

UNIVERZA V LJUBLJANI  
FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO  
ODDELEK ZA FIZIKO  
FIZIKA – TEHNIČNA FIZIKA IN FOTONIKA

Ana Rebeka Kamšek

**ALGORITMI ZA OBDELAVO SLIK  
ELEKTRONSKE MIKROSKOPIJE PRI  
ATOMSKI LOČLJIVOSTI**

Magistrsko delo

MENTOR: doc. dr. Simon Čopar  
SOMENTOR: prof. dr. Goran Dražić

Ljubljana, 2021



## **Zahvala**

Za pomoč pri nastanku magistrskega dela se prvi vrsti zahvaljujem obema mentorjema za vso posredovano znanje in potrpežljivost pri vodenju po tem vznemirljivem področju. Hvala tudi celotnemu kolektivu Laboratorija za elektrokatalizo Kemij-skega inštituta za prijetno in stimulativno delovno vzdušje.



# **Algoritmi za obdelavo slik elektronske mikroskopije pri atomski ločljivosti**

## **IZVLEČEK**

Vrstična presevna elektronska mikroskopija na identični lokaciji je metoda za karakterizacijo materialov, ki omogoča slikanje istih območij materiala pred in po nekem postopku. Uporaba te metode za opazovanje spreminjanja katalizatorjev za uporabo v vodikovih gorivnih celicah, ki so v obliki kovinskih nanodelcev na ogljikovi podlagi, omogoča zanesljivo ocenjevanje odnosov med njihovo strukturo in stabilnostjo, saj spremembe materiala lahko opazujemo na atomski skali. Za hitrejšo, bolj objektivno in ponovljivo analizo tovrstnih slik pri atomski ločljivosti se lahko poslužimo algoritmov za obdelavo slik. Magistrsko delo se fokusira na razvoj tovrstnih algoritmov, kjer je bilo glavno vodilo reciklirati drugje že uveljavljene koncepte ter jih prenesti v elektrokatalizo. Po uvodu v obravnavan problem sledi opis mikroskopije na identični lokaciji, simulacije slik in razvoja algoritmov za obdelavo slik. Slednje predstavlja jedro dela in obsega postopke predobdelave slik, določanje pozicij atomskih stolpcov, segmentacijo slike na strukturno različne dele in poravnavo slik na identični lokaciji pred in po nekem postopku. Algoritmi so bili razviti na realnih slikah katalizatorja z nanodelci iz zlitine platine in kobalta na ogljikovem nosilcu, testirani pa na simuliranih slikah idealiziranih modelov platinskih nanodelcev na ogljikovem nosilcu. Po pokazanem delovanju algoritmov na obeh tipih slik sledi uporaba rezultatov algoritmov na konkretnem primeru katalizatorja z nanodelci iz zlitine platine in kobalta ter komentar o prednostih in slabostih tovrstnega pristopa.

### **Ključne besede:**

algoritmi, obdelava slik, elektronska mikroskopija, mikroskopija na identični lokaciji, elektrokataliza, nanodelci



# **Algorithms for image analysis of atomically resolved electron micrographs**

## **ABSTRACT**

Identical location scanning transmission electron microscopy is a method for materials characterization which enables imaging the same regions of interest in a material before and after a certain process. Utilizing this method for observing changes of hydrogen fuel cell catalysts in the form of metallic nanoparticles on carbon support enables a reliable assessment of their structure-stability relationship as changes can be observed at the atomic scale. For a faster, more objective and reproducible analysis of such images at atomic resolution, image analysis algorithms can be used. This master's thesis focuses on the development of such algorithms, particularly on taking advantage of concepts already in use in other fields and transferring them to electrocatalysis. After an introduction into the problem, identical location microscopy, image simulation, and image analysis algorithm development are described. The latter represents the core of this work and covers various preprocessing methods, determination of atomic column positions, segmentation of images into structurally different parts, and alignment of identical location images. The algorithms were developed on experimental images of a catalyst featuring platinum-cobalt alloy nanoparticles on carbon support, and tested on simulated images of idealized models of platinum nanoparticles on carbon support. After demonstrating the algorithms' performance on both types of images, their application on an actual example of a catalyst with platinum-cobalt alloy nanoparticles is shown and a discussion of advantages and disadvantages of this approach follows thereafter.

### **Keywords:**

algorithms, image analysis, electron microscopy, identical location microscopy, electrocatalysis, nanoparticles



# Kazalo

<b>Seznam slik . . . . .</b>	<b>11</b>
<b>1 Uvod . . . . .</b>	<b>13</b>
<b>2 Motivacija . . . . .</b>	<b>15</b>
2.1 Katalizatorji in vodikova ekonomija . . . . .	15
2.2 Mikroskopija na identični lokaciji . . . . .	17
<b>3 Metode . . . . .</b>	<b>19</b>
3.1 Predhodno opravljen eksperimentalni del . . . . .	19
3.2 Simulacija slik . . . . .	21
3.3 Algoritmi za obdelavo slik . . . . .	23
<b>4 Rezultati . . . . .</b>	<b>25</b>
4.1 Predobdelava slik . . . . .	25
4.2 Določanje pozicij atomskih stolpcev . . . . .	30
4.3 Segmentacija slike na strukturno različne dele . . . . .	35
4.4 Poravnavo slik . . . . .	39
<b>5 Diskusija . . . . .</b>	<b>47</b>
<b>6 Zaključek . . . . .</b>	<b>53</b>
<b>Literatura . . . . .</b>	<b>55</b>



# Seznam slik

2.1	Nanodelci iz platinskih zlitin . . . . .	16
2.2	Degradacijski mehanizmi . . . . .	16
2.3	Mikroskopija na identični lokaciji . . . . .	18
3.1	Shema magistrske naloge . . . . .	19
3.2	Strukturi za Pt in grafit . . . . .	21
3.3	Primer modela za simulacijo . . . . .	22
3.4	Primer simulirane slike . . . . .	23
4.1	Model Pt kroglice na nosilcu in simulirana slika . . . . .	26
4.2	Predobdelava realne slike s Fourierovo transformacijo . . . . .	27
4.3	Predobdelava simulirane slike s Fourierovo transformacijo . . . . .	27
4.4	Predobdelava slike s konvolucijo z Gaussovo porazdelitvijo . . . . .	28
4.5	Predobdelava slike z zameglitvijo z jedrom . . . . .	29
4.6	Predobdelava slike z “rolling-ball” algoritmom . . . . .	30
4.7	Določanje približnih pozicij atomskih stolpcev . . . . .	32
4.8	Določanje natančnih pozicij atomskih stolpcev . . . . .	33
4.9	Primerjava približno in natančno določenih pozicij stolpcev . . . . .	34
4.10	Določanje pozicij atomskih stolpcev na simulirani sliki . . . . .	35
4.11	Algoritem za segmentacijo slike na strukturno različne dele . . . . .	37
4.12	Avtomatsko določanje števila komponent pri segmentaciji slike . . . . .	38
4.13	Ročna segmentacija slike na strukturno različne dele . . . . .	39
4.14	Segmentacija simulirane slike na strukturno različne dele . . . . .	39
4.15	Algoritem za poravnavo slik na identični lokaciji . . . . .	42
4.16	Ročni vnos podatkov za poravnavo slik . . . . .	42
4.17	Model in simulirane slike iz prve smeri za preizkus poravnave slik . . . . .	43
4.18	Model in simulirane slike iz druge smeri za preizkus poravnave slik . . . . .	43
4.19	Simulirane slike za preizkus 5% raztega slik . . . . .	45
4.20	Simulirane slike za preizkus 10% raztega slik . . . . .	45
4.21	Preizkus poravnave slik na simuliranih slikah . . . . .	46
5.1	Postopek indeksiranja ravnin . . . . .	48
5.2	Zbrani rezultati za PtCo nanodelec . . . . .	48
5.3	Zbrani rezultati za PtCo nanodelec, 2. . . . .	49



# Poglavlje 1

## Uvod

Vrstična presevna elektronska mikroskopija (ang. scanning transmission electron microscopy, STEM) je široko uporabljana tehnika za karakterizacijo različnih vzorcev od mikrometrsko do atomske skale. Motivacija za razvoj presevne oz. transmisijski elektronske mikroskopije (TEM) je bila omejena ločljivost svetlobne mikroskopije, ki na račun uklonske limite znaša okrog 300 nanometrov. Elektronski mikroskop je bil prvič opisan v članku iz leta 1932, v katerem sta raziskovalca Knoll in Ruska opisala elektronske leče in demonstrirala prve slike [1]. V prvih letih po vpeljavi te tehnike je ločljivost naprav znašala nekaj deset nanometrov, danes pa lahko dosežemo ločljivost do 50 pikometrov [2]. STEM ponuja bogato in prostorsko izjemno ločljivo informacijo o obravnavanem sistemu.

Eden od sistemov, pri obravnavi katerega je STEM posebej veliko vredna, so elektrokatalizatorji, ki v vodikovi gorivni celici pospešujejo reakcijo redukcije kisika. Sodobni katalizatorji so sestavljeni iz nanodelcev platinskih zlitin (Pt-M, M = Co, Ni, Cu ali Fe) velikosti nekaj nanometrov do nekaj deset nanometrov, razporejenih po ogljikovem nosilcu. Cilj sinteze katalizatorjev je nadzorovanje njihove strukture (velikostna porazdelitev in morfologija nanodelcev, njihova razporejenost po ogljikovem nosilcu), s čimer dosežemo čim boljše lastnosti, ki diktirajo delovanje katalizatorja med reakcijo. Želimo torej dobro aktivnost, selektivnost in stabilnost katalizatorja. Kljub dolgoletnim naporom odnosi med strukturo in lastnostmi katalizatorjev še vedno niso povsem jasni in napovedovanje njihovega delovanja na podlagi strukture ostaja izzik [3]. Med delovanjem prihaja do strukturnih sprememb na atomski skali, zaradi česar se poslužujemo uporabe STEM, ki omogoča spremjanje tudi tako majhnih sprememb [4]. Pri tem je posebej v pomoč tehnika mikroskopije na identični lokaciji, ki s pomočjo posebnega nosilca za vzorec z označkami omogoča, da posnamemo slike istih območij pred in po določenem kemijskem procesu, s katerim npr. simuliramo delovanje katalizatorja v gorivni celici. Rezultat tehnike so slike nanodelcev pri atomski ločljivosti pred in po postopku [5].

Atomsko ločljive slike istih območij so bogat vir kvantitativne informacije o katalizatorju, ki kliče po novih analiznih pristopih. Cilj nove generacije mikroskopije, ki je vedno bolj osredotočena na delo s podatki, je podatke analizirati na način, ki omogoča nova spoznanja glede strukturnih in drugih povezav znotraj podatkovnih setov [6]. Ti so pogosto zašumljeni in vsebujejo različne artefakte, ampak kljub temu ponujajo možnost, da prepoznamo relevantne značilnosti, ki razkrijejo novo znanje o materialu. Avtomatska obdelava slik nam omogoča pridobivanje informacije o materialu na način, ki je bolj objektiven, hitrejši in bolj natančen od ročne

## Poglavlje 1. Uvod

---

obdelave slik [7]. To igra pomembno vlogo tudi v mikroskopiji na identični lokaciji, saj objektivna primerjava slik pred in po nekem postopku nedvomno omogoča ne le več, marveč tudi boljšo informacijo o stabilnosti katalizatorja, ki jo nato uporabimo za razlago odnosov med strukturo in lastnostmi ter za pameten razvoj novih materialov v prihodnje. Da bi nekatera izmed monotonih opravil pri obdelavi slik lahko avtomatizirali in tako dobili ponovljive ter objektivne rezultate, moramo razviti računalniške algoritme za obdelavo slik. Glavne ovire tovrstnih algoritmov so, da je njihov razvoj razmeroma zahteven in da so običajno prilagojeni za specifično opravilo ali podatkovni set. Razvoj lahko olajšamo tako, da poiščemo uveljavljene koncepte v drugih vedah in jih prilagodimo za svoje potrebe.

Ne glede na velik potencial za uporabnost tovrstnega pristopa se moramo zavedati tudi njegovih omejitev, kot so (ne)gotovost sprejetih zaključkov, stopnja zaupanja v predhodno znanje o materialu in kombiniranje z drugimi pristopi, ki analizirajo večje količine materiala ter podajo informacijo, povprečeno čez cel vzorec [7]. Poleg tega moramo imeti v mislih, da so STEM slike zgolj dvodimensonalne projekcije tridimenzionalnih nanodelcev in da je pridobivanje informacij v tisti smeri, ki je ne opazujemo neposredno, še veliko težje.

V magistrskem delu so bili razviti algoritmi za avtomatsko analizo slik nanodelcev pri atomski ločljivosti. Osnovna hipoteza je bila, da lahko nekatera opravila pri obdelavi slik, ki bi jih sicer počeli ročno, avtomatiziram z algoritmi, ki posnemajo druge že uveljavljene postopke, ter da tako lahko pridobim bolj zanesljive in konsistentne rezultate, hkrati pa lahko te algoritme napišem kot samostojne enote in jih med sabo kombiniram kot lego kocke. Preiskala sem možnosti za osnovno predobdelavo slik, nato je sledilo določanje pozicij atomskih stolpcev na slikah, segmentacija strukturno različnih delov slike, nazadnje pa še poravnava slik pred in po določenem postopku. Algoritmi so bili razviti na realnih slikah mikroskopije na identični lokaciji, testirani pa so bili na simuliranih STEM slikah.

Uvod v pomembnost študija katalizatorjev za gorivne celice in uporabe sodobnih karakterizacijskih tehnik je napisan v poglavju 2. V poglavju 3 so opisani postopki za mikroskopijo na identični lokaciji, simulacijo slik in razvoj algoritmov. Nato v poglavju 4 predstavim vse razvite algoritme ter njihovo delovanje na realnih in simuliranih slikah, nazadnje pa v poglavju 5 obravnavam prednosti in slabosti tovrstnega pristopa ter uporabnost na konkretnem primeru katalizatorja z nanodelci iz Pt-Co zlitine.

# Poglavlje 2

## Motivacija

### 2.1 Katalizatorji in vodikova ekonomija

Energetska infrastruktura je podrejena življenjskemu slogu današnje družbe, ki na vsakem koraku zahteva uporabo energije. Našo odvisnost od nje hranimo s fosilnimi gorivi, ki skrbijo za vse težjo rešljivost enega največjih izzivov za človeštvo. V Evropski Uniji je največji porabnik energije transportni sektor. V letu 2019 je ta sektor predstavljal dobrih 30 % vse porabe energije, delež pa od leta 2013 naprej še narašča [8]. Že danes je poraba goriv prevelika glede na njihove zaloge, svetovne potrebe po energiji pa naj bi se na račun industrializacije držav tretjega sveta v prihodnjih desetletjih še povečale, zato potrebujemo čiste in trajnostne rešitve.

Atraktivna možnost za čistejši transportni sektor, pa tudi za sistem shranjevanja presežkov energije, ki nastanejo zaradi variabilne produkcije električne energije, temelji na vodikovi ekonomiji. Argumenti za razvoj vodikovih tehnologij so analogni argumentom za opustitev infrastrukture, ki temelji na fosilnih gorivih. Ti so zmanjšanje onesnaženja okolja, predvsem znižanje koncentracij toplogrednih plinov, saj vodik pri svojem zgorevanju proizvaja le vodo, in distribuirana proizvodnja. Odmik od fosilnih goriv pomeni tudi odmik od odvisnosti od držav, ki posedujejo nahajališča nafte, saj lahko vodik proizvajamo povsod, kjer sta na voljo voda in električna energija.

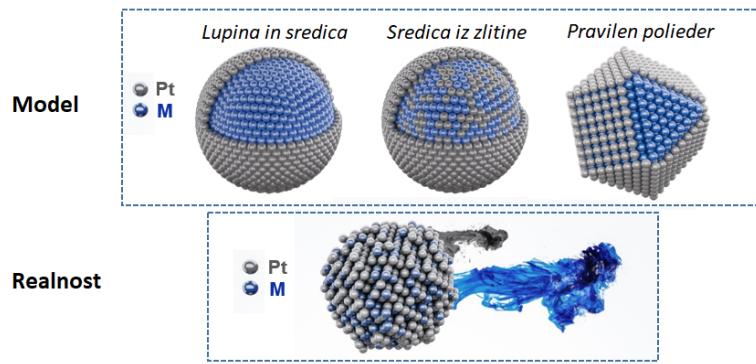
Dva osnovna člena vodikove ekonomije sta pridobivanje vodika in kasnejša pretvorba v električno energijo. Idealno bi v času proizvodnje presežkov električne energije le-te uporabili za cepitev vode, s čimer bi dobili vodik in kisik, ki bi ju kasneje v gorivni celici združili v vodo, dobljeno električno energijo pa bi uporabili za pogon naprav oziroma jo vrnili v distribucijski sistem. Vodikove gorivne celice so možen nadomestek motorjev na notranje izgorevanje, ki zaenkrat največ obeta v sektorju tovornih vozil, saj pri teh zaradi večje mase in daljših prepotovanjih razdalj baterije predvidoma ne bodo tako uspešne kot pri osebnih avtomobilih [9].

Proces združevanja vodika in kisika v vodo je sestavljen iz dveh polreakcij, iz reakcije oksidacije vodika in reakcije redukcije kisika. Lastnosti katalizatorjev teh reakcij zaenkrat predstavljajo ozko grlo, ki zmanjšuje rentabilnost vodikove ekonomije. Katalizatorji za pospeševanje reakcij cepitve in sinteze vode vsebujejo kovine, kot sta platina in iridij, ki imata poleg svoje visoke cene tudi to pomankljivost, da njune svetovne zaloge ne zadoščajo, da bi z njimi pokrili morebitno proizvodnjo vozil na gorivne celice na večji skali [10].

Razumevanje povezav med strukturo in lastnostmi katalizatorjev predstavlja

## Poglavlje 2. Motivacija

ozko grlo, ki zaenkrat preprečuje širši razmah vodikovih gorivnih celic na trgu. Velik izziv predstavlja kontroliranje sinteze katalizatorjev, ki bi vodilo v njihovo višjo aktivnost in stabilnost. Lastnosti modernih katalizatorjev reakcije redukcije kisika, ki so v obliki nanodelcev iz platinских zlitin na ogljikovem nosilcu, so tesno povezane z velikostjo, obliko in kristalno strukturo nanodelcev. Slika 2.1 prikazuje primerjavo modelskih sistemov s prikazom realnega sistema. Želena struktura je običajno sestavljena iz lupine, bogate s platino, in iz sredice, bogate s cenejšo kovino. Tako najbolje izkoristimo platino in njene dobre katalitične lastnosti, saj reakcija poteka na površini nanodelcev [10]. Popolne strukture v praksi ne obstajajo, marveč imamo opravka z različnimi 3D strukturami, ki imajo na svoji površini različne kristalne ravnine in defekte, torej imajo atomi na površini različno koordinacijsko število (število najbližjih sosedov) in s tem drugačno izhodišče za pospeševanje reakcije. Na atomski ravni so si nanodelci med sabo zelo različni, zato je poglavitnega pomena, da tovrstne strukture na atomski ravni tudi preiskujemo [3].



Slika 2.1: Shematski prikaz modelskih in realnih nanodelcev. Med modelskimi sistemi so popolni primeri struktur iz sredice in lupine, kjer je lupina sestavljena izključno iz platiniskih atomov. Realni sistemi vsebujejo nepravilnosti na površini in so podvrženi spremembam zaradi interakcij z okoljem. Slika povzeta po [3].

Zadovoljivo delovanje gorivne celice ne zahteva zgolj visoke aktivnosti, ampak tudi visoko stabilnost katalizatorja, da ohrani nivo svojega delovanja v agresivnih pogojih pri nizkem pH znotraj celice [11]. Ohranjanje stabilnega delovanja katalizatorja v daljših časovnih obdobjih pomeni še bolj vzdržno in trajnostno tehnologijo, saj z višjo stabilnostjo katalizatorja podaljšamo življenjsko dobo gorivne celice in zmanjšamo količino odpadkov, ki nastanejo zaradi odsluženih delov. Poznamo več različnih t.i. degradacijskih mehanizmov, ki vodijo v spremembe pri nanodelcih in njihovi povezavi z ogljikovim nosilcem ter so prisotni med delovanjem katalizatorja. Slika 2.2 prikazuje primere mehanizmov degradacije.



Slika 2.2: Shematski prikaz različnih mehanizmov degradacije. Slika povzeta po [11].

Za Pt-Co zlitine obstaja več študij, ki analizirajo strukture z različno sestavo in sintezo ter vpliv elektrokemije na strukturo [12, 13]. Četudi je bilo veliko pojavov že opisanih, je študij, ki bi osvetlile dogajanje na atomski skali, bistveno manj [14, 15]. Poleg tega je razumevanje odnosov med strukturo in stabilnostjo materiala pod industrijsko relevantnimi pogoji pomankljivo.

## 2.2 Mikroskopija na identični lokaciji

Da bi lahko bolj uspešno napovedali delovanje in obnašanje realnih sistemov, potrebujemo napredne karakterizacijske metode. Za opazovanje materiala na različnih skalah uporabljam različne tehnike. Nekatere podajo informacijo o kosovnem materialu, druge pa kopijo globlje in podajo informacijo na ravni atomov. Slednje so v veliko pomoč pri ocenjevanju stabilnosti katalizatorjev, saj se strukturne spremembe na nanodelcih med reakcijo dogajajo na atomski ravni.

