

Verbesserte Elektronen-Tomographie mittels DIRECTT-Algorithmus

Andreas KUPSCH¹, Axel LANGE¹, Manfred P. HENTSCHEL¹,
Roman GROTHAUSMANN², Ingo MANKE²

¹ BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 12200 Berlin

² Helmholtz-Zentrum Berlin, Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin

Kurzfassung. Tomographische Messungen in Transmissions-Elektronenmikroskopen beziehen ihren Reiz aus der hohen Ortsauflösung im Nanometerbereich. Allerdings bringen sie neben dem hohen Aufwand bei der Probenpräparation auch eine außerordentliche Häufung von Restriktionen der Messung mit sich, die bei Verwendung herkömmlicher Rekonstruktionsalgorithmen zu erheblichen Artefakten führen. Diese Restriktionen betreffen: partielle Nichtdurchstrahlbarkeit, einen eingeschränkten Winkelbereich, wenige Projektionen in Bezug auf die Detektorgröße, Probenabbildungen größer als der Detektor, instabile Rotationsachse, variierende Winkelinkremente sowie Probenveränderungen während der Messung.

Der DIRECTT-Algorithmus (Direkte iterative Rekonstruktion computer-tomographischer Trajektorien) kann, abgesehen von der Probenveränderung, sämtliche dieser Restriktionen geeignet berücksichtigen. Die auftretenden, teils unvollständigen Bahnen lassen sich mittels einer Treffertabelle und geeigneter Auswahl iterativ behandeln. Außerdem kann das Rekonstruktionsvolumen über die Detektorlänge hinaus erweitert werden.

Damit gelingt eine weitgehende Unterdrückung von Rekonstruktionsartefakten, insbesondere der sonst dominanten Streifenartefakte, und eine deutliche Erhöhung der Ortsauflösung. Die Verbesserung der Rekonstruktionsqualität wird anhand von Modell- und experimentellen Daten gezeigt.

Einführung

Die ersten tomographischen Messserien in Transmissions-Elektronenmikroskopen entspringen molekularbiologischen Fragestellungen [1,2]. Heute dienen sie zur direkten Abbildung funktionaler Substrukturen in biologischen Zellen. Da die Proben nur Volumina von etwa $(100 \text{ nm})^3$ umfassen dürfen, stellen schon Präparation, Positionierung im Elektronenstrahl und Präzision der Manipulierung besondere Herausforderungen dar.

Das hier vorgestellte Beispiel ordnet sich in die Forschungsaktivitäten zu regenerativen Energiequellen ein. Dabei stehen Brennstoffzellen[3,4], speziell Niedertemperatur-Brennstoffzellen, als Energieumwandler im engeren Blickpunkt des kommerziellen Interesses. Hier wird die Elektronentomographie eingesetzt, um nanometerskalige metallische Ruthenium-Katalysatorpartikel auf Kohlenstoff-Trägerpartikeln dreidimensional abzubilden und ihre freie (reaktive) Oberfläche abzuschätzen. Diese Oberfläche bestimmt den Wirkungsgrad der Katalyse durch Nanopartikel (z.B. Pt oder RuSe_x) welche die Aktivierungsenergie für die Reaktion von Wasser- und Sauerstoff (Abb. 1) herabsetzt.

