10,11

Исследование структурных особенностей природного разупорядоченного углерода методом текстурного анализа изображений электронной микроскопии

© И.В. Антонец[1], В.А. Устюгов[1], Е.А. Голубев[2]

[1] Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия
[2] Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

E-mail: ustyugovva@gmail.com

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Описана методика для автоматизированного анализа изображений просвечивающей электронной микроскопии шунгита. В основе метода лежит использование теоретико-информационной энтропии как метрики для различения текстур на фрагментах изображений. С использованием разработанного алгоритма проведен качественный и статистический анализ структурного состава образцов шунгита.

Ключевые слова: природный разупорядоченный углерод, электронная микроскопия, структурная энтропия, сегментация изображений.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62451.8048k-25

Природные и синтетические материалы, являющиеся формами разупорядоченного углерода, обладают множеством привлекательных для промышленного и технологического применения свойств. Среди таковых высокая электропроводность (благодаря наличию графитоподобных структурных элементов), химическая стабильность и каталитическая активность, устойчивость к высоким температурам и агрессивным средам [1–8]. Примером природного разупорядоченного углерода может служить горная порода шунгит, распространенная в Карелии (Россия) и применяющаяся в металлургии для улучшения качества чугуна и стали, в химической промышленности в качестве адсорбента, для мелиорации почв. Развивающимся и перспективным направлением является использование фуллереноподобных структур шунгита в наноэлектронике и медицине. Однако его применение часто ограничено необходимостью дополнительной обработки и недостаточной стандартизацией качества сырья.

В настоящее время активно изучается вопрос связи функциональных свойств шунгита с его структурой. Углеродная составляющая шунгитовой породы может быть сформирована в виде изогнутых слоев графена в различных пространственных конфигурациях, то есть образующих компактные пачки, протяженные ленты, а также глобулы [9,10]. Наиболее удобным для исследования такой сложной структуры является метод высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ) [11,12]. Четко очерченные чередующиеся светлые полосы на изображениях ВРЭМ шунгита интерпретируют как геометрические проекции графеновых слоев (пример на рис. 1, *a*). Высокая сложность получаемого изображения (вариации размеров структурных элементов, их взаимные пересечения и наложения в проекции элементов, находящихся на различной глубине относительно поверхности и др.) обуславливает необходимость разработки методики для автоматизированной обработки изображений ВРЭМ шунгита.

В наших ранних исследованиях разработаны алгоритмы распознавания микро- и наноразмерных проводящих и непроводящих фаз и оценка их распределения для природного разупорядоченного углерода методами двух- и трехуровневой дискретизации [13,14]. Однако определение структурных элементов в данных работах выполнялось вручную („на глаз“), что исключает стабильную повторяемость результатов.

Настоящая работа посвящена автоматизированному анализу ВРЭМ изображений природного разупорядоченного углерода с применением технологии сегментации изображений путем анализа значений текстурной метрики их фрагментов. ВРЭМ изображения были получены вблизи значения фокуса Гаусса объективной линзы (Brydson, 2011) в просвечивающем электронном микроскопе FEI Titan Themis 200−80, работающем при 80−200 kV и оснащенном корректором сферической аберрации (СМ) и камерой FEI Ceta 16M CMOS. Тонкие пластинки для исследований были приготовлены из дробленых частиц шунгита путем механического утонения с последующим ионно-лучевым финишным измельчением в Gatan PIPS Model 691.

Методика предварительной обработки изображений (фильтрация, устранение градиентной неоднородности фона и др.) и алгоритм выделения структурных элементов на основе метода поиска по шаблону представлен

