

Mehrdimensionale Elektronenmikroskopie

Paul A. Midgley* und John Meurig Thomas*

Elektronentomographie · Mehrdimensionale Mikroskopie · Plasmonik

Dem MPI für Kohlenforschung anlässlich des 100-jährigen Bestehens gewidmet

O bwohl bereits in den 1930er Jahren Ernst Ruskas bahnbrechende Arbeiten zum Transmissionselektronenmikroskop (TEM) führten^[1] und kurz darauf Manfred von Ardenne eine primitive Ausführung eines SEM entwickelte,^[2] dauerte es bis in die 1960er Jahre, bis das erste kommerzielle Rasterelektronenmikroskop (SEM) durch Charles Oatley eingeführt wurde.^[3] Es erwies sich als spektakulär erfolgreich, weil es dank seiner relativ großen Fokustiefe dreidimensionale topographische Bilder von Materialien wie winzigen Parasiten, Fadenwürmern, Blutzellen, Pollen, Ätzmulden, Korrosionsprodukten, Strahlentierchen und dem Auge einer Fliege lieferte. Schnell wurde das SEM zu einem wertvollen Werkzeug für die Nanolithographie und die Produktion integrierter Schaltkreise. Biologie, Medizin, Physik und Ingenieurwissenschaften haben auf unschätzbare Weise von der Entwicklung des SEM profitiert. TEMs und SEMs sind unverzichtbar bei der Fertigung von Computern und all den anderen elektronischen Gerätschaften unserer Zeit, und sie bestimmen damit maßgeblich unser modernes Leben. Ebenfalls in den 1960er Jahren führte Heinz Bethge seine geniale topographisch empfindliche Golddekorationstechnik ein,^[4] die einer von uns zur Identifizierung von Schraubenversetzungen sowie von Einfach- und Mehrfachlagen von Graphen auf oxidierten Graphitoberflächen einsetzte.^[5]

Von vornherein erforderten TEMs ultradünne Proben, die dann zweidimensionale projizierte Bilder lieferten. Auf dieser Grundlage bewiesen Wissenschaftler in Cambridge und Genua Mitte der 1950er Jahre unwiderlegbar das Vorhandensein von Versetzungen in Festkörpern. Das Auftreten von Versetzungen, die 1934 durch G. I. Taylor,^[6] E. Orowan^[7] und M. Polanyi^[8] als Erklärung für die Verformbarkeit und unerwartet geringe Festigkeit von Festkörpern vorgeschlagen wurden, wurde durch J. W. Menter's hochaufgelöste Bilder einer Kantenversetzung bestätigt.^[9] Unabhängig davon gelang es M. Whelan^[10] und W. Bollmann,^[11] die Bewegung von Versetzungen in Metallen aufzuzeichnen und damit das rätselhafte Phänomen der Kaltverfestigung aufzuklären.

In der Folgezeit haben TEMs und ihre rasterelektronischen Varianten (STEMs) breite Segmente der Naturwissenschaften revolutioniert. Herausragende Beispiele von

Strukturen, die mit diesen Methoden identifiziert und aufgeklärt wurden, sind: einzelne Atome oder Atomcluster von Pt in Katalysatoren für die Umwandlung von Öl in Treibstoffe; Kohlenstoffnanoröhren und ihre Bedeutung in neuen, mechanisch festen Verbundmaterialien; Verwachsungen in Mineralien noch unterhalb der Elementarzellebene, die der Röntgenstrukturanalyse bis dahin entgangen waren; Membranproteine und Viren; direkte, atomar aufgelöste Bilder von nanoporösen synthetischen Materialien (Adsorptionsmittel und Katalysatoren), lange bevor sie mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten; und der direkte Nachweis der graphitischen Schichten in hitzebehandelten Kohlen, wie sie aus den bahnbrechenden Röntgenstrukturanalysen von Rosalind Franklin vorauszusehen waren.^[12]