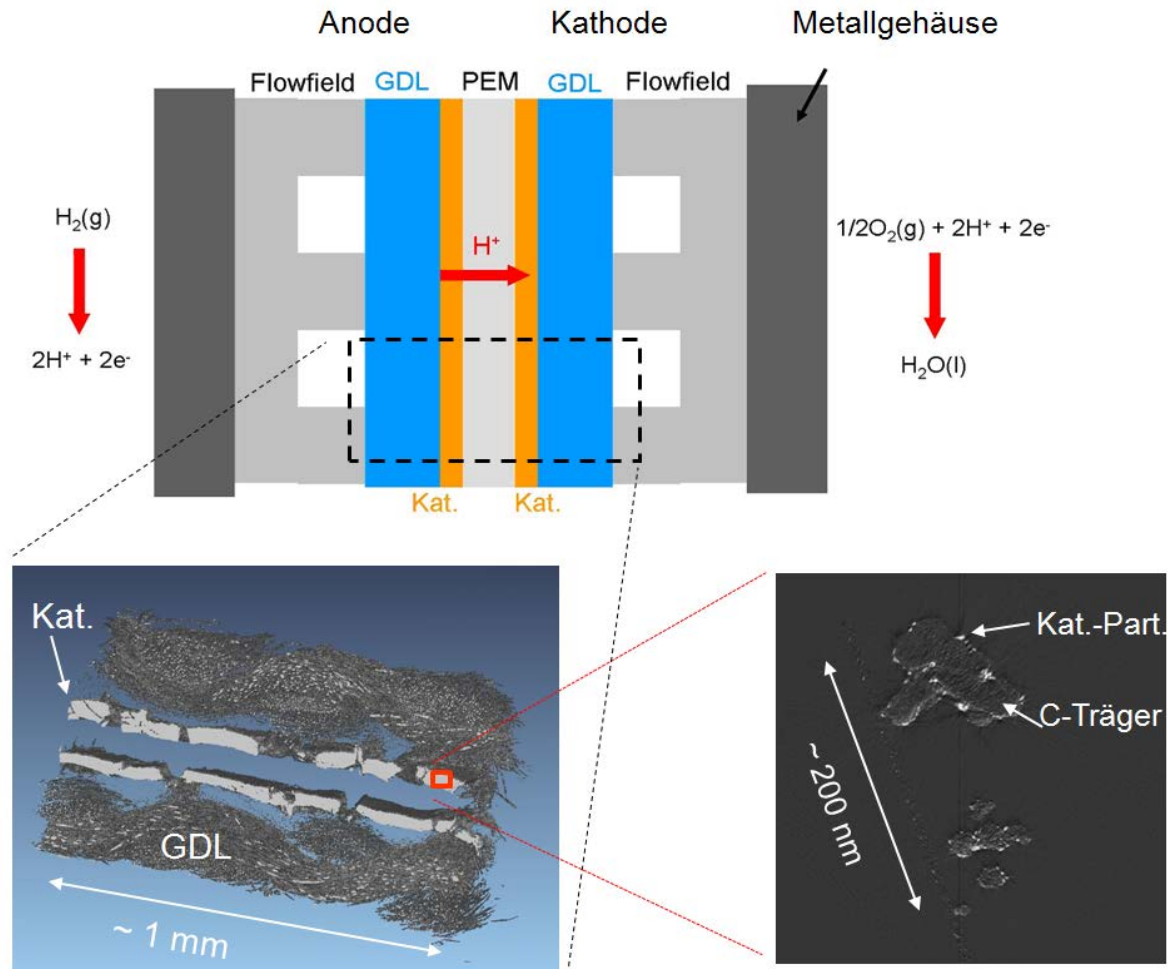


Abb. 1: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer Brennstoffzelle (oben) mit Ausschnittsvergrößerung der MEA (Metal Electrode Assembly, links unten) und in einer zweiten Vergrößerungsstufe die Bestandteile der Katalysatorschicht (Einzelschicht einer Elektronen-CT-Rekonstruktion, rechts unten); PEM: Polymer Electrolyte Membrane, GDL: Gas Diffusion Layer.

1. Experimentelles

Die elektronentomographischen Messungen (Abb. 2) wurden an einem Transmissions-Elektronenmikroskop (Zeiss LIBRA® 200 FE-EFTEM) mit 200 keV durchgeführt. Zur Abbildung der Katalysatorproben wurde die Hellfeldabbildung mit optionaler Energiefilterung benutzt (hier im Zero-Loss-Modus, d.h. nur elastisch gestreute Elektronen tragen zum Bild bei). Der eingesetzte Tomographiehalter gestattet eine Rotation der Probe von $\pm 75^\circ$. Die Pixelauflösung lag im vorgestellten Experiment bei 0.14 nm [5,6].

Da tomographische Aufnahmen mit stabiler (d.h. ortsinvarianter) Rotationsachse im TEM nicht möglich sind, werden auf die Trägerfolie, auf der die Probe gelagert ist, zusätzlich Goldmarker von 2 nm bis 10 nm Größe aufgebracht, um in der folgenden Datenaufbereitung die Ausrichtung der Einzelprojektionen zu ermöglichen. Durch Verfolgung dieser Marker wird sowohl die tatsächliche Ausrichtung (Projektionswinkel) als auch die aktuelle Lage (Translation) der Probe verfeinert [5,6].