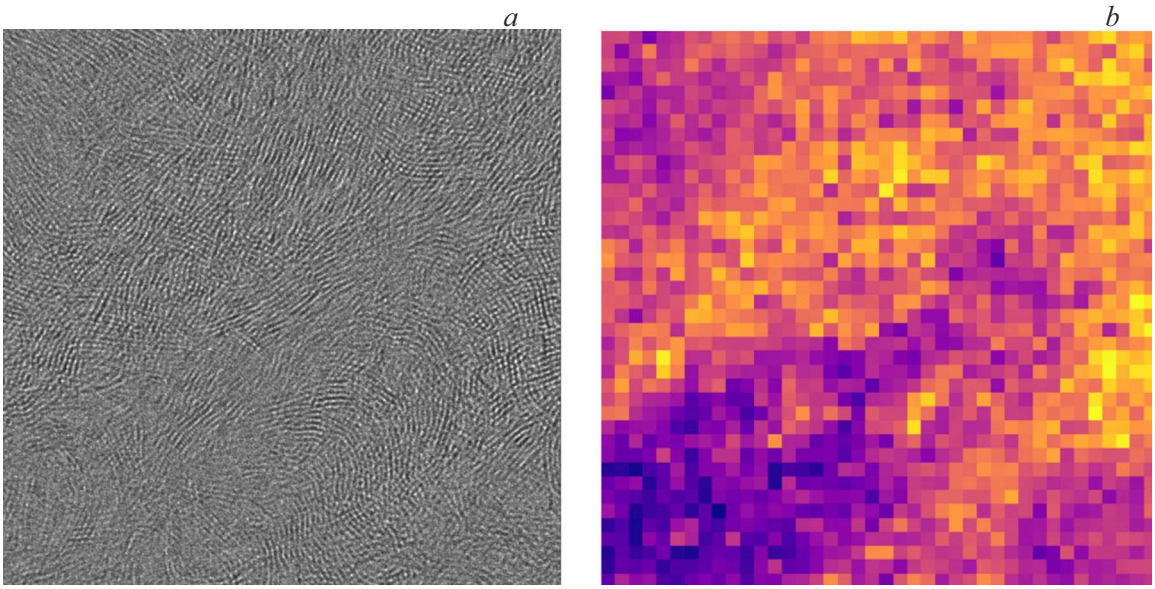


Рис. 1. Изображение ВРЭМ образца шунгита (a) и матрица энтропии данного изображения (b).

в работе [15]. Там же показано, что поиск по шаблону не дает удовлетворительных результатов в силу высокой вариативности форм искомых элементов.

Общий алгоритм, применявшийся в настоящем исследовании, состоит из следующих шагов: (i) разбиение изображения на фрагменты; (ii) вычисление метрики, характеризующей текстуру в каждом фрагменте; (iii) сегментация изображения микроскопии на основе матрицы значений метрики; (iv) вычисление статистических характеристик по множеству выделенных структурных элементов. Опишем этапы более подробно.

(i) Исходные изображения ВРЭМ преобразуются в 8-битный формат (значения каждого пикселя в диапазоне [0–255]). Размер исходной карты участка образца составлял 40×40 nm (1600×1600 пикселей), что при использованном разбиении на 40×40 ячеек соответствует размеру одной ячейки $1\times1\,\text{nm}^2$. Выбранная площадь согласована с характерной шириной углеродных слоев (~ 0.34 nm для графитоподобных структур).

(ii) В качестве метрики, характеризующей текстуру в ячейке, была выбрана теоретико-информационная энтропия (далее — энтропия), которая вычислялась по гистограмме распределения интенсивности пикселей в каждой из ячеек по формуле

$$H = -\sum_{i=0}^{255} p_i \log_2(p_i),$$

где p_i — встречаемость во фрагменте изображения пикселя с яркостью i. Ячейки, соответствующие областям образца с аморфной фазой углерода, порам или дефектам, на уровне пикселей имеют шумовое содержание с малым диапазоном значений, что соответствует низкому значению энтропии. Напротив, при наличии в ячейке контрастных графеновых слоев значение энтропии будет велико, поскольку на изображении присутствуют пиксели, близкие по значению и к белому, и к черному. Отметим, что с физической точки зрения данный факт может показаться контринтуитивным, однако определяемая в теории информации энтропия источника информации, выдающего значения из небольшого диапазона, ниже, чем в случае более широкого диапазона, при условии, что в обоих случаях сообщения источника содержат шум.

Для упрощения дальнейшего анализа значения энтропии были нормированы на 1. Пример обрабатываемого изображения ВРЭМ шунгита и характерный вид матрицы энтропии данного образца приведен на рис. 1.

На рис. 1, b ячейки желтого оттенка соответствуют областям изображения ВРЭМ с высокой степенью структурированности (значение энтропии близко к 1); синий и темно-фиолетовый цвет соответствует ячейкам с шумовым содержимым. Сопоставляя рис. 1, b с исходной картой можно видеть, что алгоритм с высокой эффективностью определяет области с неупорядоченной структурой (далее — НУО), например, в левом нижнем углу изображения, а также области с максимальной структурированностью.

Распределение значений энтропии по частоте встречаемости можно использовать как меру структурированности и/или однородности образца. На рис. 2 приведены соответствующие гистограммы: слева для карты образца размером 40×40 nm (исходно рис. 1, a) и справа — для карты размером 100×100 nm, причем малая карта является фрагментом большой.

