

537.533.35

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ АТОМНОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Б. К. Вайнштейн

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	75
2. Электронно-микроскопическое изображение.	79
3. Рассеяние электронов объектом. Кинематическое приближение	79
3.1. Дифракция от кристалла. 3.2. Функция прохождения. 3.3. Изображение. Фазовый и амплитудный контраст. 3.4. Передаточная функция. 3.5. Светлопольное изображение. 3.6. Темнопольное изображение. 3.7. Микродифракция. 3.8. Просвечивающая растровая электронная микроскопия. 3.9. ЭМ изображения атомов. 3.10. ЭМ изображения кристаллической структуры. Тонкий кристалл. 3.11. ЭМ изображение толстых кристаллов. 3.12. Метод фазовой решетки (слоевой метод). 3.13. Метод контрастирования биообъектов. 3.14. Обработка, интерпретация и расчет изображений. 3.15. Сравнение возможностей электронной микроскопии и дифракционного структурного анализа кристаллов.	
4. Экспериментальные исследования атомной структуры с помощью ЭМВР . . .	107
4.1. Изображения атомов и молекул. 4.2. Изображения кристаллической структуры. 4.3. Дефекты идеальной структуры. 4.4. Комбинированные нерегулярно-периодические структуры. Зарождение кристаллов.	
5. Заключение	119
Список литературы	120

1. ВВЕДЕНИЕ

Электронная микроскопия существует уже более полувека — в 1932 г. Кноль и Руска построили первый двухлинзовый электронный микроскоп^{1,2}. Давняя мечта электронных микроскопистов — получать прямое изображение атомов в молекулах или кристаллах — теперь уже осуществлена, и ЭМ^{*} атомного разрешения стала рабочим инструментом физиков, кристаллографов, химиков, материаловедов. Эта мечта покоилась на понимании того, что малая длина волны электронов

$$\lambda = h(2meV^*)^{-1/2} \approx 12,26 V^{*-1/2} \quad (1)$$

(здесь λ в Å , $1 \text{ Å} = 0,1 \text{ нм}$, V^* — ускоряющее напряжение V в вольтах с релятивистской поправкой $V^* = V[1 + (eV/2mc^2)]$) позволяет в принципе разрешать атомы. Так, для $V = 100 \text{ кВ}$ $\lambda = 0,037 \text{ Å}$; рэлеевский критерий разрешения микроскопа с угловой апертурой α_0 — радиус «диска размытия» — есть

$$\delta_D = 0,61\lambda\alpha_0^{-1}. \quad (2)$$

Расстояния между атомами лежат в пределах $1-4 \text{ Å}$, и, подбирая соответствующее α_0 , казалось бы, легко атомы разрешить. Однако практически разрешение определяется не дифракционным критерием (2), а абберациями маг-

^{*}) Мы будем употреблять сокращения: ЭМ — слов «электронная микроскопия», эм — слова «электронно-микроскопический», а также общепринятые в современной литературе сокращения: ПЭМ (ТЕМ) — просвечивающая ЭМ, ПРЭМ (STEM) — растровая (сканирующая) просвечивающая ЭМ, ЭМВР (HREM) — ЭМ высокого разрешения; это и есть электронная микроскопия атомного разрешения (в скобках даны соответствующие английские сокращения).

нитных линз эм системы, и главным образом сферической aberrацией C_s объективной линзы. Здесь диск размытия имеет радиус $\delta_s \approx 1/4 C_s \alpha_0^3$. Таким образом, увеличивая апертуру α_0 , что выгодно с точки зрения дифракционного критерия (2), мы проигрываем в кубе за счет сферической aberrации

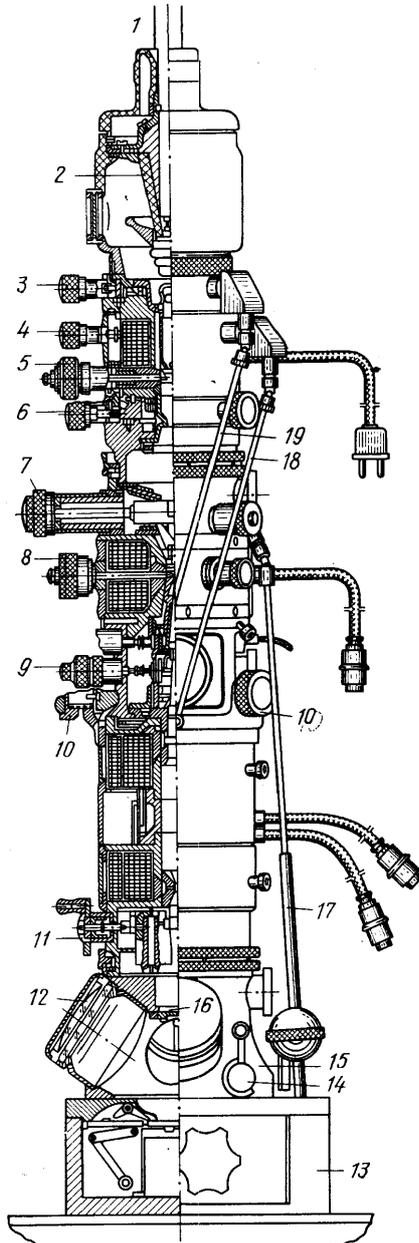


Рис.1. Схема колонны современного просвечивающего электронного микроскопа.

1 — высоковольтный кабель, 2 — изолятор, 3 — механизм юстировки пушки, 4 — механизм наклона осветительной системы, 5 — ручка юстировки и смены диафрагм конденсора, 6 — ручка плоскопараллельного перемещения конденсора, 7 — шлюз объекта, 8 — ручка юстировки диафрагмы объектива, 9 — ручка сменных микродифракционных диафрагм, 10 — ручка юстировки объектива, 11 — ручка для удаления полюсного наконечника проекционной линзы, 12 — окно для наблюдения изображения, 13 — фотокамера, 14 — ручка шлюза фотокамеры, 15 — тубус проекционной линзы, 16 — крышка шлюза фотокамеры, 17 — штанга для перемещения объекта, 18 — штанга юстировки осветительной системы, 19 — штанга для юстировки пушки

ции. Оптимальное α_0 определяется передаточной функцией объективной линзы T с учетом дефокусировки, и реальное разрешение есть

$$\delta = \frac{\lambda}{\alpha_0} \approx 0,6 \lambda^{3/4} C_s^{1/4}. \quad (3)$$

Величина C_s лучших современных электронных микроскопов на 100 кВ составляет 1—0,7 мм, что дает $\delta \approx 2 \text{ \AA}$. Это уже действительно позволяет разрешать атомы, хотя хотелось бы получить разрешение и выше. Путь к этому — улучшение конструкции приборов в целом и улучшение линз

(но C_s входит в (3) лишь в степени $1/4$ — весьма слабая зависимость), особые требования к образцам и, главным образом, увеличение ускоряющего напряжения. Так, для $V = 1$ МВ $\lambda = 0,009$ Å, и разрешение $\delta \approx 1$ Å. Но увеличение напряжения влечет за собой значительное усложнение конструкции микроскопа. Оптимальные результаты получают сейчас в серийных высокосовершенных приборах с ускоряющим напряжением 100—300 кВ и в специализированных микроскопах с напряжением 400 кВ — 1 МВ (имеются и приборы с напряжением 3 МВ). В сущности вся послевоенная история экспериментальной просвечивающей электронной микроскопии была историей



Рис. 2. Один из первых эм снимков плоскостей решетки кристалла (фталочианин), сделанный Ментером в 1956 г. .
Расстояние между плоскостями ~ 12 Å

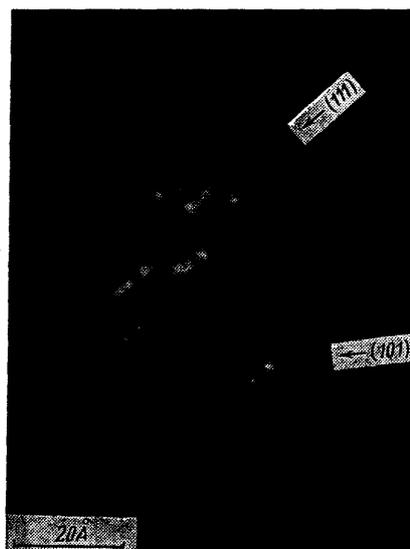


Рис. 3. Темнопольное эм изображение микрокристалла ThO_2 .
Светлые пятна — атомы тория

конкуренции различных групп ученых и инженеров, создававших все более совершенные модели микроскопов, в чем более других преуспели японские, западногерманские и голландские приборостроители.

Современный просвечивающий электронный микроскоп — это один из сложнейших физических приборов (рис. 1). Выполнение его деталей, особенно деталей оптической системы, производится из специальных материалов и требует исключительной точности. Колонна прибора должна быть очень виброустойчива, для высоковольтных приборов создают специальные фундаменты и системы подвески. Необходима высокая стабильность ускоряющего напряжения ($\sim 10^{-6}$), тока питания линз. Прямое электронно-оптическое увеличение достигает 600 000—1 300 000. Далее снимки обычно увеличивают фотографически в 5—20 раз.

В малое пространство внутри объектива ($\varnothing \sim 2$ мм) вводят миниатюрные держатели образцов с гониометрической головкой, позволяющей придавать кристаллическим образцам необходимые ориентации. Микроскопы снабжены приставками для работы в режиме охлаждения или нагрева, сканирования, для рентгеновского микроанализа и т. п. Визуализация изображения на экране и далее фотометодом дополняется другими устройствами регистрации с выводом эм картины на дисплей.

В 1956 г. Ментером были получены первые изображения «плоскостей» кристаллической решетки (рис. 2)³, позже рядом авторов — изображения атомов и группировок атомов в кристаллах (рис. 3)⁴ и кристаллической

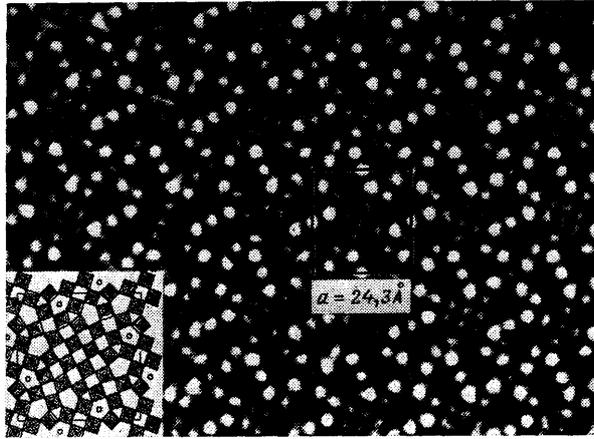


Рис. 4. Один из многочисленных примеров эм наблюдения кристаллической структуры — проекция тетрагонального кристалла $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{WO}_3$.

На вставке слева внизу четыреугольники — проекции октаэдров MeO_6 . На электронной микрофотографии: темные места — атомы металла, светлые — пустые вертикальные каналы в структуре; микроскоп JEM 100 В, ускоряющее напряжение 100 кВ

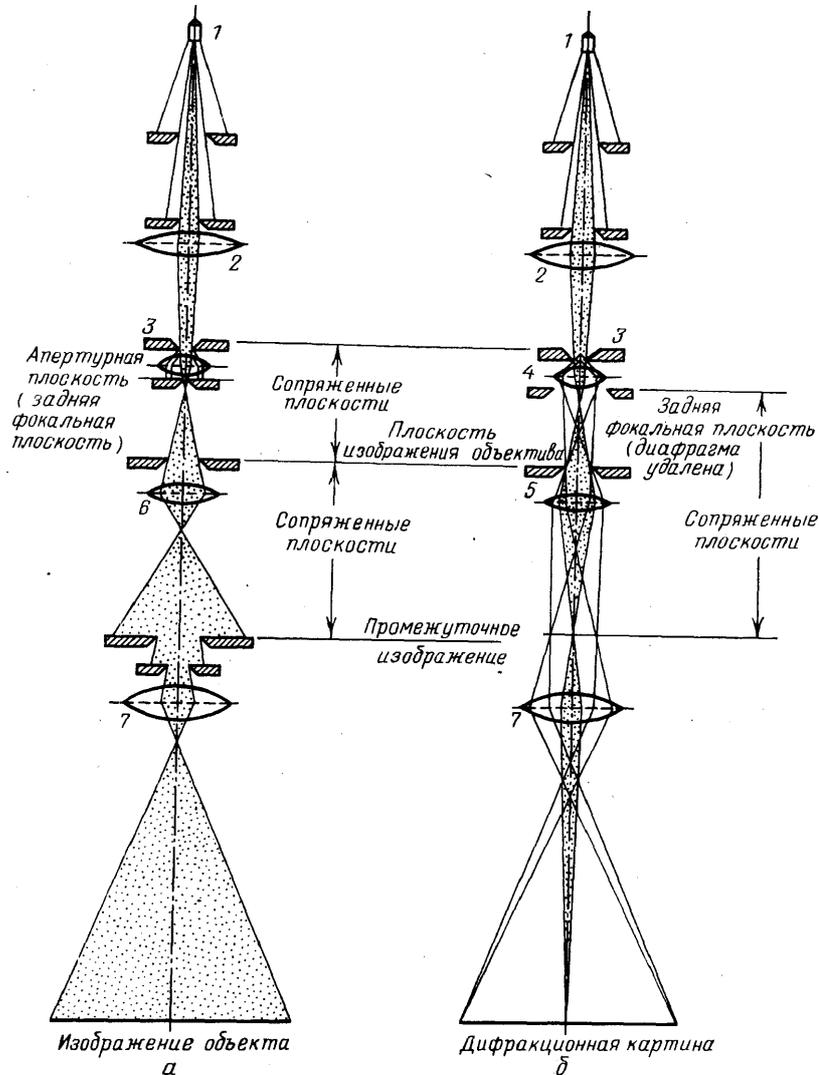


Рис. 5. Ход лучей в просвечивающем электронном микроскопе.

a — В режиме изображения; формируемое объективной линзой изображение переносится на экран системой проекционных линз. *б* — В режиме микродифракции; на экран переносится дифракционная картина; 1 — источник, 2 — конденсорная линза, 3 — объект, 4 — объективная линза, 5 — селективная диафрагма, 6 — промежуточная линза, 7 — проекционная линза

структуры (рис. 4) ⁵. Интенсивно развивалась в работах Шерцера ⁶, Зигеля ⁷, Хоппе ⁸, Каули ⁹⁻¹¹ и многих других авторов ¹²⁻¹⁶ теория формирования и расчета эм изображения, тесно связанная с теорией дифракции электронов ¹⁷, методы обработки эм данных ¹⁸⁻²⁰. Оригинальная литература по электронной микроскопии включает десятки тысяч названий, издан ряд книг ^{11, 21-28}, электронные микроскописты собираются на международные, региональные и всесоюзные конференции, конгрессы, симпозиумы.

2. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ

Электронный пучок, формируемый осветительной системой, попадает на объект и рассеивается им. Рассеянная волна преобразуется объективной линзой в изображение, которое с последующим увеличением переносится на экран системой проекционных линз (рис. 5, а).

Волновая функция изображения $\psi_{\text{и}}$ может быть записана так:

$$\psi_{\text{и}} = \mathcal{F}^{-1} T \mathcal{F} q \psi_0; \quad (4)$$

здесь ψ_0 — падающая волна. Проходя через объект, волна ψ_0 взаимодействует с его потенциалом φ , в результате чего на внешней поверхности объекта волна приобретает вид $q\psi_0$, q — так называемая функция прохождения. Рассеяние, дифракция волны $q\psi_0$ описывается действием оператора Фурье \mathcal{F} , который определяет волновую функцию в задней фокальной плоскости объективной линзы. Эта функция в свою очередь модифицируется передаточной функцией T линзы. Превращение рассеянной волны в изображение описывается оператором обратного преобразования Фурье \mathcal{F}^{-1} . Рассмотрим последовательно все эти этапы.

3. РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ОБЪЕКТОМ. КИНЕМАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

В уравнении Шрёдингера

$$\nabla^2 \psi + 8\pi^2 m \hbar^{-2} [eV + e\varphi(\mathbf{r})] \psi = 0 \quad (5)$$

eV — энергия падающей волны, $e\varphi(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия электрона в объекте. Таким образом, «рассеивающей материей» для электронов является электростатический потенциал $\varphi(\mathbf{r})$, который образован суперпозицией потенциалов атомов объекта ¹⁷. Потенциал каждого из атомов складывается из кулоновского потенциала ядра $+Ze/r$ и отрицательного потенциала электронных оболочек, экранирующих ядро *). Пусть падающая плоская волна $\psi_0 = \exp(-i\mathbf{k}_0 \mathbf{z})$ распространяется в направлении z . После прохождения через объект ее можно представить в виде $\psi = \psi_0 + \psi'$, где ψ' — рассеянная волна. Решение имеет вид сферической волны:

$$\psi' = -\frac{1}{4\pi} \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \int e\varphi(\mathbf{r}) (\psi_0 + \psi') \frac{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R})}{R} dv_{\mathbf{r}_1}. \quad (6a)$$

($\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$). Смысл этого выражения следующий. Рассеянные волны порождаются при прохождении через объект как начальной ψ_0 , так и самими рассеянными ψ' . По мере проникновения начальной волны ψ_0 в объект, например кристалл, возникающие за счет нее волны постепенно «отсасывают» ее энергию и сами начинают становиться все более интенсивными. Однако на первых этапах — при малых толщинах — рассеянные волны слабы, и

*) В ЭМ можно пренебречь изменением внешних электронных оболочек и соответственно потенциала при образовании химической связи между атомами в кристаллах или молекулах.

соответственно начальная почти не ослаблена. Это так называемое кинематическое рассеяние. В этом случае можно пренебречь членом ψ' под интегралом — первое приближение Борна²⁹. По мере увеличения толщины объекта ψ' возрастает, а ψ_0 ослабевает, рассеянные волны начинают интерферировать с начальной и между собой. Это так называемое динамическое рассеяние^{30, 31}.

В кинематическом приближении, на большом расстоянии R от объекта (дифракция Фраунгофера), рассеянная волна записывается как

$$\psi' = \frac{-1}{4\pi} \frac{\exp(ikR)}{R} \cdot \frac{8\pi^2 me}{h^2} \int \varphi(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \mathbf{r}] dv_{\mathbf{r}}. \quad (66)$$

Вводя вектор $\mathbf{S} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)/2\pi$, получим выражение кинематической амплитуды рассеяния как разложение Фурье потенциала^{17,29}

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{S}) &= \int \varphi(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{S} \mathbf{r}) dv_{\mathbf{r}} = \\ &= \int \varphi(\mathbf{r}) \exp[2\pi i (xX + yY + zZ)] dx dy dz = \mathfrak{F}\varphi, \end{aligned} \quad (7a)$$

которая представляет собой не что иное, как интеграл Фурье от потенциала $\varphi(\mathbf{r})$. Ее абсолютное значение

$$\Phi_{\text{афе}} = K\Phi(\mathbf{S}), \quad K = \frac{2\pi me}{h^2}. \quad (76)$$

Вектор \mathbf{S} — вектор обратного пространства — пространства Фурье с координатами XYZ , $|\mathbf{S}| = 2 \sin \theta / \lambda \approx \alpha / \lambda$, где $\alpha = 2\theta$ — угол рассеяния,

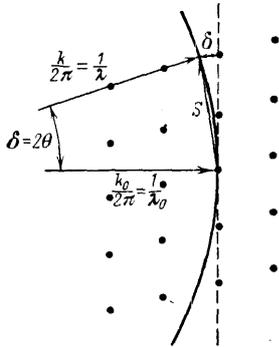


Рис. 6. Сфера Эвальда в обратной решетке, для случая дифракции быстрых электронов ($\lambda \approx 0,05 \text{ \AA}$) в области углов, в которых происходит рассеяние, близка к плоскости.

Наблюдаются те дифракционные пучки, для которых сфера (плоскость) пересекает соответствующие узлы hkl обратной решетки. Размер узлов определяется формфактором кристалла. Величина $\delta = H^2\lambda/2$ — отклонение плоскости от сферы Эвальда

малый для электронов, θ — привычный для кристаллографов половинный (брэгг-вильфовский) угол. Для данного \mathbf{k} вектор \mathbf{S} лежит на сферической поверхности — сфере Эвальда (рис. 6). Если падающая волна идет в направлении z , то рассеяние определяется проекцией потенциала в этом направлении

$$\varphi(xy) = \int \varphi(xyz) dz, \quad (8)$$

и соответствующая амплитуда рассеяния есть

$$\mathfrak{F}\varphi(xy) = \Phi(XY0) = \int \varphi(xy) \exp[2\pi i (xX + yY)] dx dy. \quad (9a)$$

Это плоское сечение $Z = 0$ функции $\Phi(XYZ)$ в обратном пространстве (см. рис. 6). Функция $\Phi(XY)$ отдельного атома или любого аperiодического объекта распределена непрерывно в этом сечении, т. е. рассеяние происходит под любыми углами α .

3.1. Д и ф р а к ц и я о т к р и с т а л л а

Если объект периодический, то рассеянные пучки могут возникать только согласно условию Брэгга — Вульфа $n\lambda = 2d \sin \theta$, где d — межплоскостное расстояние, т. е. при $\mathbf{S} = \mathbf{H}_{hkl}$; \mathbf{H} — вектор обратной решетки с узлами hkl , $\mathbf{H} = d^{-1}$, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + 2\pi\mathbf{H}_{hkl}$. Если z совпадает с ребром c элементарной ячейки, амплитуда Φ имеет отличные от нуля значения в узлах обратной решетки $hk0$, и (9а) приобретает вид

$$\Phi(XY) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{H}_{hk0}} \Phi_{\mathbf{H}} B(\mathbf{S} - \mathbf{H}); \quad (9б)$$

здесь учтена еще трансформанта $B = \mathfrak{F}b(\mathbf{r})$ формы $b(\mathbf{r})$ рассеивающего кристалла, описывающая форму узлов обратной решетки, Ω — объем элементарной ячейки. Условие дифракции от кристалла наглядно представляется

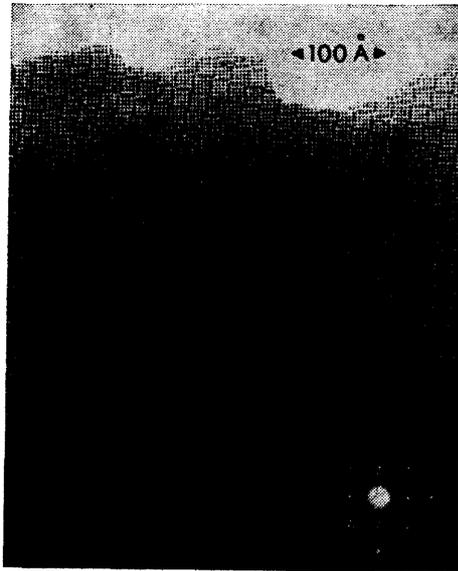


Рис. 7. Эм фотография структуры сложного окисла $9\text{Nb}_8\text{O}_6 \cdot 8\text{WO}_3$ и соответствующая ей дифракционная картина.
Радиус апертуры (кружок) $0,60 \text{ \AA}^{-1}$. Разрешение около 2 \AA

построением Эвальда — наблюдаются пучки, соответствующие сечению обратного пространства сферой отражения с радиусом $k/2\pi = \lambda^{-1}$ (см. рис. 6). Ввиду малости λ соответствующий участок сферы почти «плоский», и при дифракции от кристаллов, особенно малой толщины, может возникать одновременно много дифракционных пучков^{17,32}.

Таким образом, первым этапом образования эм изображения является рассеяние электронов объектом — дифракция, что описывается оператором Фурье \mathfrak{F} в (4). Окончательное изображение описывается обратным преобразованием Фурье \mathfrak{F}^{-1} в (4) и дает в случае идеальной линзы распределение проекции потенциала объекта

$$\mathfrak{F}^{-1}\Phi(XY0) = \varphi(xy) = \frac{1}{ab} \sum_{hk0} \Phi_{hk0} \exp \left[2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} \right) \right]. \quad (10а, б)$$

Формулы (7), (10а), (11а), (11б), так же как и общая формула (4), описывают не что иное, как оптическую схему Аббе³³ образования изображения в микроскопе, но применительно к электронам (ср. рис. 7).

Выражение (10б) написано для кристалла (a, b — периоды элементарной ячейки проекции). Это ряд Фурье по амплитудам Φ_{hk0} . Собственно говоря, экспериментальное получение $\varphi(xy)$ является главной задачей ЭМ, хотя далеко не всегда эм изображение представляет именно эту функцию.

Наилучшая передача ее достигается именно в условиях справедливости первого приближения Борна — при малых толщинах рассеивающего объекта, чем и объясняется практическая важность этого приближения. В общем случае — для любых толщин, когда имеет место динамическое рассеяние, изображение также определяется потенциалом $\varphi(\mathbf{r})$, но все соотношения становятся намного сложнее, изображение, как правило, не может интерпретироваться непосредственно как проекция потенциала $\varphi(xy)$.

3.2. Функция прохождения

Рассмотрим теперь вид волны, прошедшей через объект с потенциалом $\varphi(\mathbf{r})$, на его внешней поверхности. Если рассеяние электронов в объекте происходит без потери энергии, действие φ дает сдвиг фазы волны — преломление. Такие объекты называют *фазовыми*^{35–38}.

Длина волны λ в вакууме определяется ускоряющим напряжением V , а λ' в объекте — величиной $\varphi(\mathbf{r}) + V$. Показатель преломления n есть

$$\frac{\lambda'^{-1}}{\lambda^{-1}} = n = \left[1 + \frac{e\varphi}{eV} \left(1 + \frac{eV}{2mc^2} \right) \right]^{1/2} \approx 1 + \frac{\varphi}{2V} \quad (11a)$$

(φ/V — малая величина), т. е.

$$\frac{1}{\lambda'} = \frac{1}{\lambda} + \frac{\varphi}{2V\lambda}. \quad (11б)$$

Таким образом, в приближении, что начальная волна проходит через объект толщиной A и не рассеивается внутри него, но накапливает фазовые изменения, на выходной поверхности она имеет вид

$$q\psi_0 = \psi_0 \exp \left[2\pi i \cdot \frac{1}{2V\lambda} \int_0^A \varphi(\mathbf{r}) dz \right] = \psi_0 \exp(i\chi), \quad (12)$$

т. е. ψ_0 приобретает дополнительный фазовый сдвиг χ , определяемый проекцией потенциала $\varphi(xy)$ (8) в пределах толщины объекта A :

$$\chi = -\sigma\varphi(xy), \quad \sigma = \frac{\pi}{\lambda V} = \frac{2\pi m e \lambda}{h^2} = K\lambda, \quad (13)$$

где σ — константа взаимодействия (с учетом релятивистской поправки σ умножается еще на $(1 + h^2 m^2 c^2 \lambda^2)^{1/2}$).

Естественно, что сдвиг χ максимален при прохождении волны через центры атомов, где значения $\varphi(\mathbf{r})$, а значит и $\varphi(xy)$, наибольшие, и мал при прохождении волны между атомами, где φ близко к нулю. Но абсолютная величина сдвига, ввиду малости постоянной взаимодействия σ , при прохождении через отдельные атомы или тонкие слои вещества мала. Если разрешение низкое (не «атомное»), то интеграл (8), входящий в (12), следует заменить просто на $A\bar{\varphi}$, где $\bar{\varphi}$ — средний внутренний потенциал.

Таким образом, на внешней поверхности объекта волна ψ_0 модифицируется функцией прохождения q (12). Для тонкого объекта ввиду малости $\sigma\varphi$ можно написать^{17,38}

$$q = \exp(i\chi) \approx 1 - i\sigma\varphi(xy) \quad (14)$$

— приближение «слабоконтрастного» фазового объекта. Приняв, что падающая на объект волна имеет на его входной поверхности единичную амплитуду и нулевую фазу, получим $q\psi_0 = q$. Амплитуда волны на большом расстоянии от объекта, как мы уже знаем, описывается двумерным интегралом Фурье —

фазовой функцией Q :

$$\mathfrak{F}q = Q(XY) \approx \delta(XY) - i\sigma\Phi(XY). \quad (15)$$

Первые члены выражений (14), (15) представляют в реальном и обратном пространстве прошедшую через объект начальную волну, а вторые члены — возникшие рассеянные волны — несут информацию о структуре объекта. Заметим, что вместе с ψ_0 в направлении z распространяется и рассеянная волна с амплитудой $\Phi(00)$.

3.3. Изображение.

Фазовый и амплитудный контраст

Дифракционная картина фокусируется в задней фокальной плоскости линзы (см. рис. 5), и если считать, что XY — координаты в этой плоскости, то это распределение (его амплитуда и фаза) и есть фазовая функция $Q(XY)$. Однако ввиду aberrаций магнитной линзы эта функция модифицируется, что следует учесть, вводя передаточную функцию T линзы⁶. В итоге в задней фокальной плоскости возникает распределение, описываемое функцией

$$T\mathfrak{F}q = TQ(XY). \quad (16)$$

Плоскость, в которой находится эта функция с присущим ей амплитудно-фазовым распределением, можно согласно принципу Гюйгенса рассматривать как источник соответствующих волн, и по Аббе образование изображения с волновой функцией $\psi_{\mathfrak{H}}$ совершенно аналогично (16) описывается (обратным) преобразованием Фурье функции (16), т. е. мы приходим к выражению

$$\psi_{\mathfrak{H}} = \mathfrak{F}^{-1}TQ = \mathfrak{F}^{-1}T\mathfrak{F}q \psi_0. \quad (4')$$

Изображение на экране имеет общее (создаваемое объективной и проекционными линзами) увеличение M , координаты $\psi_{\mathfrak{H}}$ на экране $x' = -Mx$, $y' = -My$, изображение инвертировано. Удобно рассматривать его в масштабе самого объекта, и тогда интенсивность изображения

$$I(xy) \sim \psi_{\mathfrak{H}}\psi_{\mathfrak{H}}^*. \quad (17)$$

Внешняя поверхность фазового объекта «светится» равномерно. По (14) интенсивность на ней $|qq^*| \approx 1$, и если бы не было действия передаточной функции T в (16), то $\psi_{\mathfrak{H}} = \mathfrak{F}^{-1}\mathfrak{F}q = q$ и изображение (17) также было бы равномерно освещенной площадкой.

Однако, как мы увидим, при оптимальном режиме объективная линза действует так (ее передаточная функция T такова), что при сохранении фазы начальной волны в определенном интервале углов рассеяния она сдвигает фазу рассеянной волны на $\pi/2$, и изображение, благодаря *фазовому контрасту*, выявляет проекцию потенциала $\Phi(xy)$. Механизм здесь тот же, как в оптическом фазовом контрасте Цернике, когда этот контраст достигается введением пластинки в четверть волны в прошедший нерассеянный пучок³³.

Другой путь получения изображения — так называемого темнопольного — это исключение из его формирования начальной волны — единицы в (14).

До сих пор мы говорили только об упругом рассеянии электронов. Однако в объекте, особенно толстом, может иметь место и неупругое рассеяние с потерей энергии электронов, их поглощение, в кристаллах эти процессы связаны с коллективными возбуждениями электронов решетки — плазмонами, с возбуждением фононов, тепловым диффузным рассеянием и другими явлениями¹¹. Все вместе эти эффекты можно описать феноменологически как эффективное поглощение $\mu(xy)$ электронов в объекте (это как бы мнимая часть «комплексного» потенциала). Поглощение также дает вклад в функцию

прохождения (14), которая, таким образом, в общем случае имеет вид

$$q = \exp[-i\sigma\varphi(xy) - \mu(xy)] \approx 1 - i\sigma\varphi(xy) - \mu(xy). \quad (18)$$

Соответственно амплитуда рассеяния $\mathfrak{F}_q = Q$ (15) принимает вид

$$Q(XY) = \delta(XY) - i\sigma\Phi(XY) - M(XY), \quad (19)$$

где $M = \mathfrak{F}\mu$ описывает амплитудный контраст в изображении. Эта часть воспроизводилась бы идеальной линзой (без T в (4)) непосредственно, но T определенным образом модифицирует и амплитудный контраст.

