

УДК 51-73+53.083.98+531.728

АЛГОРИТМ ДЛЯ АНАЛИЗА АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ СО СЛОЖНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ

А.П. Чукланов, П.А. Бородин, С.А. Зиганшина, А.А. Бухараев

Аннотация

В работе предлагается новый алгоритм для анализа изображений нанообъектов, полученных методами сканирующей зондовой микроскопии. Алгоритм учитывает наличие на поверхности крупномасштабных неровностей и слипшихся объектов. Его работоспособность проверена на специально смоделированных изображениях наночастиц. Одно из возможных применений предложенного алгоритма заключается в анализе поверхности каталитически активных систем, состоящих из наночастиц металлов.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, сегментация изображений, наночастицы, математическая обработка эксперимента.

Введение

В последнее время наноструктуры находят все большее применение в физике, химии, биологии и медицине. Одной из самых важных характеристик наноструктур, которая и определяет во многом их уникальные свойства, является размер. Поэтому точное определение размеров нанообъектов играет важную роль в нанотехнологиях. Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ), наряду с другими методами исследования поверхностей, широко применяется для исследования наноструктур. Методы СЗМ имеют ряд важных преимуществ (в частности, получение трехмерного изображения поверхности, *in-situ* измерения и др.), что делает их одними из самых широко используемых при исследованиях нанообъектов. В данной работе рассматривается проблема получения достоверной информации о распределении по размерам наночастиц, лежащих на неровной поверхности или слипшихся между собой. Анализируются существующие алгоритмы обработки изображений частиц и показываются их недостатки в случае, когда исследуемые объекты слиплись и лежат на неровной поверхности. Предлагается алгоритм для уменьшения влияния описанных выше факторов. В работе приведены результаты моделирования, показывающие работоспособность разработанного нами алгоритма, а также результаты обработки экспериментальных СЗМ-изображений.

1. Описание работы алгоритма

Существующие алгоритмы для построения распределений частиц по размерам основаны на так называемом пороговом методе [1]. В этом методе для трехмерного анализируемого изображения (в котором роль третьего измерения может играть как топографическая высота, если изображение получалось с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ), так и интенсивность отраженного или прошедшего света, если изображение получалось с помощью обычного оптического или ближнеполевого микроскопа) выбирается пороговое значение на оси z . Любой объект, высота которого больше порогового значения, идентифицируется как

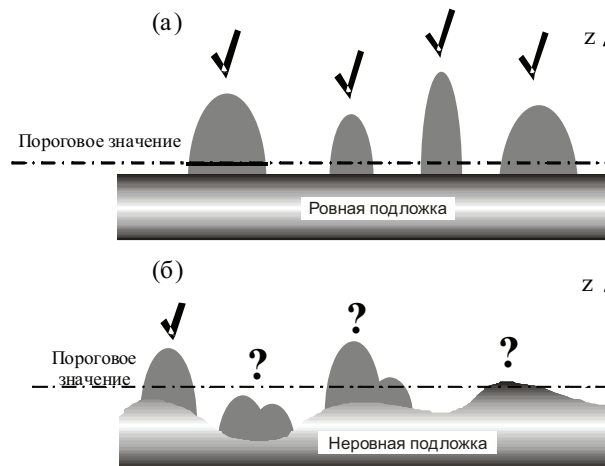


Рис. 1. Схематическое изображение двумерной проекции трехмерного изображения поверхности, демонстрирующее принцип работы порогового метода: (а) идеально ровная подложка, все объекты успешно идентифицированы; (б) неровная подложка

«частица» (рис. 1, а). Однако, если на поверхности имеются близко расположенные/слипшиеся объекты или исследуемые объекты лежат на неровной поверхности, пороговый метод дает неудовлетворительные результаты при использовании традиционных алгоритмов. В этом случае несколько слипшихся частиц могут идентифицироваться как одна частица, частицы, лежащие в «низинах» не детектируются, а на «холмах» возникают ложные объекты (рис. 1, б).

Для более корректной обработки изображений поверхности со сложной морфологией в данной работе предлагается другой алгоритм, который позволяет существенным образом улучшить результаты сегментации. Алгоритм состоит из трех последовательных этапов: вычитание крупномасштабных неровностей, предварительная и затем тонкая сегментация изображения.

