Nur ein sehr geringer Teil der Simulationsreihe kann für größere Signalregionen SNR-Werte über 1 liefern; kleinere Signalregionen sind nicht rekonstruierbar. Es wird schlussgefolgert, dass Rekonstruktionen aus White-Light-Sampling nur an sehr wenigen bisher nur empirisch bestimmten Kombinationen sinnvoll sind.

5.2 Komprimierte Messungen

Für die komprimierten Messungen wurde das von Oleg Kornelsen geschriebene Skript zur Hardware-Implementierung genutzt [52]. Eine komprimierte Messung mittels Random-Sampling würde laut den im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Simulationen die besten Ergebnisse liefern. Auf Grund eines Hardwareproblems wird jedoch zwischen der Messung der einzelnen zufälligen Punkte eine Einschwingzeit von AFM-Spitze und Spiegel von 150 ms benötigt. Für eine Messung mit zehn Prozent der Interferometerpositionen würde diese Einschwingzeit bereits annähernd fünf Stunden in Anspruch nehmen (Rechnung: $150 \text{ ms Pixel}^{-1} \text{ Interferometerposition}^{-1} \cdot 55 \cdot 55 \text{ Pixel} \cdot 40 \text{ Interferometerpositionen}$). Im Vergleich zu einer vollständigen Messung von 5 Stunden und 50 Minuten stellt eine mit Random-Sampling aufgenommene komprimierte Messung keinen ausreichenden Zeitgewinn mehr dar.

5.2.1 Grid-Sampling Messung

Die durch Grid-Sampling komprimierte Messung nahm 2 Stunden 35 Minuten in Anspruch. Das entspricht weniger als 50% des Zeitaufwands einer vollständigen Messung.

Die ausgewählte Probenregion ist in der komprimierten Aufnahme in Abb. 19 nicht erkennbar. Auf Grund eines Softwarefehlers ist die gemessene Probenregion deutlich kleiner als die ausgewählte Größe von $4 \mu\text{m}^2$. Ein zusätzlicher Grund für die Verschiebung auf der Probenebene ist die Zeitdifferenz von sechs Stunden zwischen der Findung der Probenregion und der aktuellen Messung. Die Rekonstruktion einer räumlichen Mappe der maximalen Spannungswerte des Interferogramms in Abb. 19 (a) weist ein deutlich erkennbares Schachbrettmuster auf. Innerhalb einer Submatrix ist die Drift messgerätabhängig systematisch, da alle Pixel einer Submatrix, ähnlich einer kompletten Messung, nacheinander in Reihe aufgenommen werden. Durch die Probenregionfindung einer neuen Untermatrix entsteht eine neue zufällige Drift, die sich systematisch durch alle Pixel dieser Matrix zieht. Das Schachbrettmuster entsteht durch das ineinander einsetzen der Untermatrizen, welche zueinander mit zufälliger Drift verschobenen sind. Wie vom Grid-Samplingverfahren erwartet, ist das Muster an den Rändern durch Interpolation der unmittelbaren Nachbarpixel vereinheitlicht.

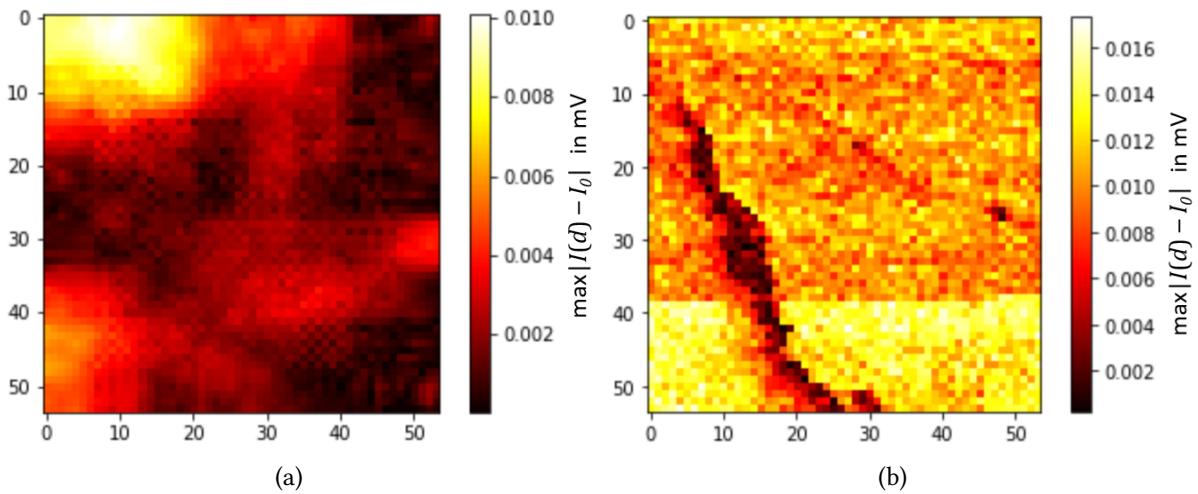


Abbildung 19: Vergleich zwischen den räumlichen Mappen der maximalen Spannung $\max|I(d) - I_0|$ der Interferogramme der Grid-Sampling Messung (a) und der Hyperspektralaufnahme (b) des SiC-Indents.

Ähnliches gilt für die Hauptpeakpositionen in Abb. 20. Das durch zufällige Driften der Submatrizen ausgelöste Schachbrettmuster ist auch hier wiederzuerkennen, wenn auch etwas schwächer ausgeprägt, da vor allem die Hintergrundregion aufgenommen wurde. Beim Vergleich der beiden Grafiken aus Abb. 20 fällt auf, dass die Probenregion der komprimierten Messung aus (a) sich auf Grund der risstypischen Verschiebung des Hauptpeaks oben rechts, am Rand einer Rissregion befinden muss. Es ist anzunehmen, dass sich die gemessene Region aus (a) an der linken Seite des großen vertikalen Risses der Probenregion der Hyperspektralaufnahme (b) befindet.

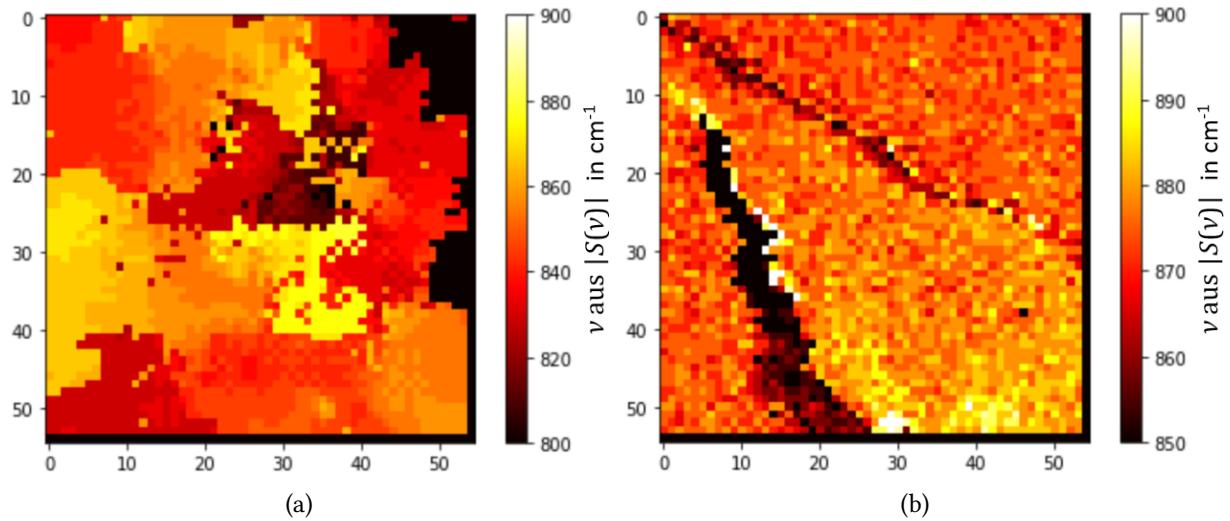


Abbildung 20: Vergleich der spektralen Mappe der maximalen Hauptpeakpositionen $S(\nu)$ zwischen der rekonstruierten Grid-Sampling Messung (a) und der Hyperspektralaufnahme (b) des SiC-Indents.

Die Spektren der komprimierten Messung wurden mit der vermeintlich zugehörigen Probenregion der Hyperspektralaufnahme in Abb. 21 verglichen. Auch wenn davon ausgegangen werden muss, dass bei der Wahl der zu vergleichenden Spektren die Probenregion nicht ausreichend gut getroffen wurde, zeigen die Spektren doch relativ hohe Übereinstimmungen, nicht nur in der Rekonstruktion des Hauptpeaks, sondern auch der gesamten Spektren.