Сопоставляя две гистограммы, можно видеть, что энтропия как метрика носит локальный характер. На рис. 2, a распределение имеет несимметричный характер

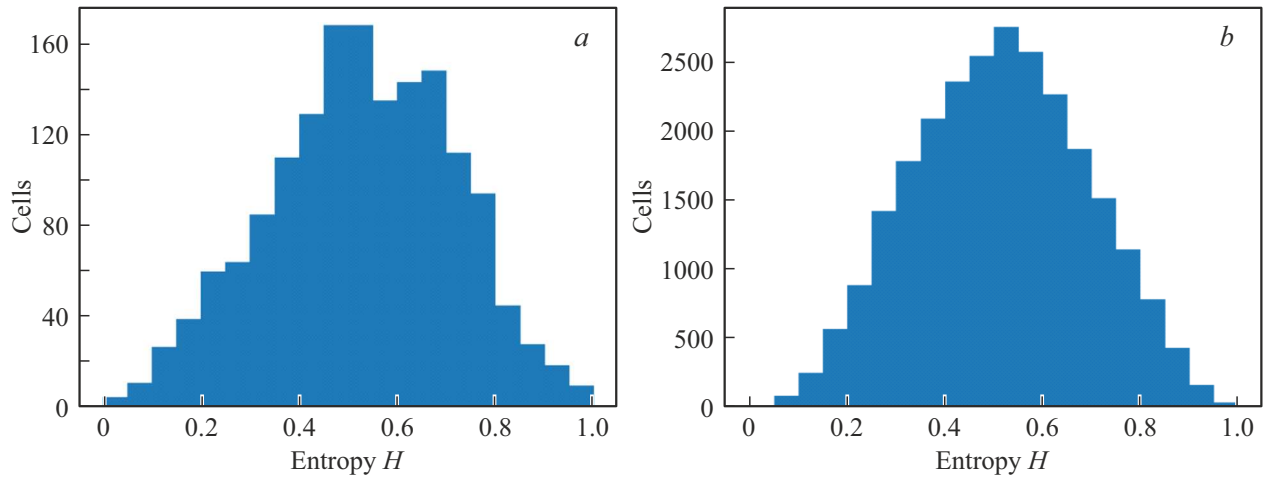


Рис. 2. Гистограмма встречаемости значений энтропии для карт ВРЭМ шунгита размером 40×40 nm (a) и 100×100 nm (b). Малая карта является фрагментом большой.

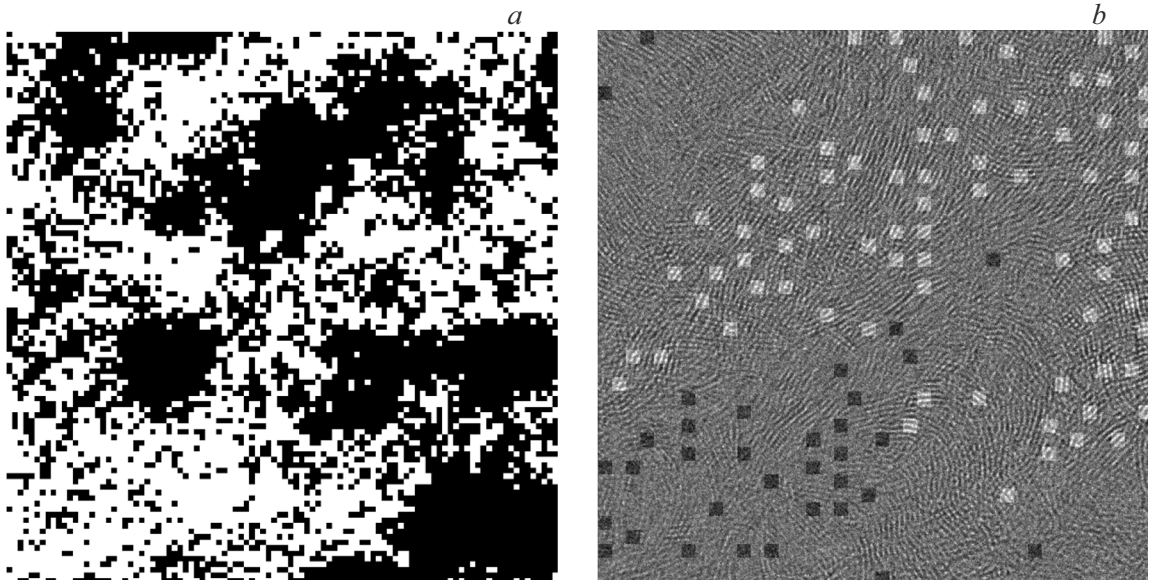


Рис. 3. Сегментированные поры на карте размером 100×100 nm (a); карта размером 40×40 nm с выделенными областями локальных максимумов и минимумов энтропии (b).

с дополнительным пиком в области высоких значений энтропии, что говорит о его неоднородности, то есть о наличии как НУО, так и высоко структурированных областей с преобладанием последних. Гистограмма, полученная по полной карте образца (рис. 2, b) более симметрична, что говорит о равномерном распределении в природном материале образца НУО и структурированных элементов.

