

На правах рукописи

АБРОСИМОВ ОЛЕГ ГЕННАДИЕВИЧ

**Разработка и адаптация методик и программ электронной
томографии для исследования катализаторов**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2006

Работа выполнена
в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Научный руководитель
доктор химических наук
Мороз Элла Михайловна

Официальные оппоненты
доктор физико-математических наук
Громилов Сергей Александрович

кандидат физико-математических наук
Гутаковский Антон Константинович

Ведущая организация
Институт кристаллографии РАН

Защита диссертации состоится 14 июня 2006 г. в 10 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: пр. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан 12 мая 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Л.М. Буянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) незаменим при исследовании наноразмерных объектов. В то же время, изображения, получаемые этим методом, дают неполное представление о текстуре объекта. Электронная томография (ЭТ) является тем средством, с помощью которого текстура наноразмерного объекта может быть восстановлена в трех измерениях из серий изображений, полученных под различными углами наклона образца к электронному пучку.

Необходимость исследования наноразмерных объектов в трех измерениях вызвана прогрессом нанотехнологий в физических науках и в материаловедении в частности. Поскольку элементы структуры, разработанные для новых устройств, становятся все меньше, продольный размер этих элементов приближается к их размеру в третьем измерении.

Трехмерный анализ приобретает актуальность не только при изучении функциональных материалов, но также и при изучении структурных материалов. Приготовление тепло- и механически прочных суперсплавов часто требует оптимизации микротекстуры в трех измерениях, возможно, с трехмерным распределением твердого материала внутри более пластичной матрицы. Разработаны гетерогенные катализаторы, в которых частицы активного компонента распределены в трех измерениях не только на поверхности, но и внутри глобул носителя.

Препятствием для широкого применения метода ЭТ в материаловедении является высокая стоимость приборов, способных реализовывать методы регистрации, пригодные для томографической реконструкции объектов материаловедения, таких как HAADF STEM (High Angle Annular Dark Field STEM – сканирующая ПЭМ с детектором электронов, рассеянных на большие углы), EFTEM (Energy Filtered TEM – ПЭМ с возможностью выбора электронов определенных энергий) и другие спектроскопические методы, ADF TEM (Annular Dark Field TEM – ПЭМ в режиме кольцевого темного поля).

Настоящая работа посвящена созданию методики HACDF-томографии, основанной на новом методе регистрации электронно-микроскопических изображений, пригодных для томографической реконструкции объектов, размером в сотни нм с разрешением в единицы нм. Режим наблюдения HACDF (High Angle Centered Dark Field – режим наблюдения высокоуглового аксиального темного поля) обладает всеми достоинствами методов, перечисленных выше, но имеет преимущество по сравнению с ними: доступность и относительно низкую стоимость необходимого оборудования. Метод регистрации HACDF легко может быть реализован в серийном ПЭМ приборе, что определяет возможность его использования широким кругом исследователей. В данной работе

метод HACDF был адаптирован для регистрации угловых серий объектов материаловедения, кроме того, был решен ряд сопутствующих задач, касающихся разработки дополнительного оборудования и алгоритмов вычислительной обработки данных.

Работа выполнена в лаборатории структурных методов исследования Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН за период с 2003 по 2006 гг в соответствии с общими планами научно-исследовательских работ института по теме 14.1. «Физико-химические исследования химической связи, структурных и термодинамических свойств веществ и материалов, в том числе в ходе их превращений».

Цель работы. Целью данной работы являлось создание метода изучения текстуры объектов материаловедения в трех измерениях с разрешением в единицы нанометров. В качестве такого метода предложен метод ЭТ в режиме HACDF.

Научная новизна работы.

Впервые показана принципиальная возможность использования режима наблюдения HACDF для съемки угловых серий объектов материаловедения и томографической реконструкции их текстуры. Разработаны и реализованы алгоритмы автоматического выравнивания угловых серий и оптимизации параметров оси вращения методом пространственной оптимизации

Впервые определены подходы к расчету относительной ошибки томографической реконструкции, выполненной по электронно-микроскопическим данным.

Впервые методом HACDF-томографии проведено исследование трехмерной текстуры гетерогенных катализаторов: нанесенного на углеродную подложку (сибунит) платинового катализатора и медно-никелевого катализатора синтеза волокнистого углерода.

Для платинового катализатора показано, что частицы активного компонента (платины) располагаются как на внешней, так и на внутренней поверхности глобул носителя и являются доступными для реагента. Оценен размер мезопор в сетках глобул.

В случае медно-никелевого катализатора реконструирован габитус частицы сплава, и пространственная форма синтезированного в результате каталитической реакции разложения метана углеродного волокна.

Практическая значимость работы. В рамках работы создана методика для изучения реальной текстуры объектов материаловедения в трех измерениях путем реконструкции функции плотности пропускания объекта в каждой точке трехмерного пространства по сериям изображений, полученным в режиме HACDF при различных значениях угла наклона образца по отношению к электронному пучку.

Данная методика применима к широкому кругу объектов различного химического состава и структуры: металлам, оксидам, композитным

материалам. В диссертационной работе, в частности, она использована для исследования трехмерной текстуры носителя и активного компонента в нанесенных катализаторах (металл на носителе) и определения габитуса нанокристаллитов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- экспериментальная методика использования режима наблюдения HACDF для съемки угловых серий объектов материаловедения и томографической реконструкции их текстуры;
- программная реализация алгоритмов автоматического выравнивания угловых серий и оптимизации параметров оси вращения (наклона и положения) методом пространственной оптимизации;
- реализация программы томографической реконструкции методом фильтрованных обратных проекций с итеративным уточнением;
- реализация программы расчета относительной ошибки томографической реконструкции;
- результаты томографического исследования нанесенного платинового и медно-никелевого катализаторов;

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены автором. Автор принимал участие в изготовлении экспериментального оборудования, самостоятельно проводил все эксперименты и обрабатывал результаты. Автор разработал вспомогательные алгоритмы и программы для томографической реконструкции и выравнивания угловых серий и оптимизации параметров оси вращения. Автором были подготовлены к публикации статьи и тезисы конференций.

