

Elektronentomographie: dreidimensionale Abbildung realer Kristallstrukturen mit atomarer Auflösung**

Bingsen Zhang und Dang Sheng Su*

Atomare Auflösung · Elektronentomographie · Katalyse · Nanostrukturen · Strukturaufklärung

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist das „elektronische Auge“ des Wissenschaftlers zur Aufklärung der Morphologien, aber auch der strukturellen, chemischen und elektronischen Eigenschaften von Nanomaterialien auf atomarer Ebene. Diese Informationen sind eine immense Triebkraft für die Entwicklung der Nanowissenschaften und -technologie.^[1–9] TEM und hochauflösende TEM ergeben jedoch nur zweidimensionale (2D-)Projektionen durch eine dreidimensionale (3D-)Struktur, wie in Abbildung 1 a dargestellt. Informationen über die reale 3D-Struktur, etwa über Oberflächenterminierung, innere Struktur, Oberflächende-

fekte und 3D-Form eines Gold-Nanopartikels (Au-NP; Abbildung 1 b) gibt die 2D-TEM-Abbildung nicht. Daher wurden verschiedene indirekte Methoden zur Aufklärung der 3D-Struktur entwickelt, wie die Kombination zweier oder mehrerer TEM-Aufnahmen^[5,10] oder die schnittweise Analyse einer Probe mittels Mikrotomie,^[11] was mit Simulation und Rekonstruktion der Strukturen und Formen der NPs einhergeht.

Zusätzlich zu den genannten Methoden ist die Elektronentomographie (ET) ein üblicher und effektiver Ansatz zur Rekonstruktion von 3D-Strukturen nanoskaliger Objekte ausgehend von einer Serie von 2D-Abbildungen.^[12–16] Bereits 1968 wurden erste Ansätze in dieser Richtung verfolgt, die sich jedoch zunächst auf das Feld der strukturellen Biologie beschränkten.^[17,18] Erst TEM und Raster-TEM (STEM) lieferten in den vergangenen zehn Jahren den Schlüssel zur 3D-Analyse von Morphologien, raum aufgelösten chemischen Zusammensetzungen und Defekteigenschaften von Nanomaterialien. Vor 2011 lag die höchste 3D-Auflösung bei etwa 1 nm,^[12] obwohl die Korrektur der sphärischen Aberration im TEM eine Auflösung von 0.5 Å ermöglicht.^[19] Dies hat zahlreiche Ursachen. Zunächst ist es schwierig, die Projektionen der Tomographieserie mit atomarer Präzision auf eine Achse auszurichten. Zweitens wird die Serie üblicherweise im Bereich von +75° bis –75° aufgenommen, was einen fehlenden „Informationskeil“ bedingt, wodurch die Punktverbreiterungsfunktion zur Rekonstruktion in die Länge gezogen wird. Zuletzt limitiert die Probenbeschädigung durch den Elektronenstrahl die Zahl der Projektionen, die von einem nanoskaligen Objekt erhalten werden kann.^[12,13,20] Die 3D-Darstellung realer Kristallstrukturen mit Versetzungen, Gitterfehlern und Korngrenzen bleibt somit eine anspruchsvolle Aufgabe.

Vor kurzem haben nun entscheidende Durchbrüche die 3D-Auflösung bis auf die atomare Skala vorangebracht.^[20–23] Zum einen gelang mit der Quantifizierung der projizierten Intensität einzelner Atomsäulen mithilfe statistischer Anpassung (unter diskreten Bedingungen, daher als diskrete Tomographie (DT) bezeichnet)^[21] erstmals eine reale 3D-Tomographie mit atomarer Auflösung, die überaus hilfreich bei der Darstellung der 3D-Feinstruktur kleiner NPs ist. Bei der DT wird die Kenntnis der Gitterstruktur des NP vorausgesetzt, sodass sich die Atome ausschließlich auf diesem Gitter befinden. Zum anderen wurde die 3D-Struktur von ca. 10 nm durchmessenden Au-NPs mit einer Auflösung von

