

Dreidimensionale Charakterisierung von Edelmetall-Nanopartikeln und deren Anordnungen mithilfe von Elektronentomographie

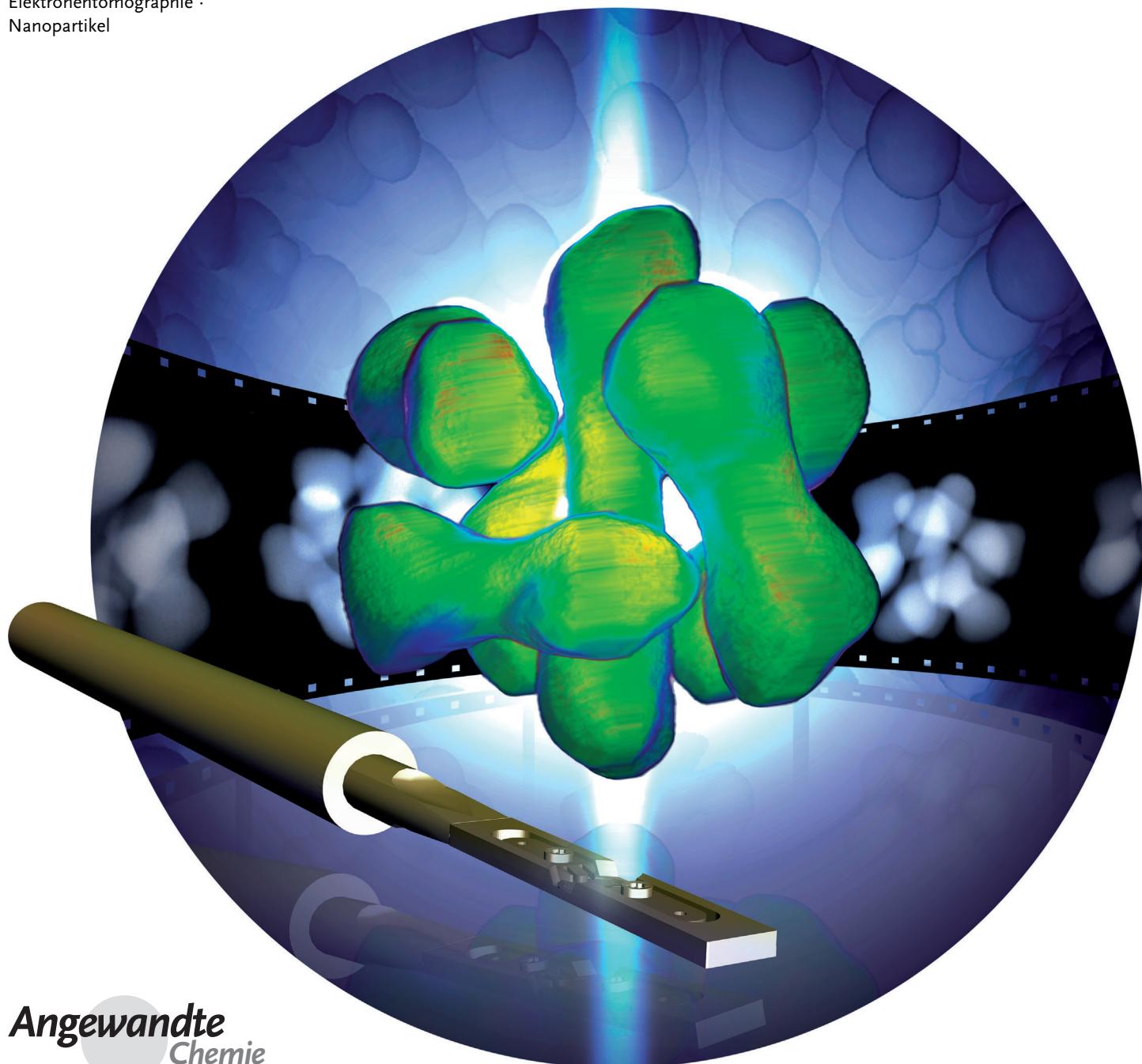
Sara Bals,* Bart Goris, Luis Liz-Marzán und Gustaaf Van Tendeloo

Stichwörter:

EDX · EELS · Elektronenmikroskopie ·

Elektronentomographie ·

Nanopartikel



Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Nanomaterialien erfordern quantitative Charakterisierungsmethoden, die Informationen bis hin zum atomaren Maßstab liefern. Im Fokus dieses Aufsatzes steht die dreidimensionale Untersuchung von einzelnen Metall-Nanopartikeln und zusammengesetzten Strukturen mithilfe der Elektronentomographie. Diese Technik hat sich zu einem vielseitigen Hilfsmittel entwickelt, um den Zusammenhang zwischen Eigenschaften und der Struktur oder Beschaffenheit von Nanomaterialien zu verstehen. Es werden die verschiedenen Schritte eines Experimentes in der Elektronentomographie dargelegt, und wir zeigen, wie quantitative dreidimensionale Darstellungen mit atomarer Auflösung erreicht werden können.

1. Einleitung

Die Nanowissenschaft wird derzeit als ein eigenes wissenschaftliches Gebiet betrachtet. Dennoch überschneidet sich dieses Feld mit vielen der „traditionellen“ wissenschaftlichen Gebiete, wie Chemie, Physik, Biologie oder Materialwissenschaften. Daher sind Fortschritte in den Nanowissenschaften unvermeidlich mit der Entwicklung präparativer und theoretischer Methoden sowie Charakterisierungsmethoden verbunden.^[1] Innerhalb der „chemischen Nanowissenschaft“ bestehen entscheidende Herausforderungen in dem Verständnis der Wachstumsmechanismen von Nanopartikeln^[2] sowie ihren Wechselwirkungen und Selbstorganisationsprozessen.^[3] In beiden Fällen ist eine Vielfalt von Instrumenten für die Charakterisierung notwendig, die komplementäre Informationen liefern. Diese Anforderungen haben den gewaltigen Fortschritt in der Elektronenmikroskopie vorangetrieben, und in der Tat kann mit den heute verfügbaren Elektronenmikroskopen eine sehr große Menge an Informationen gewonnen werden.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rastertransmissionselektronenmikroskopie (scanning transmission electron microscopy, STEM) sind hervorragende Techniken zur Untersuchung von Nanomaterialien. Nicht nur strukturelle, sondern auch chemische und sogar elektronische Informationen können heutzutage, Atomsäule für Atomsäule, gewonnen werden.^[4] Allerdings ermöglichen TEM und die meisten verwandten Techniken nur eine zweidimensionale (2D-)Projektion eines dreidimensionalen (3D-)Objektes. Um dieses Problem zu lösen, wurde die 3D-Elektronenmikroskopie oder „Elektronentomographie“ entwickelt.^[5] Die meisten Ergebnisse wurden hier auf Nanometerebene erzielt, aber jüngste Entwicklungen haben die Auflösung dieser Technik auf das atomare Niveau gebracht.^[6] Zusätzlich zu Strukturinformationen kann auch die chemische Zusammensetzung in 3D untersucht werden. Dabei werden die Konzepte der Tomographie mit analytischen TEM-Methoden kombiniert.^[7] Auf diese Weise wurde die Elektronentomographie zu einem vielseitigen Hilfsmittel, um zu verstehen, wie Eigenschaften und Struktur von Nanomaterialien zusammenhängen.^[8]

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	10775
2. Elektronentomographie	10776
3. Ausblick	10781

Dieser Aufsatz konzentriert sich auf die verschiedenen Möglichkeiten, mittels TEM 3D-Informationen über Nanomaterialien zu gewinnen. Auch wenn die Elektronentomographie bereits seit langem in der Biologie eingesetzt wird, haben die Auflösungsanforderungen für die Charakterisierung von Nanomaterialien noch weitere eindrucksvolle Fortschritte, wie atomare Auflösung oder chemische Informationen in 3D, gebracht. Unter der breiten Auswahl an bestehenden Nanomaterialien konzentrieren wir uns aus mehreren Gründen auf Metall-Nanopartikel und deren Anordnungen (d.h. zusammengesetzte Nanopartikelstrukturen).

Zum einen gibt es ein verstärktes Interesse an Metall-Nanopartikeln wegen ihrer herausragenden Eigenschaften im Bereich Plasmonik, für die Katalyse^[9] sowie für andere Anwendungsfelder, die stark durch die Morphologie und Zusammensetzung bestimmt werden. Um Größe, Form und elementare Verteilung in (multi)metallischen Nanostrukturen zu steuern, ist es daher notwendig, detaillierte Informationen in 3D mit ausreichender räumlicher Auflösung zu generieren. Im Fall von katalytischen Nanopartikeln hängt deren Aktivität sowohl eng mit den kristallographischen Eigenschaften der oberflächlichen Facetten, auf denen Reaktanten adsorbieren können, als auch mit dem Vorhandensein kristallographischer Defekte, wie Zwillingsflächen oder Versetzungen, zusammen. Atomare Auflösung ist daher für ein ganzheitliches Bild des Systems zwingend notwendig.

Zum anderen beruht die Anwendung von Metall-Nanopartikeln im Feld der Plasmonik auf der ungewöhnlich inhomogenen Verstärkung magnetischer Felder innerhalb sowie rund um die Nanopartikel. Der Einsatz von Elektronenmikroskopie und Elektronentomographie für ein Verständnis der plasmonischen Antwort von Metall-Nanopartikeln basiert nicht nur auf dem Vermögen, detaillierte morphologische Informationen zu gewinnen, sondern auch auf der Möglichkeit, Plasmonenmoden *in situ* anzuregen und (sogar 3D-)Karten von Feldverteilungen zu erhalten.