Таким образом, при соблюдении определенных условий эм изображение передает структуру функции $\varphi(xy)$ — проекцию потенциала объекта, и если прибор имеет достаточную разрешающую силу, то можно наблюдать группировки атомов или отдельные атомы как наименее «прозрачные» места изображения.

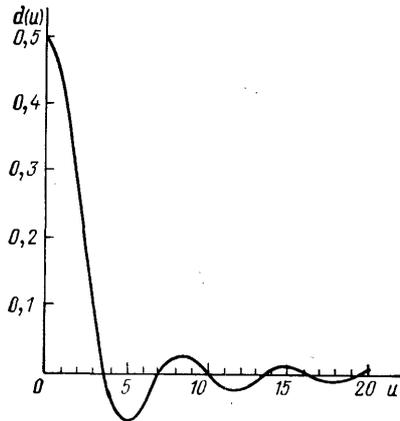


Рис. 8. Трансформата Фурье — Бесселя $d(u)$ апертурной функции круга радиуса U_{\max}^{22} . Первый нуль функции лежит при $U = 0,61 U_{\max}^{-1}$

при часто называют «пространственными частотами». Функция $T(U)$ состоит из трех составляющих:

$$T(U) = D(U)W(U)G(U). \quad (20)$$

D описывает влияние апертурной диафрагмы, W — действие объективной линзы, G описывает влияние нестабильностей прибора.

Соответственно действию оператора Фурье \mathfrak{F}^{-1} в (4) влияние этих трех функций и функции $\mathfrak{F}_q = Q$ (18), (19) на ψ_{Π} будет описываться сверткой \mathfrak{F}^{-1} каждой из функций:

$$\psi_{\Pi} = \mathfrak{F}^{-1}D * \mathfrak{F}^{-1}W * \mathfrak{F}^{-1}G * \mathfrak{F}^{-1}Q. \quad (21)$$

Функция D — это апертура, ее форма и положение. Для центрального кругового отверстия с апертурным углом α_0 (ср. рис. 7, б), т. е. максимальным $U_{\max} = \alpha_0/\lambda$,

$$D(U) = \begin{cases} 1 & \text{при } U \leq U_{\max}, \\ 0 & \text{при } U > U_{\max}. \end{cases} \quad (22)$$

На плоскости изображения с радиальной координатой $u = (x^2 + y^2)^{1/2}$

$$\mathfrak{F}^{-1}D = 2\pi U_{\max}^2 J_1(2\pi U_{\max} u) (2\pi U_{\max} u)^{-1} = d(u); \quad (23)$$

J_1 — функция Бесселя первого порядка. Первый нуль функции $d(u)$ (рис. 8) лежит при $u = 0,61 U_{\max}^{-1} = 0,61 \lambda/\alpha_0$, он и определяет дифракционную разрешающую способность $\delta_D(2)$ — «край» функции $d(u)$.

3.4. Передаточная функция

Рассмотрим теперь свойства передаточной функции T , входящей в формулу образования изображения (4)^{6,11,39}. Ввиду круговой симметрии ее удобно записывать как $T(U)$, U — радиальная координата в плоскости XY обратного пространства, т. е. в задней фокальной плоскости объективной линзы, $U = (X^2 + Y^2)^{1/2}$. Угол рассеяния $\alpha = \lambda U$. Обратная величина U^{-1} соответствует «пространственным периодам» в объекте, а для кристаллов — межплоскостным расстояниям $d = U^{-1}$. Величины U — расстояния в обратном пространстве — в электронной микроскопии

Важнейшей характеристикой электронного микроскопа является функция W передачи контраста (ФПК) объективной линзы, которая в зависимости от координаты U , т. е. угла отклонения рассеянных электронов α , дает различный сдвиг фазы $\chi_{л}(U)$:

$$W = \exp(i\chi_{л}) = \cos \chi_{л} + i \sin \chi_{л}, \quad (24)$$

$$\chi_{л} = -\frac{2\pi}{\lambda} \left(-\frac{1}{4} C_s \alpha^4 + \frac{1}{2} \Delta_f \alpha^2 \right) = \frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 U^4 - \pi \Delta_f U^2; \quad (25)$$

здесь Δ_f — величина дефокусировки объективной линзы. Формула (24)–(25) — это знаменитая формула Шерцера⁶, которая неизменно фигурирует в сотнях работ по высокоразрешающей электронной микроскопии, а в техническую характеристику каждой модели микроскопа входит его кривая

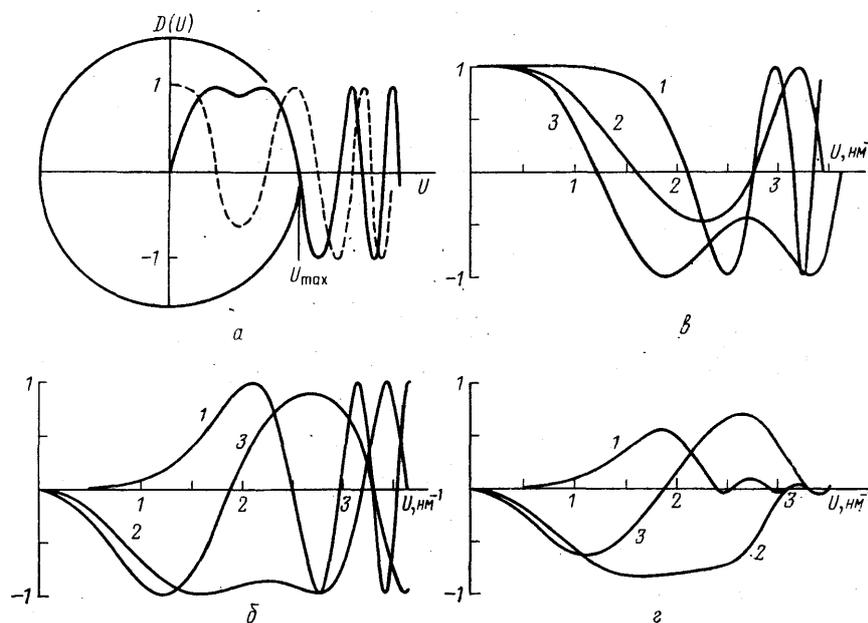


Рис. 9. *a* — Схема функции передачи контраста $W = \cos \chi_{л} + i \sin \chi_{л}$ (сплошная линия — \sin , штриховая — \cos); оптимальная дефокусировка $\Delta_{f \sin}$ выбирается так, чтобы $\sin \chi_{л}$ внутри апертуры (круг) не меняла знак, а осциллирующая часть срезалась апертурой. *б* — $\sin \chi_{л}$, и *в* — $\cos \chi_{л}$ для микроскопа с 100 кВ, $C_s = 1,4$ мм. Кривые 1: $\Delta f = 0$, 2: $\Delta f = -700 \text{ \AA}$, 3: $\Delta f = -700 \text{ \AA}$ (оптимальный случай); кривые 3: $\Delta f = -1000 \text{ \AA}$. *г* — То же, что и рис. *б*, но с подавлением дальних областей функции за счет хроматической аберрации

ФПК. Первый член (25) определяется сферической аберрацией объективной линзы C_s и совпадает с соответствующей формулой обычной оптики. Однако магнитные линзы, если их сравнивать с оптическими, оказываются крайне несовершенными, и сферическая аберрация в них велика. Это означает, что внешняя зона линзы отклоняет электроны сильнее, чем параксиальная, и фокусирует их к линзе ближе, чем находится параксиальный фокус. Фазовый сдвиг волны, прошедший через внешнюю зону, больше, чем в параксиальной зоне. Но сдвиг фазы зависит и от дефокусировки Δ_f объективной линзы (второй член), при которой, наоборот, фазовый сдвиг больше в параксиальной зоне. Варьируя Δ_f , можно достигнуть оптимального сдвига фазы, позволяющего получить наилучшее разрешение и контраст.

Рассмотрим функцию W . Ее действительная и мнимая части (24) при оптимальной дефокусировке схематически показаны на рис. 9, *a*. Обе компоненты сначала изменяются медленно, а потом начинают осциллировать, частота осцилляции увеличивается с увеличением U . Для фазового контраста,

который является определяющим для получения изображения атомов, важна синусная компонента W . Изменяя фокусировку Δf (ее величину и знак: «+» — недефокусировка, «-» — перефокусировка), можно получить в некотором интервале U , U_{\max} значения $\sin \chi_{\pi}$, близкие к 1, а при $U=0 \sin \chi_{\pi} = 0$. Тогда по (4), (14)–(16)

$$TQ \approx Q = \delta(XY) - \sigma\Phi(XY), \mathfrak{F}^{-1}TQ = \psi_n \approx 1 - i\sigma\varphi(xy) = q, \quad (26a, б)$$

и интенсивность изображения (17) с точностью до членов второго порядка такова:

$$I \sim 1 + 2\sigma\varphi(xy), \quad (27)$$

т. е. передает проекцию потенциала объекта¹¹.

Примеры ФПК при изменении дефокусировки даны на рис. 9, б. Значения $\chi_{\pi} = (\pi/2)(2n + 1)$, $n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$, дают максимальный вклад

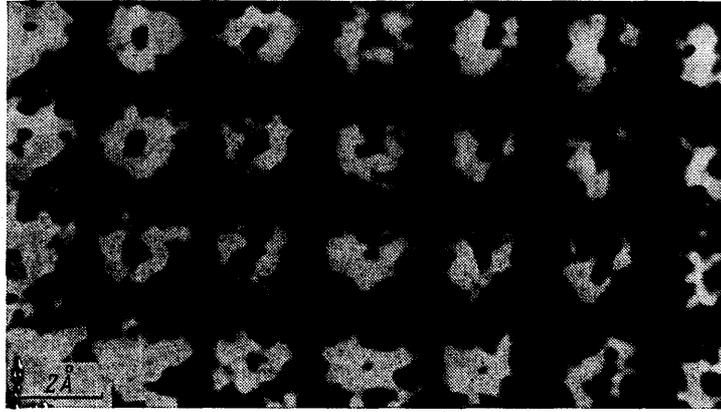


Рис. 10. Этот снимок структуры золота (Хашимото с сотрудниками⁴⁰) в свое время обошел многие журналы мира.

Однако «дырки» в центре проекций атомов являются артефактом, обязанным действию дальних областей функции передачи контраста с чередующимися знаками

$\sin \chi_{\pi} = \pm 1$. Дифференцируя $d\chi/dU$ при $n = 0$, получаем значение Δf для оптимальной шерцеровской дефокусировки²¹:

$$\Delta_{III} = (C_s \lambda)^{1/2}. \quad (28)$$

Первый нуль U_{\max} функции фазового контраста при оптимальной дефокусировке Δ_{III} определяет границу зоны правильной передачи контраста, т. е. разрешение

$$\delta = U_{\max}^{-1} \approx 0,7 C_s^{1/4} \lambda^{3/4}. \quad (29)$$

Естественно, что нет смысла брать апертуру большую, чем U_{\max} (см. рис. 7.8). Правда, и в более дальних чередующихся областях одинакового знака осциллирующей функции $\sin \chi_{\pi}$ условие правильной передачи контраста выполняется, однако использовать его можно лишь в некоторых специальных случаях исследования кристаллов, когда удастся так подобрать строение ФПК, что положение главного и дальних ее максимумов совпадает с положением ближних и некоторых дальних дифракционных пучков^{39,40} (рис. 10). Использование только нужных областей ФПК достигается и в методе «зонной пластинки»⁴¹, когда экранируются чередующиеся ненужные зоны ФПК с противоположной фазой.

В других оценках разрешения, например если полагать, что в точке экстремума $\chi'_{\pi}(U_0) = 0$ значение $\chi = 2\pi/3$ ¹¹, это дает значение числового

коэффициента в (29) 0,66; иногда приводятся значения около 0,5²¹. Обще-принятая средняя величина 0,6 дана в формуле (3).

Отметим, что оптимальная величина дефокусировки Δf достигается не только при $n = 0$, но и при целых n в $\Delta f = [(2n + 1) C_c \lambda]^{1/2}$. При оптимальном выборе дефокусировки изображение объекта получается на светопольной электронной микрофотографии таким, что в изображении атомов (или их скоплений) попадает меньше электронов, чем в фон, и они предстают как темные пятна (места), а пространство между ними — как светлые места. Это так называемый прямой контраст. Однако, меняя Δf так, чтобы фаза сдвинулась на π , мы получим обращение контраста — темные и светлые места изображения поменяются местами. В промежуточных случаях имеет место наложение прямого и обратного контрастов, и изображение вообще не воспринимается как некая структура. При определенных дефокусировках (а иногда и при оптимальных) атомы предстают окруженными «ореолами» или имеют в центре провалы интенсивности изображения, что, конечно, не отражает истинного распределения в них рассеивающей материи, а представляет инструментально-дифракционный эффект^{42,48} (рис. 10; см. ниже, рис. 21).

Третий множитель $G(U)$, входящий в (20), сам состоит из трех множителей:

$$G(U) = g_1(\delta z) g_2(\delta x) g_3(\delta \alpha). \quad (30)$$

Важнейшим из них является первый, зависящий от нестабильностей ускоряющего напряжения V (т. е. некогерентности начальной волны) и приводящих к тому же нестабильности тока объективной линзы J и электрических флуктуации эмиссии катода δE :

$$\delta z = C_c \left[\left(\frac{\delta V^*}{V^*} \right)^2 + 4 \left(\frac{\Delta J}{J} \right)^2 + \left(\frac{\delta E}{E} \right)^2 \right]^{1/2}; \quad (31)$$

здесь C_c — коэффициент хроматической аберрации, величина которого в современных приборах составляет 1,2—3 мм. Колебания напряжения и тока в линзах — порядка 10^{-6} . g_2 — это учет механических нестабильностей, g_3 учитывает сходимостъ падающего электронного пучка — потерю пространственной когерентности. В целом G (30) смещает, размывает дальние области пространственных частот, ответственные за самые высокие гармоники разрешения, и тем самым их подавляет. Это выражается в том, что на $W(U)$ (24) накладывается огибающая $G(U)$ (см. рис. 9, в), спадающая с увеличением U ⁴⁴. Естественно, что стараются так стабилизировать электрически и механически прибор и уменьшить константу C_c , чтобы спад огибающей не затронул определяющей области W до значения шерцеровской границы U_{\max} . В итоге мы можем образовать функцию размытия изображения

$$\mathfrak{F}^{-1}T(U) = t(u) \approx d(u). \quad (32)$$

T состоит из трех множителей (20) — их действие представлено на рис. 8, 9, а $t(u)$ — из соответствующих трех компонент сверток (21). Нужно подчеркнуть, что форму $t(u)$ фактически определяет трансформанта апертуры $d(u)$ (23) (см. рис. 8, а также далее, рис. 17), так как постоянная функция $D(U)$ срезает функцию W при U_{\max} , а W в свою очередь лишь размывается при больших U функцией G . Решающая же роль функции W определяется вносимым ею в обратном пространстве U изменением фазы, приводящим к фазовому контрасту потенциала, а в итоговой функции размытия (32) влияние ее невелико.