Mit den geeigneten instrumentellen Modifikationen können SEMs und STEMs genutzt werden, um einige chemische und physikalische Prozesse in situ zu verfolgen. Die eigentliche Stärke der Elektronenmikroskopie liegt aber in ihrer Fähigkeit, Daten im Realraum, im reziproken Raum (Streuung) und im Energieraum zu erlangen, und zwar in der Weise, dass Signale von inelastisch gestreuten Elektronen und einhergehend emittierten Röntgenstrahlen aufgezeichnet werden. Die meisten modernen Elektronenmikroskope, die mit aberrationskorrigierten Linsen und ultraempfindlichen Detektoren ausgestattet sind, können problemlos Proben im Zeptogrammbereich (10^{-21} g) erfassen. Darüber hinaus werden chemische Zusammensetzung, Struktur, Bindungsweisen, Valenzzustände einzelner Atome sowie auch die Dynamiken winziger Atomcluster und Oberflächenmerkmale, einschließlich plasmonischer Oszillationen, auf einfache Weise erhalten. Wenn Bilder unter HAADF-Bedingungen (Weitwinkel-Dunkelfeld) aufgenommen werden, erhält man ein Z-Kontrastbild (Z = Ordnungszahl der Atome). Unter verschiedenen Winkeln aufgenommene Einzelbilder setzen sich zu einem tomographischen (dreidimensionalen) Gesamtbild zusammen. Bilder dieser Art wurden zur Untersuchung der Mikroporosität und fraktalen Abmessungen zahlreicher geordneter mesoporöser Katalysatoren genutzt.^[13] Tomographische Bilder lassen sich seit kurzem auf atomarer Ebene auflösen. Hierzu wurden verschiedene Techniken eingesetzt, zum einen die Quantifizierung der Intensitäten einzelner atomarer Säulen und Zählen der darin befindlichen Atome,^[14] und zweitens die Anwendung einer konventionellen Tilt-Serie durch Verwendung von 3D-Fourier-Filtermethoden, um z.B. die atomare Struktur am Zentrum einer Versetzung aufzuklären.^[15] In einer jüngsten Studie wurde ein „Urknall“-Ansatz genutzt, der atomar aufgelöste Elektro-

[*] Prof. P. A. Midgley, Prof. Sir J. M. Thomas
Department of Materials Science and Metallurgy
University of Cambridge
27 Babbage Road, Cambridge, CB3 0FS (Großbritannien)
E-Mail: pam33@cam.ac.uk
jmt2@cam.ac.uk

nentomogramme lieferte, in denen die peripheren Atome in Graphenschichten chemisch unterscheidbar waren.^[16]

Moderne STEM-basierte Röntgen- und Energieverlust-spektroskopien können Spektrenbilder erzeugen, in denen hinter jedem Bildpixel ein vollständiges Röntgen- oder Energieverlustspektrum liegt. Durch Aufnahme einer Tilt-Serie von Spektrenbildern erhält man 4D-Spektrentomogramme, die mit jedem Realraumvoxel spektrale (und damit chemische) Information liefern. Frühere Arbeiten^[17] mit einer äquivalenten energiegefilterten TEM-Methode („Volumenspektroskopie“) waren die Grundlage für die Anwendung von 4D-STEM-Methoden, die es z. B. ermöglichten, die unterschiedliche chemische Beschaffenheit von Silicium (elementar, Oxid, Silicid) in einem kommerziellen Halbleitergerät dreidimensional zu kartieren. Die Anwendung dieser Methode auf das Energieverlustspektrum, das Informationen über die lokalen optischen Eigenschaften enthält, kann 3D-Bilder von lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanzen (LSPRs) liefern, die die optischen Eigenschaften von Nanostrukturen unterhalb der Wellenlänge des Lichts bestimmen (Abbildung 1a).^[18] Die kürzliche Einführung von Weitwinkel-Röntgendetektoren in STEM-Geräte gekoppelt mit hohen Helligkeitsquellen führte zu einer enormen Verbesserung der Effizienz Röntgen-basierter Kartierungsmethoden und ermöglicht nun eine sehr einfache Tomographie von Röntgenspektren.