На первом этапе, для исключения крупномасштабных неровностей поверхности изображение разбивается на одинаковые квадраты (например, для изображения размером 512×512 точек имеет смысл выбрать размер квадрата 16×16 или 32×32 точек в зависимости от масштаба неровностей, которые необходимо исключить). В каждом квадрате находится величина абсолютного минимума. Затем массив, состоящий из значений абсолютных минимумов (в нашем случае размер массива будет 16×16 или 32×32 точек), интерполируется до начального количества точек (512×512 в нашем примере) и вычитается из исходного массива. Таким образом, удастся почти полностью исключить крупномасштабные неровности на анализируемой поверхности (рис. 2, а и б).

Как видно из рис. 2, неровности поверхности существенно (хотя и не полностью) сгладились, форма частиц при этом заметно не изменилась. Необходимо отметить, что данный метод работает только в случае, когда типичный размер частиц значительно меньше характерных неровностей поверхности. Данный алгоритм чувствителен (хотя и не сильно) к наличию шума на анализируемой поверхности, особенно низкочастотного. Его наличие может существенно исказить получаемый результат.

Наиболее простой способ сегментации изображения состоит в нахождении локальных экстремумов производной от функции, описывающей поверхность АСМ-изображения. Но при таком подходе не всегда удастся выделить замкнутые границы частиц [2, 3], кроме того, производная неустойчива по отношению к шумам, которые всегда присутствуют в экспериментальных данных. Наличие даже неболь-

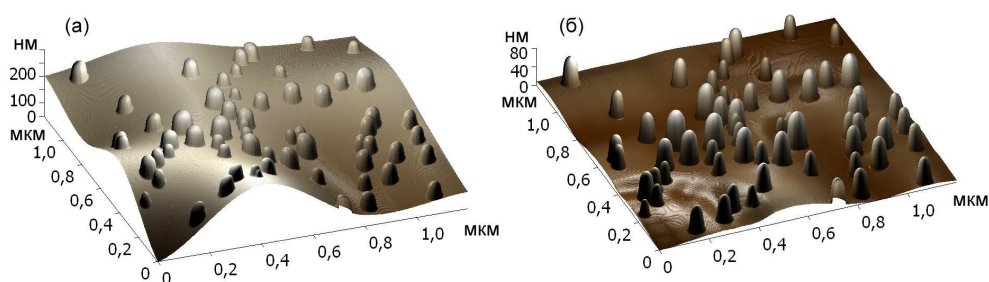


Рис. 2. (а) смоделированное АСМ-изображение сферических наночастиц, лежащих на неровной поверхности, размер изображения – 512×512 точек; (б) результат вычитания сложной поверхности из изображения (а) предложенным в данной работе методом (размер квадрата разбиения 32×32 точки)

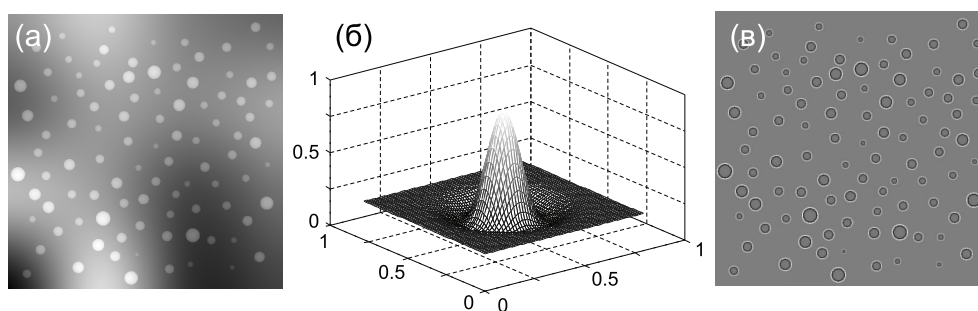


Рис. 3. Предварительное выделение границ объектов при помощи LoG-фильтрации: (а) исходное смоделированное АСМ-изображение поверхности с наночастицами; (б) трехмерный вид LoG-фильтра; (в) результат применения LoG-фильтра к изображению (а)

шого шума на анализируемом изображении приводит к сильному росту зашумленности при взятии производной.

