

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Simonas Kareiva

CHEMINĖ INFORMATIKA SKENUOJANČIOJE ELEKTRONINĖJE
MIKROSKOPIJOJE: PAŽANGAUS DUOMENŲ APDOROJIMO MODELIO
KŪRIMAS IR TAIKYMAS

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, Chemija (03 P)

Vilnius, 2016

Disertacija parengta 2012–2016 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas:

doc. dr. Simas Šakirzanovas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Mokslinis konsultantas:

prof. habil. dr. Feliksas Ivanauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, matematika – 01P).

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Chemijos mokslo krypties gynimo taryboje:

Pirmininkas:

prof. habil. dr. Rimantas Ramanauskas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Nariai:

doc. dr. Edita Garškaitė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

doc. dr. Vitalijus Karabanovas (Nacionalinis vėžio institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

dr. Anatoli Popov (Latvijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

prof. dr. Rimantas Vaičekauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, informatika – 09P).

Disertacija bus ginama viešame Chemijos mokslo krypties gynimo tarybos posėdyje 2017 m. sausio mėn. 13 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje.

Adresas: Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lietuva. Tel.: 2193108. Faksas: 2330987.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2016 m. gruodžio mėn. 13 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir FTMC bibliotekose, bei VU interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Simonas Kareiva

**CHEMICAL INFORMATICS IN SCANNING ELECTRON MICROSCOPY:
DEVELOPMENT AND APPLICATION OF ADVANCED DATA PROCESSING
MODEL**

Summary of doctoral dissertation
Physical Sciences, Chemistry (03 P)

Vilnius, 2016

The dissertation was carried out from 2012 to 2016 at Vilnius University.

Scientific supervisor:

Assoc. Prof. Dr. Simas Sakirzanovas (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03 P).

Scientific consultant:

Prof. Habil. Dr. Feliksas Ivanauskas (Vilnius University, Physical Sciences, Mathematics – 01 P).

Evaluation board:

Chairman:

Prof. Habil. Dr. Rimantas Ramanauskas (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Chemistry – 03 P).

Members:

Assoc. Prof. Dr. Vitalijus Karabanovas (National Cancer Institute, Physical Sciences, Physics – 02P);

Assoc. Prof. Dr. Edita Garskaite (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03 P).

Prof. Dr. Rimantas Vaičekauskas (Vilnius University, Physical Sciences, Informatics – 09 P).

Dr. Anatoli Popov (University of Latvia, Physical Sciences, Physics – 02P);

The official discussion will be held on 2 p.m. on the 13th of January 2017, at the meeting of the Evaluation Board at the Auditorium of Inorganic Chemistry of the Faculty of Chemistry of Vilnius University.

Address: Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania. Tel. 2193108. Fax: 2330987.

The summary of doctoral dissertation was mailed on the 13th of December 2016.

The dissertation is available at the Library of Vilnius University, Library of Center for Physical Sciences and Technology and online: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

1. ĮVADAS

Skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM) yra optinė sistema, kuri vietoje šviesos naudoja elektronų pluoštą. Šiuolaikiniais elektroniniais mikroskopais pasiekama labai aukšta skiriamoji geba, kuri gali siekti nanometro dalis. Mikroskopijoje naudojamo elektronų pluošto bangos ilgis yra $\lambda < 1 \text{ \AA}$, kuris yra keliomis eilėmis mažesnis už šviesos bangos ilgį, todėl remiantis teorija, elektroniniu mikroskopu galima vaizdinti pavienius atomus. Nepaisant šių galimybių, SEM registruojamas vaizdas yra tiesioginė dvimatė projekcija, neturinti jokių papildomų su tiriamuoju pavyzdžiu susijusių metaduomenų. Medžiagų moksle yra naudojami įvairūs metodai ir technologiniai sprendimai trimatei mikrosandarei rekonstruoti: rentgeno ir elektronų spindulių tomografijos, rentgeno spindulių kompiuterinė mikrotomografija, optinė koherentinė tomografija ir kiti. Pastaraisiais dešimtmečiais pradėti naudoti orientuoto jonapluoščio skenavimo elektroniniai mikroskopai (FIB-SEM) skirtingų medžiagų morfologijos trimačiam apibūdinimui. Todėl akivaizdu, kad medžiagų mikrostruktūros tyrimo tobulinimas atveria naujas medžiagų mokslo vystymo sritis. Elektroninės mikroskopijos duomenų apdorojimo galimybių vystymas yra šiuolaikiška, moderni ir savalaikė mokslinių tyrimų tematika, motyvuojanti apskritai studijuoti šią mokslo sritį, kuri yra cheminės informatikos dalis.

Elektroninė mikroskopija padarė perversmą medžiagų mikrostruktūros nustatymo moksle, tačiau tik peršviečiamoji aukštos skiriamosios gebos elektroninė mikroskopija (HTEM) yra realiai naudojama kristalinei medžiagų sandarai nustatyti. Yra žinoma, kad SEM stereoskopinė technika, derinant dvi pavyzdžio nuotraukas, nufotografavus pavyzdį iš dviejų šiek tiek skirtingų kampų, taip pat buvo naudojama nustatyti trijų matmenų paviršiaus struktūras. Šio metodo sėkmė labai priklauso nuo mikroskopo tipo ir jo instrumentinio tikslumo. Norint gauti tikslius erdvinius vaizdus, būtina tiriamąjį pavyzdį labai tiksliai pakreipti, kad pakrypimo metu būtų išsaugoti reikalingi vaizdo taškai. Deja, su kai kuriais SEM prietaisais tą padaryti yra sunku. Reikia pažymėti, jog iki šiol nėra sukurta tinkamų modelių, leidžiančių iš SEM vaizdų diskrečiai ekstrapoliuoti imties duomenis trimačiams vaizdams. Taigi, šio disertacinio darbo originalumas yra naujo duomenų apdorojimo modelio sukūrimas skirtas SEM vaizdų interpretavimui naudojant standartines medžiagas. Taip pat šio modelio patikrinimas, tiriant nežinomas

mikrostruktūros medžiagas. Programinio modelio sukūrimas, leidžiančio konstruoti 3D vaizdus iš SEM nuotraukų, yra pagrindinis šio daktaro disertacijos naujumas.

Šios daktaro disertacijos tikslas buvo sukurti naują skenuojančios elektroninės mikroskopijos duomenų apdorojimo metodą, leidžiantį ekstrapoliuoti duomenis ir rekonstruoti 3D vaizdus. Disertacijos tikslui įgyvendinti iškelti šie pagrindiniai **uždaviniai**:

1. Sukurti naują skenuojančios elektroninės mikroskopijos duomenų apdorojimo metodą, parodantį kaip reikia ekstrapoliuoti, išmatuoti ir interpretuoti 3D SEM vaizdus, naudojant standartinį Au nanodalelių pavyzdį.
2. Patvirtinti (verifikuoti) sukurtą 3D SEM rekonstrukcijos metodą tiriant aliuminio-volframo dendritus ir p-tipo tekstūruotus monokristalinius Si (100) plonus sluoksnius, kurių storis siekia 200 μm .
3. Išvystyti nebrangų, aplinkai draugišką, atsikartojantį kontroliuojamos mikrostruktūros kalcio hidroksiapatito $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, (CHAp) sintezės zolių-gelių metodu variantą.
4. Pritaikyti sukurtą skenuojančios elektroninės mikroskopijos 3D duomenų apdorojimo metodą nežinomos morfologijos CHAp apibūdinimui.
5. Sukurti programinį modelį, leidžiantį konstruoti 3D vaizdus iš bet kurių SEM nuotraukų, atliktų pagal darbe pateiktas rekomendacijas.

1.1 Ginamieji teiginiai

- Erdvinė nanopaviršiaus judesio rekonstrukcija yra naujas ir veiksmingas metodas, leidžiantis nustatyti įvairias kieto nanomedžiagos paviršiaus savybes;
- Plačiai prieinami erdvinio rekonstravimo algoritmai reikalauja modifikacijų, kad efektyviai ir veiksmingai veiktų su skenuojančio elektronų mikroskopo vaizdais;
- Aprašyti erdvinio paviršiaus rekonstrukcijos metodai yra efektyvūs atliekant skaitinę morfologinę, grynumo, kristališkumo analizes bei nustatant kitas tiriamo paviršiaus savybes;
- Diskreti duomenų, gautų iš trimatės rekonstrukcijos aprašytu metodu, analizė leido atlikti išvadą, kad tam tikri katalizatoriai kalcio hidroksiapatito sintezės metu sukelia atkartojamą paviršiaus heterogeniškumą;

- Šiame darbe siūlomas centralizuotas SEM vaizdų rekonstrukcijos sprendimas, skirtas vaizdų apdorojimui per interneto vartotojo sąsają naudojant debesų kompiuterijos išteklius ir taip leidžiantis vartotojui efektyviai pasiekti maksimalią praktinio tyrimo rezultatų kokybę.

2. EKSPERIMENTO METODIKA

2.1. Medžiagos ir reagentai

Skenuojančios elektroninės mikroskopijos duomenų apdorojimo metodui kurti buvo naudotos aukso dalelės (Agar Scientific Ltd.), dendritai (Agar Scientific Ltd.) ir ploni silicio sluoksniai (JSC "Precizika-MET SC, Lietuva). Medžiagos, naudotos kalcio hidroksiapatito sintezei: kalcio acetatas monohidratas ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), amonio vandenilio fosfatas ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), etilendiaminotetraacto rūgštis ($\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_{16}\text{O}_8$, EDTA), 1,2-diamincikloheksanotetraacto rūgštis ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, DCTA), vyno rūgštis ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, TA), 1,2- etandiolis ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, EG) ir glicerolis ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, GL). Tirpalų pH reguliuoti buvo naudotas 10 % NH_3 (aq) tirpalas. Tirpalai buvo ruošti distiliuotame vandenyje.

2.2. Kalcio hidroksiapatito sintezės metodika

Kalcio hidroksiapatitas buvo susintetintas vandeniniu zolių-gelių metodu. 0.03 mol kalcio acetato monohidrato buvo ištirpinta distiliuotame 65 °C vandenyje. Į tirpalą įpilta 0,03-0,06 mol kompleksadario EDTA, DCTA, TA, EG, GL. Po to į šį tirpalą buvo pridėta 0,018 mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, ištirpinto distiliuotame vandenyje. Tirpalų pH buvo palaikomas ~9,0. Gauti geliai buvo džiovinami džiovinimo krosnelėje (100 °C), grūdami agatinėje grūstuvėje ir 5 h kaitinami krosnyje 1000 °C temperatūroje.

2.3. Aparatūra ir tyrimo metodai

Mėginio vaizdai buvo derinami programine įranga AnaMaker, trimatė (3D) paviršiaus rekonstrukcija buvo paremta apdoronjant ne mažiau dviejų vaizdų registruotų skirtingais kampais. 3D vaizdams stebėti buvo naudojami LC-3D uždaromieji akiniai. Pavyzdžių morfologijai tirti buvo naudoti skenuojantys elektroniniai mikroskopai (FE-SEM Hitachi SU-70, Hitachi TM-3000 ir Helios NanoLab 650). Fazinė sudėtis nustatyta Rentgeno spindulių difraktometru Rigaku MiniflexII. Junginių apibūdinimui naudoti FTIR spektroskopai PerkinElmer Spectrum 100 ir Bruker VERTEX 70, BMR

spektrometras Bruker AVANCE III HD. Gauti BMR spektrai analizuoti Topspin 3.2 programine įranga.