Апробация работы. Материалы работы докладывались на международной конференции по электронной микроскопии (Microscopy Conference 2005 Davos, Switzerland), на 8-м Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-2005, Сочи), на второй международной школе-конференции молодых ученых по катализу (Новосибирск 2005).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 2-х статьях и 3-х тезисах докладов на отечественных и зарубежных конференциях. На созданные в рамках диссертационной работы томографический держатель и сетки поданы заявки на изобретение и на патент. Также, автор является соавтором в 4-х статьях и 12 тезисах конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 112 страниц, включает 44 рисунка и 2 таблицы. Библиография содержит 60 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность проводимых исследований, сформулирована цель работы, определена научная новизна, охарактеризована практическая значимость полученных результатов, представляются основные положения, выносимые на защиту, приводится структура диссертации.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассматриваются применения метода ЭТ в биологии и материаловедении, а также используемые режимы съемки и методы выравнивания и реконструкции угловых серий.

Во второй главе рассматриваются теоретические аспекты томографии вообще и электронной томографии в частности, включая томографическую реконструкцию, выравнивание угловых серий, а также режимы регистрации изображений, пригодные для томографических исследований. Рассмотрено преобразование Радона, связывающее объект и его «тень» (набор проекций объекта под различными углами наклона) и представляющее собой набор всех линейных интегралов через исследуемый объект под всеми углами наклона. Далее рассматривается связь преобразования Радона и Фурье преобразования, формулируемая в виде теоремы о центральном срезе: «Фурье-преобразование проекции на данный угол является центральным сечением через Фурье-образ объекта, выполненным под тем же углом».

Далее рассматривается вопрос о теоретических ограничениях разрешения в методе электронной томографии. Разрешение метода ЭТ не изотропно. В общем случае, разрешение тем лучше, чем меньше исследуемый объем, чем больше число снимков в угловой серии и чем больше максимально доступный угол наклона.

Далее рассматриваются наиболее часто используемые методы электронно-томографической реконструкции, такие, как метод фильтрованной обратной проекции, в том числе и с итеративным уточнением. Последний описан в строгих математических определениях и соотношениях. Введены операторы *ро-фильтрации* ρ и обратного проецирования \mathbf{B} . По сути оператор ρ является одномерным линейным частотным фильтром низких частот. Метод взвешенной обратной проекции состоит в последовательном применении операторов *ро-фильтрации* ρ и обратного проецирования \mathbf{B} к функции «тени», а метод взвешенной обратной проекции с итеративным уточнением эквивалентен алгоритму последовательных приближений.

Также введено понятие *ро-скалярного произведения* и приведено очень важное соотношение между скалярным произведением в пространстве изображений и *ро-скалярным произведением* в пространстве теней: «скалярное произведение двух объектов равно *ро-скалярному*

произведению их теней». При помощи ро-скалярного произведения легко определить ошибку томографической реконструкции как ро-норму разности исходной (экспериментальной) тени и тени реконструированного объекта, а также относительную ошибку реконструкции:

$$\varepsilon \equiv \frac{\|\underline{f} - \underline{g}\|_{\rho}}{\|\underline{f}\|_{\rho}} \cdot 100\%, \text{ где } \underline{f} - \text{ есть исходная тень, а } \underline{g} - \text{ тень}$$

реконструированного объекта. (1)

Далее рассмотрены два основных метода выравнивания угловых серий, применяемых на практике: это метод кросс-корреляции и метод маркеров.

Метод кросс-корреляции применяется для грубого выравнивания и основывается на предположении, что любые две последовательные проекции в угловой серии отличаются незначительно, соответственно, в общем случае функция кросс-корреляции будет иметь максимум, соответствующий оптимальному смещению проекций друг относительно друга. В случае образцов с периодически повторяющейся текстурой (например, система пор в мезопористых силикатах), произведение Фурье-спектров образца имеет целый ряд сильных максимумов, вследствие чего эффективность метода кросс-корреляции существенно снижается. В таких случаях применяются комбинированные методики, состоящие в предварительной частотной фильтрации снимков, отсекающей высокие частоты.

Для точного выравнивания угловых серий при исследовании биологических объектов применяется метод маркеров. В материаловедении этот метод либо не применяется вовсе, либо применяется очень ограниченно. Причина состоит в экспериментальных особенностях этого метода. Выравнивание в этом методе производится по металлическим (обычно золотым) частицам с узким распределением по размерам, которые наносятся непосредственно на исследуемый образец либо на поддерживающую его пленку. Выравнивание состоит в построении пространственной модели движения исследуемого объекта, рассчитываемой по смещениям маркеров. В случае слаборассеивающих биологических образцов этот метод работает очень хорошо, поскольку положения частиц на каждой проекции легко и с высокой точностью определяются.

Затем рассматривается *приближение «проекции»*, состоящее в том, что для томографической реконструкции интенсивность изображения должна быть монотонно изменяющейся функцией «плотности» объекта. Для изображений в режиме светлого поля его можно считать выполненным, если образец достаточно тонкий, слабо рассеивающий, имеет большой размер кристаллической ячейки или состоит из аморфных объектов,

контраст которых определяются толщиной и атомным номером элементов его составляющих. В материаловедении применимость томографии в режиме светлого поля существенно ограничена, поскольку подавляющее большинство образцов в этой сфере имеет в той или иной мере кристаллическую природу. По этой причине применяются различные темнопольные методики.

