

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

Факультет радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем  
Кафедра квантової радіофізики та наноелектроніки

До захисту допущено:

«На правах рукопису»

Завідувач кафедри \_\_\_\_\_ Ганна КАРЛАШ

« 20 » травня 2023 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА**

на тему:

**«Визначення функції розмиття для раманівської мікроскопії  
полікристалічних зразків»**

**Виконав:**

студент 2-го курсу магістратури  
денної форми навчання  
спеціальності 105 Прикладна фізика  
ОНП «Прикладна фізика та наноматеріали»  
Сальніков Олексій Віталійович \_\_\_\_\_

**Наукові керівники:**

к.ф.-м. н., доцент ННІ Високих технологій  
Коваленко Андрій Віленович \_\_\_\_\_  
к.ф.-м. н., н.с. ННІ Високих технологій  
Слободянюк Денис Володимирович \_\_\_\_\_

**Рецензент:**

д.ф.-м. н. зав. кафедри,  
проф. Сергій Миколайович Савенков \_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій магістерській роботі  
немає запозичень з праць інших авторів без  
відповідних посилань, студент \_\_\_\_\_

Робота допущена до захисту в ЕК рішенням кафедри квантової радіофізики та  
наноелектроніки від «19» травня 2023 р., протокол № 19.

Завідувач кафедри \_\_\_\_\_,  
канд. фіз.мат. наук, доцент  
Карлаш Ганна Юріївна

## РЕФЕРАТ

Дипломна робота магістра: 35 ст., 14 рис., 24 джерела.

Оглянуто фізичні основи раманівського розсіювання, особливості поляризаційного раманівського розсіювання та залежність процесу від кристалічної структури зразка. Вивчено значення використання ефекту поляризаційного раманівського розсіювання в орієнтаційному аналізі. Проаналізовано техніку одно-вимірнювального орієнтаційного аналізу на основі ефекту Рамана (SAROM), її особливості та переваги у порівнянні із раніше створеними методами орієнтаційного аналізу. Змістовно вивчено фізичні явища та основні принципи, на яких заснований метод SAROM, у т.ч. будову SAROM мікроскопу, особливості реалізації методу SAROM та усунення артефактів оптичної системи. Проаналізовано результат дослідження зразка полікристалічного кремнію з двома кристалітами та запропоновано метод одновимірного селективного пошуку функції розсіювання точки (PS-функції, PSF) для даного зразка з детальним описом даного методу та його особливостей.

ПОЛЯРИЗАЦІЙНА РАМАНІВСЬКА МІКРОСКОПІЯ, ПОЛЯРИЗАЦІЙНА РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ, ПОЛІКРИСТАЛ, SAROM, НЕРУЙНІВНИЙ АНАЛІЗ, ФУНКЦІЯ РОЗСІЮВАННЯ ТОЧКИ.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	4
1. ОСНОВИ РАМАН-СПЕКТРОСКОПІЇ.....	6
1.1. Спектроскопія раманівського розсіювання .....	6
1.2. Розсіювання в кристалах на основі поляризаційного ефекту Рамана.....	10
2. ФУНКЦІЇ РОЗМИТТЯ ДЛЯ РАМАНІВСЬКОЇ МІКРОСКОПІЇ.....	15
2.1. Техніка SAROM і будова SAROM мікроскопу.....	15
2.2. Функція розсіювання точки мікроскопа.....	18
3. МЕТОД ОДНОВИМІРНОГО СЕЛЕКТИВНОГО ФІТУВАННЯ .....	21
3.1. Аналіз зображення поверхні зразка з двома кристалітами.....	21
3.2. Вибір придатних для фітування ділянок.....	24
ВИСНОВКИ.....	28
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	30
ДОДАТКИ.....	33

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Отримання тривимірних орієнтаційних мап зерен (кристалітів), у т.ч. даних щодо їх позиції, розмірів, морфології, орієнтації кожного зі скомпонованих поміж собою зерен і топологічні зв'язки між усіма ними, є важливим для орієнтаційного аналізу полікристалічних структур різних кристалічних матеріалів. Відповідно, неруйнівне отримання цих мап орієнтацій є значимою технікою для вивчення і удосконалення властивостей тих матеріалів, які залежать від своєї структури. Така техніка на сьогодні є затребуваною не лише у матеріалознавстві [1], останні дослідження торкаються геології та природоохоронної галузі [2], молекулярної біології [3], вивчення молекул ДНК [4] тощо.

Розвиток спектроскопії комбінаційного розсіювання світла, що базується на методах раманівського розсіювання, підсиленого поверхнею, і комбінаційного розсіювання, підсиленого вістрям, спричинив великий дослідницький інтерес до аналізу слідів і динамічних вимірювань аж до рівня однієї молекули. З іншого боку, Раманівська спектроскопія також була визнана значимою для вирішення деяких важливих проблем, пов'язаних із молекулярними агрегатами в хімії та біології, завдяки можливості неруйнівного виявлення та відбитків з високою роздільною здатністю, за якими можна ідентифікувати молекули та їхні агрегати [3]. Тож приклади останніх досліджень демонструють поєднання Раманівської спектроскопії з доповненою реальністю та змішаною реальністю для реконструкції молекулярної інформації поверхні тканини [5].

На відміну від популярних досі технік, дослідження мап кристалографічної орієнтації з використанням поляризаційної раманівської мікроскопії (PRM) дає можливість проводити неруйнівний аналіз тривимірних мап орієнтації в значній вибірці досліджуваних матеріалів, використовуючи відносно дешеву реалізацію дослідних установок [6]. Одним з найсучасніших методів PRM є SAROM; він здатен до одночасного

отримання декількох спектрів раманівського розсіювання для різних наборів поляризації падаючого та відбитого випромінювання, реалізуючи орієнтаційний аналіз в межах концепту відсутності неоднозначностей. Незалежно від кристалографічної симетрії в зразку, SAROM може застосовуватись до всіх сприйнятливих до раманівського розсіювання матеріалів без додаткової підготовки зразка перед дослідженням.

Великою перевагою SAROM мікроскопу, у порівнянні з наявними PRM техніками, є досягнення значно більшої, на два порядки, швидкості аналізу зразка та вирішення проблеми існування неоднозначностей при певних кристалографічних орієнтаціях. Метод має деякі обмеження. Оскільки оптичний шлях частини поляризаційних каналів відмінний від інших, потрібно застосовувати алгоритм виправлення артефактів та оптичних особливостей окремих каналів, проте точно визначити PS-функцію для кожного каналу залишається актуальною задачею через складність розрахунку такої оптичної системи.

**Метою роботи** є ознайомлення з основами поляризаційної раманівської мікроскопії, особливостями аналізу полікристалічних матеріалів з використанням технік поляризаційної раманівської мікро- та спектроскопії задля розробки методу визначення функції розсіювання точки SAROM мікроскопу й подальшим впровадженням методу в алгоритм відновлення орієнтаційної інформації. **Задача дослідження** полягає в тому, щоб вивчити особливості техніки SAROM та її реалізацію в SAROM мікроскопі для розуміння процесу аналізу зразків полікристалічного кремнію та запропонувати метод визначення PS-функції на основі результуючих даних такого дослідження.

# 1. ОСНОВИ РАМАН-СПЕКТРОСКОПІЇ

## 1.1. Спектроскопія раманівського розсіювання

Основою раманівських спектроскопії та мікроскопії є ефект раманівського розсіювання (або комбінаційного розсіювання) монохроматичного світла в досліджуваних системах, за якого величина частоти розсіяної хвилі змінюється на величину частоти власних коливань молекули [7], на якій це світло було розсіяним. Розрізняють два види випромінювання: стоксове та антистоксове. Стоксове випромінювання – це випромінювання на меншій частоті, ніж частота падаючої хвилі, в процесі якого частина енергії поглинутого фотона витрачається на збудження коливань молекули. І навпаки, антистоксове випромінювання – це випромінювання на більшій частоті, ніж частота падаючої хвилі, коли молекула віддає енергію свого коливання електромагнітному полю. На Рис. 1.1 продемонстровано падаюче світло частоти  $\omega$ , яке при розсіюванні ділиться на дві частоти  $\omega_S$  і  $\omega_a$ , перша з двох відповідає стоксовому випромінюванню, друга – антистоксовому випромінюванню.

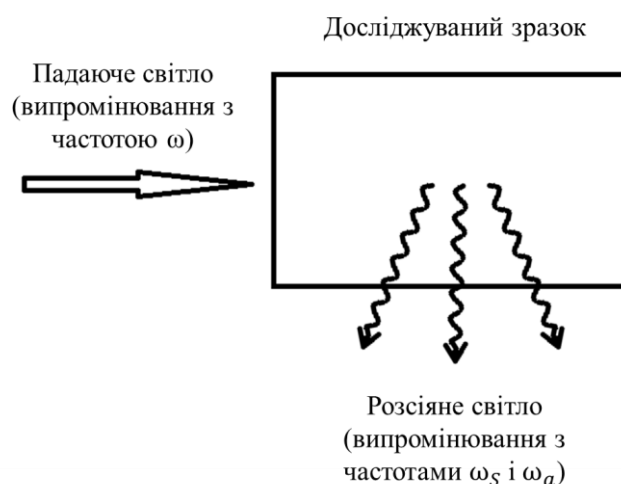
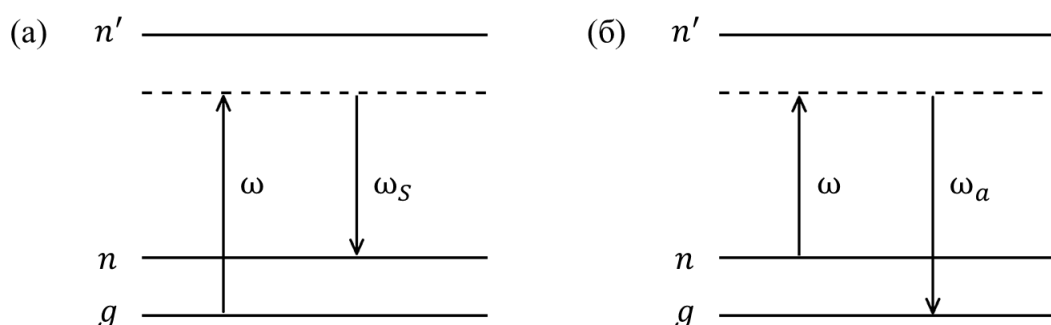


Рис. 1.1. Спонтанне раманівське розсіювання [7].