2.4 SEM mechaniniai mėginių laikiklio erdviniai orientacijos apribojimai

SEM prietaiso mėginio laikiklis gali judėti 2D plokštumoje iš koordinatų $[x^0, y^0]$ į naujas koordinates $[x^1, y^1]$. Tačiau judant tuo pačiu vektoriumi atgal, dėl mechaninių netikslumų, nebūtinai bus pasiektos tikslios $[x^0, y^0]$ koordinatės. Šiam netikslumui įvertinti buvo atlikti tyrimai su atsitiktiniais pavyzdžiais (prie 50 000 kartų didinimo), momentines nuotraukas darant kas 100 nm. Palyginus skirtingus prietaisus nustatyta, kad tikslesnė mechaninė dalis yra Helios NanoLab 650 mikroskopo sistemoje.

2.5 Rekonstrukcijos kokybės koreliacija su įvesties duomenimis

Nustatyta, kad bendra rekonstrukcijos kokybė priklauso nuo kai kurių pagrindinių SEM įvesties vaizdų savybių. Vienas iš svarbiausių SEM vaizdo kokybės veiksnių yra santykinis ryškumas.

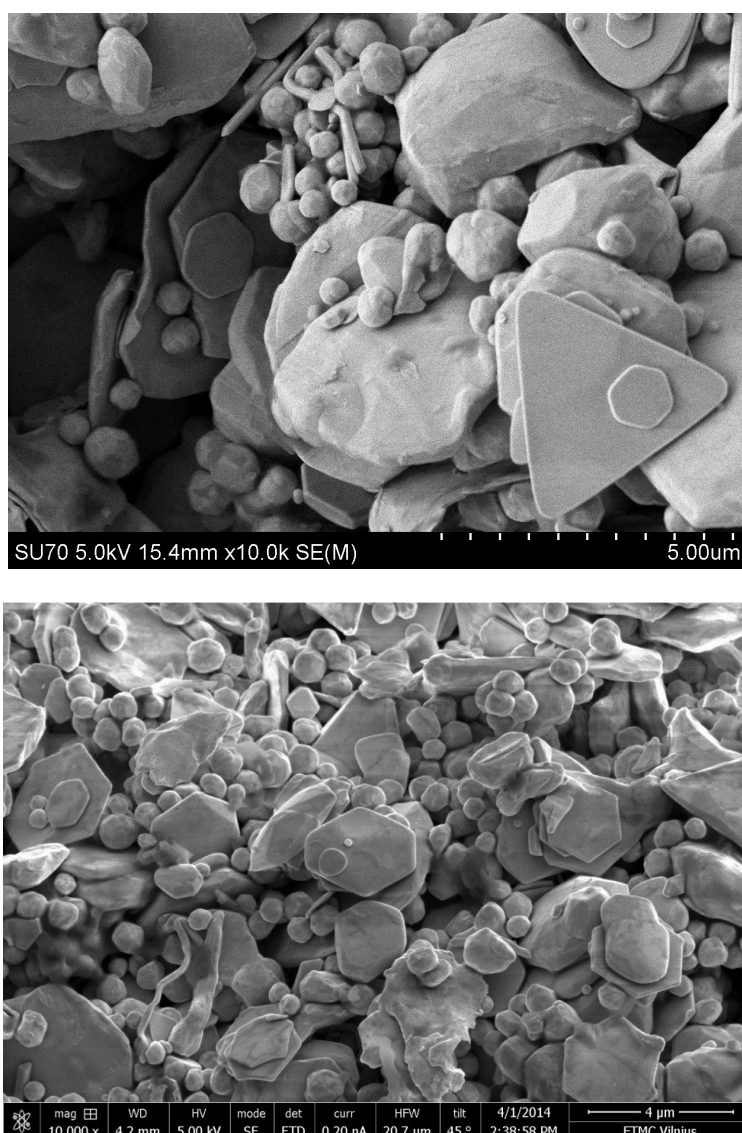
3. REZULTATAI IR JŲ APITARIMAS

3.1. 3D duomenų iš SEM nuotraukų ekstrapoliacija

Šios darbo dalies tikslas buvo ekstrapoliuoti, išmatuoti ir interpretuoti 3D SEM vaizdus, gautus iš skirtingais kampais fiksuotų įprastinių SEM nuotraukų. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos duomenų apdorojimo metodui sukurti buvo naudotas standartinis Au nanodalelių pavyzdys.

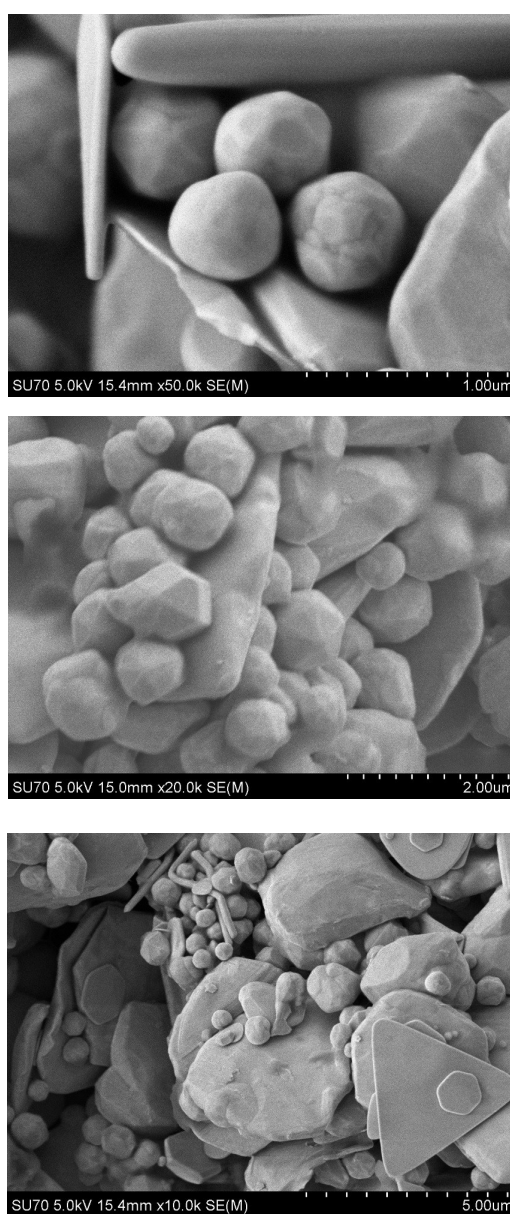
3.2 Stereofotografija ir erdvinė modeliųjų medžiagų paviršiaus rekonstrukcija

1 paveiksle yra pateiktos standartinio Au pavyzdžio SEM nuotraukos, gautos skirtingais elektroniniais mikroskopais.



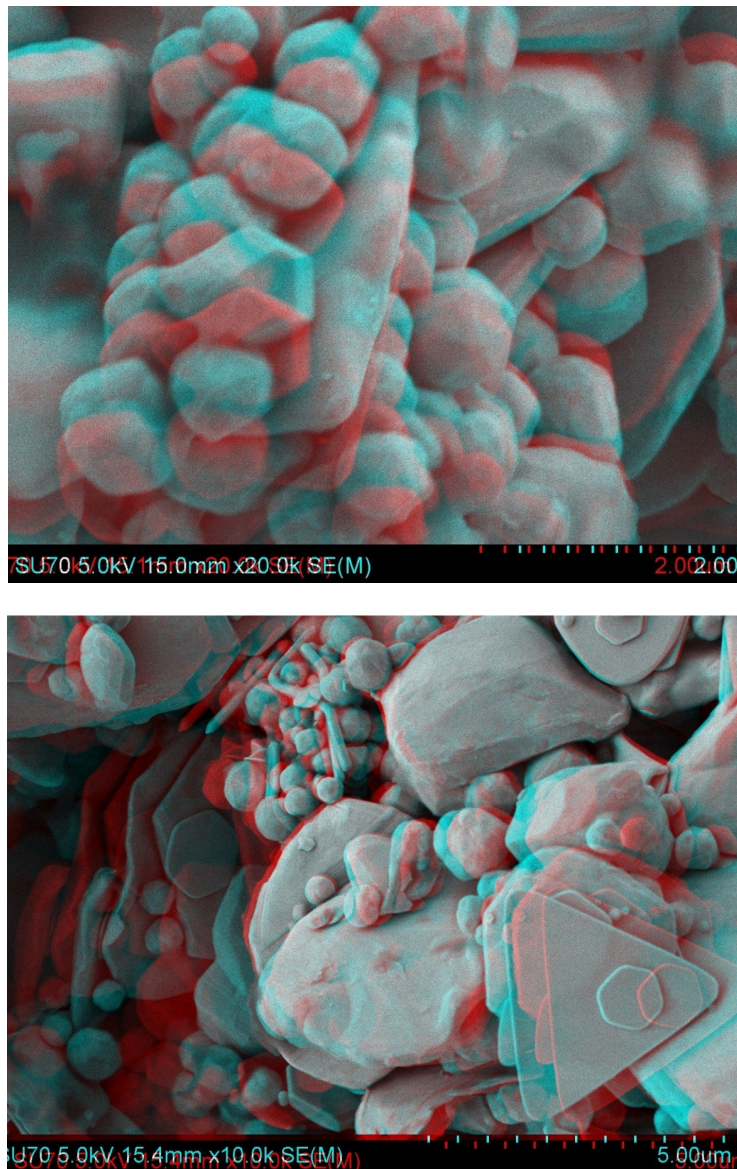
1 pav. Au pavyzdžio SEM nuotraukos, gautos skirtingais elektroniniais mikroskopais.

SEM nuotraukos parodo, kad Au yra sudarytas iš skirtingos formos ir dydžio (0,2-3 μm) kristalitų. Tačiau žiūrint į skirtingais mikroskopais gautas nuotraukas, galima teigti, jog to paties pavyzdžio morfologija gali būti paaiškinta skirtingai. Vienoje nuotraukoje matyti, kad auksas sudarytas iš netvarkingos formos dalelių, o kitoje – kad didesnė dalelių dalis yra plokštuminiai (trikampio ar šešiakampio formos) kristalitai. Taip pat stebimos mažesnės skirtingo dydžio (400-500 nm) sferinės dalelės. Be to, to paties pavyzdžio paviršiaus mikrostruktūra kartais gali būti skirtingai interpretuojama, kai SEM nuotraukos yra gautos tuo pačiu mikroskopu, bet esant skirtingiems didinimams. Tą matome ir Au atveju (2 pav.).



2 pav. Au pavyzdžio SEM nuotraukos, gautos tuo pačiu elektroniniu mikroskopu, esant skirtingiems didinimams.