В настоящей работе для регистрации угловых серий сильно рассеивающих хорошо окристаллизованных объектов применялся метод аксиального темного поля (HACDF). Этот метод позволяет получать изображения любых объектов с соблюдением приближения проекции. Последнее достигается сильным наклоном пучка, вследствие чего изображение формируется электронами, рассеянными на большие углы ≥ 70 мрад. Главным образом это электроны, испытавшие сильное (резерфордовское) рассеяние вблизи ядра. Такие электроны теряют когерентность, поэтому не формируют дифракционных пучков, зато обеспечивают химическую чувствительность. Интенсивность изображения в методе HACDF примерно пропорциональна квадрату атомного номера элемента.

В третьей главе описаны методические разработки, выполненные в рамках диссертационной работы.

Создан специальный томографический держатель и сетки (см. рис. 1), применение которых расширяет диапазон доступных для наблюдения углов наклона образца до $\pm 72^\circ$ (стандартный наконечник и сетки прибора JEM2010 допускают наклон до $\pm 40^\circ$). Применение такого оборудования позволяет почти вдвое улучшить пространственное разрешение в направлении, ортогональном плоскости ЭМ снимков.

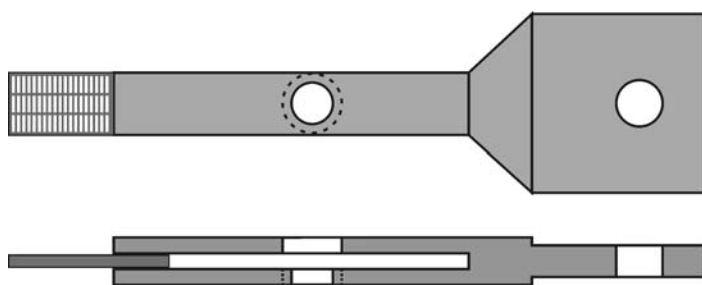


Рис. 1. Конструкция томографического наконечника для держателя и томографических сеток.

При отработке съемки в режиме аксиального темного поля (HACDF) выявлено два важных аспекта, критичных для успеха томографического эксперимента.

Во-первых, прежде чем приступить к съемке в этом режиме, необходимо путем вращения образца в режиме светлого поля определить приблизительное направление оси вращения, с тем, чтобы затем отклонять пучок в вертикальной плоскости, проходящей через ось вращения. Это необходимо для того, чтобы при всех углах наклона образца снимки формировались электронами, рассеянными под одинаковым углом.

Во-вторых, поскольку направление оси вращения связано с настройкой магнитных линз и модулируется при фокусировке, при съемке угловой серии фокус нельзя настраивать стандартными средствами, вместо этого следует использовать регулировку высоты Z .

Кроме того, интенсивность излучения, рассеянного на углы наклона, необходимые для получения Z -контраста, очень мала, поэтому, если образец достаточно стабилен, имеет смысл либо увеличить интенсивность исходного пучка, либо использовать большие времена выдержки при съемке. В настоящей работе использовался комбинированный подход, состоящий в умеренном увеличении тока накала катода и достаточно больших временах выдержки.

Приведенное выражение для расчета ошибки томографической реконструкции (см. формулу 1) использовалось для верификации реконструкций, а также для разработки универсальных алгоритмов выравнивания угловых серий и оптимизации параметров оси вращения.

Сущность метода пространственной оптимизации заключается в уточнении положения каждого снимка в смысле минимума ошибки результирующей реконструкции.

Для уточнения направления и определения положения оси вращения нами был разработан и использовался алгоритм, по сути близкий алгоритму пространственной оптимизации. Существенное отличие заключается лишь в значительно меньшем числе оптимизируемых параметров, – здесь их всего два. Алгоритм состоит в попеременном уточнении каждого параметра, как в обычной двумерной оптимизации, начиная с положения оси, поскольку ее направление обычно уже довольно неплохо оценено. Для одномерной оптимизации по каждой из координат нами использовался метод золотого сечения.

Описанный метод хорошо зарекомендовал себя при определении параметров оси вращения для образца медно-никелевого катализатора синтеза КВУ. В результате его применения относительную ошибку реконструкции удалось снизить на 2%, с 14% до 12%.

Все указанные алгоритмы а также алгоритм томографической реконструкции методом взвешенных обратных проекций с итеративным уточнением были реализованы в виде программного обеспечения. Входными данными для программ являются электронно-микроскопические снимки.

В четвертой главе приведены экспериментальные результаты применения метода ЭТ в светлом поле и в режиме HACDF для исследования объектов гетерогенного катализа.

Экспериментальная работа состояла из трех естественных этапов. На первом этапе проводилось тестирование созданного оборудования и апробация корректности выбранных методов реконструкции. Для этого в режиме светлого поля была получена угловая серия электронно-

микроскопических снимков хорошо изученной, в том числе и методом электронной томографии, системы – частицы мезопористого силиката SBA-15. Затем метод электронной томографии в светлом поле был применен для исследования реального катализатора – изучены особенности пространственного распределения частиц металлической платины по поверхности сибунита. На последнем этапе методика регистрации угловых серий в режиме аксиального темного поля (HACDF) была применена для изучения текстурных характеристик частицы медно-никелевого сплава – активного компонента реакции разложения метана, ведущей синтез КВУ. Целью этого исследования была реконструкция габитуса металлической частицы.

Мезопористый силикат SBA-15 – система хорошо изученная, в том числе и методом электронной томографии, поэтому в настоящей работе этот объект использовался как тестовый для демонстрации корректности предлагаемой методики.

Угловая серия электронно-микроскопических снимков частицы силиката была получена в режиме светлого поля при увеличении 25000х в интервале углов от -72° до $+72^\circ$ с шагом в 1° и состоит из 145 электронно-микроскопических снимков. Реконструкция угловой серии мезопористого силиката SBA-15 проводилась в программе IMOD методом взвешенных обратных проекций (WBPJ) без итеративного уточнения.