Варто зауважити, що при опроміненні зразка матеріалу монохроматичним світлом мають місце різні види розсіювань. Окрім раманівського розсіювання (або розсіювання Рамана), з'являється релєївське розсіювання (або розсіювання Релєя); його частота аналогічна частоті падаючого на зразок матеріалу світла, і спостерігається воно за умови значного перевищення довжини хвилі світла у порівнянні із розмірами центрів цього розсіювання (як приклад, розмірів молекул). Решту розсіювань, при вивченні принципів роботи простих систем на основі ефекту Рамана, можна не брати до уваги. В простих системах розсіюване матеріалом досліджуваного зразка світло формує один пучок при проходженні крізь лінзу й пропускається через світлофільтр з метою відділити раманівські промені зі значно меншою інтенсивністю від релєївських. Після підсилення у такий спосіб раманівських променів, їх спрямовують на детектор, отримуючи спектр раманівського розсіювання [8].

Зазвичай, стоксові компоненти випромінювання мають на порядки більші амплітуди, ніж антистоксові компоненти раманівського розсіювання; це демонструють діаграми енергетичних станів молекул речовини, на яких відбувається розсіювання, зображені на Рис. 1.2.



**Рис. 1.2.** Енергетичні рівні в речовині, що пов'язані зі (а) стоксовим та (б) антистоксовим раманівським розсіюванням [7].

З урахуванням Рис. 1.2. процеси стоксового та антистоксового раманівського розсіювання можна описати наступним чином. Перший – процес стоксового раманівського розсіювання – як перехід «молекули з основного стану  $g$  в кінцевий стан  $n$  з поглинанням світлової хвилі з частотою  $\omega$  і випромінюванням хвилі з частотою  $\omega_s$  з проміжним переходом до деякого віртуального енергетичного рівня, пов'язаного зі збудженим станом  $n'$ » [8, с. 7] (див. Рис. 1.2(а)). Другий – процес антистоксового раманівського розсіювання – як перехід молекули «зі стану  $n$  в стан  $g$  з проміжним переходом до віртуального рівня стану  $n'$ » [8, с. 8] (див. Рис. 1.2(б)). «За умови теплової рівноваги кількість молекул у стані  $g$  є більшою за кількість молекул у стані  $n$  на величину Больцман-фактору  $e^{-\frac{\hbar\omega_{ng}}{k_B T}}$ , де  $\hbar\omega_{ng}$  – це різниця енергій станів  $n$  та  $g$ » [8, с. 8]. За цієї причини кількість можливих переходів, відповідних стоксовому раманівському розсіюванню, є більшою за кількість переходів, відповідних антистоксовому раманівському розсіюванню, а спектральні лінії, відповідні стоксовому випромінюванню, матимуть більші інтенсивності за лінії, відповідні антистоксовому випромінюванню [8].

Явище спонтанного раманівського розсіювання є достатньо слабким процесом; приміром, щільні речовини мають розсіювану від падаючого випромінювання зі стоксовим зсувом частоти частину, близьку до  $1 \cdot 10^{-6}$ . Однак, ефективність процесу розсіювання, під впливом лазерного випромінювання з великою інтенсивністю, може значно зрости внаслідок явища стимульованого раманівського розсіювання [8]. До прикладу, для вивчення поверхнево-розширеної спектроскопії раманівського розсіювання (SERS) в одному із найновіших досліджень представлено широколінійну (WL) лазерну фокусувальну техніку, спрямовану на швидке відображення підкладок SERS. Техніка WL дозволяє отримувати тисячі спектрів SERS за кілька секунд, не пропускаючи жодної електромагнітної “гарячої точки” в освітленій області [9].

За зазначених вище умов стимульованого раманівського розсіювання у більшості випадків матимемо майже 10% від енергії падаючого світла перетвореними в стоксове випромінювання. Джерелом такого випромінювання у системі може бути додатковий лазер, що генеруватиме монохроматичне світло з частотою, що відповідає можливому максимальному переходу з віртуального коливального стану молекули в кінцевий стан для випадку розсіювання стоксового випромінювання. Основне джерело випромінює з частотою переходу з початкового стану до віртуального синхронно в часі; зрозуміло, що генерація випромінювання додаткового лазера повинна відбуватись на частоті, яка відповідає стоксовій компоненті розсіяного світла. В такому випадку процес розсіювання спричинений нелінійним оптичним ефектом, що потребує другого фотону з частотою  $\omega_s$ , що стимулюватиме перехід в енергетичний стан  $n$ . Тому ймовірність переходу в такий стан різко підсилюється, якщо різниця частот  $(\omega - \omega_s)$  обох фотонів стосується переходу в коливальний (або обертальний) стан  $n$  [8].

У системі одночасно використовується два лазери, тому сигнал відповідає різниці інтенсивностей стоксового й основного збуджуючого випромінювання. Якщо встановити постійну частоту збуджуючого випромінювання і налаштувати додатковий лазер або на скануючу частоту, або в іншу конфігурацію, то можна проводити аналіз спектрального відгуку молекули. Відповідна спектральна характеристика відрізняється від таких, що отримані за допомогою інших спектроскопічних методів (наприклад, з використанням процесу розсіювання Релея), бо процес описується іншими правилами дозволених переходів [8].

“Лазерне” ускладнення системи дає можливість ефективно підвищити амплітуду сигналу, а це, своєю чергою, спричиняє отримання більш якісних спектроскопічних характеристик на протипагу аналогічній системі з ефектом спонтанного раманівського розсіювання [8]. Проте варто зауважити, що

інтенсивне опромінення зразків в ускладненій двома лазерами системі може бути руйнівним для деяких видів досліджуваних матеріалів.

Підсумуємо. Раман-спектроскопія уможлиблює отримання інформації про коливальні спектри молекул, звідси, спектральні характеристики матеріалів, характеристики кристалічної поверхні, тощо.

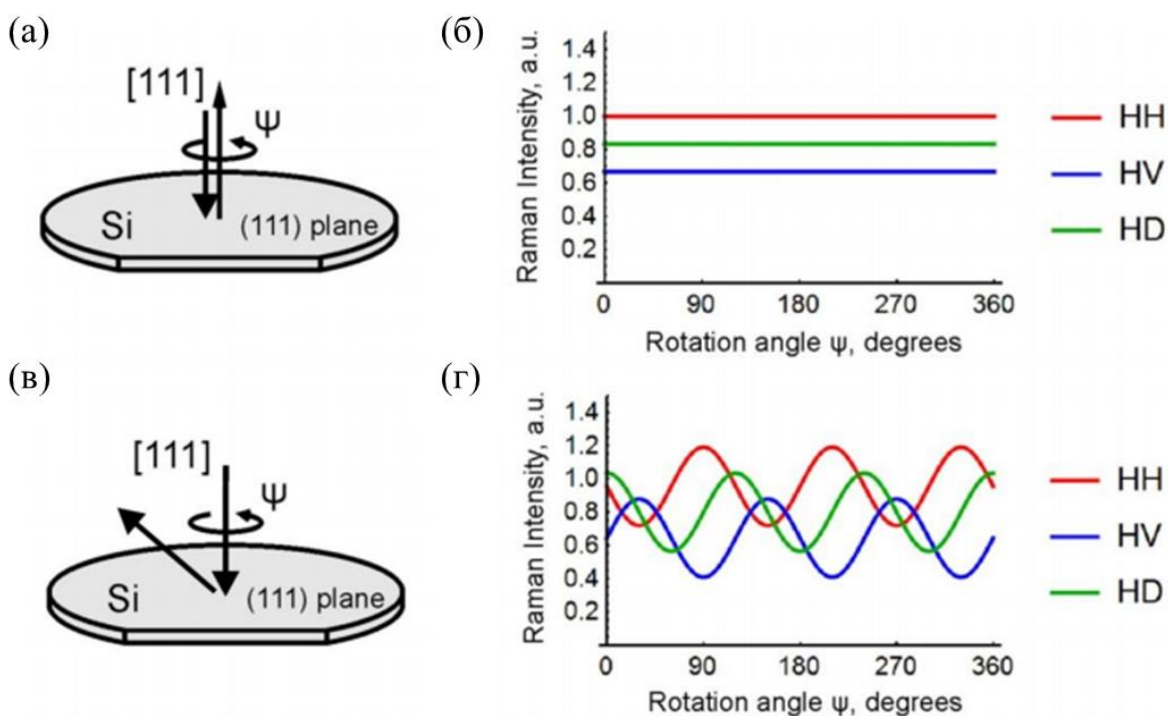
## **1.2. Розсіювання в кристалах на основі поляризаційного ефекту Рамана**

При опроміненні кристалу неполяризованим випромінюванням розсіяне світло описується накладеними одна на одну модами розсіювання кристалу, тому спектр розсіяного випромінювання має вигляд лише двох найбільш інтенсивних піків стоксового та антистоксового випромінювання відносно частоти збудження кристалу відповідно [7]. При опроміненні кристалу лінійно поляризованим світлом важливим є кут поляризації, тож розсіювання уже залежатиме від взаєморозміщення самого кристалу та джерела випромінювання. Розсіяне світло також є лінійно поляризованим, завдяки чому можна проводити аналіз орієнтації кристалу чи кристалітів на поверхні зразка [8].

Тим не менш, в такому аналізі поняттям симетрії передбачено існування точок, осей чи площин, залежно від яких існуватимуть неоднозначності в орієнтації.