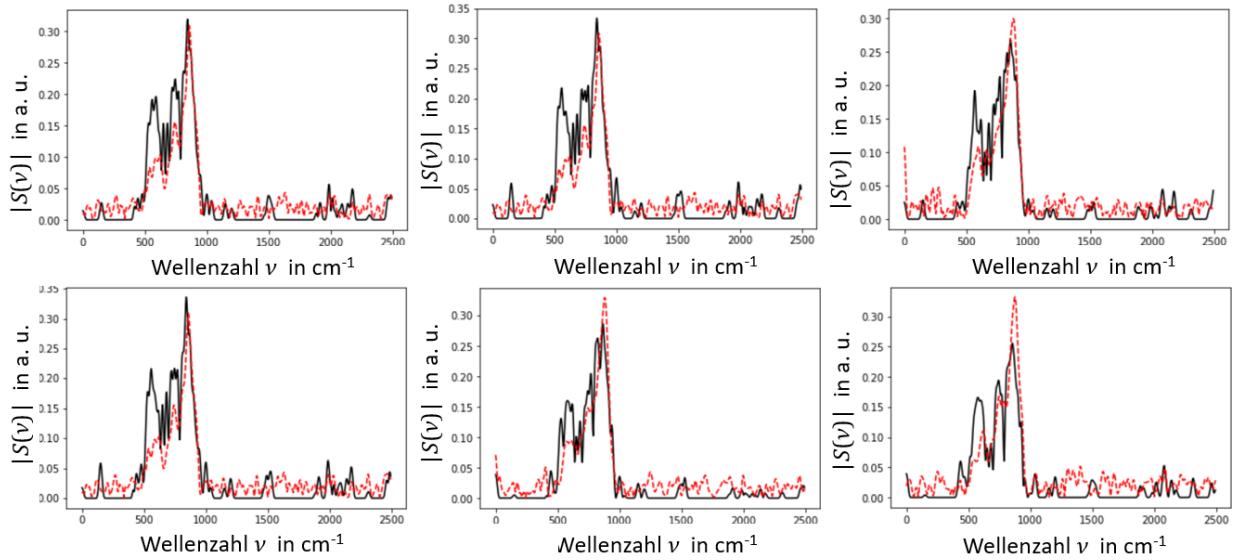


Abbildung 21: Vergleich der aus der Grid-Sampling Messung erstellten Spektren (schwarz) mit denen der vollständigen Messung (rot). Die Probenregionen der Spektren der zwei verschiedenen Messungen sind nicht deckungsgleich.

5.2.2 White-Light-Random-Sampling Messung

Wie aus den Boxplots in Abb. 15 und aus den Gegenüberstellungen von Interferogrammen der Rekonstruktionen in Abb. 18 ersichtlich, sind komprimierte Messungen mit White-Light-Sampling nur unter Verwendung der empirisch bestimmten Kombinationen an Interferometerpositionen sinnvoll. Mit einer Messzeit von 1 Stunde 25 Minuten dauerte die komprimierte Messung mit White-Light-Sampling an der empirisch bestimmten Kombination an Interferometerpositionen nur ein Viertel der Messzeit einer vollständigen Messung.

In der Mappe der Interferogrammmaxima in Abb. 22 stimmt die gewählte Probenregion der vollständigen Messung mit jener der White-Light-Sampling Messung überein. Hierbei kann erkannt werden, dass Risse verbreitert dargestellt werden. Der schmale Riss in der Probenregion oben rechts ist in (a) sogar deutlicher erkennbar als in der Hyperspektralaufnahme (b). Dies kann auf die starke Glättung des Rauschens zurückgeführt werden. Der vertikale Riss in der Probenregion links ist in (a) deutlich breiter. Zudem fällt auf, dass innerhalb dieses Risses die maximale Spannung nach anfänglicher Verringerung an den Rändern teilweise sogar deutlich höher ist als die der Hintergrundregion. In Hyperspektralaufnah-

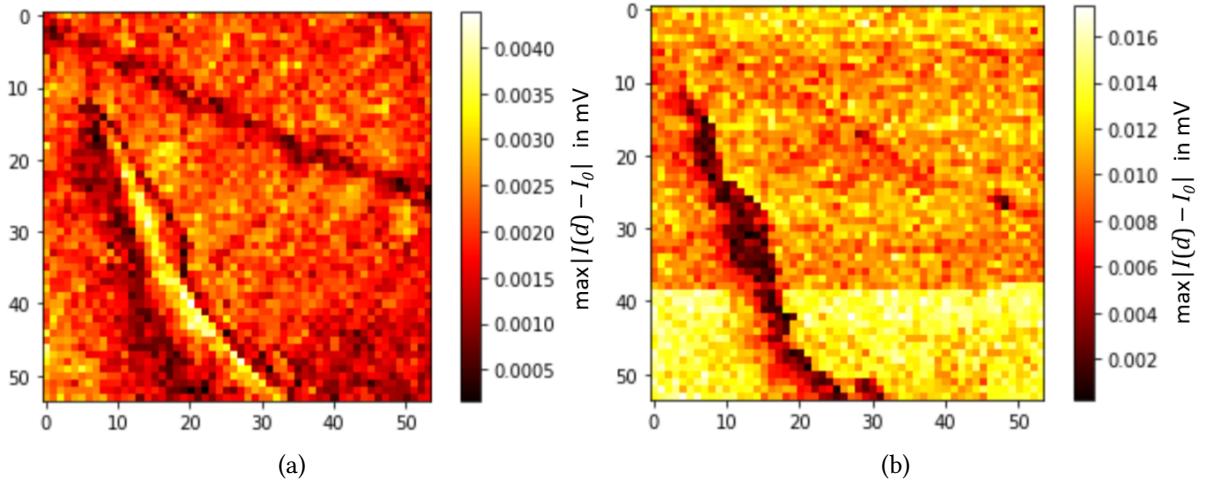


Abbildung 22: Vergleich der räumlichen Mappe der maximalen Spannung $\max|I(d) - I_0|$ der Interferogramme zwischen der rekonstruierten White-Light-Sampling Messung (a) und der Hyperspektralaufnahme (b) des SiC-Indents.

men zeigen sich solche Risse hingegen durch eine Verringerung der Spannungsmaxima. Dieses Phänomen ist auf die Rekonstruktion des Interferogramms mit dem Programm PROMP, welches Interferogramme mit erhöhten Amplituden außerhalb des Center-Bursts rekonstruiert, zurückzuführen. In den Simulationen wurde dies bereits beobachtet (vgl. Abb. 18 im Anhang). Es wird daraus geschlossen, dass im Zentrum des großen Risses die rekonstruierte Spannung außerhalb des Center-Bursts höher sein muss als innerhalb des selben.

In der spektralen Mappe der Hauptpeakpositionen in Abb. 23 (a) wird deutlich, dass die Rissregion beim White-Light-Sampling anhand der Hauptpeakpositionen nur an sehr breiten Rissregionen erkannt werden kann. Zudem weisen alle Hauptpeakpositionen eine erhöhte Wellenzahl auf. Dies kann auch im Vergleich zu den Spektren in Abb. 24 festgestellt werden. Obwohl die Spektren der komprimierten und der vollständigen Messung hierbei nahezu identischen Probenstellen entspringen, ist die Rekonstruktion der Spektren bei weitem nicht so gelungen, wie die der Grid-Sampling Messung. Nur die Hauptpeaks konnten rekonstruiert werden und weisen eine leichte Verschiebung zu höheren Wellenzahlen auf. Wie bereits aus den Simulationen erwartet wurde, ist sämtliches umliegende Signal geglättet. Auch wenn die Peakhöhen der Messungen auf Grund von verschiedenen Ringströmen nicht miteinander verglichen werden

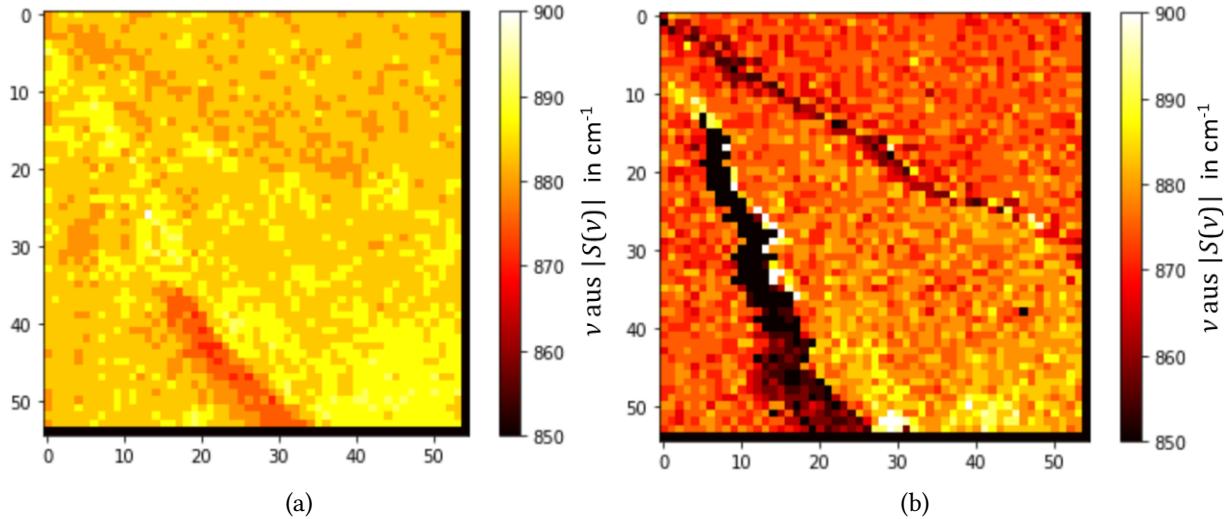


Abbildung 23: Vergleich der spektralen Mappe der Hauptpeakpositionen $S(\nu)$ zwischen der rekonstruierten White-Light-Sampling Messung (a) und der Hyperspektralaufnahme (b) des SiC-Indents.

können, ist aus den Simulationen (siehe Abb. 18) bekannt, dass aus White-Light-Subsampling rekonstruierte Spektren eine Erhöhung des Hauptpeaks aufweisen.