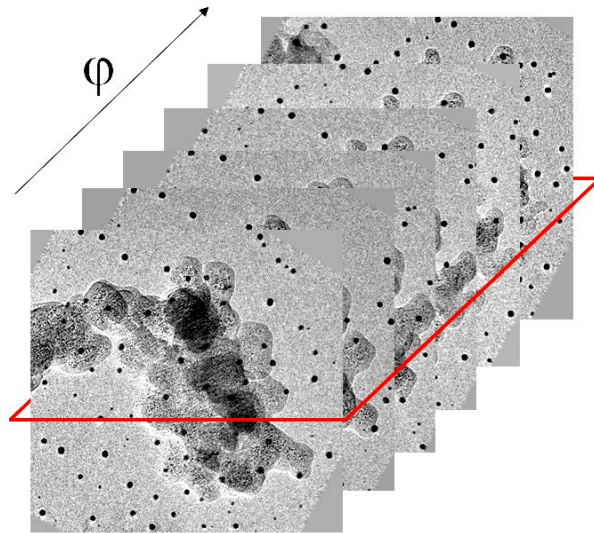


Abb. 2: Abfolge von Projektionen (TEM-Bilder), Andeutung einer Sinogramm-Ebene (rot). Gold-Marker absorbieren stark und sind daher nahezu schwarz. Die kleineren Katalysatorpartikel sind auf und in dem wolkig erscheinenden Kohlenstoffträger verteilt.

2. Messrestriktionen

Die besondere Herausforderung bei der Rekonstruktion elektronentomographischer Aufnahmen besteht im gleichzeitigen Auftreten einer Vielzahl von messtechnischen Restriktionen (Abb. 3).

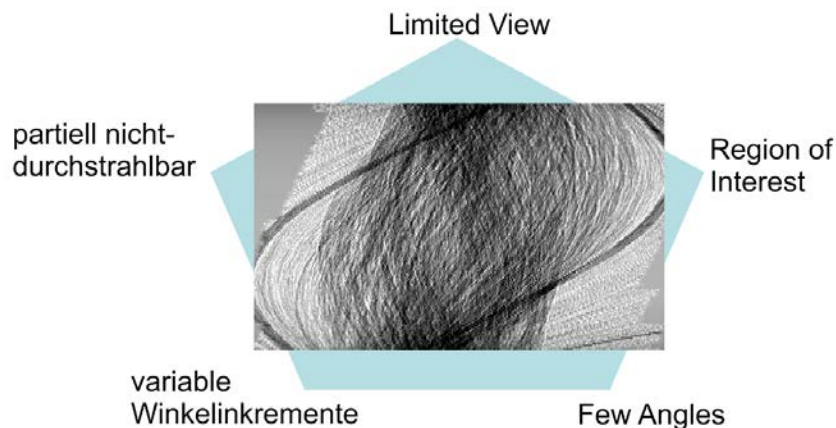


Abb. 3: Messrestriktionen, die bei einer Elektronen-Tomographie gleichzeitig auftreten.

Aufgrund der Probenhaltergröße (Begrenzung durch den Abstand der Polschuhe der Objektivlinse) ist keine vollständige Rotation möglich; es ergibt sich ein *integrales Limited View*-Problem. Der überstrichene Winkelbereich beträgt typisch 140° .

Die Einwirkung des Elektronenstrahls kann lokale Veränderungen der Probe hervorrufen. Daher ist die Belichtungszeit (pro Projektion etwa 1 s) möglichst gering zu halten. Die Messung umfasst meist 140-150 Projektionen, bezogen auf die Detektorzeilenlänge von 1024-2048 Pixeln liegt ein stark unterbestimmtes *Few Angles*-Problem vor.

Die Proben (inklusive der Au-Marker auf Trägerfolie) sind größer als ihr durchstrahlter Querschnitt, so dass Randelemente nicht unter allen Winkeln projiziert werden und das Integral über die Masse nicht erhalten bleibt (*Region of Interest*-Problem,

ROI). Das ROI-Problem erschwert die empirische Bestimmung der genauen Lage der Drehachse, da die Phasenabhängigkeit des Schwerpunktes nicht verfolgt werden kann. Die genaue Kenntnis der Lage der Drehachse ist bekanntlich jedoch von großer Bedeutung für die erreichbare Qualität der Rekonstruktion.