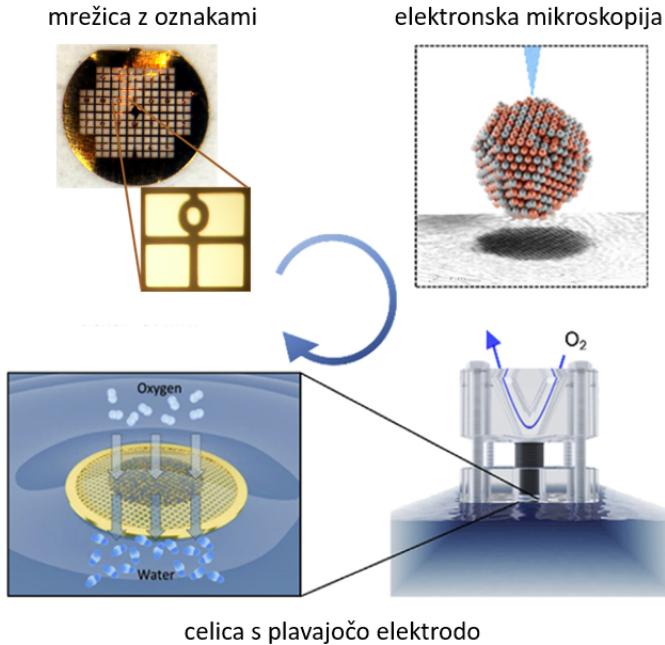
Obravnava takih sistemov ni kompleksna le zaradi dejstva, da so si nanodelci med seboj različni, temveč tudi zato, ker različne degradacijske mehanizme na nanodelcih opazimo v različni meri. To velja kljub temu da so vsi nanodelci izpostavljeni enakim dražljajem iz okolja [3]. Uporaba običajne mikroskopije na vzorcu pred in po nekem procesu zadošča, da opazimo splošne trende, ki se pojavljajo po celiem vzorcu, ne zadošča pa za natančno obravnavo dogajanja na atomski skali, kjer lahko bolje opišemo stabilnost katalizatorja. Ker se spremembe dogajajo na tako majhni skali, je prezahetno uporabljati običajne metode priprave vzorca za opazovanje pod mikroskopom, kjer bi najprej slikali material, vzeli vzorec iz mikroskopa, opravili eksperiment, vzorec vnovič nanesli na nosilec in pod mikroskopom našli enaka mesta za slikanje kot prvič. Ker se dogodki ne razlikujejo le med posameznimi vzorci, temveč tudi med posameznimi nanodelci znotraj enega vzorca, je nujno primerjati slike istih nanodelcev pred in po eksperimentu [4, 5, 16].

Za bolj realistično primerjavo struktur pred in po delovanju v okolju, analognem gorivni celici, je na voljo mikroskopija na identični lokaciji, kjer uporabimo posebno mrežico kot nosilec za katalizator, ki vsebuje alfanumerične ali drugačne oznake za lažjo navigacijo po vzorcu znotraj mikroskopa [5, 15]. Najprej posnamemo slike katalizatorja v izhodiščnem stanju in si zabeležimo, kje na mrežici se nahajajo zanimiva območja za kasnejšo primerjavo. Da bi simulirali delovanje prave gorivne celice, na katalizatorju, ki je še vedno na mrežici, izvedemo elektrokemijski protokol v celici s plavajočo elektrodo, kjer mrežico položimo na gladino elektrolita in ji dovajamo plin, medtem ko spreminjamo električno napetost [17]. Po koncu mrežico prestavimo nazaj v mikroskop in posnamemo slike istih območij kot prvič. Slika 2.3 predstavlja shematski potek postopka.

Obravnavane nanostrukture so električno prevodne in ovisno od pospeševalne napetosti dokaj stabilne tudi pod visokoenergijskim elektronskim curkom [2]. Mikroskopijo na identični lokaciji lahko izvajamo tako z vrstičnim kot tudi s presevnim (ozioroma vrstičnim presevnim) elektronskim mikroskopom (SEM ali (S)TEM). Vrstična elektronska mikroskopija je primerna za študij pojavov na skali nekaj mikrometrov do nekaj nanometrov, (vrstična) presevna elektronska mikroskopija pa lahko opazuje pojave tudi na nano- in atomski skali, kar je posebnega pomena pri študiju sprememb nanodelcev, saj te neposredno vplivajo na delovanje katalizatorja. Dinamiko sistema bi sicer lahko opazovali tudi z *in-situ* TEM z elektrokemijsko tekočo celico, ampak pri tej metodi velik izziv predstavlja vpliv elektronskega curka

## Poglavlje 2. Motivacija

na elektrolit ter prosojnost celice za elektronski žarek, poleg tega bi v zameno za boljšo časovno ločljivost metode morali žrtvovati prostorsko ločljivost [5].



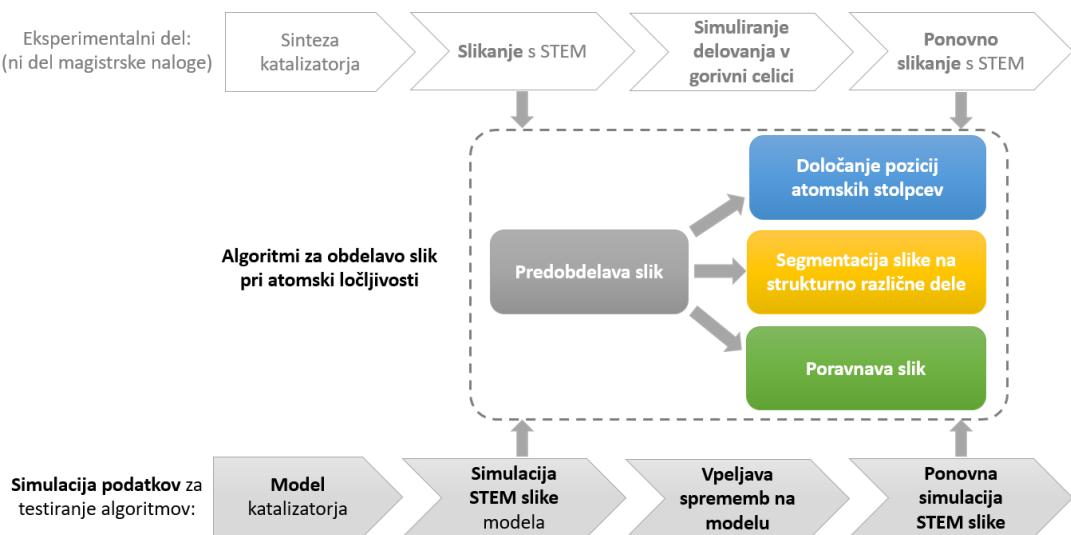
Slika 2.3: Shematski prikaz sklopitve mikroskopije na identični lokaciji s celico s plavajočo elektrodo. Slika povzeta po [3, 15].

V magistrskem delu za razvoj algoritmov za obdelavo slik uporabljam slike vrstične presevne elektronske mikroskopije na identični lokaciji, kjer je pomembno poudariti, da je bil sam eksperimentalni del opravljen pred začetkom mojega dela. Doslej je iskanje razlik med slikami mikroskopije na identični lokaciji potekalo večinoma z ročno analizo, ki je lahko subjektivna in časovno potratna, a je tudi ročna analiza slik na identični lokaciji še vedno bolj uporabna kot poskus razumevanja pojavov na podlagi slik naključnih lokacij, kjer je zgodovina posameznih nanodelcev neznana. Naslednji korak v mikroskopiji na identični lokaciji je analiza nanodelcev na bolj kontroliran, ponovljiv in objektiven način, kar roditi potrebo po razvoju algoritmov za obdelavo slik. Ti so običajno razviti za zelo specifično nalogu in specifično obliko podatkov oz. slik, vseeno pa je inspiracijo možno črpati iz zelo različnih področij, tudi iz področij, ki sicer nimajo nobene povezave z elektrokatalizom. Glavna naloga pri razvoju algoritmov je razumeti, kako so različni koncepti lahko uporabljeni in med sabo povezani v različnih kontekstih.

# Poglavlje 3

## Metode

Magistrsko delo je sestavljeno iz več korakov. Podatki so bili pridobljeni eksperimentalno in s simulacijo, za njihovo analizo pa je bilo razvitetih več algoritmov za obdelavo slik. Shematski prikaz sosledja korakov je na sliki 3.1.



Slika 3.1: Shematski prikaz korakov, ki sestavljajo magistrsko delo.

### 3.1 Predhodno opravljen eksperimentalni del

Eksperimentalni postopek ni moje delo, kljub temu pa vključujem opis postopka, saj je razumevanje eksperimentalnega dela ključno za razvoj legitimnih načinov za analizo in interpretacijo podatkov.

(Vrstična) presevna elektronska mikroskopija uporablja snop elektronov za slikanje vzorcev na analogen način, kot svetlobni mikroskopi uporabljajo svetlobo. V presevnem elektronskem mikroskopu na vzorec vpada širok paralelen žarek, iz končne kotne porazdelitve elektronov, ki prepotujejo vzorec, pa rekonstruiramo realno sliko vzorca. V vrstičnem presevnem elektronskem mikroskopu je elektronski žarek na vzorcu fokusiran in z njim skeniramo vzorec, slika pa nastaja vrstico po vrstico. Slikanje temelji na sipanju elektronov na vzorcu zaradi interakcije med jedri in elektroni prek Coulombske sile. Elektroni se sipajo pod različnimi koti in z

### Poglavlje 3. Metode

---

uporabo različnih detektorjev lahko konstruiramo t. i. slike svetlega in temnega polja. Na slikah temnega polja pri visokih kotih je kontrast močno odvisen od razlik v atomskem številu znotraj vzorca, kar pride zelo prav pri slikanju katalizatorjev iz platinskih zlitin, saj lahko nanodelce zelo jasno ločimo od ogljikovega nosilca zaradi velike razlike v atomskem številu [2]. Za razvoj algoritmov za obdelavo slik so bile ravno zato izbrane take slike.

Eksperimentalni potek je bil zasnovan tako, da je posnemal pogoje v gorivni celici. Dober laboratorijski približek za to je celica s plavajočo elektrodo, ki spremišča elektrokemijske pojave na stiku med plinom, tekočino in elektrodo ter omogoča hitro elektrokemijsko karakterizacijo elektrokatalizatorjev. Za razliko od testiranja v gorivnih celicah ta tehnika zahteva zelo majhno količino materiala, ki ga preizkusi pod industrijsko relevantnimi visokimi tokovnimi gostotami, čas postopka je krajši, oprema pa cenejša [17].

Kot vzorec je bil uporabljen komercialno dostopen katalizator iz nanodelcev iz zlitine platina-kobalt, razporejenih po ogljikovem nosilcu (Pt-Co/C). Molsko razmerje Pt in Co je znašalo 1 : 1. Masni delež kovin (Pt+Co) v vzorcu je znašal približno 20 %. Nanodelci so imeli Fm-3m strukturo, pri kateri so atomi Pt in Co naključno razporejeni v ploskovno centrirani kubični mreži (*fcc*). Velikost nanodelcev je znašala med 2 nm in 3 nm. Ogljikov nosilec je bil komercialno dostopen t. i. črni ogljik, Vulcan XC-72. Katalizator v obliki prahu je bil zmešan v suspenzijo, kjer je 1 mg katalizatorja ustrezal 1 mL topila. Topilo je bil sestavljen iz 74 % propan-2-ola, 24.6 % ultračiste Milli-Q vode in 1.4 % ionomera Nafiona (5 ut.% vodna raztopina polimera). Slednji deluje kot membrana, ki prepušča protone. Točna razmerja med komponentami v topilu se običajno določijo na novo za vsak katalizator zaradi specifičnih lastnosti vsakega katalizatorja. Suspenzija je bila nato 30 minut pod ultrazvokom. Kapljice suspenzije so bile nanešene na zlato mrežico z injekcijo, tako nastal katalizatorski film pa je bil posušen s pomočjo grelca. Druga stran mrežice je bila že ob nakupu prekrita z zelo tanko plastjo ogljika.

Slike so bile posnete v vrstičnem presevnem elektronskem mikroskopu Jeol ARM 200 CF s korektorjem sferične aberacije. Pospeševalna napetost je znašala 80 kV. Slike temnega polja pri visokih kotih so bile posnete pri kotih zajema med 68 mrad in 180 mrad. Konvergenčni kot elektronskega snopa je znašal 25 mrad. V celici s plavajočo elektrodo je bil postopek izведен tako, da je bila stran mrežice s katalizatorskim filmom obrnjena proti elektrolitu, 4-molarni perklorni kislini. Elektrokemijski postopek je bil sestavljen iz več delov. V celici je bil v dušikovi atmosferi izveden postopek elektrokemijske aktivacije, pri katerem se napetost na mrežici linearno spreminja od 0.05 V do 1.2 V in nazaj s hitrostjo  $300 \text{ mV s}^{-1}$ , tak cikel pa se ponovi 200-krat. Nato je bila v kisikovi atmosferi opravljena vrsta meritev, ki so izven okvirjev tega dela. Polarizacijske krivulje reakcije redukcije kisika služijo za določanje kinetike reakcije, z meritvami vezave vodika pa je bila določena površina platine in elektrokemijsko aktivna površina vzorca [17].

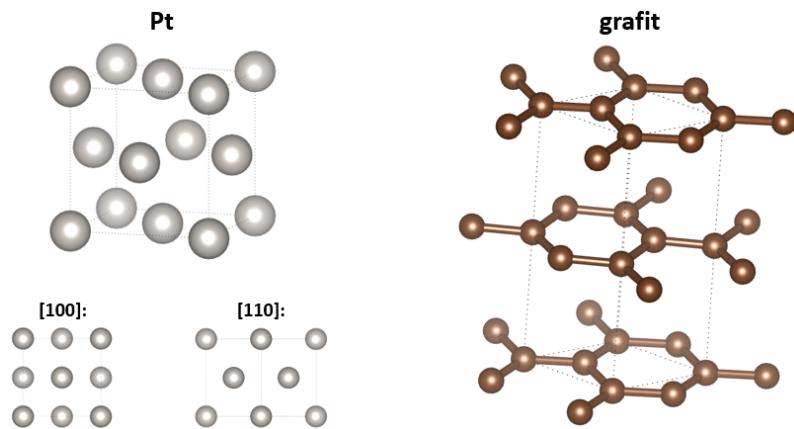
Najprej so bile s STEM posnete slike katalizatorskega filma. Bolj zanimiva območja so bila posneta pod večjimi povečavami. Nato je bila mrežica previdno odstranjena iz mikroskopa in nameščena v celico s plavajočo elektrodo, kjer je bil izведен postopek elektrokemijske aktivacije. Po aktivaciji je bila mrežica sprana z ultračisto Milli-Q vodo in posušena na sobni temperaturi, da bi se znebili morebitnih nečistoč in ostankov materiala. Nato je bila mrežica ponovno prenešena v mikroskop, kjer so bile pod enakimi pogoji kot prej posnete slike istih območij.

## 3.2 Simulacija slik

Četudi sem algoritme razvijala na eksperimentalnih slikah realnih sistemov, sem za testiranje uporabila tudi simulirane STEM slike. Velika prednost uporabe simuliranih slik je popolna svoboda pri ustvarjanju modelov in možnost kontroliranja vseh parametrov, ob ujemaju parametrov pri eksperimentu in simulacijah pa lahko eksperimentalne in simulirane slike tudi neposredno kvantitativno primerjamo [2]. Pred simulacijo sami sestavimo model, za katerega moramo podati krajevne koordinate in kemijski element vseh njegovih atomov.

Za potrebe tega dela sem želela ustvariti modele, ki bi bili čim boljši približek katalizatorjem, ki jih obravnavamo v realnosti, a bi bili hkrati ravno toliko preprostiji, da bi na njih lahko potrdila uspešno delovanje vsakega algoritma posebej. Vsi modeli so obsegali en platinski nanodelec, pritrjen na ogljikovo podlago. Ta je pogosto zgrajena iz t. i. črnega ogljika, ki ima zaradi svoje strukture veliko površino. V črnem ogljiku so porozne grafitne kroglice velikosti od 15 nm do 300 nm sestavljeni v aggregate naključnih oblik, kar ima za posledico veliko prostega prostora med kroglicami [18]. Ker so kovinski nanodelci, ki jih običajno obravnavamo v katalizi, velikosti nekaj nanometrov in s tem precej manjši od grafitne kroglice, ki je osnovni gradnik ogljikovega nosilca, sem v modelih uporabila samo eno porozno grafitno kroglico in na njej en platinski nanodelec.

Strukturi za platino in grafit sem pridobila iz spletne podatkovne baze Crystallography Open Database [19]. Osnovni strukturi sta prikazani na sliki 3.2.



Slika 3.2: Osnovni strukturi platine (levo) in graftita (desno). Pod prikazom strukture platine sta projekciji strukture, kot jih vidimo, če jih opazujemo iz smeri [100] in [110]. Slika je narejena s programom Vesta [20].

Modele sem ustvarila s skripto, napisano v programskem jeziku Python in s programom Vesta [20]. Osnovno strukturo grafita sem namnožila tako, da sem dobila kocko, katere stranica je bila večkratnik dimenzijske osnovne celice grafita. Kocko sem obrezala tako, da sem zavrgla vse atome, ki niso ustrezali enačbi krogle želenega premera. Zaradi računske zahtevnosti pri obravnavanju strukture s tako velikim številom atomov sem se omejila na majhen premer grafitne kroglice, 15 nm. Nato sem v krogli naključno izbrisala polovico atomov, da sem tako ustvarila pore, kot so prisotne v realnem sistemu.

Nanodelec sem ustvarila na podoben način. Iz osnovne celice platine sem ustvarila kocko velikosti nekaj nanometrov, nato sem jo obrezala v poljubno telo, npr. v kroglo ali polieder. Odvisno od tega, kateri algoritem sem želela testirati, sem prilagodila model nanodelca. Natančni opisi nanodelcev, uporabljenih za testiranje posameznih algoritmov, sledijo v kasnejših poglavijih skupaj z razlago, zakaj so modeli takšni, kot so. Graftno kroglico in nanodelec sem nato združila tako, da sta se med seboj dotikala. Primer modela iz platinskega poliedra velikosti 5 nanometrov in grafitne kroglice je prikazan na sliki 3.3.



Slika 3.3: Primer modela, kjer je polieder iz platine velikosti 5 nm pritrjen na grafitno kroglico. Slika je narejena s programom Vesta [20].

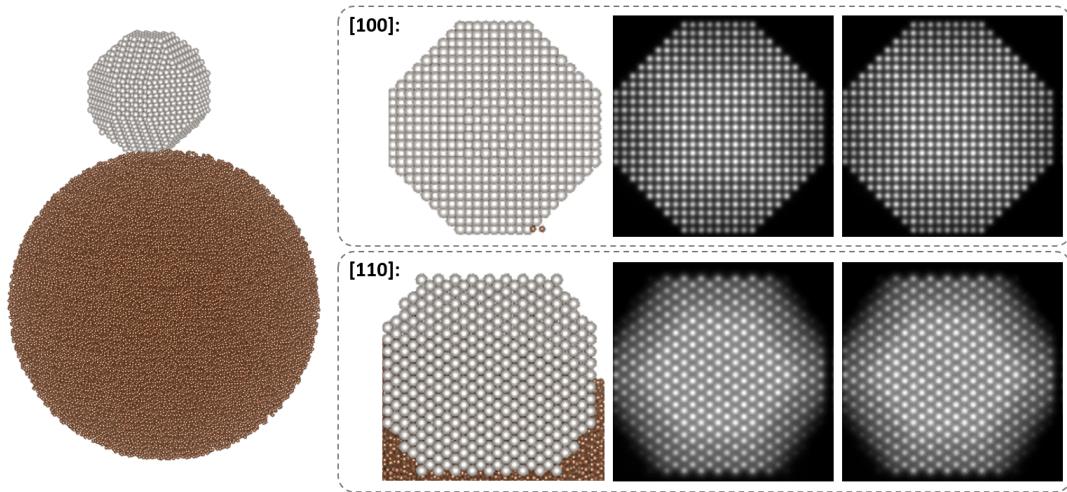
Simulacije slik takšnih modelov sem opravila s programom QSTEM [21]. Program omogoča simuliranje TEM in STEM slik ter za svoje delovanje uporablja algoritem, ki izračuna, kako se na strukturi sipajo elektroni in iz njihovih izhodnih valovnih funkcij rekonstruira sliko strukture. Strukture so lahko povsem poljubne. Program omogoča slikanje struktur pod različnimi koti, povečavami ter vnos različnih parametrov mikroskopa, pri čemer pravilno upošteva tudi aberacije.

Izračun sisanja elektronov na obravnavani strukturi temelji na delitvi strukture na več tankih plasti, ki so pravokotne na vpadni elektronski snop. Program obravnava propagacijo elektronov skozi strukturo za vsako plast posebej, pri čemer predpostavi, da imajo elektroni pri potovanju skozi vzorec dovolj visoko hitrost, da atome v vzorcu, ki sicer vibrirajo, vidijo kot "zamrznjene". Končna slika je povprečje več posnetkov, na katerih se atomi na račun vibriranja nahajajo rahlo izven svojih ravnovesnih pozicij.

Po končani simulaciji program omogoča naknadno upoštevanje premora elektronskega snopa, fokusiranega na vzorcu, ter glajenje slike na način, da poveča število slikovnih pik, ki opišejo območje, ter interpolira vrednosti intenzitete.

Če ni drugače zapisano, sem vse slike simulirala s takšno pospeševalno napetostjo, konvergenčnim kotom elektronskega snopa ter koti zajema slik temnega polja, kot so veljali pri snemanju realnih slik. Upoštevala sem, da ima mikroskop, upo-

rabljen za snemanje realnih slik, korektor sferične aberacije. Število posnetkov, ki so bili povprečeni v končno sliko, je bilo 10. Velikost slik je bila  $256 \times 256$  slikovnih točk, pri čemer je 1 nm na sliki ustrezal 50 slikovnim točkam. Strukture sem na plasti vedno poskušala razdeliti tako, da je debelina plasti čim bolje ustreza razdalji med ravninami v nanodelcu. Po končani simulaciji sem upoštevala, da je premer elektronskega snopa na vzorcu znašal 0.08 nm in sliko zgladila tako, da sem jo povečala na  $1024 \times 1024$  slikovnih pik ter interpolirala vrednosti intenzitete. Slike sem dodala tudi Poissonov šum. Primer rezultata simulacije je prikazan na sliki 3.4.