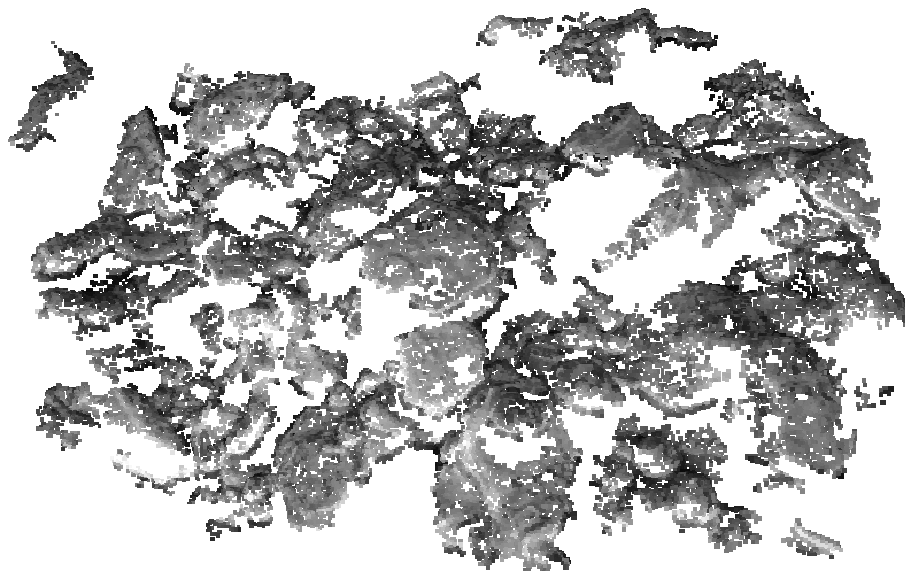
To paties Au pavyzdžio SEM stereoskopinės nuotraukos yra pateiktos 3 paveiksle.



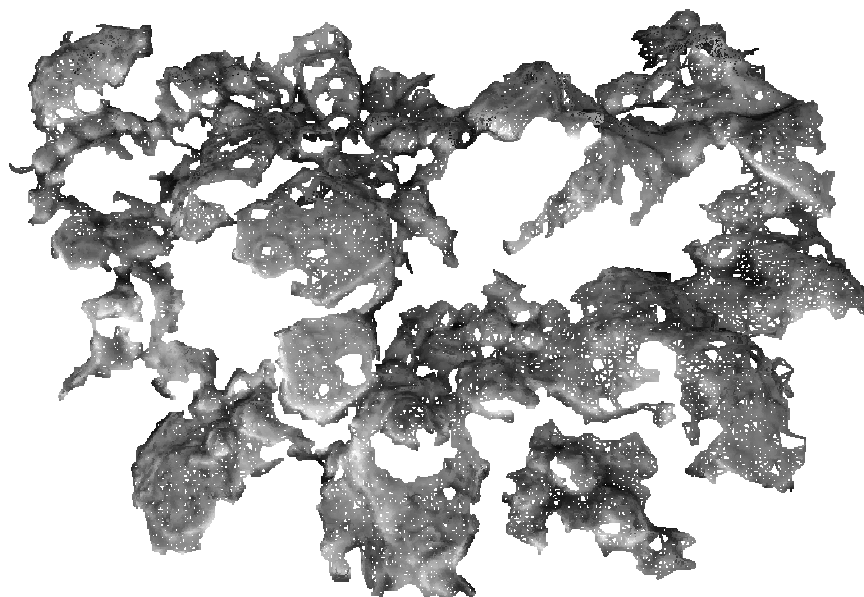
3 pav. Au pavyzdžio SEM stereoskopinė nuotrauka.

Paprastai stereoskopinei analizei yra būtini LC-3D akiniai. Stereoskopiniai vaizdai patvirtina, kad Au dalelės sudarytos iš plokštuminių kristalitų, kurių paviršiuje yra išsidėsčiusios gerokai mažesnės sferinės dalelės. Akivaizdu, kad paviršius yra heterogeniškas ir šiurkštus. Šie paviršiaus požymiai gali būti įvertinti tik rekonstruojant erdvinius 3D vaizdus, naudojant VisualSFM programinę įrangą. Šiuo atveju vaizdai analizuojami suderinant vaizdų taškus, keičiant kiekvieną kartą fotokameros kampą. Rekonstrukcija vyksta per tarpines stadijas. Struktūrinės rekonstrukcijos metu yra gaunamas skaitmeninis taškų debesis. Po to, gauti taškai yra sujungiami į tinklą, ir vėliau

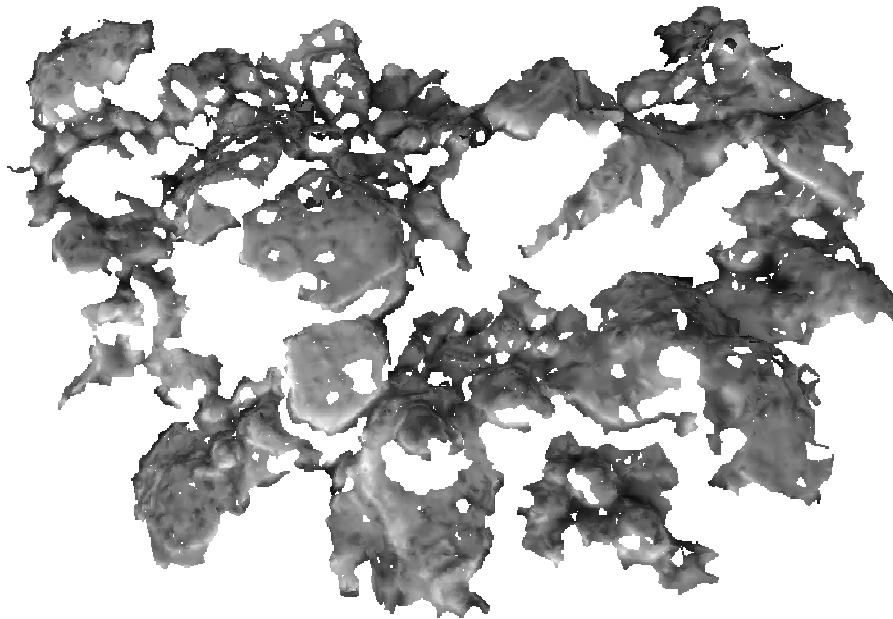
interpretuojant tinklo taškų metaduomenis gaunamas paviršiaus vaizdas. Tokios erdvinio vaizdo rekonstrukcijos produktai, gauti iš 12 SEM nuotraukų, yra pavaizduoti 4-6 paveiksluose.



4 pav. Au pavyzdžio 3D SEM erdvinės rekonstrukcijos taškų debesies nuotrauka.



5 pav. Au pavyzdžio 3D SEM erdvinės rekonstrukcijos taškų sujungimo į tinklą nuotrauka.

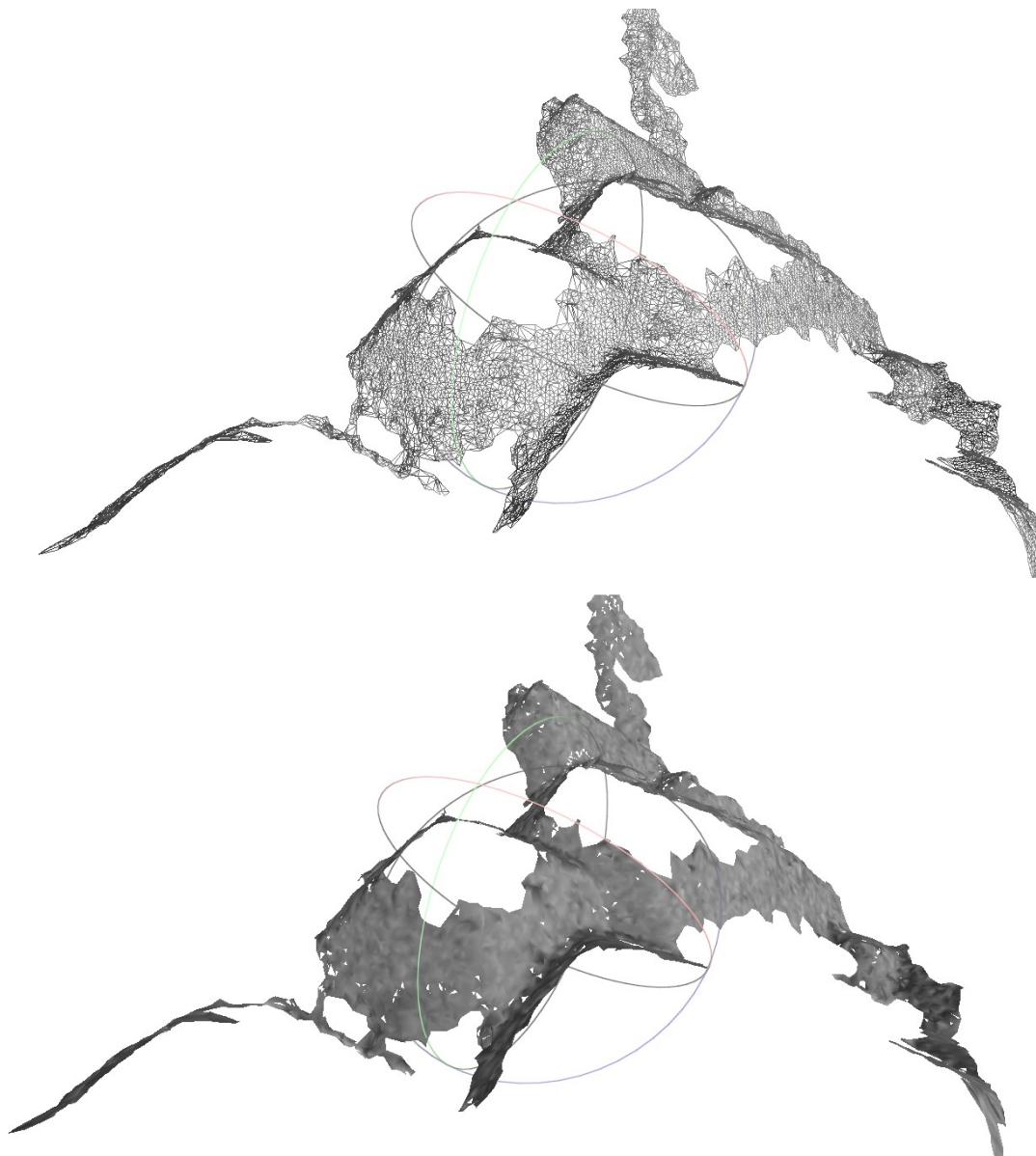


6 pav. Au pavyzdžio 3D SEM erdvinės rekonstrukcijos paviršiaus nuotrauka.

Iš 6 paveiksle pateiktos nuotraukos akivaizdžiai matyti tanki aukso paviršiaus mikrostruktūra, sudaryta iš kampinių dalelių. SEM nuotraukos 3D erdvinės rekonstrukcijos kokybė priklauso nuo įvairių faktorių. Geriausi rezultatai buvo gauti, kai mėginys buvo fotografuojamas nuo 10 iki 15 pusiau-atsitiktinėmis peržiūromis, atliekamomis maždaug 2,5 laipsnių žingsniu. Tikras dalelių dydis ir forma gali būti labai tiksliai nustatyti naudojant 3D ekraną ir animaciją.