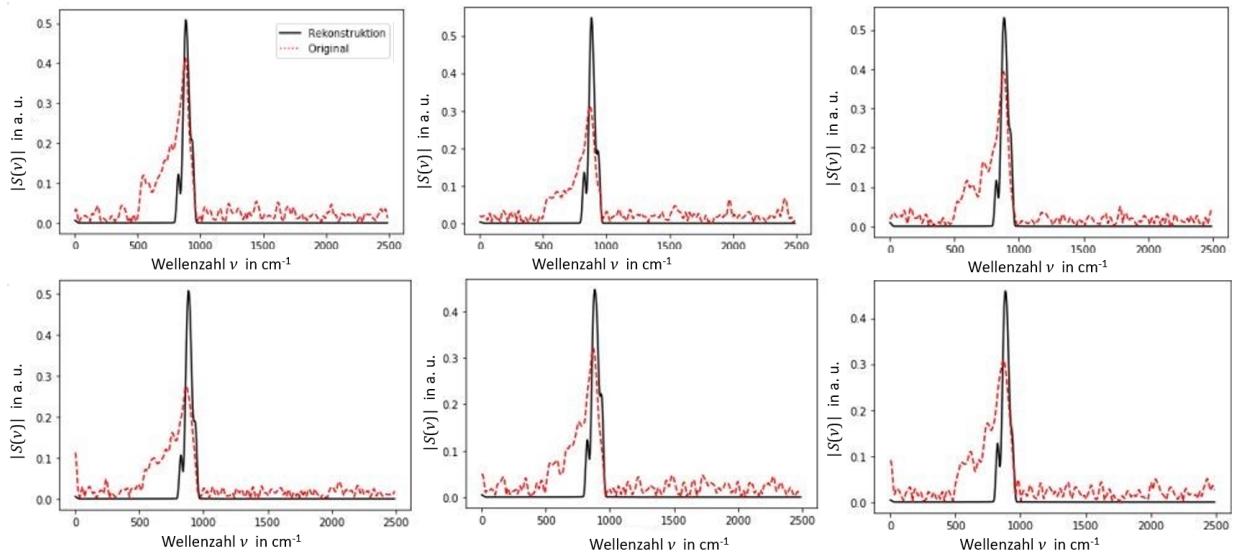


Abbildung 24: Vergleich zwischen den aus der Grid-Sampling Messung erstellten Spektren (schwarz) und denen der vollständigen Messung (rot). Die Probenregionen der Spektren eines Diagramms sind deckungsgleich.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die erhaltenen Ergebnisse der Simulationen zeigen, dass eine Rekonstruktion der Aufnahme der SiC-Probenregion mit Diamantabdruck aus komprimierten Messungen mit den Samplingverfahren Random-, Grid- und White-Light-Random-Sampling möglich ist. Das Equidistant-Sampling hingegen erfüllt nicht die Anforderungen der zufälligen Datenerfassung, da die Abstände zwischen den einzelnen Interferometerpositionen bei der Messung aller Probenpunkte gleichbleibend sind und ermöglicht somit keine Rekonstruktion.

Am Random-Sampling wurde der Ausdünnungsfaktor von 12% der vollständigen Anzahl von Interferometerpositionen erprobt. Trotz dieser sehr starken Reduktion der Datenmenge wurde von den erprobten Verdünnungsfaktoren das höchste Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) erhalten, da bei einer geringeren Anzahl von Interferometerpositionen die Rissregionen schlechter von den umliegenden Regionen zu unterscheiden sind, während bei einer höheren Anzahl von Interferometerpositionen das Rauschen innerhalb der Regionen zunimmt. Zudem ist die Rechenzeit des Rekonstruktionsprogramms PROMP bei einer geringeren Anzahl von Interferometerpositionen deutlich geringer, da das Fitten der Basisfunktionen an die Messwerte die meiste Rechenzeit beansprucht und begünstigt somit stärkere Ausdünnungen. An diesem Ausdünnungsfaktor wurde die Rekonstruktionsqualität der drei Samplingverfahren verglichen.

Random-Sampling liefert in den Simulationen von komprimierten Messungen die genauesten Rekonstruktionen der Spektren. Die Position und Signalstärke des Hauptpeaks bleiben dabei in allen Spektren erhalten. Die Position der Nebenpeaks ist größtenteils auch rekonstruiert, während deren Signalstärke variiert und das Rauschen stark geglättet ist. Auf Grund der relativ langen Einschwingzeit (150 ms) von AFM-Spitze und Spiegel zwischen den einzelnen zufälligen Punkten würde eine Durchführung einer komprimierten Messung an 11% der Interferometerpositionen mit diesem Verfahren keinen Zeitgewinn mit sich bringen.

Grid-Sampling zeigt in Simulationen eine mit Random-Sampling vergleichbar gelungene Rekonstruktion von Signalregionen großflächiger Probenmerkmale. Schmalere Rissstellen von zwei bis drei Pixeln Rissbreite sind im Median rekonstruierbar, doch liegt ihr SNR Wert nur knapp über dem definierten Minimum von eins. In der Simulationsreihe konnten zwei Ausreißer festgestellt

werden, welche den mit Random-Sampling erzielten maximalen SNR-Wert erreichen und teilweise sogar übersteigen. Die tatsächliche mit Grid-Sampling durchgeführte komprimierte Messung brachte eine Einsparung der Messzeit von über 50% mit sich. Auch wenn die einzelnen Spektren mit ihren Haupt- und Nebenpeaks sehr genau rekonstruiert wurden, konnte die gemessene Probenregion in den zweidimensionalen Kartierungen der Hauptpeakpositionen nicht wiedererkannt werden. Dies liegt unter anderem an der hohen Zeitdifferenz zwischen Probenlokalisierung und Messung, welche zu einer thermischen Drift führt. Weitere Gründe sind Driften in der xy-Ebene bei Messungen von nicht zusammenhängenden Pixeln, sodass für jede Messung einer Untermatrix eine von anderen Untermatrizen verschiedene systematische Drift entsteht. Somit entsprechen die gemessenen direkten Nachbarn eines Pixels nicht den tatsächlichen Nachbarpixeln. Des Weiteren wurde ein Fehler im Skript der Hardwareimplementierung festgestellt, welcher zu einer Verkleinerung der gemessenen Probenregion führte. Die Unterschiede in der Probenregion beeinträchtigen die Vergleichbarkeit der Spektren. Für nachfolgende komprimierte Messung mit White-Light -Sampling wurde der Fehler behoben.

Die Simulationsrechnungen zeigten, dass komprimierte Messungen mit White-Light-Sampling nur an wenigen bestimmten Kombinationen von Interferometerpositionen sinnvolle Rekonstruktionen ermöglichen. Da das Schema, welchem diese Kombinationen folgen, noch nicht nachvollzogen werden konnte und sie somit nur empirisch bestimmt sind, werden die damit verbundenen Parametersätze als magisch bezeichnet. Trotzdem lösen die erhaltenen Spektren nur die Hauptpeaks größerer Rissregionen oberhalb von fünf Pixeln Rissbreite auf und glätten das umliegende Signal. Eine komprimierte Messung dauerte nur 25% der Messzeit einer vollständigen Messung. Aus der zweidimensionalen Kartierung der Spannungsmaxima der Interferogramme wurde geschlossen, dass die Probenregion der vollständigen Messung mit der Probenregion der Messung mit White-Light-Sampling übereinstimmt und somit eine direkte Vergleichbarkeit der Spektren möglich ist.