Для уменьшения влияния шумов представляется более разумным брать не конечно-разностную производную, а использовать в качестве фильтра Лаплас-преобразование функции Гаусса – LoG-фильтр (рис. 3, б). Применение такой фильтрации позволяет производить фильтрацию шумов на анализируемом изображении (варьируя ширину гауссиана) и одновременно выделять замкнутые контуры. Пример сегментации модельного изображения методом LoG-фильтрации показан на рис. 3.

Однако, как показал анализ большого количества экспериментальных данных, данным способом нельзя выделить границы между слившимися частицами. Величина скачка производной на этой границе слишком мала и не выделяется на фоне шума. Таким образом, на данном этапе можно с уверенностью выделить только границы между частицей (или группой частиц) и поверхностью, на которую они высажены, то есть произвести грубую сегментацию.

На последнем этапе происходит окончательная сегментация изображения на основе «watershed» алгоритма. В его основе лежит представление об изображении как о карте распределения высот по поверхности: более яркие области соответствуют холмам, а более – темные низинам. Принцип «watershed» сегментации легче всего пояснить на простом примере. Рассмотрим систему «горных хребтов» и «долин» между ними, которая постепенно заполняется водой (рис. 4).

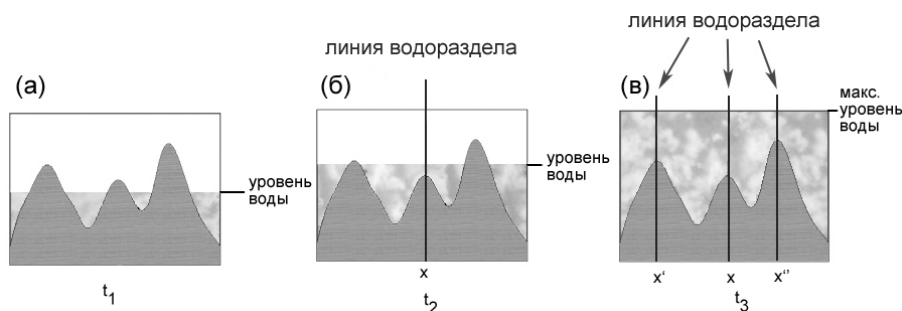


Рис. 4. Иллюстрация работы алгоритма «watershed»: система «горных хребтов» и «долин» постепенно заполняется водой. Граница появляется тогда, когда две области, заполненные водой, соединяются в одну. Точка, в которой области объединяются, есть граница водораздела

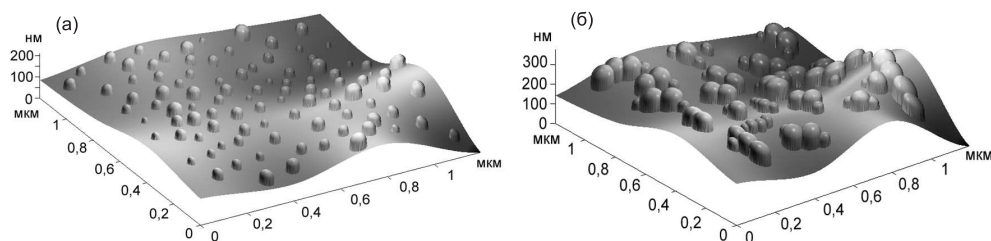


Рис. 5. Изображения смоделированных АСМ-поверхностей для тестирования алгоритма сегментации: (а) отдельно лежащие частицы на ровной поверхности; (б) слипшиеся частицы на неровной поверхности

Граница, или в терминологии этого алгоритма – линия водораздела, появляется тогда, когда две области, заполненные водой, соединяются в одну. Точка, в которой области объединяются и есть граница водораздела. Можно сказать, что «watershed» алгоритм сводится к поиску областей стабильного минимума, отделенных друг от друга областями стабильного максимума.

2. Результаты применения алгоритма к модельным и реальным АСМ-изображениям

Для демонстрации преимуществ предложенного нами алгоритма при помощи программы «Виртуальный атомно-силовой микроскоп» [4] было смоделировано два АСМ-изображения: отдельно лежащие частицы и слипшиеся частицы на неровной подложке (рис. 5).