На рис. 2 приведены изображения небольшого участка реконструированного объема, – в режиме эмиссии-абсорбции света (а) и в режиме изоповерхности (б). Рисунки получены в программе визуализации трехмерных данных Amira. Эти рисунки демонстрируют важное достоинство метода электронной томографии – интересующий нас элемент объема может быть выделен и изучен отдельно от всей остальной частицы. Здесь хорошо видно, что этот блок имеет гексагональную форму и образован плотно упакованными порами. Режим эмиссии-абсорбции света для визуализации здесь оказался предпочтительнее, поскольку текстура сильно разрежена, а для качественного представления в режиме изоповерхности недостаточно качества реконструкции.

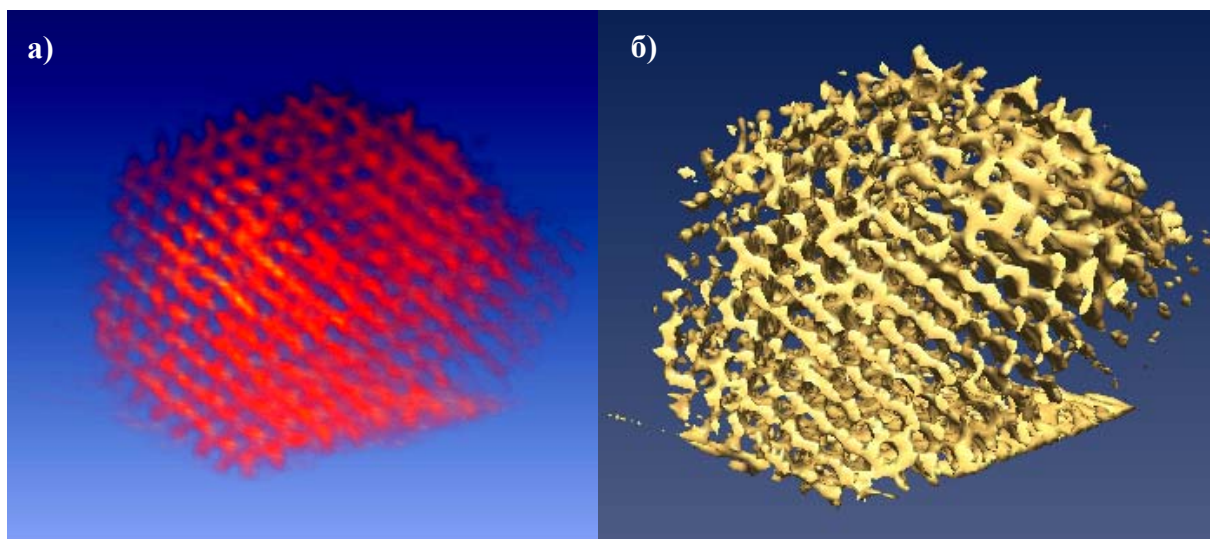


Рис. 2. Небольшой участок реконструированного объема, – в режиме эмиссии-абсорбции света (а); в режиме изоповерхности (б).

На рис. 3 проведено сопоставление одного из исходных изображений (а) и тонкого, толщиной около 1 нм, среза томографической реконструкции этой частицы (б) в направлении, примерно совпадающем с ориентацией частицы на снимке 3а. Даже грубое выравнивание серии методом корреляции дало неплохой результат – период чередования пор на электронно-микроскопических снимках и на томографических срезах (10.8 нм) – совпадают, что свидетельствует о корректности метода.

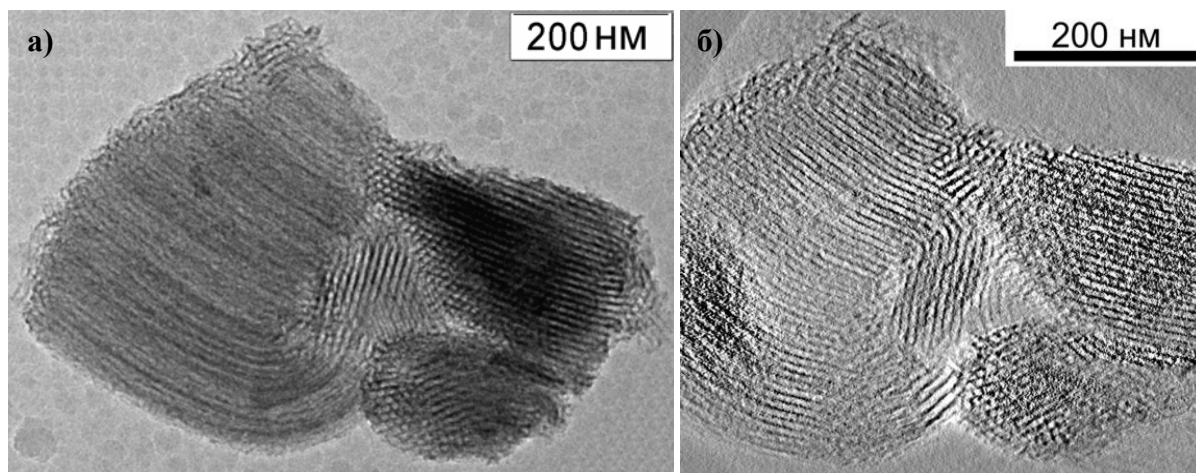


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок частицы мезопористого силиката SBA-15 в не наклоненной ориентации (а); томографический срез реконструированной частицы в той же ориентации (б).

Нанесенный платиновый катализатор на углеродном носителе на основе сибунита. Следующим шагом было применение метода электронной томографии в светлом поле для исследования реального катализатора. Образец представлял собой глобулы сибунита с нанесенной на их поверхность платиной. Количество нанесенной платины составляло

9% вес. Размер частиц платины составлял 2-4 нм. Целью исследования этого образца было изучение особенностей пространственного распределения частиц металлической платины по поверхности сибунита.