Aus den Daten der komprimierten Messungen kann des Weiteren entnommen werden, dass die Interferometerpositionen innerhalb einer Messung sehr stabil bleiben, sodass es zu keinen Verschiebungen in z-Richtung kommt. Bei der

Messung von nicht zusammenhängenden Punkten in der xy-Ebene kommt es zu starken Driften, sodass die Lokalisation der einzelnen Pixel nicht mehr zu einander passt. Obwohl die Rekonstruktionen der Spektren die Positionen der Haupt- und Nebenpeaks und teilweise auch deren Signalstärke wiedergeben, ist die Rissgeometrie der Probenregion in den zweidimensionalen Kartierungen der Hauptpeakpositionen nicht erkennbar. Grid- und White-Light-Sampling stellen somit einen Kompromiss zwischen der Stabilität einer Messung und der Rekonstruktionsqualität dar. Da für das Grid-Sampling mit den nur 20 simulierten Messungen bereits zwei Sets an Kombinationen von Interferometerpositionen identifiziert werden konnten, welche eine ähnliche bis höhere Rekonstruktionsqualität als Random Sampling aufweisen (siehe Boxplot in Abb.15 (b)), ist eine komprimierte Messung an jenen Kombinationen von Interferometerpositionen mit Grid-Sampling vielversprechend. Durch diese erhaltenen Ergebnisse wurde eine Berechnung der Erfolg versprechenden Kombinationen von Interferometerpositionen für White-Light- und Grid-Sampling angeregt, welche von Seiten der Arbeitsgruppe Datenanalyse und Messunsicherheiten der PTB im Rahmen des Compressed-Sensing Projekts künftig realisiert werden soll. Durch Zusammenarbeit mit s-SNOM herstellenden Firmen, wie Neaspec, könnte eine Reduktion der Einschwingzeit von Spitze und Spiegel und eine Reduktion der zufälligen Drift bei Messungen zwischen nicht direkt miteinander verbundenen Pixeln durch Behebung der Hardwareprobleme erzielt werden. Damit könnte aus dem Grid-Sampling eine stabile Messmethode für komprimierte Messungen mit sehr hoher Rekonstruktionsqualität geschaffen werden.

Literatur

- [1] F. Huth, A. Govyadinov, S. Amarie, W. Nuansing, F. Keilmann, and R. Hillenbrand. Nano-FTIR absorption spectroscopy of molecular fingerprints at 20 nm spatial resolution. *Nano Lett.*, 12:3973–3978, 2012.
- [2] P. Hermann, A. Hoehl, P. Patoka, F. Huth, E. Rühl, and G. Ulm. Near-field imaging and nano-fourier-transform infrared spectroscopy using broadband synchrotron radiation. *Opt. Express*, 21:2913–2919, 2013.

- [3] F. Peragut, J. Brubach, P. Roy, and Y. De Wilde. Infrared near-field imaging and spectroscopy based on thermal or synchrotron radiation. *Appl. Phys. Lett.*, 104:251118, 2014.
- [4] H. A. Bechtel, E. A. Muller, R. L. Olmon, M. C. Martin, and M. B. Raschke. Ultrabroadband infrared nanospectroscopic imaging. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 111:7191–7196, 2014.
- [5] P. Hermann, B. Kästner, A. Hoehl, V. Kashcheyevs, P. Patoka, G. Ulrich, J. Feikes, M. Ries, T. Tydecks, B. Beckhoff, E. Rühl, and G. Ulm. Enhancing the sensitivity of nano-FTIR spectroscopy. *Opt. Express*, 25:16574–16588, 2017.
- [6] F. Huth, J. Schnell, M. Wittborn, N. Ocelic, and R. Hillenbrand. Infrared-spectroscopic nanoimaging with a thermal source. *Nat. Mater.*, 10:352–356, 2011.
- [7] L. Mester, A. A. Govyadinov, S. Chen, M. Goikoetxea, and R. Hillenbrand. Subsurface chemical nanoidentification by nano-FTIR spectroscopy. *Nat. Commun.*, 11:1–10, 2020.
- [8] S. Amarie, P. Zaslansky, Y. Kajihara, E. Griesshaber, W. W. Schmahl, and F. Keilmann. Nano-ftir chemical mapping of minerals in biological materials. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 3:312–323, 2012.
- [9] I. Amenabar, S. Poly, W. Nuansing, E. H. Hubrich, A. A. Govyadinov, F. Huth, R. Krutokhvostov, L. Zhang, M. Knez, J. Heberle, A. M. Bittner, and R. Hillenbrand. Structural analysis and mapping of individual protein complexes by infrared nanospectroscopy. *Nat. Commun.*, 4:1–9, 2013.
- [10] I. Amenabar, S. Poly, M. Goikoetxea, W. Nuansing, P. Lasch, and R. Hillenbrand. Hyperspectral infrared nanoimaging of organic samples based on Fourier transform infrared nanospectroscopy. *Nat. Commun.*, 8:1–10, 2017.
- [11] D. L. Donoho. Compressed sensing. *IEEE Trans. Inf. Theory*, 52:1289–1306, 2006.

- [12] E. J. Candes and T. Tao. Near-optimal signal recovery from random projections: Universal encoding strategies? *IEEE Trans. Inf. Theory*, 52:5406–5425, 2006.
- [13] M. Lustig, D. L. Donoho, J. M. Santos, and J. M. Pauly. Compressed sensing MRI. *IEEE Signal Process. Mag.*, 25:72–82, 2008.
- [14] R. Leary, Z. Saghi, P. A. Midgley, and D. J. Holland. Compressed sensing electron tomography. *Ultramicroscopy*, 131:70–91, 2013.
- [15] K. Marwah, G. Wetzstein, Y. Bando, and R. Raskar. Compressive light field photography using overcomplete dictionaries and optimized projections. *ACM Trans. Graph.*, 32:1–12, 2013.
- [16] D. J. Brady, K. Choi, D. L. Marks, R. Horisaki, and S. Lim. Compressive holography. *Opt. Express*, 17:13040–13049, 2009.
- [17] J. Bobin, J. L. Starck, and R. Ottensamer. Compressed Sensing in Astronomy. *IEEE J. Sel. Top. Signal Process.*, 2:718–726, 2008.
- [18] Y. C Eldar and G. Kutyniok. *Compressed sensing: theory and applications*. Cambridge L.J., Cambridge, 2012.
- [19] E. J. Candes, J. K. Romberg, and T. Tao. Stable signal recovery from incomplete and inaccurate measurements. *Commun. Pure Appl. Math.*, 59:1207–1223, 2006.
- [20] A. Cohen, W. Dahmen, and R. DeVore. Compressed sensing and best k -term approximation. *J. Am. Math. Soc.*, 22:211–231, 2009.
- [21] K. Simonyan, A. Vedaldi, and A. Zisserman. Learning Local Feature Descriptors Using Convex Optimisation. *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, 36:1573–1585, 2014.
- [22] M. A. Davenport and M. B. Wakin. Analysis of orthogonal matching pursuit using the restricted isometry property. *IEEE Trans. Inf. Theory*, 56:4395–4401, 2010.
- [23] R. A. DeVore and V. N. Temlyakov. Some remarks on greedy algorithms. *Adv. Comput. Math.*, 5:173–187, 1996.

- [24] S. G. Mallat and Z. Zhang. Matching pursuits with time-frequency dictionaries. *IEEE Trans. Signal Process.*, 41:3397–3415, 1993.
- [25] J. A. Tropp and A. C. Gilbert. Signal recovery from random measurements via orthogonal matching pursuit. *IEEE Trans. Inf. Theory*, 53:4655–4666, 2007.
- [26] D. Needell and J. A. Tropp. CoSaMP: Iterative signal recovery from incomplete and inaccurate samples. *Appl. Compu. Harmon. Anal.*, 26:301–321, 2009.
- [27] A. Flinth and G. Kutyniok. Promp: A sparse recovery approach to lattice-valued signals. *Appl. Compu. Harmon. Anal.*, 45(3):668–708, 2018.
- [28] F. Huth. *Nano-FTIR-Nanoscale Infrared Near-Field Spectroscopy*. Dissertation, Euskal Herriko Unibertsitatea - Universidad del País Vasco, Materialen Fisika Saila - Departamento de Física de Materiales, 2015.
- [29] M. D. Guillen and N. Cabo. Characterization of edible oils and lard by Fourier transform infrared spectroscopy. Relationships between composition and frequency of concrete bands in the fingerprint region. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74:1281–1286, 1997.
- [30] W. Zhou, Y. Ying, and L. Xie. Spectral database systems: a review. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 47:654–670, 2012.
- [31] T. Lehmann. IR-Spektroskopie: Infrarotspektroskopie. *Freie Universität, Institut für Chemie und Biochemie, Berlin*, 2010.
- [32] P. Larkin. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, Amsterdam, 2017.
- [33] University of Colorado, Boulder, Dept. of Chemistry. *Handbook for Organic Chemistry Lab*, 2002. Chapter 15. Infrared Spectroscopy: Theory.
- [34] B. H. Stuart. *INFRARED SPECTROSCOPY: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Chichester, United Kingdom; Hoboken, United States, 2004.
- [35] W. Herres and J. Gronholz. Understanding FT-IR data processing. 1984.