До прикладу, у дослідженні спектроскопії комбінаційного розсіювання з одночасним вимірюванням двох ортогонально поляризованих спектрів раманівського розсіювання була продемонстрована ефективність незалежного отримання двох ортогонально поляризованих компонентів спектру Рамана під час одного вимірювання шляхом одночасного вимірювання інтенсивності обох поляризованих компонентів кремнієвої раманівської смуги при  $520\text{ см}^{-1}$ , коли кремнієву пластину обертали на  $360^\circ$  під поляризованим лазерним раманівським датчиком [10]. В іншому

дослідженні описано сигнал вимушеного комбінаційного розсіювання (SRS) з роздільною поляризацією у випадку ізотропного середовища та лінійно поляризованих падаючих полів; модель дає прості вирази для двох перпендикулярно поляризованих SRS-сигналів IX і IY, виявлених вздовж напрямків X і Y, відповідно, як функцію падаючого кута накачування та поляризаційного кута Стокса. Дослідники виявили, що коефіцієнт деполіризації Рамана можна отримати із співвідношення інтенсивностей SRS, виявлених уздовж осей X і Y. Ці теоретичні висновки авторів підтверджуються вимірюваннями SRS з роздільною поляризацією, щоправда виконаними на поляризованих і деполіризованих смугах циклогексану [11].



**Рис. 1.3. Відмінності осьової та неосьової реєстрації [6].**

Абревіатури: НН – конфігурація з горизонтальним - горизонтальним поляризатором - аналізатором, НV – горизонтальним - вертикальним поляризатором - аналізатором, НD – горизонтальним - схиленим під кутом  $45^\circ$  поляризатором - аналізатором.

Розглянемо для прикладу розсіювання на тонкій пластинці кремнію [6]; площина даної пластинки перпендикулярна до осі кристалу [111] (див. Рис. 1.3). Якщо до складу системи входять осьове джерело випромінювання з нормальним освітленням зразка та осьовий детектор (див. Рис. 1.3(a)), то обертаючи зразок кремнію навколо осі [111] кристалу, що співпадає з основною оптичною віссю системи, то незалежно від кута повороту зразка  $\psi$  розподіл інтенсивності відбитого світла буде постійним для всіх  $\psi$  (див. Рис. 1.3(б)). З цієї особливості виникає неоднозначне визначення кута повороту  $\psi$  кристалічної решітки в зразку [8]. Розмістивши один канал під деяким кутом до оптичної осі всіх інших каналів (див. Рис. 1.3(в)) залежність інтенсивності розсіяного випромінювання від кута  $\psi$  в зразку буде різною для кожної з конфігурацій відносного розміщення поляризатора та

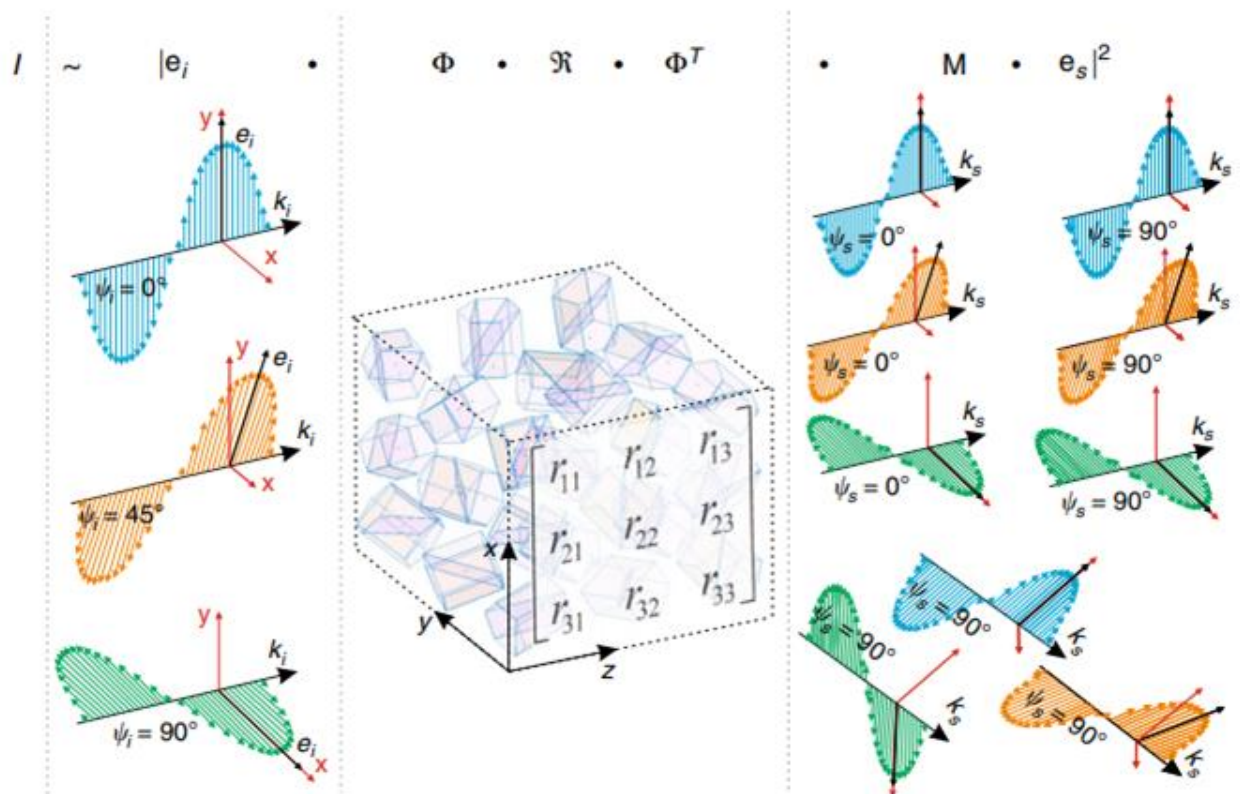
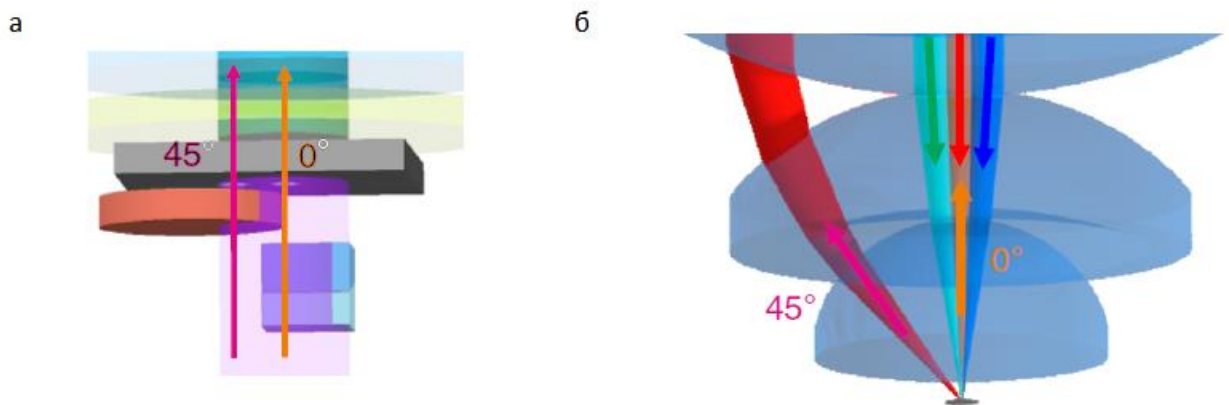


Рис. 1.4. Поляризаційні канали падаючого та розсіяного випромінювання та геометрія отримання сигналів для системи з 9 поляризованими каналами [6]

аналізатора. Раніше означена невизначеність, пов'язана з обертанням площини (111) плоского кристалу кремнію навколо осі [111], буде відсутня в даному випадку [8].

Для SAROM системи з 9 оптичними каналами (6 осьових та 3 неосьові канали) представлено детальний опис процесу поляризаційного раманівського розсіювання (див. Рис. 1.4). При відомій симетрії кристалів у зразку для використання в техніках PRM не складно визначити раманівські тензори  $\mathfrak{R}_j$  мод кристалів  $j$  [12] та розрахувати віртуальну залежність інтенсивності випромінювання  $I(\theta)$  раманівського розсіювання від кута повороту  $\theta$  кристалів у зразку. Кореляція між теоретичною  $I_{\text{theor}}(\theta)$  та експериментальною  $I_{\text{exp}}(\theta)$  інтенсивністю в залежності від кута  $\theta$  повороту кристалічної решітки в зразку, що отримується в результаті аналізу зразка, використовується для визначення локальної кристалографічної орієнтації зразка [13].



**Рис. 1.5. Ілюстрація проходження осьових та неосьових розсіяних променів крізь аналізатор Воластона (WAU) (а) та механізм опромінення зразка й збору розсіяного випромінювання осьовими та неосьовими оптичними шляхами (б) в SAROM мікроскопі [6]**

Реалізація неосьових каналів в конструкції SAROM мікроскопа пов'язана з різним оптичним шляхом для осьових та неосьових світлових потоків (див. Рис. 1.5). Система детально моделюється віртуально, що дозволяє розрахувати можливі артефакти, які вносяться при доставці падаючого випромінювання і зборі розсіяного випромінювання, та ввести в алгоритм їх компенсацію, проте експериментальна перевірка PS-функції для кожного з поляризаційних каналів окремо досить складна в реалізації. Звідси, за мету даної роботи було поставлено завдання запропонувати метод пошуку PSF як алгоритм пост обробки даних дослідження зразка. Варто зазначити, що такий метод може мати місце як частина калібрувальних процедур з наперед відомим зразком.

## 2. ФУНКЦІЇ РОЗМИТТЯ ДЛЯ РАМАНІВСЬКОЇ МІКРОСКОПІЇ

### 2.1. Техніка SAROM і будова SAROM мікроскопу

Техніка дифракції зворотного розсіювання електронів (EBSD) є найбільш відомою і застосовною до аналізу орієнтації зерен в зразках полікристалів [14; 15]. Проте, вона має певні обмеження. Зокрема, ця техніка може бути застосованою для повноцінного тривимірного сканування лише у випадку фізичного розділення зразка на секції певної товщини, оскільки є методом дослідження поверхні. Окрім цього, при застосуванні означеного методу аналізу у випадку дослідження напівпровідників чи діелектриків також з'являються певні проблеми. Х. Лю та інші демонструють можливості трансмісійної електронної мікроскопії в отриманні тривимірних мап орієнтацій з розділенням до 1 нм, але у тонких плівках матеріалу [16]. Фіксуючи зображення на основі ефекту дифракції рентгенівських променів з використанням синхротронів, отримано тривимірні мапи зразків міліметрових розмірів з тисячами зерен розділення дослідницькими командами А. Кінга та Х. Ф. Поульсена – до 2 мкм в режимі сканування [17; 18], а Б. К. Ларсона та Х. Сімонса – до 100 нм в режимі мікроскопії [19; 20], проте зазначена техніка є дорого вартісною, вона потребує значної кількості спеціалізованого обладнання. Проте, нещодавно лабораторією LabDCT була розроблена інша техніка отримання тривимірних мап орієнтацій зерен за допомогою рентгенівського випромінювання; розробники фактично створили альтернативу вимірюванням із застосуванням синхротрона з обмеженням до 10-15 мкм просторового розділення [21].