Slika 3.4: Simulacija STEM slike temnega polja modela Pt poliedra na grafitni kroglici. Zgornja vrstica prikazuje pogled iz smeri [100], spodnja pa iz smeri [110]. Tri sličice v vrstici prikazujejo model (levo), simulirano sliko (sredina) in simulirano sliko z dodanim Poissonovim šumom (desno).

Manjša pomanjkljivost programa je, da so simulacije počasne (simulacija ene  $256 \times 256$  slike je v povprečju trajala 4 dni in 6 ur).

## 3.3 Algoritmi za obdelavo slik

Za analizo (S)TEM slik je na voljo kopica brezplačnih programov, med katerimi po uporabnosti in popularnosti izstopata Gatan Microscopy Suite in ImageJ, ki poleg velikega števila funkcionalnosti ponujata tudi vnos uporabniško napisanih skript [22, 23]. Poleg tega je na internetu moč najti več repozitorijev kode, kamor svoje delo nalagajo raziskovalne skupine iz vsega sveta.

Če obstaja toliko obstoječih rešitev, med katerimi najdemo celo take z izdelanim uporabniškim vmesnikom, zakaj bi se torej spuščali v pisanje povsem novih programov? Eden od razlogov je, da funkcionalnosti, ki so na voljo v obstoječih rešitvah, niso vedno prilagojene slikam, ki jih obravnavamo sami, kar vodi v nepopolne ali celo nepravilne rezultate. Drugi razlog je, da različni ljudje za pisanje programov uporabljam različne programske jezike. Ko želimo več funkcij združiti v smiselnou celoto, ki bi idealno potekala od začetka do konca brez vmešavanja uporabnika, je včasih lažje prepisati del kode v sebi ljubši jezik, kot pa poskusiti integrirati različne sisteme med sabo. Tretji razlog je, da ob svoji kodi lahko razumemo in razložimo

### Poglavlje 3. Metode

---

vsak njen korak, kar ni vedno mogoče ob uporabi programske opreme, pri kateri vidimo samo končni rezultat, ne pa celega postopka.

Vso programsko kodo sem napisala v programskem jeziku Python [24], pri čemer sem uporabila prosto dostopne programske knjižnice OpenCV [25], NumPy [26], SciPy [27], scikit-image [28], matplotlib [29] in scikit-learn [30]. Pri pisanju kode sem funkcije pisala tako, da bi jih lahko po principu lego kock kombinirala med sabo. Za vse funkcije sem napisala tudi dokumentacijo v želji, da bi napisana koda kdaj pomagala tudi komu drugemu.

# Poglavlje 4

## Rezultati

Rezultat magistrskega dela so algoritmi za obdelavo realnih in simuliranih slik kovinskih nanodelcev na ogljikovi podlagi pri atomski ločljivosti. Za vsakega izmed štirih sklopov predstavim ozadje in obstoječo literaturo, ki je vodila v razvoj rešitve za naš sistem, ter sam algoritem in njegovo delovanje na realnih in simuliranih slikah.

### 4.1 Predobdelava slik

Koncept popravljanja in pripravljanja slik ima že dolgo brado. Operacije, s katerimi delujemo na slikah, so pravzaprav skupne več slikovnim in fotografskim tehnikam. Osnovna ideja predobdelave slik je, da slike obravnavamo kot matrike števil, ki predstavljajo intenziteto slikovnih pik, na katerih izvajamo operacije za spremembo njihovih elementov. Pri obdelavi slik elektronske mikroskopije se je pomembno zavedati, da bo analiza samo tako dobra, kot je dobra slika, slika pa je samo tako dobra, kot je dober vzorec. Poleg tega pri obdelavi slik vedno obstaja nevarnost, da odstranimo del informacije [2].

Običajno si v obdelavi slik sledita dva koraka: prvi je, da na slikah izboljšamo razmerje signal-šum, drugi pa, da ovrednotimo neko informacijo na sliki. To podpoglavlje obravnava prvega – na slikah, kjer nanodelec opazujemo pri atomski ločljivosti, je običajno prisoten še kakšen drug delec izven fokusa, ki ne vsebuje ustrezne informacije in je približno tako uporaben, kot je uporaben šum na slikah. Zato želim raziskati nekaj postopkov, kjer bi na slikah poudarila atomske stolpce nanodelca, signal drugih delov slike pa bi zmanjšala. Izziv tukaj je uspešno zadržati tudi atomske stolpce na robu nanodelca, ki so po svoji svetlosti primerljivi z nekaterimi deli ozadja slik, oziroma so celo temnejši na račun manjšega števila atomov, ki jih sestavljajo.

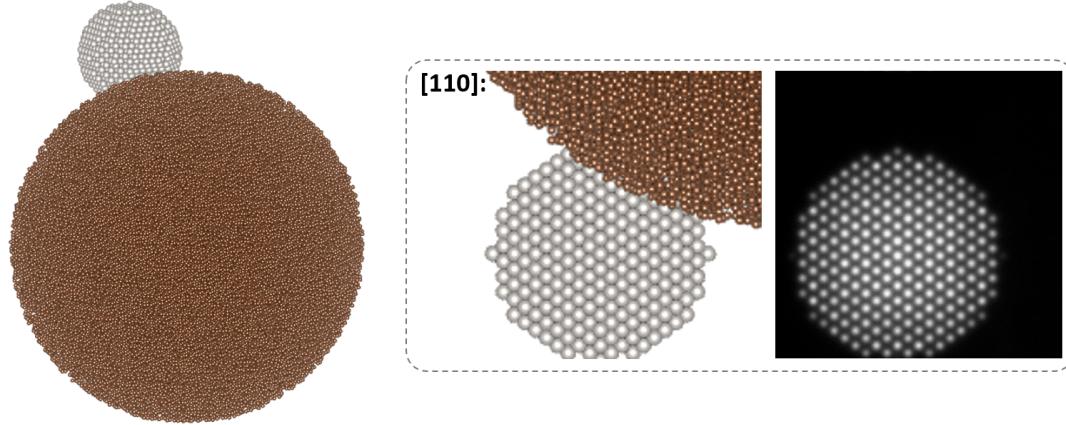
Za predobdelavo TEM in STEM slik obstaja več možnosti. Za izboljšanje razmerja signal-šum lahko izbiramo med različnimi filtri, ki delujejo v prostorski dimenzijski, če pa imamo na voljo več posnetkov enakega območja, pa lahko posnetke povprečimo in tako kompenziramo za naključen šum v časovni dimenziiji. V našem primeru imamo na voljo en posnetek vsakega območja, ki vsebuje nanodelec pri atomski ločljivosti. Ker tovrstne slike prikazujejo strukturo, pri opazovanju katere nas zanima tako njena periodičnost kot tudi motnje v periodičnosti, je idealno uporabljati tehnike, ki to informacijo v največji možni meri zadržijo, odfiltrirajo pa vse, česar ne opazujemo pri atomski ločljivosti.

## Poglavlje 4. Rezultati

---

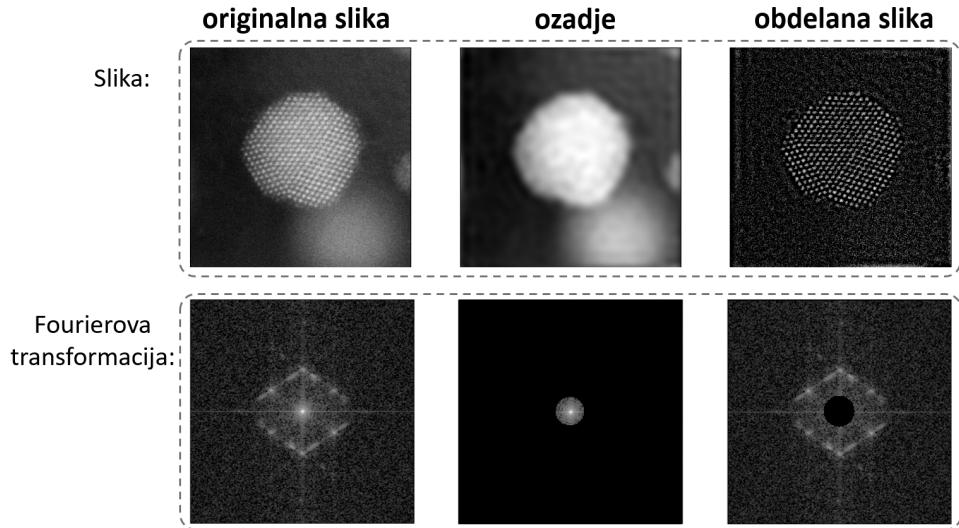
Primer bolj sofisticiranega in podrobno premišljenega filtra za slike pri atomski ločljivosti, kot jih uporabljam jaz, je nelinearna kombinacija dveh različnih filtrov, ki učinkovito zmanjša šum tudi na slikah z zelo spremenljivim ozadjem, ne da bi s tem povzročila nove artefakte na sliki [31]. Poleg tovrstnih naprednih analitičnih pristopov so posebej v zadnjih letih popularni in uspešni pristopi, ki temeljijo na globokem učenju. Primer izboljšanja razmerja signal-šum na slikah z zelo različno količino šuma temelji na konvolucijski nevronski mreži, za učenje katere so avtorji uporabili 17000 TEM slik [32]. Nevronska mreža dosega uspešnost, boljšo od človeške, njena cena pa je ogromna količina truda, vloženega v učno množico več tisoč slik.

V tem delu sem uporabila nekaj uveljavljenih preprostih načinov za odstranjanja ozadja s slike. Vsakega izmed načinov sem preizkusila tako na realni kot tudi na simulirani sliki. V ta namen sem ustvarila model po predhodno opisanem postopku, v katerem sem kot nanodelc uporabila platinsko kroglico velikosti 3.8 nm. Simulirala sem sliko iz smeri [110], v kateri je ogljik delno zakrival nanodelec. Prikaz modela in simulirane slike je na sliki 4.1. Simulirana slika kljub dodanemu Poissonovemu šumu že sama po sebi deluje zelo čisto. Ogljika zaradi velike razlike v atomskem številu med ogljikom in platino, ki določa kontrast v STEM slikah temnega polja, na sliki niti ne vidimo.

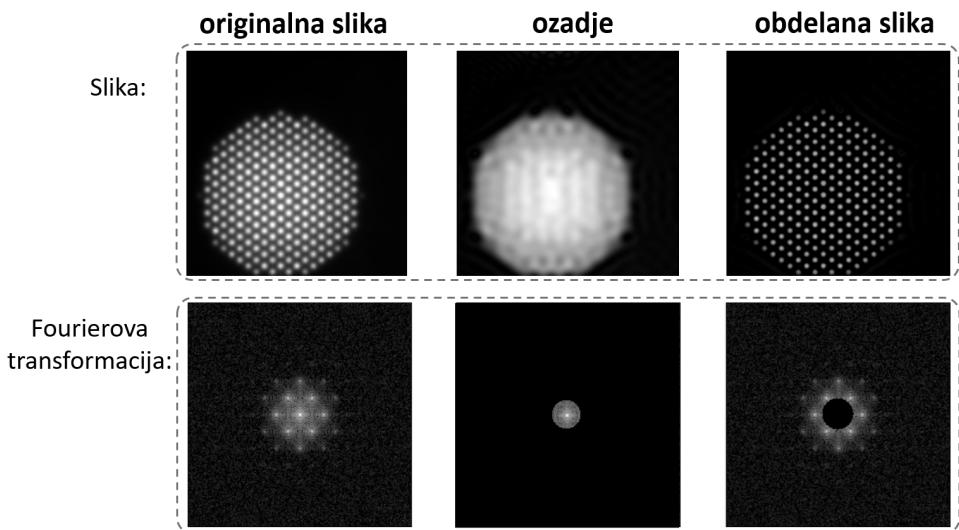


Slika 4.1: Model platinske kroglice velikosti 3.8 nm na ogljikovem nosilcu (levo), pogled nanj iz smeri [110] (sredina) in simulirana slika, posneta iz te smeri (desno).

Prvi izmed pristopov temelji na Fourierovi transformaciji. Filtriranje poteka tako, da iz originalne slike izračunamo njen Fourierovo transformacijo in se tako iz prostorske premaknemo v frekvenčno domeno. V tej maskiramo del spektra, ki pripada nižjim frekvencam (vrednosti znotraj maske postavimo na nič), in na maskiranem spektru izvedemo obratno Fourierovo transformacijo [2]. Z masko odstranimo del informacije, ki opredeljuje počasne spremembe intenzitete na sliki. Kot maska je bil uporabljen krog s premerom, ki je znašal približno polovico razdalje med zrcalnim in prvimi stranskiimi vrhovi v Fourierovi transformaciji. Metoda je robustna in podobno deluje za različne velikosti maske. Rezultat delovanja na realni in simulirani sliki je prikazan na slikah 4.2 in 4.3. Glede na to, da filtrirano sliko dobimo tako, da izvedemo obratno Fourierovo transformacijo ravno na delu spektra, ki vsebuje informacijo o prisotni periodični strukturi na sliki, je pričakovano, da bodo na filtrirani sliki najbolj izraziti atomski stolpci nanodelca.



Slika 4.2: Filtriranje s Fourierovo transformacijo na realni slikam. Originalnim slikam odštejemo ozadje, ki je rekonstrukcija tistega dela spektra Fourierove transformacije, ki je bil maskiran, da dobimo sliko, kjer so jasni samo atomski stolpci. Slikam zgoraj ustrezajo Fourierove transformacije spodaj.



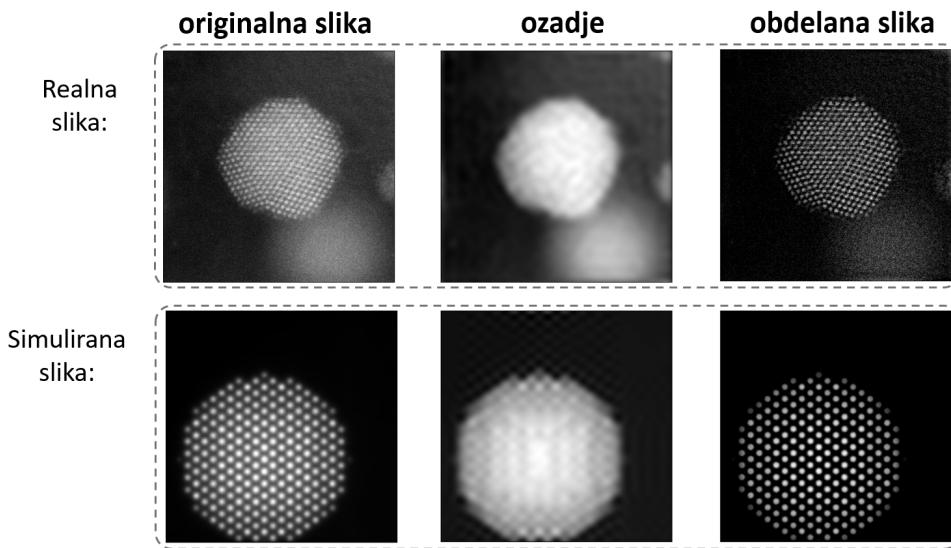
Slika 4.3: Filtriranje s Fourierovo transformacijo na simulirani slikam. Originalnim slikam odštejemo ozadje, ki je rekonstrukcija tistega dela spektra Fourierove transformacije, ki je bil maskiran, da dobimo sliko, kjer so jasni samo atomski stolpci. Slikam zgoraj ustrezajo Fourierove transformacije spodaj.

Množenje funkcij v Fourierovem prostoru je po konvolucijskem teoremu ekvivalentno konvoluciji funkcij v realnem prostoru. Prej opisano filtriranje s Fourierovo transformacijo je torej konvolucija slike z obratno Fourierovo transformacijo enotske stopnice. V Fourierovem prostoru namreč spekter množim s stopnico, s katero izberem del spektra za kasnejšo rekonstrukcijo. Če z  $y$  označim sliko, z  $Y = \mathcal{F}(y)$  njenou Fourierovo transformacijo, s  $q$  filter in s  $Q = \mathcal{F}(q)$  njegovo Fourierovo transformacijo, lahko torej označim  $Z = YQ$  kot produkt funkcij v Fourierovem prostoru in

## Poglavlje 4. Rezultati

$z = \mathcal{F}^{-1}(Z)$  konvolucijo funkcij v realnem prostoru. V primeru slike 4.3 je  $y$  sličica zgoraj levo,  $Y$  sličica spodaj levo,  $Q$  je okrogle stopnica,  $Z$  je sličica spodaj na sredini,  $z$  pa je sličica zgoraj na sredini. Rezultat metode je  $w = y - z$ , od originalne odšteta zamegljena slika, in je prikazan kot sličica zgoraj desno.

Metoda deluje dobro, poraja pa se pomislek, ali je stopnica najboljša možna izbira za filter v Fourierovem prostoru. Fourierova transformacija okrogle stopnice namreč vsebuje visokofrekvenčne kolobarje, ki bi lahko kvarili kvaliteto rezultata filtriranja v realnem prostoru. V ta namen sem preizkusila konvolucijo slike z Gaussovo porazdelitvijo, ki je pravzaprav ekvivalentna prej opisanemu filtriranju, samo da v recipročnem prostoru stopnico zamenjam z Gaussovo porazdelitvijo. Fourierova transformacija Gaussove porazdelitve je namreč spet Gaussova porazdelitev in ne vsebuje visokofrekvenčnih kolobarjev. Rezultat delovanja na realni in simulirani sliki je prikazan na sliki 4.4.

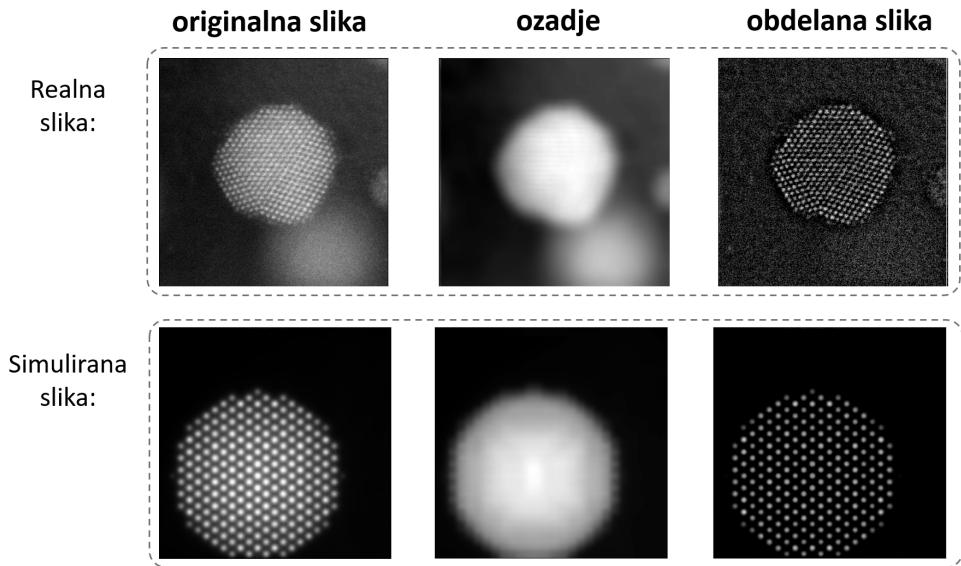


Slika 4.4: Filtriranje s konvolucijo z 2D Gaussovo porazdelitvijo na realni in simulirani sliki. Originalnim slikam odštejemo ozadje, ki je rekonstrukcija tistega dela spektra Fourierove transformacije, ki je bil maskiran z 2D Gaussovo porazdelitvijo, in dobimo sliko, kjer so jasni samo atomski stolpci.

Konvolucija slike z Gaussovo porazdelitvijo uspešno deluje tako na realni kot tudi na simulirani sliki, bistvene prednosti v primerjavi z uporabo stopnice pri filtriranju s Fourierovo transformacijo pa nima.