[*] Prof. Dr. S. Bals, B. Goris, Prof. Dr. G. Van Tendeloo
Electron Microscopy for Materials Research (EMAT)
University of Antwerp
Groenenborgerlaan 171, B-2020, Antwerp (Belgien)
E-Mail: Sara.Bals@uantwerpen.be
Prof. Dr. L. Liz-Marzán
Bionanoplasmonics Laboratory, CIC biomaGUNE
Paseo de Miramón 182, 20009 Donostia-San Sebastian (Spanien)
und
Ikerbasque, Basque Foundation for Science, 48011 Bilbao (Spanien)

2. Elektronentomographie

2.1. Geschichte

Elektronentomographie wird in der Biologie seit den 1970ern eingesetzt. Allerdings ist die Auflösung hierfür typischerweise bis auf einige Nanometer begrenzt, was auf verschiedene Parameter, wie Strahlenschäden, Probendicke und Probenpräparation, zurückzuführen ist. Für anorganische Materialien sind Strahlenschäden weniger ausschlaggebend. Obwohl sie bei spezifischen Proben auch hier ein Hindernis sein können, sind auf diesem Gebiet entscheidendere Probleme zu bewältigen. Bilder in der konventionellen Hellfeld-TEM (BF-TEM) von kristallinen Materialien werden oft durch Bragg-Streuung dominiert, und für bestimmte Ausrichtungen sind die Wechselwirkungen nicht linear. Dies verletzt das so genannte „Projektionskriterium“, das besagt, dass jedes Bild einer Kippserie für Elektronentomographie eine monotone Projektion einer physikalischen Eigenschaft der untersuchten Probe darstellt.^[10] Daher wurde die Elektronentomographie erst in den letzten 15 Jahren in der Materialwissenschaft eingeführt. Eine der ersten Studien über Hellfeldtomographie für die Rekonstruktion von porösen Zeolithen wurde von Koster et al. veröffentlicht.^[11] Allerdings verhinderte das Vorhandensein von Diffraktionskontrast in BF-TEM-Bildern von kristallinen Materialien die Anwendung der Technik auf metallische Nanostrukturen. Die Einführung von Elektronentomographie basierend auf Weitwinkel-Dunkelfeld-STEM-Bildern (high angle annular dark field, HAADF) ermöglichte es, ebenfalls kristalline Nanopartikel in 3D zu charakterisieren.^[5,12] Seither wurde diese Technik in vielfältigen Studien angewendet, in denen

sowohl zweidimensionale als auch ein- und nulldimensionale Nanostrukturen untersucht wurden.^[13]

Mit der Zeit wurden verschiedene elektronenmikroskopische Techniken, wie BF-TEM, HAADF-STEM, Dunkelfeld-TEM (annular dark field), Elektronenholographie und energiegefilterte TEM (EFTEM) auf drei Dimensionen ausgeweitet und bieten nun eine ganze Reihe neuer Informationen über Struktur-Funktions-Zusammenhänge für eine große Auswahl an Proben und Anwendungen.^[5,7,14] Über viele Jahre bestand das wichtigste Ziel darin, atomare Auflösung in der Elektronentomographie zu erreichen, da dies das Potential der Charakterisierung von Nanomaterialien weiter vorantreiben würde. Auch wenn atomar aufgelöste Elektronentomographie noch keine Standardanwendung für alle Probentypen ist, konnten durch verschiedene Ansätze doch signifikante Fortschritte erreicht werden. Diese werden in diesem Aufsatz näher erläutert. Seit kurzem wird Elektronentomographie häufig mit Informationen einer zusätzlichen Dimension, wie Zeit oder Temperatur der Proben, kombiniert, was eine vierdimensionale Charakterisierung ermöglicht.^[15] Auf diese Weise können ebenfalls physikalische Eigenschaften, z.B. die thermische Stabilität von Nanostrukturen, untersucht werden.^[16]

2.2. Technologische Prinzipien

Bei der Anwendung konventioneller Elektronentomographie werden Kippserien von Projektionen aufgenommen, indem die Probe im TEM innerhalb eines großen Kippwinkelbereiches sukzessive gekippt wird, typischerweise mit einer Winkelzunahme von 1° bis 2° (Schema 1 a,b). Diese so



Sara Bals promovierte 2003 an der Universität Antwerpen in der Arbeitsgruppe von Prof. G. Van Tendeloo. 2003–2004 arbeitete sie im NCEM des Lawrence Berkeley National Laboratory. Derzeit ist sie Professorin bei EMAT, der Elektronenmikroskopiegruppe der Universität Antwerpen. Ihr wissenschaftlicher Fokus liegt hauptsächlich auf der Anwendung und Weiterentwicklung der Elektronentomographie an fortgeschrittenen nanostrukturierten Materialien. 2013 erhielt sie einen ERC Starting Grant.



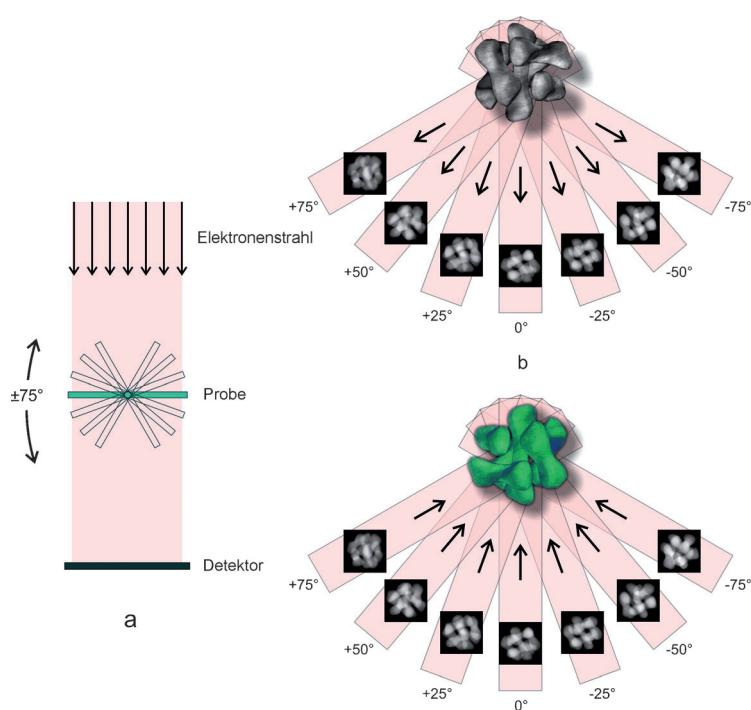
Luis M. Liz-Marzán promovierte an der Universität von Santiago de Compostela (1992) in der Arbeitsgruppe von Prof. Arturo López-Quintela, war Postdoktorand an der Universität Utrecht und ist seit kurzem Gastprofessor an verschiedenen Universitäten und Forschungszentren. Er war Professor für Physikalische Chemie in Vigo (1995–2012) und ist derzeit Ikerbasque-Forschungsprofessor und wissenschaftlicher Direktor des CIC biomaGUNE in San Sebastian. Seine Interessen umfassen die Synthese und den Aufbau von Nanopartikeln, Nanoplasmnik und die Entwicklung von Sensor- und Diagnoseinstrumenten basierend auf Nanopartikeln. 2011 erhielt er einen ERC Advanced Grant.



Bart Goris erhielt 2010 seinen Doktortitel von der Universität Antwerpen 2014 in der Arbeitsgruppe von Prof. G. Van Tendeloo unter der Betreuung von Prof. S. Bals. Seine hauptsächlichen Interessen sind Elektronenmikroskopie, Elektronentomographie und deren Anwendung sowohl im Nanometer- als auch im atomaren Maßstab.



Gustaaf Van Tendeloo graduierte 1974 an der Universität Antwerpen. Derzeit ist er Professor an der Universität Antwerpen und in Teilzeit Professor an der Universität Brüssel. Sein wissenschaftlicher Fokus liegt auf der Anwendung von Elektronenmikroskopie zur Untersuchung verschiedener Aspekte innerhalb der Materialwissenschaften. Er leitet die Elektronenmikroskopiegruppe EMAT und ist Direktor des Nano Center of Excellence der Universität. 2009 erhielt er einen ERC Advanced Grant.



Schema 1. Illustration eines Experimentes mit kontinuierlicher Elektronentomographie, einschließlich der Aufnahme von Kippserien (a,b) und der Rückprojektion der Bilder entsprechend ihrer ursprünglichen Aufnahmerichtung (c).

genannten Kippserien der Projektionsbilder werden beispielsweise mithilfe von Kreuzkorrelation zueinander ausgerichtet (aligned). Mit einem entsprechenden Algorithmus wird die Kippserie in eine 3D-Rekonstruktion des Originalobjektes überführt (Schema 1c). Nutzt man die direkte Rückprojektion,^[17] werden die Bilder der Kippserie unter Berücksichtigung der ursprünglichen Aufnahmewinkel zurückprojiziert. Hierbei wird davon ausgegangen, dass das Projektionskriterium erfüllt ist.