Історія досліджень демонструє розвиток поляризаційної раманівської мікроскопії (PRM) в напрямку здешевлення техніки отримання мап орієнтацій зерен [13] з дифракційно обмеженим просторовим розділенням до 200 нм [22]; почалася вона ще 1964 року з теорії аналізу тензорів

раманівського розсіювання на основі останнього в кожному з 32-ох класів кристалів авторства Р. Лоудона [23]. Згодом теорія Лоудона була застосована до аналізу кристалографічних орієнтацій в органічних / неорганічних одиничних кристалах, та в неорганічних кристалах біологічних систем, згодом – до більш складних біомолекулярних кристалів PRM, тощо. Аналіз останніх досліджень показав, що PRM застосовується до вирішення задач з вивчення кристалографічних орієнтацій та дефектів (дефектів допування та взаємодій Ван-дер-Ваальса в двовимірних матеріалах), графені [4],  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{ReS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{GeAs}$ , дегалогенах металів, чорному фосфорі [1] та ін., GaP нано трубок та карбонових багатостінних нано трубок, тощо.

Модифікація стосується і раманівського мікроскопу. Зокрема, як згадувалося вище, в дослідженні спектроскопії комбінаційного розсіювання з одночасним вимірюванням двох ортогонально поляризованих спектрів раманівського розсіювання кремнієву пластину обертали на  $360^\circ$  під поляризованим лазерним раманівським датчиком. Також представлено поляризаційні спектри комбінаційного розсіювання складного молекулярного кристала, що ілюструє збільшення спектральної інформації, доступної за допомогою модифікованої системи [10].

Як відомо, «особливістю системи, що функціонує на основі техніки SAROM, є одночасне детектування розсіяного випромінювання з різною поляризацією осьовими та неосьовими каналами, що є необхідним для уникнення неоднозначностей у вимірах орієнтацій зерен полікристалу» [8, с. 18].

Для дослідження цього явища була проведена симуляція поляризаційного раманівського розсіювання на кристалі кремнію (клас кристалів  $O_h$ ) з кубічною симетрією засобом PRM (див., наприклад, у [13; 20]). Завдання симуляції наступне: залежно від кута обертання  $\Psi$  зразка кристалу, визначити зміни інтенсивності для 3-ох типів плоских кристалів кремнію по орієнтації упродовж площин кристалічної структури (100), (110) і (111). Визначення орієнтацій кристалів здійснювалися за допомогою

апроксимації кутів Ейлера по симульованих даних [6] і представлені за допомогою кристалографічного кольорового коду (див. Додаток А, Рис. 1, де кольори відповідають орієнтаціям, зображеним на стереографічній проекції, розміщеній угорі ліворуч, і «помилка визначення орієнтації представлена окремими залежностями зі своїми кольоровими шкалами для кожного з наборів зразків кристалів у відповідності до кількості поляризаційних каналів системи визначення орієнтації» [8, с. 18]). Залежність між відхиленням від реальної орієнтації та помилкою її (орієнтації) визначення за кількістю поляризаційних каналів з вибраного набору представлено на наступному рисунку (див. Додаток А, Рис. 2).

За підсумками симуляції отримано висновок про те, що додавання в систему до даних осьових каналів неосьових поляризаційних каналів значно зменшує величину похибки визначення орієнтації, окрім випадку з 9-12 поляризаційними каналами. Звідси висновковуємо наступне: слід використовувати експериментальну установку із щонайменше 8-9 поляризаційними каналами для отримання достатньо точних орієнтаційних мап досліджуваних зразків полікристалів [8].

Тепер є сенс розглянути будову SAROM мікроскопа, аби зрозуміти, яким чином досягнути опромінення та детектування 9-ти поляризаційних каналів одночасного та забезпечити роботу відповідного мікроскопа в цілому. У Додатку Б (Рис. 3) представлено зображення оптичного дизайну SAROM мікроскопа. Для двовимірного сканування ця система використовує один лазер, його випромінювання розкладається на 3 промені за допомогою подільників променів та хвильових пластин, усі промені мають різні кути поляризації. За допомогою дзеркал та поляризаційного подільника променів останні спочатку зіставляються на одній оптичній осі, згодом – направляються через дихроїчні дзеркала на об'єктив, який фокусує їх на поверхні досліджуваного матеріалу. За допомогою об'єктиву розсіяне зразком світло збирається в один пучок, який пропускається через межовий фільтр, котрий виділяє обмежену сфокусовану ділянку зразка. Опісля зібране

світло проходить через призму Воластона, щоб відділити пучки з осьовими поляризаціями від неосьових. А за допомогою щілини із затвором пучки розводяться і, пройшовши крізь систему лінз та решітки, «потрапляють на спектроскопічний пристрій, де проводиться аналіз отриманого випромінювання» [8, с. 21].

Тривимірний SAROM використовує відповідно 3 лазери, які випромінюють на різних, проте близьких, довжинах хвилі, та поляризатори для генерування пучків з різною поляризацією. На зразку (див. Додаток Б, Рис. 3) ці пучки просторово зміщені один відносно одного, тому на спектрометрі отримується 3 зображення, які зміщені відносно фокальної площини детектора, внаслідок чого отримується тривимірна орієнтаційна мапа [8].

## **2.2. Функція розсіювання точки мікроскопа**

У попередньому пункті було зазначено, що аналіз в SAROM мікроскопі відбувається шляхом одночасного сканування інтенсивності випромінювання з різною поляризацією для осьового та неосьового детектування обмеженої ділянки зразка. Сканування потребує почергового детектування визначеної матриці таких ділянок і «обмежується механічними параметрами відповідної підсистеми мікроскопа. Оскільки реальні оптичні системи є неідеальними, то при моделюванні важливо врахувати імпульсний відгук таких систем» [8, с. 22]

«Функція розсіювання точки (PSF) описує відгук системи, яка формує зображення, на точкове джерело чи об'єкт. В більш загальному описі PSF є імпульсним відгуком сфокусованої оптичної системи. Ступінь розсіювання (розмиття) точкового об'єкту є показником якості системи, яка формує зображення. У такий спосіб PSF оптичної системи враховує усі вади елементарних оптичних елементів системи. В некогерентних оптичних системах, таких як оптичні мікроскопи та мікроскопи на основі

флуоресценції, процес формування зображень є лінійним відносно інтенсивності» [8, с. 22]. Це означає, що отримане вихідне зображення є сумою незалежно отриманих зображень усіх об'єктів, проаналізованих системою. «В просторово-інваріантних системах, тобто таких, де PSF є однаковою в усіх точках зображуваного простору, зображення складного об'єкту є згортокою випромінювання реального об'єкту та функції розсіювання точки. Сканування зразка в SAROM мікроскопі повністю відповідає такій моделі, тому вихідні дані потребують додаткової обробки для отримання зображення, максимально наближеного до отриманого ідеальною оптичною системою» [8, с. 22-23]

З урахуванням того, що отримане мікроскопом зображення зразка є дискретним, «конволюція при моделюванні системи зводиться до отримання нормованої суми відгуків окремих ділянок зразка внаслідок принципу суперпозиції, враховуючи лінійність системи. У такий спосіб отримані мікроскопом дані можна змоделювати як згортку мапи інтенсивностей випромінювання зразка та PSF» [8, с. 23]. Для кожного каналу операція є аналогічною, проте при моделюванні неосьових каналів варто враховувати неоднорідність випромінювання для різних кутів нахилу неосьової системи детектування через неоднорідність поверхні [8].

В мікроскопії функцію розсіювання точки для оптичної системи можна знайти «експериментально з використанням джерел випромінювання, розміри яких менші за роздільну здатність системи (квантові точки або флуоресцентні частки), або шляхом опису теоретичної моделі, що дасть можливість описати PSF точніше під конкретні умови аналізу» [8, с. 23]. Результатом такого моделювання PSF є двовимірна матриця, відповідна дискретній двовимірній функції розсіювання точки, або аналітична двовимірна функція.

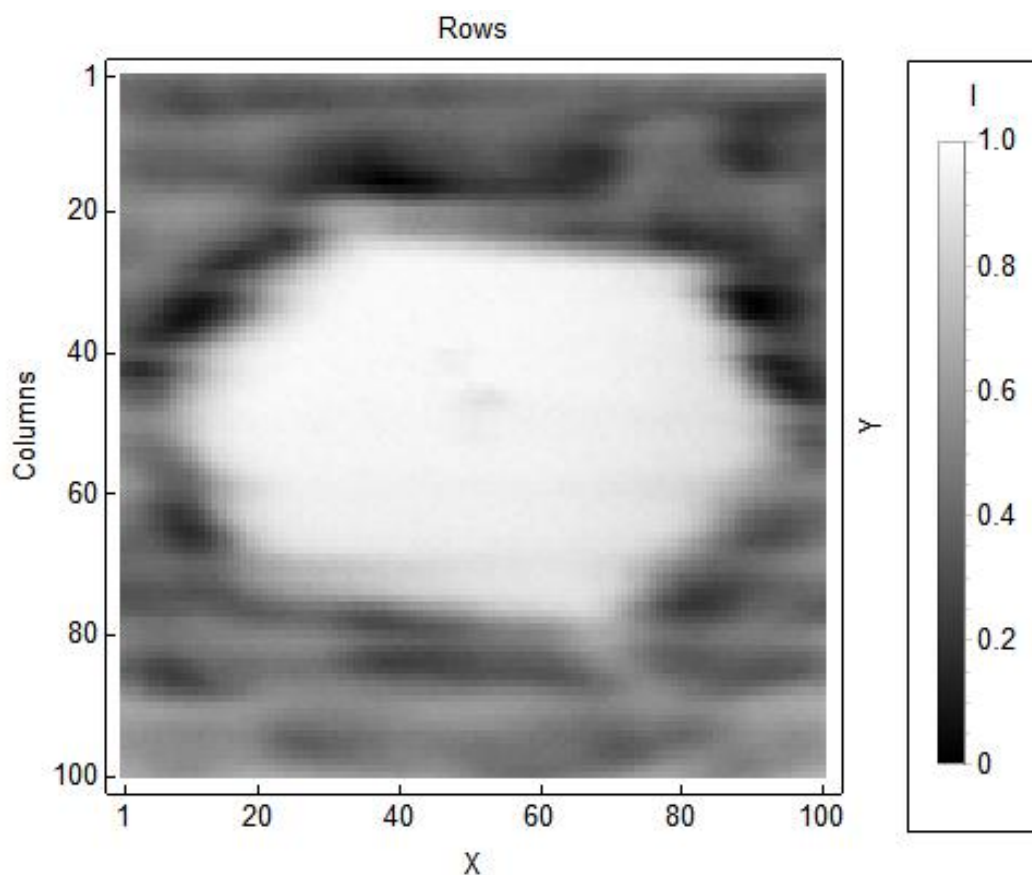
Ряд досліджень сфокусовані на вивченні функції розсіювання точок. Дослідники порівнюють ефективність різних дипольних і гаусових моделей розсіювання точок для відтворення зображень випромінювання за