Mittels STEM oder TEM erzeugte Dunkelfeldbilder reagieren äußerst empfindlich auf bereits kleine Abweichungen von den Bragg-Bedingungen, was die einfache Abbildung verschiedenster Kristalldefekte ermöglicht. Mit einer Tilt-Serie solcher Aufnahmen kann z. B. die Geometrie eines Netzwerks von Versetzungen auf sehr einfache Weise in 3D kartiert werden.^[19] Darüber hinaus enthält eine solche Bildserie aber noch reichhaltige Daten über den Burgers-Vektor und die lokale Gitterspannung am Zentrum der Versetzung.



Paul Midgley ist Professor für Materialwissenschaften am Department of Materials Science and Metallurgy der University of Cambridge. Seine Forschungen gelten der Elektronenbeugung und Elektronentomographie, 2007 wurde er mit dem Ernst-Ruska-Preis ausgezeichnet.



Sir John Meurig Thomas (Karl-Ziegler-Vorlesung in Mülheim 1998) ist Professor für Festkörperchemie in Cambridge und bekannt für seine Arbeiten in der Katalyse und der Festkörper-, Material- und Oberflächenchemie.

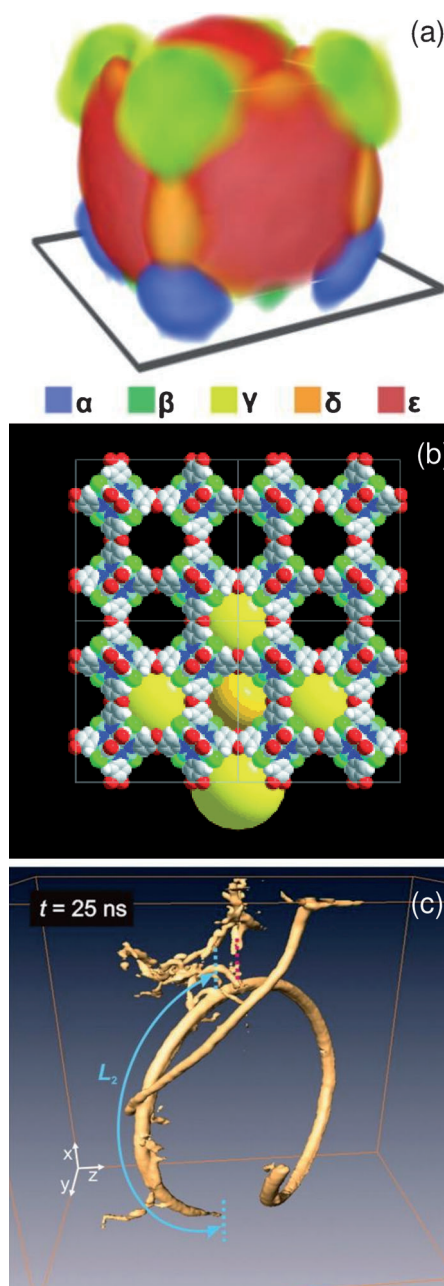


Abbildung 1. a) Mittels 4D-Spektrentomographie rekonstruiertes Farbbild, das fünf Oberflächenplasmonenmoden (α – ϵ) auf einem Silbernanopartikel zeigt.^[18] b) Struktur des MOF MFU-4L, gelöst mittels PED und Beugungstomographie.^[24] Farbcodierung: hellblau Zn, grün Cl, blau N, grau C, weiß H, rot O. c) Dynamik einer mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhre, aufgenommen mittels 4D-Elektronentomographie.^[28]

Solche 3D-Informationen lassen sich nicht in einfacher Weise projizieren, und ihre Extraktion würde komplexere Datenauswertungen erfordern als sie derzeit in Verwendung sind. Das Kartieren von Gitterspannungen in 3D mithilfe empfindlicher Dunkelfeldbilder (oder anderen EM-Techniken wie der nachfolgend geschilderten Elektronenholographie) stellt eine schwierige, aber sicher auch sehr rentable Herausforderung dar.