3D-Rekonstruktionen aus der direkten Rückprojektion erscheinen wegen der ungleichmäßigen Abtastung der Ortsfrequenzen verschwommen. Daher wird ein Korrekturfilter angewendet. Die resultierende Technik der gewichteten Rückprojektion ist der meistverbreitete Rekonstruktionsalgorithmus. Mit der Erhöhung der Rechenleistung fanden ebenfalls iterative Rekonstruktionstechniken, wie die simultane iterative Rekonstruktionstechnik (SIRT), zunehmende Anwendung.^[18] Diese Algorithmen verbessern iterativ die Qualität der Rekonstruktion, indem sie den Unterschied zwischen den originalen Projektionsbildern und den vorwärts gerichteten Projektionen der Zwischenrekonstruktion minimieren. Derzeitig wird die Qualität der Rekonstruktion in erster Linie durch die Zahl der Projektionsbilder bestimmt. In der Praxis wird diese Zahl von der Stabilität der Probe unter dem Elektronenstrahl und durch geometrische Einschränkungen festgelegt. In der Tat ist es oft nicht möglich, die Probe über die gesamten 360° zu kippen, da der Platz für den Probenhalter zwischen den Objektivpolyschuhnen des Mikroskops begrenzt ist und da bei hohen Kippwinkeln Schatteneffekte eine Rolle spielen. Dies führt bei den Projektions-

bildern zu einer keilförmigen Winkelbegrenzung, dem so genannten „missing wedge“-Effekt. Die fehlenden Projektionen resultieren in verschiedenen Artefakten bei der 3D-Rekonstruktion. Das bekannteste ist dabei die Ausdehnung in Richtung des „missing wedge“. Um dieses Problem zu lösen und die resultierenden Artefakte zu minimieren, werden entsprechend erweiterte Experimente durchgeführt, z.B. Zweiachsen-Tomographie, wodurch der fehlende Keil an Informationen zu einer Pyramide reduziert wird.^[19] In solchen Experimenten werden zwei Kippserien entlang zweier korrespondierender Achsen aufgenommen, die im rechten Winkel zueinander stehen. Mit der achsenparallelen Tomographie wird versucht, die Winkelbegrenzung vollständig zu eliminieren. Hierbei wird eine nadelförmige Probe am Ende eines dedizierten Tomographiehalters angebracht, was eine Kippung um 360° im Elektronenmikroskop ermöglicht.^[20] Solche nadelförmigen Proben können durch Abtragung im fokussierten Ionenstrahl angefertigt werden, wobei vor allem massive Materialien auf diese Weise untersucht werden. Allerdings wurde diese Technik in jüngsten Untersuchungen auch dazu verwendet, Nanopartikel in 3D zu visualisieren. Die entsprechende Probenpräparation gestaltet sich hierbei sehr aufwendig.^[21] Trotz des möglichen Auftretens von bestimmten Artefakten kann mit Sicherheit behauptet werden, dass sich die Elektronentomographie als ein Standardinstrument für die Visualisierung der Morphologie von Nanostrukturen etabliert hat.

2.3. Quantifizierung in 3D

Die Anforderungen an die Elektronentomographie konzentrieren sich heutzutage zunehmend auf quantitative Messungen von Eigenschaften, beispielsweise in Bezug auf die Morphologie oder chemische Zusammensetzungen. Ansätze zur Reduzierung der fehlenden Kippwinkel können daher als ein entscheidender Schritt in Richtung Quantifizierung in 3D betrachtet werden.^[20a,22] Solche Ansätze können jedoch, wie bereits dargelegt, nicht im Allgemeinen für 3D-Untersuchungen von Nanopartikeln angewendet werden. Ein weiteres Problem besteht darin, dass es für die Extraktion quantitativer Daten aus 3D-Konstruktionen notwendig ist, einen Segmentierungsschritt durchzuführen, um den Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen Graustufen in der Rekonstruktion und den verschiedenen Zusammensetzungen im Originalobjekt zu bestimmen. Die Segmentierung wird typischerweise manuell durchgeführt, was allerdings sehr zeitintensiv ist und – noch entscheidender – eine subjektive Komponente enthält. Eine automatische Segmentierung basierend auf Schwellwerten für bestimmte Graustufen könnte eine Lösung für dieses Problem darstellen; jedoch können Artefakte durch fehlende Kippwinkel dieses Verfahren erschweren. Erwiesenermaßen müssen Proben über einen Bereich von mindestens ±80° gekippt werden, um verlässliche quantitative Messungen zu erhalten.

ten.^[20a,23] Selbst wenn Projektionen aus dem gesamten Winkelbereich aufgenommen werden könnten, können vielfältige andere Artefakte, z.B. Effekte durch eine beschränkte Abtastung sowie durch leichte Alignierungsfehler, auftreten und somit die Segmentierung beeinträchtigen. Eine quantitative Interpretation auf Grundlage konventioneller 3D-Rekonstruktionsalgorithmen ist demnach sehr schwer durchführbar. Dabei ist zu berücksichtigen, dass keiner der konventionellen Rekonstruktionsalgorithmen, wie die gewichtete Rückprojektion oder SIRT, zusätzliche Informationen über das zu rekonstruierende System nutzt. Unter Einbeziehung von A-priori-Wissen kann die Qualität der Rekonstruktion erheblich verbessert werden, und sehr häufig sind solche zusätzlichen Informationen über eine Probe in der Tat verfügbar oder können durch die Nutzung anderer (TEM-)Techniken ermittelt werden. Ein Ansatz, um A-priori-Wissen einzubeziehen, ist die so genannte diskrete Tomographie, die in dem diskreten algebraischen Rekonstruktionsalgorithmus (discrete algebraic reconstruction technique, DART) implementiert ist. DART ist ein iterativer Algorithmus, der abwechselnd Einzelschritte des SIRT-Algorithmus der kontinuierlichen Tomographie und bestimmte Diskretisierungsschritte ausführt.^[13b,24] Für BF-TEM und die HAADF-STEM-Tomographie wurde gleichermaßen gezeigt, dass sich dadurch „missing wedge“-Artefakte erheblich reduzieren lassen.^[13b,25] Ein weiterer bedeutsamer Vorteil besteht darin, dass eine zuverlässige und objektive Segmentierung des 3D-Datensatzes während der Rekonstruktion ausgeführt wird.^[23] Frühere Studien haben gezeigt, dass es möglich ist, zuverlässige und quantitative Ergebnisse mit DART zu erhalten, und dies sogar unter Verwendung eines stark begrenzten Kippbereichs von nur $\pm 60^\circ$.^[23] Eine andere Art Vorwissen nutzt auf „compressive sensing“ beruhende Algorithmen.^[26] Eine spezifische Variante dieses Ansatzes ist die „total variation minimization“ (TVM), bei der angenommen wird, dass das zu rekonstruierende Objekt einen dünnbesetzten Gradienten im Nanometerbereich aufweist. Für Nanometer-große Objekte kann in der Regel tatsächlich davon ausgegangen werden, dass Grenzen zwischen verschiedenen Materialien scharf sind. Dies führt zu einem schwach besetzten Gradienten. Ähnlich wie DART hat TVM den Vorteil, dass die resultierenden 3D-Rekonstruktionen weniger Artefakte durch fehlende Kippwinkel aufweisen. DART und TVM sind daher eindeutig sehr vielversprechende Algorithmen, wenn quantitative Messungen in 3D benötigt werden. Dies ist vor allem bei solchen Experimenten der Fall, bei denen der „missing wedge“ nicht vermieden werden kann, wie bei der 3D-Rekonstruktion von Nanopartikeln. Eine aktuelle Studie schlägt eine Kombination aus DART und TVM vor, bei der die Schwellgraustufen einer TVM-Rekonstruktion als Grauwerte für eine diskrete Rekonstruktion dienen.^[27] Dieser Ansatz ermöglicht eine direkte Segmentierung und somit eine Quantifizierung der Rekonstruktion. In Abbildung 1 ist ein Vergleich zwischen Rekonstruktionen von Gold-Nanopartikeln durch SIRT (Abbildung 1 a), TVM (Abbildung 1 b) und DART (Abbildung 1 c) zu sehen. 2D-Schnitte durch die TVM-Rekonstruktion (Abbildung 1 e,h) lassen erkennen, dass die Grenzfacetten der Nanopartikel einfacher zu bestimmen sind als bei der SIRT-Rekonstruktion (Abbil-

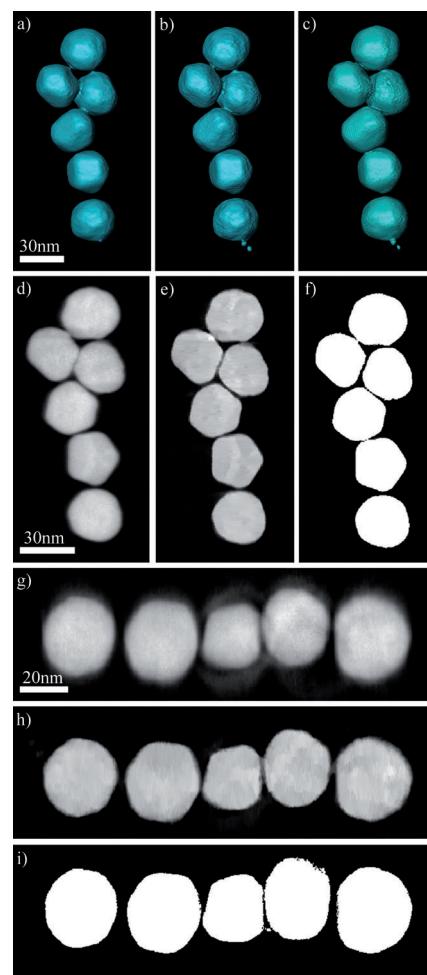


Abbildung 1. Rekonstruktion von Gold-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von ca. 30 nm. a,b,c) Renderungen von Iso-Oberflächen von SIRT-, TVM- bzw. DART-Rekonstruktionen. d,g) Aus den 2D-Schnitten durch die SIRT-Rekonstruktion kann geschlossen werden, dass eine Ausdehnung in Richtung des „missing wedge“ vorliegt. Diese Ausdehnung erscheint weniger ausgeprägt, wenn die Schnitte durch TVM- (e,h) oder DART-Rekonstruktionen (f,i) untersucht werden.

dung 1 d,g). Die DART-Rekonstruktion (Abbildung 1 f,i) hat den Vorteil, dass Segmentierung und Quantifizierung direkt ausgeführt werden können, da die Schwellwertermittlung bereits während der Ausführung des Algorithmus stattfindet.