3.5. Светлопольное (сп) изображение

Это — нормальное изображение в ПЭМ, которое, согласно (18), (19), (22), формируется из всех пучков, входящих в апертуру, и состоит из светлого поля от начального пучка и собственно изображения объекта благодаря

фазовому и амплитудному контрастам (рис. 11). Учитывая, что для слабофазового объекта с малым поглощением q и Q описываются формулами (18), (19), мы можем теперь вместо оценочных соотношений (26а, б) написать

$$Q' = [\delta (XY) - i\sigma\Phi (XY) - M (XY)] \exp (i\chi_{\text{л}}) \quad (33)$$

и для $\psi_{\text{н}}$, имея в виду (32) и пренебрегая G , получим

$$\psi_{\text{н}} = (1 - i\sigma\varphi - \mu) * \mathfrak{F}^{-1} \exp i\chi_{\text{л}} * d(u). \quad (34)$$

Интенсивность изображения $I = \psi_{\text{н}}\psi_{\text{н}}^*$ с точностью до членов второго порядка запишется в виде

$$I_{\text{сп}} \approx 1 + (2\sigma\varphi * \mathfrak{F} \sin\chi - \mu * \mathfrak{F}^{-1} \cos\chi) * d(u). \quad (35)$$

Мы видим, что синусная составляющая T действует на потенциал, а косинусная — на поглощение, «мнимый» потенциал. Благодаря оптимальному

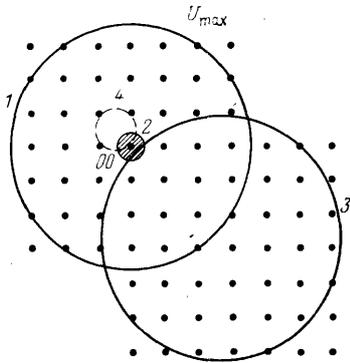


Рис. 11. Изображение в светлом поле (сп) формируется всеми пучками, входящими в апертуру (круг радиусом U_{max}), включая начальный пучок 00 (1); изображение в темном поле (тп) может быть получено задержкой микроэкраном начального пучка 00 (штрихованная область около 00) (2) либо сдвигом апертуры (3), при котором изображение формируется из «боковых» пучков; апертура (4), помещенная «между» узлами обратной решетки, даст изображение аperiодической составляющей структуры

выбору апертуры U_{max} у шерцеровской границы значения $\sin \chi_{\text{л}}$ при углах рассеяния, отличных от нулевого, близки к единице. Включая их в функцию размытия $d(u)$ (32), получим в итоге

$$I_{\text{сп}}(xy) = 1 + d(u) * [2\sigma\varphi(xy) - \mu(xy)]. \quad (36)$$

Обычно роль члена μ мала по сравнению с членом $2\sigma\varphi$. Для толстых кристаллов приближение слабофазового объекта (33), (34) несправедливо и расчет производится другими методами (см. ниже).

Поскольку потенциал $\varphi(\mathbf{r})$ в (8) имеет размерность $M^{1/2}L^{1/2}T^{-1}$, то проекция потенциала $\varphi(xy)$ (8), (10а, б), выявляемая на эм фотографиях, имеет размерность $M^{1/2}L^{3/2}T^{-1}$, формально совпадающую с размерностью заряда, $\varphi(xy)$ может быть количественно выражено в единицах $\text{В} \cdot \text{А}$ (формально $1 \text{ В} \cdot \text{А} = 14,4e$). Нужно отметить, что константа взаимодействия σ имеет размерность $M^{-1/2}L^{-3/2}T$, обратную проекции потенциала, вследствие чего волновая функция $\psi_{\text{н}}$, а также интенсивность I (35), (36) естественно получаются безразмерными. Для 100 кВ $\sigma \approx 0,009$. Иногда полагают, что в особых, редко достигаемых, условиях (специальная дефокусировка, не очень тонкий образец) интенсивность изображения можно описать как $I \sim 1 + \lambda\Delta f \cdot \varphi''(xy)$ ^{11, 45} — сюда входит вторая производная потенциала, имеющая формальную размерность зарядовой плотности. Как мы увидим далее, в методе темного поля (37) интенсивность $I \sim \varphi^2$. Нужно подчеркнуть, что ход всех этих функций — φ , φ^2 (а также φ'') — качественно одинаков, они имеют максимум в центре атома и быстро спадают. Практически же форма наблюдаемого пятна, изображающего атом (см. ниже, (46)), — это функция размытия $d(u)$ (32). Таким образом, в экспериментальной электронной микроскопии в подавляющем большинстве случаев ограничиваются фиксацией положений и «атомов-пятен» или группировок атомов и приблизительно анализируют и моделируют на ЭВМ лишь зависимость интенсивности от

атомного номера, на чем мы остановимся ниже. Таким образом, главное, что дает ЭМВР — это геометрия расположения атомов в объекте (в проекции), сведения о внедрении посторонних атомов и о других дефектах. Это и делает ее мощным наглядным методом исследования атомно-молекулярной структуры вещества и ее несовершенств.

Точные сведения о потенциале атомов можно получить в дифракционном структурном анализе¹⁷, на возможностях и ограничениях которого мы кратко остановимся ниже.

3.6. Темнопольное (тп) изображение

Изображение объекта, согласно схеме рис. 5, *a*, можно с помощью диафрагмы, находящейся в задней фокальной плоскости, формировать не только из электронов, идущих вблизи оптической оси микроскопа, но и из любых выбранных, отклоненных, и, в частности, дифрагированных кристаллом пучков; это так называемый метод темного поля, позволяющий увеличивать контраст и получать дополнительную информацию об объекте⁴⁷. Основная идея тп метода — это задержка с помощью маленького экрана мощного начального пучка (см. рис. 11, *б*), который в обычном сп методе дает сильный постоянный вклад в интенсивность изображения (члены 1 и $\delta(xy)$ в (14), (15) и (26)), на фоне которого уже выявляется изображение структуры. В таком случае оптимальным является уже такой выбор дефокусировки Δf , при котором $\cos \chi_{\text{л}} \approx 1$ и $\sin \chi_{\text{л}} \approx 0$. Имея еще в виду (26а, *б*), (34), получим для тп изображения слабофазового объекта

$$I_{\text{тп}}(xy) = \sigma^2 d^2(u) * [\varphi(xy) - \bar{\varphi}]^2. \quad (37)$$

В отличие от сп изображения здесь интенсивность пропорциональна не первой степени, а квадрату потенциала. Вместе с начальным пучком мы исключаем из образования изображения идущую в том же направлении рассеянную волну $\Phi(0)$ (ср. (9а)), которая определяет средний внутренний потенциал $\bar{\varphi}$. Однако величина $\bar{\varphi}$ мала по сравнению с потенциалом атомов, и поэтому реального значения $\bar{\varphi}$ в (37) не имеет.

Атомы или другие, более крупные неоднородности структуры как бы «светятся» на тп изображении, «фон» которого темный, отсутствует начальная волна (рис. 12), тогда как в сп-изображении атомы предстают как «тени» на светлом поле. Конечно, контраст в обоих случаях зависит и от конкретных фазовых соотношений рассеянным объектом волн, и передаточной функции, которую можно варьировать различной фокусировкой. Технически остановить центральный пучок микроэкраном сложно, и поэтому тп метод часто реализуют в ином виде — помещая апертуру в стороне от центрального пучка (см. рис. 11, *в*) или реализуя ту же идею путем отклонения начального пучка (механически — наклоном пушки или магнитным полем) от оптической оси прибора за пределы несмещенной апертуры, в которую теперь попадают лишь

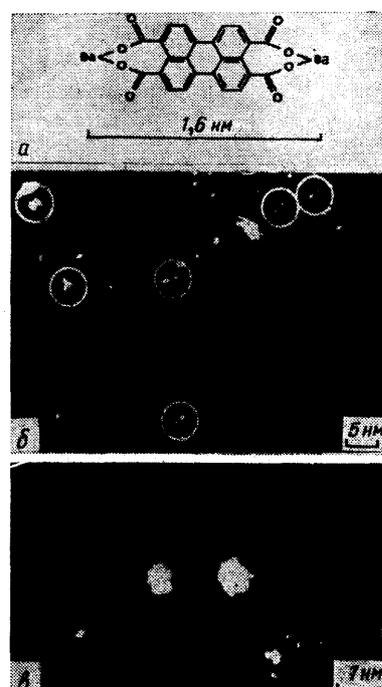


Рис. 12. Тп изображение атомов Ва⁴⁸.

a — Схема молекулы, в которой атомы Ва находятся на расстоянии 1,6 нм.
б — Тп ПЭМ-снимок. *в* — Пара атомов Ва из кружка, указанного стрелкой на рис. *б*. Сверхвысоковольтный микроскоп (Тулуза), ускоряющее напряжение $V = 3$ МэВ

дифрагированные пучки. Но совокупность этих пучков — асимметричная, качество изображения снижается.

В отдельных случаях для выявления крупных дефектов в кристаллах (не на уровне атомного разрешения), например дислокаций, целесообразно формировать изображение лишь из угловой области рассеянных электронов вблизи одного узла обратной решетки — это так называемая техника слабых

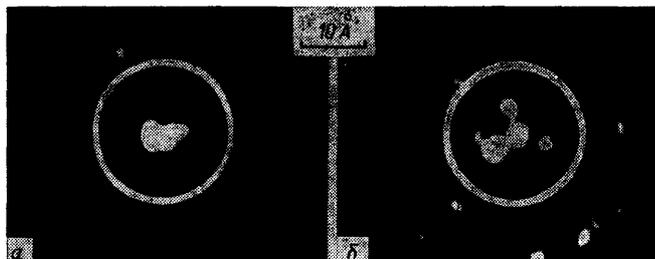


Рис. 13. *a* — Тп изображение кластеров из нескольких атомов Au⁴⁸. *б* — Распад кластера
Интервал между рис. *a* и *б* — 30 с

пучков. В случае кристаллов можно исключить дифракционные пучки, несущие информацию о периодической составляющей структуры, и формировать изображение из электронов, рассеянных между узлами обратной решетки (см. рис. 11, *з*), и это даст изображение аperiodических дефектов, например внедренных атомов (рис. 13)⁴⁸ или вакансий.

3.7. Микродифракция

В электронном микроскопе в задней фокальной плоскости объективной линзы формируется, реально существует дифракционная картина от объекта (см. рис. 5, *б* и 7, *б*). Квадрат модуля второго члена Q (15) или (9а), (9б) дает интенсивность дифракционной картины:

$$I(XY) \sim |\Phi(XY)|^2, \quad I_H \sim |\Phi_H|^2. \quad (38)$$

Второе выражение написано для кристалла. Эту дифракционную картину можно наблюдать на экране прибора, если перевести проекционную систему линз в режим, при котором она переносит на экран не плоскость изображения объективной линзы, как на рис. 5, *а*, а ее заднюю фокальную плоскость (рис. 5, *б*). Эту схему называют схемой микродифракции, ибо можно с помощью селекторной диафрагмы выбрать на промежуточном изображении любую микрообласть исследуемого образца и получить от нее дифракцию и далее, если нужно, изображение^{23,26}.

Эм наблюдение микродифракции и измерение положения дифракционных максимумов дает возможность точно определять имеющиеся в объекте периодичности и сверхпериодичности (а значит и параметры элементарной ячейки структуры и сверхструктур). Измерение интенсивностей позволяет оценивать характер дифракции (кинематический или динамический), толщину образца и т. п. Использование же набора интенсивностей отражений для определения структуры составляет уже предмет электроннографического структурного анализа (ЭСА); см. ниже.

3.8. Просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПРЭМ)

Наряду с классической схемой просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) имеется другая схема — просвечивающая растровая (ее называют и сканирующей) электронная микроскопия (ПРЭМ)^{49–51}. В РЭМ из элект-

ронов, эмиттируемых катодом (используются острийные катоды полевой эмиссии), с помощью системы линз формируется очень тонкий электронный пучок. Сканирование таким пучком образца, которое осуществляется с шагом порядка сечения пучка, и измерение суммарной рассеянной интенсивности с последующим выводом каждой «точки» на телеэкран дает изображение объекта в виде раstra (рис. 14, а).

В обычной, отражательной, РЭМ исследуются массивные образцы и изучаются спектры отраженных вторичных электронов, оже-электроны, рентгеновская и фотоэмиссия, что позволяет не только характеризовать структуру поверхности с разрешением 30—100 Å геометрически, но определять локальный химический состав, характер химсвязи и т. п. При этом на

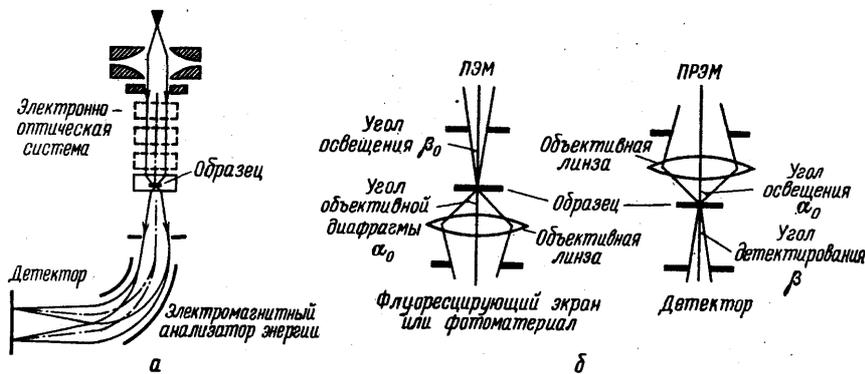


Рис. 14. а — Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа. б — Эквивалентность схем ПЭМ и ПРЭМ

различные экраны одновременно может быть выведена и «обычная» эм картина, и картина распределения в образце того или иного элемента, прямо представлен химический состав образца в любой выбранной точке.

В ПРЭМ пучок, фокусируемый на образец и проходящий через него, имеет диаметр до 3—5 Å. Очевидно, что в ПРЭМ диаметр пучка и определяет разрешение эм изображения.

Поскольку фиксируется (интегрируется по всем углам) вся рассеянная в данной точке интенсивность, ПРЭМ высокого разрешения является наиболее чувствительным методом для детектирования отдельных атомов. Но измерять не только интегральную интенсивность рассеяния точкой образца, но и рассеяния в любом угловом интервале — около начального пучка или только отклоненных электронов, что, очевидно, эквивалентно тп методу в РЭМ. Кроме того, можно анализировать прошедший пучок по энергиям, т. е. измерять упругую и неупругую компоненты. Измерение рентгеновских спектров при высоких разрешениях практически произвести нельзя (уловить рентгеновский квант от одного атома!), но при низких разрешениях это возможно.

На первый взгляд кажется, что ПРЭМ — совсем иная система, чем ПЭМ. Однако простое геометрическое рассмотрение (рис. 14, б) показывает, что эти две схемы взаимно обратны, так что угол сходимости зонда α₀ на образце эквивалентен апертурному углу ПЭМ, а угол расходимости зонда при входе в детектор эквивалентен углу «освещения» образца в ПЭМ. Разрешение определяется условием (1) $d = 0,61 \lambda / \alpha_0$ при $\alpha_0^4 = 4 \lambda / C_s$, так что

$$d = 0,43 C_s^{1/4} \lambda^{3/4}. \quad (39)$$

Наилучшее разрешение, достигнутое Крю ⁴⁹, — 2,5 Å. С помощью ПРЭМ с разрешением 2,5 — 4 Å были получены изображения тяжелых атомов — как

изолированных, так и входящих в ограниченные молекулы (рис. 15; см. также ниже, рис. 25). Очень интересны картины нанодифракции в таком остром

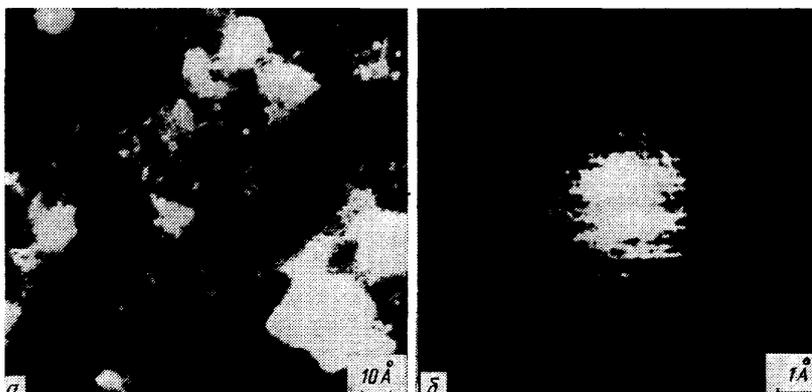


Рис. 15. *a* — ПРЭМ-изображение атомов и кластеров Au на тонкой углеродной подложке в препарате AuCl₃, *b* — Денситограмма изображения одного атома с полушириной пика около 2 Å⁴⁹

сходящемся пучке⁵². (Ее называют так, потому что можно наблюдать области размером 2—20 нанометров (рис. 16).) Эти картины оказываются чувствительными к различиям в строении кристалла, сравнимым по величине с размерами элементарных ячеек. Сложную структуру имеют и сами дифракционные рефлексы.