Угловая серия электронно-микроскопических снимков частицы сибунита была получена в режиме светлого поля при увеличении 30000х в интервале углов от -71° до $+72^\circ$ с шагом в 1° и состояла из 144 электронно-микроскопических снимков.

Выравнивание угловой серии проводилось методом кросс-корреляции (грубое выравнивание) и методом маркеров, в качестве которых использовались сами частицы платины (точное выравнивание). Метод маркеров, хоть и не предназначенный для такого рода систем, как нанесенный катализатор с частицами различных размеров, нанесенных, к тому же не на подложку, а на сам образец, дал неплохой результат. На рис. 4 приведен исходный снимок и ре-проекция при нулевом угле наклона. Сходство ре-проекции и исходного изображения свидетельствует о корректности выполненной реконструкции.

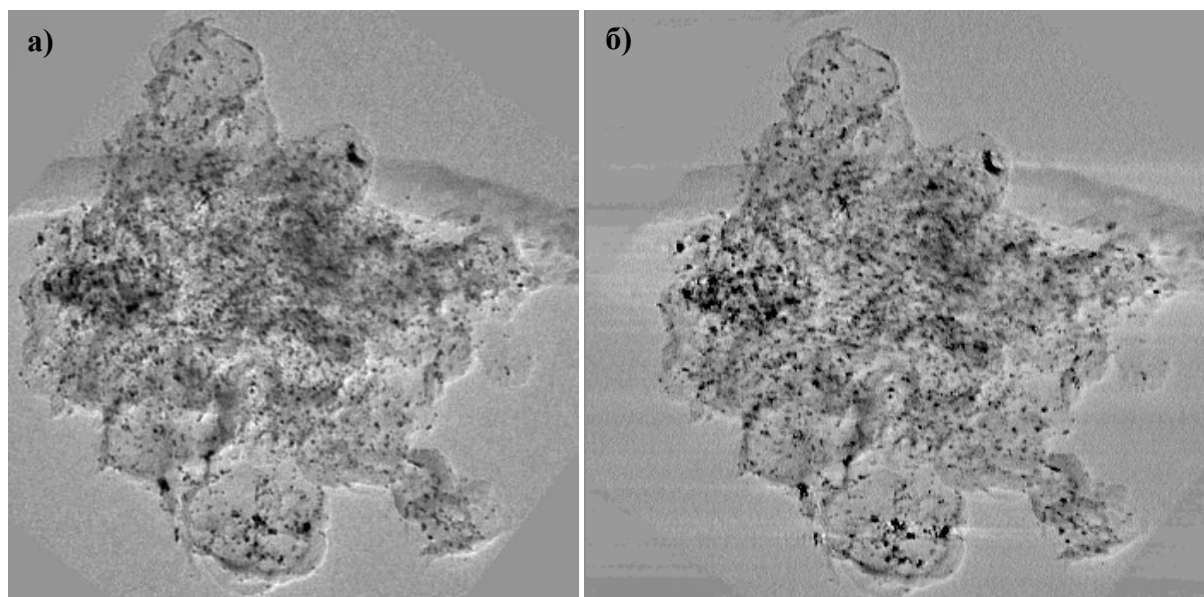


Рис. 4. Сравнение исходного снимка (а) и ре-проекции (б) не наклоненной частицы сибунита.

Как и для образца мезопористого силиката, реконструкция угловой серии образца Pt/сибунит проводилась в программе IMOD методом взвешенных обратных проекций (WBPJ) без итеративного уточнения.

На рис. 5 приведены два тонких, толщиной менее нанометра, среза реконструированной трехмерной частицы сибунита в плоскости, ортогональной и в плоскости, параллельной оси вращения (5б и 5в соответственно). Оба среза проходят через частицу платины размером 2 нм, расположенную на внутренней поверхности глобулы. Получение информации такого рода уникально для метода ЭТ. Эта информация не

может быть получена методом ПЭМ. На рис. 5в также видно, что стенка глобулы носителя несплошная, в ней имеется разрыв размером 15 нм. Через этот разрыв частицы металла могут попадать внутрь глобулы.