Tudi naslednji pristop temelji na konvoluciji, samo da tokrat sliko filtriramo v prostorski domeni in ne v frekvenčni kot v prvih dveh primerih. Tehnika je pogosto uporabljena za ostrenje fotografij, kjer želimo poudariti lokalne razlike v kontrastu [33]. Sliko obdelamo tako, da jo zameglimo, nato pa zamegljeno sliko odštejemo od originalne. Zameglitev opravimo s konvolucijskim jedrom, ki je matrika, manjša od slike, s katero delujemo na vsak del slike. Kot konvolucijsko jedro uporabimo kvadratno matriko samih enic, deljeno s številom elementov. Z njim izvedemo diskretno konvolucijo z matriko slike tako, da jedro zavrtimo za  $180^\circ$ , ga postavimo v zgornji levi kot slike (prekrijemo del slike), množimo istoležne elemente ter jih seštejemo. Rezultat je prvi element v matriki zamegljene slike, v katero pravzaprav zlagamo povprečne vrednosti okolice neke slikovne pike. Jedro nato premaknemo

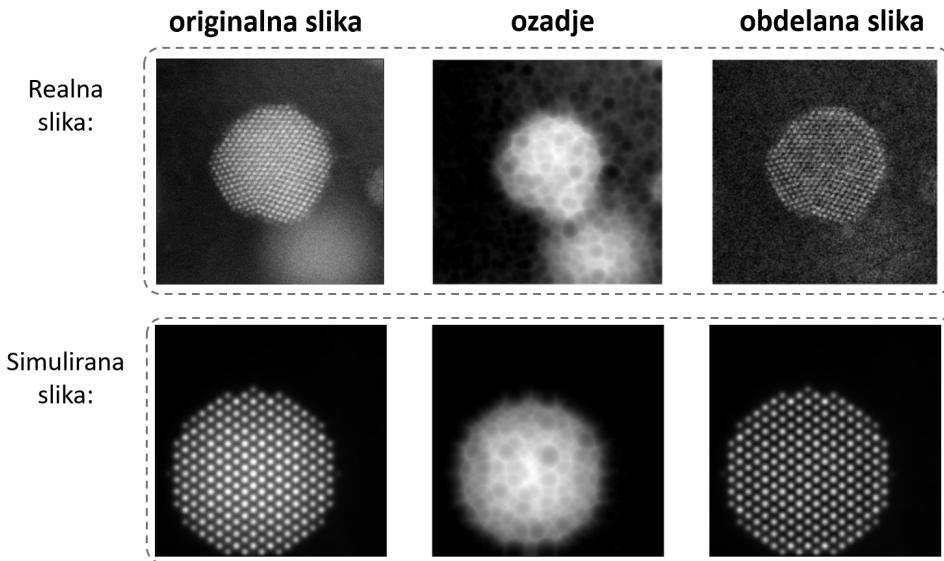
eno slikovno piko naprej in ponavljamo postopek, dokler ne konstruiramo celotnega rezultata. Z drugačnimi konvolucijskimi jedri lahko na enak način izvedemo tudi drugačne operacije na sliki. Zamegljeno sliko nato odštejemo od originalne. Za uspešno filtriranje slik pri atomski ločljivosti je nujno, da je matrika jedra večja od velikosti osnovne celice strukture, izražene v slikovnih pikah. Rezultat delovanja na realni in simulirani sliki je prikazan na sliki 4.5. Pri realni sliki opazimo, da so stolpci na robu nanodelca po obdelavi svetlejši, kot so sicer.



Slika 4.5: Obdelava realne in simulirane slike z zameglitvijo z jedrom. Originalnim slikam odštejemo zamegljeno sliko kot ozadje in dobimo sliko, kjer so jasni samo atomski stolpci.

Zadnji pristop je t. i. “rolling-ball” algoritmom, ki je bil prvotno razvit za odstranjevanje ozadja na medicinskih slikah [34]. Algoritom dvodimenzionalno sliko vidi kot tridimenzionalen relief, kjer intenziteta vsake slikovne pike predstavlja višino na lokaciji slikovne pike. Predstavljajmo si, da se po takšnem terenu kotali žoga. Odvisno od svoje velikosti med kotaljenjem ni občutljiva na zelo majhne lokalne spremembe v višini terena. Pri potovanju žoge čez sliko iz trajektorije njenega gibanja ustvarimo ozadje, ki ga odštejemo originalni sliko. Ključnega pomena tu je, kako velika je žoga. Pri obravnavi slik pri atomski ločljivosti mora biti večja od velikosti osnovne celice strukture in hkrati bistveno manjša od nanodelcev. Rezultat delovanja na realni in simulirani sliki je prikazan na sliki 4.6. Tudi tu opazimo, da so stolpci na robu nanodelca svetlejši od stolpcov v njegovi notranjosti.

Od naštetih metod je zaradi svojega globalnega delovanja, preproste implementacije in uspešnih rezultatov najprimernejša prva, filtriranje s Fourierovo transformacijo. Zadnji dve metodi, posebej zadnji algoritmom, zaradi svojega lokalnega delovanja namreč na slikah uvedeta artefakt v obliki neprimerno svetlejših atomskih stolpcov na robovih nanodelca, kljub temu da so ti stolpci tipično sestavljeni iz manjšega števila atomov kot stolci v sredini in so na ta račun v realnosti temnejši. Filtriranje s Fourierovo transformacijo z okroglo stopnico je zato moja prva izbira za predobdelavo pri kasnejših algoritmih, sicer pa ti dobro delujejo tudi ob uporabi konvolucije z Gaussovo porazdelitvijo ali zameglitve z jedrom.



Slika 4.6: Delovanje “rolling-ball” algoritma na realni in simulirani slik. S pomočjo metaforične žoge, ki se kotali po sliki, določimo ozadje, ki ga odštejemo od originalne slike, da dobimo sliko z jasnimi atomskimi stolpcji.

## 4.2 Določanje pozicij atomskih stolpcev

Pri obravnavi atomsko ločljivih slik je logičen korak določanje pozicij atomskih stolpcev. Le-te so izhodišče za nadaljnjo analizo, kjer določamo strukturo materiala, lokalne variacije v mrežnem parametru, prisotnost defektov in notranje napetosti. Ker slike običajno vsebujejo območje z več sto ali celo več tisoč atomskimi stolpcji, je avtomatizacija nujna. Ker avtomatizacija takšnega postopka veliko pomeni raziskovalcem iz različnih področij, je v literaturi moč najti več različnih implementacij, tovrstne študije pa so posebej pogoste v zadnjih letih na račun vedno zmogljivejših računalnikov. Razvoj običajno rešuje probleme, s katerimi se raziskovalci srečujejo znotraj svoje skupine, zato niso vse implementacije primerne za vse materiale in slikovne tehnike.

Ena izmed implementacij se fokusira na analizo *in-situ* posnetih TEM filmov [35]. Posnetki filma, slike svetlega polja, so prikazovali rast ogljikovih nanocevk v prisotnosti kobaltovih nanodelcev. Določanje pozicij stolpcev je potekalo s pomočjo predloge v obliki kroga, ki je prepotovala celotno sliko, na vsakem koraku pa je bila izračunana korelacija med predlogo in sliko. Na območjih z višjo korelacijo, kjer so se nahajali atomski stolpcji, je bila točna pozicija stolpcev določena kot težišče območja. Nazadnje so bili ročno popravljeni napačno določeni stolpcji. Postopek vsebuje ročno določanje mej nanodelca in je prilagojen za slike svetlega polja, zato za naš primer ni bil primeren.

Drug primer je programska oprema Atomap, razvita za analizo STEM slik perovskitnih materialov. To so materiali, v katerih se ponavlja osnovna celica s kemijsko formulo  $\text{ABO}_3$ , kjer je O kisik, A in B pa sta različna kationa [36]. Na slikah tako vidimo tri mreže stolpcev z različnimi intenzitetami. Programska oprema Atomap deluje tako, da najprej na mreži stolpcev z najvišjo intenziteto vsakemu stolpcu prilagodi dvodimenzionalno (2D) anizotropno Gaussovo intenzitetno porazdelitev, nato pa to mrežo odšteje od slike in postopek ponovi še na drugih dveh mrežah. Lepota

postopka je, da uspešno najde tudi kisikove stolpce in da rezultate uporabi za nadaljnjo kvantifikacijo strukturnih parametrov, specifičnih za perovskitne materiale. Prav ta prilagojenost postopka za perovskitne materiale je hkrati pomanjkljivost pri uporabi na slikah drugačnih materialov. Postopek dobro deluje za slike, ki so v celoti zapolnjene z enim tipom strukture, zato je neprimeren za analizo nanodelcev.

Kljub temu je koncept prilagajanja 2D Gaussovih porazdelitev na območja atomskih stolpcev korak v pravo smer. Nedavna študija je primerjala uspešnost tega pristopa s starejšim pristopom, ki določi pozicije stolpcev kot težišče intenzitet na tem območju [37]. Študija je obravnavala eksperimentalne TEM slike svetlega polja nanodelca iz cerijevega oksida, posnete *in-situ*. Avtorji ugotavljajo, da metode, razvite za slike temnega polja, niso zadosti robustne za uporabo na slikah svetlega polja in obratno. *In-situ* posnetke so najprej poravnali, nato pa so določili približne pozicije stolpcev. Uporabnik je lahko ročno popravil seznam atomskih stolpcev s pripadajočimi koordinatami pred postopkom prilagajanja Gaussovih porazdelitev. Prednost pristopa je možnost sledenja premikom stolpcev na posnetkih *in-situ* posnetega filma, avtorji pa poudarjajo, da je prilagojen na njihov sistem.

Primer zelo natančne metode, ki je bila demonstrirana na sliki platinskega nanodelca, temelji na poravnavi in povprečenju večjega števila posnetkov iste lokacije, iz česar sledi zelo čist posnetek z jasnimi stolpcji, na katere je mogoče prilagoditi 2D Gaussove porazdelitve [38]. Metoda dobro deluje na eksperimentalnih in simuliranih slikah temnega polja ter pozicije stolpcev določi s pikometrsko natančnostjo, kar omogoča zanesljive kasnejše analize notranjih napetosti znotraj katalizatorskega nanodelca, ki igrajo pomembno vlogo pri njegovih katalitičnih lastnostih. Žal metoda temelji na večjem številu posnetkov, ki bi zahtevali daljši čas slikanja. Le-ta bi na naših materialih, ki vsebujejo ogljikov nosilec, verjetno povzročil škodo, ki bi vodila v neverodostojnost kasnejših posnetkov.

Zanesljiva programska oprema, ki dobro dela tudi na slikah kovinskih nanodelcev, je StatSTEM [39]. Tudi ta se poslužuje prilagajanja anizotropnih Gaussovih porazdelitev na območja stolpcev, a za razliko od prej opisanih pristopov upošteva tudi medsebojno prekrivanje porazdelitev. Sliko razdeli na manjše dele, ki pripadajo stolpcem, nato sledi iterativni postopek prilagajanja Gaussovih porazdelitev nanje, pri čemer ima uporabnik možnost ročno popraviti seznam najdenih stolpcev. Program zahteva vnos podatkov o kemijski sestavi in velikosti osnovne celice, poleg določanja pozicij stolpcev pa ponuja tudi analizo notranjih napetosti in izračun števila atomov v posameznem stolpcu. Slednje je zanesljivo le za monoelementne nanodelce, poleg tega v praksi program dela bolje za manjše nanodelce.

Znotraj iste raziskovalne skupine so kasneje razvili dopolnitev opisane programske opreme, s katero so dosegli visoko zanesljivost določanja pozicij stolpcev tudi za stolpce z manjšim številom atomov ozziroma celo za posamezne atome [40]. S tem so rešili prej prisoten problem nizke uspešnosti zaznavanja stolpcev na robovih nanodelcev, nova metoda pa je izjemno robustna na eksperimentalnih in simuliranih slikah temnega polja zelo različnih struktur, tudi na slikah s slabim razmerjem signal-šum. Ključ do rešitve je dodan korak, v katerem vnaprej poskušajo določiti verjetnost, da se na sliki nahaja določeno število atomskih stolpcev in s tem potrebno število Gaussovih porazdelitev. Prednost metode je, da ne zahteva predhodnega znanja o strukturi, pomanjkljivost pa je njena časovna potratnost, saj za analizo ene slike potrebuje tudi nekaj ur.

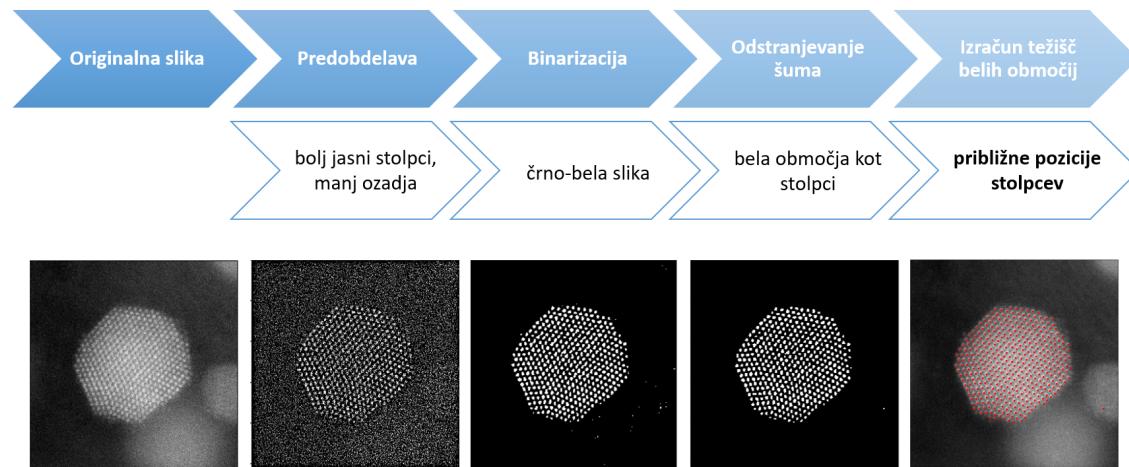
Metoda, ki ponuja primerljivo natančnost kot tista, opisana v [39], razširi kon-

## Poglavlje 4. Rezultati

cept tako, da se ne omejuje na prilagajanje ene Gaussove porazdelitve na posamezen stolpec, ampak dopušča prilagajanje več prekrivajočih se porazdelitev na območje enega stolpca [41]. Iz množice porazdelitev iterativno izbere tiste, ki zares določajo pozicije atomskih stolpcev, s čimer zmanjša potrebo po ročnem popravljanju rezultata. Ne zahteva vnosa predhodno znanih podatkov o strukturi na sliki in deluje na različnih strukturah, demonstrirana pa je bila na eksperimentalnih in simuliranih slikah svetlega polja perovskitnega materiala. Metoda je zelo uspešna na stolpcih v notranjosti obravnavane strukture, pri robnih stolpcih pa tudi ta ni zanesljiva, kar predstavlja problem pri uporabi metode za analizo slik spremenjajočih se nanodelcev.

Morda najboljša metoda v tem hipu uporablja globoko učenje za predobdelavo slik in določanje pozicij atomskih stolpcev [42]. Avtorji so generirali obsežno knjižnico simuliranih slik različnih struktur, kjer so upoštevali različne orientacije struktur in zašumljenost slik. Na knjižnici so učili konvolucijsko nevronsko mrežo, ki je nato uspešno izboljšala razmerje signal-šum in določila pozicije atomskih stolpcev na eksperimentalnih STEM slikah, kljub temu da je bila naučena na simuliranih slikah. Avtorji so na slikah nanodelcev iz platine in platiniskih zlitin prikazali visoko uspešnost tudi pri določanju pozicij atomskih stolpcev na robovih nanodelcev, kar je izjemnega pomena za katalizo, saj se reakcije odvijajo v zunanjih nekaj plasteh nanodelcev. To je glavna prednost te metode pred prej opisanimi metodami, poleg tega metoda ne zahteva vnosa podatkov o strukturi.

Za določanje pozicij atomskih stolpcev na slikah nanodelcev sem razvila metodo iz dveh korakov po vzoru nekaterih prej omenjenih študij. Prvi korak je bil določanje približnih pozicij atomskih stolpcev, drugi korak pa določanje njihovih natančnih pozicij. Prikaz postopka za prvi korak je na sliki 4.7. Po koraku predobdelave slike sem slikovne pike glede na njihovo intenziteto pobarvala na črno ali belo in dobila sliko, kjer so bili atomski stolci v grobem obarvani belo, preostanek slike pa črno. Ostalo je nekaj napačno razporejenih slikovnih pik, zato je sledilo odstranjevanje šuma, po katerem so ostala čista bela območja, pripadajoča stolpcem. Izračunala sem težišča teh območij in rezultati so predstavljali približne pozicije stolpcev.



Slika 4.7: Postopek določanja približnih pozicij atomskih stolpcev prek računanja težišč intenzitete na območjih stolpcev.

Tako določene vrednosti so redko predstavljale dobro določeno pozicijo atomskega stolpca, zato je sledil drugi korak postopka, v katerem sem določila bolj na-

tančne vrednosti. Originalno sliko sem po predobdelavi s pomočjo približnih pozicij stolpcev, ki sicer niso dobro določale centra stolpca, vseeno pa so se nahajale na njegovem območju, razdelila na več manjših delov. Na vsakem delu sem na vrednosti intenzitete prilagodila anizotropno 2D Gaussovo porazdelitev.

Formula za Gaussovo porazdelitev je bila

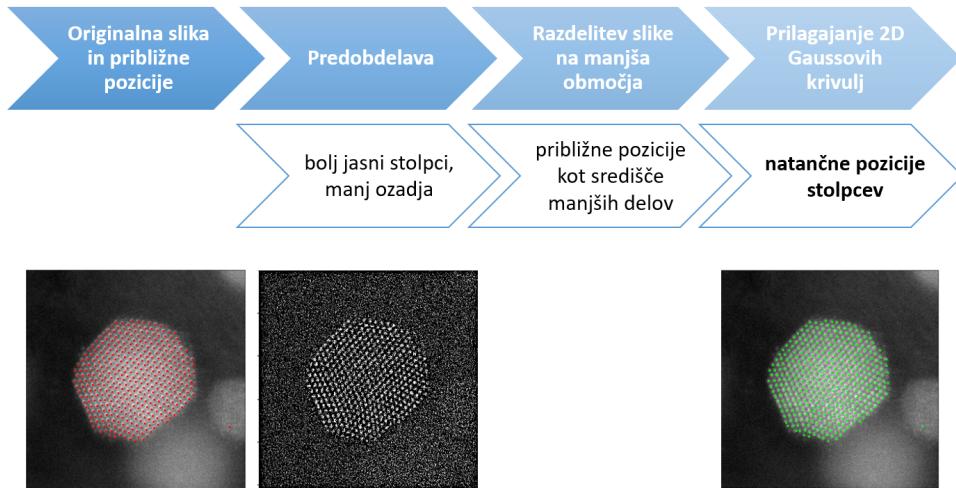
$$I(x, y) = I_0 + A \exp \left( - \left( \alpha(x - x_0)^2 - 2\beta(x - x_0)(y - y_0) + \gamma(y - y_0)^2 \right) \right),$$

$$\alpha = \frac{\cos^2 \theta}{2\sigma_x^2} + \frac{\sin^2 \theta}{2\sigma_y^2},$$

$$\beta = -\frac{\sin 2\theta}{4\sigma_x^2} + \frac{\sin 2\theta}{4\sigma_y^2},$$

$$\gamma = \frac{\sin^2 \theta}{2\sigma_x^2} + \frac{\cos^2 \theta}{2\sigma_y^2}.$$

V formuli se nahaja precej parametrov, ki so bili tudi pri prilaganju prosti ali pa delno omejeni.  $I_0$  predstavlja ozadje,  $A$  je amplituda porazdelitve,  $\sigma_x$  in  $\sigma_y$  sta standardni deviaciji v  $x$  in  $y$  smeri ter opisujeta širino porazdelitve v obeh smereh,  $\theta$  je rotacija anizotropne porazdelitve,  $x_0$  in  $y_0$  pa sta koordinati centra porazdelitve in sta hkrati tudi rezultat. Prikaz postopka za drugi korak je na sliki 4.8.



Slika 4.8: Postopek določanja natančnih pozicij atomskih stolpcev prek prilaganja anizotropnih 2D Gaussovih porazdelitev intenzitete na območja stolpcev, definirana s prej določenimi približnimi pozicijami atomskih stolpcev.

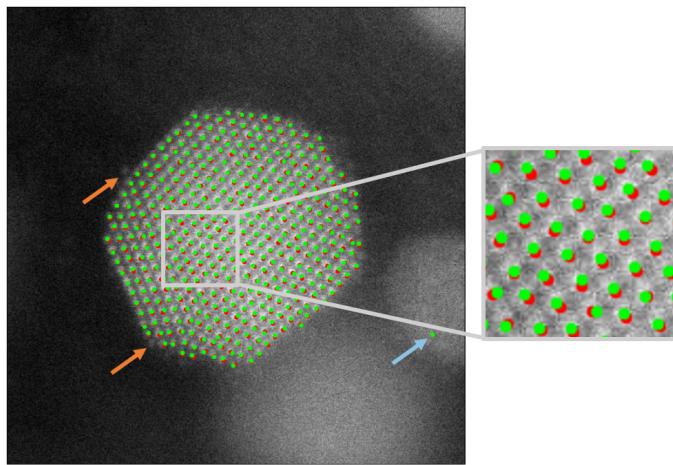
Za uspešnejše in hitrejše prilaganje formule s toliko parametri na vsaj nekaj sto stolpcem sem nekaterim parametrom omejila dovoljene vrednosti ali predlagala začetne vrednosti. Za parametra  $x_0$  in  $y_0$  sta bili začetni vrednosti kar približno določeni koordinati atomskega stolpca iz prejšnjega koraka. Parametra  $\sigma_x$  in  $\sigma_y$  sem omejila tako, da je bila krivulja sicer lahko eliptične oblike, četudi so stolpci dokaj okrogli, ampak je daljša polos elipse lahko znašala največ dvakratnik krajše polosi. Rotacije  $\theta$  nisem omejevala, ker to ni bilo smiselno. Začetni vrednosti parametrov  $I_0$  in  $A$  sem določila kot najmanjšo in največjo intenziteto na izbranem območju. V primeru, da na kakšnem stolpcu metoda prilaganja krivulje ne bi konvergirala,

## Poglavlje 4. Rezultati

---

program vsebuje možnost, da na takšnih stolcih po preteku določenega števila poskusov prilagajanja obdrži približno določene pozicije kot končen rezultat.

Na sliki 4.9 je prikazano delovanje obeh korakov in primerjava približnih (označeno z rdečimi pikami) ter natančnih (označeno z zelenimi pikami) pozicij atomskih stolpcev. Pozicije stolpcev, določene v drugem koraku, konsistentno bolje zadanejo pravilne vrednosti kot pozicije, določene v prvem koraku. Metoda dokaj dobro označi tudi manj kontrastne stolpce na robovih nanodelca, a vseeno pozabi nekaj najtemnejših. Hkrati kot stolpec označi nanodelec izven fokusa v ozadju, ki v koraku predobdelave ni bil povsem odstranjen s slike. Metoda deluje dobro, ampak prej opisana metoda, ki temelji na globokem učenju, vseeno deluje boljše, četudi zahteva veliko razvoja in ogromno učno množico. Imeti možnost ročno popraviti najbolj očitne napake algoritma se zdi kot dober kompromis med rezultatom in vloženim trudom v razvoj postopka.