- [36] U. Starke, C. Bram, P. R. Steiner, W. Hartner, L. Hammer, K. Heinz, and K. Müller. The (0001)-surface of 6H-SiC: morphology, composition and structure. *Appl. Surf. Sci.*, 89:175–185, 1995.
- [37] G. L. Harris. *Properties of silicon carbide*. INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1995.
- [38] M. Kruskopf, K. Pierz, S. Wundrack, R. Stosch, T. Dziomba, C. C. Kalmbach, A. Müller, J. Baringhaus, C. Tegenkamp, F. J. Ahlers, and H.W. Schumacher. Epitaxial graphene on SiC: modification of structural and electron transport properties by substrate pretreatment. *J. Phys. Condens. Matter*, 27:185303, 2015.
- [39] A. J. Huber, A. Ziegler, T. Köck, and R. Hillenbrand. Infrared nanoscopy of strained semiconductors. *Nat. Nanotechnol.*, 4:153–157, 2009.
- [40] R. W. Stark, T. Drobek, and W. M. Heckl. Tapping-mode atomic force microscopy and phase-imaging in higher eigenmodes. *Appl. Phys. Lett.*, 74:3296–3298, 1999.
- [41] G. Brandt, J. Eden, R. Fliegauf, A. Gottwald, A. Hoehl, R. Klein, R. Müller, M. Richter, F. Scholze, R. Thornagel, G. Ulm, K. Bürkmann, J. Rahn, and G. Wüstefeld. The Metrology Light Source—The new dedicated electron storage ring of PTB. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B.*, 258:445–452, 2007.
- [42] J. Feikes, M. von Hartrott, M. Ries, P. Schmid, G. Wüstefeld, a. Hoehl, R. Klein, R. Müller, and G. Ulm. Metrology Light Source: The first electron storage ring optimized for generating coherent THz radiation. *Phys. Rev. Accel. Beams*, 14:030705, 2011.
- [43] B. Kästner, F. Schmähling, A. Hornemann, G. Ulrich, A. Hoehl, M. Kruskopf, K. Pierz, M. B. Raschke, G. Wübbeler, and C. Elster. Compressed sensing FTIR nano-spectroscopy and nano-imaging. *Opt. Express*, 26:18115–18124, 2018.
- [44] Neaspec GmbH., Munich-Haar. *NeaSNOM Scanning Near-field Optical Microskope, User Manual*, 2015. System Description.

- [45] P. Hermann, A. Hoehl, G. Ulrich, C. Fleischmann, A. Hermelink, B. Kästner, P. Patoka, A. Hornemann, B. Beckhoff, E. Rühl, and G. Ulm. Characterization of semiconductor materials using synchrotron radiation-based near-field infrared microscopy and nano-FTIR spectroscopy. *Opt. Express*, 22:17948–17958, 2014.
- [46] Teledyne Judson Technologies LLC. Photoconductive Mercury Cadmium Telluride Detectors. <http://www.teledynejudson.com/products/photoconductive-mercury-cadmium-telluride-detectors> Accessed: 22.03.2021.
- [47] L. Gomez, R. Bachelot, A. Bouhelier, G. P. Wiederrecht, S. H. Chang, S. K. Gray, F. Hua, S. Jeon, J. A. Rogers, M. E. Castro, S. Blaize, I. Stefanon, G. Lerondel, and P. Royer. Apertureless scanning near-field optical microscopy: a comparison between homodyne and heterodyne approaches. *J. Opt. Soc. Am. B*, 23:823–833, 2006.
- [48] Zurich Instruments. Principles of lock-in detection and the state of the art. <https://www.zhinst.com/europe/en/resources/principles-of-lock-in-detection> Accessed: 11.03.2021.
- [49] M. B. Raschke and C. Lienau. Apertureless near-field optical microscopy: Tip-sample coupling in elastic light scattering. *Appl. Phys. Lett.*, 83:5089–5091, 2003.
- [50] E. A. Muller, B. Pollard, and M. B. Raschke. Infrared chemical nano-imaging: Accessing structure, coupling, and dynamics on molecular length scales. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6:1275–1284, 2015.
- [51] J. Hoffmann. *Taschenbuch der Messtechnik*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, Berlin, 2011.
- [52] O. Kornelsen. Routenminimierung bei der Erfassung mehrdimensionaler Daten am Nahfeldmikroskop für die Nutzbarmachung von Compressed Sensing. Bachelor thesis, Hochschule für Wirtschaft und Recht, Berlin, 2020.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre fachliche Unterstützung und ihren motivierenden Beistand zum Gelingen dieser Bachelorarbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Eckart Rühl bedanken, dass er mir ermöglicht hat, in seiner Arbeitsgruppe meine Bachelorarbeit zu schreiben und mich während des Projekts und des Schreibprozesses betreut hat. Ebenso bedanken möchte ich mich bei meinem Humboldt-internen Betreuer Prof. Dr. Andrew Plested, der sich als Zweitgutachter für diese Arbeit bereit erklärt hat. Ich bedanke mich nachdrücklich bei meinen Co-Betreuern Piotr Patoka und Bernd Kästner für ihre Geduld bei der Anleitung und Unterstützung dieses Bachelorarbeitsprojekts, sowie den Mitarbeitern der PTB Franko Schmähling, für seine Erklärungen des Rekonstruktionsprogramms und die Hilfe bei der Rekonstruktion der komprimierten Messungen, und Georg Ulrich für seine hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik bei der Erstellung dieser Arbeit.

Nicht zuletzt danke ich meinen Kommilitoninnen Asya und Jumana für die Korrekturlesung und meinen Eltern, die mir durch ihre Unterstützung das Studium ermöglicht haben.

Anhang

```
1 %% add PROMP directory to matlab search path (PROMP contains all compr.  
2 % sensing routines)  
3 addpath('M:\sw\python\red\NeaSNOM\Route\Scripte\PROMP');  
4  
5 %% prepare or load the data  
6 %here you can call the preprocessing subroutine(s) to build the tensor format  
7 %data ... (m x n x k) -> m,n image dimension, k dimension of the third  
8 %|(frequency) domain  
9 %load alternative_route_mess;  
10 load Data_for_MatLab\Subsampled_Input_Data_E3indentOct20;  
11 %load Data_for_MatLab\Serie\Subsampled_Input_Data_100_SiCJan20;  
12  
13 %N = 300;  
14 n = round(size(data1,3));  
15 N = double(N)  
16  
17 PROMP_parameters.theta = 0.5; % real number between 0 and 1 deciding, parameter  
18 % to tune the size of the support approximation (only used if  
19 % PROMP_parameters.mode ist not equal 'none')  
20 PROMP_parameters.iter = round(size(data1,3)); % maximum number of iterations  
21 % in the OrthogonalMatchingPursuit algorithm  
22 PROMP_parameters.tol = 0.4e-0; % the algorithm stop if the residuum is  
23 % smaller than tol ; should be of order of data values in input files  
24 PROMP_parameters.mode = 'none';  
25  
26 % regularistion_search_space_log = [-3,3,90]; %used in the paper, but on desktop  
27 %pc -> very long computation  
28 regularistion_search_space_log = [-3,3,9]; %9 parts between 1e-3 and 1e3  
29 %(logspace), to find the most relevant regularization term for the spatial  
30 %smoothing approach (take care of neighbours)  
31  
32 histborder = 0.3;  
33 bPlot = true;
```

Abbildung 25: Zur Rekonstruktion verwendete Parameter mit Parameterbeschreibung aus dem PROMP code von F. Schmähling

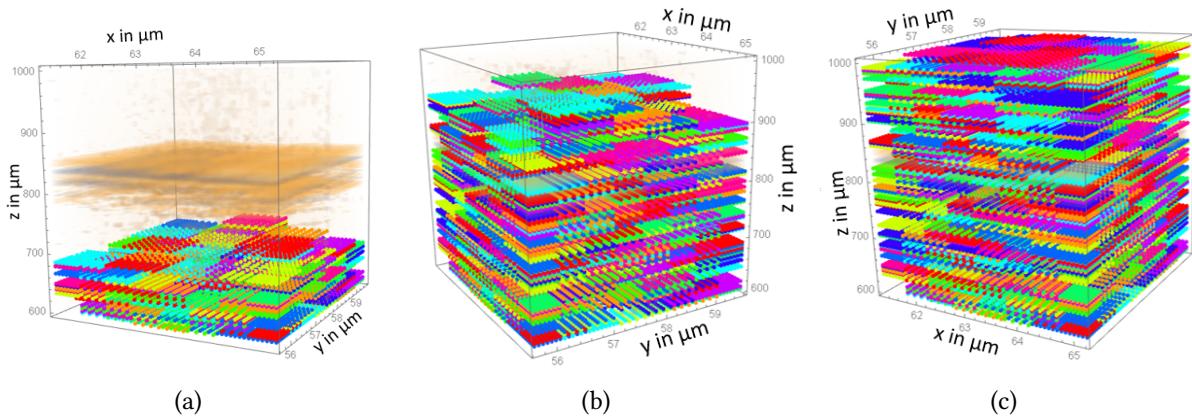


Abbildung 26: 3D Darstellung des Auffüllvorgangs des Datenwürfels mit Grid-Sampling mit z-Achse als Interferometerposition und x- und y-Achse als Lokalisation in der Probenebene. Von links nach rechts: (a) beginnender bis (c) vollendeter Füllprozess (mit freundlicher Genehmigung von B. Kästner).