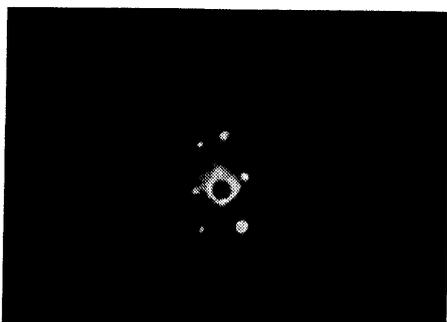


Рис. 16. Нанодифракция от частиц молибдата висмута диаметром 8 нм⁵³

3.9. Э м и з о б р а ж е н и я а т о м о в

Мы уже видели (см. рис. 12, 15), что электронномикроскопически можно наблюдать отдельные атомы. Но что, собственно, мы видим в таком изображении? Рассеяние отдельным атомом описывается общей формулой (7а), (7б).

Учитывая еще сферическую симметрию атома, получим выражение для абсолютной величины атомной амплитуды рассеяния в приближении Борна:

$$f_{эл}(s) = \frac{2\pi m e}{\hbar^2} \int \varphi(r) \frac{\sin(sr)}{sr} \cdot 4\pi r^2 dr \quad (40)$$

($s = 4\pi \sin \theta / \lambda$). Хотя электроны рассеиваются веществом значительно сильнее, чем, например, рентгеновские лучи¹⁷, абсолютная величина рассеяния первичной волны атомом оказывается сравнительно малой. Так, например, полное сечение рассеяния атомом с $Z = 20-30$ составляет около 10^{-2} \AA^2 . Поэтому и возможно получить эм изображение отдельных атомов. Изображение в электронном микроскопе определяется проекцией потенциала объекта. Поэтому рассмотрим прежде всего характеристики проекции потенциала атома $\varphi_{ат}$ ¹⁷. Эта проекция определяется атомной амплитудой рассеяния (40), но, кроме того, для реальных объектов следует учесть и тепловое движение атомов на подложке, описываемое температурным фактором Дебая —

Валлера:

$$f_{эл T} = f_{эл} \exp \left[-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right]; \quad (41)$$

здесь $f_{эл T}$ — атомно-температурная амплитуда — рассеяние «колеблющимся» атомом. Величина $B = 8\pi^2 \bar{u}^2$, \bar{u}^2 — среднее квадратичное смещение атома из положения равновесия. Величина смещения $(\bar{u}^2)^{1/2}$ зависит от прочности связи атома с окружающими атомами (в молекуле, на подложке, в кристалле) и их атомного номера, для тяжелых атомов $(\bar{u}^2)^{1/2}$ можно грубо оценить как $\sim 0,1 \text{ \AA}$ или меньше, т. е. B около 0,5—1; для органики $B \approx 3-4$. Рассмотрим проекцию потенциала атома $\varphi_{ат}(u)$. Она определяется плоской трансформантой Фурье — Бесселя от (41):

$$\varphi_{ат}(u) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty f_{эл T}(s) s J_0(sr) ds, \quad (42)$$

где J_0 — функция Бесселя нулевого порядка.

На рис. 17 (кривая 1) показана проекция потенциала атома золота ($Z = 79$), «размазанная» тепловым движением (при $B = 1$). Это довольно острая функция с полушириной около $0,7 \text{ \AA}$. Для оценки того, как атом представлен на эм изображении, интересны две величины: высота пика потенциала

$$\varphi_{ат}(0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{s_{\max}} f_{эл T}(s) s ds \approx 57 Z^{0,75} q(s_{\max}) (B \cdot \text{\AA}) \quad (43a, б)$$

и интеграл $\varphi_{ат,полн}(u)$ «полный потенциал» атома¹⁷:

$$\varphi_{ат,полн} = \int_0^\infty \varphi(u) \cdot 4\pi u du \approx f_{эл}(0) \approx 183 Z^{1/3} (B \cdot \text{\AA}^3). \quad (44a, б)$$

Величины $\varphi_{ат}(0)$ рассчитаны в⁵⁴. Величина $\varphi_{ат}(0)$ зависит от теплового движения, которое размывает пик и уменьшает его высоту. Значения коэффициентов в (43б) для $\varphi_{ат}(0)$ приведены для $B = 1$. Величина $q(s_{\max})$ учитывает влияние апертуры, она также уменьшает высоту пика. Для $U_0 \approx 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ $q \approx 0,3$. Для атома Au при $B = 1$ $\varphi_{ат}(0) = 1500 B \cdot \text{\AA}$.

Полный потенциал $\varphi_{ат,полн}$ (44) есть не что иное, как $f_{эл}(0)$, эта величина определяет интегральную «светимость» атома на сп изображениях. Естественно, что как $\varphi_{ат}(0)$, так и $\varphi_{ат,полн}$ возрастают Z , более чувствительна к Z высота пиков. Практически изолированные легкие атомы с $Z < 20$ в ЭМ детектировать почти невозможно. Средние ($Z \approx 30-40$) и, конечно, тяжелые — Au, Hg, V, Th — выявляются уверенно. Атом — слабофазовый

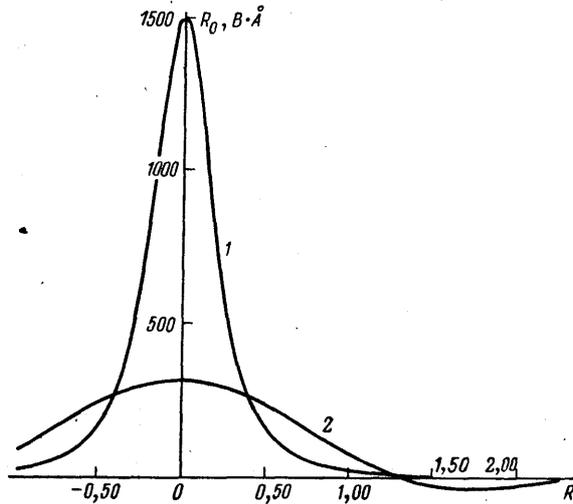


Рис. 17. Идеальное и реальное эм изображения проекции потенциала атома золота. Кривая 1 — распределение проекции потенциала Au при $B = 1$, 2 — свертка этого распределения с трансформантой апертуры с радиусом $U_{\max} = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$; видно, это реальное изображение пятна от атома Au определяется трансформантой апертуры

объект, и согласно (36) в светлом поле

$$I_{\text{сп}} = 1 + d(u) * 2\sigma\varphi_{\text{ат}}(u). \quad (45)$$

Интенсивность от атома

$$I_{\text{ат}} \sim d(u) * \varphi_{\text{ат}}(u). \quad (46)$$

Полуширина пиков $\varphi_{\text{ат}}(u)$ составляет около $0,7-0,8 \text{ \AA}$. Но, к сожалению, получается так, что функция размытия $d(u)$, имеющая в лучших приборах полуширину около 2 \AA ($1,5 \text{ \AA}$ для мегавольтовых микроскопов), мало что оставляет от собственного распределения $\varphi_{\text{ат}}$ на изображении: суммарная полуширина около $(2^2 + 0,7^2)^{1/2} \approx 2,1 \text{ \AA}$ — это в основном сама $d(u)$ (см.

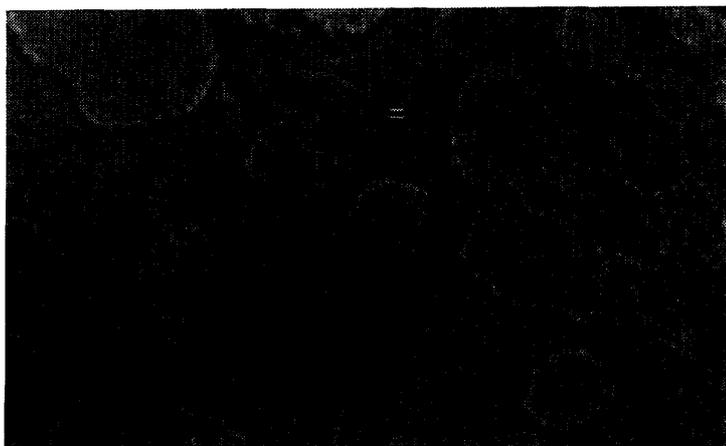


Рис. 18. Сп изображение отдельных атомов и кластеров W на тонкой углеродной подложке²²

рис. 8), имеющая, кроме главного, и побочные максимумы, которые практически теряются в фоне. Таким образом, «атом» виден, но как пятно формы приблизительно $d(u)$ (см. рис. 17, кривая 2). Эта функция определяет форму пика, а высота его и зависимость от атомного-номера дается формулами (43), (44) с учетом влияния апертуры на высоту пика величиной q . Зависимость интенсивности изображения от Z моделируется на ЭВМ, однако в самых точных исследованиях до настоящего времени экспериментально эта зависимость не измерялась.

Реальный контраст сп изображения определяется соотношением полезного сигнала на фоне от подложки (углеродной пленки), «шумов» фотоматериала или детектора и т. п., и «светлого» поля. Для атомов золота в интервале ускоряющих напряжений $100 \text{ кВ}-1 \text{ МВ}$ контраст оценивают в $20-30\%$ ²². Изображение атома предстает здесь как дефицит рассеяния на светлом поле от начального пучка. На рис. 18 дан пример такого рода изображений.

Более благоприятен для детектирования отдельных атомов темнопольный метод. В нем ввиду отсутствия светлого поля, как мы уже говорили, атомы как бы сами «светятся» дифрагированным ими излучением — это светлые пятна на темном фоне (см. рис. 12, 13). Здесь отсутствует интерференция с начальной волной, интенсивность пропорциональна квадрату амплитуды, и согласно (37)

$$I_{\text{тп,ат}} = d^2(u) * (\sigma\varphi_{\text{ат}})^2. \quad (47)$$

Член $\overline{\varphi}$ в (37) здесь практически не имеет значения. Высота пика¹⁷, согласно (43),

$$\varphi_{\text{ат}}^2 \sim Z^{3/2}. \quad (48)$$

Что касается интегральной светимости изображения атома в тп методе, то согласно равенству Парсевала⁵⁴ она равна полному сечению рассеяния атомом:

$$2\pi \int_0^{\infty} \varphi_{\text{ат}}^2(u) u du = \frac{1}{2\pi} \int_0^{s_{\text{max}}} f_{\text{эл}}^2(s) s ds \sim 0,9Z^{1,27}q. \quad (49)$$

Коэффициент q здесь вследствие быстрого спада f^2 -кривой с s близок к единице (около 0,9).

В тп методе атом предстает как пятно формы $d^2(u)$, но с иной, чем в сд методе, зависимостью интенсивности от атомного номера. Тп метод более удобен для выявления изолированных атомов, чем сп метод, и именно он (и особенно эквивалентный ему метод СПЭМ) чаще всего используется для получения изображения изолированных атомов (см. рис. 12, 13, 15).

Рассмотрим вопрос об изображении ионизированных атомов. Известно, что атомная амплитуда рассеяния электронов $f_{\text{эл}}$ (42) связана с атомной амплитудой рассеяния рентгеновских лучей f_p электронной плотностью атома соотношением

$$f_{\text{эл}}(s) = \frac{8\pi^2 m e^2}{2h^2} \frac{Z - f_p(s)}{s^2}. \quad (50)$$

где Z — заряд ядра, создающий кулоновский потенциал, а f_p описывает экранирующее действие электронных оболочек. $f_p(0) = Z'$ — отрицательный заряд электронной оболочки. Для нейтральных атомов $Z = Z'$, и $f_{\text{эл}}$ при малых углах не имеет особенностей. Для ионов же, когда $Z - Z' = n \neq 0$ (заряд иона — положительный или отрицательный), (50) не применимо — обращается в бесконечность, а фактически $f_{\text{эл}}$ вблизи малых углов становится очень большим. Оценки показывают, что рассеивающая способность ионов в десятки раз превышает таковую у нейтральных атомов^{17,55}. Отметим, что для самых тяжелых атомов имеет место некоторое отклонение от формулы (40); — первого приближения Борна⁵⁶.

Это описывают добавкой мнимой компоненты в f (40):

$$f = f' + if''. \quad (51)$$

Фактически эта малая добавка не имеет значения для формирования эм изображения атомов: грубо говоря, то, что потеряно за счет фазового контраста, перейдет в амплитудный. Однако, пользуясь (33), можно учесть такое «поглощение» от $\mu_{\text{ат}}$.

3.10. Эм изображения кристаллической структуры. Тонкий кристалл

Уже геометрические соображения показывают, что чем тоньше кристалл, тем легче получить от него эм изображение⁵⁷. Это связано с реализацией возможности возникновения дифракционных пучков высоких порядков. Длина волны λ конечна, и приближение «плоскостности» сферы Эвальда (см. рис. 6) для больших H несправедливо. Сфера отклоняется от плоскости с увеличением H , а чтобы получить изображение решетки, нужно, чтобы оно было сформировано по крайней мере из нескольких пучков, т.е. сфера должна пересечь несколько узлов $H_{h\kappa 0}$. Форма узла в направлении z дается функцией Лауэ $\delta(A, z) = \sin(\pi Az)/\pi z$, ее полуширина равна A^{-1} . Сфера Эвальда на расстоянии H от начала отстоит на $s_H = H^2\lambda/2 = \lambda/2d^2$ от плоскости, и, чтобы она «зацепила» узел H , должно быть $s_H < 1/2A$, т.е. толщина кристалла

$$A < \frac{d^2}{\lambda}, \quad (52)$$

где d — «межплоскостное расстояние» крайнего отражения. Так, чтобы получить разрешение 2 \AA , следует иметь $A < 100 \text{ \AA}$.

С другой стороны, условие того, чтобы объект был слабофазовым, само по себе есть условие малой толщины кристалла. Кинематическая структурная амплитуда определяется рассеянием атомами кристалла с учетом их координат \mathbf{r}_i в элементарной ячейке:

$$\Phi_{\mathbf{H}} = \sum_i f_i \exp(2\pi i \mathbf{r}_i \mathbf{H}). \quad (53)$$

При кинематическом рассеянии эти амплитуды должны быть слабы по сравнению с амплитудой начальной волны. Интенсивности $I_{\mathbf{H}}$ рассеянных пучков в кинематической теории определяются формулой¹⁷

$$\frac{I_{\mathbf{H}}}{J_0 S} = \lambda^2 \left| \frac{\Phi_{\mathbf{H}}^{\text{abc}}}{\Omega} \right|^2 A^2, \quad (54)$$

где $J_0 S$ — падающая на кристалл площадью S начальная интенсивность, A — толщина кристалла. Условие кинематичности рассеяния — это условие малости (54), откуда

$$A < \lambda |\Phi^{\text{abc}}| \Omega^{-1} = A_{\text{кр}}, \quad (55)$$

где $|\Phi^{\text{abc}}|$ — среднее абсолютное значение наиболее сильных амплитуд $|\Phi_{hk0}^{\text{abc}}|$, Ω — объем ячейки. Для структур из легких атомов критическая толщина (экстинкционная длина) $A_{\text{кр}}$ составляет $\approx 200 \text{ \AA}$, для атомов со средним атомным номером $A_{\text{кр}} = 50\text{--}100 \text{ \AA}$, для кристаллов из тяжелых атомов $A_{\text{кр}} < 50 \text{ \AA}$. В этих случаях удовлетворяется условие слабофазового объекта (14) и образование изображения кристаллов описывается соотношениями (14), (15).

При повышении толщины образцов, особенно состоящих из тяжелых атомов, все большую роль играет эффективное поглощение — вторые члены формулы (18), (19), дающие амплитудный контраст. Нужно также отметить, что ввиду угловой зависимости атомных факторов рассеяния и влияния апертуры, срезающей часть рассеянного излучения, наблюдаемый контраст можно частично интерпретировать как амплитудный^{11,26}. В случае использования сп метода, согласно (36), для тонких кристаллов с колонками проектирующихся друг на друга в направлении начального пучка атомов с двумерными координатами \mathbf{r}_i в проекции

$$I_{\text{сп}} = 1 + d(u) * 2\sigma \sum_i n_i \varphi_{\text{ат}, i}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) D(xy). \quad (56)$$

Для кристаллов функция $\varphi(xy) = \sum \varphi_{\text{ат}, i}$ периодична, это есть ряд Фурье по амплитудам Φ_{hk} пучков, прошедших через апертуру:

$$\varphi(xy) = \frac{1}{S} \sum_{h, k} \Phi_{hk} \exp \left[2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} \right) \right]. \quad (57)$$

Φ_{00} входит в первый член — единицу в (56). Функция φ в (56) ограничена формой $D(xy)$ проекции кристалла, возможные различия в толщине учитываются числом n_i атомов в проекции. Как мы знаем, форма пятен от атомов определяется функцией размытия $d(u)$. Разрешение атомов в кристалле возможно, если полуширина $d(u)$ меньше межатомного расстояния (см. рис. 8). Если в кристалле отдельные тяжелые атомы расположены далеко друг от друга или окружены легкими и тем самым «раздвинуты», требования к разрешению снижаются (см. рис. 4, 12). Пары близких атомов при недостаточном разрешении предстают как единое пятно (см. ниже, рис. 32, 37).