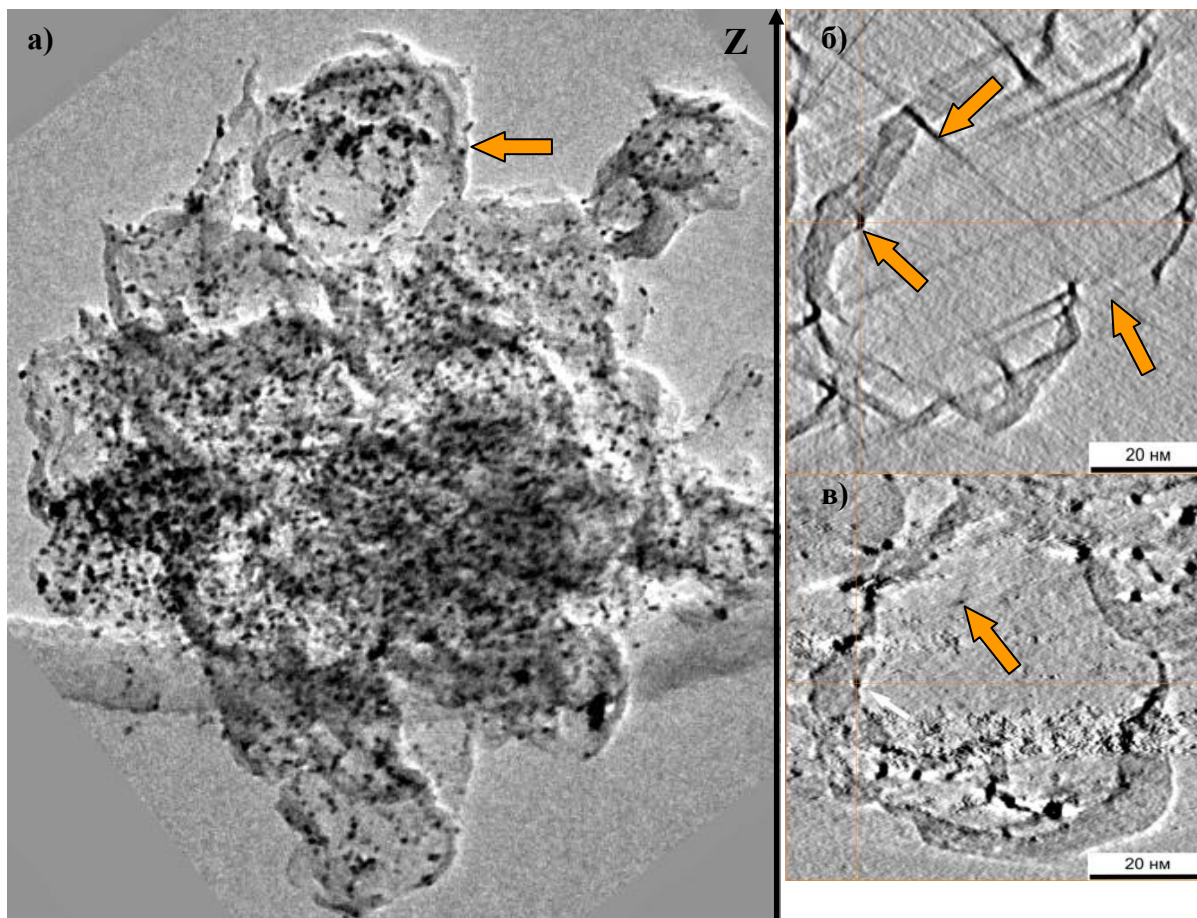


Рис. 5. а) Агломерат глобул сибунита с нанесенными частицами Pt размером около 2 нм. Тонкие, толщиной менее нанометра, срезы реконструированной трехмерной частицы сибунита (отмечено стрелкой) в плоскости, ортогональной (б) и параллельной оси вращения Z (в).

Габитус частиц медно-никелевого сплава, нанесенного на оксид алюминия, – катализатора синтеза волокнистого углерода. На последнем этапе работы методика регистрации угловых серий в режиме аксиального темного поля (HACDF) отрабатывалась на частице медно-никелевого сплава, ведущей синтез КВУ. Целью этого исследования была реконструкция габитуса металлической частицы.

Образец представлял собой каталитический волокнистый углерод (КВУ), образовавшийся на частице медно-никелевого катализатора. Образец был получен разложением метана CH_4 при температуре 625°C на катализаторе, содержащем сплав состава 75% Ni и 15% Cu нанесенного на носитель - Al_2O_3 . Металлические частицы в этом образце имеют средний размер около 70 нм и хорошо огранены. В режиме HACDF в диапазоне углов $\pm 72^\circ$ с шагом в 2° была получена угловая серия электронно-

микроскопических изображений медно-никелевой частицы с образовавшимся на ней углеродным волокном. Съемка проводилась при увеличении 50000х. Соотношение сигнал/шум на изображениях составляло 10/1 для металлической частицы и 3/1 для углеродного волокна.

Для обработки данных использовался пакет программ для электронной томографии IMOD, а также разработанные нами алгоритмы и программы. Речь идет об удалении артефактов, связанных с шумами CCD камеры. Выравнивание угловой серии производилось методами корреляции с применением частотной фильтрации. Для оптимизации наклона и положения оси использовался разработанный и реализованный нами метод пространственной оптимизации. Томографическая реконструкция осуществлялась с помощью разработанной нами программы методом взвешенных обратных проекций с итеративным уточнением (IWBPJ).

На рис. 6 приведены исходный снимок и ре-проекция без наклона образца. Сходство ре-проекции и исходного изображения свидетельствует о корректности выполненной реконструкции. Численная ошибка, рассчитанная для этого объекта, составила 12%.

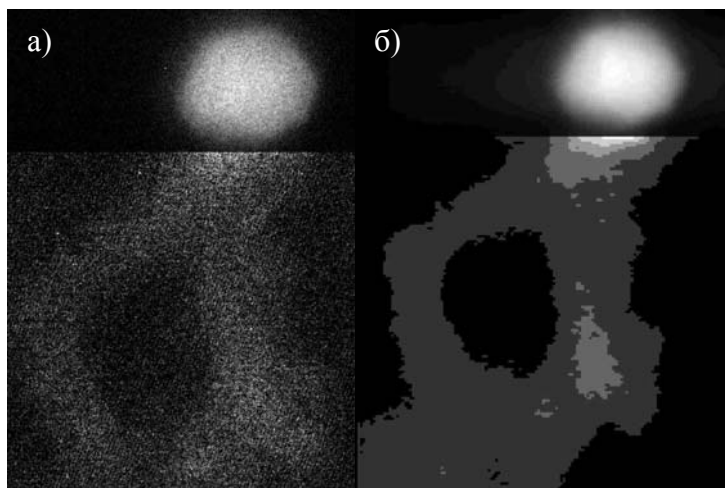


Рис. 6. Сравнение исходного снимка (а) и ре-проекции (б) ненаклоненной частицы медно-никелевого сплава.

Для человека естественно воспринимать трехмерный объект посредством восприятия его поверхности. В то же время, режим визуализации посредством отображения изоповерхностей лучше всего подходит для этого образца, поскольку качество реконструкции достаточно высокое, и объект состоит из крупных блоков однородной плотности. Именно это представление и является конечным продуктом томографической реконструкции при восстановлении габитуса кристаллических наночастиц.