допомогою дифракційно-обмеженого поверхневого посиленого комбінаційного розсіювання (SERS) від димерів наночастинок, в даному дослідженні – мічених родаміном 6G, як при високій концентрації, так і при одиничній – межа молекули. Виявлено, що з усіх протестованих моделей 3-осьовий диполь PSF дає найкраще наближення до експериментального PSF, хоча жодна з використаних у дослідженні моделей не мала систематичної помилки під час підгонки експериментальних даних. У режимі високої концентрації всі моделі локалізують випромінювання SERS у стаціонарному положенні центроїда, а дипольні моделі забезпечують додаткові параметри орієнтації, які точно відповідають геометрії димера, вказуючи на те, що молекули пов'язані з усіма резонансними плазмонними модами наноструктури. У випадку однієї молекули різні моделі демонструють рухливий центроїд SERS, що відповідає руху однієї молекули на поверхні, але поведінка центроїда залежить від моделі. Незважаючи на рухливість центроїда в режимі однієї молекули, дипольні моделі PSF, за обґрунтуванням дослідників, все ще дають точну інформацію про орієнтацію базової структури димера, хоча й з меншою точністю, ніж усереднені по ансамблю зразки [24].

### 3. МЕТОД ОДНОВИМІРНОГО СЕЛЕКТИВНОГО ФІТУВАННЯ

#### 3.1. Аналіз зображення поверхні зразка з двома кристалітами

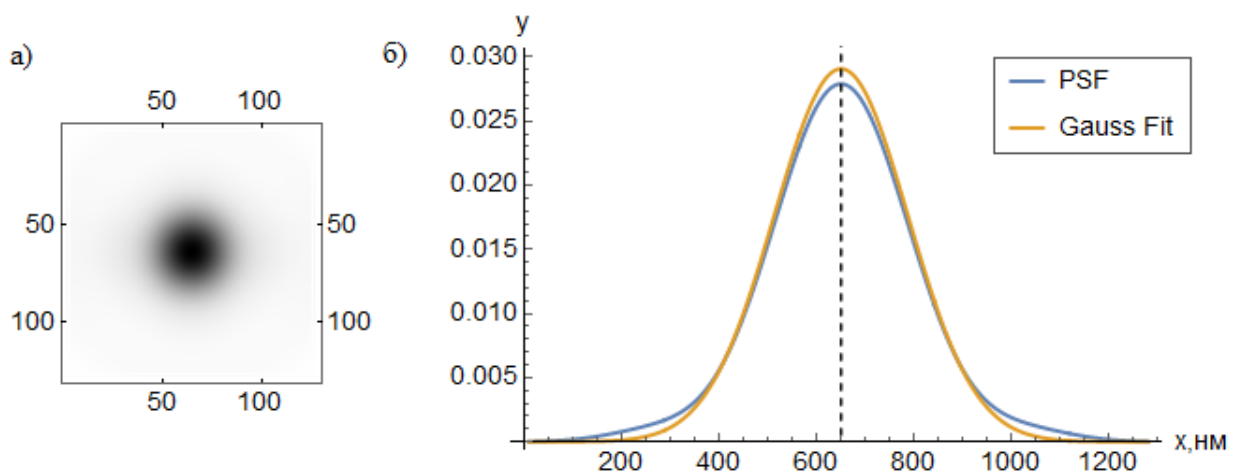
Для даного дослідження було взято мапи інтенсивності сканування поверхні зразка, отримані SAROM мікроскопом з 20-ма поляризаційними каналами. Поверхня використаного зразка містить два кристаліти, один з яких має форму шестикутника, інший – є фоном зразка (див. Рис. 3.1). Межі даного шестикутника не є точно визначеними, оскільки його розміри не дають можливості виконати сканування неруйнівними техніками з достатньою точністю, а руйнівні техніки не застосовувались для даного зразка на момент початку дослідження, оскільки вважаються



**Рис. 3.1. Мапа інтенсивності зразка, отримана окремим каналом поляризації.**

доречними лише на етапі апробації методу з метою точного визначення якості відновлення PSF. Проте для оцінки наявності цих меж на певних ділянках зразка достатньо візуального аналізу мап інтенсивності розсіювання поверхні зразка. Кристалографічна інформація також невідома. Розміри зразка  $100 \times 100$  пікселів, де один піксель відповідає  $12.8 \text{ нм}^2$ .

Отримана експериментальним способом функція розсіювання точки використаного в дослідженні SAROM мікроскопа представлена у вигляді двовимірного масиву нормованих значень інтенсивності розмірами  $128 \times 128$  точок (див. Рис. 3.2(a)), який відповідає фіксованій ділянці зображення сигналу імпульсного відгуку розмірами  $1280 \times 1280 \text{ нм}^2$  [8]. Отримані при скануванні зображення зразка є згортокою ідеальних мап інтенсивності раманівського розсіювання та PSF мікроскопу, що є останнім етапом в моделюванні сканування на основі ефекту Рамана. Оскільки кристалографічна орієнтація кристалітів зразка невідома, то пряму задачу не можна розв'язати шляхом порівняння експериментальних даних з моделюванням. Таким чином пошук PS-функції на основі результуючих даних моделювання чи експерименту є оберненою задачею, яку можна розв'язати підбором PSF з використанням фіксованої моделі розсіювання.



**Рис. 3.2.** PS-функція досліджуваного SAROM мікроскопу (а) та згенерована моделлю розсіювання Гауса модельна PSF (б) [8].

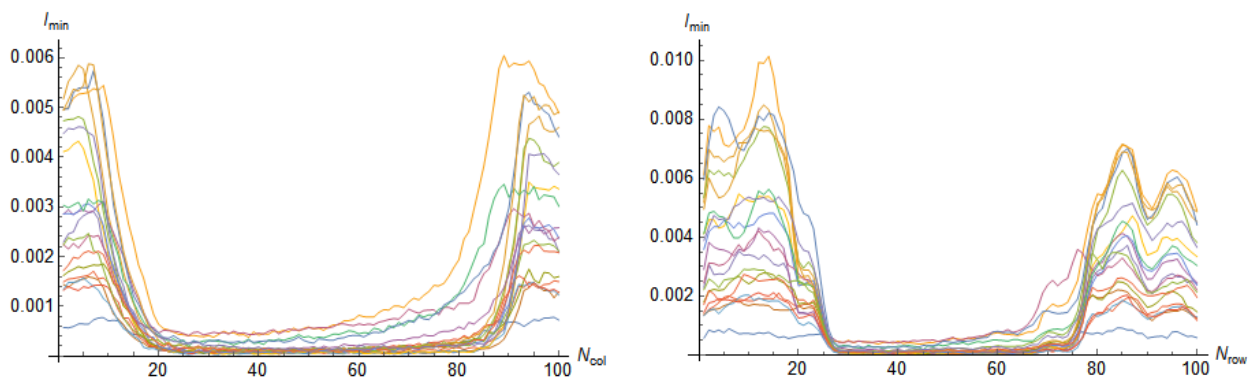
За аналогією до моделювання одновимірного раманівського розсіювання [8] було вибрано гаусівську модель розсіювання, оскільки вона достатньо точно описує емпіричний розподіл розсіювання точкового джерела випромінювання в оптичній системі даного мікроскопа. Результат застосування методу пошуку PSF можна порівняти з фітуванням функції Гауса за перерізом експериментального розподілу (див. Рис. 3.2(б)) для перевірки якості методу.

Для розробки методу визначення PS-функції з результатів сканування досліджуваного зразка було запропоновано розглядати окремі одновимірні перерізи мап інтенсивності для обох ортогональних осей зображення, X та Y. Використаний зразок є двовимірним аналогом моделі з однією сходинкою [8], тобто моделі з двома кристалітами, тому одновимірні перерізи зображення зразка матимуть від 0 до 2-х меж кристалітів, за наявності яких можна провести фітування функції Гауса на цих межах. Виходячи з відомої форми кристаліту в центрі зразка зрозуміло, що існують такі рядки та стовпчики, в які не потрапляють межі кристалітів, або їх потрапляє декілька на дуже вузькому проміжку, що нагадує ситуацію дуже вузької одновимірної сходинки [8], кристалографічну інформацію якої неможливо відновити для характерного відношення ширини сходинки до стандартного відхилення функції розсіювання точки. Отже, можна чітко виділити перший етап методу, який полягає у відборі придатних для фітування перерізів.

Таким чином, після застосування критерію вибору придатних для фітування рядків та стовпчиків можна провести аналіз окремих ділянок у цих рядках і стовпчиках зразка для всіх поляризаційних каналів, на основі якого можна провести фітування функції Гауса та знайти її стандартне відхилення для певного числа перерізів та меж кристалітів для кожної з осей зображення що є наступним етапом методу.