При еще более низком разрешении все $\varphi_{\text{ат}}$ (56) сливаются, имеет значение уже средний внутренний потенциал Φ , на фоне которого могут быть выявле-

ны фазовым или амплитудным контрастом более крупномасштабные, чем атомные, но все же микроособенности структуры, например включения иных фаз, дефекты кристаллической структуры типа дислокаций и т. п.²⁷.

Отметим, что формула (56) пригодна и для описания изображений молекул — но без n_i и D . В случае необходимости в (56) можно учесть и поглощение, считая, что $\Phi_{ат}$ содержит и мнимую компоненту $\mu_{ат}$, как в (18): действительно, поглощение в основном связано с взаимодействием падающих электронов с электронами объекта, сосредоточенными в атомах. В темнопольном методе для тонкого кристалла, согласно (37) и аналогично (56),(57),

$$I_{тп} = \sigma^2 d^2(u) * \left[\sum_i n_i \Phi_{ат, i}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right]^2 D(xy), \quad (58)$$

или, представляя Φ рядом Фурье,

$$I_{тп} = \sigma^2 d^2(u) * \left\{ n \sum_{h, k}' \Phi_{hk} \exp \left[2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} \right) \right] \right\}^2 D(xy); \quad (59)$$

в (59) отсутствует Φ_{00} . Получение изображений тонких кристаллов тп методом по сравнению с сп методом не обладает столь явными преимуществами,

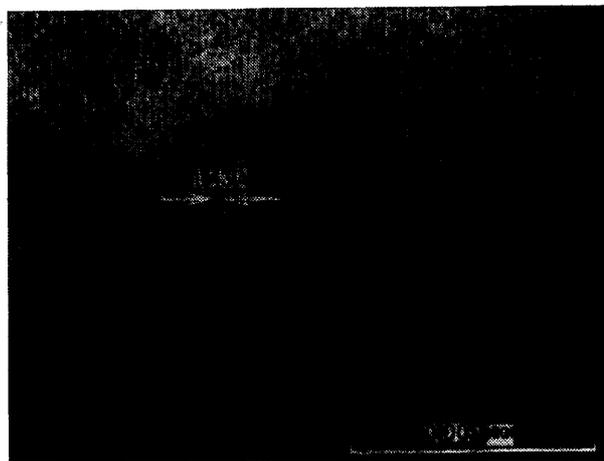


Рис. 19. Изображение «кристаллографических плоскостей» (220) структуры золота ⁴⁰

как для отдельных атомов, так как вклад членов, дающих изображение структуры в (56), сравним с единицей — светлым полем.

Рассмотрим случай образования сп изображения кристалла всего из двух пучков — начального (содержащего в себе и Φ_{000}) и одного рассеянного (например, Φ_{220}) с межплоскостным расстоянием d_{220} . Этот даст как бы синтез Фурье только по нулевой и еще одной гармонике, расстояние между полосами будет d_{220} (рис. 19). Именно это наблюдали на первых эм изображениях «кристаллических плоскостей» (см. рис. 2). Даже в случае толстых кристаллов, когда правильные фазовые соотношения и интенсивности нулевого и одного рассеянного пучков не соответствуют таковым для кинематических амплитуд, наличие любого фазового сдвига приведет к изображению полос решетки — «плоскостей», но распределение интенсивности не отвечает реальной рассеивающей способности. Для наблюдения в ЭМВР проекции атомной структуры кристаллов как в сп, так и в тп методах необходимо включить в формирование изображения всю пропускаемую оптимальной апертурой двумерную систему дифракционных пучков Φ_{hk0} (см. рис. 7). По этой причине получение изображения кристаллических структур с высоким разрешением иногда называют «многолучевой» ЭМ, хотя это не совсем точно, так как в об-

разовании изображения участвуют не только дифрагированные пучки («лучи»), но и все дифракционное поле между ними. Трудности с учетом Φ_0 в принципе можно устранить, используя *частичное* экранирование начального пучка — это было бы как бы комбинацией сп и тп методов.

3.11. Э м и з о б р а ж е н и е т о л с т ы х к р и с т а л л о в

Кинематическое приближение и соответственно приближение слабофазового объекта для кристаллов, толщина которых $A \geq A_{кр}$ (55), неприменимо. Каждый возникший в кристалле рассеянный пучок сам может рассматриваться как начальный, испытывать дифракцию и интерферировать с начальным и другими возникшими пучками (а они с ним и между собой) и имеет на выходе из кристалла амплитуду и фазу, отличную от даваемой выражением (53). Такое рассмотрение служит предметом динамической теории рассеяния электронов, основы которой были заложены Бете³⁰ и которая развивалась далее в множестве работ (см. ^{11,31,32,59-62}). Эта теория имеет много общего с динамической теорией рассеяния рентгеновских лучей⁵⁸.

Обозначим через ϕ_H динамические амплитуды рассеяния пучков $H = h, k, l$ (они не совпадают с кинематическими Φ_H (9а, 53), но зависят от них). В зависимости от взаимной ориентации кристалла и начального пучка, т. е. положения идеальных точечных узлов H обратной решетки относительно сферы Эвальда, возбуждаются рассеянные пучки ϕ_H , узлы H которых точно совпадают или близки к сфере. Параметром близости служит отстояние s_H узла от сферы («ошибка возбуждения»; ср. рис. б). Если начальный пучок с единичной амплитудой $\Phi_0(0)$ падает на плоскопараллельную пластину толщины A , то все $\phi_H = \phi_H(A)$. Для совокупности n возникших пучков соблюдается условие сохранения интенсивности — она может лишь «перекачиваться» из пучка в пучок:

$$\Phi_0(0) \Phi_0^*(0) = 1 = \sum_{i=0}^n \Phi_{H_i}(A) \Phi_{H_i}^*(A). \quad (60)$$

Если построить матрицу рассеяния^{63,64} из абсолютизированных кинематических амплитуд $v \rightarrow v_H = 4\pi K \Phi_H$,

$$\exp\left(i \frac{MA}{2x}\right), \quad M = \begin{pmatrix} P_0 & \dots & v_{0H} & \dots & v_{0G} \\ v_{HA} & \dots & P_H & \dots & v_{HG} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{G0} & \dots & v_{GH} & \dots & P_G \end{pmatrix}, \quad (61)$$

то решение дается соотношением

$$\begin{bmatrix} \Phi_0 \\ \vdots \\ \Phi_G \\ \vdots \\ \Phi_H \end{bmatrix} = \exp\left(i \frac{MA}{2x}\right) \cdot \begin{bmatrix} \Phi_0(0) \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (62)$$

Диагональные члены $P_H = 2KS_H$, $K = (v\kappa_0^2 + v_0)^{1/2}$, где K и κ_0 — величины волновых векторов падающей волны в кристалле и вакууме, v_0 — средний внутренний потенциал.

Простейшим случаем является двухволновой, когда кроме начального возбуждается один сильный рассеянный пучок. При этом по мере прохождения волны через кристалл происходит поочередная перекачка интенсивности из Φ_0 в Φ_H и обратно (маятниковое решение). Эм изображение в этом случае (как и при кинематическом рассмотрении) есть изображение плоскостей решетки, перпендикулярных H с варьирующимся контрастом. В случае

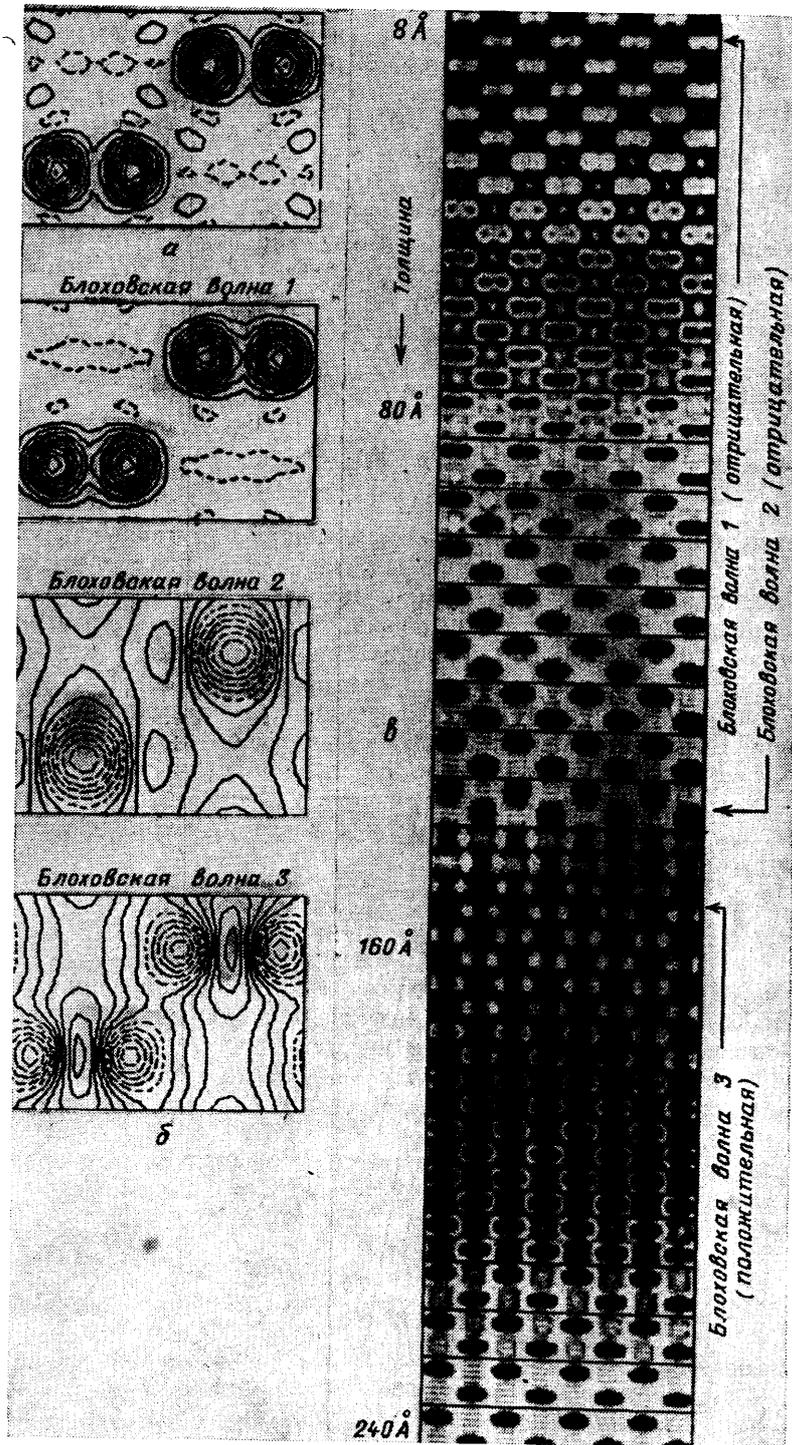


Рис. 20. Изображение атомов Ge в кристалле в зависимости от толщины (расчет)⁶⁸.
 а — Проекция потенциала. б — Три основные блоховские волны, первая из которых возбуждается при самых малых толщинах кристалла и практически совпадает с проекцией потенциала. в — Расчет наблюдаемой картины в зависимости от толщины. Блоховские волны эволюционируют; 1 — переходит в 2, 2 — в 3, имеет место обращение контраста

возникновения многих пучков, в зависимости от толщины кристалла и параметров передаточной функции эм изображение лишь в отдельных случаях соответствует «изображению атомной структуры», а чаще всего возникает картина, определяемая, конечно, структурой, но непосредственно ей не соответствующая. В этих случаях необходим расчет и моделирование изображения.

Расчет изображений толстых кристаллов ведется либо непосредственно на основе формул динамической теории, либо на основе интерпретации ее с помощью блоховских волн, либо методом фазовой решетки. Применяются и представления, основанные на подходе каналирования⁶⁵.

Система волн, устанавливающаяся в кристалле при динамическом рассеянии, есть некое волновое поле, которое (особенно в случае простых структур) удобно интерпретировать с помощью блоховских волн, автоматически учитывающих периодичность решетки^{66,67}. Набор амплитуд $\phi_{\mathbf{H}}$, отвечающих некоему динамическому решению, дает блоховскую волну

$$\Psi^i(\mathbf{r}) = \sum_j \Phi_{\mathbf{H}_j}^i \exp(iK_{\mathbf{H}_j}^i \mathbf{r}) \quad (63)$$

Оказывается, например, что в кристалле германия при прохождении начальной волны вдоль [110] (при учете пучков) устанавливаются три основные блоховские волны. Эм изображение можно описать в зависимости от толщины как изображение одной из этих трех волн, причем по мере увеличения толщины одинаковые изображения периодически повторяются, а при определенных толщинах имеет место обращение контраста (рис. 20)^{68,69}.

Учет динамических эффектов совершенно необходим при анализе эм изображений дефектов кристаллов, при рассмотрении экстинкционных явлений при дифракции на изогнутых кристаллах, клиновидных краях кристаллов и т. п. В этих случаях атомное разрешение, как правило, не используется, однако наблюдаемые картины дают ценные сведения о нарушениях идеальной структуры.

3.12. Метод фазовой решетки (слоевой метод)

Этот метод напоминает метод Дарвина в динамической теории рентгеновских лучей⁷⁰, когда кристалл разбивают на «тонкие» слои, для каждого из которых справедлив кинематический подход.

Слоевой метод^{11,71} применяют для «сильных» фазовых объектов, т. е. таких, толщины которых превышают $A_{\text{кр}}$ (55), но, конечно, его можно использовать и для малых толщин.

Объект разбивают на слои толщиной Δz с распределением проекции потенциала

$$\varphi_n(xy) = \int_{z_n}^{z_n + \Delta z} \varphi(xyz) dz \quad (64)$$

и рассматривают совокупность N двумерных слоев, отстоящих на Δz друг от друга. Функции прохождения q (12), (14) и соответственно фазовые функции Q (15) приобретают вид

$$q_n(xy) = \exp(-i\sigma\varphi_n\Delta z) \approx 1 - i\sigma\varphi_n\Delta z, \quad (65a)$$

$$Q_n(XY) = \mathfrak{F}q_n = \delta(XY) - i\sigma\Phi_n(XY)\Delta z. \quad (65b)$$

При дифракции на кристалле имеет место периодичность и в реальном, и в обратном пространстве, $Q_n = Q_n(hk)$. Проходя расстояние Δz от слоя к слою,

волна дифрагирует, что описывается сверткой q_n с функцией распространения $p_n = ik(x^2 + y^2)/2\Delta z$, и для N слоев

$$\psi(xy) = q_N [\dots [q_1 * [q_0 * p_0] * p_1] * \dots] * p_n. \quad (66a)$$

В обратном пространстве, если $P_n = \mathcal{F}p_n$, действие каждого слоя по отношению к волне, пришедшей к нему из предыдущего, описывается рекуррентными соотношениями

$$\Psi_n(XY) = [\Psi_{n-1} P_{n-1}] * Q_n. \quad (66b)$$

Для получения окончательной картины изображения в расчет вводится передаточная функция T (20), (24) для той или иной дефокусировки. При желании в (65a), (65б) и далее можно произвести учет амплитудного контраста, как в (18), (19). Расчетные изображения, как правило, хорошо моделируют наблюдаемые картины и позволяют в ряде случаев правильно их интерпретировать, но для этого нужно знать заранее атомную структуру. Нужно отметить, что искажения фаз при динамическом рассеянии в кристалле совместно с возможными их искажениями в линзе могут иногда приводить к тому, что разрешенные на микрофотографиях пятна атомов могут оказаться сдвинутыми от

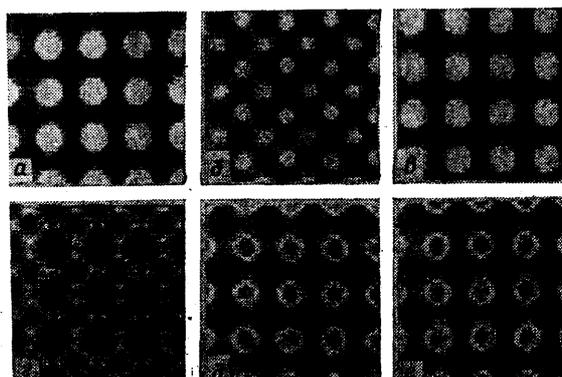


Рис. 21. Расчетные изображения проекции [001] кристалла золота⁴³. 10 элементарных ячеек, толщина 40 \AA , $C_s = 1,8$ м. Дефокусировка $\Delta f(\text{Å})$ — а: +125; б: +75; в: +25; г: -25; д: -75; е: -125. Контраст прямой при $\Delta f = -25 \text{ \AA}$, обратный при $\Delta f = -125 \text{ \AA}$. При некоторых Δf изображения проекций атомов окружены ореолами

реальных позиций (см. ниже, рис. 29, б). Расчеты подтверждают наблюдаемое на опыте обращение контраста изображений атомов или атомных группировок при изменении дефокусировки (рис. 21).