На рис. 7 приведены изображения металлической частицы сплава в одной и той же ориентации в режиме светлого поля (7а), в режиме HACDF (7b), и в режиме визуализации изоповерхности (7с). На модели поверхности томографически реконструированной частицы металла,

хорошо видны грани кристаллита. Справа внизу (отмечено стрелкой) в месте прикрепления углеродного волокна в частице видна выемка, которая образовалась в процессе роста углеродного волокна в результате переноса металла в растущее волокно.

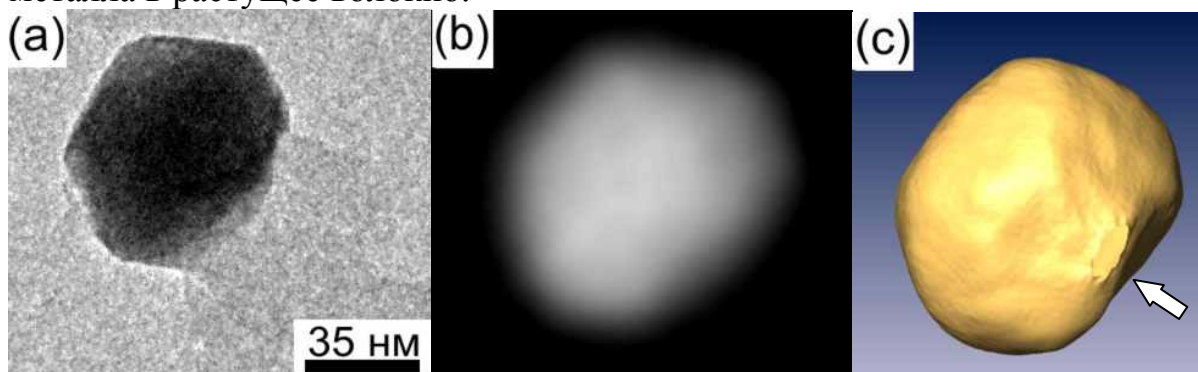


Рис. 7. (a) Изображение частицы медно-никелевого сплава с образовавшимся на ней углеродным волокном в режиме светлого поля; (b) то же в режиме HAADF; (c) модель поверхности томографически реконструированной частицы в ориентации, соответствующей снимкам (a) и (b).

На рис. 8 приведена модель реконструированной частицы сплава в режиме визуализации, в котором грани видны значительно лучше, чем на рис. 7с. Ступеньки на поверхности являются артефактами этого режима визуализации, однако именно они позволяют глазу лучше почувствовать пространственную форму объекта.

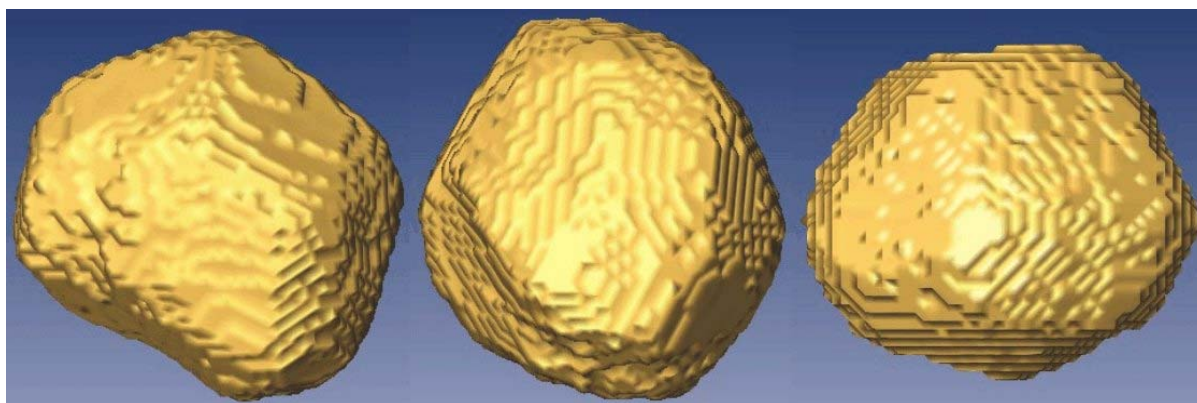


Рис. 8. Модель поверхности частицы медно-никелевого сплава частицы в различных ориентациях в специальном режиме визуализации, в котором хорошо видна огранка частицы в различных ориентациях.

Метод ЭТ в режиме HAADF позволяет реконструировать форму не только металлической частицы, но и углеродного волокна, образовавшегося на ней. На рис. 9 приведены снимки этой системы в светлом поле (a) и в режиме HAADF (б).