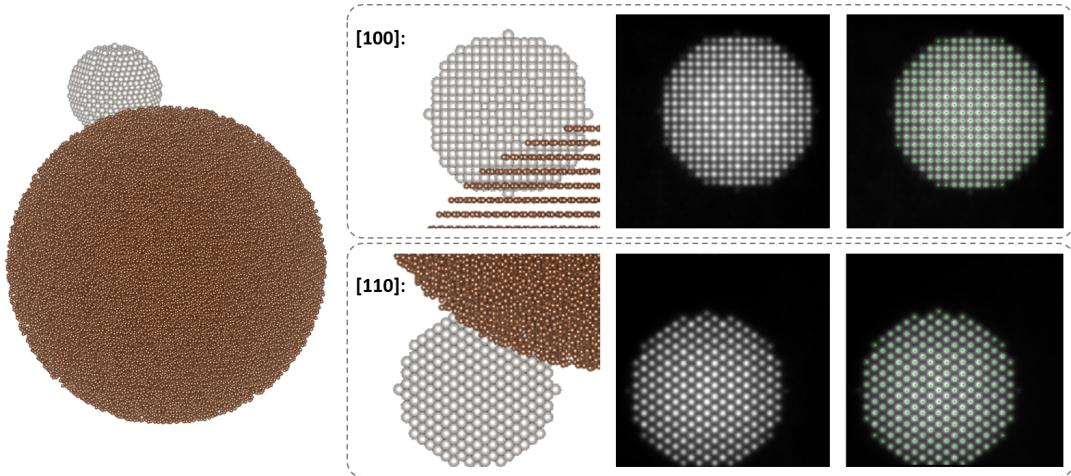


Slika 4.9: Primerjava približno (označeno rdeče) in natančno (označeno zeleno) določenih pozicij stolpcev na realni sliki. Z oranžnima puščicama sta označena primera pozabljenih stolpcev, z modro pa primer lažno označenega stolpca.

Metodo sem preizkusila tudi na simulirani sliki. Za model sem uporabila platinsko kroglico na ogljikovi podlagi. Določanje pozicij stolpcev sem preizkusila na slikah, posnetih iz smeri [100] in [110]. Rezultati so prikazani na sliki 4.10. Tudi na simuliranih slikah se metoda obnese dobro in spregleda zelo majhno število atomskih stolpcev na zunanjosti, ki pravzaprav niso stolpci, saj vsebujejo samo en atom.

Še komentar k izbiri prostih parametrov pri prilagajanju anizotropnih Gaussovih porazdelitev na območja atomskih stolpcev. Razlog za omejevanje parametrov  $\sigma_x$  in  $\sigma_y$ , četudi so atomski stolpci na slikah dokaj okrogli, je bil ta, da se je zaradi koraka približno določenih pozicij atomskih stolpcev včasih v kadru znašel več kot en atomski stolpec. Omejevanje  $\sigma_x$  in  $\sigma_y$  je zmanjšalo verjetnost, da bi program izbral napačen stolpec za prilagajanje Gaussove porazdelitve.

Ob zamenjavi parametrov  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  in  $\theta$  s parametri  $\alpha$ ,  $\beta$  in  $\gamma$  iz formule za Gaussovo porazdelitev, ki sicer vsebujejo enako informacijo, je bilo prilagajanje primerljivo uspešno, ampak občutno počasnejše – potreben čas je bil kar 2.5-krat daljši. Ob prilagajjanju izotropnih Gaussovih porazdelitev, za katere je veljalo  $\alpha = \gamma$  in  $\beta = 0$ , je bilo kljub dokaj okroglim atomskim stolpcem bolj uspešno prilagajanje anizotropnih Gaussovih porazdelitev, potreben čas za izvedbo pa je bil primerljiv.



Slika 4.10: Model platinske kroglice velikosti 3.8 nm na ogljikovem nosilcu, nato od leve proti desni sledijo pogled nanj iz smeri [100] in [110], simulirani sliki, posneti iz teh smeri, in delovanje algoritma na simuliranih slikah.

### 4.3 Segmentacija slike na strukturno različne dele

Končni cilj slikovnih metod je opredeliti odnose med strukturo in lastnostmi materiala. Slike katalizatorjev pri atomski ločljivosti so zaradi natančne prostorske informacije, ki jo ponujajo, dobro izhodišče za razvoj algoritmov, ki bi iz njih izluščili informacijo, povezano s strukturo materiala. Ker struktura katalizatorja, posebej pa njene anomalije, igra pomembno vlogo pri njegovem delovanju, sem želela automatizirati postopek iskanja strukturnih posebnosti z algoritmom, ki bi sliko razdelil na strukturno različne dele.

Koncept segmentacije slik na posamezne dele, ki jim je skupna neka lastnost, ni omejen samo na elektronsko mikroskopijo ali na znanost o materialih. Že dalj časa obstaja več metod za segmentacijo hiperspektralnih slik, ki poleg prostorske informacije podajo tudi spektralno. Vsaka točka take slike je pravzaprav vektor – spekter, sliki pa zato običajno rečemo hiperspektralna kocka. Hiperspektralno slikanje je bilo prvotno razvito za daljinsko zaznavanje, pri katerem z letali ali sateliti pridobivamo informacije o zemeljskem površju, kot so vegetacija, sestava tal, obsežnost poplavnih območij itd. Avtomatska segmentacija slik je v pomoč pri ocenjevanju okoljske in prostorske problematike, saj spektri predstavljajo veliko količino informacije, ki je velik izziv za ročno analizo. Za analizo hiperspektralnih kock so zato na voljo različne metode redukcije dimenzionalnosti, ki v spektralni dimenziji določijo najpomembnejše spektralne pasove, iz katerih je nato možno rekonstruirati prostorsko pojavljanje določenega materiala ali kulture [43]. Analogni postopki so v uporabi pri nedestruktivni analizi živil, kjer se uporablja pri ocenjevanju njihove kvalitete in varnosti, v sklopu česar običajno iščemo različne kontaminacije, poškodbe, bolezni in drugo [44]. Pri hiperspektralnih kockah je segmentacija slike glede na lokalne spektralne značilnosti ključnega pomena predvsem zaradi tipično zelo obsežnih datotek.

Slike elektronske mikroskopije ne vsebujejo spektralne informacije, zato nanje ne moremo direktno razširiti opisanih idej. Hiperspektralne kocke segmentiramo v spektralni dimenziji, slike elektronske mikroskopije pa bi radi segmentirali pro-

## Poglavlje 4. Rezultati

---

storsko. Za uporabo metod, razvitih za hiperspektralne kocke, moramo naš 2D set podatkov razširiti. Uporaben način, na katerem temelji tudi to poglavje magistrskega dela, v ta namen uporabi koncept drsečega okna [45]. Avtorji so okno vnaprej določene velikosti korak za korakom premikali po sliki, pri čemer so na vsakem koraku izračunali Fourierovo transformacijo dela slike znotraj okna. Tako so ustvarili podatkovni set, sestavljen iz kopice lokalno izračunanih 2D spektrov Fourierove transformacije, na katerem so lahko uporabili algoritem za iskanje karakterističnih spektrov, sicer razvit za hiperspektralne slike, s katerimi lahko opišemo različne dele slike. Metodo so preizkusili na slikah STEM in vrstične tunelske mikroskopije pri atomski ločljivosti.

Pristop so kasneje razširili tako, da so poleg uporabe Fourierove transformacije poiskali alternativne možnosti zanjo, prav tako so preizkusili dva nova načina za določanje karakterističnih spektrov [46]. Enega od načinov za določanje karakterističnih spektrov, metodo glavnih komponent (ang. principal component analysis, PCA), uporabim tudi v tem magistrskem delu. Kot v prvotni študiji so tudi tokrat avtorji uporabili drseče okno za izdelavo seta podatkov s Fourierovo ali drugo transformacijo ter poiskali karakteristične spekture za risanje zemljevidov pojavnosti različnih struktur na sliki. Postopek so preizkusili na slikah ionske tekočine, posnetih z mikroskopom na atomsko silo, na katerih so uspešno ločili različno orientirane domene ionske tekočine.

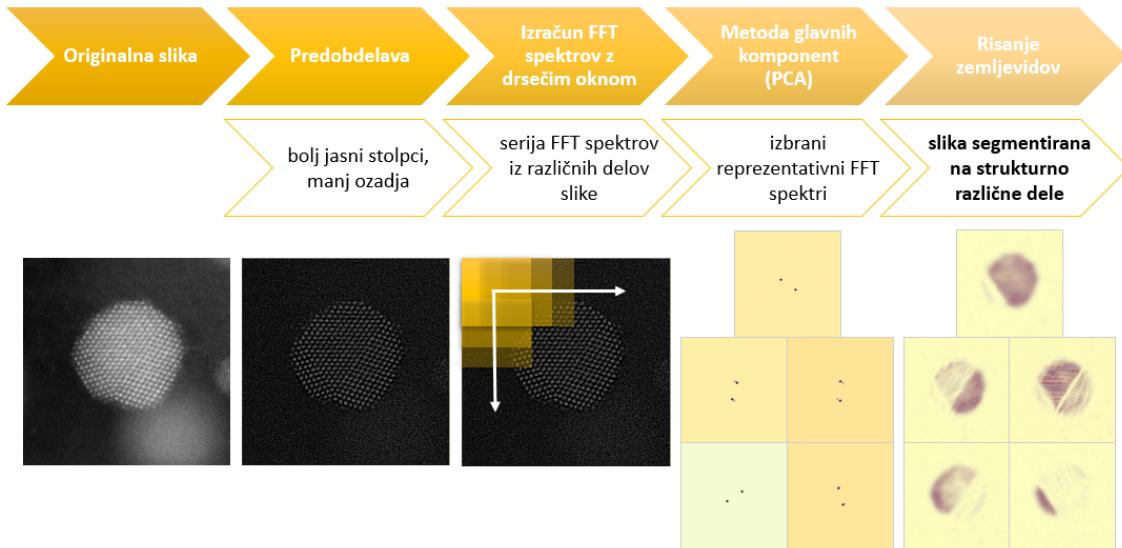
Opisane metode v znanosti o materialih še niso dosegle polnega razmaha, pri uporabi metod redukcije dimenzionalnosti pa izstopa nedavna študija posameznih atomov, ki ležijo na sicer atomsko ravni kristalni površini [47]. Avtorji so analizirali sliko, posneto z vrstičnim tunelskim mikroskopom, kjer je bila vsaka prostorska točka slike pravzaprav spekter, posnet z vrstično tunelsko spektroskopijo, ki vsebuje informacijo o lokalni elektronski strukturi. Na podlagi analize takšne slike so prepoznali več tipov povezovanja med kristalom in posameznimi atomi na površini, ki so jih ločili glede na njihovo neposredno okolico ter glede na njihov kemijski element.

Nanodelci iz platine ali zlitine platine in kobalta, ki jih obravnavam v magistrskem delu, imajo ploskovno centrirano kubično strukturo (*fcc*). V kristalih lahko opazimo različne tipe napak. Točkaste napake so lahko prazna mesta ali vrinjeni atomi, linearne napake so različne dislokacije, ploskovne napake pa so npr. meje med kristalnimi zrni ali meje dvojčenja kristalov, prek katerih se kristalna struktura zrcali. Poleg tega lahko na sliki opazimo meje med različnimi strukturami na račun drugačne kristalne strukture (npr. urejena in neurejena zlิตina) ali kemijske sestave (mrežne razdalje v platiniskem kristalu so drugačne kot v kristalu platinike zlitine, četudi imata oba *fcc* strukturo) [2]. Opisane strukturne značilnosti in nepravilnosti igrajo veliko vlogo pri katalitičnih lastnostih posameznih nanodelcev. Izkušen raziskovalec sicer s prostim očesom lahko hitro prepozna opisane strukturne anomalije, vseeno pa nam je v interesu, da opazovanje avtomatiziramo, saj tako lahko najdemo tudi bolj subtilne strukturne anomalije, kot so lokalne variacije v mrežnem parametru, ki jih je težje zaznati s prostim očesom.

Pri postopku segmentacije slike na strukturno različne dele sem se opirala na delo, opisano v [45] in [46]. Na sliki sem najprej opravila postopek predobdelave. Metoda deluje tudi na originalnih slikah brez kakršnekoli predobdelave, vendar je končni rezultat manj estetski. Nato sem z drsečim oknom ustvarila set lokalno izračunanih 2D Fourierovih spektrov tako, da sem okno fiksne velikosti premikala po sliki vrstico po vrstico pri fiksniem koraku in na vsakem koraku izračunala Fourier-

### 4.3. Segmentacija slike na struktурno različne dele

rovo transformacijo dela slike, ki ga je prekrivalo okno. Z metodo glavnih komponent sem iz te množice spektrov določila manjše število spektrov, ki so zadržali čim večjo količino informacije o množici. Nazadnje sem iz vsakega spektra manjše množice s pomočjo obratne Fourierove transformacije ustvarila zemljevid prostorske pojavnosti tega spektra na originalni sliki. Rezultat metode so sličice, ki predstavljajo strukturno različne dele slike. Prikaz korakov postopka je na sliki 4.11.



Slika 4.11: Algoritem za segmentacijo slike na struktурno različne dele z drsečim oknom, Fourierovo transformacijo in metodo glavnih komponent.

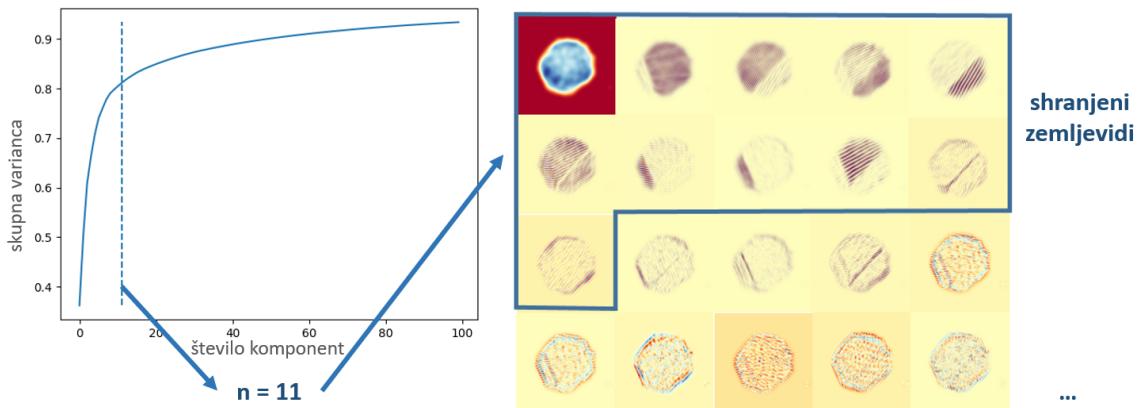
Logika za postopkom je preprosta, za doseganje smiselnih rezultatov pa je bilo potrebno optimizirati več parametrov. Pri koraku drsečega okna je bilo pomembno optimizirati velikost okna in velikost koraka. Velikost okna naj bo večja od osnovne celice strukture in hkrati manjša od najmanjše domene na sliki. Vnaprej sicer ne vemo vedno, kakšne velikosti bodo deli nanodelca, ki jih bomo segmentirali. Optimalna velikost okna je med dvakratnikom in trikratnikom velikosti osnovne celice strukture. Velikost koraka določa ločljivost rezultatov. Če bo uporabljen korak prevelik, lahko zamudimo del informacije, če pa bo premajhen, bo računska zahtevnost procesa morda presegla zmogljivosti računalnika. Velikost koraka naj bo zato toliko majhna, kot jo še dovoljuje razpoložljivost pomnilnika, pri slikah velikosti  $512 \times 512$  slikovnih pik je to okvirno 2 slikovni piki.

Pri koraku Fourierove transformacije sem raziskala vpliv okenske funkcije. To je funkcija, s katero pomnožimo del slike, ki ga prekriva okno, in deluje kot uteženo rezanje signala. Ker se s premikanjem okna po sliki lahko zgodi, da na robovih odrežemo del atomskega stolpca, sem želela uporabiti okensko funkcijo, ki bi zmanjšala vpliv signala na robu okna. Uporabila sem Hann okno, ki je krivulja zvonaste oblike. Metoda sicer deluje z in brez uporabe okenske funkcije, ob uporabi okenske funkcije pa so rezultati bolj natančni.

Pri koraku metode glavnih komponent je najbolj očitno vprašanje, kolikšno število reprezentativnih spektrov naj shranimo, kolikšno je torej optimalno število komponent. To naj bo najmanj toliko, kot znaša število struktурno različnih delov slike (česar v splošnem ne vemo vnaprej), navzgor pa je mehko omejeno s točko, kjer so si

## Poglavlje 4. Rezultati

spektri vedno bolj podobni med sabo. Metoda komponente rangira po tem, koliko informacije vsebujejo. Število komponent, ki je enako številu spektrov v podatkovnem setu, bi seveda zadržalo popolnoma vso informacijo o podatkovnem setu, ampak bi bilo veliko število komponent zelo podobnih med sabo in nam ne bi povedalo ničesar novega. Želimo shraniti samo prvih nekaj komponent, ki vsebujejo veliko večino informacije. Pri uporabi metode glavnih komponent količino informacije opišemo z metriko skupne variance, ki jo prikladno lahko narišemo v odvisnosti od števila komponent. Krivulja za prvih nekaj komponent strmo narašča, nato pa se umiri. Optimalno število komponent sem določila tako, da sem poiskala koleno te krivulje. Prikaz avtomatskega ocenjevanja števila komponent je na sliki 4.12. Program ima sicer tudi možnost, da uporabnik ročno vnese število želenih komponent.

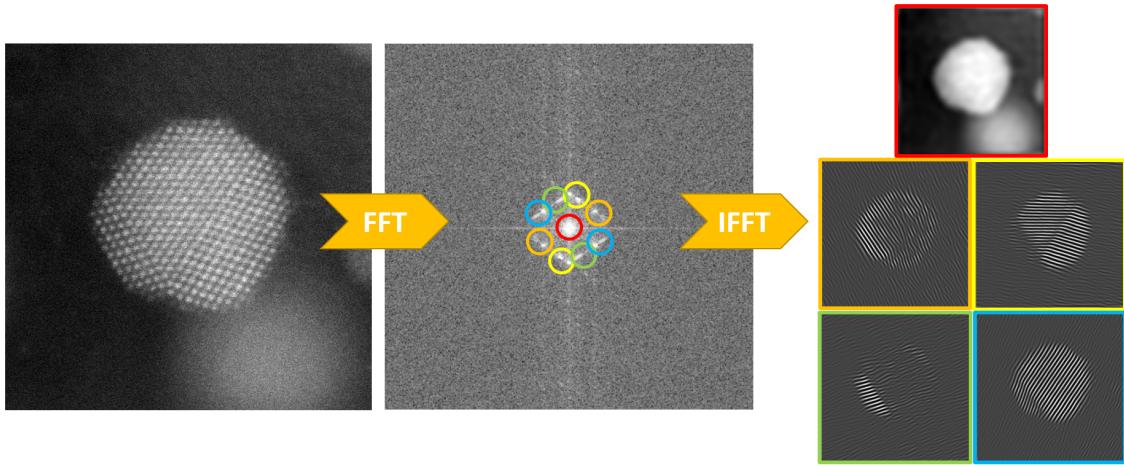


Slika 4.12: Prikaz avtomatskega določanja števila komponent  $n$  pri segmentaciji slike na strukturno različne dele. Na grafu krivulje, ki opisuje količino zadržane informacije v odvisnosti od števila komponent, poiščemo koleno in shranimo ustrezeno število zemljevidov.

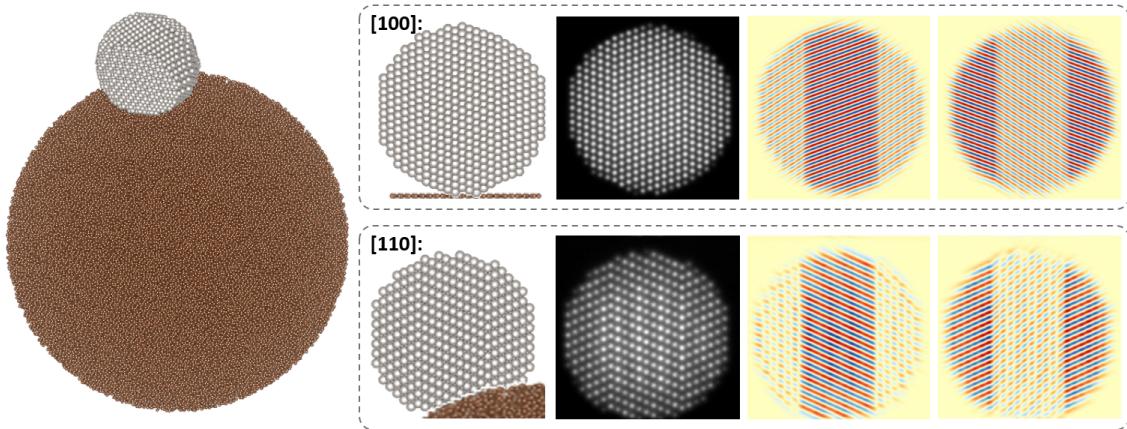
Na primeru realne slike nanodelca, ki sem ga uporabila za demonstracijo delovanja algoritma, vidimo, da metoda uspešno segmentira nanodelec na dele, ki jih ločita meji dvojčenja. Meje dvojčenja lahko sicer prepoznamo iz slike ali pa o njihovi prisotnosti sklepamo iz Fourierove transformacije slike, kjer so nekateri stranski vrhovi podvojeni. Prikaz, kako bi prek rekonstrukcije podvojenih stranskih vrhov iz Fourierove transformacije slike lahko dobili podoben rezultat kot s prej opisano metodo, je na sliki 4.13. Na sliki izvedemo Fourierovo transformacijo, nato pa rekonstruiramo podobne zemljevide tako, da izvedemo obratno Fourierovo transformacijo na različno maskiranem spektru.