Для случая, представленного на рис. 5, а, средний диаметр частиц составлял 40 нм, исходные гистограммы распределения по размерам показаны на рис. 6, а. Для случая, представленного на рис. 5 б, распределение по размерам имеет два пика с максимумами в области 50 и 90 нм (рис. 6, в). Поскольку при помощи АСМ нельзя получить информацию о части объекта, находящейся в области геометрической тени, частицы моделировались в виде полусфер на цилиндрическом пьедестале высотой равной радиусу полусферы. Изображения, представленные на рис. 5, анализировались двумя методами: предложенным в данной работе алгоритмом и пороговым алгоритмом. Результаты в виде гистограмм распределения по размерам представлены на рис. 6. Вдоль оси абсцисс отложен диаметр частицы, вдоль оси ординат – количество частиц с данным диаметром.

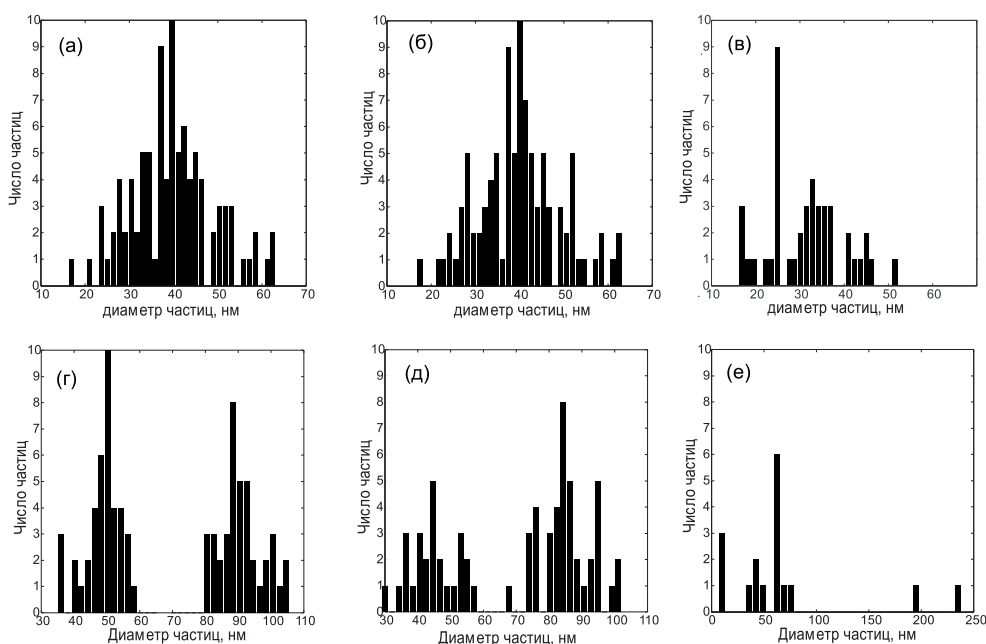


Рис. 6. Результаты модельных экспериментов: (а) начальное распределение по размерам отдельно лежащих сферических наночастиц на неровной поверхности; (б) распределение, восстановленная при помощи нашего алгоритма; (в) распределение, восстановленное пороговым методом; (г) начальное распределение по размерам слипшихся наночастиц на неровной поверхности; (д) распределение, восстановленное при помощи предложенного нами алгоритма; (е) распределение восстановленное пороговым методом (масштаб по оси Ox изменен для того, чтобы была видна вся гистограмма)

Хорошо видно, что даже в простом случае отдельных частиц, лежащих на неровной поверхности, наш метод дает лучшие результаты (рис. 6, б) по сравнению с пороговым методом (рис. 6, в) – на соответствующей гистограмме существенно занижено число распознанных частиц, центр распределения сильно смещен влево. Во втором случае, когда слипшиеся частицы двух сортов лежат на неровной поверхности, наш метод уверенно выделил два пика в гистограмме распределения частиц по размерам, они расположены немного левее исходных (примерно на 5 нм), немного занизив общее число распознанных объектов (рис. 6, д). Пороговый метод не смог выделить два пика в гистограмме. Доля распознанных частиц небольшая (17 из 96) и сильно завышены их диаметры.