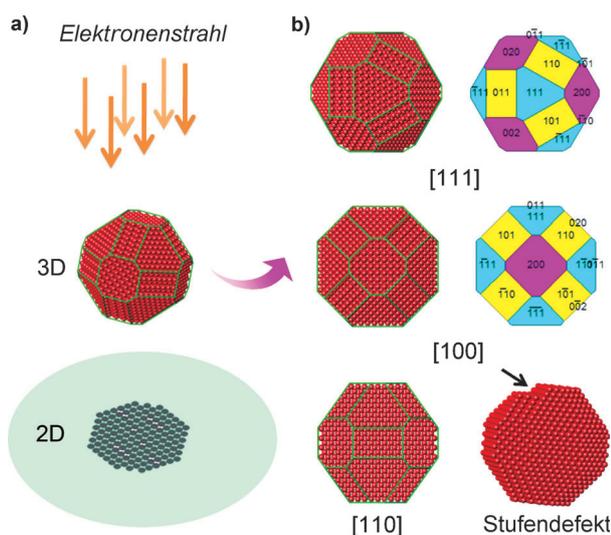


Abbildung 1. a) Schematische Darstellung der 2D-Projektion eines 3D-Gold-Nanopartikels in der TEM; b) atomare Struktur, 3D-Form und ein Oberflächendefekt in verschiedenen Orientierungen.

[*] Dr. B. Zhang, Prof. Dr. D. S. Su
Shenyang National Laboratory for Materials Science
Institute of Metal Research
Chinese Academy of Sciences
72 Wenhua Road, Shenyang 110016 (China)
E-Mail: dangsheng@fhi-berlin.mpg.de

[**] Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch das IMR SYNLT-S. Kê Forschungsstipendium der National Natural Science Foundation of China (No. 21203215, 21133010), MOST (2011CBA00504) und der China Postdoctoral Science Foundation (2012M520652).

2.4 Å durch Kombination von Schwerpunktsausrichtung (CM) und Equally Sloped Tomography (EST) mit annularer Dunkelfeld-STEM (ADF-STEM) ermittelt.^[20] Obwohl Gitter und einzelne Atome in der Rekonstruktion sichtbar werden, kann diese ET-Methode aufgrund von dynamischen Streueffekten, dem fehlenden „Informationskeil“ und Poisson-Rauschen nicht alle Atome im Innern des NP abbilden. Chen et al. berichteten allerdings kurz darauf in *Nature* von der Überwindung dieser Hürden,^[24] indem sie 3D-Fourier-Filterung mit EST in Weitwinkel-ADF-STEM (HAADF-STEM) kombinierten. Der Durchbruch liegt darin, dass erstmals alle Atome in einem ca. 10 nm durchmessenden, mehrfach verzwilligten Pt-NP erfasst wurden, was Atomkanten an 3D-Zwillingsgrenzen sowie die 3D-Kernstruktur von Kanten- und Schraubenversetzungen auf atomarer Ebene einschließt. Die Daten bestätigen die Existenz eines 3D-Blockmodells von Kristalldefekten, das uns aus der Literatur bekannt ist und in den Materialwissenschaften seit langem gelehrt wird.

Die EST-basierte ET, kombiniert mit CM-Ausrichtung und 3D-Fourier-Filterung, ist eine sehr universelle Methode zur Abbildung der lokalen Strukturen in NPs.^[24] Durch das geringe Signal/Rausch-Verhältnis in der EST-Rekonstruktion können Versetzungen innerhalb der NPs nicht mit atomarer Auflösung identifiziert werden. Die vorgeschlagene 3D-Fourier-Filterung zeigt jedoch alle messbaren 3D-Bragg-Signale sowie die 3D-Verteilung in deren Umgebung. Somit sind mit dieser Methode nahezu alle Atome im ET-Schnitt (*xy*-Ebene) des NP sichtbar.

In Abbildung 2 sind die Korngrenzen in einer üblichen 2D-TEM-Projektion mit 2.6 Å dicken Schnitten eines rekonstruierten Pt-NP verglichen. Das NP ist mehrfach verzwilligt und erscheint im TEM-Bild mit flachen Zwillingsgrenzen (Abbildung 2a). Die Atomkanten an den Zwillingsgrenzen (Abbildung 2b,c) sind in der Projektion nicht sichtbar und verschieben sich in den aufeinanderfolgenden Atomlagen (Abbildung 2c–e). Auch ein Stapelfehler kann visualisiert werden (Abbildung 2f). Zu den bereits genannten Strukturen kann die 3D-Kernstruktur von Kanten- und Schraubenversetzungen (siehe Abbildung 4 in Lit. [24]) durch diese Methode auf atomarer Ebene aufgeklärt werden, was mit einer herkömmlichen 2D-Projektion nicht möglich ist. Durch die Lage der Schraubenversetzung im Innern des Pt-NP sind die Korngrenzen nicht eben. Die Versetzungen, die aus den Atomkanten an den Grenzen resultieren, wirken der Verspannung entgegen.^[24]