Volumenelemente großer Dichte sind nur *partiell durchstrahlbar*, d.h. die gemessene Intensität liegt außerhalb des zulässigen Dynamikbereiches. In der gefilterten Rückprojektion (FBP) treten starke Streifen-Artefakte auf, und die Durchstrahlungslängen dieser Absorber können nicht in sinnvolle Verläufe des Schwächungskoeffizienten umgesetzt werden. Für die verdeckten Volumenbereiche ergibt sich damit auch ein partielles, *phasenabhängiges Limited View*-Problem.

Das Zusammenspiel der starken Au-Absorber mit dem ROI-Problem bewirkt, dass ‚von außen‘ große (nicht rekonstruierte) Dichte in Form von Streifenartefakten in den ROI-Bereich ‚strahlt‘. Es erweist sich deshalb als sehr nützlich, den Rekonstruktionsbereich über den Detektor zu erweitern und so die störende Masse durch Lokalisierung zu beseitigen.

Aus dem gesamten Projektions-Winkelbereich und der Anzahl der Projektionen ergibt sich ein mittleres Winkelinkrement von 1° . Die Winkeleinstellung im Elektronenmikroskop kann jedoch nur mit einer Unsicherheit von etwa 0.2° vorgewählt werden, so dass sich eine Abfolge *nicht-äquidistanter Projektionswinkel* ergibt. Diese Winkelliste wird durch Ausrichten und Entzerren der Projektionen erstellt [5,6].

3. Datenvorverarbeitung

Die Messdaten können nicht unbearbeitet einem Standardalgorithmus übergeben werden, sondern bedürfen in jedem Einzelfall einer Beurteilung bezüglich Geometrie (besonders der Lage der Drehachse) und einem Schwellwert der Intensität (starke Absorber). Wird darauf verzichtet, ergibt sich eine Rekonstruktion, die von Streifenartefakten dominiert wird und die interessierende Struktur nicht mehr erkennen lässt (Abb. 5, FBP und SIRT). Erst mit dieser Vorverarbeitung wird die Rekonstruktion iterationsfähig.

Im Gegensatz zu bisherigen Modellrechnungen treten die oben angeführten Restriktion hier kombiniert auf. Andererseits können die Vorteile von DIRECTT nur genutzt werden, wenn die Messdaten Mindestanforderungen an die Genauigkeit (bezüglich Intensität und Geometrie) genügen. Deshalb werden die Rohdaten stets einer sorgfältigen Vorbehandlung unterzogen, um korrigierbare Messfehler vor der Rekonstruktion zu eliminieren.

Die durch Vorverarbeitung nicht berücksichtigten Restriktionen bleiben als Herausforderung für die Rekonstruktion erhalten.

4. Rekonstruktion mittels DIRECTT

Da sich der DIRECTT-Algorithmus (Direkte iterative Rekonstruktion computertomographischer Trajektorien) [7,8] in Modellrechnungen als robust gegenüber den verschiedenen Restriktionen erweist [7,9], wird er hier zur Bewältigung der anspruchsvollen Rekonstruktionsprobleme eingesetzt.

Als zusätzlicher Freiheitsgrad wurde eine nicht-äquidistante Winkelliste in den DIRECTT-Algorithmus implementiert. Zwei Indikatoren bestätigen (in den meisten Fällen) die Vorteile der Winkelliste: die Bahnverfolgung großer markanter Elemente (wie

die Au- Marker) liefert unter Verwendung der Liste eine deutliche bessere (örtliche) Approximation an eine Sinusbahn als mit konstanten (mittleren) Winkelinkrementen, und die Qualität der Rekonstruktion steigt – ablesbar aus den integralen Bewertungskriterien Gewicht und Varianz des Restsinogramms [7] sowie aus Details der Rekonstruktion (hier nicht gezeigt).

Die übrigen Restriktionen werden vom DIRECTT-Algorithmus ohne zusätzliche Maßnahmen vorteilhaft verarbeitet. Das wird dadurch ermöglicht, dass für die Teilrekonstruktionen der einzelnen Iterationszyklen lediglich eine Teilauswahl der jeweils dominanten Sinogramm Spuren erfolgt. Der Umfang dieser Teilauswahl wird bestimmt durch einen Auswahlparameter und einen Gewichtungsfaktor. Beide zusammen bestimmen die Konvergenz (und ihre Geschwindigkeit) des Gewichts und der Varianz des Restsinogramms. Dadurch werden die in der FBP dominanten Streifenartefakte vermieden und die sukzessive (ortsrichtige) Zuordnung stark unterschiedlicher Dichten ermöglicht.