В очень «толстых» (в эм смысле) кристаллах все большую роль играет интерференция неупруго рассеянных волн, которая проявляется при дифракции (на электронограммах) в виде так называемых линий и полос Кикучи. Наблюдать атомную структуру в этих случаях практически невозможно.

3.13. Метод контрастирования биообъектов

При анализе строения биологических макромолекул и их ассоциаций, например тонких кристаллических слоев, трубчатых кристаллов, вирусных частиц и т. п., часто используют метод негативного контрастирования — погружения объекта в слой вещества, например фосфорновольфрамовой кислоты, которое сильно рассеивает электроны. В этом случае изображение можно интерпретировать с помощью приближения слабофазового объекта⁷², но значительную роль играет и амплитудная составляющая функции (18), (19). Эм снимок в этом случае отображает в сущности не сам объект, а распределение

вокруг него или в нем контрастера (рис. 22). Достижимое разрешение структуры объекта здесь низкое (15–30 Å), но с использованием метода трехмерной реконструкции можно получить ценные сведения о пространственном

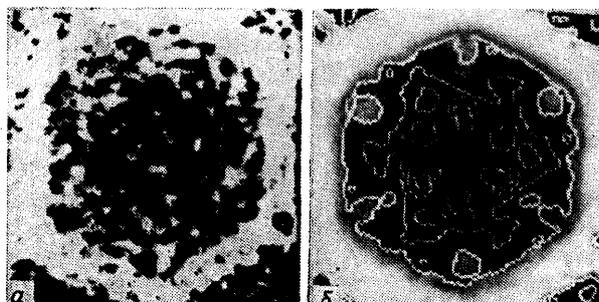


Рис. 22. *a* — Эм снимок вируса кольцевой пятнистости гвоздики — негативное контрастирование. *б* — Усредненное по 64 снимкам изображение в линиях равной плотности, выведенное на полутоновый дисплей⁷³

строению молекул белков и других биологических объектов^{74,75}. Для неконтрастированных биокристаллов получают дифракцию до 2–3 Å, но эм изображение с таким разрешением пока получить не удастся⁷⁶.

3.14. Обработка, интерпретация и расчет изображений

Зримое изображение объекта, которое дает эм микрофотография, из-за целого ряда ограничений в экспериментальной технике и трудностей получения нужных образцов — напомним, что речь идет об атомных и молекулярных масштабах, — почти всегда передает строение объекта с теми или иными искажениями. Возможны и артефакты. Поэтому электронные микроскописты всегда помнят: «не верь глазам своим», подумай о том, что видишь.

Инструментальные несовершенства изображения имеют своим источником электрические, механические и другие нестабильности электронного микроскопа, несовершенства оптической системы. При регистрации изображения фотопластинка или другие дефекты вносят в него собственные шумы.

Образец в электронном микроскопе помещают на аморфную подложку (углеродную, органическую), которая вносит свой фон в изображение. Различные методы приготовления образцов иногда могут нарушить их собственную структуру (особенно это относится к методам контрастирования биомолекул). Большие неприятности вносит загрязнение объекта и пространства вокруг него внутри полюсных наконечников объективной линзы остаточной органикой в «вакууме» прибора. Часто существенны радиационные повреждения падающим пучком.

Для получения адекватных объекту качественных данных и, конечно, количественных результатов применяются различные методы обработки и интерпретации изображений^{74,75}.

Простейшие из них, применяемые к изображениям объектов с той или иной симметрией, — оптическое усреднение. Для изображений кристаллической структуры такое усреднение может состоять в получении отпечатка от негатива, который последовательно сдвигается несколько раз на величину периода решетки (рис. 23, *б-д*). Если объект имеет поворотную симметрию, как некоторые биоструктуры (или та же решетка), усреднение можно производить поворотами негатива.

Упомянутые механические фотометоды в настоящее время часто реализуются с помощью ЭВМ. Сначала изображение денситометрируется специаль-

ными сканирующими микрофотометрами с шагом порядка десятка микрон и оцифровывается. Массив полученных данных составляет от нескольких тысяч до нескольких миллионов пикселей изображения. ЭВМ может учесть кривую почернения фотоматериала, снять фон, измерить контраст и т. п., далее,

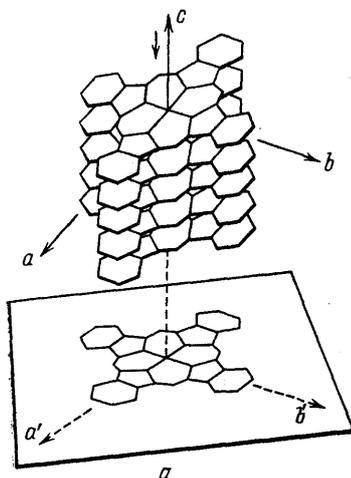
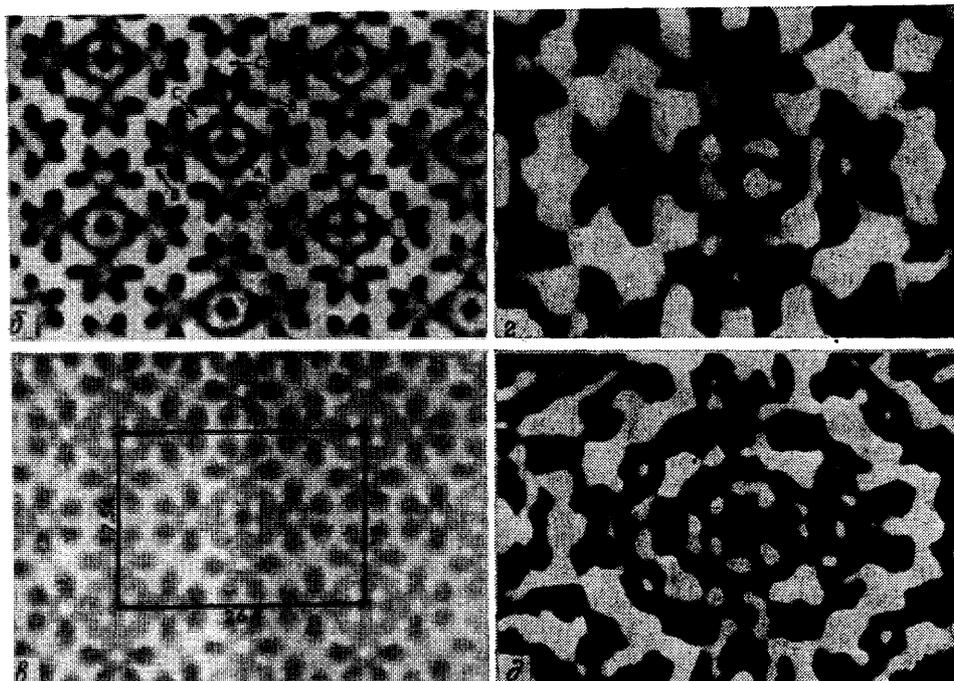


Рис. 23. Одно из наиболее интересных эм-исследований молекулярных кристаллов — хлорфталоцианина меди, проведенное на 500-кВ электронном микроскопе университета Киото.

a — Схема укладки молекул в кристалле стопками, дающими единую проекцию. *b* — Изображение проекции кристалла, в котором показан «скелет» молекулы; изображение фотографически усреднено сдвигом по элементарным ячейкам; *A* — атом меди, *B* — атомы Cl, *C* — области отрицательного контраста вокруг атомов Cl. *в* — Компьютерная имитация изображения при шерцеровской дефокусировке $\Delta f = 960 \text{ \AA}^{*1}$. *г, д* — Выделенные расчетом из экспериментальной картины фазовая (проекция потенциала Φ) и амплитудная (проекция функции поглощения μ) составляющие (одна элементарная ячейка; ср. рис. *б*). На проекции потенциала атомы (в частности, атомы C бензольных колец) видны более отчетливо ¹⁶



если необходимо, произвести усреднение и другую обработку по заданной программе и представить результат в точной форме (см. рис. 22, 23 и, ниже, рис. 30).

Интересны методы оптической фильтрации изображений периодических объектов¹⁷. В оптическом дифрактометре получают дифракционную картину от эм фотографии. Такое изображение можно обработать, используя прямое \mathcal{F} и обратное \mathcal{F}^{-1} преобразования Фурье (9а), (10а, б), но на оптическом уровне. Это будет $\mathcal{F}(D)$, где D — оптическая плотность негатива. Если с помощью фильтров пропустить в формировании оптического изображения

только периодические компоненты $\mathfrak{F}^{-1}(D) = \Phi_{hk}^{\text{опт}}$, то снимется весь апероидический шум. Можно пропустить лишь часть компонент $\Phi_{hk}^{\text{опт}}$ (например, если смешаны изображения двух решеток) и получить изображение одной из них. Эта методика дает хорошие результаты для обработки изображений биообъектов с цилиндрической (спиральной) симметрией, тогда \mathfrak{F} и \mathfrak{F}^{-1} — это трансформанта Фурье — Бесселя. Как указывалось выше, все это более точно можно продельывать и на ЭВМ после оцифровывания.

Дальнейшее развитие способы восстановления изображения нашли — главным образом для биомолекул — в методе трехмерной реконструкции, когда из серии эм фотографий или из одного снимка, но симметричного объекта, можно получить *пространственное*, объемное представление структуры объекта *).

В интерпретации изображений на атомном уровне разрешения большую роль играет расчетное их моделирование. Исследователь всегда стремится подобрать наилучшие условия съемки, дефокусировку, подготовить образец подходящей толщины, но точно он их не знает. Расчет изображения можно провести различными методами — построения проекции потенциала (57), методом фазовой решетки (64)—(66), динамической теории в многолучевом варианте (62) или на основе блоховского подхода (63).

Подбор параметров машинного эксперимента, дающего наилучшее приближение к реально наблюдаемой картине, тем самым определяет строение реально наблюдаемого объекта. Конечно, недостатком этого метода является необходимость иметь исходную модель, т. е. в той или иной мере знать структуру — то, что мы и хотим исследовать. Но и тут можно идти методом последовательных приближений, аналогично тому, как ранее в дифракционных методах изучения атомной структуры использовался метод «проб и ошибок». Вычисления усложняются, если нужно моделировать структуру с дефектами или апероидическую структуру.

Если изображение получают в условиях, когда в апертуру укладывается несколько максимумов и минимумов передаточной функции W (24), то, зная эту функцию, ее действие можно исключить. В чаще всего имеющем место случае, когда основной вклад в изображение дает потенциал φ , на него влияет лишь синусная часть $\sin \chi$ (24, 38). В этом случае производят обратное преобразование Фурье от (35) и получают Q' (33), далее делят его на $\sin \chi$ и находят Q (15), а преобразование Фурье Q дает $I_{\text{сн}}$ (35), из которого исключено действие $\sin \chi$.

Нахождение параметров ФПК и одновременно разделение изображения на его фазовую φ и амплитудную μ составляющие можно произвести методом фокальных серий^{83,84}. Согласно (35), $I(x, y)$ зависит от обеих этих компонент и дефокусировки (через $\chi_{\text{д}}$ (25)). Вклад φ и μ постоянен, а дефокусировку можно варьировать, и в принципе достаточно двух различных ее значений, чтобы выделить φ - и μ -составляющие (см. рис. 23). Практически же, поскольку и сами параметры T не известны точно, а также ввиду наличия фона, вычисления ведутся методом наименьших квадратов⁸⁶. Нужно отметить, что функция передачи контраста $\sin \chi_{\text{д}}$ может быть найдена из самой электронной микрофотографии путем наблюдения оптической дифракции — она выявляется в кольцевой модуляции изображения от аморфной подложки или, если образец кристаллический, от шумовой составляющей изображения.

Методы денситометрирования эм фотографий, последующей их обработки и моделирования могут быть заменены непосредственно встроенными в электронный микроскоп (on line) системами регистрации, соединенными с ЭВМ. Такие системы уже существуют в ряде лабораторий. Они включают приемник изображения объекта или его дифракционной картины типа видикона с выводом на дисплей, оцифровывания изображения и измерения интенсив-

*) Этот и некоторые другие методы обработки эм микрофотографий автор описал подробно в обзоре в УФН в 1973 г.⁷⁴

ностей дифракции, ЭВМ-алгоритмы для прямого и обратного преобразований Фурье, для методов усреднения и фильтрации, расчета изображения при различных дефокусировках, методы корреляции наблюдаемых и расчетных картин и т. п. Все это дает возможность прямо по ходу эксперимента получать наиболее полные и точные сведения об изучаемом объекте.

Собственно электронная микроскопия дополняется аналитическими методами. Например, ПРЭМ позволяет определять локальный химсостав по характеристическому рентгеновскому излучению, ряд возможностей открывает энергетический анализ рассеянных электронов.

3.15. Сравнение возможностей электронной микроскопии и дифракционного структурного анализа кристаллов

В электронной микроскопии изображение формируется из дифракционных пучков, физически происходит двойное преобразование Фурье (4) с учетом фаз рассеянных волн, но они искажаются передаточной функцией. В электронографическом структурном анализе (ЭСА)¹⁷ и наиболее широко используемом рентгеноструктурном анализе⁸⁷, а также нейтронографии⁸⁸ измеряют интенсивности рассеянных пучков $I_H \sim |\Phi_H|^2$ (38), из них находят модули амплитуд рассеяния $|\Phi_H|$, расчетным путем определяют их фазы (которые экспериментально не фиксируются), и строят синтез Фурье, обратная (7а):

$$\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{H}} \Phi_{\mathbf{H}} \exp(-2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}). \quad (67)$$

Это выражение написано для ЭСА, когда мы получаем распределение потенциала (рис. 24, а) на основе отражений электронов (рис. 24, б). В ЭСА используют специальные приборы — электронографы, в которых после образца нет линз и можно непосредственно, без искажений, фиксировать дифракционную картину и точно измерять интенсивности I_{hkl} . Это можно сделать, используя и электронный микроскоп в схеме дифракции. Аналогично (67) рентгенография позволяет получать распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, а нейтронография — ядерной рассеивающей плотности или плотности магнитных моментов. Оптическую систему микроскопа заменяет в структурном анализе математическое суммирование рядов Фурье, это уже «микроскоп» не «физический», а «математический». Возможности этого микроскопа очень велики — разрешение до $0,5 \text{ \AA}$ при полном отсутствии аппаратных искажений, кроме обрыва ряда. С его помощью можно определить координаты атомов с точностью до $0,0001 \text{ \AA}$, параметры анизотропного теплового движения, распределение электронов или потенциала в атомах и между атомами, что позволяет получить характеристику химической связи. Очень важно и то, что получаемая таким образом функция трехмерная, т. е. дает реальное объемное распределение рассеивающей способности атомов, а не двумерная проекция структуры, как в ПЭМ. Таким образом, дифракционный структурный анализ имеет несомненные преимущества перед ЭМВР, дающей изображение атомов как «пятен», измеряя которые, почти ничего нельзя сказать о собственной структуре атомов (кроме относительной рассеивающей силы). Главные сведения, которые получают в ЭМВР, — это сведения о взаимном расположении атомов или их группировок с точностью определения расстояний в проекции $0,1—0,2 \text{ \AA}$.