Kenntnis über die reale Struktur ist die Voraussetzung für die Entwicklung von nanostrukturierten Materialien.^[25–27] Diese neuartige Abbildungstechnik ist ein Meilenstein der 3D-Strukturanalytik auf atomarer Ebene und wird eine breite Anwendung in den Material- und Nanowissenschaften finden. Ein Beispiel ist die Charakterisierung von Oberfläche und Volumen von Katalysatoren mit dem Ziel, eine Beziehung zwischen Synthese, Struktur und Eigenschaften aufzustellen. Die zukünftige 3D-ET könnte mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) synchronisiert werden, um zusätzlich die elektronische Struktur von Oberfläche und Kristallvolumen zu rekonstruieren (z. B. Bindungen, Valenzzustände oder Zusammensetzung; Abbildung 3). Die Technik könnte zudem neue Einblicke auf atomarer und elektroni-

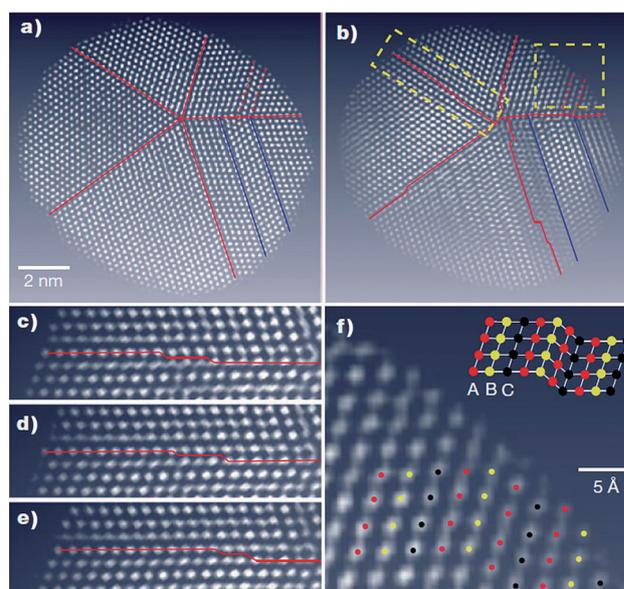


Abbildung 2. Vergleich der Korngrenzen zwischen einer üblichen 2D-TEM-Projektion und mehreren 2.6 Å dicken Schnitten des rekonstruierten Pt-NP. a) Projektion des dekaedrischen, mehrfach verzwilligten NP in die *xy*-Ebene, welche die Zwillingsgrenzen (rote Linien) flach darstellt. Die blauen Linien zeigen zwei Subzellengrenzen. Für einen besseren Kontrast wurde hier eine 2D-Fourier-Filterung eingesetzt. b) Schnitt durch die Atomkanten an den Zwillingsgrenzen. Die Subzellengrenzen sind hier um zwei Gitterebenen weiter voneinander entfernt als in (a). c) Vergrößerte Darstellung einer Zwillingsgrenze in (b). d), e) Schnitte ober- und unterhalb des Schnittes in (c); die Veränderung der Lage der Atomkanten in aufeinanderfolgenden Atomlagen ist gut sichtbar. f) Vergrößerte Darstellung eines Stapelfehlers in einem Schnitt, der das klassische Bild eines kubisch-flächenzentrierten extrinsischen Stapelfehlers bestätigt. Wiedergabe aus Lit. [24] mit Genehmigung.

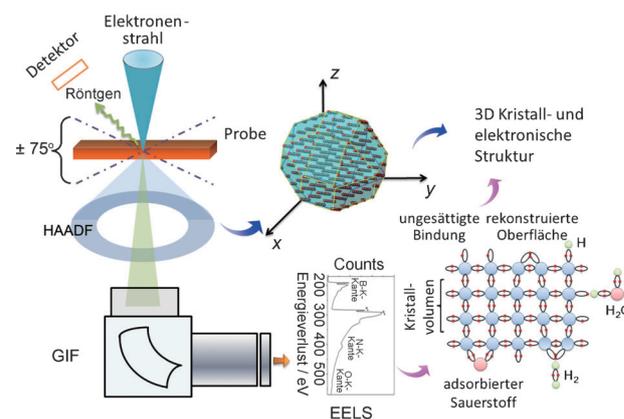


Abbildung 3. ET in Kombination mit STEM (EELS), womit die 3D-Kristall- und elektronische Struktur eines Nano-Objekts untersucht werden können. GIF = Gatan Image Filtering.

scher Ebene in die „black box“ von nanostrukturierten Materialien unter Einsatzbedingungen (z. B. Feststoffkatalysatoren oder Energiespeicher) liefern. Damit könnten wir in Lage sein, Nanomaterialien mit neuen Strukturen und er-

wünschten Eigenschaften auf ungeahntem Niveau herzustellen.