3.3 Trimatės erdvinės rekonstrukcijos metodo verifikavimas

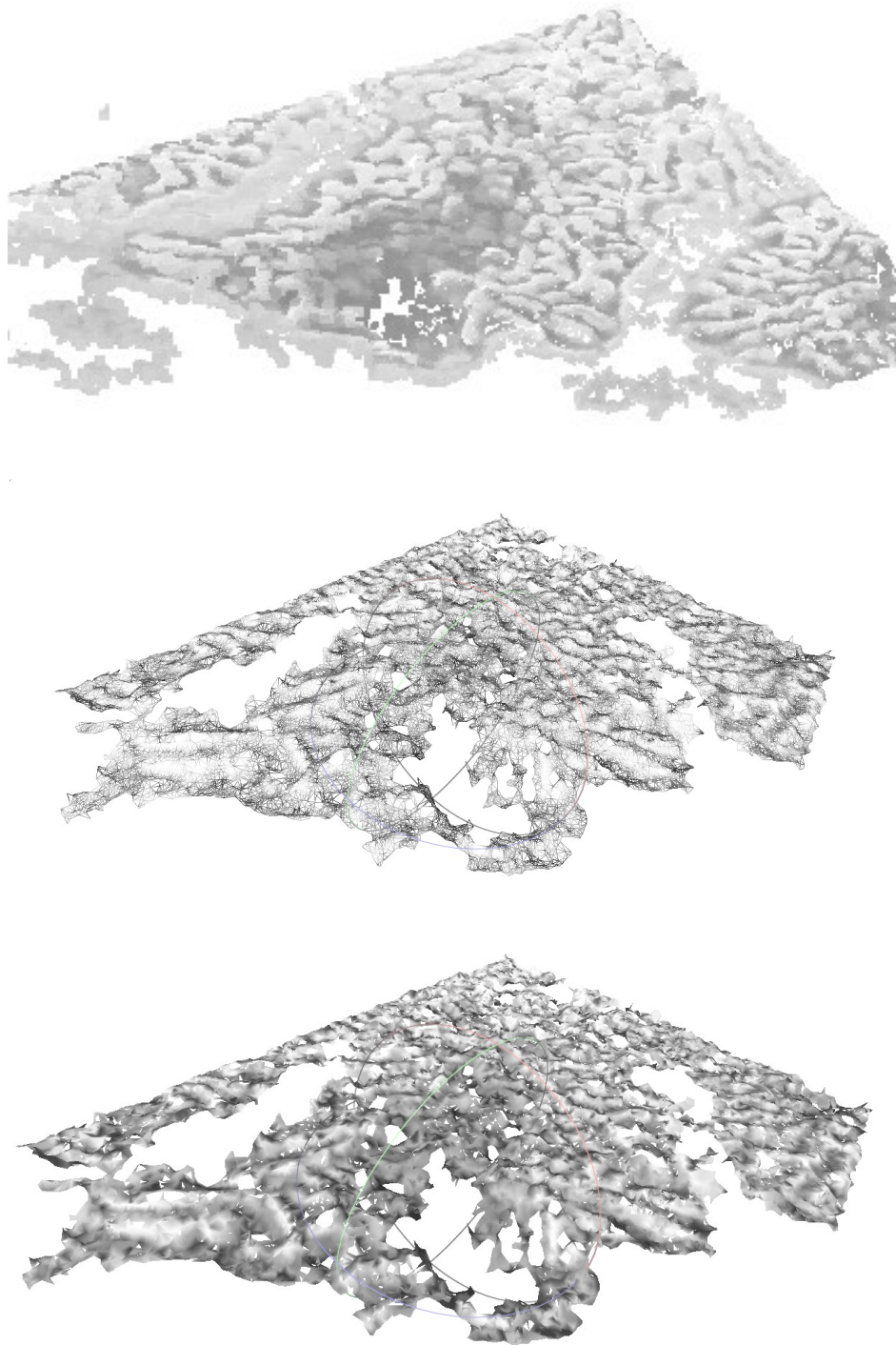
Sukurto 3D SEM rekonstrukcijos metodo patvirtinimui (verifikacijai) buvo tirti aliuminio-volframo dendritai ir p-tipo tekstūruoti monokristaliniai Si (100) ploni sluoksniai, kurių storis buvo 200 μm . SEM tyrimai parodė, kad Si (100) ploni sluoksniai sudaryti iš vienodo dydžio silicio oktaedrų. Erdvinės rekonstrukcijos nuotraukos pateiktos 7 paveiksle. Rekonstrukcijos metu buvo gauti iškreipti, bet pakankamai tikslūs taškų debesys. Iš 3D SEM nuotraukų matyti, kad taisyklingi kvadratiniai Si kristalitai sudaro tam tikrus aglomeratus, o taškai, sujungti į tinklą, perteikia visą Si plonų sluoksnių paviršių.



7 pav. Si 3D SEM erdvinės rekonstrukcijos tinkle (viršuje) ir paviršiaus (apačioje) nuotraukos.

Ppaildomai, 3D SEM nuotraukos parodo kristalitų augimo trūkumą ir pilnai neišsivysčiusią mikrostruktūrą. Tai tikriausiai atsirado dėl aukštoje kaitinimo temperatūroje galimo dalinio išsilydymo ar pavyzdžio terminio nestabilumo.

Šiame darbe taip pat buvo sėkmingai rekonstruotos ir dendritų 3D SEM nuotraukos (8 pav.). Dendritai sudaryti iš jiems būdingos klasterinės matricos. Tiesa, gautas taškų debesis yra gana plokščias, kas susiję su per mažu kampo keitimu pradinio fotografavimo metu. Akivaizdu, kad 3D vaizdai leidžia tiksliai nustatyti ne tik dalelių dydį bei formą, bet leidžia įvertinti kristalitų ribas bei jų sąlyčio paviršių.

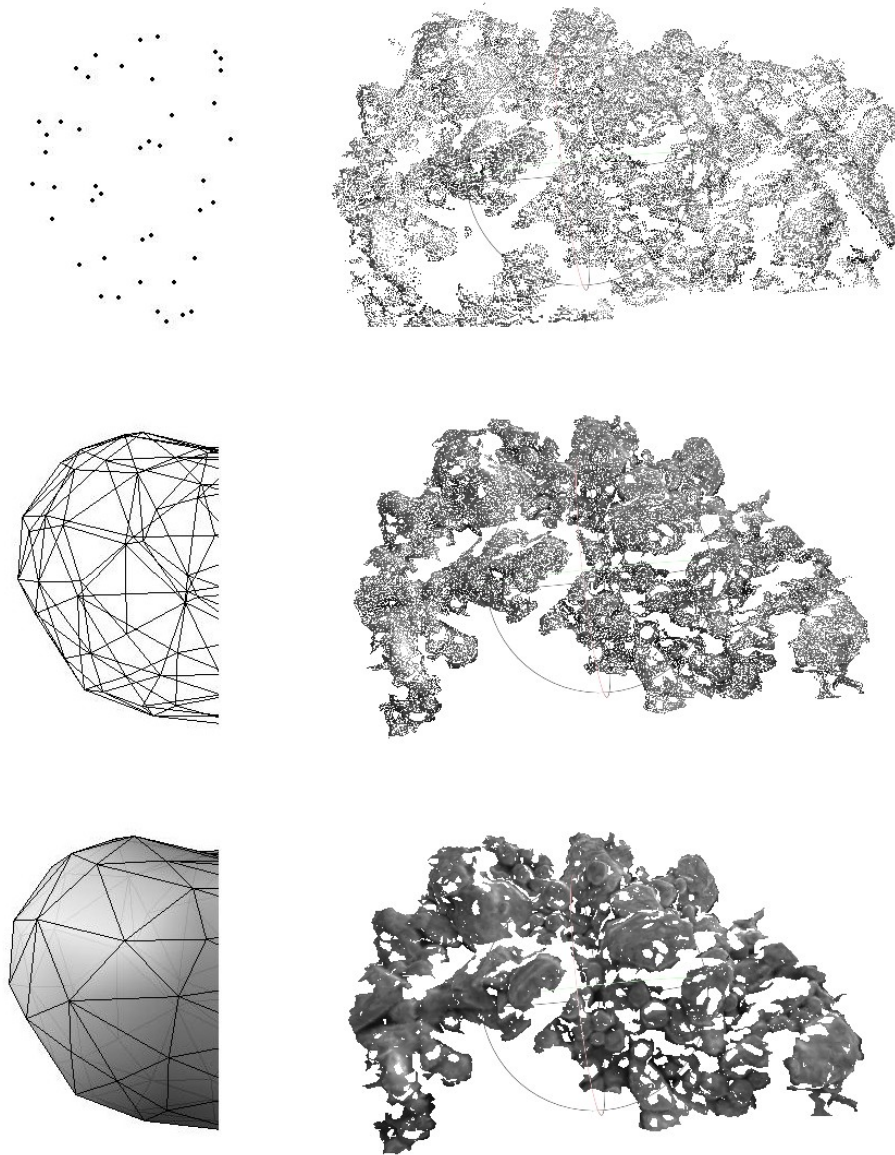


8 pav. Dendritų 3D SEM erdvinės rekonstrukcijos nuotraukos: taškų debesis (viršuje), tinklas (viduryje) ir paviršius (apačioje).

3.4 Skaitmeninių erdvių duomenų formato aprašymas

Erdvinės rekonstrukcijos struktūros nustatymo iš mėginio judesio eksperimentuose panaudojama VisualSFM programinė įranga ir bibliotekos. Procese reikia naudoti keletą peržiūros sričių, kiekvieną kartą laisvai keičiant kameros kampą. Programinės įrangos

biblioteka toliau tankina rekonstrukcijos procesą. Taip gaunami 3D vaizdai, artimi pavaizduotiems 9 paveiksle.



9 pav. 3D SEM erdvinės rekonstrukcijos žingsniai: (a) dešinėje: nuo taškų debesies (viršuje), iki tinklo (viduryje) ir paviršiaus (apačioje) ir (b) kairėje: žingsnių schematinis paaiškinimas.

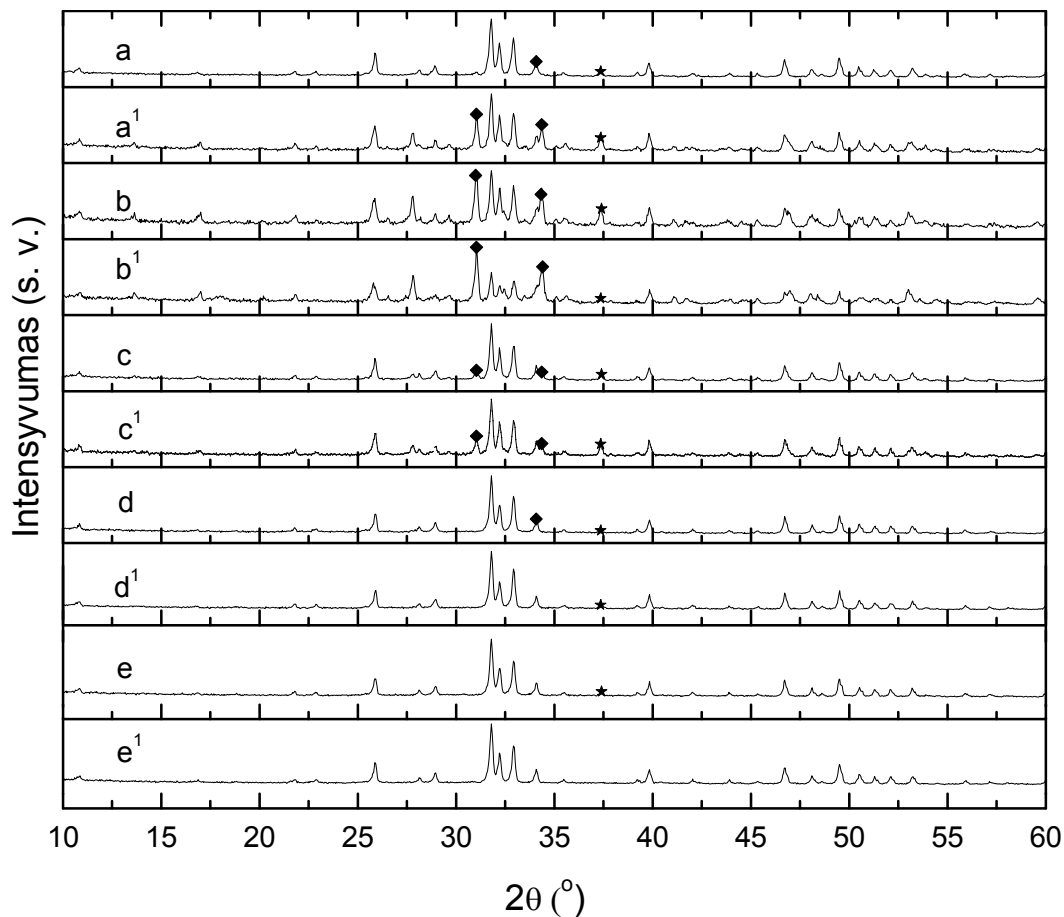
VisualSFM programinė įranga leidžia pridėti neribotą peržiūros sričių skaičių. Reikia pažymėti, kad taškų debesies gavimas, sujungimo į tinklą ir paviršių kokybė labai priklauso nuo naudojamo skenuojančio elektroninio mikroskopo. Bendru atveju, paviršiaus 3D erdvinė rekonstrukcija leidžia reikšmingai pagerinti SEM morfologinių rezultatų interpretavimo kokybę.