2.4. Elektronentomographie von Nanopartikeln

Elektronentomographie hat sich als Standardcharakterisierungstechnik für die Untersuchung einer Vielzahl von verschiedenartigen Nanostrukturen etabliert. Wegen der aperiodischen Beschaffenheit der Nanopartikel ist es wichtig, deren Struktur und Zusammensetzung in 3D zu erforschen. Oftmals handelt es sich in diesem Zusammenhang um Fragen zur Größenverteilung der Partikel, Oberflächencharakterisierung (Facetten), Partikelverteilung im Matrixmaterial oder der Untersuchung von Grenzflächen im Fall von heterogenen Nanopartikeln, die aus mehr als einem Material unterschiedlicher Zusammensetzungen bestehen. In den meisten

der bisher veröffentlichten Studien wurde die konventionelle Elektronentomographie mit einer Auflösung im Nanometerbereich angewendet; jedoch treibt die aktuelle Nachfrage in den Materialwissenschaften den Bedarf an Tomographie mit atomarer Auflösung an.

Seit ihrer ersten Anwendung ist die Kombination von HAADF-STEM und Elektronentomographie in vielfältigen Studien eingesetzt worden, in denen eine 3D-Charakterisierung von kristallinen Strukturen auf Nanometerebene erforderlich ist. In einem der ersten Beispiele für eine Studie über die 3D-Morphologie von Nanopartikeln wurde gezeigt, dass magnetotaktische Bakterien Fe_3O_4 -Magnetit-Nanokristalle enthalten, die sechs seitliche {110}-Facetten aufweisen.^[5] Eine ähnliche Studie, allerdings an isolierten Nanopartikeln, wurde für oktaedrische Mn_3O_4 -Nanopartikel^[28] und Pd-Nanopartikel durchgeführt, die eine komplexere Morphologie aufweisen.^[29] In Kombination mit hochauflösten STEM-Projektionen wurde die Technik darüber hinaus zur Charakterisierung der Morphologie von einzelnen kristallinen Au-Nanopartikeln mit einer verdrillten Struktur genutzt.^[13a]

Außer der Untersuchung der Morphologie von nulldimensionalen Nanostrukturen kann ebenfalls deren Verteilung innerhalb einer Matrix durch Elektronentomographie betrachtet werden. Als erstes Beispiel sei ein Heterogenkatalysator aufgeführt, bei dem kleine Pd_6Ru_6 -Partikel in einem mesoporösen Siliciumdioxidträger eingebettet sind. Durch die Nutzung tomographischer Rekonstruktionen konnte gezeigt werden, dass die Partikel tatsächlich im Inneren der hexagonalen Poren vorgefunden werden können.^[5] Andere Beispiele, bei denen das Vorhandensein von Nanopartikeln innerhalb von mesoporösen Materialien untersucht wurde, sind eine Studie von Au-Partikeln in einem katalytischen Au/SBA-15-Modellpartikel^[30] und eine Studie von TiO_2 -Nanopartikeln in einem mesoporösen $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Photokatalysator.^[31] Die 3D-Strukturen der porösen Materialien selbst waren ebenfalls Thema mehrerer Elektronentomographiestudien.^[8f, 14a, 22a, 32]

2.5. Elektronentomographie von Nanopartikelanordnungen

In den letzten Jahren haben Anordnungen von Nanopartikeln sowohl in zwei als auch in drei Dimensionen wegen ihrer verbesserten Eigenschaften gegenüber denen ihrer Einzelkomponenten verstärktes Interesse geweckt.^[3b,c, 13d, 33] Durch die Variierung der Größe und Form der Nanopartikel sowie ihrer Oberflächenchemie konnten Gebilde mit einzigartigen Konfigurationen erhalten werden. Wegen der komplexen 3D-Beschaffenheit solcher Anordnungen sind 2D-Abbildungen nicht ausreichend, und somit wurde hier die 3D-Charakterisierung durch Elektronentomographie eine Grundvoraussetzung.^[13c,d] Ein anschauliches Beispiel ist in Abbildung 2 dargestellt. Es ist eine Zusammensetzung von Au-Nanohanteln, die mit Polystyrolketten bedeckt sind, gezeigt. Solche Anordnungen versprechen Anwendungen in den Bereichen Plasmonik und Metamaterialien, aber ihre Eigenschaften können nur verstanden werden, wenn die Dimensionen und wechselseitigen Orientierungen im Detail bekannt sind. Es ist offensichtlich, dass 3D-HAADF-STEM-

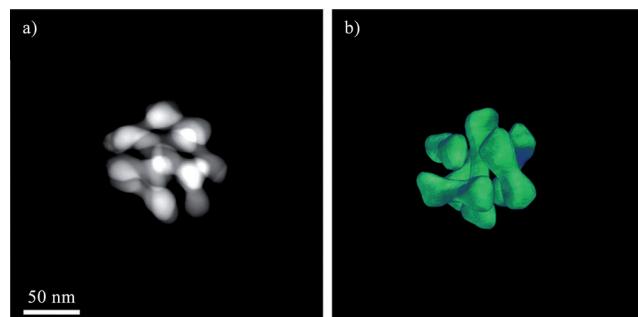


Abbildung 2. a) 2D-HAADF-STEM-Bild einer Anordnung von Au-Nanohanteln. Durch die Anwendung von Elektronentomographie, wie in (b) gezeigt, kann die vollständige 3D-Struktur mithilfe des rekonstruierten Bildes ausgewertet werden.

Rekonstruktionen (Abbildung 2b) genügen, um die vollständige 3D-Struktur dieser komplexen Anordnungen zu interpretieren. Die Rekonstruktion liefert wichtige Informationen, nicht nur über jedes der einzelnen Partikel, sondern auch über die gegenseitige Orientierung der Nanohanteln innerhalb des Gebildes.

Mehrere Gruppen haben bereits gezeigt, dass es möglich ist, Anordnungen von Nanopartikeln durch Elektronentomographie zu studieren.^[13c,d, 33a] In diesen Studien wurden konventionelle Ansätze bezüglich der Akquisition und Rekonstruktion angewendet, um entsprechende Daten zu gewinnen. Um allerdings quantitative Informationen zu erhalten, ist es notwendig, das elektronentomographische Experiment zu optimieren. Dies ist vor allem für größere Gebilde mit Dicken von >500 nm der Fall. Für derartige Systeme ergeben konventionelle Ansätze verschiedene Artefakte, welche die quantitative Interpretation der 3D-Daten erschweren können. Das Problem ist hier das so genannte „Cupping-Artefakt“,^[34] das auf die Dicke der Probe sowie die hohe Ordnungszahl von Au zurückzuführen ist. Es führt zu einem vermehrten Auftreten von Mehrfachstreuung und Rückstreuung. Infolgedessen wird nur ein Teil des eingehenden Elektronenstrahls in Richtung des Detektors gestreut, was zu einer Unterschätzung der Intensität führt. Das Cupping-Artefakt beeinträchtigt deutlich die Rekonstruktion von Partikeln aus dem Inneren solch einer Anordnung. In der Konsequenz erschwert dies sowohl qualitative als auch quantitative Interpretationen der Ergebnisse. Besonders die quantitative Interpretation wird beeinträchtigt: Für die Quantifizierung einer 3D-Rekonstruktion wird, wie in Abschnitt 2.3 erläutert, ein Segmentierungsschritt benötigt. Durch das Cupping-Artefakt haben die Nanopartikel im inneren Teil der Zusammensetzung einen unterschiedlichen Grauwert gegenüber jenen im äußeren Teil. Dies erschwert die Segmentierung und folglich die Quantifizierung der Ergebnisse.