Bezüglich der Limited View- und ROI-Restriktion kommt eine Stärke von DIRECTT zum Tragen: die Bewertung von Trajektorien fordert nicht zwingend, dass eine Trajektorie vollständig sein muss: Teiltrajektorien genügen hinreichend zur Lokalisierung.

Entsprechend den angeführten Eigenschaften der DIRECTT-Rekonstruktionen schneiden diese im Vergleich zu anderen Algorithmen quantitativ deutlich besser ab. Die in Abb. 4 und 5 wiedergegebenen Vergleiche belegen die wesentlich bessere Ortsauflösung (Detailerkennbarkeit) und Artefaktreduzierung des DIRECTT-Rekonstrukts auch gegenüber dem in der Elektronen-Tomographie favorisierten SIRT- Algorithmus. Überdies erfordert SIRT eine um etwa zwei Größenordnungen größere Rekonstruktionszeit. Über die 2D-Details in Abb. 4 und 5 hinaus vermitteln die 3D-Darstellungen in Abb. 6 einen Eindruck von den Größenverhältnissen und der Anordnung der Partikel auf der Trägermembran (maskiert) und den Kohlenstoffträgern.

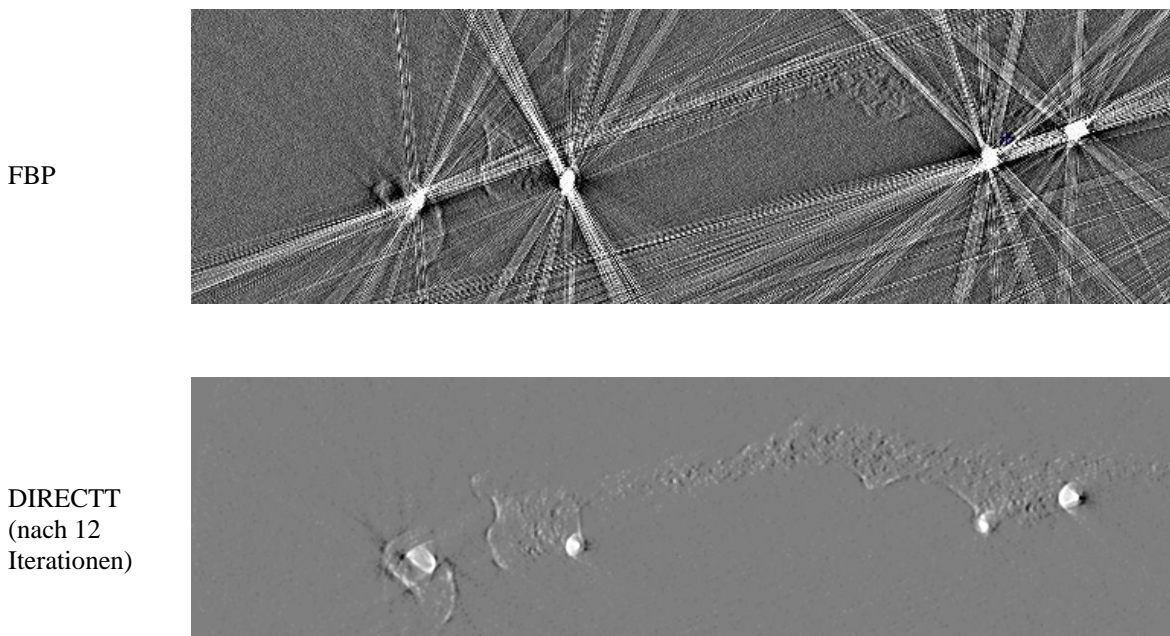


Abb. 4: Vergleich der gefilterten Rückprojektion (oben) ohne Datenvorverarbeitung mit der DIRECTT-Iteration (unten).