3.5 Kalcio hidroksiapatito sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas

Šios darbo dalies tikslas buvo susintetinti kalcio hidroksiapatitą modifikuotais zolių-gelių metodo variantais sintezės procese naudojant skirtingus kompleksadarius ir ištirti rezultatų atsikartojamumą. Susintetinti kalcio hidroksiapatitą zolių-gelių metodu kaip kompleksadariai buvo panaudoti EDTA, DCTA, vyno rūgštis, etilenglikolis ir glicerolis. Šių junginių kiekiai atitiko kalcio kiekį tirpale (0,03 mol), taip pat buvo atliktos sintezės ir su dvigubai didesniu kiekiu (0,06 mol).

3.6 Kontroliuojamos morfologijos $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ sintezė zolių-gelių metodu

10 paveiksle yra pateiktos CHAp Rentgeno spindulių difraktogramos, mėginiai sintetinti zolių-gelių metodu naudojant skirtingus kompleksonus ir jų kiekius.



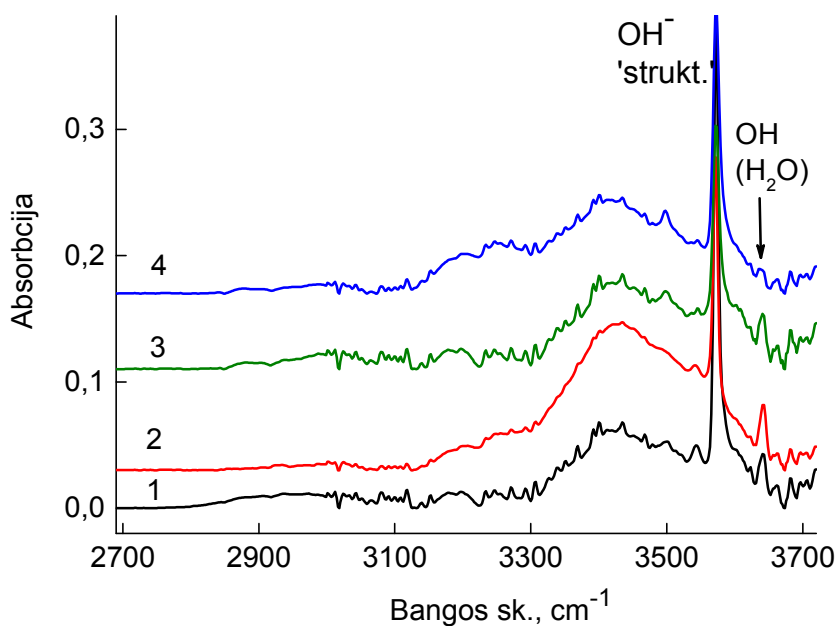
10 pav. CHAp, sintetintų iš įvairių Ca-P-O gelių, rentgeno spindulių difraktogramos: DCTA (a), EDTA (b), TA (c), EG (d) ir GL (e). Kompleksinio reagento ir Ca molinis santykis buvo 2 (nepažymėta) arba 1 (pažymėta). Priemaišinės fazės: $Ca_3(PO_4)_2$ (*) and CaO (◆).

10 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad nėra reikšmingo skirtumo tarp mėginių, sintetintų su viengubu ir dvigubu EDTA kiekiu. Dauguma atspindžio linijų yra charakteringosios CHAp fazės smailės, tačiau akivaizdžiai pastebimas skirtingas

pagrindinės fazės ir priemaišų smailių intensyvumas. Kai EDTA kiekis atitiko kalcio kiekį tirpale, CHAp smailės mažiau intensyvios, o kalcio oksido smailės yra daug intensyvesnės nei trikalcio fosfato. Kai EDTA kiekis buvo dvigubai didesnis nei kalcio kiekis tirpale, CHAp smailės, esančios ties 32-34 2θ reikšmėmis, labai intensyvios, o kalcio oksido ir trikalcio fosfato smailės tarpusavyje yra panašaus intensyvumo. Gauti XRD duomenys leidžia daryti išvadą, kad sintetinant CHAp su viengubu EDTA kiekiu, susidaro didesnis priemaišinių junginių kiekis. Lyginant difraktogramas tarpusavyje galima teigti, kad EDTA ir DCTA kompleksus sudarantys reagentai beveik vienodai veikia CHAp fazinį grynumą. Visų keturių mėginių difraktogramose matomos trys pagrindinės intensyvios smailės ties $2\theta \cong 31-33^\circ$, kas atitinka literatūros duomenis. Taigi, susintetinto su DCTA CHAp fazinis grynumas mažai tesiskiriasi nuo CHAp, susintetinto su EDTA.

Trečia chelatuojanti medžiaga yra bidentatinis ligandas – vyno rūgštis (TA). Iš 10 paveikslų matyti kad atlikus zolių-gelių sintezę su TA, pavyko gauti dar švaresnius CHAp mėginius, kurie, kaip ir ankstesniais atvejais, susidarė grynesni naudojant dvigubą chelatuojančios medžiagos kiekį. Iš CHAp, susintetinto su etilenglikoliu (EG), difraktogramų matyti, kad susidarė dar grynesni CHAp pavyzdžiai. Skirtingai nei prieš tai tirtuose mėginiuose, sintetinant CHAp su skirtingais etilenglikolio kiekiais, gautų junginių fazinis grynumas yra beveik vienodas, t. y. nepriklauso nuo naudotos etilenglikolio koncentracijos. Tai reiškia, kad padidinta etilenglikolio koncentracija tirpale neturi įtakos gaunamo mėginio grynumui. Akivaizdu, kad sintetinant CHAp, kai buvo naudojamas glicerolis (GL), gauti mėginiai savo faziniu grynumu buvo panašūs į mėginius, gautus naudojant etilenglikolį.

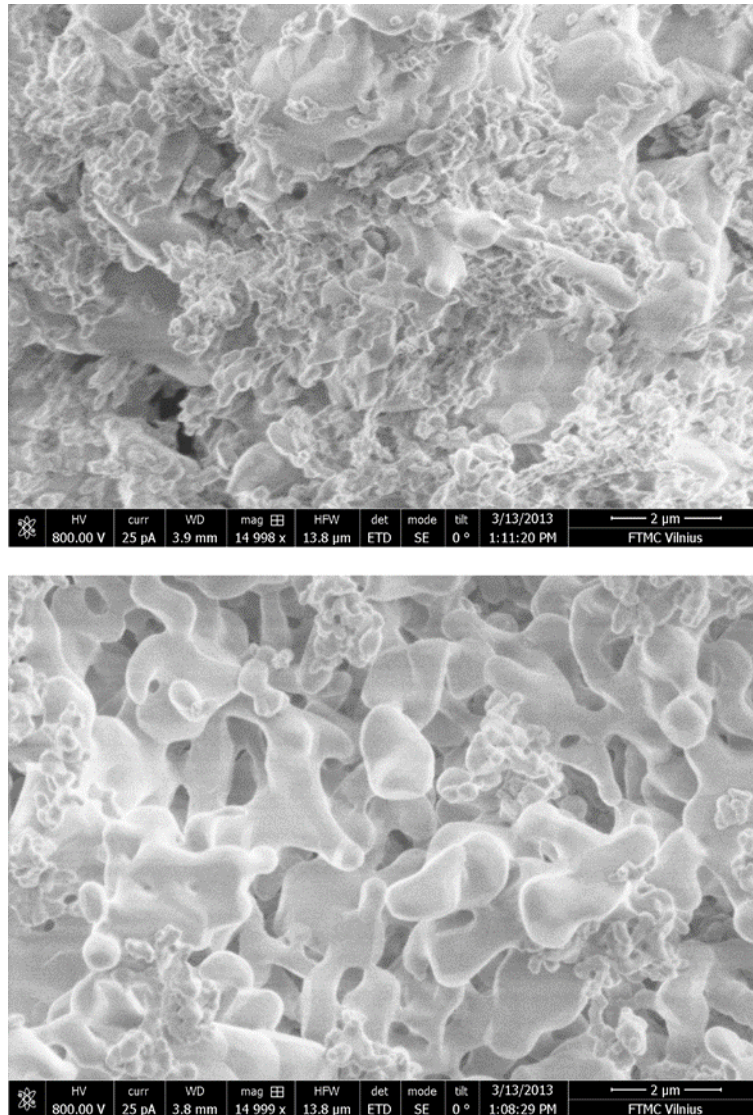
Tiriant CHAp infraraudonąja spektroskopija įvertintas PO_4^- ir OH^- , CO_3^{2-} grupių buvimas, ar mėginiai nėra pritraukę drėgmės, o taip pat leido įvertinti galimą organinių liekanų buvimą mėginiuose. Keturi pavyzdžiai buvo detaliau tirti norint įvertinti struktūrinio ir iš adsorbuoto vandens hidrokso buvimą CHAp pavyzdžiuose (11 pav.).



11 pav. CHAp, susintetinto su skirtingais ligandais (1 – GL, 2 – EG, 3- TA ir 4 - EDTA), O–H virpesių srities FTIR spektrai.

Kaip matyti, pavyzdžiuose dominuoja struktūrinio OH virpesių smailės, t. y. struktūrinio hidroksido kiekis yra daug didesnis nei esančio adsorbuotame vandenyje.