In einer jüngeren Studie wurde eine verbesserte Vorgehensweise für die quantitative Strukturbestimmung von großen (400–500 nm) 3D-Zusammensetzungen von Au-Nanopartikeln vorgeschlagen, die sowohl der Verbesserung der Aufnahmetechnik als auch jener des Rekonstruktionsalgorithmus bedurfte.^[35] Durch die Kombination von inkohärenter Hellfeld-STEM (incoherent bright field, IBF) mit TVM

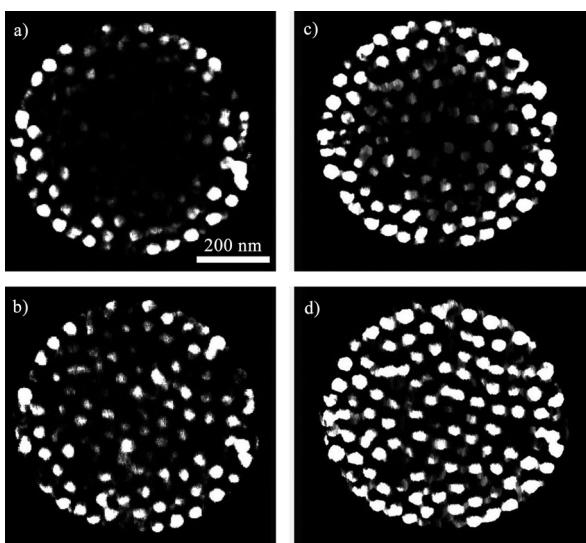


Abbildung 3. a,b) 2D-Schnitte durch die rekonstruierten Volumen basierend auf einer Kippserie, die durch HAADF-STEM oder IBF-STEM aufgenommen und mittels SIRT rekonstruiert wurde. Eine signifikante Verbesserung wird beobachtet, wenn IBF-STEM als Aufnahmetechnik verwendet wird. c,d) Die Anwendung von TVM während der Rekonstruktion ist ebenfalls vorteilhaft. d) Durch die Kombination von IBF-STEM und TVM wird ein optimales Ergebnis erzielt.

konnten 3D-Daten ohne jeglichen Informationsverlust gewonnen werden. IBF-STEM wurde in der Vergangenheit für die Elektronentomographie von dicken Proben eingesetzt.^[36] Da das IBF-STEM-Signal als inkohärent betrachtet wird, skaliert seine Stärke mit der Ordnungszahl Z der vorliegenden Elemente und der Dicke der Probe. In Abbildung 3 wird gezeigt, dass der Einsatz von IBF-STEM in der Tat eine verbesserte Detektion der Partikel im inneren Teil der Anordnung ermöglicht. Allerdings konnten nicht alle Partikel identifiziert werden, wenn eine SIRT-Rekonstruktion angewendet wurde. Nur durch die Kombination von IBF-STEM mit TVM konnte eine vollständige Charakterisierung und Quantifizierung erreicht werden. In der vorliegenden Studie konnten wir beispielsweise die Zahl der Partikel in allen Rekonstruktionen bestimmen. Mithilfe von Segmentierungen (mit demselben Schwellwert) der HAADF-STEM-Serien, rekonstruiert mit SIRT, konnte eine Gesamtzahl von 70 segmentierten Partikeln gefunden werden. Wird die Serie segmentiert, die mit IBF-STEM aufgenommen und mithilfe von TVM rekonstruiert wurde, war die Zahl an segmentierten Partikeln gleich 302. An dieser Stelle soll hervorgehoben werden, dass diese 3D-Untersuchungen mit theoretischen und quantitativen Rechnungen kombiniert werden können, was zu einem verbesserten Verständnis des Wachstums dieser Anordnungen führt. Ein solches Verständnis unterstützt eine effizientere Synthese von 3D-Strukturen.^[37]

2.6. Elektronentomographie mit atomarer Auflösung

Atomare Auflösung in 3D zu erreichen, war lange Jahre das wesentliche Ziel der Elektronentomographie. Kürzlich wurde gezeigt, dass Elektronentomographie bis auf die ato-

mare Auflösung ausgedehnt werden kann und dass 3D-Rekonstruktionen im atomaren Maßstab durch verschiedene Ansätze erreicht werden können.^[6a,c-e,g,38] 3D-Rekonstruktionen mit atomarer Auflösung sind sogar mit einer geringen Zahl von hochauflösten HAADF-STEM-Bildern möglich, indem fortschrittliche statistische Parameterschätzung und so genannte diskrete Tomographie angewendet werden.^[6a,f,39] Dieser Ansatz basiert derzeit auf der Annahme, dass alle Atompositionen auf einem Gitter festgesetzt werden, was sich als ein guter Ausgangspunkt erwiesen hat, um einzigartige Einblicke in die Struktur und Bildung von Nanopartikeln zu erhalten. Ein anderer Ansatz wurde von Scott et al. vorgeschlagen; hierbei wurde eine so genannte „equally sloped“-Tomographie (EST) angewendet, um 3D-Rekonstruktionen von Au-Nanopartikeln mit einer Auflösung von 2.4 Å zu erhalten.^[6e] Obwohl in dieser Rekonstruktionsform nicht alle Atome lokalisiert werden konnten, folgerten die Autoren, dass individuelle Atome in einigen Teilen des Nanopartikels betrachtbar sind. Die gleiche Technik wurde ebenfalls mit einer Technik kombiniert, die eine nachgeschaltete Filterung nutzt, um eine Rekonstruktion der Atome um die Dislokation in einem Pt-Nanokristall zu erzeugen.^[6c] Auch wenn dies vielversprechende Ergebnisse sind, haben die genannten Techniken doch den Nachteil, dass entweder viele hochauflöste STEM-Projektionen benötigt werden, was zu erhöhtem Probenschaden führt, oder es wird davon ausgegangen, dass die Atome auf einem regulären Gitter positioniert sind. Allerdings sind viele Partikeleigenschaften eben durch kleine Abweichungen von einem solchen perfekten Gitter bedingt. Dazu kommt die anspruchsvolle Aufgabe, eine große Zahl von Projektionen eines einzelnen Nanopartikels aufzunehmen, ohne dessen (Oberflächen-)Struktur zu verändern.

Als Alternative zu den genannten Herangehensweisen wurde eine Technik der Elektronentomographie angewendet, die auf „compressive sensing“ (CS) basiert. CS ist eine Methode, die darauf spezialisiert ist, eine Lösung zu finden, die eine dünn besetzte Repräsentation eines linearen Gleichungssystems darstellt.^[40] Für den atomaren Maßstab wird bei diesem Ansatz die Tatsache genutzt, dass das Objekt selbst schwach besetzt ist, da die meisten der zu rekonstruierenden Voxel dem Vakuum zuzuordnen sind und nur eine limitierte Zahl von Voxeln mit Atomen besetzt ist. Die Anwendung dieser Idee bei einem tomographischen Rekonstruktionsalgorithmus liefert eine zuverlässige atomare Rekonstruktion als konventionelle Algorithmen. Ein zusätzlicher bedeutsamer Vorteil besteht darin, dass eine geringe Zahl von Projektionen für eine zuverlässige Rekonstruktion ausreicht. Aus mathematischer Sicht wird die schwache Besetzung im Rekonstruktionsprozess mithilfe eines Regularisierungsparameters λ eingeführt [Gl. (1)].

$$\hat{x} = \arg \min_x [\|Ax - b\|_2^2 + \lambda \|x\|_1] \quad (1)$$

In dieser Gleichung entspricht der erste Term dem korrespondierenden Objekt x , mit den Projektionen b . Der zweite Term sichert die dünne Besetzung in der endgültigen Lösung. Dieser Ansatz wurde auf die Rekonstruktion der Struktur von Au-Nanostäbchen angewendet.^[6d] Solche Re-

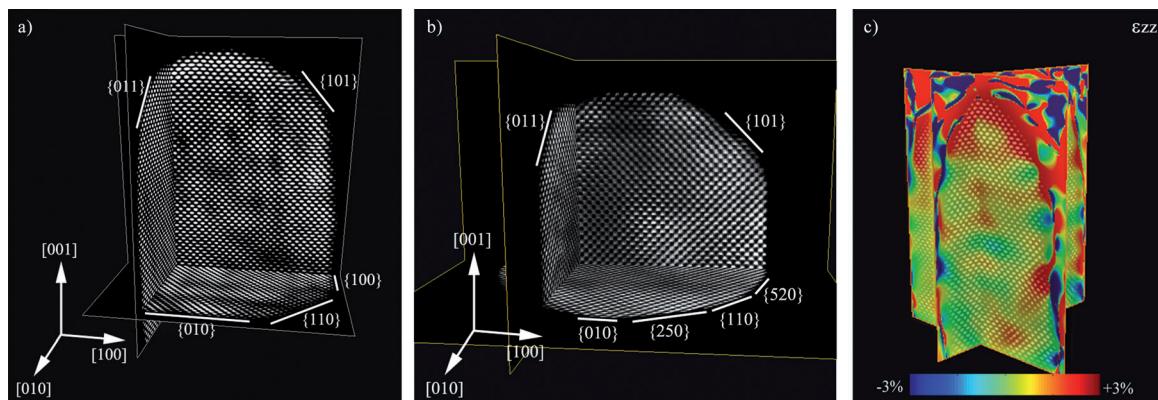


Abbildung 4. Atomar aufgelöste Rekonstruktion von Au-Nanostäbchen. a,b) Orthogonale 2D-Schnitte durch die atomar aufgelöste Rekonstruktion von Au-Nanostäbchen, die mithilfe verschiedener Tenside präpariert wurden. Die seitlichen Facetten dieser Stäbchen können eindeutig identifiziert werden. c) Messung der verformenden Spannung entlang der Hauptachse des Nanostäbchens.

konstruktionen ermöglichen die Erforschung des Einflusses der Synthesemethode auf die genaue Struktur von Au-Nanostäbchen. Das Ergebnis einer beispielhaften Rekonstruktion ist in Abbildung 4a gezeigt, in der die atomare Auflösung nachweist, dass die Oberflächenfacetten dieses Au-Nanostäbchens vornehmlich {110}- und {100}-Facetten sind. 3D-Rekonstruktionen von Nanostäbchen, die unter Verwendung eines anderen Tensids synthetisiert wurden, zeigen, dass {520}-Facetten dominieren (Abbildung 4b).