Prednost automatizacije je predvsem hitrost in možnost prepoznavanja tudi drugačnih strukturnih anomalij. Zaradi uporabe Fourierove transformacije, ki je občutljiva na periodičnost, lahko s takšnim algoritmom segmentiramo dele slike z drugačno velikostjo, obliko ali orientirano celice.

Algoritem sem preizkusila na simuliranih slikah modela platinskega nanodelca na ogljikovi podlagi, ki vsebuje dve vzporedni meji dvojčenja. Struktura nanodelca je torej sestavljena iz treh delov, ki se prek mej dvojčenja zrcalijo. Iz vzporednosti mej dvojčenja sledi, da sta dva od treh delov pravzaprav enaka, eden pa je orientiran drugače. Prikaz delovanja algoritma na slikah takšnega modela, posnetih iz smeri [100] in [110], je na sliki 4.14. Tudi tokrat algoritem uspešno loči dele nanodelca.



Slika 4.13: Prikaz ročne segmentacije slike na dele, ločene z mejami dvojčenja prek rekonstrukcije stranskih vrhov iz Fourierove transformacije slike.



Slika 4.14: Model platinskega nanodelca premera 4.6 nm z dvema mejama dvojčenja na ogljikovem nosilcu, nato od leve proti desni sledijo pogled nanj iz smeri [100] in [110], simulirani sliki, posneti iz teh smeri, in delovanje algoritma na simulacijah.

## 4.4 Poravnava slik

Kot omenjeno v poglavju 2, nas v elektrokatalizi zanima stabilnost katalizatorja, ki jo ocenujemo tudi prek opazovanja strukturnih sprememb nanodelcev. Pri primerjavi slik elektronske mikroskopije na identični lokaciji pred in po simulaciji delovanja katalizatorja v gorivni celici nas predvsem zanima, katere degradacijske mehanizme lahko prepoznamo in kateri deli površine nanodelcev so utrpeli največje spremembe. V ta namen obe sliki poravnamo tako, da prekrijemo nanodelec na eni sliki z nanodelcem na drugi sliki ter iz razlike tako poravnanih slik prepoznamo območja, kjer so se dogajale spremembe.

Poravnava oz. registracija slik je koncept, poznan različnim vedam. Cilj registracije slik je najti takšno transformacijo med slikama, da se prikaza objekta na obeh slikah kar najbolje ujemata. V astronomiji te metode uporabljajo za poravnavo posnetkov nočnega neba, posnetih ob različnih časih, kjer poravnajo zvezde na nebu

## Poglavlje 4. Rezultati

---

[48], v geologiji pa uporabljajo registracijo slik za poravnavo fotografij ledenikov, posnetih ob različnih časih, da iz rezultatov sklepajo o hitrosti taljenja ledu [49]. Registracija slik je uporabna tudi pri poravnavi posnetkov istega vzorca, posnetih z različnimi slikovnimi tehnikami, npr. pri poravnavi slik celic, posnetih s konfokalnim mikroskopom in z mikroskopom na atomsko silo [50]. Področje, na katerem je registracija morda najbolj razširjena, je medicinsko slikanje. Poravnava posnetkov znotraj ene slikovne tehnike, kot sta npr. računalniška tomografija in slikanje z magnetno resonanco, ali pa poravnava posnetkov enakega dela telesa, posnetega z različnimi tehnikami, je velikega pomena za diagnostiko [51]. V različnih kontekstih so metode registracije slik različno uporabne, vsekakor pa olajšajo sklepanje o povezavah med posnetki vzorca, ki jih loči čas ali način opazovanja.

Tudi v elektronski mikroskopiji je za določene namene registracija slik že uporabljana. V krio-elektronski mikroskopiji, kjer biološke vzorce zamrznemo in jih opazujemo brez predhodnega sušenja ali fiksiranja, posnetke vzorca poravnamo, da popravimo posledice lezenja vzorca in izboljšamo razmerje signal-šum [52]. Pri uporabi fokusiranega ionskega curka v povezavi z vrstičnim elektronskim mikroskopom, s katerim lahko vzorec slikamo ali pa odstranjujemo material in tako pripravimo atomsko ravno površino, z registracijo slik poravnamo več posnetkov vzorca na različnih globinah [53]. Registracija slik je uporabna tudi, ko želimo izboljšati razmerje signal-šum s pomočjo večjega števila posnetkov enake lokacije. Če imamo na voljo več posnetkov, jih lahko poravnamo in povprečimo, pri atomsko ločljivih slikah pa tako tudi izboljšamo natančnost določanja pozicij atomskih stolpcev [38].

Omenjeni primeri uporabe registracije slik v elektronski mikroskopiji so bolj ali manj omejeni na poravnavo podobnih slik. Pri mikroskopiji katalizatorjev na identični lokaciji zaradi različnih degradacijskih mehanizmov ne moremo vedno računati na to, da si bosta sliki pred in po nekem postopku zelo podobni, zato je pravilnost poravnave toliko večjega pomena. Nepravilna poravnava lahko vodi do napačnega sklepanja o odnosu med strukturo in stabilnostjo katalizatorja.

Metode registracije slik v grobem ločimo na tiste, ki temeljijo na intenziteti slike, in na tiste, ki temeljijo na prepoznavanju značilnih točk [51]. Prve obravnavajo celotno sliko in iščejo takšno transformacijo med slikama, da bi s transformacijo ene slike lahko pravilno prekrili drugo, druge pa na obeh slikah poiščejo točke, katerih okolici se ujemata, in poiščejo transformacijo, s katero pravilno prekrijejo najdene pare točk. V magistrski nalogi se fokusiram na prve, saj pri drugih metodah nisem bila uspešna. Razlog za neuspeh morda leži v tem, da tovrstne metode temeljijo na iskanju točk s podobno okolico na obeh slikah, slike pri atomski ločljivosti pa tipično vsebujejo večje število točk z zelo podobno okolico.

Pri poravnavi slik izberemo fiksno sliko, ki je ne spremojamo, in sliko, ki jo transformiramo. V mojem primeru je bila fiksna slika vedno slika pred postopkom, sliko po postopku pa sem spremojala. Ker slike pravzaprav obravnavam kot matrike, iščem transformacijsko matriko  $M$ , da bi čim bolje veljal izraz

$$S_{\text{pred}} = M S_{\text{po}}, \quad (4.1)$$

kjer sta  $S_{\text{pred}}$  in  $S_{\text{po}}$  sliki, posneti pred in po nekem postopku. Tu je  $M$  lahko produkt matrik, ki poskrbijo vsaka za en korak transformacije in jih množimo med sabo v ustrezнем vrstnem redu.

Transformacijska matrika  $M$  je odvisna od problema, ki ga rešujemo. Poznamo več vrst geometrijskih transformacij, ki jih v grobem delimo na toge in netoge. Toge

transformacije ohranajo razdalje in kote ter jih na dvodimenzionalni slik sestavimo iz korakov translacij in rotacij. Netoge dopuščajo tudi druge operacije, recimo raztege in strižne transformacije [51]. Katere računske operacije moramo vključiti pri poravnavi slik elektronske mikroskopije? Nanodelec pri atomski ločljivosti vidimo samo, ko ga gledamo iz točno določenih smeri, torej delamo v ravnini, ki je pravokotna glede na smer opazovanja. Ob predpostavki, da mikroskopist posname obe slike pod enako povečavo, matriko  $M$  sestavimo samo iz translacijskih in rotacijskih korakov, v nasprotnem primeru pa vključimo še razteg. Cilj poravnave slik ni le približna poravnava nanodelca, ki bi pokazala razliko v njegovem obrisu, ampak poravnava atomskih stolpcev, ki omogoča določanje sprememb na atomski ravni.

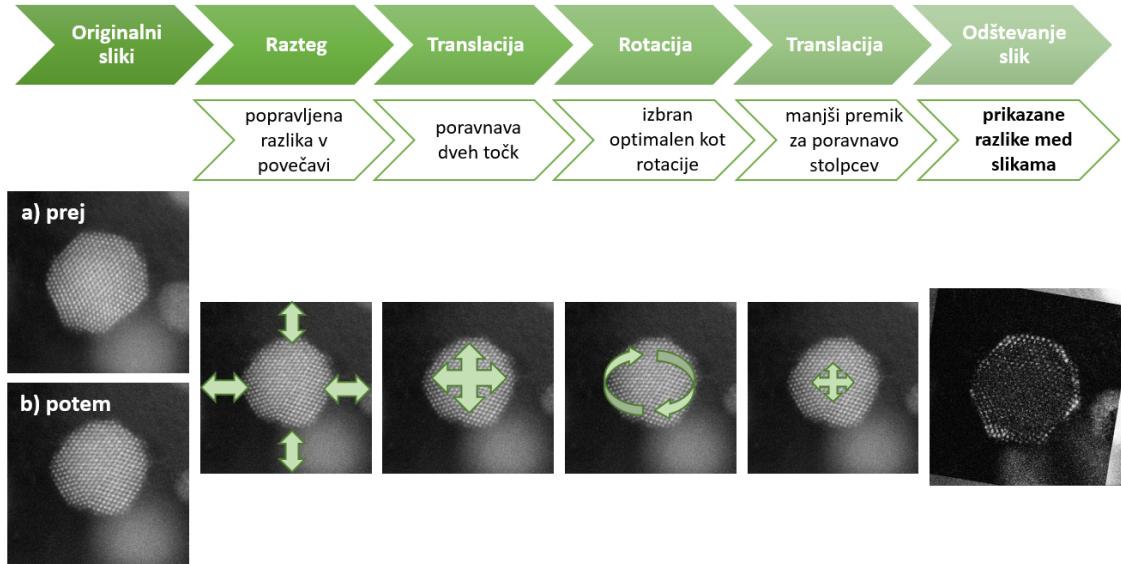
Med postopkom registracije njegovo uspešnost preverjamo z metrikami podobnosti med slikama. Teh metrik je več in večinoma temeljijo na primerjavi vrednosti intenzitete na posameznih mestih. Uporabila sem tri različne metrike. Prva je bila povprečna kvadrirana napaka, pri izračunu katere seštevamo kvadrate razlik v intenzitetah za vse slikovne pike, vsoto pa delimo z velikostjo slik. Druga je bila križna korelacija, ki jo izračunamo kot vsoto produktov vrednosti intenzitet na slikah, zmanjšanih za povprečno intenziteto slik, vsoto pa delimo z velikostjo in največjo svetlostjo slike. Zadnja metrika je bila indeks strukturne podobnosti, ki ne primerja absolutnih vrednosti intenzitete enakih mest na slikah, ampak upošteva kontrast in strukturo. Manjša kot je povprečna kvadrirana napaka in večji kot sta križna korelacija ter indeks strukturne podobnosti, bolje se ujemata poravnani slike [51].

Postopek poravnave je tako vseboval več korakov. Najprej je bil izveden pomožni korak raztega za kompenzacijo razlike v povečavi. Ta ni bil potreben na realnih slikah, ki sem jih uporabljala, saj so bili vsi pari slik posneti pri enaki povečavi, zato razлага tega koraka sledi pri preizkusu algoritma na simuliranih slikah. Raztegu je sledila toga transformacija iz korakov translacije in rotacije.

Prvi korak toge transformacije je bil korak translacije, pri katerem sem iz intenzitet izračunala težišči obeh nanodelcev in ju poravnala. Za smiselno delovanje tega koraka je potrebna predpostavka, da so spremembe na obodu nanodelca simetrične. V primeru, da niso, ker kakšen nanodelec na primer v reakciji sodeluje samo z delom svoje površine, ker je deloma morda blokiran, kasneje sledi opis alternativnega postopka. Sledil je korak rotacije, pri katerem sem eno od slik vrtela od  $-15^\circ$  do  $15^\circ$  v korakih po  $0.1^\circ$  ter na vsakem koraku izračunala prej omenjene metrike podobnosti med slikama. Optimalen kot rotacije je bil opredeljen kot najbolj pogost rezultat pri izvrednotenju metrik podobnosti. Nato je sledil še en korak translacije za primer, ko bi ostalo rahlo neujemanje med slikama. Pravilno poravnani slike sta bili nato odšteti ena od druge, da so ostale le razlike med njima. Cel postopek je bil običajno izveden vsaj dvakrat, enkrat na originalnem paru slik in enkrat na predobdelanem paru. Razlog leži v preverjanju konsistentnosti rezultata, predvsem pri koraku rotacije. Prikaz postopka poravnave slik je na sliki 4.15.

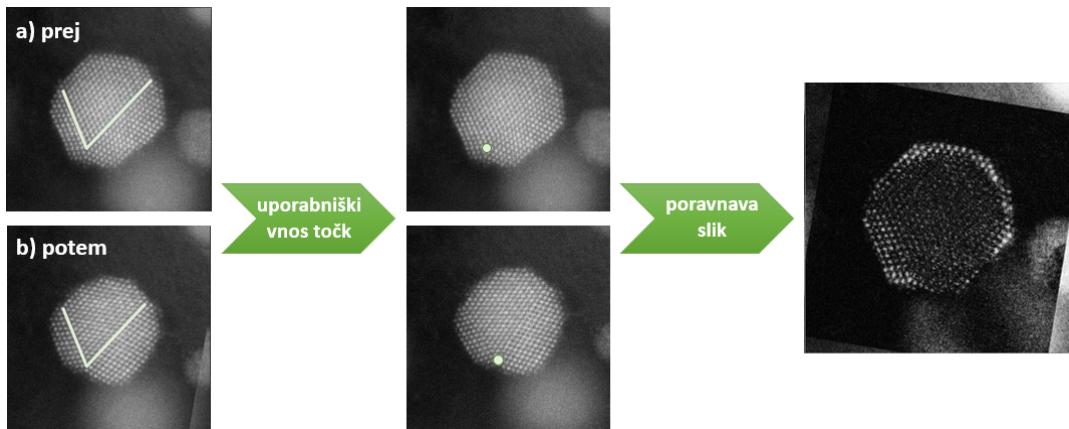
Postopek dobro deluje za tiste nanodelce, na katerih so spremembe enakomerno zastopane po njihovem obodu. Kaj pa, če pride do velike izgube na eni strani nanodelca? Tedaj bi drugi korak algoritma, ki poravna težišči nanodelca na obeh slikah, storil napako in rezultat bi bil zamaknjen. Zgoraj omenjen povsem avtomatski postopek ni primeren za vse primere, zato sem napisala tudi malo spremenjen program, ki namesto translacije s poravnavo težišč sprejme uporabniški vnos dveh točk, ene na vsaki sliki, ki se zagotovo ujemata med sabo, npr. lokacija defekta ali izrazito svetel stolpec v notranjosti nanodelca, ki zagotovo ni utrpel sprememb.

## Poglavlje 4. Rezultati



Slika 4.15: Algoritem za avtomatsko poravnavo slik na identični lokaciji, sestavljen iz različnih geometrijskih transformacij ene od slik.

Ko uporabnik izbere točki, program prvo translacijo izvede tako, da sta ti dve točki poravnani. Nato izvede rotacijo tako, da eno od slik vrti okrog uporabniško definirane točke in ne okrog težišča nanodelca, kot je veljalo prej. Na koncu izvede translacijo na manjšem območju na sredini slike s poravnavo težišč teh manjših območij za primer, da stolpci niso popolnoma poravnani med sabo. Tudi druga translacija je spremenjena z misljijo na asimetrične primere. Prednost uporabniškega vnosa je boljše in hitrejše delovanje na parih slik z večjimi asimetričnimi spremembami. Prikaz delovanja postopka je na sliki 4.16, kjer sem kot uporabniško definirano točko uporabila stik dveh mej dvojčenja na nanodelcu. Rezultat obeh algoritmov se ujema, pravilnost postopka pa sem za to sliko preverila tudi ročno.

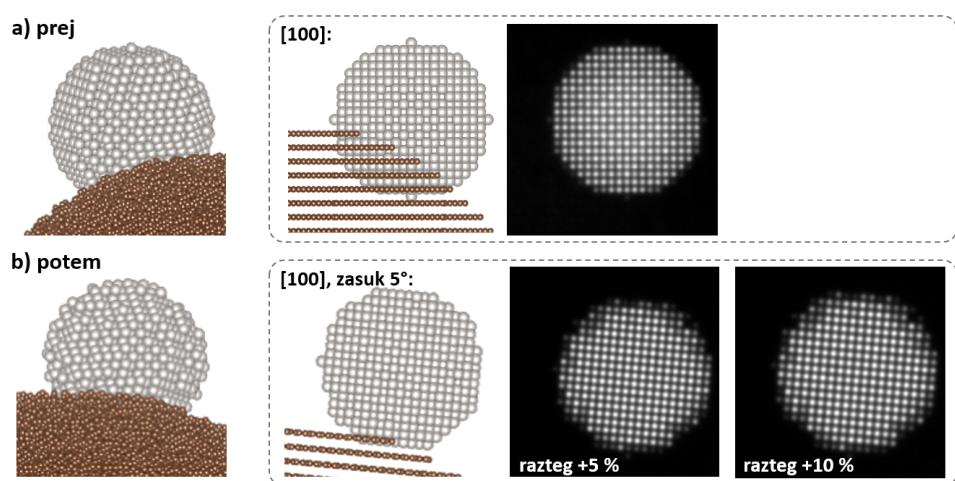


Slika 4.16: Prikaz delovanja algoritma poravnave slik z uporabniškim vnosom. Na slikah nanodelca sta bili na stiku mej dvojčenja izbrani točki za poravnavo.

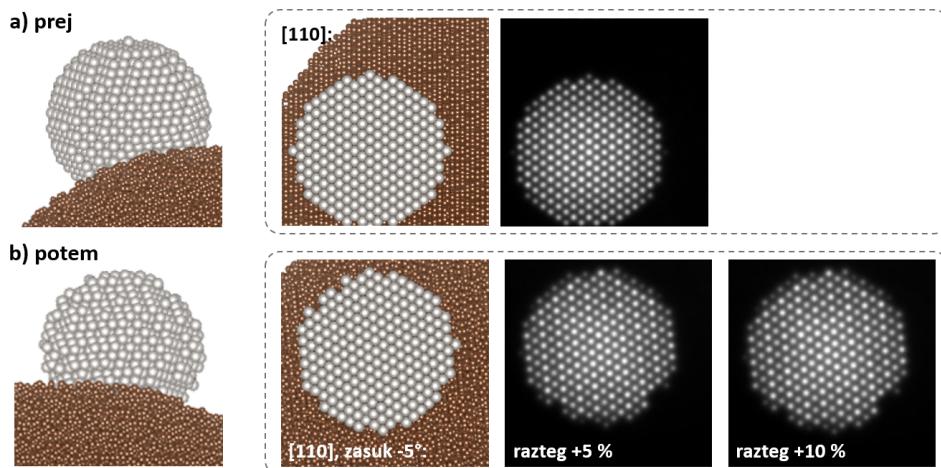
Algoritem sem preizkusila tudi na simuliranih slikah. Potrebovala sem dva modela za simulacijo slik pred in po vpeljavi spremembe nanodelca. Kot prvi model sem

uporabila enako strukturo kot v poglavju 4 pri razlagi predobdelave slik in določanja pozicij atomskih stolpcev, torej platinsko kroglico premera  $2r = 3.8 \text{ nm}$ , pritrjeno na ogljikovo podlago. Drugi model sem ustvarila tako, da sem vzela omenjeno platinsko kroglico in ji naključno izbrisala polovico atomov, katerih koordinate  $x$ ,  $y$  in  $z$  so zadostile kriteriju  $x^2 + y^2 + z^2 > 0.85r^2$ .

Za modela sem simulirala slike, posnete iz smeri [100] in [110]. Pri simulaciji drugega modela sem ga še zasukala za  $5^\circ$  ter ga raztegnila. V nasprotju z ostalimi slikami, pri katerih sem se držala razmerja 50 slikovnih točk na nanometer, sem pri tem modelu enkrat uporabila razmerje 52.5 slikovnih točk na nanometer, enkrat pa 55 točk na nanometer. Razdalje na sliki so bile torej 5 % oziroma 10 % večje kot na sliki prvega modela. Modela in rezultati simulacij so prikazani na sliki 4.17 za smer [100] in na sliki 4.18 za smer [110].



Slika 4.17: Model platinke velikosti 3.8 nm na ogljikovem nosilcu pred in po spremembah, nato od leve proti desni pogled iz smeri [100] ter simulirane slike.



Slika 4.18: Model platinke velikosti 3.8 nm na ogljikovem nosilcu pred in po spremembah, nato od leve proti desni pogled iz smeri [110] ter simulirane slike.

## Poglavlje 4. Rezultati

---

Pri ugotavljanju razmerja med razdaljami na dveh slikah v realnem prostoru sem uporabila dejstvo, da je razmerje med razdaljami na realnih slikah obratna vrednost razmerja med razdaljami v recipročnem prostoru. Za obe slike sem izračunala njuno Fourierovo transformacijo in izračunala razmerje med razdaljama od zrcalnega do stranskih vrhov. Sicer preprosta ideja je zaradi želje, da bi zanesljivo določila tudi razmerje za primer z manjšim raztegom in da bi bil postopek čim bolj avtomatiziran, zahtevala nekaj korakov.