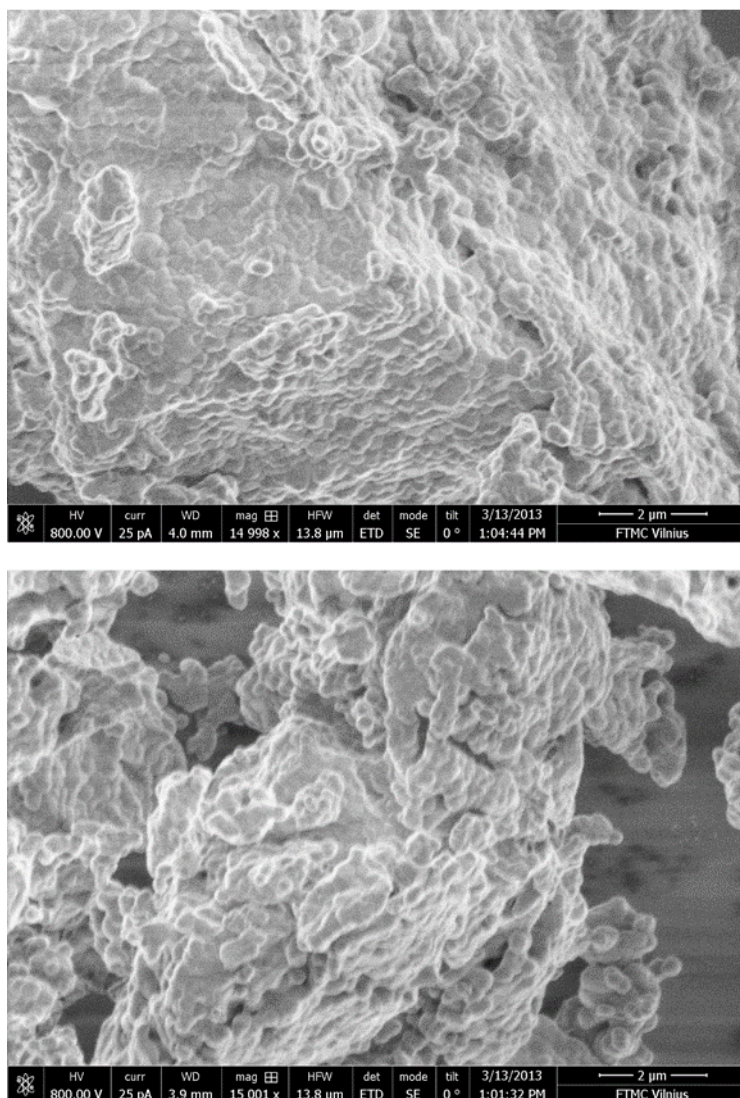
Nors DCTA, kaip ir EDTA yra heksadentatinis ligandas, iš SEM vaizdų pastebėta, kad susintetintų CHAp pavyzdžių morfologija yra skirtinga. Susidarę pailgi 0.5-2.0 μm dydžio kristalitai yra linkę aglomeruotis. CHAp pavyzdžių, sintetintų zolių-gelių procese naudojant kompleksus sudarantį reagentą EDTA bei jo skirtingus kiekius, SEM nuotraukos parodė, kad gauti mėginiai nepasižymi tvarkinga struktūra – nesimato tvarkingų aiškios formos kristalų, o kristalitai yra didesni (1-3 μm) ir taip pat suokę į gan didelius aglomeratus su dideliu paviršiaus plotu. Ant aglomeratų paviršiaus matosi smulkesni pavieniai netvarkingi kristalai. Be to, CHAp pavyzdžių paviršiaus morfologija nepriklauso nuo sintezėje naudoto EDTA kiekio. CHAp pavyzdžių, sintetintų zolių-gelių procese naudojant kompleksus sudarantį reagentą TA bei jo skirtingus kiekius, SEM nuotraukos yra pateiktos 12 paveiksle. Akivaizdu, kad sintetinant CHAp, kai buvo naudojama vyno rūgštis, susidarė visiškai skirtingos morfologijos mėginiai. Naudojant viengubą TA kiekį gautas mėginys buvo porėto paviršiaus su pavieniais kristalais, o kartais tarpusavyje suaugusiais. Dalelių plotis svyravo intervale 0.2-0.5 μm , o ilgis - 1.0-1.5 μm . CHAp mėginys, kuriam sintetinti buvo panaudotas dvigubas TA kiekis, buvo sudarytas iš plokštuminių ir didesnių kristalitų ir atitinkamai buvo mažiau porėtas.



12 pav. CHAp pavyzdžių SEM nuotraukos, susintetintų zolių-gelių metodu naudojant TA: kompleksono ir Ca molinis santykis 2 (viršuje) arba 1 (apačioje).

CHAp pavyzdžio, sintetinto zolių-gelių procese naudojant kompleksoną etilenglikolį, SEM nuotraukos yra pateiktos 13 paveiksle. Gautų pavyzdžių morfologija abiem atvejais yra panaši. Dalelės yra pusiau sferinės ir sutankintos, nesimato jokio porėtumo. CHAp pavyzdžių, sintetintų zolių-gelių procese naudojant kompleksus sudarantį reagentą glicerolį bei jo skirtingus kiekius, SEM nuotraukos parodė, kad susidarė beveik identiškos morfologijos pavyzdžiai, kaip ir panaudojus etilenglikolį. Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad kompleksuojančių medžiagų bei jų kiekio įtaka susidarantiems CHAp pavyzdžiams yra ganėtinai akivaizdi. Rentgeno spindulių difraktogramos parodė, kad grynesni junginiai yra gaunami naudojant dvigubą kompleksuojančios medžiagos kiekį, o gryniausi CHAp pavyzdžiai susidarė zolių-gelių

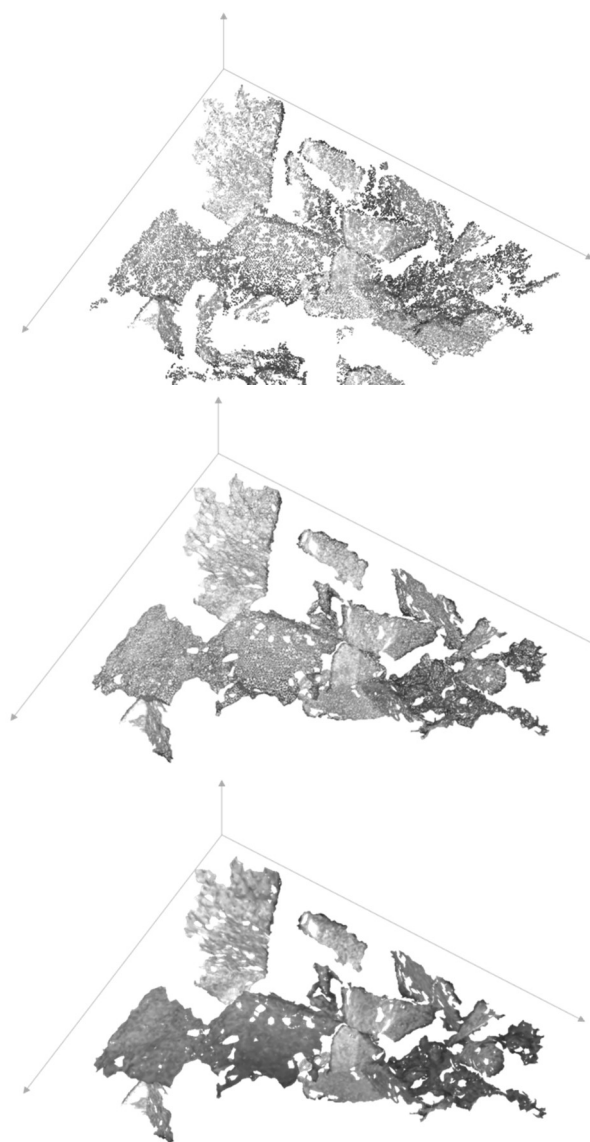
procesė naudojant glicerolį. Kompleksuojančių medžiagų įtaka kristalinių morfologijai yra neaiški, nes naudojant skirtingus kompleksus sudarančių medžiagų kiekius, buvo gautos skirtingos morfologijos pavyzdžiai.



13 pav. CHAp pavyzdžių SEM nuotraukos, susintetintų zolių-gelių metodu naudojant EG: kompleksono ir Ca molinis santykis 2 (viršuje) ir 1 (apačioje).

Tačiau gauti SEM vaizdai vistiek neleidžia pilnai apibūdinti susintetintų medžiagų paviršiaus ypatumus, atskleisti svarbius morfologinius skirtumus. Akivaizdu, kad SEM nuotraukose stebimi vaizdai yra gana sudėtingi ir gali būti aiškinami nevienareikšmiškai. Todėl gauti SEM rezultatai buvo naudojami erdvinei 3D paviršiaus rekonstrukcijai. Kai kurie CHAp pavyzdžiai buvo tiriami ir kieto kūno BMR spektroskopija.

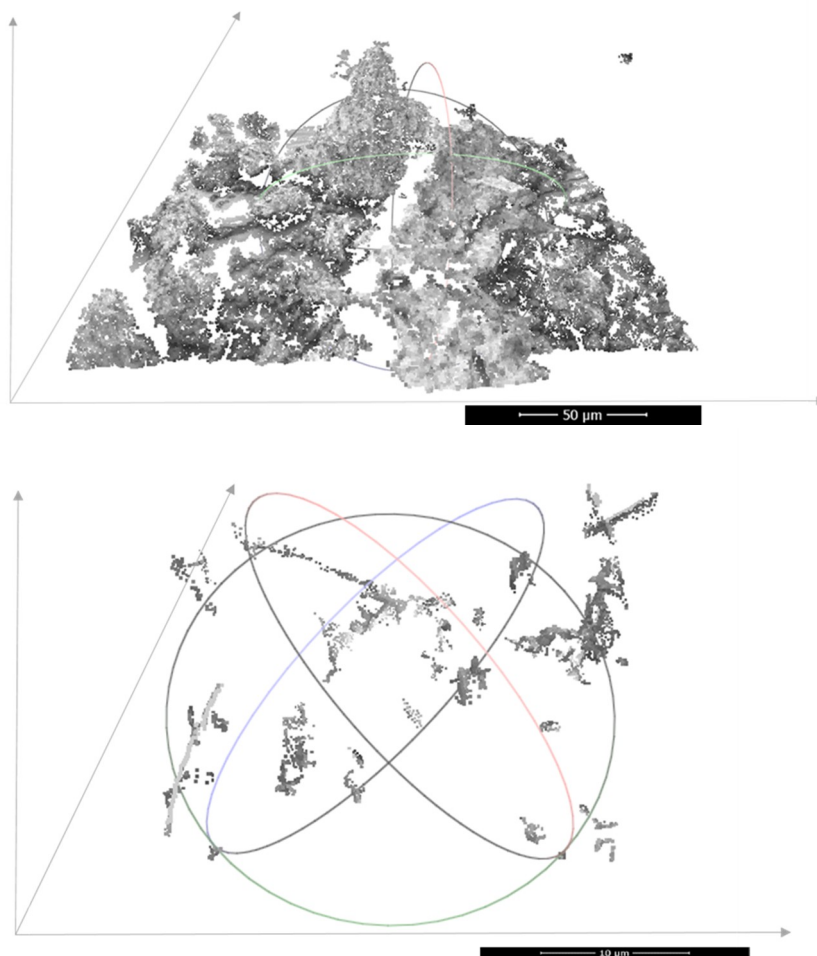
CHAp pavyzdžio, sintetinto zolių-gelių procese naudojant kompleksus sudarančią reagentą TA, erdvinio vaizdo SEM rekonstrukcijos nuotraukos yra pateiktos 14 paveiksle.



14 pav. CHAp, susintetinto zolių-gelių metodu naudojant TA ($TA:Ca = 1$), 3D SEM erdvinės rekonstrukcijos nuotraukos: taškų debesis (viršuje), tinklas (viduryje) ir paviršius (apačioje).