Während des Rekonstruktionsprozesses wurde kein Vorrissen über das atomare Gitter genutzt. Im Ergebnis können kleine Abweichungen der Atompositionen vom perfekten Gitter ermittelt werden. Dies bedeutet, dass Oberflächenspannungen bestimmt werden können, wenn auf die 3D-Rekonstruktion eine 3D-Erweiterung einer geometrischen Phasenanalyse (GPA) durch Auswahl von drei Reflexen in ihrer Fourier-Transformation angewendet wird.^[41] Das Resultat ist ein 3D-Spannungsfeld, von dem die ε_{zz} -Komponente des Au-Nanostäbchens von Abbildung 4a in Abbildung 4c gezeigt ist. Die gemessenen Spannungsfelder werden relativ zu einer Referenzregion aus dem Zentrum des Au-Nanostäbchens angegeben, von der angenommen wird, dass hier ein unverzerrtes Gitter vorliegt. Die Messungen ergeben eine Spannung von etwa 3 % an der Spitze des Nanostäbchens. Dies ist wichtig für ein umfassendes Verständnis der katalytischen und optischen Eigenschaften dieser Nanostäbchen.

Ein weitergehendes Ziel als das der einfachen Positionsbestimmung der Atome besteht darin, die Art individueller Atome in bimetallischen Nanopartikeln zu bestimmen.^[42] Solche Partikel weisen in der Regel neue Eigenschaften gegenüber ihren monometallischen Gegenstücken auf. Um diese Eigenschaften zu verstehen, ist oftmals eine vollständige 3D-Charakterisierung notwendig, bei der die exakte Positionierung der verschiedenen chemischen Elemente, besonders an Grenzflächen, essenziell ist. Diese chemische Information kann mit HAADF-STEM-Tomographie erhalten werden, da die Intensität in den Projektionen von der Atomzahl abhängt. Grundsätzlich wird die Bestimmung der chemischen Natur der Atome durch einen quantitativen Vergleich der Intensitäten der verschiedenen Voxels in der endgültigen 3D-Rekonstruktion möglich. Dafür wurde ein

parametrisches Modell angenommen, bei dem Projektionen von Atomsäulen durch Gaußprofile beschrieben werden. Das Resultat der statistischen Parameterschätzung wurde als Vorgabe für den CS-Algorithmus, der in Gleichung (1) beschrieben ist, verwendet. Eine detaillierte Analyse der Atompositionen und -arten in bimetallischen Nanostäbchen mit Kern-Schale-Struktur wurde unter Verwendung von orthogonalen 2D-Schnitten durch die 3D-Rekonstruktion ausgeführt. Diese ist in Abbildung 5 dargestellt. Individuelle Ag- und Au-Atome können voneinander unterschieden werden, durch den Vergleich der relativen Intensitäten sogar an den Metall-Metall-Grenzflächen. Ein Intensitätsprofil entlang des weißen Rechtecks aus Abbildung 5b ist in Abbildung 5f gezeigt und verdeutlicht, dass Ag- und Au-Atome über ihre Intensitäten durch den Einsatz eines Schwellwertes identifiziert werden können. Auf diese Weise wurde jedes Atom in den Querschnitten aus Abbildung 5b,c entsprechend als Ag oder Au gekennzeichnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 5d,e gezeigt und führt zu einer korrekten Indizierung der Grenzflächenebenen.

3. Ausblick

3.1. Verwendung von EDX-Tomographie

Energiedispersive Röntgenanalyse (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) gilt als analytische TEM-Technik. Die spezifischen Energien der bei der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Probe generierten Röntgenstrahlung sind für die vorhandenen Elemente charakteristisch und können für eine chemische Analyse verwendet werden. Wird STEM mit einer Röntgenanalyse kombiniert, können vollständige 2D-Karten der chemischen Elemente erstellt werden. Da die Zahl der generierten Röntgenstrahlen mit der Dicke der Probe skaliert, kann solch eine 2D-Elementverteilungskarte prinzipiell als Projektionsbild für die Elektronentomographie fungieren. Pionierarbeit wurde hier von Möbus et al. geleistet.^[7] Allerdings wurden frühe Versuche, 3D-Informationen über EDX zu erhalten, wegen der Richtungsabhängigkeit und Ineffizienz der Proben-Detektoren

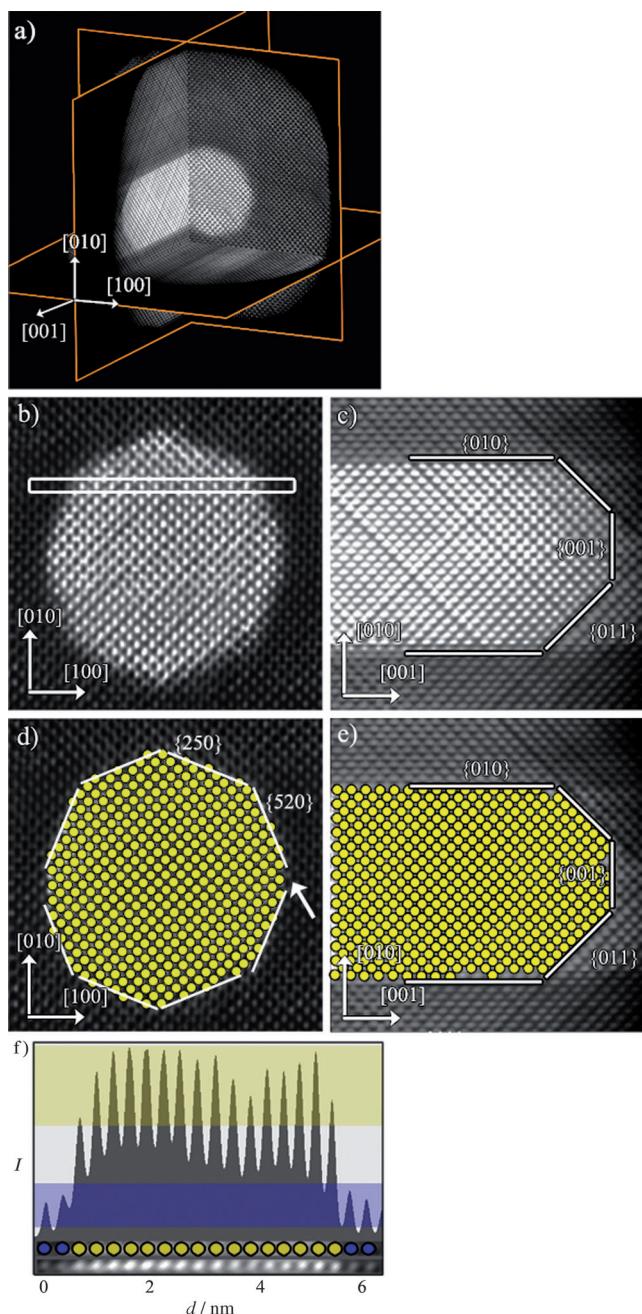


Abbildung 5. Atomar aufgelöste Tomographie von Au@Ag-Nanostäbchen. a) Drei Z-Schnitte durch die Rekonstruktion zeigen die Kern-Schale-Struktur des Nanostäbchens. Das atomare Gitter kann in allen Schnitten aufgelöst werden. b,c) Detaillierte Ansicht von Schnitten durch die Rekonstruktion senkrecht und parallel zur Hauptachse des Nanostäbchens. In (c) können Artefakte durch (derzeit) unvermeidbare Probendrift während der Abtastung, verbleibendes Rauschen sowie die Akquisitionsgemometrie erklärt werden. Entlang der Richtung, die durch das weiße Rechteck in (b) angezeigt ist, wurde ein Intensitätsprofil aufgezeichnet (f). d,e) Schnitte, die jenen in (b) und (c) entsprechen und in denen jedes Au-Atom durch einen gelben Kreis gekennzeichnet ist. Die korrekten Grenzflächenebenen können auf Basis der Intensitätsprofile durch die Rekonstruktion ermittelt werden.

Geometrie erschwert, da der EDX-Detektor typischerweise in einem bestimmten Winkel zur Probe platziert wird. Das stärkste Signal wird dann erfasst, wenn die Probe zum Detektor hin gekippt ist, während das Signal bei anderen Kippwinkeln abgeschattet wird. Daher konnte EDX-Tomographie nur bei nadelförmigen Proben angewendet werden, bei denen Effekte durch Abschattung während der Akquisition vermieden werden.^[43] Kürzlich wurde eine neue Detektorgeometrie vorgestellt. Hier werden vier Röntgendetektoren symmetrisch um die Probe herum angebracht, wodurch die Abblockung der generierten Röntgenstrahlen verhindert wird.^[44] Genc et al. haben diese Methode für 3D-EDX-Tomographie von Submikrometer-großen Oxid-Nanopartikeln beschrieben; aber es bleibt alles andere als einfach, EDX-Ergebnisse in 3D für kleinere Nanopartikel zu erhalten.^[45] Besonderes Interesse liegt auf der EDX-Tomographie, bei der die atomare Verteilung in bimetallischen Nanopartikeln (Kern-Schale oder Legierung) studiert wird, da diese Verteilung die spezifischen optischen Antworten oder die katalytische Aktivität der Partikel bestimmt.^[46] Ein Beispiel solch einer Rekonstruktion ist in Abbildung 6 dargestellt, die sowohl eine 2D-EDX-Karte (Abbildung 6a) als auch eine 3D-EDX-Rekonstruktion (Abbildung 6b) eines Au@Ag-Nanowürfels zeigt. Der Kontrast in der 3D-EDX-Rekonstruktion, der auf den chemischen Unterschieden innerhalb der Kern-Schale-Struktur beruht, verdeutlicht, dass der Kern des Partikels eine oktaedrische Form aufweist. Zusätzlich gilt, dass viele chemische Umformungen in Nanopartikeln morphologische Veränderungen in 3D induzieren. Daher ist eine Standardanalyse mit TEM ungenügend, um ein vollständiges Bild dieser Transformationen und der entsprechenden Mechanismen zu erhalten. Ein charakteristisches Beispiel ist der galvanische Austausch, bei dem massive Metall-Nanopartikel aufgrund der Oxidation eines Metalls durch ein anderes Metall mit größerem Reduktionspotential ausgehöhlt werden, sodass letzteres in Form von so genannten Nanokäfigen abgelagert wird.^[47] Dieses Beispiel illustriert deutlich das Potential von 3D-EDX-Karten. Allerdings ist besondere Vorsicht bei der Extraktion quantitativer Informationen aus solchen Rekonstruktionen geboten. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen verschiedene Schritte des EDX-Tomographie-experimentes optimiert werden.