Одно из возможных применений описанного выше алгоритма – это исследование поверхности гетерогенных каталитических систем на основе наночастиц металлов. Применение наноструктурированных материалов дает возможность каталитического протекания реакций, которые практически не идут на поверхности макрокристаллов. Известно, что эффективность нанокатализаторов во многом определяется параметрами наночастиц (форма, размер, эффективная поверхность) [5]. Поэтому очень важно максимально точно определять как средний размер наночастиц, так и их распределение по размерам.

Нанесение каталитической системы на поверхность проводят различными способами, один из самых распространенных методов – это электроосаждение, поскольку при варьировании условий (прикладываемый потенциал, время осаждения) на поверхности можно получать частицы различной формы и размера. Од-

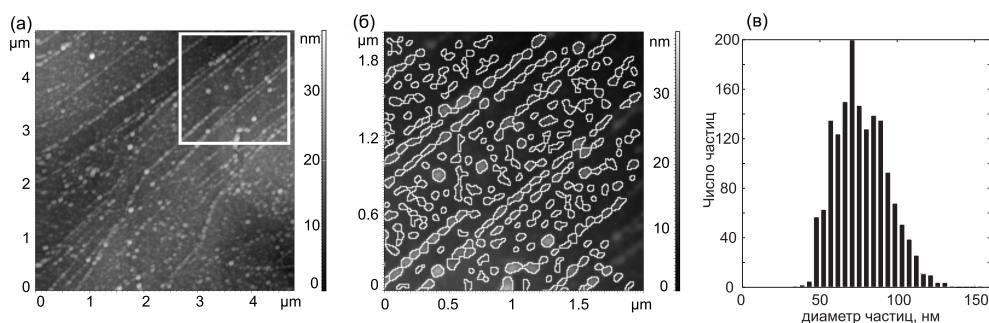


Рис. 7. (а) АСМ-изображение поверхности ВОПГ с электроосажденными частицами металла; (б) участок АСМ-изображения рис. 7, а, показанный белым квадратом, сегментированный предложенным в данной работе алгоритмом; (в) гистограмма распределения частиц по размерам, построенная по результатам сегментации

ним из перспективных путей нанесения каталитических наносистем на поверхность является термическое напыление в условиях сверхвысокого вакуума. Этот метод, в частности, позволяет лучше контролировать химическую чистоту наносимого каталитического слоя.

Для электрохимического осаждения частиц Со использовался полярограф «Экотест-ВА». Осаждение происходило из водного раствора хлорида кобальта на подложке из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). АСМ-изображения поверхности ВОПГ после электрохимического осаждения и гистограмма распределений частиц по размерам показаны на рис. 7. Измерения выполнены на микроскопе Solver P47 (фирмы НТ-МДТ) в полуконтактном режиме.

Поскольку чистая поверхность ВОПГ является довольно гладкой (перепад высот на чистой поверхности составляет несколько нм), то после электроосаждения разброс по высоте на АСМ-изображении не превышает 40 нм, что облегчает сегментацию частиц. Однако на АСМ-изображении в этом случае присутствует большое количество слипшихся объектов, которые лежат вдоль кристаллографических разломов (рис. 7, а). На рис. 7, б, который получен путем сегментации части изображения, показанного на рис. 7, а, с использованием разработанного алгоритма, хорошо видно, что идентифицированы практически все частицы, лежащие на поверхности (за исключением частиц на границе изображения – это один из недостатков данного алгоритма). Гистограмма, представленная на рис. 7, в, имеет ярко выраженный пик в области 75 нм.

Для термического напыления наночастиц использовалась система UHV Evaporator EFM 3, входящая в состав сверхвысоковакуумного комплекса Multiprobe P (фирмы Omicron). Металлический кобальт наносился на очищенную поверхность ВОПГ. Изображения поверхности получены на сверхвысоковакуумном АСМ VT-AFM 25 (фирмы Omicron) в бесконтактном режиме. АСМ-изображения и гистограммы распределения наночастиц по размерам представлены на рис. 8.

Из рис. 8, б видно, что гистограмма распределений наночастиц по размерам имеет симметричную форму с максимумом в районе 3 нм. Сравнивая ее с гистограммой на рис. 7, в, можно сказать, что частицы, полученные методом напыления, имеют существенно меньший диаметр и более однородны по размеру.