(iii) Сегментация изображений — это разделение изображения на фрагменты с качественно различным содержимым. В рассматриваемом случае естественный механизм сегментации заключается в выделении в отдельные области ячеек со значением энтропии, укладывающимся в определенный диапазон. Выше было указано, что алгоритм эффективно выделяет шунгитовые НУО. Так, задавая пороговое значение энтропии $H = 0.55$ (то есть, переобозначая ячейки, в которых $H < 0.55$ черным цветом, остальные — белым) на изображении карты 100×100 nm можно обнаружить (рис. 3) вытянутые частично ориентированные НУО длиной порядка 40 nm, наличие и свойства которых, вероятно, связаны с условиями образования шунгита.

(iv) С использованием метода поиска локальных максимумов по значениям матрицы (и дополнительной фильтрации по значению энтропии $H > 0.75$) были выделены ячейки, соответствующие центральным областям структурных элементов. Так, на фрагменте карты 40×40 nm подобных ячеек было обнаружено 76 (выделены на рис. 3, b светлым цветом). На полной карте 100×100 nm таких ячеек было найдено 455, что

согласуется с данными гистограмм на рис. 2 (повышенный процент структурированных ячеек на малом фрагменте карты). Также на рис. 3, *b* более темным цветом выделены фрагменты, соответствующие локальным минимумам энтропии. Можно видеть, что они расположены в областях с более низкой структурированностью, что положительно характеризует эффективность используемой методики. Отметим однако, что для уменьшения процента ложных результатов определения слабо структурированных областей можно использовать иные существующие структурные метрики.

Вопрос полного разграничения на картах и идентификации типов структурных элементов остается на данный момент открытым.

Разработанный метод анализа изображений ВРЭМ и полученные в настоящем исследовании данные могут быть использованы для разработки моделей шунгитов как сплошных сред и определения механизмов взаимосвязи внутренней структуры шунгитов с макроскопическими (например, электродинамическими) свойствами.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках госзадания ФГБОУ ВО „СГУ им. Питирима Сорокина“ № 075-03-2024-162 по теме „Влияние структуры на статические и динамические электропроводящие свойства разупорядоченного углерода“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] I.V. Antonets, Ye.A. Golubev, V.I. Shcheglov, A.S. Prikhodko, N.I. Borgardt. J. Phys. Chem. Solids **171**, 110994 (2022). DOI: j.jpcs.2022.110994
[2] L.S. Vieira. A review on the use of glassy carbon in advanced technological applications, Carbon **186**, 282 (2022). DOI: 10.1016/j.carbon.2021.10.022
[3] S. Sharma. Materials **11**, 1857 (2018). DOI: 10.3390/ma11101857
[4] L. Ferrer-Argemi, E.S. Aliabadi, A. Cisquella-Serra, A. Salazar, M. Madou, J. Lee. Carbon **130**, 87 (2018). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.12.113
[5] S. Gupta, N.-H. Tai. Carbon **152**, 159 (2019). DOI: 10.1016/j.carbon.2019.06.002
[6] M. Letellier, J. Macutkevic, P. Kuzhir, J. Banys, V. Fierro, A. Celzard. Carbon **122**, 217 (2017). DOI: j.carbon.2017.06.080
[7] E.S. Belousova. Nanotechnologies Constr. Sci. Electron. J. Minsk. CNT NanoBuilding **2**, 56 (2013).
[8] N.H. Chou, N. Pierce, Y. Lei, N. Perea-López, K. Fujisawa, S. Subramanian, J.A. Robinson, G. Chen, K. Omichi, S.S. Rozhkov, N.N. Rozhkova, M. Terrones, A.R. Harutyunyan. Carbon **130**, 105 (2018). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.12.109
[9] L. Zhang, F. Deng, X. Cheng, S. Zhang, X. Xin, Z. Liu. Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. **31**, 1171 (2023). DOI: 10.1080/1536383X.2023.2259515
[10] Ye.A. Golubev, I.V. Antonets. Nanomaterials **12**, 3797 (2022). DOI: 10.3390/nano12213797
[11] J.N. Rouzaud, C. Clinard. Proc. Technol. **77–78**, 229 (2002). DOI: 10.1016/S0378-3820(02)00053-X
[12] V.V. Kovalevski, P.R. Busek, J.M. Cowley. Carbon **39**, *2*, 243 (2001). DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00120-2
[13] I.V. Antonets, E.A. Golubev, V.I. Shcheglov. Ultramicroscopy **222**, *3*, 113212 (2021). DOI: 10.1016/j.ultramic.2021.113212
[14] I.V. Antonets, E.A. Golubev, V.I. Shcheglov. Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. **32**, *3*, 246 (2024). DOI: 10.1080/1536383X.2023.2273416
[15] В.А. Устюгов, И.В. Антонец, Е.А. Голубев. Вестник Сыктывкарского университета. Сер. 1: Математика. Механика. Информатика **53**, *4*, 69 (2024). DOI: 10.34130/1992-2752_2024_4_69

Редактор Ю.Э. Китаев