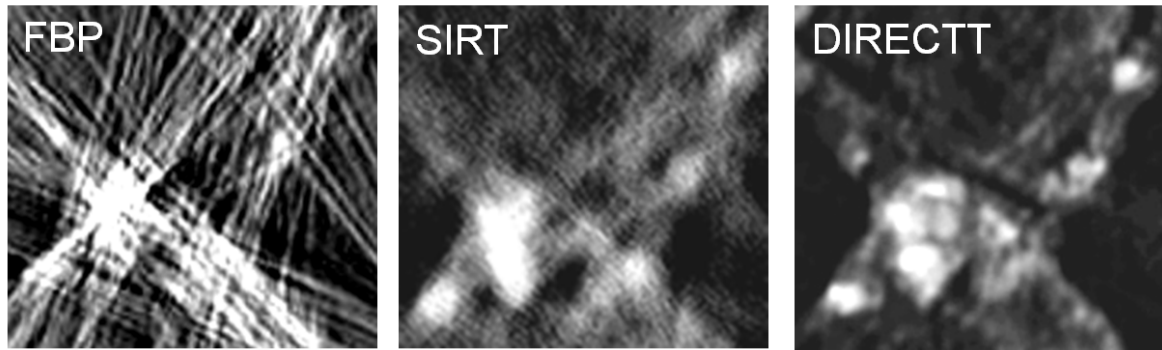


Abb. 5: Qualitätsvergleich verschiedener Rekonstruktions-Algorithmen anhand der Abbildungseigenschaft von Katalysator-Partikeln einer ausgewählten Kohlenstoff-Domäne (Rekonstruktionsausschnitt). Die dominanten Streak-Artefakte der gefilterten Rückprojektion (links) werden schon durch den SIRT (Simultaneous Iterative Reconstruction Technique, Mitte) beseitigt. Im Zentrum des Ausschnitts erscheint jedoch ein großes Partikel, das erst durch DIRECTT (rechts) in vier separate Partikel aufgelöst werden kann.

5. 3D-Darstellung und weiterführende Auswertung

Mit den in Einzelschichten erzeugten Ergebnissen der DIRECTT-Rekonstruktion gelingt eine artefaktbereinigte 3D-Darstellung der Ru-Katalysator-Nanopartikel (Abb. 6).

Wie in [6] ausgeführt, ermöglicht der so rekonstruierte Datensatz die Unterscheidung und Lokalisierung der individuellen Katalysatorpartikel und zweier Kohlenstoffmodifikationen durch geeignete Segmentierung der relativen Schwächungskoeffizienten. Eine Approximation der einzelnen Partikel als Ellipsoide (d.h. Angabe der Größe ihrer Halbachsen und ihre Ausrichtung im Raum, Abb. 7, links) wird erst durch die hohe Qualität der DIRECTT-Rekonstruktion möglich. Mit der Lage der Katalysatorpartikel relativ zum Kohlenstoffträger gelingt auch die quantitative (und statistische) Bestimmung des freien und eingebetteten Anteils der Katalysatoroberfläche (Abb. 7, rechts), welche die katalytische Aktivität bestimmt.

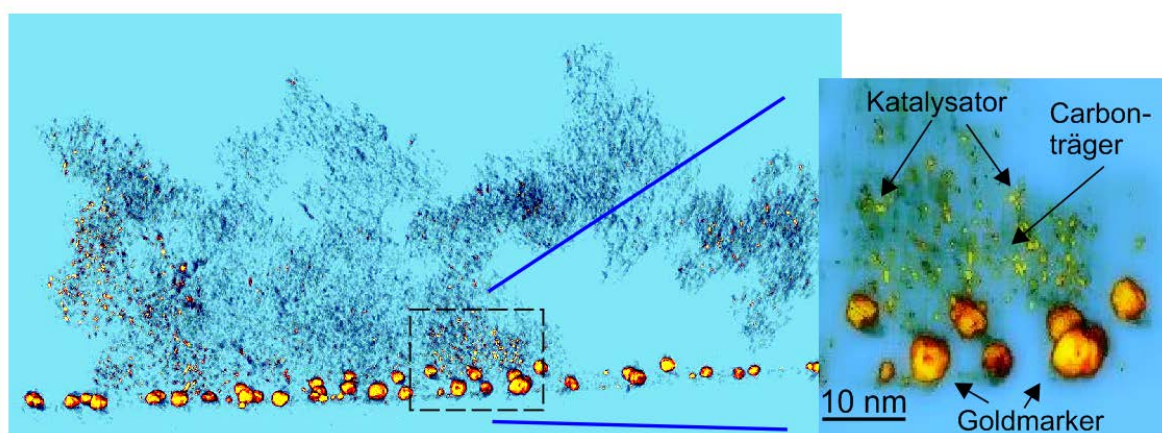


Abb. 6: 3D-Darstellung der Ru-Katalysator-Nanopartikel und vergrößerter Ausschnitt mit etwa 1 Nanometer Ortsauflösung; dominante 3 bis 8 nm Au-Marker auf Kohlenstoff-Supports.