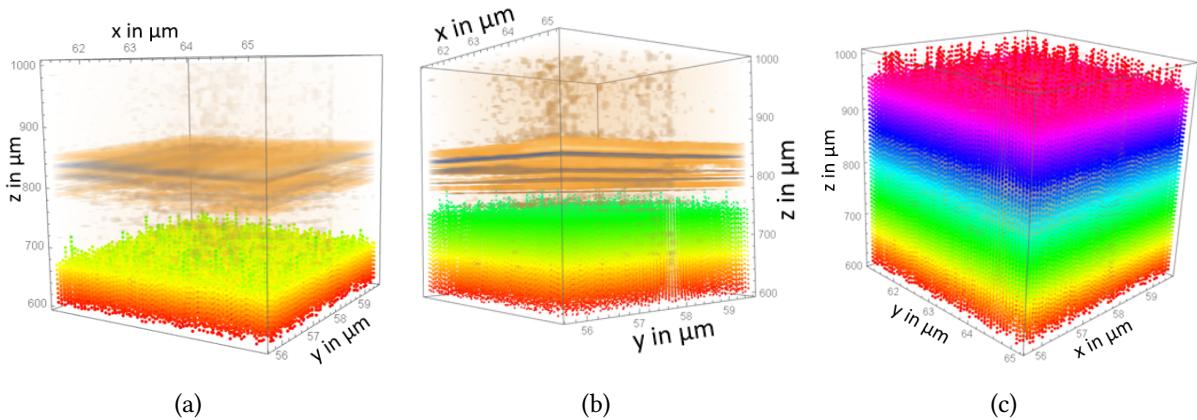


Abbildung 27: 3D Darstellung des Auffüllvorgangs des Datenwürfels mit Equidistant-Sampling mit z-Achse als Interferometerposition und x- und y-Achse als Lokalisation in der Probenebene. Von links nach rechts: (a) beginnender bis (c) vollendeter Füllprozess (mit freundlicher Genehmigung von B. Kästner).

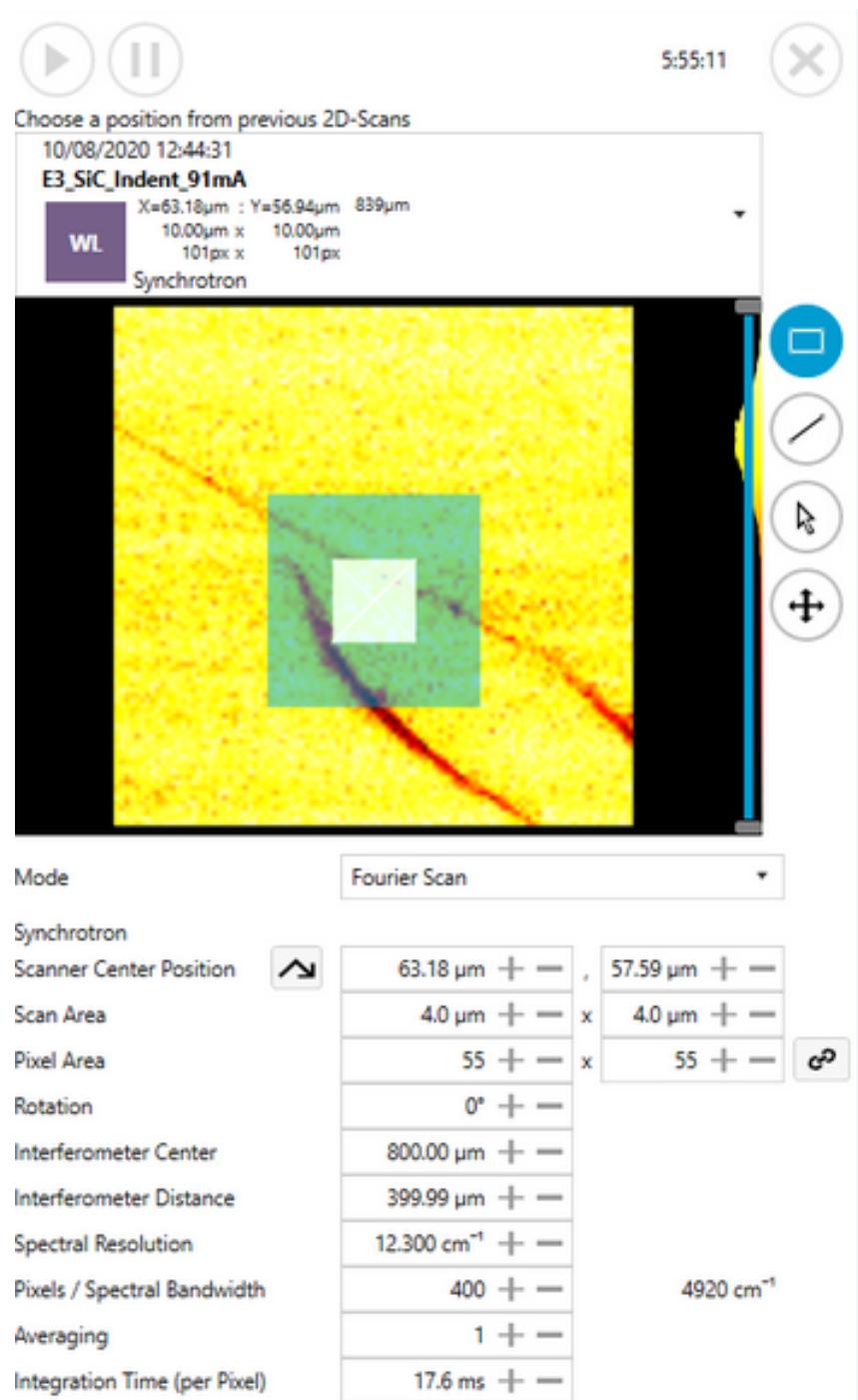


Abbildung 28: Parametrisierung der am 10.08.2020 mit s-SNOM durchgeföhrten Hyperspektralaufnahme der SiC-Probenregion

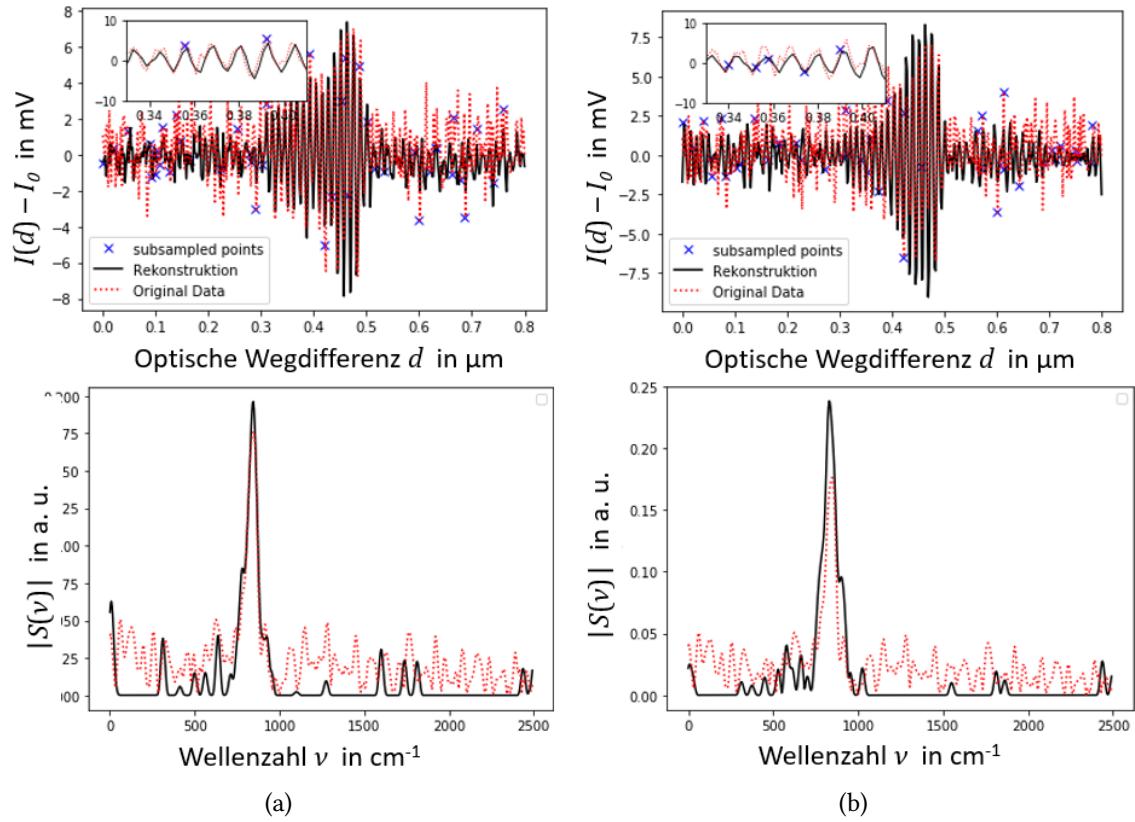


Abbildung 29: Gegenüberstellung von Interferogramm der random subgesampelten Punkte (blau), der Rekonstruktion (schwarz) und dem vollständigen Datensatz (rot) mit dazugehörigen Spektren der gelungensten Rekonstruktion von S1 (a) und der fehlerhaftesten Rekonstruktion (b)