Eine andere leistungsfähige und empfindliche EM-Technik ist die Elektronenholographie, eine interferometrische Technik, bei der mit einem geladenen Doppelpisma erzeugte Elektronenwellenfronten aus benachbarten Bereichen der Probe (oder aus der Probe und dem Vakuum) interferieren und ein Hologramm erzeugen. Die Intensitäts- und Frequenzmodulation im Hologramm kann zur Rekonstruktion der Amplitude bzw. Phase der Austrittswellenfunktion genutzt werden. Letztere führt z.B. zu den lokalen elektromagnetischen Potentialen. Durch die Aufnahme von Tilt-Serien solcher Hologramme kann das 3D-Potential einer Probe erhalten werden, was besonders erfolgreich für die Kartierung von p-n-Übergängen in Halbleitersystemen genutzt wurde.^[20] Zur Rekonstruktion von magnetischen Potentialen (oder Feldern) benötigt man mehr als eine Tilt-Serie, und vektortomographische Techniken, die dies ermöglichen, werden derzeit aktiv erforscht und entwickelt. In einer kürzlich beschriebenen Anwendung der Vektorelektronentomographie wurde phasenrekonstruierte Lorentz-Mikroskopie zur Aufklärung der dreidimensionalen magnetischen Induktion einer mikrometergroßen Permalloy-Probe genutzt.^[21]

Elektronenkristallographie ist eine leistungsfähige Methode zur Strukturaufklärung von Kristallen in 3D, vorausgesetzt, dass die Proben genügend strahlenstabil sind. Die richtungsweisenden Arbeiten von Aaron Klug auf diesem Gebiet ermöglichten die Auflösung der detaillierten Architektur von Viren und einer Reihe von wichtigen biologischen Makromolekülen, einschließlich Membranproteinen. Strukturen von Kristallen, die für hochauflösende EM-Studien zu instabil sind, wurden bis vor kurzem oft durch eine Kombination von hochaufgelösten 2D-EM-Aufnahmen, Computersimulation und Röntgenpulverbeugung gelöst.^[22] Mit der Einführung der Präzessionselektronenbeugung (PED),^[23] bei der der Elektronenstrahl in einen Hohlkegel oberhalb der Probe eingescannt und dann unterhalb der Probe ausgescannt wird, was im Endeffekt einer Präzession der Probe um die optische Achse entspricht, ist es nun möglich, die 3D-Strukturen von organischen Kristallen, Zeolithen und Metallorganischen Gerüststrukturen (MOFs; siehe Abbildung 1b) zu lösen. Viele dieser neuartigen synthetischen Materialien haben ein riesiges Potential als Katalysatoren, Photokatalysatoren, Halbleiter und selektive Adsorptionsmittel.^[24] Insbesondere für MOFs wurde kürzlich nachgewiesen, dass sie außerordentlich gute Single-Site-Lewis-Katalysatoren für die organische Synthesechemie sind.^[25] Durch Scannen des präzessierten Strahls können hybride 4D-Beugungsbilderkarten akquiriert werden, in denen an jedem Realraumpixel in einem 2D-Bild ein Beugungsmuster aufgenommen wird. Durch Erstellung einer Tilt-Serie solcher Karten ist es möglich, einen 6D-Datensatz zu erzeugen, für den in jedem Realraumvoxel Daten zum dreidimensionalen reziproken Raum (und somit zur lokalen dreidimensionalen Kristallorientierung) verfügbar sind. Eine komplementäre Technik, die eine große Zahl (ca. 10^5) von konisch gescannten Dunkelfeldaufnahmen verwendet, führt zu ähnlichen Daten.^[26]