3D SEM erdvinės rekonstrukcijos nuotraukos leidžia teigti, kad CHAp mėginio mikrostruktūra yra tanki, sudaryta iš plokštuminių dalelių. Šie vaizdai aiškiai įrodo, kad pailgos dalelės formuoja netaisyklingos formos aglomeratus (10-30 μm). Šie agregatai padengti mažesnėmis dalelėmis, kurioms būdinga akyto mikrostruktūra. Gana panaši mikrostruktūra stebima, kai CHAp mėginys buvo susintetintas su dvigubai didesniu vyno rūgšties kiekiu. Tačiau CHAp mėginio, susintetinto su EG, mikrostruktūra rekonstruotame 3D erdviniame vaizde jau buvo visiškai kitokia (15 pav.). Ypatingas požymis – siauras dalelių dydžio pasiskirstymo intervalas. CHAp pavyzdžio, susintetinto

su GL, erdvinę 3D paviršiaus rekonstrukciją atlikti buvo sudėtinga, kadangi trūko ryškumo SEM nuotraukose (15 pav.).



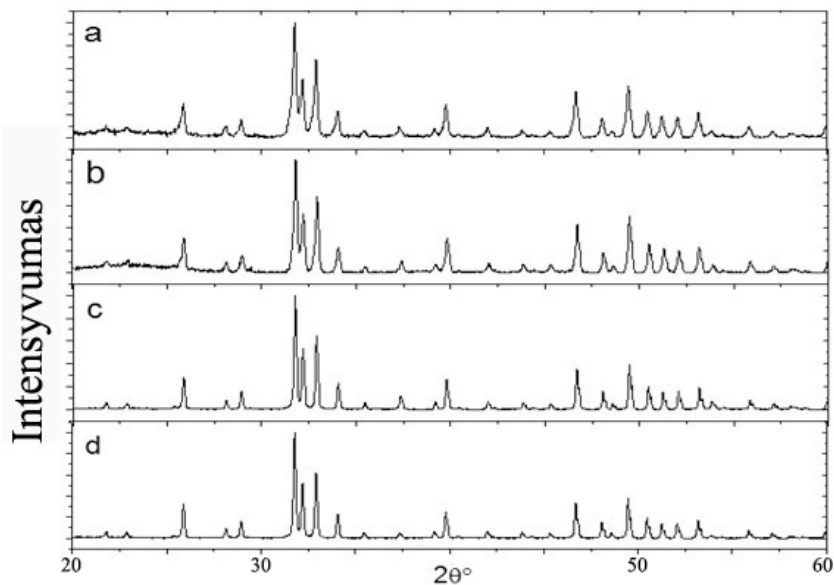
15 pav. CHAp, susintetintų zolių-gelių metodu naudojant EG (EG:Ca = 1; viršuje) ir naudojant GL (GL:Ca = 2; apačioje), 3D SEM erdvinės rekonstrukcijos nuotraukos.

Kelių vaizdų atitikimą aptikti gal būt buvo sudėtinga dėl to, kad šio pavyzdžio dalelės buvo pačios mažiausios, sferinės vienodos formos, kurioms charakteringas monolitinis paviršius.

Pasirinkti CHAp pavyzdžiai taip pat buvo analizuojami BMR spektroskopija. ^1H BMR spektroskopijos rezultatai patvirtino FTIR duomenis, t. y. hidroksiapatituose vyrauja struktūrinės OH grupės. Be to, CHAp, susintetinto zolių-gelių metodu naudojant glicerolį, ^{31}P BMR spektroskopijos rezultatai (^{31}P cheminio signalo poslinkis) išsiskyrė iš visų kitų. Gauti duomenys leido teigti, kad šiame kalcio hidroksiapatite yra ganėtinai didelis kiekis amorfinio kalcio fosfato, kurio nebuvo galima aptikti rentgeno spindulių difraktogramose.

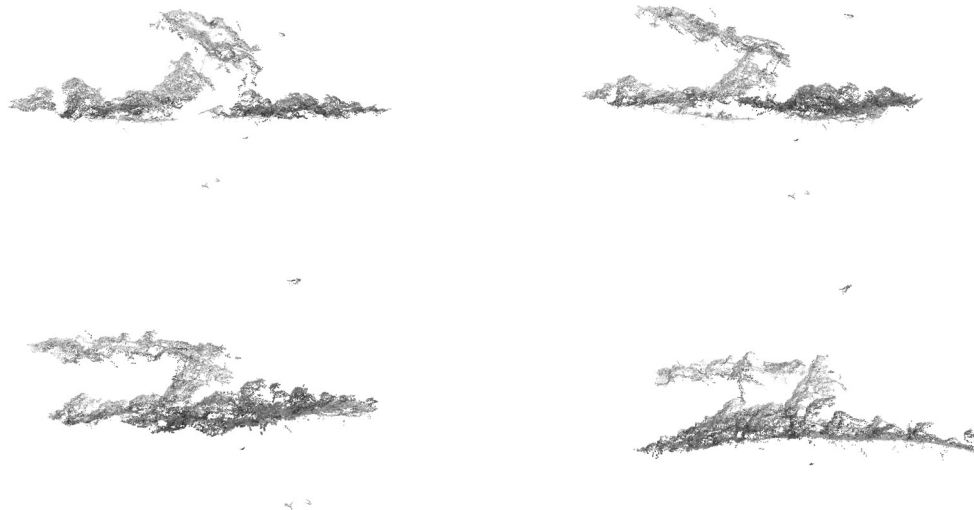
3.7 Atsikartojamumo tyrimas

Atsikartojamumo tyrimams CHAp pavyzdžiai buvo sintetinami zolių-gelių procese naudojant EG įvairiu metų laiku – pavasarį, vasarą, rudenį ir žiemą. XRD rezultatai yra pateikti 16 paveiksle.



16 pav. CHAp pavyzdžių, sintetintų iš glikoliatinių Ca-P-O gelių 1000 °C temperatūroje skirtingais metų laikais, rentgeno spindulių difraktogramos: pavasarį (a), vasarą (b), rudenį (c) ir žiemą (d).

XRD analizės rezultatai patvirtina, kad CHAp pavyzdžiai visais atvejais yra vienfaziai. Tai liudija apie pasiūlytos zolių-gelių sintezės vandeniniuose tirpaluose metodikos puikų atsikartojamumą. Tą patvirtina ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos 3D erdvinės rekonstrukcijos rezultatai, leidžiantys daryti išvadą, kad visų CHAp pavyzdžių, susintetintų skirtingais metų laikais, mikrostruktūra yra beveik identiška (17 pav.).



17 pav. CHAp, susintetintų įvairiais metų laikais, 3D SEM erdvinės rekonstrukcijos nuotraukos.

3.8 3D rekonstrukcijos technikos taikymo programos modelio vystymas

Pasirinkto rekonstrukcijos algoritmo praktinis taikymas gali būti pasiektas įvairiais būdais, naudojant įvairias priemones ir bibliotekas. Šiame darbe yra parengta interneto paslaugų prieigos sistema, kuri leidžia mokslininkams įkelti SEM vaizdus į interneto paslaugų sistemą, kuri tada vaizdų rinkinį įdeda į vaizdo rekonstrukcijos eilę ir pateikia 3D rezultatus, kuriuos galima analizuoti ir atsisiųsti. Todėl vartotojui nereikia nieko diegti į savo kompiuterį darbo vietoje, išskyrus programinę įrangą, reikalingą peržiūrėti galutinius rezultatus.

3.9 Kompiuterinės platformos pasirinkimas

Praktiškumo požiūriu, pats paprasčiausias būdas diegti pagrindinį funkcijų rinkinį, reikalingą SEM vaizdo 3D rekonstrukcijai, yra įrankių rinkinys Windows platformoje instaliavimas. Įrankiai leidžia taikyti VisualSFM programinę įrangą, kuri siejama su MCBA biblioteka ir taip pat PMVS / CMVS įrankiu, naudojama tankiems objektams rekonstruoti. MeshLab taikymas, kuris reikalingas galutiniams rezultatams stebėti, yra sukurtas irgi Windows platformai. "Mac OS X" ir "Linux" operacinės sistemos taip pat gali būti naudojamos VisualSFM įdiegti. Šaltinio kodas yra prieinamas MBA ir SIFT bibliotekose, kurios yra prieinamos atsisiųsti ir licenzijuotos pagal "GNU Public License (C. Wu tinklalapyje <http://ccwu.me/code.html>). MeshLab gali būti naudojama iš išėities

kodo arba pakeista kitų alternatyvių programinių įrangų paketais, galinčių peržiūrėti ir/ar redaguoti sluoksnių PLY/NVM formatus. Priklausomai nuo vartotojo pasirinkimo, VisualSFM gali būti paleista interaktyviuoju režimu, leidžiančiu įvesti parametrus rekonstrukcijos metu, arba, jei parametrai yra tobulinami, atlikti rekonstrukciją programatiškai.

3.10 Įrankių diegimo metodai

"Mac OS X" platformoje yra keli VisualSFM instaliavimo variantai, įskaitant VisualSFM OS X diegimą pagal D. Monaghan ir VisualSFM OSX programų diegimą pagal I. R. Murillo (https://github.com/luckybulldozer/VisualSFM_OS_X_Installer ir atitinkamai <https://github.com/iromu/vsfm-osx>). Parsisiūsti įrankiai sudiegia naujausią programinės įrangos VisualSFM, SIFT bei MVS bibliotekų versijas. Linux operacinė sistema yra pilnai palaikoma atskirais programinės įrangos paketais, arba rinkiniu RunSFM (http://nghiaho.com/?page_id=253).

3.11 Interneto vartotojo sąsaja

Žiniatinklio vartotojo sąsaja suformuota susiejant visas reikalingas bibliotekas ir įrankius, kurių pagalba galima centralizuotai apdoroti įvesties duomenis ir išvengti sudėtingo programinės įrangos paketų diegimo naudotojo darbo vietoje. Interneto svetainė leidžia vartotojui patogiai pateikti skenavimo duomenis, ir apdoroja vaizdų rinkinį asinchroniškai, naudojant nutolusios tarnybinės stoties išteklius. Papildomas algoritmas bando atsitiktinai pasirinkti tokį įvesties vaizdų kombinatorinį rinkinį, kurio apdorojimo rezultate gali būti gauta daugiausiai rekonstruoto paviršiaus elementų. Nepaisant to, vienas iš būtinų reikalavimų yra naudoti kokybiškus pradinius SEM vaizdus. Programinė įranga leidžia tvarkyti ir išsaugoti pradinius duomenis, ir nereikia pakartotinai įkelti SEM nuotraukų. Visų šio tyrimo metu sukurtų programinės įrangų šaltinio kodai viešai pasiekiami atviro kodo sistemoje GitHub, licencijuoti pagal GNU Public License (<https://github.com/kareiva/sem-sfm>). Taigi, buvo sukurtas centralizuotas programinis modelis erdviniams 3D SEM vaizdams rekonstruoti. Praktiniam jo naudojimui darbe pateiktos reikalingos naudotojo rekomendacijos.

4. IŠVADOS

1. Sukurtas skenuojančios elektroninės mikroskopijos duomenų apdorojimo metodas, leidžiantis gauti kietų medžiagų paviršių 3D SEM vaizdus. Stereoskopiniai vaizdai buvo gaunami erdvinės rekonstrukcijos rezultatams interpretuoti. Erdvinė rekonstrukcija atliekama pakopomis, iš kelių dvimačių SEM vaizdų, gautų skirtingais kampais, sukuriant taškų debesis, tinklus ir atkuriant 3D paviršius. Erdvinei paviršiaus rekonstrukcijai vykdyti gali būti panaudota laisvai prieinama programinė įranga VisualSFM.