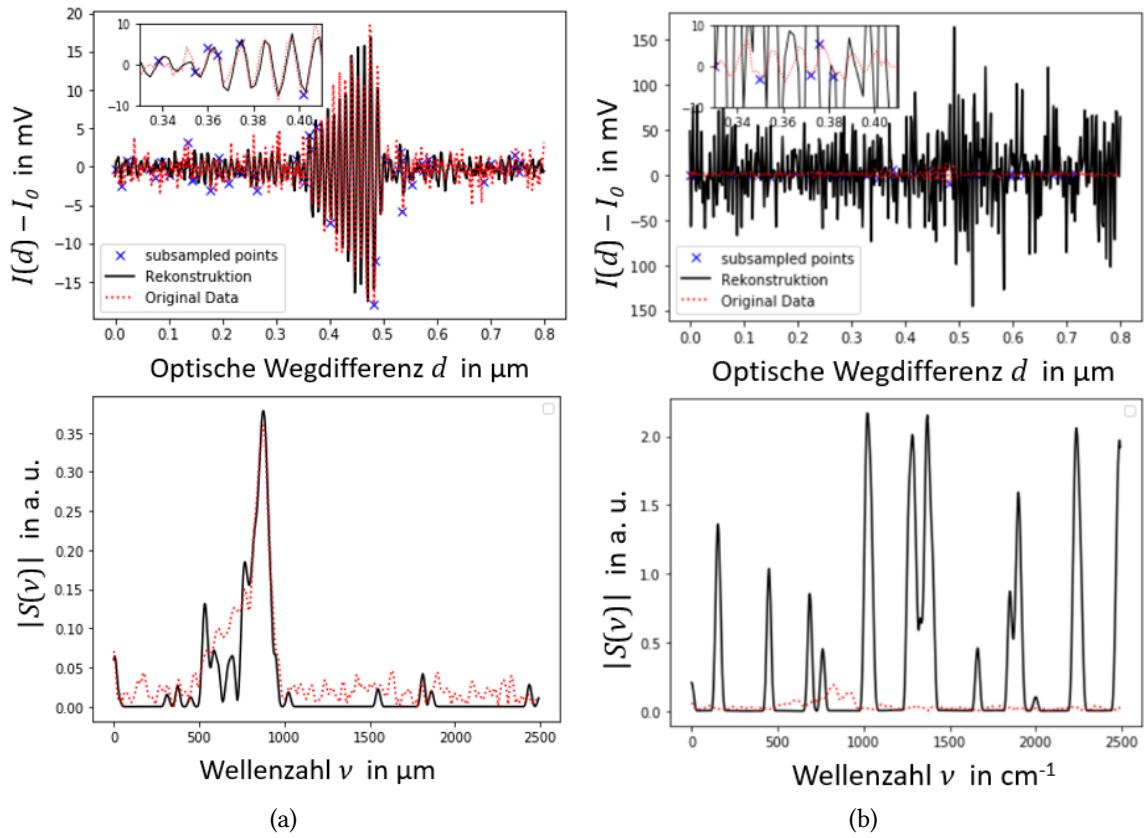


Abbildung 30: Gegenüberstellung von Interferogramm der random subgesampelten Punkte (blau), der Rekonstruktion (schwarz) und dem vollständigen Datensatz (rot) mit dazugehörigen Spektren der gelungensten Rekonstruktion von Bg (a) und der fehlerhaftesten Rekonstruktion (b)

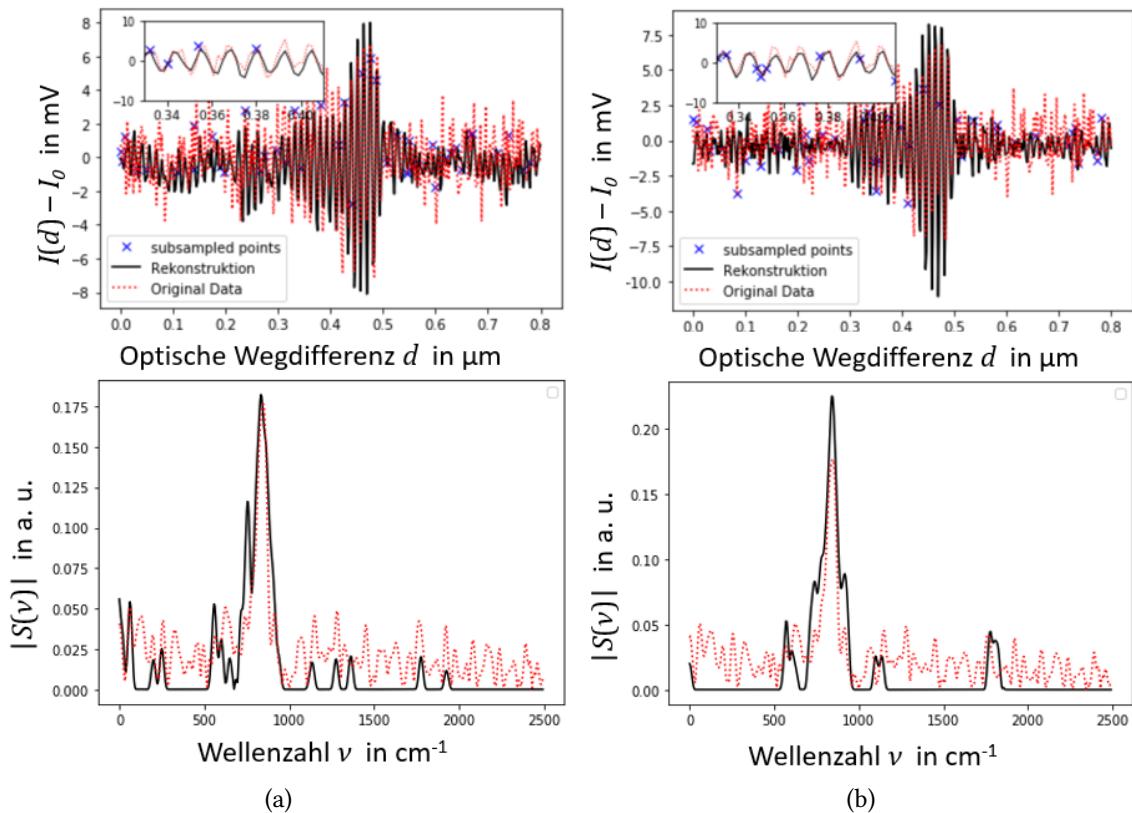


Abbildung 31: Gegenüberstellung von Interferogramm der Grid-Subgesampelten Punkte (blau), der Rekonstruktion (schwarz) und dem vollständigen Datensatz (rot) mit dazugehörigen Spektren der gelungensten Rekonstruktion von S1 (a) und der fehlerhaftesten Rekonstruktion (b)