Die Einführung der 4D-Elektronenmikroskopie (4DEM) etwa vor 10 Jahren revolutionierte die zeitaufgelöste strukturelle und dynamische Datensammlung. Bis dahin wurden Bilder in 2D und 3D statisch oder durch Videoaufnahmen auf

der Millisekunden-Zeitskala aufgezeichnet. Mit Photoemissionselektronenmikroskopie unter Laseranregung (Pump-Probe) erreicht man hingegen den Femtosekundenbereich.^[27] Das entspricht einer um 10 Größenordnungen höheren zeitlichen Auflösung, bei gleichbleibender räumlicher Auflösung im atomaren Bereich. Der Schlüssel zu dieser Entwicklung war Ahmed Zewails Einführung der Einzelelektronenbildgebung, die Komplikationen, die sich aus der Coulomb-Abstoßung und dem daraus folgenden Auflösungsverlust ergeben, vermeidet. Zewails Forschungen schufen die Grundlage für die Bildgebung der atomaren Bewegungen in Nanomaterialien und der mechanischen Bewegungen von Nanostrukturen (Abbildung 1c),^[28] für die direkte Visualisierung von Phasenübergängen, Schmelz- und Umkristallisationsprozessen und für neue Einblicke in das Verhalten von biologischen Strukturen wie DNA, Proteinen und Amyloiden. Die von Zewail eingeführte photoneninduzierte Nahfeld-EM (PINEM) deckte neue Phänomene in Bezug auf die Wechselwirkung von Nanostrukturen mit elektrischen Feldern auf. Für irreversibles Verhalten, das mit stroboskopischen Methoden nicht untersucht werden kann, wurden „Einzelschuss“-Elektronenbildgebungsmethoden entwickelt, bei denen ein einzelner Nanosekundenpuls im Pump-Probe-Modus eingestrahlt wird.^[29]

Abschließend wollen wir auf einen wichtigen Aspekt hinweisen, der bei allen mehrdimensionalen Mikroskopietechniken zu bedenken ist, nämlich dass eine signifikante Herausforderungen in der Entwicklung effizienter Verfahren zur Handhabung und Verarbeitung der riesigen Datenmengen besteht. Die kombinierte Erfassung von Realraum und reziprokem Raum, einer Zeitdomäne und vielleicht noch einer spektralen Domäne erzeugt sehr schnell Gigabytes an Daten. Eine Lösung ist, einfach weniger Daten zu erfassen, durch „intelligente“ Datensammlung und -rekonstruktion. Im Prinzip können wir jedem Experiment Kenntnisse über das untersuchte Objekt als Vorabinformation mitgeben, z.B. über die chemische Zusammensetzung, die Morphologie (z.B. Konvexität), ein hintergrundfreies Signal oder die Randbedingungen physikalischer Gesetze (z.B. in Form der Maxwell-Gleichungen). Eine Methode, die sich zunehmender Beliebtheit erfreut, ist das „Compressed Sensing“, das im wesentlichen darauf beruht, das Objekt mittels Vorabinformation in einer bestimmten Domäne als „spärlich“ zu beschreiben. Solche Vorabinformationen, von denen manche auf den ersten Blick trivial erscheinen mögen, können dem rekonstruierten Objekt bemerkenswert starke Randbedingungen auferlegen, was ermöglicht, dass sehr viel weniger Aufnahmen (vielleicht eine Größenordnung weniger) zur Erzeugung von qualitativ hochwertigen elektronentomographischen Rekonstruktionen erforderlich werden.^[30]

P.A.M. dankt der EU (FP/2007-2013) im Rahmen des ERC Grant Agreement 291522-3DIMAGE und 312483-ESTEEM2 (Integrated Infrastructure Initiative – I3) für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 20. Januar 2014