2. Erdviniams 3D SEM vaizdams rekonstruoti buvo pasirinktas standartinis Au nanodalelių pavyzdys. Aukso dalelių erdvinis paviršius rekonstruotas per tarpines stadijas iš 12 SEM nuotraukų. Geriausi rezultatai gauti, kai mėginys buvo fotografuojamas nuo 10 iki 15 pusiau-atsitiktinėmis peržiūromis, atliekamomis maždaug 2,5 laipsnių žingsniu.

3. Iš 3D erdviųjų nuotraukų nustatyta, kad aukso paviršiaus mikrostruktūra yra tanki, sudaryta iš plokštuminių dalelių. Kai kuriose paviršiaus srityse stebimas lėtesnis kristalitų augimas, todėl jis yra heterogeniškas. Nustatyta, jog SEM nuotraukos 3D erdvinės rekonstrukcijos kokybė priklauso nuo įvairių faktorių. Tikras dalelių dydis ir forma gali būti labai tiksliai nustatyti naudojant 3D ekraną ir animaciją.

4. Pasiūlyta 3D SEM rekonstrukcijos metodika verifikuota tiriant aliuminio-volframo dendritus ir p-tipo tekstūruotus monokristalinius Si (100) plonus sluoksnius, kurių storis buvo 200 μm . Buvo nustatyta, kad bendra 3D vaizdų rekonstrukcijos kokybė priklauso nuo vaizdo kontrasto, homogeniškumo, fotografavimo kampo kitimo ir galimų šešėlių susidarymo. Geriausi rezultatai vėl buvo pasiekti, kai mėginiai buvo fotografuojami nuo 10 iki 15 pusiau-atsitiktinėmis peržiūromis.

5. Išvystytas nebrangus, aplinkai draugiškas, atsikartojantis kontroliuojamos mikrostruktūros kalcio hidroksiapatito ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, CHAp) sintezės zolių-gelių metodu variantas. CHAp sintezė buvo atliekama naudojant skirtingus kompleksus sudarančius reagentus: etilendiaminotetraacto rūgštis ($\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_{16}\text{O}_8$, EDTA), 1,2-diamincikloheksanotetraacto rūgštis ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, DCTA), vyno rūgštis ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, TA), 1,2- etandiolis ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, EG) ir glicerolis ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, GL). Sintezės produkto grynumas bei morfologija priklausė nuo ligando prigimties ir jo koncentracijos. CHAp

pavyzdžiai buvo sudaryti iš pailgų dalelių aglomeratų (DCTA), agreguotų įvairios formos dalelių (EDTA), pailgų ir plokštuminių dalelių (TA), sferinės formos nanodalelių ir iš mažų dalelių sudarytų monolitų (GL), kurių dydis atitinkamai buvo 0,5-2,0 μm , 1-3 μm , 0,2-0,5 μm pločio ir 1,0-1,5 μm ilgio, 20-70 nm ir 5-10 nm.

6. Sukurtas skenuojančios elektroninės mikroskopijos 3D duomenų apdorojimo metodas pritaikytas nežinomos morfologijos CHAp pavyzdžiams, susintetintiems zolių-gelių metodu ir naudojant TA, EG ir GL procese, apibūdinti. Pasirinkti CHAp pavyzdžiai taip pat buvo analizuojami kieto kūno BMR spektroskopija, kurios rezultatai patvirtino, jog hidroksiapatituose vyrauja struktūrinės OH grupės. Be to, CHAp, susintetinto zolių-gelių procese naudojant glicerolį, ^{31}P BMR spektroskopijos rezultatai (^{31}P cheminio signalo poslinkis) išsiskyrė iš visų kitų. Gauti duomenys leido teigti, kad šiame kalcio hidroksiapatite yra priemaišinių amorfinių fazių. Erdvinės rekonstrukcijos duomenys leido padaryti išvadą apie pasiūlytos zolių-gelių sintezės vandeniniuose tirpaluose metodikos puikų atsikartojamumą.

7. Sukurtas programinį modelis, leidžiantis konstruoti 3D vaizdus iš bet kurių SEM nuotraukų. Pasirinkto rekonstrukcijos algoritmo praktinis taikymas gali būti pasiektas įvairiais būdais, naudojant įvairias priemones ir bibliotekas. Parengta interneto paslaugų prieigos sistema, kuri leidžia mokslininkams įkelti SEM vaizdus į interneto paslaugų sistemą, pateikianti 3D rezultatus, kuriuos galima analizuoti ir atsisiųsti. Programinė įranga leidžia tvarkyti ir išsaugoti pradinius duomenis, ir nereikia pakartotinai atverti SEM nuotraukas.

Autoriaus mokslinių darbų, apibendrintų daktaro disertacijoje, sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose:

1. S. Kareiva, A. Selskis, F. Ivanauskas, S. Sakirzanovas. Stereophotography and spatial surface reconstruction using scanning electron microscopy images. *Pure and Applied Chemistry*, **87** (2015) 283-292.

2. S. Kareiva, A. Selskis, F. Ivanauskas, S. Šakirzanovas, A. Kareiva. Scanning electron microscopy: Extrapolation of 3D data from SEM micrographs. *Materials Science (Medžiagotyra)*, **21** (2015) 640-646.

3. S. Kareiva, V. Klimavicius, A. Momot, J. Kausteklis, A. Prichodko, L. Dagys, F. Ivanauskas, S. Sakirzanovas, V. Balevicius, A. Kareiva. Sol-gel synthesis, phase composition, morphological and structural characterization of $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: XRD, FTIR, SEM, 3D SEM and solid-state NMR studies. *Journal of Molecular Structure*, **1119** (2016) 1-11.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:

1. S. Kareiva, A. Selskis, F. Ivanauskas and S. Sakirzanovas. Stereophotography and spatial surface reconstruction using scanning electron microscopy images. 11th Conference on Solid State Chemistry (SSC-2014), Trencianske Teplice, Slovakia, 6–11 July (2014) 14.

2. S. Kareiva, S. Sakirzanovas, A. Selskis, F. Ivanauskas and A. Kareiva. Extrapolation of 3D data from SEM micrographs: Development of 3D reconstruction technique and verification on sol-gel derived calcium hydroxyapatite samples. Scientific Workshop on Nanostructured Hybrid Materials II: Reinforced 3D structures, smart composites, self-healing. Heraklione Crete, Greece, April 22-24, (2015) SCM-2.

3. S. Kareiva, Z. Stankeviciute, A. Beganskiene, A. Selskis, F. Ivanauskas, V. Klimavicius, V. Balevicius, S. Sakirzanovas and A. Kareiva. Reproducibility of sol-gel synthesis method: Case of calcium hydroxyapatite. International Conference of Lithuanian Chemical Society „Chemistry and Chemical Technology 2015“ Vilnius, Lithuania, January 23, (2015) 95-97.

4. S. Kareiva, A. Selskis, F. Ivanauskas, S. Šakirzanovas. 3D duomenų ekstrapoliacija iš skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) nuotraukų. LMA 5-oji jaunųjų mokslininkų konferenciją „Tarpdalykiniai tyrimai fiziniuose ir technologijos moksluose“. Vilnius, Lietuva, vasario 10 d., (2015) 1-2.

Curriculum Vitae

Simonas Kareiva

2012-2016	Taikomosios chemijos katedra, Chemijos fakultetas, Vilniaus universitetas	Doktorantūros studijos
2004-2006	Matematikos ir informatikos fakultetas, Vilniaus universitetas	Įgytas magistro kvalifikacinis laipsnis
2000-2004	Matematikos ir informatikos fakultetas, Vilniaus universitetas	Įgytas bakalauro kvalifikacinis laipsnis
1991-2003	Vilniaus Užupio gimnazija	Įgytas vidurinis išsilavinimas

SUMMARY

In this study a novel scanning electron microscopy (SEM) method to obtain 3D structural information of surface of solid materials has been developed. The stereoscopy approach was used in this work for the proof-of-concept reconstruction of specimen spatial data. Combination of three or more SEM images into an anaglyph was used for recovering spatial data from the SEM pictures (structure-from-motion). This spatial reconstruction was achieved with freely available software VisualSFM for visual reconstruction. Using VisualSFM, the images were analyzed for matching points and the camera angle is guessed for each image. The gold particles were selected as standard material for the spatial 3D surface reconstruction. The 3D images of the Au particles were reconstructed from 12 SEM micrographs using spatial reconstruction via several intermediate steps. The structural reconstruction produced a digital point cloud. The Ball pivoting algorithm was used to join nearest points into triangular faces so that a mesh and next, a surface was produced. The best results were achieved when the sample was photographed by several, from 10 to 15 semi-random viewpoints, in steps of approximately 2.5 degrees. The 3D images of the Au particles reconstructed from SEM micrographs using spatial reconstruction indicated development of weaker areas and a higher degree of heterogeneity in local microstructure. The size and shape of the true particles could be precisely determined using 3D display and animation. Moreover, the degree of the edge effect, however, could be reduced to the minimum using suggested the 3D spatial reconstruction technique. Besides, 3D observation allows unexpected information to be obtained even from specimens of simple structure. The silicon wafers and dendrites were selected as model materials to verify the spatial 3D surface reconstruction. The overall quality of the results for the described reconstruction technique was found to be dependent on several factors, such as image contrast, homogeneity, angle and shadow variation. The best results were again achieved when the sample was photographed from 10 to 15 semi-random viewpoints. The potential of the proposed advanced model how to extrapolate, measure and interpret 3-dimensional sample data out of the SEM images was clearly showed and verified. Morphology and crystallinity-controlled sol-gel synthesis of calcium hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, CHAp) was performed using different complexing agents, namely 1,2-

ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), 1,2-diaminocyclohexanetetraacetic acid (DCTA), tartaric acid (TA), ethylene glycol (EG) and glycerol (GL). The amount of impurities was dependent on the concentration of complexing agent used in the sol-gel processing. The CHAp solids were composed of agglomerates of elongated particles (DCTA), aggregated of hardly identified shape particles (EDTA), elongated particles (TA), nanocrystalline particles with regular spherically-shaped structure (EG) and monolithic solids of small particles (GL) with 0.5-2.0 μm , 1-3 μm , with width of 0.2-0.5 μm and 1.0-1.5 μm in length, 20-70 nm and 5-10 nm in size, respectively. The spatial 3D data from the SEM images of CHAp samples obtained by TA, EG and GL sol-gel routes were recovered for the first time to our knowledge. The non-classical spin coupling model with the radial distribution function approach perfectly described the CP kinetics in nano-structured CHAp. Glycerol was found to be not a proper material as complexing agent. The using of glycerol led to the formation of significant heterogeneity in the sample. Reproducibility of the sol-gel processing of CHAp was studied as well. The 3D reconstruction results confirmed a high reproducibility of the proposed glycolate sol-gel processing route for nanocrystalline CHAp. The program model for the application of 3D reconstruction technique was developed. It was suggested that the practical application of selected reconstruction algorithms could be achieved using specific tools and libraries, which allows to process input data centrally and to avoid complex deployment of user workstations. The web site engine allows simple editing and storage of input data and resubmission without requirement to re-upload the SEM images.