### 3.2. Вибір придатних для фітування ділянок

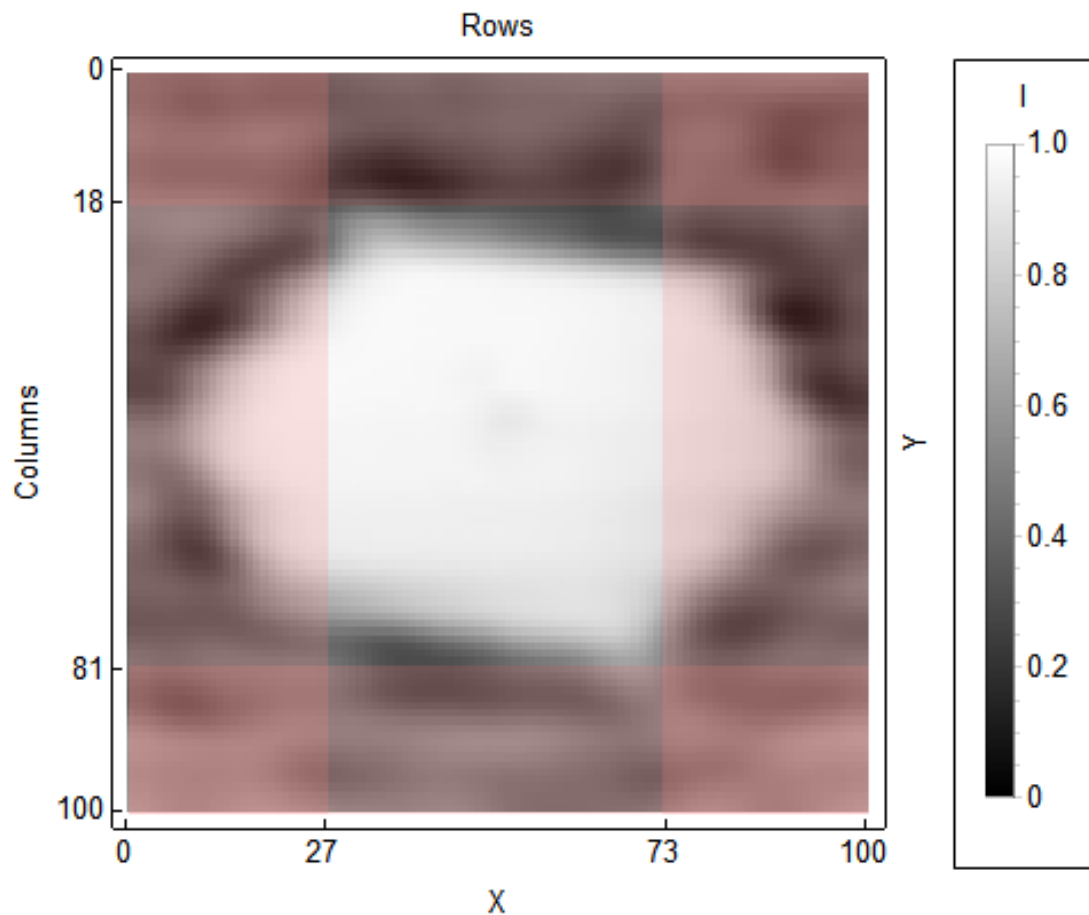
Проаналізувавши окремі рядки та стовпчики з чіткою межею кристаліту та без такої межі було знайдено справедливу для даного дослідження залежність мінімуму інтенсивності в кожному рядку та стовпчику (див. Рис. 3.3). Оскільки дана залежність має виражений спад мінімальної інтенсивності за наявності чітких меж кристалітів, що видно для стовпчиків з 20-го по 80-ий та рядків з 30-ого по 75-ий приблизно, то реалізацією першого етапу методу селективного фітування є відкидання тих рядків та стовпчиків, для яких мінімальна інтенсивність вища певного порогового значення. Даний поріг інтенсивності представлений відсотковим значенням від розподілу амплітуди мінімальної інтенсивності для кожного рядка чи стовпчика в кожному поляризаційному каналі окремо для всіх рядків та всіх стовпчиків. Такий критерій дає можливість водночас відділяти перерізи з відсутніми та дуже близькими межами кристалітів.



**Рис. 3.3. Мінімальна інтенсивність в кожному рядку (зліва) та стовпчику (справа) в залежності від його номеру (від координати в зразку) для кожного з поляризаційних каналів, представлених різними кольорами.**

Оскільки межі шестикутного кристаліту в центрі зразка є фіксованими та не залежать від характеру поляризації падаючого чи розсіяного випромінювання, то зі знайдених визначеним пороговим значенням

амплітуди випромінювання номерів рядків та стовпчиків, що не придатні для фітування, відкидаються всі до середніх по всім каналам порядкових номерів стовпчиків зліва та справа й рядків зверху та знизу (див. Рис. 3.4).

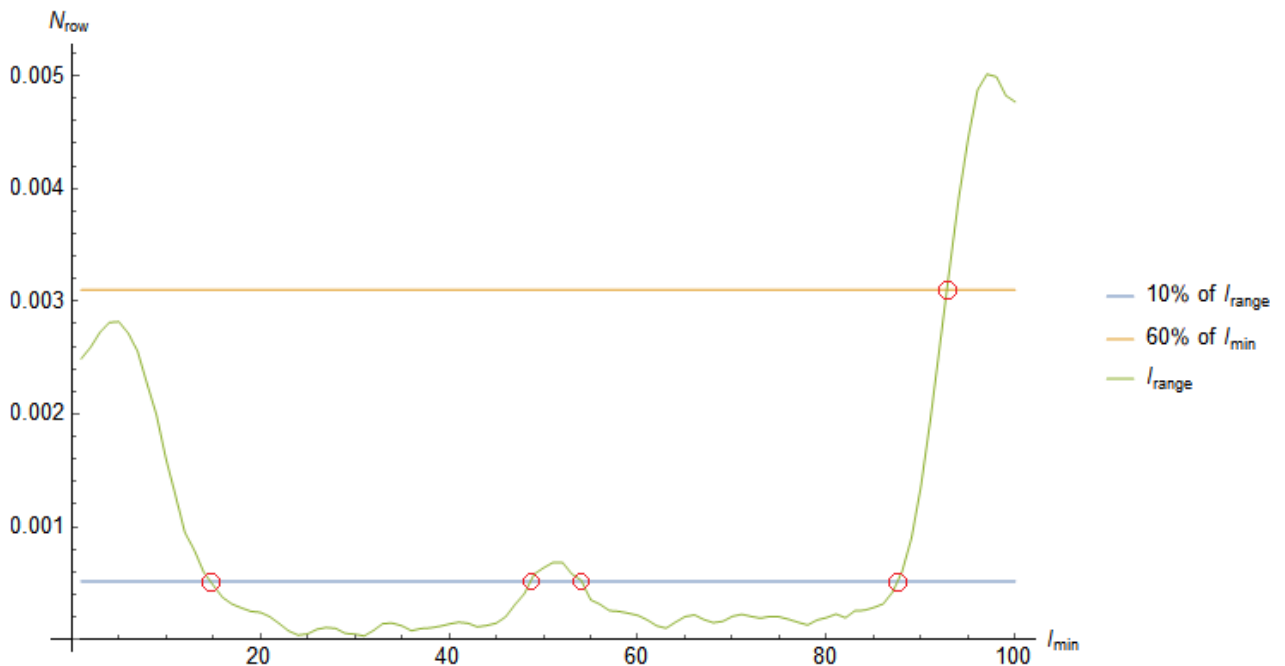


**Рис. 3.4. Мапа інтенсивності зразка, отримана окремим каналом поляризації, з позначенням рядків та стовпчиків, які вважаємо не придатними для фітування.**

З мапи вище (Рис. 3.4) добре видно симетрію зразка та відповідність цій симетрії алгоритму відсічки непридатних для фітування ділянок зразка. Визначення наявності меж кристалітів за розподілом мінімальної інтенсивності рядків і стовпчиків для даного зразка є візуально якісним, оскільки різниця між інтенсивністю випромінювання двох наявних на ньому кристалітів є значно більшою за мінімальну інтенсивність, що близька до характерної для шестикутного кристаліту інтенсивності. Такий метод може

якісно працювати за умови, що фон зразка є кристалітом з достатньо високою середньою інтенсивністю відгуку на випромінювання по всіх каналах SAROM мікроскопу в порівнянні з амплітудою компоненти шуму.

Наступним етапом методу є вибір проміжків (зліва та справа) для фітування, для чого було використано аналогічні відсічки за пороговими значеннями амплітуди в 10% та 60% (Див. Рис. 3.5). Даний спосіб пошуку проміжків для фітування не є ефективним без додаткової селективності, оскільки амплітуда інтенсивності випромінювання на окремих межах кристалітів (справа та зліва) може значно відрізнятись, що не дасть змоги застосувати однакові порогові значення інтенсивності для обох меж.