Online veröffentlicht am 11. Juni 2014

Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Weinheim

- [1] E. Ruska, *Acta Hist Leopoldina* **1979**, 12, 7–136.
- [2] M. von Ardenne, *Elektronen-Übermikroskopie*, Springer, Berlin, **1940**.
- [3] C. W. Oatley, *The Scanning Electron Microscope*, CUP, Cambridge, **1972**.
- [4] H. Bethge, K. W. Keller, E. Ziegler, *J. Cryst. Growth* **1968**, 3, 184–187.
- [5] J. M. Thomas, E. L. Evans, R. J. M. Griffiths, *Science* **1971**, 171, 174–175.
- [6] G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1934**, 145, 362–387.
- [7] E. Orowan, *Z. Phys.* **1934**, 89, 634–659.
- [8] M. Polanyi, *Z. Phys.* **1934**, 89, 660–664.
- [9] J. W. Menter, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1956**, 236, 119–135.
- [10] P. B. Hirsch, R. W. Horne, M. J. Whelan, *Philos. Mag.* **1956**, 1, 677–684.
- [11] W. Bollmann, *Phys. Rev.* **1956**, 103, 1588–1589.
- [12] J. M. Thomas, G. R. Millward, L. A. Bursill, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1981**, 300, 43–49.
- [13] a) H. Tüysüz, F. Schüth, *Adv. Catal.* **2012**, 55, 127–239; b) J. M. Thomas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 7641–7661.
- [14] S. Van Aert, K. J. Batenburg, M. D. Rossell, R. Erni, G. Van Tendeloo, *Nature* **2011**, 470, 374–377.
- [15] 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.
- [16] D. Van Dyck, J. R. Jinschek, F.-R. Chen, *Nature* **2012**, 486, 243–246.
- [17] M. Gass, K. K. Koziol, A. H. Windle, P. A. Midgley, *Nano Lett.* **2006**, 6, 376–379.
- [18] O. Nicoletti, F. de La Peña, R. K. Leary, D. J. Holland, C. Ducati, P. A. Midgley, *Nature* **2013**, 502, 80–84.
- [19] J. S. Barnard, J. Sharp, J. R. Tong, P. A. Midgley, *Science* **2006**, 313, 319.
- [20] P. A. Midgley, R. E. Dunin-Borkowski, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 271–280.
- [21] C. Phatak, A. Petford-Long, M. De Graef, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104, 253901.
- [22] P. A. Wright, S. Natarajan, J. M. Thomas, R. G. Bell, P. L. Gai-Boyes, R. H. Jones, J. Chen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1526–1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1472–1475.
- [23] R. Vincent, P. A. Midgley, *Ultramicroscopy* **1994**, 53, 271–282.
- [24] D. Denysenko, M. Grzywa, M. Tonigold, B. Schmitz, I. Krkljus, M. Hirscher, E. Mugnaioli, U. Kolb, J. Hanns, D. Volkmer, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 1837–1848.
- [25] L. Mitchell, B. Gonzalez-Santiago, J. P. S. Mowat, M. E. Gunn, P. Williamson, N. Acerbi, M. L. Clarke, P. A. Wright, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 606–617.
- [26] H. H. Liu, S. Schmidt, H. F. Poulsen, A. Godfrey, Z. Q. Liu, J. A. Sharon, X. Huang, *Science* **2011**, 332, 833–834.
- [27] A. H. Zewail, J. M. Thomas, *4D Electron Microscopy*, Imperial College Press, London, **2010**.
- [28] O. H. Kwon, A. H. Zewail, *Science* **2010**, 328, 1668–1673.
- [29] T. B. LaGrange, M. A. Armstrong, K. R. Boyden, C. G. Brown, N. D. Browning, G. H. Campbell, J. D. Colvin, W. J. DeHope, A. M. Frank, D. J. Gibson, F. V. Hartemann, J. S. Kim, W. E. King, B. J. Pyke, B. W. Reed, M. D. Shirk, R. M. Shuttlesworth, B. C. Stuart, B. R. Torralva, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 044105.
- [30] a) R. Leary, Z. Saghi, P. A. Midgley, D. J. Holland, *Ultramicroscopy* **2013**, 131, 70–91; b) R. Leary, P. A. Midgley, J. M. Thomas, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 1782–1791.