Eingegangen am 3. Mai 2013

Online veröffentlicht am 16. Juli 2013

-
- [1] J. C. Yang, M. W. Small, R. V. Grieshaber, R. G. Nuzzo, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 8179–8194.
- [2] C. Li, S. Zhang, B. Zhang, D. Su, S. He, Y. Zhao, J. Liu, F. Wang, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2461–2467.
- [3] L. D. Shao, B. S. Zhang, W. Zhang, D. Teschner, F. Girgsdies, R. Schlogl, D. S. Su, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14962–14966.
- [4] L. Shao, B. Zhang, W. Zhang, S. Y. Hong, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2168–2171; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2114–2117.
- [5] B. S. Zhang, X. J. Ni, W. Zhang, L. D. Shao, Q. Zhang, F. Girgsdies, C. H. Liang, R. Schlogl, D. S. Su, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10716–10718.
- [6] W. Zhang, Q. Zhang, M.-Q. Zhao, L. T. Kuhn, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 275301.
- [7] B. Zhang, W. Zhang, L. Shao, D. S. Su, *ChemCatChem* **2013**, *5*, DOI: 10.1002/cctc.201200654.
- [8] B. Zhang, L. Shao, W. Zhang, D. S. Su, *ChemCatChem* **2013**, *5*, DOI: 10.1002/cctc.201300249.
- [9] B. Zhang, W. Zhang, D. S. Su, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 965–968.
- [10] B. S. Zhang, D. Wang, W. Zhang, D. S. Su, R. Schlögl, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12877–12881.
- [11] X. L. Mou, B. S. Zhang, Y. Li, L. D. Yao, X. J. Wei, D. S. Su, W. J. Shen, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3044–3048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2989–2993.
- [12] R. Leary, P. A. Midgley, J. M. Thomas, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1782–1791.
- [13] H. Friedrich, P. E. de Jongh, A. J. Verkleij, K. P. de Jong, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1613–1629.
- [14] Z. Saghi, P. A. Midgley, *Annual Review of Materials Research*, Vol. 42 (Hrsg.: D. R. Clarke), Annual Reviews, Palo Alto, **2012**, S. 59–79.
- [15] J. M. Thomas, R. Leary, P. A. Midgley, D. J. Holland, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *392*, 7–14.
- [16] P. A. Midgley, R. E. Dunin-Borkowski, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 271–280.
- [17] D. J. De Rosier, A. Klug, *Nature* **1968**, *217*, 130–134.
- [18] V. Lučić, F. Förster, W. Baumeister, *Annu. Rev. Biochem.* **2005**, *74*, 833–865.
- [19] R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, U. Dahmen, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 09619.
- [20] M. C. Scott, C. C. Chen, M. Mecklenburg, C. Zhu, R. Xu, P. Ercius, U. Dahmen, B. C. Regan, J. W. Miao, *Nature* **2012**, *483*, 444–447.
- [21] S. Van Aert, K. J. Batenburg, M. D. Rossell, R. Erni, G. Van Tendeloo, *Nature* **2011**, *470*, 374–377.
- [22] S. Bals, M. Casavola, M. A. van Huis, S. Van Aert, K. J. Batenburg, G. Van Tendeloo, D. Vanmaekelbergh, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3420–3424.
- [23] B. Goris, S. Bals, W. Van den Broek, E. Carbo-Argibay, S. Gomez-Grana, L. M. Liz-Marzan, G. Van Tendeloo, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 930–935.
- [24] C.-C. Chen, C. Zhu, E. R. White, C.-Y. Chiu, M. C. Scott, B. C. Regan, L. D. Marks, Y. Huang, J. Miao, *Nature* **2013**, *496*, 74–77.
- [25] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Köhl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *Science* **2012**, *336*, 893–897.
- [26] W. Zhang, A. Trunschke, R. Schlogl, D. S. Su, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6220–6225; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6084–6089.
- [27] D. S. Su, T. Jacob, T. W. Hansen, D. Wang, R. Schlogl, B. Freitag, S. Kujawa, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5083–5086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5005–5008.
-