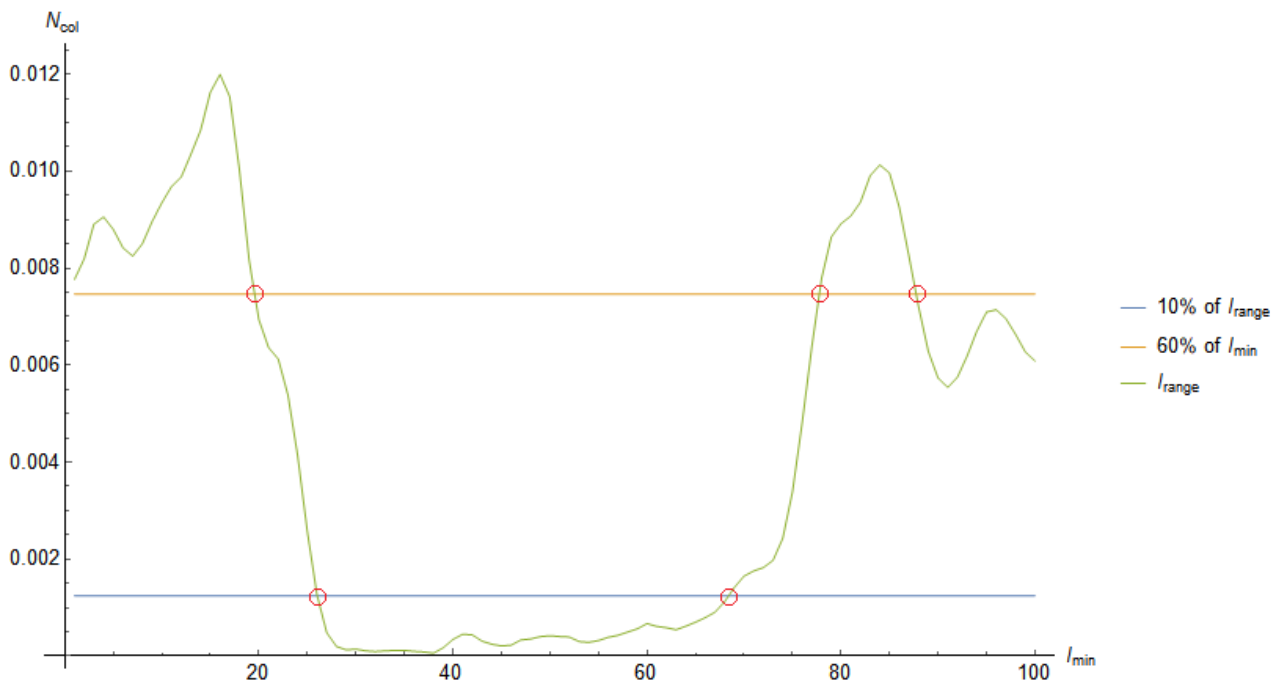


**Рис. 3.5. Мінімальна інтенсивність в окремому рядку деякого каналу та відсічки по амплітуді для вибору проміжків фітування.**

Крім того в центрі кристаліту для всіх каналів наявні певні ділянки зі збільшеною інтенсивністю розсіяного випромінювання, що пов'язані з дефектами в зразку, та потребують врахування при пошуку ділянок для фітування модельною функцією розсіювання точки. Таким чином, для простоти методу було прийнято рішення ділити кожен рядок та стовпчик на

дві частини відносно центру зразка та в кожній обирати крайню ліву чи праву точку перетину кривої інтенсивності з пороговим значенням інтенсивності відповідно для лівої чи правої частини рядка чи стовпчика, оскільки в центрі лише один кристаліт і відсутні будь-які реальні межі.

Проте схожа проблема існує й у випадку зовнішніх меж зон фітування (див. Рис. 3.6). З огляду двовимірних зображень зразка в окремих поляризаційних каналах видно, що по стовпчикам розподілений певний шум невідомого походження, схожий на вібраційний шум, що потребує подальшої перевірки та ймовірно додаткової фільтрації. Проте для верхніх меж придатних для фітування ділянок також можна ввести прості правила вибору точок перетину кривої інтенсивності з пороговими значеннями інтенсивності, яких буде достатньо для наближеного вибору меж фітування.



**Рис. 3.6. Мінімальна інтенсивність в окремому стовпчику деякого каналу та відсічки по амплітуді для вибору проміжків фітування.**

## ВИСНОВКИ

Задля досягнення мети та виконання задачі даного дослідження реалізовано ряд завдань, представлених структурою та змістовим наповненням кожної структурної частини роботи; зокрема, йдеться про наступне.

Було вивчено теоретичні основи раман-спектроскопії, зокрема, особливості поляризаційного раманівського розсіювання, його практико орієнтованість у розробці орієнтаційного аналізу полікристалічних матеріалів, залежність від структури та симетрії кристалів у досліджуваному зразку. Означено основні проблеми методів поляризаційної раманівської мікроскопії.

Детально вивчено особливості та реалізацію техніки SAROM, її переваги, на противагу попереднім методам орієнтаційного аналізу та PRM, основні фізичні явища та принципи реалізації методу в SAROM мікроскопі. Розглянуто особливості компенсації неідеальності оптичної системи даного мікроскопа та зазначено складність експериментального визначення функції розсіювання точки для кожного поляризаційного каналу.

Проаналізовано дослідження зразка полікристалічного кремнію з двома кристалітами на даному мікроскопі з метою розробки методу знаходження PSF, як методу пост обробки вихідних даних. Зазначено актуальність та можливе використання даного методу для калібрування механізму відновлення кристалографічної орієнтації методом SAROM мікроскопії. Запропоновано метод одновимірного селективного фітування для пошуку PS-функції та описано особливості розробки методу та етапи його реалізації. Також запропоновано прості рішення для перевірки методу, уточнені досі не вирішені його проблеми та сформульована методика перевірки методу.

В рамках даного дослідження коректність реалізації першого етапу методу – знаходження непридатних для фітування одновимірних перерізів мапи інтенсивності зразка.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Ribeiro H. B. Raman spectroscopy in black phosphorus / H. B. Ribeiro, M. A. Pimenta, C. J.S. de Matos // *Journal of Raman spectroscopy*. – 2017. – Vol. 49. – Issue 1. – pp. 76-90. <https://doi.org/10.1002/jrs.5238>
2. Bersani D. Characterization of emeralds by micro-Raman spectroscopy / D. Bersani [et. al.] // *Journal of Raman spectroscopy*. – 2014. – Vol. 45. – Issue 11-12. – pp. 1293-1300. <https://doi.org/10.1002/jrs.4524>
3. Chen J. Probing single molecules and molecular aggregates: Raman spectroscopic advances / J. Chen [et. al.] // *Journal of Raman spectroscopy*. – 2016. – Vol. 47. – Issue 6. – pp. 623-635. <https://doi.org/10.1002/jrs.4866>
4. Dovbeshko G. Coherent anti-stokes Raman scattering spectroscopy (CARS) and imaging of DNA on graphene and glass covers / G. Dovbeshko [et. al.] // *FlatChem*. – 2021. – Vol. 27. – no. 100243. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100243>
5. Ilchenko O. Towards Raman imaging of centimeter scale tissue areas for real-time opto-molecular visualization of tissue boundaries for clinical applications / O. Ilchenko, Y. Pilhun, A. Kutsyk // *Light Sci Appl*. – 2022. – Vol. 11. – no. 143. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00828-2>
6. Ilchenko O. Fast and quantitative 2D and 3D orientation mapping using Raman microscopy / O. Ilchenko [et al.] // *Nat Commun*. – 2019. – Vol. 10. – no. 5555. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13504-8>
7. Boyd R. W. *Nonlinear Optics* / R. W. Boyd. – S.: Academic Press, 2003. – pp. 1-569.
8. Сальніков О. Алгоритм відновлення орієнтаційної інформації для неруйнівної раман-мікроскопії полікристалічних зразків : бакалаврська робота / О. Сальніков. – 2021. – 52 с.

9. Ilchenko O. Wide Line Surface-Enhanced Raman Scattering Mapping / O. Ilchenko [et. al.] // *Advanced Materials*. – 2021. – Vol. 5. – Issue 6. – no. 1900999. <https://doi.org/10.1002/admt.201900999>
10. Thomson G. A. Raman spectroscopy with simultaneous measurement of two orthogonally polarized Raman spectra / G. A. Thomson, K. J. Baldwin, D. N. Batchelder // *Journal of Raman spectroscopy*. – 2003. – Vol. 34. – Issue 5. – pp. 345-349. <https://doi.org/10.1002/jrs.991>
11. Munhoz F. Polarization resolved stimulated raman scattering: probing depolarization ratios of liquids / F. Munhoz [et. al.] // *Journal of Raman spectroscopy*. – 2012. – Vol. 43. – Issue 3. – pp. 419-424. <https://doi.org/10.1002/jrs.3043>
12. Mizoguchi K. Determination of crystallographic orientations in silicon films by Raman-microprobe polarization measurements / K. Mizoguchi, S. I. Nakashima // *J. Appl. Phys.* – 1989. – Vol. 65. – pp. 2583-2590. <http://dx.doi.org/10.1063/1.342787>
13. Ramabadran U. Intensity analysis of polarized Raman spectra for off axis single crystal silicon / U. Ramabadran, B. Roughani // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* – 2018. – Vol. 230. – pp. 31-42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.040>
14. Adams B. L. Orientation imaging microscopy: emerging and future applications / B. L. Adams // *Ultramicroscopy*. – 1997. – Vol. 67. – pp. 11-17. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(96\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(96)00103-9)
15. Zaefferer S. Three-dimensional orientation microscopy in a focused ion beam-scanning electron microscope: a new dimension of microstructure characterization / S. Zaefferer, S. I. Wright, D. Raabe // *Metall. Matter. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* – 2008. – Vol. 39. – pp. 374-389. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-007-9418-9>
16. Liu H. H. Three-dimensional orientation mapping in the transmission electron microscope / H. H. Liu [et al.] // *Science*. – 2011. – Vol. 332. – pp. 833-834. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1202202>

17. King A. Observations of intergranular stress corrosion cracking in a grain-mapped polycrystal / A. King [et al.] // *Science*. – 2008. – Vol. 321. – pp. 382-385. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1156211>
18. Poulsen H. F. Three-dimensional maps of grain boundaries and the stress state of individual grains in polycrystals and powders / H. F. Poulsen [et al.] // *J. Appl. Crystallogr.* – 2001. – Vol. 34. – pp. 751-756. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889801014273>
19. Larson B. C. Three-dimensional X-ray structural microscopy with submicrometre resolution / B. C. Larson [et al.] // *Nature*. – 2002. – Vol. 415. – pp. 887-890. <http://dx.doi.org/10.1038/415887a>
20. Simons H. Dark-field X-ray microscopy for multiscale structural characterization / H. Simons [et al.] // *Nat. Commun.* – 2015. – Vol. 6. – no. 6098. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7612>
21. McDonald S. A. Non-destructive mapping of grain orientation in 3D by laboratory X-ray microscopy / S. A. McDonald [et al.] // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5. – no. 14665. <http://dx.doi.org/10.1038/srep14665>
22. Schmid T. Orientation-distribution mapping of polycrystalline materials by Raman microspectroscopy / T. Schmid [et al.] // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5. – pp. 1-7. <http://dx.doi.org/10.1038/srep18410>
23. Loudon R. The Raman effect in crystals / Loudon R. // *Adv. Phys.* – 1964. – Vol. 13. – pp. 423-482. <https://doi.org/10.1080/00018736400101051>
24. Titus E. J. Superlocalization Surface-Enhanced Raman Scattering Microscopy: Comparing Point Spread Function Models in the Ensemble and Single-Molecule / E. J. Titus, K. A. Willets // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7(9). – pp. 8284–8294. <https://doi.org/10.1021/nn403891t>