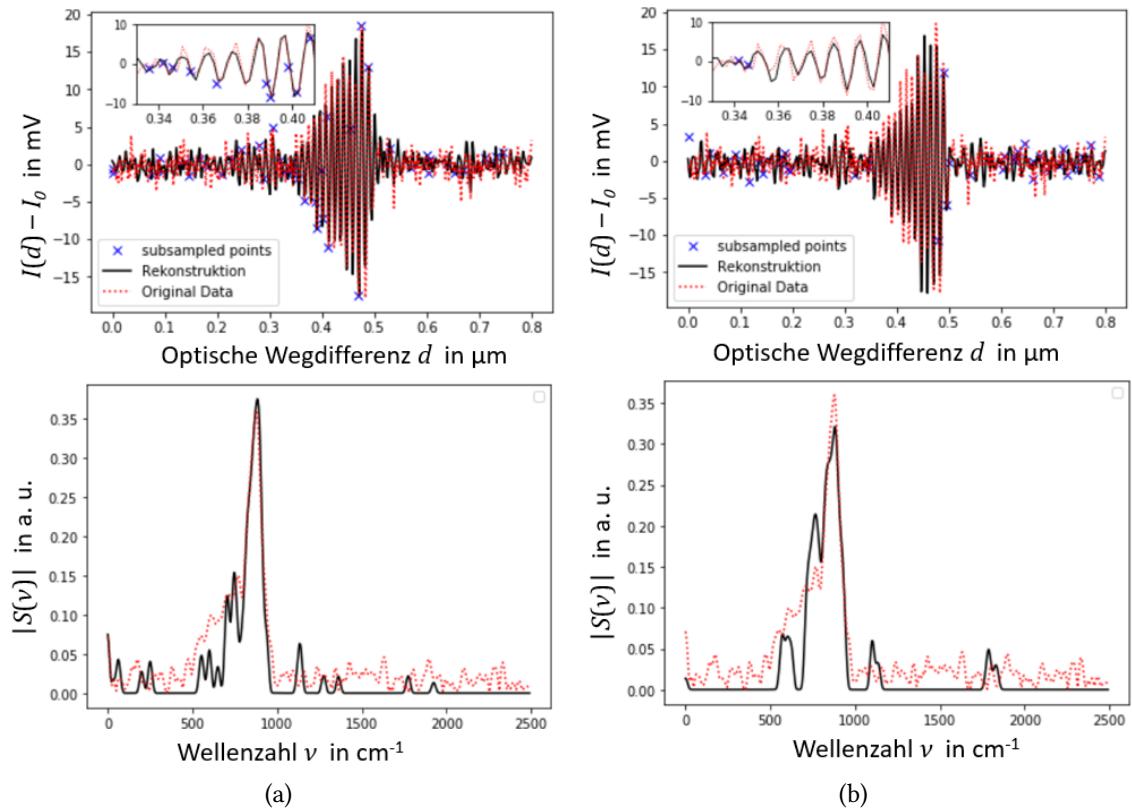


Abbildung 32: Gegenüberstellung von Interferogramm der Grid-subgesampelten Punkte (blau), der Rekonstruktion (schwarz) und dem vollständigen Datensatz (rot) mit dazugehörigen Spektren der gelungensten Rekonstruktion von Bg (a) und der fehlerhaftesten Rekonstruktion (b)

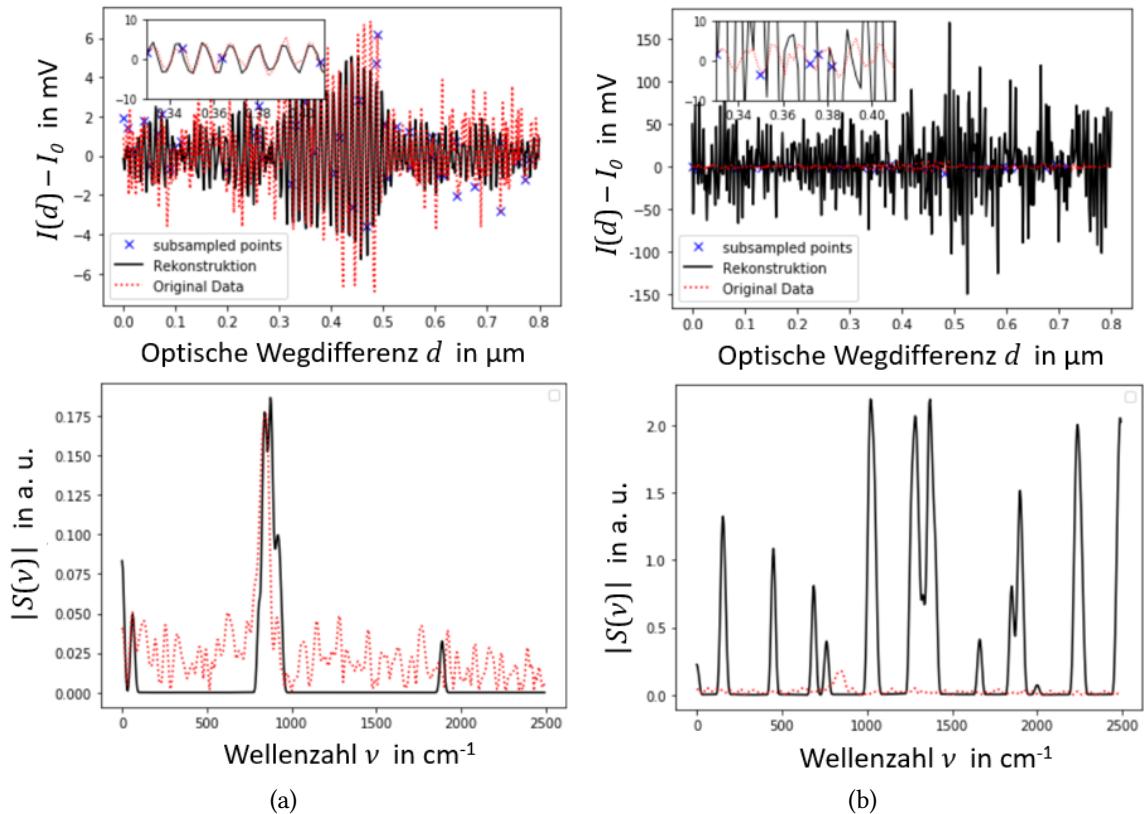


Abbildung 33: Gegenüberstellung von Interferogramm der White-Light-subgesampelten Punkte (blau), der Rekonstruktion (schwarz) und dem vollständigen Datensatz (rot) mit dazugehörigen Spektren der gelungensten Rekonstruktion von S1 (a) und der fehlerhaftesten Rekonstruktion (b)

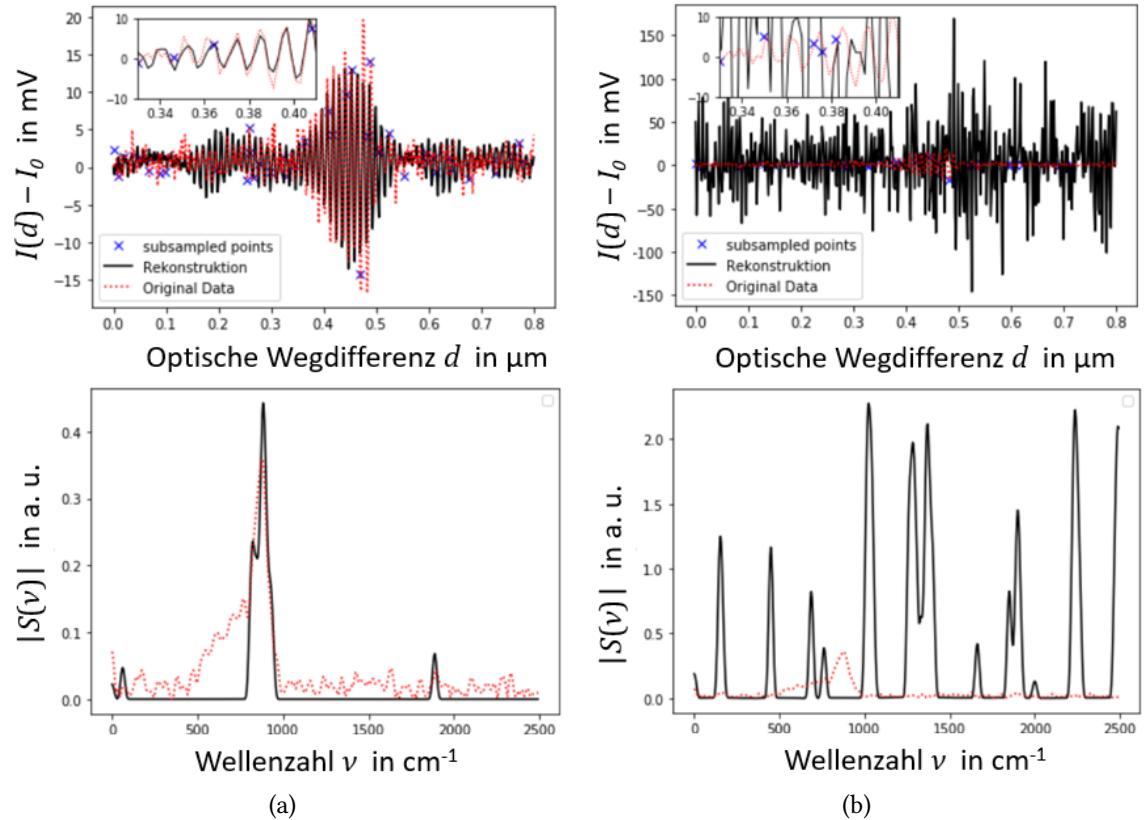


Abbildung 34: Gegenüberstellung von Interferogramm der White-Light-subgesampelten Punkte (blau), der Rekonstruktion (schwarz) und dem vollständigen Datensatz (rot) mit dazugehörigen Spektren der gelungensten Rekonstruktion von Bg (a) und der fehlerhaftesten Rekonstruktion (b)

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und noch nicht für andere Prüfungen eingereicht habe. Sämtliche Quellen einschließlich Internetquellen, die unverändert oder abgewandelt wiedergegeben werden, insbesondere Quellen für Texte, Grafiken, Tabellen und Bilder, sind als solche kenntlich gemacht. Mir ist bekannt, dass bei Verstößen gegen diese Grundsätze ein Verfahren wegen Täuschungsversuchs bzw. Täuschung eingeleitet wird.

Berlin, den