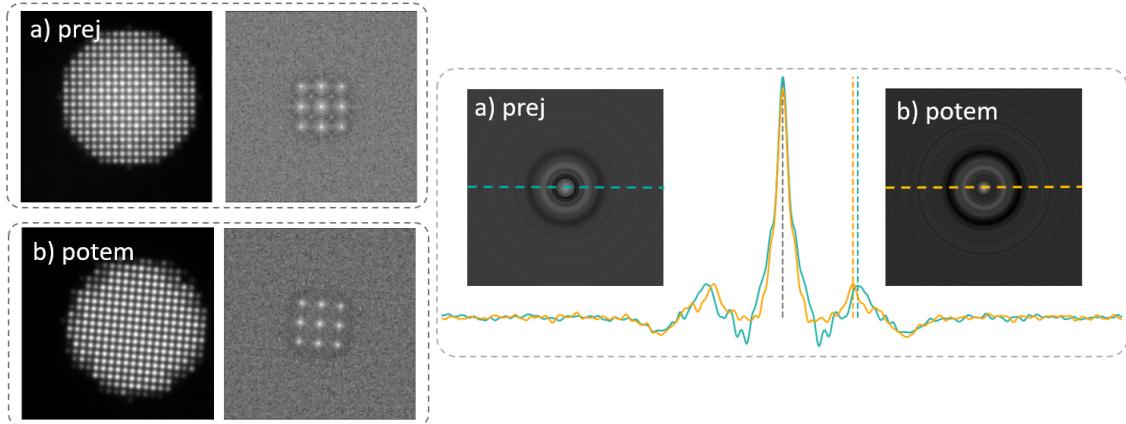
Najprej sem izračunala Fourierovo transformacijo obeh slik. Spektra sem filtrirala tako, da sem ju zameglila in zamegljeno odštela od originala, da so vrhovi v spektrih bolj izstopali. Ker je bila vsa omembe vredna informacija zbrana relativno blizu ničelne frekvence, sem obravnavala samo notranjo četrtino Fourierove transformacije. Četrtino spektra, ki sem jo obdržala, sem nato raztegnila na velikost prvotnega spektra in interpolirala vmesne vrednosti. Tako dobljeno sliko sem vrtela od  $-90^\circ$  do  $90^\circ$  v korakih po  $1^\circ$  in rezultate korakov sproti seštevala, da sem dobila izotropno sliko (vrtenino). Na vrteninah sem izračunala profil intenzitete po liniji, ki gre skozi njihovo sredino. Oba profila sem zgradila z drsečim povprečjem za lažje določanje maksimuma krivulj. Iz lokacij maksimumov, ki pripadajo vrhovom, sem izračunala razmerje med razdaljama med zrcalnim in stranskimi vrhovi za obe slike. Obratna vrednost tega razmerja je razmerje med razdaljami na realnih slikah, kar je bil želen rezultat tega koraka.

Raztag četrtine spektra na velikost prvotnega spektra je bil ključnega pomena za zanesljivost delovanja postopka tudi pri kompenzaciji 5 % raztega, ker sem tako z več slikovnimi pikami opisala enako razdaljo v recipročnem prostoru. Uporaba vrtenin je bila pomembna zato, ker je ob delu s sliko zasukanega nanodelca zasukana tudi njena Fourierova transformacija. Pravzaprav bi namesto vrtenja spektrov lahko direktno primerjala razdalje med vrhovi na spektrih, ampak je bilo lažje avtomatizirati postopek, če sem delala z vrteninami.

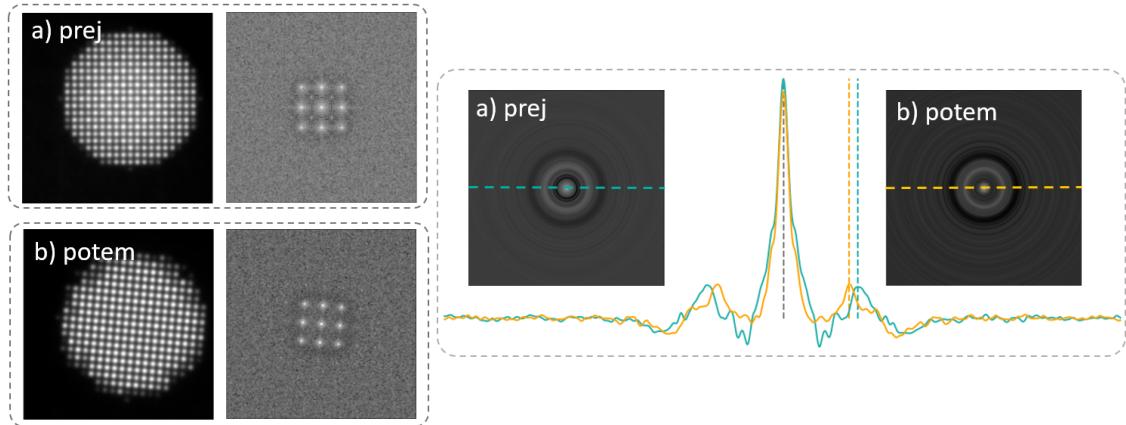
Program je prepoznal prave vrhove v intenzitetnem profilu in izračunal želeno razmerje, pri čemer je prihajalo do 5 % do 10 % odstopanj. Odstopanja so bila prisotna, kljub temu da so simulirane slike ter njihove Fourierove transformacije zelo jasne. Postopek bi na realnih slikah, kjer so vrhovi v Fourierovih transformacijah lahko tudi zelo razmazani in zašumljeni, verjetno deloval še slabše. Prikaz ključnih korakov postopka za primer, ko je bila druga slika raztegnjena za 5 % glede na prvo, je na sliki 4.19, za primer, ko je bila raztegnjena za 10 % glede na prvo, pa na sliki 4.20.

Namesto vrtenja spektrov Fourierove transformacije obeh slik ali neposrednega računanja razdalj med vrhovi v spektrih bi se lahko problema lotila tudi drugače. Seštevanje 180 različno zasukanih spektrov je potratno in potrebno informacijo bi lahko dobila tudi brez tega. V ta namen sem problem rešila tudi z risanjem porazdelitve svetlosti, gledane v radialni smeri iz središča spektrov navzven. Sliko sem razdelila v kolobarje, izračunala vsoto vrednosti vseh slikovnih pik znotraj enega kolobarja, jo delila s številom slikovnih pik v kolobarju in rezultat narisala na graf v odvisnosti od oddaljenosti kolobarja od ničelne frekvence. Rezultat je bil po pričakovanjih enak kot polovica intenzitetnega profila na sliki 4.19 ali 4.20, računska zahtevnost pa je bila še višja zaradi uporabe gnezdenja zank pri razvrščanju slikovnih pik v kolobarje. Postopek z vrtenjem spektrov obeh slik je bolj učinkovit in zato bolj primeren za uporabo. Tu je vredno omeniti še, da korak raztega slike po opisanem postopku ne bo dal primernih rezultatov, če bo na nanodelcu prišlo

do procesa, ki bi spremenil velikost ali obliko osnovne celice v kristalni strukturi, recimo pri prekomernem izločanju atomov ene od kovin v zlitini.



Slika 4.19: Postopek ugotavljanja raztega. Na levi sta simulirani sliki pred in po spremembah iz smeri [100] ter pripadajoči obrezani Fourierovi transformaciji. Slika po postopku je raztegnjena za 5% glede na sliko pred postopkom. Na desni sta izotropna spektra za slike pred in po spremembah ter pripadajoča intenzitetna profila z označenimi vrhovi (zeleno – prej, oranžno – po).



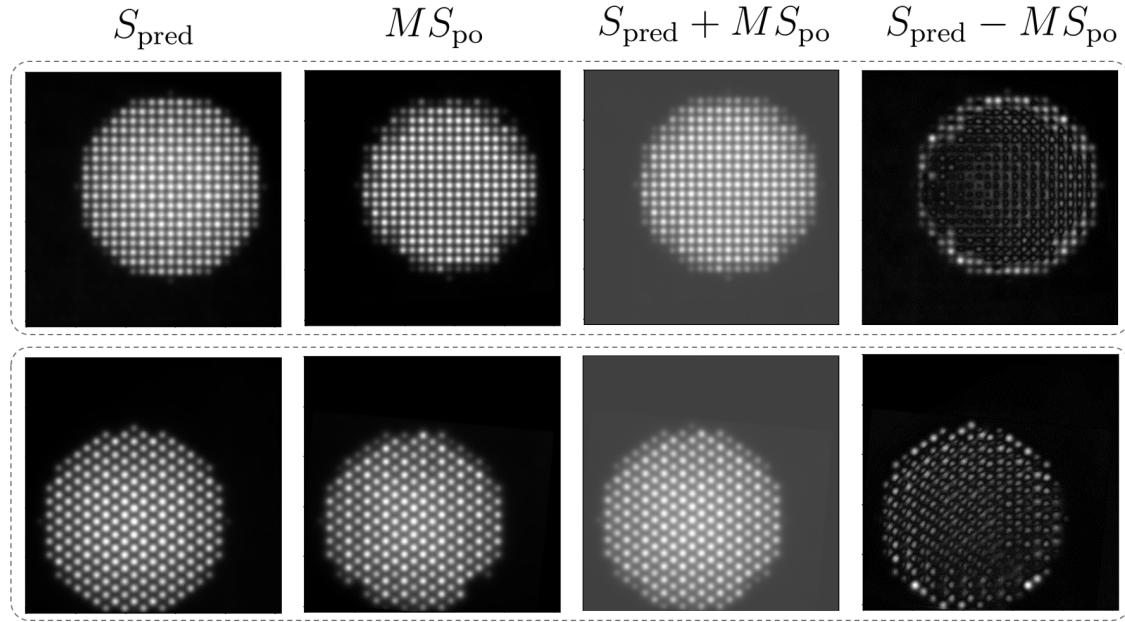
Slika 4.20: Postopek ugotavljanja raztega. Na levi sta simulirani sliki pred in po spremembah iz smeri [100] ter pripadajoči obrezani Fourierovi transformaciji. Slika po postopku je raztegnjena za 10% glede na sliko pred postopkom. Na desni sta izotropna spektra za slike pred in po spremembah ter pripadajoča intenzitetna profila z označenimi vrhovi (zeleno – prej, oranžno – po).

Rezultati preizkusa algoritma poravnave slik na simuliranih slikah so na sliki 4.21, kjer so od leve proti desni za dva para slik prikazane originalna slika pred postopkom, poravnana slika po postopku, njuna vsota in njuna razlika. Prvi par slik je bil posnet iz smeri [100], slika po postopku pa je bila glede na sliko pred postopkom zasukana za  $5^\circ$  in raztegnjena za 10%. Drugi par slik je bil posnet iz smeri [110], slika po postopku pa je bila glede na sliko pred postopkom zasukana

## Poglavlje 4. Rezultati

---

za  $-5^\circ$  in raztegnjena za 5 %. Algoritem poravnave slik na identični lokaciji dobro deluje tudi na simuliranih slikah.



Slika 4.21: Preizkus poravnave slik na simuliranih slikah. Zgornji par slik je bil posnet iz smeri [100], spodnji pa iz smeri [110]. Od leve proti desni so prikazane originalna slika pred postopkom, poravnana slika po postopku, njuna vsota in njuna razlika.

# Poglavlje 5

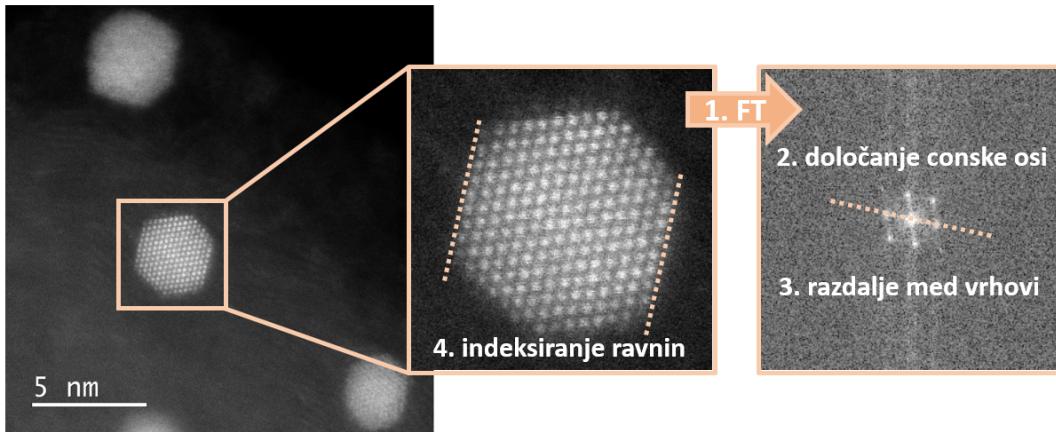
## Diskusija

Pri razvoju in uporabi algoritmov za obdelavo slik na identični lokaciji je pomembno dvoje: legitimnost postopka in koristnost rezultata. Algoritmi kot pokazano v prejšnjem poglavju delujejo tako na realnih kot tudi na simuliranih slikah, a ker so simulirane slike produkt modelov, ki niso točna reprezentacija realnosti, je bolj primerno, če komentiram le rezultate na realnih slikah.

Kratki komentarji o pogojni uspešnosti algoritmov so napisani že v prejšnjem poglavju po opisu vsakega algoritma. Kot je ugotovilo več omenjenih študij, kjer so zapisali, da njihovi algoritmi delujejo dobro za njihovo kombinacijo slikovne tehnike in obravnavanega sistema, lahko enako ugotovim tudi jaz. Algoritmi so prilagojeni na STEM slike temnega polja nanodelcev iz težke kovine ozziroma neurejene zlitine več težkih kovin. Postopek določanja pozicij atomskih stolpcev bi morda dosegel neuspeh že na slikah nanodelcev urejenih zlitin, kjer bi bili atomski stolpci različno svetli na račun drugačne kemijske sestave. Postopka segmentacije nanodelca na strukturno različne dele in poravnave slik bi bila v takem primeru verjetno bolj robustna. Za vse algoritme velja, da delujejo slabše ob slabši kvaliteti slik in da ne presegajo človeških zmogljivosti, kot to velja za nekatere metode strojnega učenja.

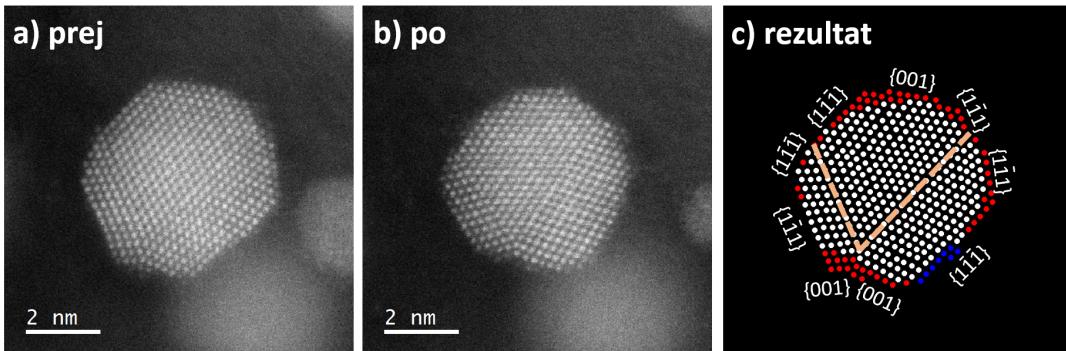
Rezultati algoritmov so koordinate atomskih stolpcev, strukturne posebnosti in strukturne razlike v času za nek nanodelec ter omogočajo igranje igre iskanja razlik na atomski skali. Cilj je pridobiti rezultate na čimveč slikah, s čimer želimo pokazati, da se tudi znotraj enega vzorca nanodelci zelo razlikujejo. S pomočjo teh rezultatov in indeksiranja zunanjih ravnin nanodelca skušamo opredeliti, kje in zakaj opazimo degradacijske mehanizme.

Postopek indeksiranja zunanjih ravnin nanodelca, pri katerem zunanjim ravninam pripisemo Millerjeve indekse, dopolni prejšnje rezultate. Indeksiranje ravnin obsega več korakov, ki so predstavljeni na sliki 5.1. Najprej na sliki nanodelca pri atomski ločljivosti izvedemo Fourierovo transformacijo. Iz oblike spektra Fourierove transformacije ali pa iz oblike osnovne celice na realni sliki najprej določimo consko os, torej smer, iz katere opazujemo nanodelec. Na spektru Fourierove transformacije opazimo, da je simetričen in da stranski vrhovi nastopajo v parih. Za vsak par izmerimo razdaljo med zrcalnim in stranskim vrhom v recipročnem prostoru ter izračunamo njeno obratno vrednost, ki predstavlja razdaljo med ravninami v realnem prostoru. Millerjeve indekse za družino ravnin s to medsebojno razdaljo poiščemo v tabelah ter jih pripisemo ustreznim ravninam na realni sliki, ki so pravokotne na zveznico med ustrezнимi vrhovi v recipročnem prostoru. Postopek ponovimo za vse pare stranskih vrhov v recipročnem prostoru.



Slika 5.1: Prikaz indeksiranja zunanjih ravnin nanodelca po korakih.

Zbrani rezultati za primer nanodelca iz zlitine platine in kobalta, slikanega iz smeri [110], so prikazani na sliki 5.2. Rezultat je prikazan s pikami na lokacijah atomskih stolpcev, kjer rdeče pike predstavljajo stolpce, prisotne samo na prvi sliki, modre predstavljajo stolpce, prisotne samo na drugi sliki, bele pa stolpce, prisotne na obeh slikah.

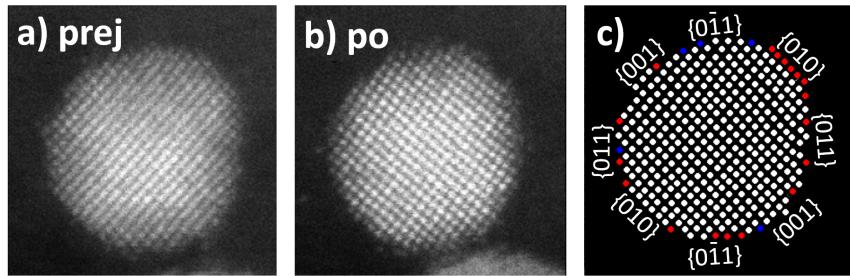


Slika 5.2: Zbrani rezultati za PtCo nanodelec. Od leve proti desni si sledijo slika pred postopkom, slika po postopku in zbrani rezultati. Z rdečimi pikami so označeni atomski stolpci, prisotni samo na prvi sliki, z modrimi stolpcji, prisotni samo na drugi sliki, z belimi pa stolpcji, prisotni na obeh slikah.

Poleg mej dvojčenja, na sliki označenih z oranžnima črtanimi črtama, opazimo predvsem, da so rdeče označeni stolpci med postopkom izginili, kar lahko pripisemo degradacijskemu mehanizmu raztapljanja, modro označeni stolpcji pa so se pojavili, kar lahko prepoznamo kot redepozicijo. Proses redepozicije je lokaliziran in zdi se, da se na eno mesto nalagajo atomi iz raztopljenih stolpcev iz zgornjega in spodnjega dela nanodelca. Poleg teh dveh degradacijskih mehanizmov opazimo tudi, da je nanodelec postal bolj okrogle oblike in da se je njegov premer iz prvotnih 5.5 nm zmanjšal na 4.9 nm. Med postopkom torej ni prišlo zgolj do rekonstrukcije nanodelca, pri kateri bi se število atomov v nanodelcu ohranljalo.

Slika 5.3 prikazuje evolucijo nanodelca iz istega vzorca kot prej, slikanega iz smeri [100], na katerem so prisotne zgolj manjše spremembe. Obseg sprememb je bistveno

manjši od prejšnjega kljub dejству, da sta bila oba nanodelca del istega vzorca in bila izpostavljena istemu okolju. Na nanodelcu ni bilo moč zaznati strukturnih anomalij z algoritmom za segmentacijo nanodelca na strukturno različne dele.



Slika 5.3: Zbrani rezultati za PtCo nanodelec z manjšimi spremembami. Od leve proti desni si sledijo slika pred postopkom, slika po postopku in zbrani rezultati. Z rdečimi pikami so označeni atomski stolpci, prisotni samo na prvi sliki, z modrimi stolpcji, prisotni samo na drugi sliki, z belimi pa stolpcji, prisotni na obeh slikah.

Atomi na površini imajo različno mnogo najbližjih sosedov (različna koordinacijska števila) glede na to, del katere kristalne ravnine so. Koordinacijsko število ima močan vpliv na to, kako močno je atom vezan na nanodelec, iz česar sledi, da so določene kristalne ravnine bolj stabilne od drugih. Na slikah 5.2 in 5.3 bolj kot konistentno raztavljanje kakšne izmed družin ravnin lahko opazimo, da se spremembe bolj pogosto začnejo na površinskih nepravilnostih, kot so stopnice, robovi in posamezni atomi. Atomi, ki se nahajajo na površinskih nepravilnostih, imajo nižje koordinacijsko število kot tisti na sredini kristalnih ravnin in so torej dobri kandidati, da se na njih odvijajo degradacijski mehanizmi [17]. Da bi lahko na podlagi slik gotovo trdili, katere družine kristalnih ravnin so manj stabilne, bi bilo potrebno analizirati večje število nanodelcev.

Ko opisujemo degradacijske mehanizme in ob njihovi obsežni zastopanosti na kakšnem vzorcu pripomnimo, da je dotični katalizator torej manj stabilen, to ne pomeni, da določeno spremenjanje nanodelcev po njihovi sintezi nikoli ni zaželeno. Cilj sinteze katalizatorja z nanodelci iz platinskih zlitin je predvsem doseči primerljivo delovanje z uveljavljenimi katalizatorji s platinskimi nanodelci, ampak nižjo ceno na račun zamenjave dela platinskih atomov z atomi cenejše kovine. Da bi manjšo količino platine, ki ima dobre katalitične lastnosti, kar najbolje izkoristili, običajno želimo, da bi bila zunanjost nanodelca bogata s platino, notranjost pa ne, saj se reakcije odvijajo na površini nanodelca. Zaželeno je torej, da se iz zunanjih nekaj atomskih slojev raztopijo predvsem atomi cenejše kovine, s čimer poleg zunanjosti, bogate s platino, dosežemo tudi izboljšano katalitično delovanje na račun notranjih napetosti zaradi različnih mrežnih razdalj v notranjosti nanodelca [3].