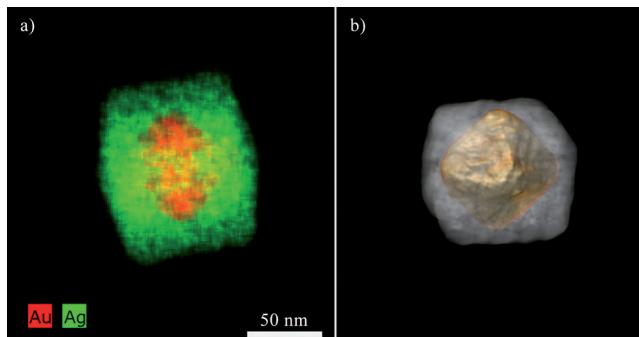


Abbildung 6. a) 2D-EDX-Karte eines Au@Ag-Nanowürfels. Auf Basis einer Kippserie solcher 2D-EDX-Karten wird die 3D-Rekonstruktion berechnet, die in (b) präsentiert ist. Der Kontrast in der 3D-Rekonstruktion beruht auf Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung, und es ist eindeutig, dass der Kern des Partikels eine oktaedrische Form annimmt.

3.2. 3D-Plasmonenkarten

Lokalisierte Oberflächen-Plasmonenresonanzen (localized surface plasmon resonances, LSPRs) sind kollektive Anregungen der Leitungselektronen, die bei Wechselwirkungen mit elektromagnetischer Strahlung an der Oberfläche von metallischen Partikeln auftreten. Das Vorkommen solcher Oberflächenplasmonen hat einen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften und möglichen Anwendungen von Nanopartikeln, weshalb das Wissen über ihre räumliche Verteilung entscheidend für ein Verständnis des Verhaltens von Nanostrukturen ist. LSPRs wurden normalerweise in Verbindung mit Lichtanregung betrachtet, allerdings konnte demonstriert werden, dass Elektronenstrahlen ebenfalls zur Anregung verwendet werden können. Eine moderne Technik zur Erstellung von Plasmonenkarten beruht auf monochromatisierter STEM-Energieverlustspektroskopie (electron energy loss spectroscopy, EELS), die eine Kombination von hoher räumlicher Auflösung und hoher Energieauflösung ermöglicht.^[48] Wenngleich solche 2D-Karten ausreichende Informationen für bestimmte (hochsymmetrische) Nanopartikel bieten, erfordert eine vollständige Analyse von komplizierteren Strukturen zusätzliche Hinweise. Hohenester und Mitarbeiter lieferten kürzlich einen theoretischen Beweis, dass Plasmonenkarten, die mit EELS bestimmt werden, verwendet werden können, um eine 3D-Rekonstruktion des Plasmonenfeldes zu erstellen, das ein metallisches Nanopartikel umgibt.^[49] Darauffolgend berichteten Midgley et al. von einer experimentellen Beispielarbeit, bei der sie die 3D-Visualisierung von LSPR-Moden eines Ag-Nanowürfels durchführten.^[50] Um dieses Resultat zu erhalten, kombinierten sie monochromatisierte STEM-EELS mit nicht-negativer Matrix-Faktorisierung und Elektronentomographie basierend auf „compressive sensing“. Es wird erwartet, dass mehr solcher Ergebnisse folgen werden, die ein verbessertes Verständnis der optischen Antwort von metallischen Nanopartikeln ermöglichen werden.

Wir danken den Kollegen, die zu dieser Arbeit über die Jahre beigesteuert haben; dazu gehören T. Altantzis, K. J. Batenburg, A. De Backer, Cristina Fernández-López, Sergio Gómez-Graña, Marek Grzelczak, H. Heidari, Ana Sánchez-Iglesias, S. Van Aert und W. Van den Broek. Wir bestätigen die finanzielle Unterstützung durch den Europäischen Forschungsrat (ERC Advanced Grant no. 267867-PLASMAQUO, ERC Advanced Grant no. 24691-COUNTATOMS, ERC Starting Grant no. 335078-COLOURATOMS) und danken darüber hinaus für die finanzielle Unterstützung der Europäischen Union unter dem Seventh Framework Programm (Integrated Infrastructure Initiative N. 262348 European Soft Matter Infrastructure, ESMI). Die Arbeit wurde ebenfalls von der Flämischen Forschungsgemeinschaft (FWO Vlaanderen) über ein Ph.D.-Stipendium für B.G. unterstützt.

Eingegangen am 31. Januar 2014
Online veröffentlicht am 11. August 2014

- [1] B. Pelaz, S. Jaber, D. J. de Aberasturi, V. Wulf, T. Aida, J. M. de La Fuente, J. Feldmann, H. E. Gaub, L. Josephson, C. R. Kagan, N. A. Kotov, L. M. Liz-Marzan, H. Mattoossi, P. Mulvaney, C. B. Murray, A. L. Rogach, P. S. Weiss, I. Willner, W. J. Parak, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8468–8483.
- [2] a) Y. N. Xia, Y. J. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 62–108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103; b) F. Wang, V. N. Richards, S. P. Shields, W. E. Buhro, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5–21; c) S. E. Lohse, N. D. Burrows, L. Scarella, L. M. Liz-Marzán, C. J. Murphy, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 34–43; d) M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1783–1791.
- [3] a) Z. Y. Tang, N. A. Kotov, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 951–962; b) E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, *Nature* **2006**, *439*, 55–59; c) M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst, L. M. Liz-Marzan, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3591–3605.
- [4] a) D. A. Muller, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 263–270; b) K. W. Urban, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 260–262.
- [5] P. A. Midgley, M. Weyland, *Ultramicroscopy* **2003**, *96*, 413–431.
- [6] a) 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; b) S. Bals, S. Van Aert, C. P. Romero, K. Lauwaet, M. J. Van Bael, B. Schoeters, B. Partoens, E. Yucelen, P. Lievens, G. Van Tendeloo, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 897; c) 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; d) 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; e) 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; f) S. Van Aert, K. J. Batenburg, M. D. Rossell, R. Erni, G. Van Tendeloo, *Nature* **2011**, *470*, 374–377; g) D. Van Dyck, F. R. Chen, *Nature* **2012**, *486*, 243–246.
- [7] G. Möbus, R. C. Doole, B. J. Inkson, *Ultramicroscopy* **2003**, *96*, 433–451.
- [8] a) S. Bals, S. Van Aert, G. Van Tendeloo, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2013**, *17*, 107–114; b) J. J. Fernandez, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2013**, *17*, 93–106; c) H. Jinna, X. Jiang, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2013**, *17*, 135–142; d) P. A. Midgley, Z. Saghi, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2013**, *17*, 89–92; e) D. Wolf, A. Lubk, F. Roder, H. Lichte, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2013**, *17*, 126–134; f) J. Zecevic, K. P. de Jong, P. E. de Jongh, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2013**, *17*, 115–125.
- [9] a) A. Guerrero-Martínez, M. Grzelczak, L. M. Liz-Marzan, *ACS Nano* **2012**, *6*, 3655–3662; b) P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu, M. Ballauff, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5577–5587.
- [10] P. W. Hawkes in *Electron Tomography: Threedimensional imaging with the transmission electron microscope* (Hrsg.: J. Frank), Plenum, London, **1992**.
- [11] A. J. Koster, U. Ziese, A. J. Verkleij, A. H. Janssen, K. P. de Jong, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9368–9370.
- [12] P. A. Midgley, M. Weyland, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* **2001**, 907–908.
- [13] a) P. C. Angelomé, H. H. Mezerji, B. Goris, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, S. Bals, L. M. Liz-Marzan, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1393–1399; b) S. Bals, K. J. Batenburg, J. Verbeeck, J. Sijbers, G. Van Tendeloo, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3669–3674; c) M. P. Boneschanscher, W. H. Evers, W. K. Qi, J. D. Meeldijk, M. Dijkstra, D. Vanmaekelbergh, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1312–1316; d) H. Friedrich, C. J. Gommès, K. Overgaag, J. D. Meeldijk, W. H. Evers, B. de Nijs, M. P. Boneschanscher, P. E. de Jongh, A. J. Verkleij, K. P. de Jong, A. van Blaaderen, D. Vanmaekelbergh, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2719–2724; e) Z. He, X. Ke, S. Bals, G.