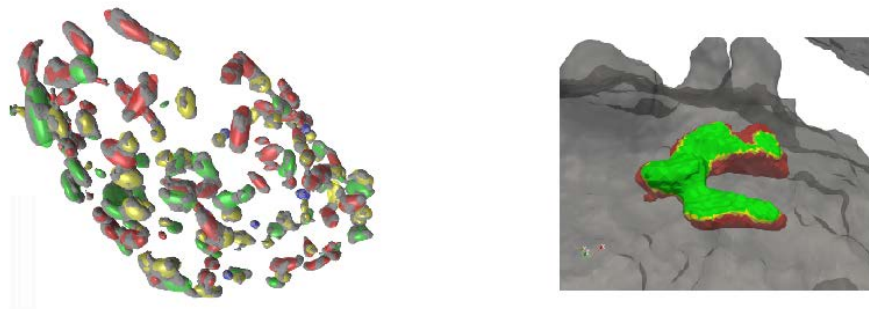


Abb. 7: Auswertung der rekonstruierten Daten: links: Katalysatorpartikel approximiert durch Ellipsoide (Formanalyse, Ausrichtung), rechts: Teileinbettung eines Katalysatorpartikels in den Kohlenstoffträger (reaktive Oberfläche (grün), eingebettete Oberfläche (rot)).

6. Zusammenfassung

Der DIRECTT-Algorithmus erweist sich auch bezüglich TEM-Daten als robust gegenüber multiplen Restriktionen, die typisch für elektronen-tomographischen Messungen sind. Die Vorteile gegenüber anderen Algorithmen äußern sich in der Unterdrückung dominanter Artefakte und deutlich erhöhter Ortsauflösung der Rekonstruktion. Diese ermöglichen erst eine quantitative Angabe struktureller Eigenschaften der untersuchten Katalysatormaterialien auf der Nanometerskala.

Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für finanzielle Unterstützung im Verbundprojekt RuN-PEM (Röntgen- und Neutronenbasierte Untersuchungsmethoden für PEM-Brennstoffzellen, Laufzeit 2007-2010) unter dem Förderkennzeichen 03SF0324.

Referenzen

- [1] D.J. de Rosier, A. Klug: Reconstruction of Three Dimensional Structures from Electron Micrographs. *Nature* **217** (1968) 130–34.
- [2] R.G. Hart: Electron microscopy of unstained biological material: the polytopic montage. *Science* **159** (1968) 1464–1467.
- [3] Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications, John Wiley & Sons, Chichester (2003).
- [4] I. Manke, C. Hartnig, N. Kardjilov, A. Hilger, A. Lange, A. Kupsch, J. Banhart: Wasserverteilung in PEM-Brennstoffzellen. *MP Materials Testing* **51** (4) (2009) 219-226.
- [5] R. Grothausmann, I. Manke, G. Zehl, I. Dorbandt, P. Bogdanoff, S. Fiechter, M.P. Hentschel, A. Lange, A. Kupsch, A. Hilger, J. Banhart: Charakterisierung von Katalysatormaterialien für Brennstoffzellen mittels Elektronentomographie. *MP Materials Testing* **52** (10) (2010) 706-711.
- [6] R. Grothausmann, G. Zehl, I. Manke, S. Fiechter, P. Bogdanoff, I. Dorbandt, A. Kupsch, A. Lange, M.P. Hentschel, G. Schumacher, J.: Banhart: Quantitative Structural Assessment of Heterogeneous Catalysts by Electron Tomography. *Journal of the American Chemical Society*, submitted (2011).
- [7] A. Lange, M.P. Hentschel, A. Kupsch: Computertomographische Rekonstruktion mit DIRECTT. *MP Materials Testing* **50** (5) (2008) 272-277.
- [8] A. Lange, A. Kupsch, M.P. Hentschel, I. Manke, N. Kardjilov, T. Arlt, R. Grothausmann: Reconstruction of limited computed tomography data of fuel cell components using DIRECTT. *Journal of Power Sources* **196** (2011) 5293-5298, (doi:10.1016/j.jpowsour.2010.10.106).
- [9] M.P. Hentschel, A. Lange, A. Kupsch, B.R. Müller: Rekonstruktion unvollständiger computertomographischer Modelldatensätze mit DIRECTT-Algorithmus. *MP Materials Testing* **52** (10) (2010) 668-675.