Spremembe površine, kot so rast nekaterih kristalnih ravnin ali pojav defektov, bolj splošno pa katerekoli razlike v koordinacijskem številu za atome na površini, so pričakovane, saj so površinski atomi dinamični in se lahko premikajo, odcepijo od površine ali se nanjo vežejo, vse to pa vpliva na elektrokemijsko obnašanje katalizatorja. Razlike v spremenjanju posameznih delcev niso le posledica teh mehanizmov, temveč se razlikujejo tudi med katalizatorji in med posameznimi območji znotraj istega katalizatorja, kar naredi obravnavo teh sistemov zelo kompleksno.

## Poglavlje 5. Diskusija

---

Pri *ex-situ* meritvah naključnih lokacij s STEM, kjer zgodovina posameznih nanodelcev ni znana, ni možno sprejemati zanesljivih zaključkov glede sprememb v njihovi strukturi. Točno tu leži prava prednost mikroskopije na identični lokaciji. Ker imajo strukturne spremembe nanodelcev neposreden vpliv na njihovo delovanje, raznolikost strukturnih defektov in sprememb pa je velika, mikroskopija na identični lokaciji poda bistveno več vredno informacijo kot *ex-situ* slikanje naključno izbranih območij. Tudi spremeljanje strukturnih sprememb na skali, kjer na sliki opazujemo več deset ali celo več sto nanodelcev, ne ponudi celostne razlage za mehanizme sprememb nanodelcev. Tako slikanje skrije informacijo, ki je poglavitnega pomena za pridobitev uporabnega znanja o odnosih med strukturo in lastnostmi katalizatorja.

Kljub kvalitetni informaciji, ki jo nudi mikroskopija na identični lokaciji, pa ostaja skrito dvoje. V mikroskopiji opazujemo 2D slike 3D objektov, kjer manjka informacija o globini in z njo informacija o degradacijskih mehanizmih v smereh, ki jih ne opazujemo direktno. 3D rekonstrukcija nanodelca je možna s tehnikami elektronske tomografije, pri katerih s pomočjo posebnega nosilca vzorec slikamo pod več koti in iz 2D projekcij kasneje rekonstruiramo 3D strukturo [54]. Za uspešno rekonstrukcijo običajno potrebujemo večje število projekcij s čimvečjim razponom kotov, takšno dolgotrajno slikanje pa lahko privede do škode na vzorcu zaradi vpliva visokoenergijskega elektronskega snopa nanj. V zadnjih letih so rekonstrukcijski algoritmi, ki delujejo tudi na manjšem številu projekcij, doživeli hiter razvoj, zato bo v prihodnosti potrebno vložiti trud tudi v razširitev mikroskopije katalizatorjev na identični lokaciji v to smer. Takšna sklopitev je bila na podobnih sistemih že uspešno pokazana, pri čemer je bila za sistem simetričnih nanodelcev opisana tudi 3D rekonstrukcija nanodelca iz ene same projekcije na račun kombiniranja slike z numeričnim modeliranjem, s katerim je moč določiti energijsko najbolj ugodno 3D strukturo, ki ustreza posneti 2D projekciji [54].

Drugi aspekt, ki ostaja pomanjkljiv pri uporabi obstoječega pristopa, je časovna ločljivost tehnike. Primerjava istega nanodelca pred in po nekem postopku je velik korak naprej v primerjavi s slikanjem naključnih lokacij, ampak ne pokaže vmesnega dogajanja. Idealno bi bilo nanodelce med postopki degradacije opazovati v realnem času, saj bi tako lahko bolj samozavestno trdili, kateri degradacijski mehanizem zares opazujemo. Zaradi obsega spremembe in ker v okolini ni bilo videti drugih nanodelcev, smo na sliki 5.2 trdili, da je najbolj dominanten degradacijski mehanizem raztapljanje, a če bi v okolini lahko simultano spremljali dogajanje na več nanodelcih, bi morda opazili, da se dogaja tudi Ostwaldovo zorenje, pri katerem en nanodelec raste atom po atom na račun zmanjševanja drugega nanodelca. Snemanje dogajanja v realnem času je mogoče z uporabo elektrokemijske celice v STEM, v kateri lahko izvajamo eksperimente in jih opazujemo *in-situ*, ampak študije, v katerih so raziskovalci pri uporabi elektrokemijske celice uspeli doseči atomsko ločljivost, so redke, poleg tega uporaba elektrokemijske celice vodi v nove izzive zaradi vpliva elektronskega snopa na elektrolit v celici [5].

Nenazadnje pa je vedno na voljo še več informacije o vzorcu, ki je mikroskopija ne more opisati. Ker ob opazovanju enega lista na drevesu ne vidimo celega gozda, se pri preiskovanju nanodelcev lahko poslužimo dopolnilnih karakterizacijskih tehnik za opazovanje širše slike. Tehnike za preiskavo kosovnega materiala, kot je rentgenska praškovna difrakcija za analizo kristalne strukture ali pa masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo za spremeljanje raztapljanja različnih elementov, ponujajo informacijo, ki je povprečena čez večjo količino vzorca. S pa-

---

metnim kombiniranjem informacije, pridobljene na komplementarne načine, lahko bolje ovrednotimo odnose med strukturo in lastnostmi katalizatorjev, pri čemer si lahko pomagamo tudi z modeliranjem. Pristop, pri katerem združimo zelo različne tehnike za karakterizacijo funkcionalnih materialov na različnih skalah, ni omejen na katalizatorje za vodikove gorivne celice in omogoča pametno načrtovanje sinteze naprednih funkcionalnih materialov.

## Poglavlje 5. Diskusija

# Poglavlje 6

## Zaključek

Vrstična presevna elektronska mikroskopija je vsestranska metoda, ki kombinira preproste fizikalne principe v kompleksno napravo, ki je zmožna široke karakterizacije materialov na nanoskali. Z malo omejitvami in nešteto prednostmi ima velik vpliv na razvoj znanosti o materialih. Razširitev te tehnike v mikroskopijo na identični lokaciji omogoča zanesljivo ocenjevanje stabilnosti katalizatorjev, ki omogoča daljšo življenjsko dobo vodikovih gorivnih celic. Slike na identični lokaciji lahko hitro in zanesljivo analiziramo z algoritmi za obdelavo slik, pri čemer so posebnega pomena rezultati na slikah nanodelcev, posnetih pri atomski ločljivosti.

V magistrski nalogi sem razvila več algoritmov za analizo slik nanodelcev iz platine in neurejenih platinских zlitin pri atomski ločljivosti. Razvoj je temeljal na konceptih, poznanih iz drugih ved, ki sem jih skušala prilagoditi na svoj primer, pri čemer je bilo potrebno prilaganje na račun uporabe drugačne slikovne tehnike, kemijске sestave materiala ali pa prilaganje na račun analize nanodelcev. Rezultat magistrskega dela je skupina programov, s katerimi je na realnih in simuliranih STEM slikah nanodelcev pri atomski ločljivosti možno izvajati več postopkov predobdelave, določati pozicije atomskih stolpcev, segmentirati nanodelec na strukturno različne dele in poravnati slike na identični lokaciji. Simulirane slike sem ustvarila iz modelov nanodelcev na ogljikovi podlagi, ki so delovali kot poenostavitev realnega sistema in so bili prilagojeni za namen validacije posameznih algoritmov.

Tak tip obdelave podatkov tlakuje pot v možnosti načrtovanja naprednih teorij za razlago degradacijskih mehanizmov ter odnosov tako med strukturo in stabilnostjo materiala kot tudi med strukturo in njegovo aktivnostjo. Z algoritmi lahko sistematično pridobimo obsežnejšo in boljšo informacijo o posnetkih materialov. Vseeno pa artefakti, ki se pojavijo med samo analizo, ter njihova interpretacija potrebujejo človeški nadzor, ki ga ne moremo povsem nadomestiti z računalnikom in je še vedno neprecenljiv pri kvalitativni interpretaciji rezultatov. Tehnika se še vedno razvija in omogoča vedno globlje kvalitativno in kvantitativno razumevanje različnih materialov. Cilj je nadaljevati s kombiniranjem človeškega in računalniškega vida ter pristop dopolniti z algoritmi globokega učenja, ki bi bili še bolj kos tej nalogi.

Veriga treh močnih členov, ki jih predstavljajo sinteza naprednih katalizatorjev, mikroskopija na identični lokaciji in algoritmi obdelave slik, je močno izhodišče za pameten razvoj materialov za energetiko v prihodnosti, kar je odlična popotnica tudi k doseganju podnebnih ciljev. V času, ko na lastne oči opazujemo spreminjačoče se podnebje, vsak košček v mozaiku razvoja trajnostnih tehnologij, med katere nedvomno spadajo tudi vodikove tehnologije, lahko pomeni lepšo prihodnost.



# Literatura

- [1] M. Knoll in E. Ruska, *Das Elektronenmikroskop*, Zeitschrift für Physik **78**, 318 (1932).
- [2] D. B. Williams in C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy* (Springer US, 2009).
- [3] L. J. Moriau, A. Hrnjić, A. Pavlišić, A. R. Kamšek, U. Petek, F. Ruiz-Zepeda, M. Šala, L. Pavko, V. S. Šelih, M. Bele, P. Jovanović, M. Gatalo in N. Hodnik, *Resolving the nanoparticles' structure-property relationships at the atomic level: a study of Pt-based electrocatalysts*, iScience **24**, 102102 (2021).
- [4] K. J. Mayrhofer, J. C. Meier, S. J. Ashton, G. K. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik in M. Arenz, *Fuel cell catalyst degradation on the nanoscale*, Electrochemistry Communications **10**, 1144 (2008).
- [5] N. Hodnik in S. Cherevko, *Spot the difference at the nanoscale: identical location electron microscopy in electrocatalysis*, Current Opinion in Electrochemistry **15**, 73 (2019).
- [6] S. R. Spurgeon, C. Ophus, L. Jones, A. Petford-Long, S. V. Kalinin, M. J. Olszta, R. E. Dunin-Borkowski, N. Salmon, K. Hattar, W.-C. D. Yang, R. Sharma, Y. Du, A. Chiaramonti, H. Zheng, E. C. Buck, L. Kovarik, R. L. Penn, D. Li, X. Zhang, M. Murayama in M. L. Taheri, *Towards data-driven next-generation transmission electron microscopy*, Nature Materials **20**, 274 (2020).
- [7] S. V. Kalinin, A. R. Lupini, O. Dyck, S. Jesse, M. Ziatdinov in R. K. Vasudevan, *Lab on a beam—Big data and artificial intelligence in scanning transmission electron microscopy*, MRS Bulletin **44**, 565 (2019).
- [8] Eurostat, *Energy statistics - an overview* (2021), dostop: 20.7.2021.
- [9] C. Thomas, *Fuel cell and battery electric vehicles compared*, International Journal of Hydrogen Energy **34**, 6005 (2009).
- [10] D. Banham in S. Ye, *Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: An Industrial Perspective*, ACS Energy Letters **2**, 629 (2017).
- [11] J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H. J. Bongard, A. A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schüth in K. J. J. Mayrhofer, *Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts*, Beilstein Journal of Nanotechnology **5**, 44 (2014).

## Literatura

---

- [12] M. Chi, C. Wang, Y. Lei, G. Wang, D. Li, K. L. More, A. Lupini, L. F. Allard, N. M. Markovic in V. R. Stamenkovic, *Surface faceting and elemental diffusion behaviour at atomic scale for alloy nanoparticles during in situ annealing*, Nature Communications **6**, 1 (2015).
- [13] Y. Yang, C.-C. Chen, M. C. Scott, C. Ophus, R. Xu, A. Pryor, L. Wu, F. Sun, W. Theis, J. Zhou, M. Eisenbach, P. R. C. Kent, R. F. Sabirianov, H. Zeng, P. Ercius in J. Miao, *Deciphering chemical order/disorder and material properties at the single-atom level*, Nature **542**, 75 (2017).
- [14] L. Gan, C. Cui, M. Heggen, F. Dionigi, S. Rudi in P. Strasser, *Element-specific anisotropic growth of shaped platinum alloy nanocrystals*, Science **346**, 1502 (2014).
- [15] F. Ruiz-Zepeda, M. Gatalo, A. Pavlišić, G. Dražić, P. Jovanović, M. Bele, M. Gaberšček in N. Hodnik, *Atomically Resolved Anisotropic Electrochemical Shaping of Nano-electrocatalyst*, Nano Letters **19**, 4919 (2019).
- [16] R. M. Arán-Ais, Y. Yu, R. Hovden, J. Solla-Gullón, E. Herrero, J. M. Feliu in H. D. Abruña, *Identical Location Transmission Electron Microscopy Imaging of Site-Selective Pt Nanocatalysts: Electrochemical Activation and Surface Disordering*, Journal of the American Chemical Society **137**, 14992 (2015).
- [17] A. Hrnjic, A. R. Kamšek, A. Pavlišić, M. Šala, M. Bele, L. Moriau, M. Gatalo, F. Ruiz-Zepeda, P. Jovanović in N. Hodnik, *Observing, tracking and analysing electrochemically induced atomic-scale structural changes of an individual Pt-Co nanoparticle as a fuel cell electrocatalyst by combining modified floating electrode and identical location electron microscopy*, Electrochimica Acta **388**, 138513 (2021).
- [18] C. M. Long, M. A. Nascarella in P. A. Valberg, *Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions*, Environmental Pollution **181**, 271 (2013).
- [19] S. Gražulis, A. Daškević, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quirós, N. R. Serebryanaya, P. Moeck, R. T. Downs in A. L. Bail, *Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration*, Nucleic Acids Research **40**, D420 (2011).
- [20] K. Momma in F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*, Journal of Applied Crystallography **44**, 1272 (2011).
- [21] C. Koch, *Determination of core structure periodicity and point defect density along dislocations*, Doktorska disertacija, Arizona State University (2002).
- [22] M. D. Abràmoff, P. J. Magalhães in S. J. Ram, *Image processing with ImageJ*, Biophotonics international **11**, 36 (2004).
- [23] D. Mitchell in B. Schaffer, *Scripting-customised microscopy tools for Digital Micrograph™*, Ultramicroscopy **103**, 319 (2005).

- [24] M. F. Sanner, *Python: a programming language for software integration and development*, J Mol Graph Model **17**, 57 (1999).
- [25] G. Bradski, *Learning OpenCV* (O'Reilly Media, 2008).
- [26] S. van der Walt, S. C. Colbert in G. Varoquaux, *The NumPy Array: A Structure for Efficient Numerical Computation*, Computing in Science & Engineering **13**, 22 (2011).
- [27] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burovski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K. J. Millman, N. Mayorov, A. R. J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C. J. Carey, İ. Polat, Y. Feng, E. W. Moore, J. VanderPlas, D. Laxalde, J. Perktold, R. Cimrman, I. Henriksen, E. A. Quintero, C. R. Harris, A. M. Archibald, A. H. Ribeiro, F. Pedregosa in P. van Mulbregt, *SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python*, Nature Methods **17**, 261 (2020).
- [28] S. van der Walt, J. L. Schönberger, J. Nunez-Iglesias, F. Boulogne, J. D. Warner, N. Yager, E. Gouillart in T. Yu, *scikit-image: image processing in Python*, PeerJ **2**, e453 (2014).
- [29] J. D. Hunter, *Matplotlib: A 2D Graphics Environment*, Computing in Science & Engineering **9**, 90 (2007).
- [30] F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort, V. Michel, B. Thirion, O. Grisel, M. Blondel, P. Prettenhofer, R. Weiss, V. Dubourg *et al.*, *Scikit-learn: Machine learning in Python*, Journal of Machine Learning Research **12**, 2825 (2011).
- [31] H. Du, *A nonlinear filtering algorithm for denoising HR(S)TEM micrographs*, Ultramicroscopy **151**, 62 (2015).
- [32] J. M. Ede in R. Beanland, *Improving electron micrograph signal-to-noise with an atrous convolutional encoder-decoder*, Ultramicroscopy **202**, 18 (2019).
- [33] A. Polesel, G. Ramponi in V. Mathews, *Image enhancement via adaptive unsharp masking*, IEEE Transactions on Image Processing **9**, 505 (2000).
- [34] M. C. Rodrigues in M. Militzer, *Application of the rolling ball algorithm to measure phase volume fraction from backscattered electron images*, Materials Characterization **163**, 110273 (2020).
- [35] Z. Hussaini, P. A. Lin, B. Natarajan, W. Zhu in R. Sharma, *Determination of atomic positions from time resolved high resolution transmission electron microscopy images*, Ultramicroscopy **186**, 139 (2018).
- [36] M. Nord, P. E. Vullum, I. MacLaren, T. Tybell in R. Holmestad, *Atomap: a new software tool for the automated analysis of atomic resolution images using two-dimensional Gaussian fitting*, Advanced Structural and Chemical Imaging **3**, 1 (2017).

## Literatura

---

- [37] B. D. Levin, E. L. Lawrence in P. A. Crozier, *Tracking the picoscale spatial motion of atomic columns during dynamic structural change*, Ultramicroscopy **213**, 112978 (2020).
- [38] A. B. Yankovich, B. Berkels, W. Dahmen, P. Binev, S. I. Sanchez, S. A. Bradley, A. Li, I. Szlufarska in P. M. Voyles, *Picometre-precision analysis of scanning transmission electron microscopy images of platinum nanocatalysts*, Nature Communications **5**, 1 (2014).
- [39] A. D. Backer, K. van den Bos, W. V. den Broek, J. Sijbers in S. V. Aert, *StatSTEM: An efficient approach for accurate and precise model-based quantification of atomic resolution electron microscopy images*, Ultramicroscopy **171**, 104 (2016).
- [40] J. Fatermans, A. den Dekker, K. Müller-Caspary, I. Lobato, C. O'Leary, P. Nellist in S. V. Aert, *Single Atom Detection from Low Contrast-to-Noise Ratio Electron Microscopy Images*, Physical Review Letters **121**, 056101 (2018).
- [41] D. Mukherjee, L. Miao, G. Stone in N. Alem, *mpfit: a robust method for fitting atomic resolution images with multiple Gaussian peaks*, Advanced Structural and Chemical Imaging **6**, 1 (2020).
- [42] R. Lin, R. Zhang, C. Wang, X.-Q. Yang in H. L. Xin, *TEMImageNet training library and AtomSegNet deep-learning models for high-precision atom segmentation, localization, denoising, and deblurring of atomic-resolution images*, Scientific Reports **11**, 1 (2021).
- [43] P. Goovaerts, G. M. Jacquez in A. Marcus, *Geostatistical and local cluster analysis of high resolution hyperspectral imagery for detection of anomalies*, Remote Sensing of Environment **95**, 351 (2005).
- [44] A. Gowen, C. O'Donnell, P. Cullen, G. Downey in J. Frias, *Hyperspectral imaging – an emerging process analytical tool for food quality and safety control*, Trends in Food Science & Technology **18**, 590 (2007).
- [45] R. K. Vasudevan, M. Ziatdinov, S. Jesse in S. V. Kalinin, *Phases and Interfaces from Real Space Atomically Resolved Data: Physics-Based Deep Data Image Analysis*, Nano Letters **16**, 5574 (2016).
- [46] N. Borodinov, W.-Y. Tsai, V. V. Korolkov, N. Balke, S. V. Kalinin in O. S. Ovchinnikova, *Machine learning-based multidomain processing for texture-based image segmentation and analysis*, Applied Physics Letters **116**, 044103 (2020).
- [47] K. M. Roccapriore, Q. Zou, L. Zhang, R. Xue, J. Yan, M. Ziatdinov, M. Fu, D. G. Mandrus, M. Yoon, B. G. Sumpter, Z. Gai in S. V. Kalinin, *Revealing the Chemical Bonding in Adatom Arrays via Machine Learning of Hyperspectral Scanning Tunneling Spectroscopy Data*, ACS Nano **15**, 11806 (2021).
- [48] M. Beroiz, J. Cabral in B. Sanchez, *Astroalign: A Python module for astronomical image registration*, Astronomy and Computing **32**, 100384 (2020).

- [49] P. How, N. R. J. Hulton, L. Buie in D. I. Benn, *PyTrx: A Python-Based Monoscopic Terrestrial Photogrammetry Toolset for Glaciology*, Frontiers in Earth Science **8**, 1 (2020).
- [50] S. Kondra, J. Laishram, J. Ban, E. Migliorini, V. D. Foggia, M. Lazzarino, V. Torre in M. E. Ruaro, *Integration of confocal and atomic force microscopy images*, Journal of Neuroscience Methods **177**, 94 (2009).
- [51] F. P. Oliveira in J. M. R. Tavares, *Medical image registration: a review*, Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering **17**, 73 (2012).
- [52] B. H. Savitzky, I. E. Baggari, C. B. Clement, E. Waite, B. H. Goodge, D. J. Baek, J. P. Sheckelton, C. Pasco, H. Nair, N. J. Schreiber, J. Hoffman, A. S. Admasu, J. Kim, S.-W. Cheong, A. Bhattacharya, D. G. Schlom, T. M. McQueen, R. Hovden in L. F. Kourkoutis, *Image registration of low signal-to-noise cryo-STEM data*, Ultramicroscopy **191**, 56 (2018).
- [53] J. Hennies, J. M. S. Lleti, N. L. Schieber, R. M. Templin, A. M. Steyer in Y. Schwab, *AMST: Alignment to Median Smoothed Template for Focused Ion Beam Scanning Electron Microscopy Image Stacks*, Scientific Reports **10**, 1 (2020).
- [54] W. Albrecht, S. V. Aert in S. Bals, *Three-Dimensional Nanoparticle Transformations Captured by an Electron Microscope*, Accounts of Chemical Research **54**, 1189 (2021).