- Van Tendeloo, *Carbon* **2012**, *50*, 2524–2529; f) A. B. Hungría, D. Eder, A. H. Windle, P. A. Midgley, *Catal. Today* **2009**, *143*, 225–229; g) A. B. Hungría, B. H. Juárez, C. Klinke, H. Weller, P. A. Midgley, *Nano Res.* **2008**, *1*, 89–97; h) D. Rodríguez-Fernández, T. Altantzis, H. Heidari, S. Bals, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 79–81; i) S. P. Sree, J. Dendooven, K. Masschaele, H. M. Hamed, S. Deng, S. Bals, C. Detavernier, J. A. Martens, *Nanoscale* **2013**, *5*, 5001–5008.
- [14] a) S. Bals, K. J. Batenburg, D. Liang, O. Lebedev, G. Van Tendeloo, A. Aerts, J. A. Martens, C. E. Kirschhock, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4769–4773; b) S. Bals, G. Van Tendeloo, C. Kisielski, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 892–895; c) B. Goris, S. Bals, W. Van den Broek, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, *Ultramicroscopy* **2011**, *111*, 1262–1267; d) U. Kaiser, A. Chuvilin, *Microsc. Microanal.* **2003**, *9*, 78–79; e) P. A. Midgley, R. E. Dunin-Borkowski, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 271–280; f) G. Möbus, B. J. Inkson, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1369–1371; g) R. J. Spontak, J. C. Fung, M. B. Braumfeld, J. W. Sedat, D. A. Agard, A. Ashraf, S. D. Smith, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2850–2856; h) A. C. Twitchett, R. E. Dunin-Borkowski, P. A. Midgley, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 238302; i) M. Weyland, P. A. Midgley, *Microsc. Microanal.* **2003**, *9*, 542–555; j) D. Wolf, A. Lubk, H. Lichte, H. Friedrich, *Ultramicroscopy* **2010**, *110*, 390–399.
- [15] a) K. Jarausch, P. Thomas, D. N. Leonard, R. Tweten, C. R. Booth, *Ultramicroscopy* **2009**, *109*, 326–337; b) O. H. Kwon, A. H. Zewail, *Science* **2010**, *328*, 1668–1673; c) A. Zewail, J. M. Thomas, *4D Electron Microscopy: Imaging in Space and Time*, Imperial College Press, London, **2009**.
- [16] B. Goris, M. A. Van Huis, S. Bals, H. W. Zandbergen, L. Manna, G. Van Tendeloo, *Small* **2012**, *8*, 937–942.
- [17] a) W. Hoppe, R. Langer, G. Knesch, C. Poppe, *Naturwissenschaften* **1968**, *55*, 333–336; b) R. A. Crowther, D. J. Derosier, A. Klug, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1970**, *317*, 319–340.
- [18] P. Gilbert, *J. Theor. Biol.* **1972**, *36*, 105–117.
- [19] I. Arslan, J. R. Tong, P. A. Midgley, *Ultramicroscopy* **2006**, *106*, 994–1000.
- [20] a) N. Kawase, M. Kato, H. Nishioka, H. Jinnai, *Ultramicroscopy* **2007**, *107*, 8–15; b) X. X. Ke, S. Bals, D. Cott, T. Hantschel, H. Bender, G. Van Tendeloo, *Microsc. Microanal.* **2010**, *16*, 210–217.
- [21] K. Jarausch, D. N. Leonard, *J. Electron Microsc.* **2009**, *58*, 175–183.
- [22] a) E. Biermans, L. Molina, K. Batenburg, S. Bals, G. Van Tendeloo, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 5014–5019; b) siehe Lit [20].
- [23] Siehe Lit [22].
- [24] K. J. Batenburg, S. Bals, J. Sijbers, C. Kubel, P. A. Midgley, J. C. Hernandez, U. Kaiser, E. R. Encina, E. A. Coronado, G. Van Tendeloo, *Ultramicroscopy* **2009**, *109*, 730–740.
- [25] Siehe Lit [14a].
- [26] a) Z. Saghi, D. J. Holland, R. Leary, A. Falqui, G. Bertoni, A. J. Sederman, L. F. Gladden, P. A. Midgley, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4666–4673; b) R. Leary, Z. Saghi, P. A. Midgley, D. J. Holland, *Ultramicroscopy* **2013**, *131*, 70–91; c) B. Goris, W. Van den Broek, K. J. Batenburg, H. H. Mezerji, S. Bals, *Ultramicroscopy* **2012**, *113*, 120–130.
- [27] B. Goris, T. Roelandts, K. J. Batenburg, H. H. Mezerji, S. Bals, *Ultramicroscopy* **2013**, *127*, 40–47.
- [28] Y. Li, H. Tan, X. Y. Yang, B. Goris, J. Verbeeck, S. Bals, P. Colson, R. Cloots, G. Van Tendeloo, B. L. Su, *Small* **2011**, *7*, 475–483.
- [29] S. Benlekbir, T. Epicier, M. Bausach, M. Aouine, G. Berhault, *Philos. Mag. Lett.* **2009**, *89*, 145–153.
- [30] U. Ziese, A. H. Janssen, J. L. Murk, W. J. C. Geerts, T. Van der Krift, A. J. Verkleij, A. J. Koster, *J. Microsc.* **2002**, *205*, 187–200.
- [31] E. Beyers, E. Biermans, S. Ribbens, K. De Witte, M. Mertens, V. Meynen, S. Bals, G. Van Tendeloo, E. Vansant, P. Cool, *Appl. Catal. B* **2009**, *88*, 515–524.
- [32] a) G. Prieto, J. Zecevic, H. Friedrich, K. P. de Jong, P. E. de Jongh, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 34–39; b) O. Ersen, J. Parmetier, L. A. Solovyov, M. Drillon, C. Pham-Huu, J. Werckmann, P. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16800–16806; c) J. Denodooven, B. Goris, K. Devloo-Casier, E. Levrau, E. Biermans, M. R. Baklanov, K. F. Ludwig, P. V. D. Voort, S. Bals, C. Detavernier, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1992–1994.
- [33] a) I. Florea, A. Demortiere, C. Petit, H. Bulou, C. Hirlimann, O. Ersen, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2574–2581; b) Z. Lu, Y. Yin, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6874–6887; c) A. Sanchez-Iglesias, M. Grzelczak, T. Altantzis, B. Goris, J. Perez-Juste, S. Bals, G. Van Tendeloo, S. H. Donaldson, B. F. Chmelka, J. N. Israelachvili, L. M. Liz-Marzan, *ACS Nano* **2012**, *6*, 11059–11065.
- [34] W. Van den Broek, A. Rosenauer, B. Goris, G. Martinez, S. Bals, S. Van Aert, D. Van Dyck, *Ultramicroscopy* **2012**, *116*, 8–12.
- [35] T. Altantzis, B. Goris, A. Sanchez-Iglesias, M. Grzelczak, L. M. Liz-Marzan, S. Bals, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, *30*, 84–88.
- [36] a) P. Ercius, M. Weyland, D. A. Muller, L. M. Gignac, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 243116; b) H. L. L. Xin, Y. Zhu, D. A. Muller, *Microsc. Microanal.* **2012**, *18*, 720–727.
- [37] J. E. Galvan-Moya, T. Altantzis, K. Nelissen, F. M. Peeters, M. Grzelczak, L. M. Liz-Marzan, S. Bals, G. Van Tendeloo, *ACS Nano* **2014**, *8*, 3869–3875.
- [38] M. B. Sadan, L. Houben, S. G. Wolf, A. Enyashin, G. Seifert, R. Tenne, K. Urban, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 891–896.
- [39] K. Batenburg, S. Bals, S. Van Aert, T. Roelandts, J. Sijbers, *Microsc. Microanal.* **2011**, *17*, 934–935.
- [40] D. L. Donoho, *IEEE Trans. Inf. Theory* **2006**, *52*, 1289–1306.
- [41] M. J. Hytch, E. Snoeck, R. Kilaas, *Ultramicroscopy* **1998**, *74*, 131–146.
- [42] B. Goris, A. De Backer, S. Van Aert, S. Gómez-Graña, L. M. Liz-Marzan, G. Van Tendeloo, S. Bals, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4236–4241.
- [43] K. Lepinay, F. Lorut, R. Pantel, T. Epicier, *Micron* **2013**, *47*, 43–49.
- [44] P. Schlossmacher, D. O. Klenov, B. Freitag, H. S. Von Harrach, *Mater. Today* **2010**, *18*, 14–20.
- [45] A. Genc, L. Kovarik, M. Gu, H. K. Cheng, P. Plachinda, L. Pullan, B. Freitag, C. M. Wang, *Ultramicroscopy* **2013**, *131*, 24–32.
- [46] a) J. H. Hodak, A. Henglein, G. V. Hartland, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 189–197; b) R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845–910.
- [47] a) E. Gonzalez, J. Arbiol, V. F. Puntes, *Science* **2011**, *334*, 1377–1380; b) B. Goris, P. Lakshminarayana, S. Bals, G. Van Tendeloo, L. M. Liz-Marzan, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3220–3226.
- [48] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stephan, F. J. G. de Abajo, M. Tence, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, C. Colliex, *Nat. Phys.* **2007**, *3*, 348–353.
- [49] A. Horl, A. Trugler, U. Hohenester, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 076801.
- [50] O. Nicoletti, F. de La Pena, R. K. Leary, D. J. Holland, C. Ducati, P. A. Midgley, *Nature* **2013**, *502*, 80–84.