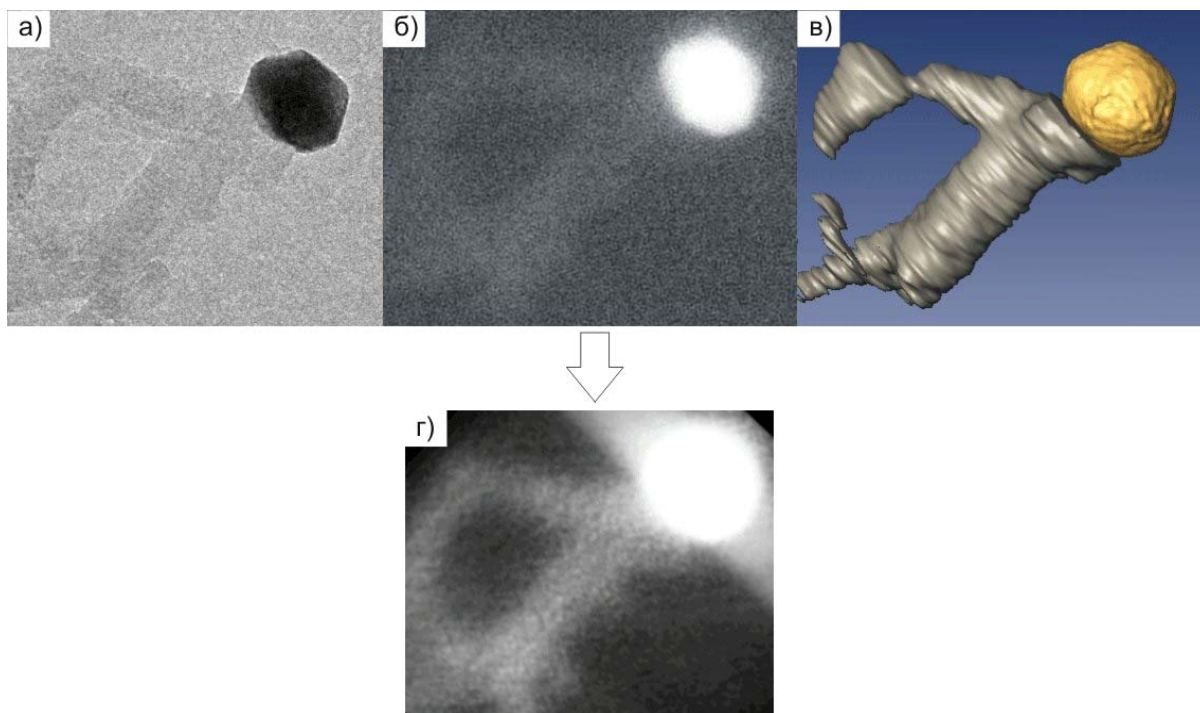


Рис. 9. (а) Изображение частицы медно-никелевого сплава с образовавшимся на ней углеродным волокном в режиме светлого поля; (б) то же в режиме HACDF; (в) модель поверхности томографически реконструированной частицы и углеродного волокна в ориентации, соответствующей снимкам (а) и (б); (г) репроекция томограммы под тем же углом, под которым был получен снимок (б) контраст углеродного волокна на репроекции выше.

Соотношение сигнал шум для углеродного волокна в последнем случае составляло 3:1, однако это не помешало успешно реконструировать его форму (в). На рис. 9г приведена репроекция (т.е. повторная проекция томографически реконструированного объема), сделанная под тем же углом, под которым был получен снимок (б). Контраст углеродного волокна на репроекции существенно выше, соотношение сигнал шум здесь составляет 5:1. Это улучшение контраста репроекций характерно для метода томографии, поскольку в репроекции усредняется сигнал со всех изображений серии, что приводит к снижению шумов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- I. Для обычного просвечивающего электронного микроскопа разработан метод электронной томографии в режиме темного поля (Z-томография в ПЭМ). Показано, что метод Z-томография в ПЭМ может быть успешно использован для исследования особенностей пространственного строения объектов материаловедения

- II. Для получения двумерных проекций в широком диапазоне углов сформулированы требования к конструкции и созданы томографический держатель и сетки
- III. Для реконструкции трехмерных изображений из двумерных проекций разработан оригинальный пакет программ:
- 1) автоматического выравнивания угловых серий и оптимизации параметров оси вращения;
 - 2) томографической реконструкции методом взвешенных обратных проекций с итеративным уточнением;
 - 3) расчета относительной ошибки томографической реконструкции
- IV. Проведена экспериментальная апробация метода электронной томографии в светлом поле и в режиме Z-контраста:
- 1) на эталонном образце мезопористого силиката SBA-15 показана корректность выбранных методов съемки угловых серий, их выравнивания и томографической реконструкции.
 - 2) впервые методом электронной томографии в режиме Z-контраста исследован нанесенный на углеродный носитель платиновый катализатор (9%Pt/сибунит). Показано, что частицы активного компонента (платины) располагаются как на внешней, так и на внутренней поверхности глобул сибунита. Оценен размер разрывов в стенках глобул носителя. Установлено, что частицы платины, расположенные на внутренней поверхности носителя, являются доступными для реагента.
 - 3) впервые методом Z-томографии реконструирована форма углеродного волокна, образовавшегося в результате каталитической реакции разложения метана на медно-никелевом катализаторе, нанесенном на оксид алюминия. Реконструирован габитус частицы медно-никелевого сплава (активного компонента этого катализатора) и тем самым показана принципиальная возможность применения метода Z-томографии для индексации граней нанокристаллов.

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Абросимов О.Г., Мороз Э.М., Чувиллин А.Л. Электронная микротомография – новый метод исследования пространственного строения катализаторов // Кинетика и катализ. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 1-4.
2. Абросимов О.Г., Чувиллин А.Л., Мороз Э.М. Томографическая реконструкция габитуса металлических нанокристаллов по данным ПЭМ // Известия РАН Сер. Физ. – 2006. – Т. 70, № 4. – С. 554-557.
3. Абросимов О.Г., Мороз Э.М., Чувиллин А.Л. Электронная микротомография – новый метод исследования пространственного строения катализаторов // Тез. докл. Второй международной школы-

- конференции молодых ученых по катализу «Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической реализации». – Новосибирск. – Россия. 25-29 Июля. – 2005. – С. 183. (тезисы докладов)
4. Abrosimov O.G., Chuvilin A.L., Kaiser U. HACDF Electron Tomography: A First Example // Book of Abstracts. – Microscopy Conference 2005. – Davos. – Switzerland. – 28 August - 02 September. – 2005. P. 242. (тезисы докладов)
 5. Абросимов О.Г., Чувилин А.Л., Мороз Э.М. Томографическая реконструкция габитуса металлических нанокристаллов по данным ПЭМ // Тез. докл. – 8-го Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» – Ч. II. – Сочи. – Россия. – 19-22 Сентября. – 2005. – С. 3-5. (тезисы докладов)