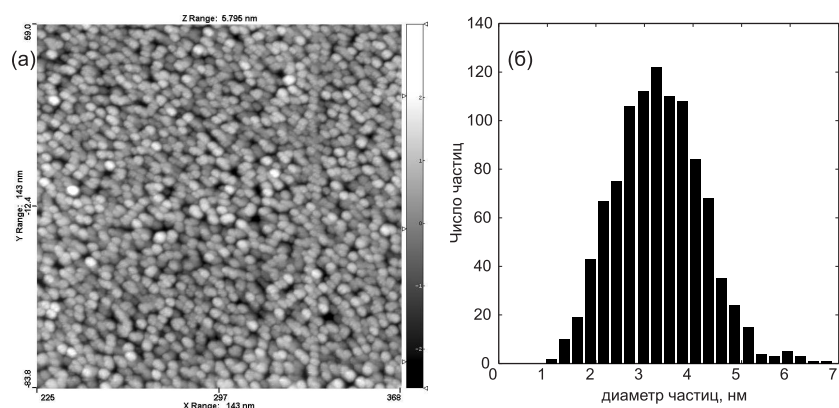


Рис. 8. (а) АСМ-изображение поверхности ВОПГ в бесконтактном режиме после напыления Co ; (б) гистограмма распределения наночастиц по размерам, средний диаметр частиц – 3.3 нм, среднеквадратичное отклонение – 0.89 нм

3. Выводы

В работе предложен новый алгоритм для оценки морфологических параметров по АСМ-изображениям наночастиц, расположенных на поверхности со сложной морфологией. На основе этого алгоритма разработана компьютерная программа. Ее эффективность и корректность проверена на различных модельных АСМ-изображениях наночастиц.

Данный метод анализа АСМ-изображений успешно применен для получения гистограмм распределения по размерам наночастиц, осажденных на поверхность химически модифицированных электродов электрохимическим методом и методом термического напыления в вакууме. Результаты обработки изображений поверхности этих электродов показали сильно различие в размере получаемых наночастиц.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00860), ФЦКП «Физико-химические исследования веществ и материалов» (Казань), Фонда содействия отечественной науке и совместной программы министерства образования и науки РФ и CRDF (REC-007).

Summary

A.P. Chuklanov, P.A. Borodin, S.A. Ziganshina, A.A. Bukharaev. Algorithm for Analyzing AFM Images with Complex Morphology.

In this work, a new algorithm for analyzing AFM images of nanoparticles was proposed. This algorithm takes into account large-scale roughness of surface and adhered particles. The quality of the algorithm was tested on model surfaces with nanoparticles. One of the possible uses for this algorithm is the analysis of the catalytic systems with metal nanoparticles on a surface.

Key words: atomic-force microscopy, image segmentation, nanoparticles, mathematical treatment of an experiment.

Литература

1. *Bishop C.M.* Neural Networks for Pattern Recognition.– Oxford: Oxford Univ. Press, 1995. – 504 p.

2. *Martin D.R., Fowlkes C.C., Malik J.* Learning to Detect Natural Image Boundaries Using Local Brightness, Color, and Texture Cues // IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence. – 2003. – V. 26, No 5. – P. 530–549.
3. *Pal N.R., Pal S.K.* A Review on Image Segmentation Techniques // Pattern Recognition. – 1993. – V. 26, No 9. – P. 1277–1294.
4. *Бухараев А.А., Бердунов Н.В., Овчинников Д.В., Салихов К.М.* ССМ-метрология микро- и наноструктур // Микроэлектроника. – 1997. – Т. 26, № 3. – С. 163–175.
5. *Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Размерные эффекты в электрохимии // Усп. химии. – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 330–344.

Поступила в редакцию
10.03.08

Чукланов Антон Петрович – младший научный сотрудник лаборатории физики и химии поверхности отдела химической физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: *achuklanov@kfti.knc.ru*

Бородин Павел Александрович – младший научный сотрудник лаборатории физики и химии поверхности отдела химической физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

Зиганшина Суфия Асхатовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики и химии поверхности отдела химической физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

Бухараев Анастас Ахметович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики и нанофотоники Казанского государственного университета, заведующий лабораторией физики и химии поверхности отдела химической физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.