Симуляція поляризаційного раманівського розсіювання на кристалі кремнію,  
техніка SAROM

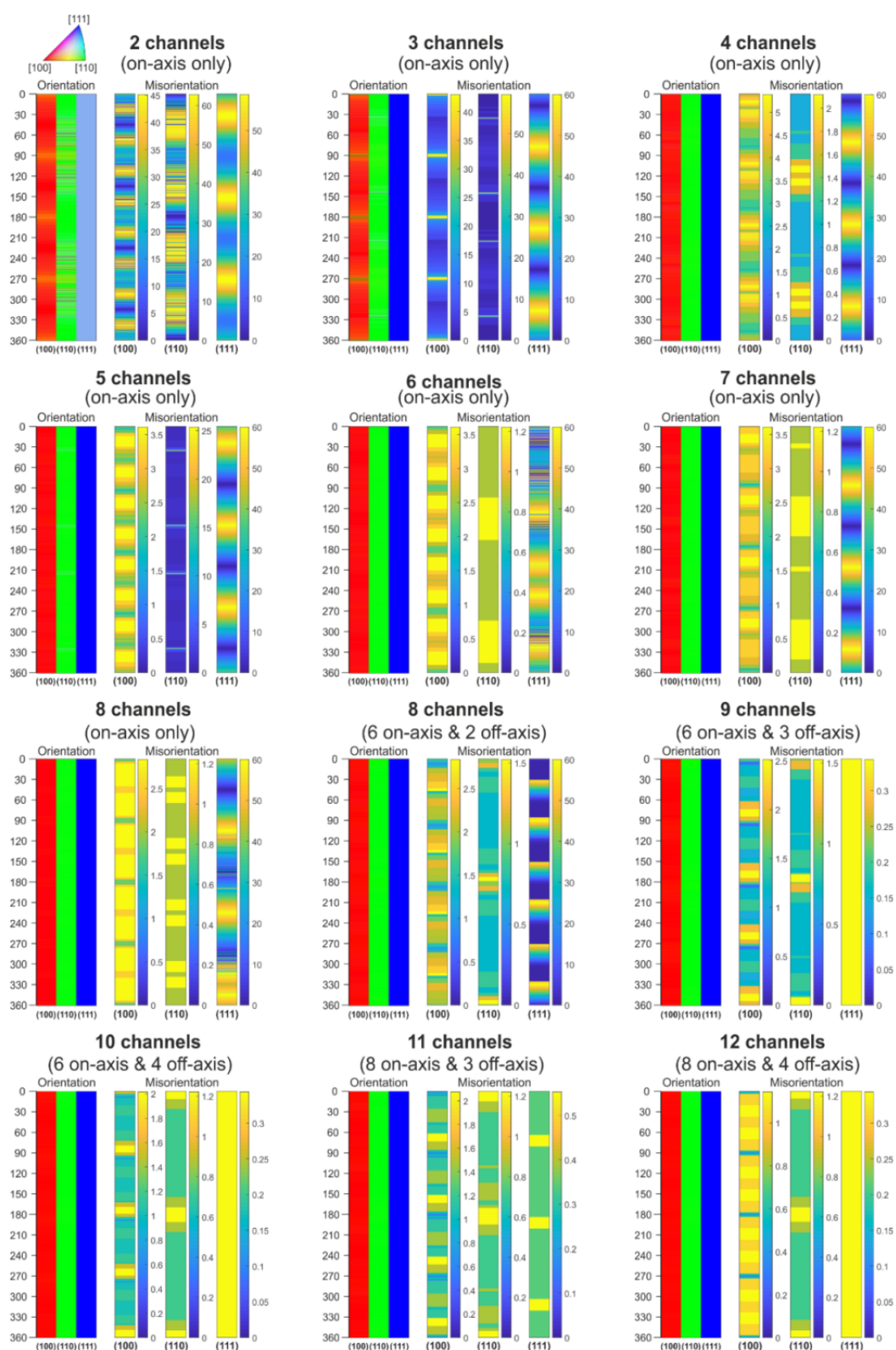


Рис. 1. Похибка визначення орієнтації на основі симуляції в залежності від кількості поляризаційних каналів (МТЕХ для Matlab) [6]

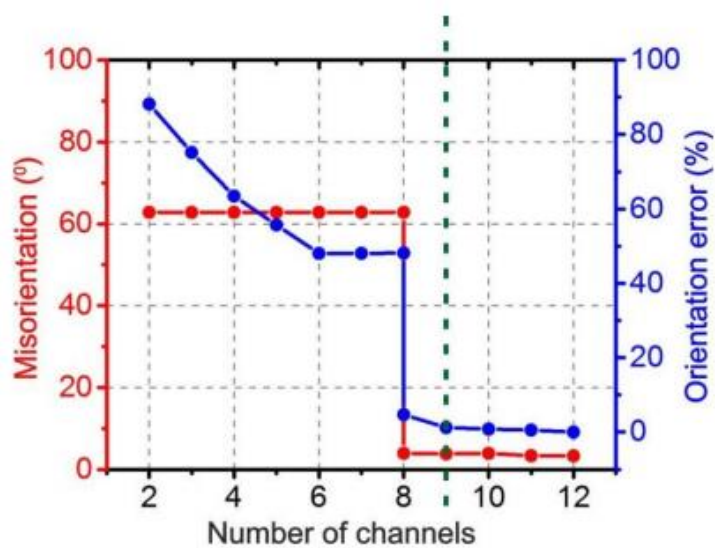
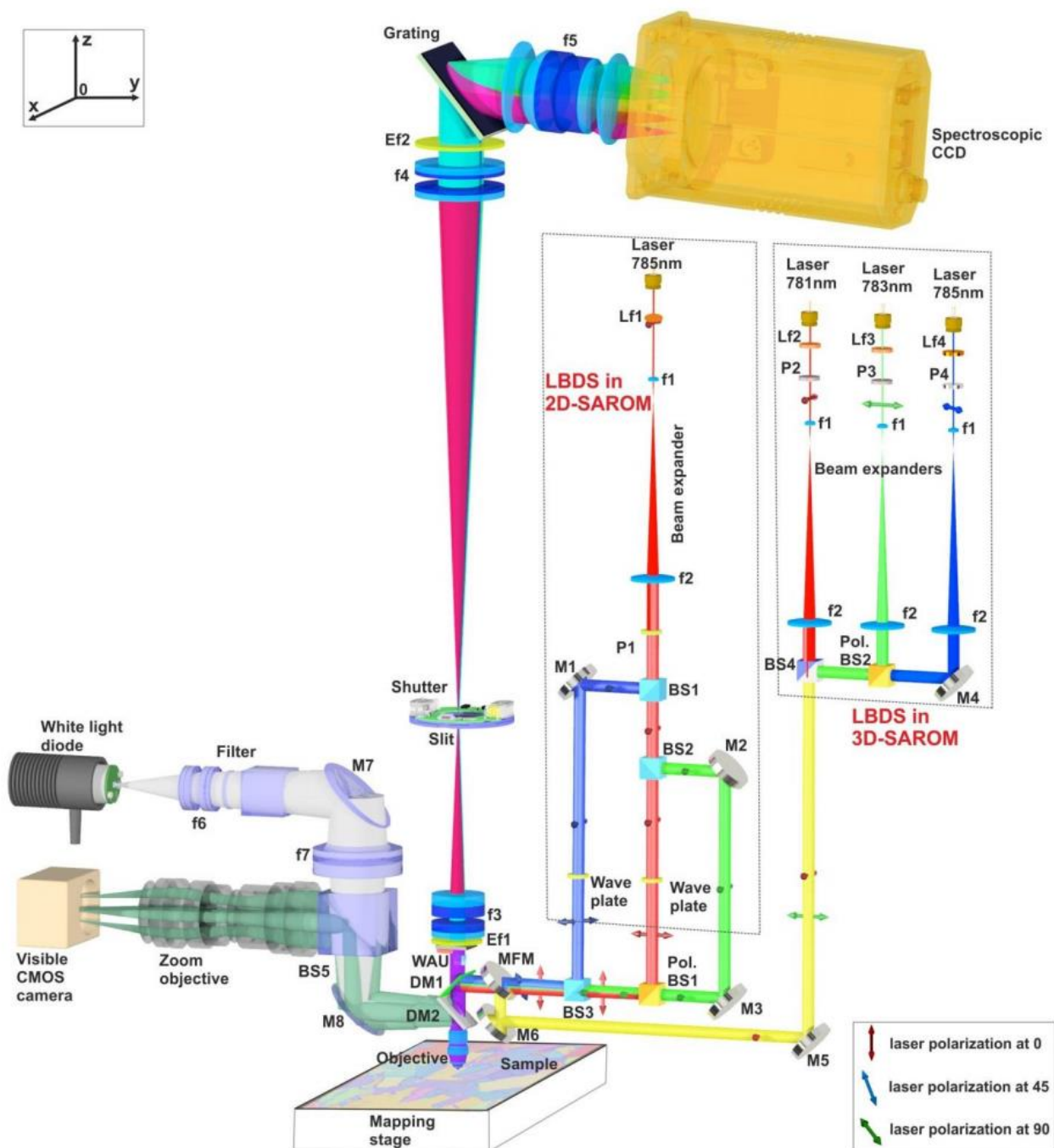


Рис. 2. Відхилення від реальної орієнтації та помилка визначення орієнтації в залежності від кількості поляризаційних каналів [6]

## ДОДАТОК Б

### Будова SAROM мікроскопу



**Рис. 3.** Детальна ілюстрація оптичного дизайну SAROM мікроскопа [6].

Позначення: LBDS – система постачання лазерного випромінювання, Lf – лазерний фільтр, P – поляризатор, f – лінза, BS – подільник променів, Pol.BS – поляризаційний подільник променів, M – дзеркало, MFM – дзеркало, що повертається двигуном, DM – дихроїчне дзеркало, WAU – призма Воластона (аналізатор), Ef – межовий фільтр.