Однако дифракционный структурный анализ, не говоря о несравненно большей трудоемкости эксперимента, имеет свои принципиальные ограничения. Это, во-первых, необходимость расчетного определения фаз структурных амплитуд. Нынешнее состояние теории позволяет это делать в боль-

шинстве практически важных случаев, но все же для сложных структур определение фаз остается трудной задачей⁸⁹. Второе — и более важное — ограничение состоит в том, что структурный анализ кристаллов позволяет получить картину расположения атомов, их рассеивающей плотности только

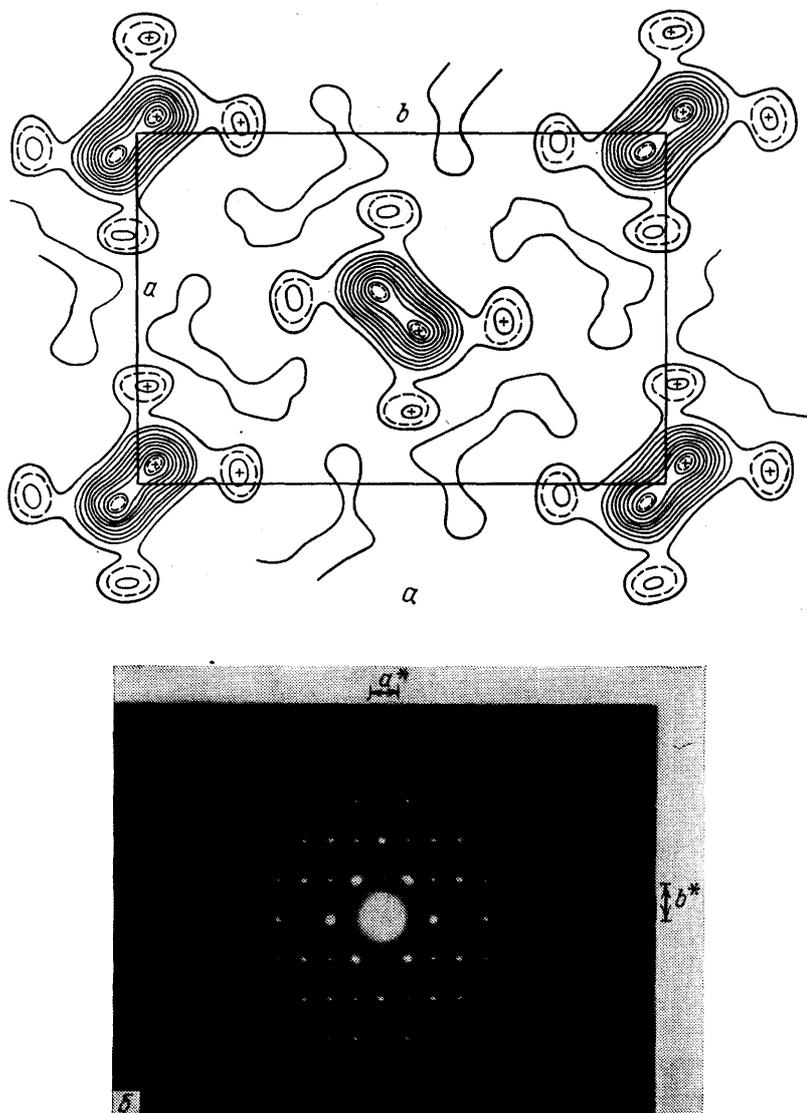


Рис. 24. Синтез Фурье проекции потенциала структуры парафина (а), построенный по амплитудам отражений $hk0$, которые присутствуют на электрограмме (б)

в усредненной по всей структуре элементарной ячейке. Дифракционный структурный анализ несовершенств структуры на микроуровне (но не на уровне атомного разрешения) также работает, но он уже не является прямым методом изображения этих несовершенств.

В то же время электронная микроскопия, кроме преимуществ наглядности и быстроты, позволяет получить изображение расположения атомов структуры, и не только кристаллической, со всеми ее дефектами и несовершенствами, с фиксацией внедренных атомов, вакансий, сверхструктуры, позволяет наблюдать атомы в аморфной структуре и т. п. Ведь, как мы уже говорили, в структурном анализе для построения синтеза Фурье исполь-

зается только чисто периодическая составляющая картины рассеяния — дискретные «точечные» значения Φ_H (9б), тогда как в электронной микроскопии формируется и трансформируется оптической системой вся (заклученная в апертурном угле) амплитуда рассеяния $\Phi(XY)$ (15), включая и периодическую составляющую (9б), если она есть, и форму узлов обратной решетки D (а они в итоге дают при образовании изображения внешнюю форму объекта), и аперриодическую составляющую между узлами, которая, хотя и мала по интенсивности, но несет в себе как раз информацию об аперриодических нарушениях $\varphi(xy)$. Быстрота фиксации изображения позволяет в ряде случаев наблюдать структуру в динамике, например, процессы зарождения кристаллов и присоединения к их поверхности новых атомов (см. ниже, рис. 47 — видеозапись), процессы миграции атомов, перестройку структуры при фазовых превращениях, при радиационных и иных воздействиях.

Весьма перспективным представляется комбинирование ЭМВР и ЭСА. Тогда из изображения структуры (хотя бы грубого) можно определять расчетным путем фазы, а затем приписывать их экспериментально измеренным модулям $|\Phi_{hkl}|$. Красивым примером такого подхода является исследование биомембран⁹⁰.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ С ПОМОЩЬЮ ЭМВР

Многочисленные эксперименты и расчеты подтверждают возможность прямого эм наблюдения структуры вещества на уровне атомного разрешения и дают ряд новых сведений об идеальной и реальной структуре кристаллов и молекул. Содержание этих работ лучше всего воплощается в полученных эм фотографиях, поэтому эта часть обзора в меньшей степени будет рассказом, а в большей — показом изображений вещества на атомно-молекулярном уровне.

4.1. Изображения атомов и молекул

Эм изображения изолированных атомов и атомов в молекулах (см. рис. 12, 13, 15) дают сведения об их расположении. Снимки такого рода с интервалами в доли секунды или в секунды (см. рис. 13) показывают миграции атомов на подложке под влиянием электронного пучка.

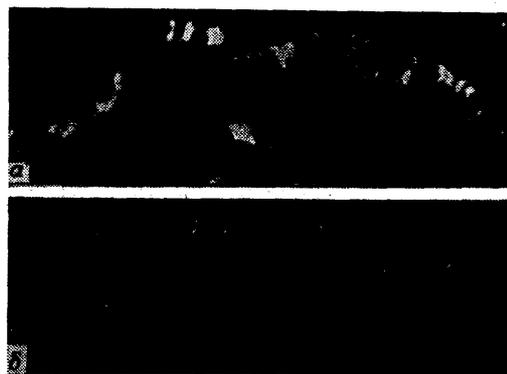


Рис. 25. *a* — Прямое ПРЭМ-изображение атомов Os в цепочке полиурацила. *б* — Фильтрованное изображение с удалением низких пространственных частот⁸⁶

Тяжелые атомы можно использовать для маркировки молекул синтетических или природных полимеров. Это дает возможность изучать, например, распределение определенных нуклеотидов вдоль цепи полинуклеотидов или

ДНК, аминокислот вдоль полипептидной цепи белков. Рис. 25 — изображение полиуранаила, маркированного OsO_4 -бипиридином. Расстояния между ближайшими атомами осмия около 4 Å. На рис. 26 показано тип ПЭМ-изображение другой молекулы, содержащей тяжелые атомы. При получении такого

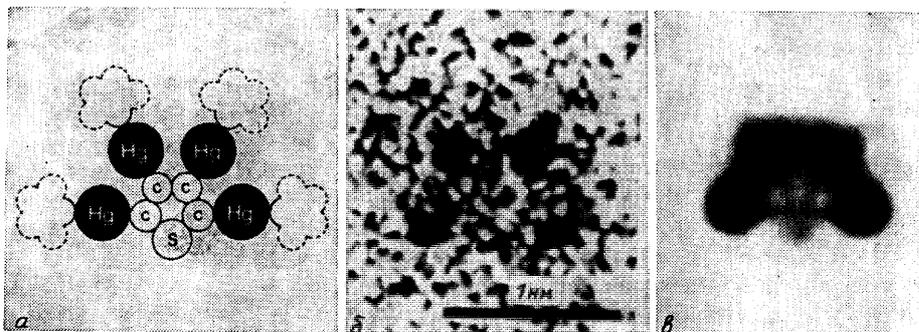


Рис. 26. *a* — Схема молекулы 2, 3, 4, 5-тетра-ацетоксимеркуртиофана. *б* — Прямое тип ПЭМ-изображение. *в* — Компьютерная фильтрация изображения. Штриховой линией указан ацетат

рода изображений используют микрофотометрическую и компьютерную обработку снимков; легкие атомы, как правило, не разрешаются. На рис. 27 дано эм изображение крупной органической молекулы, состоящей из легких атомов, и также ее йодированного аналога⁹¹.



Рис. 27. *a* — Усредненное тип ПЭМ-изображение молекулы вазопрессина. *б* — То же йодированного вазопрессина. *в* — Модель молекулы

Прекрасным примером изображения молекул в кристалле являются уже описанные снимки хлорированного фталоцианина меди (см. рис. 23). При исследовании более крупных молекул, например белков, вирусов (см. рис. 22), применяют методы негативного контрастирования.

4.2. Изображения кристаллической структуры

ЭМВР-изображения кристаллов хорошо интерпретируются на основе имеющихся структурных (рентгенографических и других) данных, а в ряде случаев позволяют независимо определять структуру и ее химическую формулу. На рис. 28 дано изображение кристаллической решетки кремния. Здесь наблюдаются отдельно (на пределе разрешения) атомы Si, отстоящие друг от друга в проекции на 1,357 Å. Рис. 29, *a* — изображение структуры MgO , рис. 29, *б* — структуры GaAs, на котором «пятна-атомы» вследствие фазовых искажений смещены от действительных позиций.

Наибольшее разрешение можно получить при исследовании с помощью мегавольтной ЭМ простых металлов (см. рис. 10), но здесь же выявляются

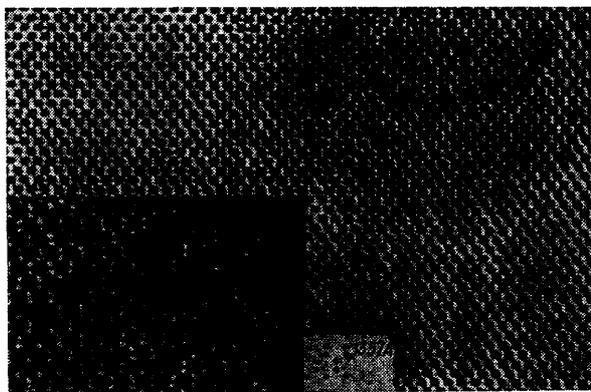


Рис. 28. Сп ПЭМ-изображение кристаллической структуры кремния в проекции вдоль $[110]$ ⁹².

Атомы Si — белые пятна; на вставках — увеличенный участок и схема структуры

и принципиальные недостатки метода в изображении атомов, связанные со свойствами передаточной функции.

Хорошие эм фотографии, получаемые теперь во многих лабораториях мира, дают сложные окислы металлов, часто построенные из октаэдров MeO_6 или других многогранников, сцепленных между собой ребрами (рис. 30; см. также рисунки 4 и 7). На основе таких снимков можно уточнить химическую формулу. Обработка эм фотографий может включать в себя оптическое или компьютерное двойное преобразование Фурье, учет передаточной функции.

Из плоских блоков различной ширины построены структуры с общей формулой $\text{UW}_n\text{O}_{3n+a}$. Рис. 31 — эм изображение структуры UW_5O_{17} . Структура состоит из октаэдров WO_6 , образующих блоки. В зависимости от значения n ($n = 4, 5$ или 6) блоки соединены зигзагообразными цепочками атомов урана, вытянутыми по направлению¹⁰⁰. Структуры с четным ($n = 4, 6$) и нечетным n ($n = 5$) похожи, но отличаются тем, что в случае нечетного n соседние атомные цепочки атомов урана находятся в «фазе», а в случае четного n — «противофазе». Из изображения и картин микродифракции была определена элементарная ячейка фазы и найдена трехмерная упаковка на основе предположения, что вдоль третьего измерения $[001]$ исследуемая структура похожа на известную структуру $\beta\text{-U}\text{Mo}_2\text{O}_8$ ⁹⁶.

Аналогичный пример установления структуры из эм фотографий — исследование кристалла $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{WO}_3$ (см. рис. 4)⁵.

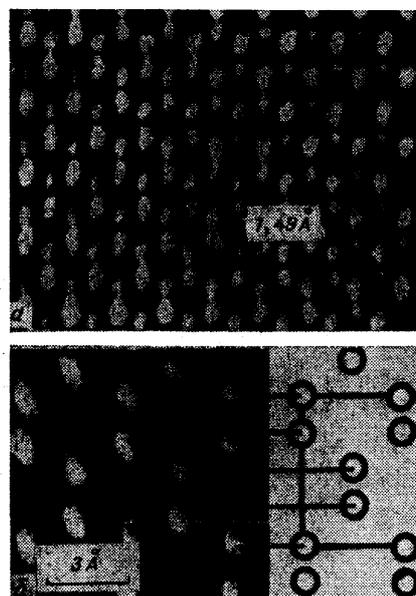


Рис. 29. *a* — Сп ПЭМ-изображение структуры MgO в проекции вдоль $[110]$ (ускоряющее напряжение 400 кВ). *b* — Сп ПЭМ-изображение атомов в структуре GaAs и сравнение его с идеальными позициями атомов в структуре⁹³

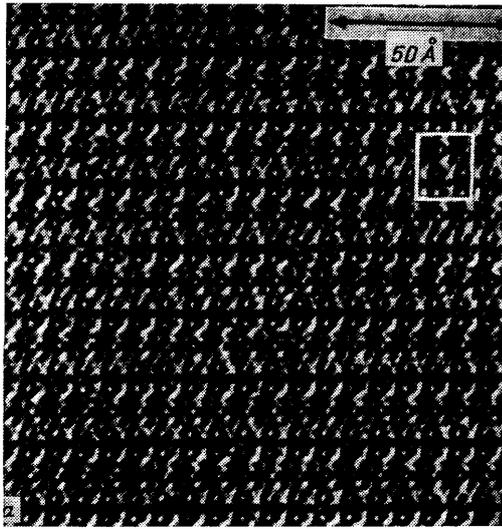


Рис. 30. *a* — Эм изображение тонкой пластинки кристаллической структуры $K_{8-x}Nb_{16-x}W_{12+x}O_{80}$ ($x \approx 1$; увеличение $4,6 \cdot 10^6$). *б* — Схема структуры; полиэдры MeO_6 и MeO_7 . *в* — Обработанное двойное преобразование Фурье — изображение проекции потенциала одной элементарной ячейки рис. *a* в изолиниях.

Пики денситограммы фактически дают изображение лишь атомов W и Nb, размытых аппаратными функциями микроскопа. Их координаты в проекции определены с точностью $\sim 0,1 \text{ \AA}$. Электронный микроскоп JEM 200 CX, ускоряющее напряжение 200 кВ ⁹⁴

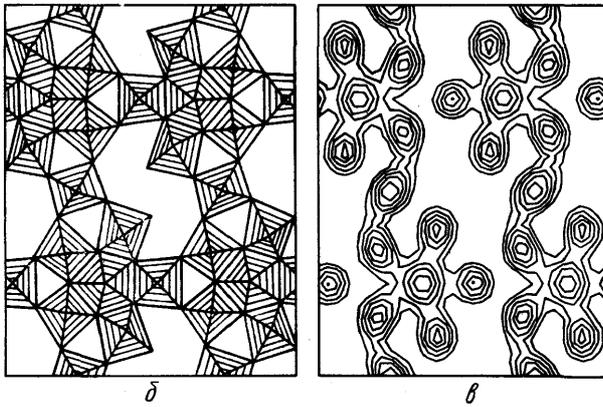
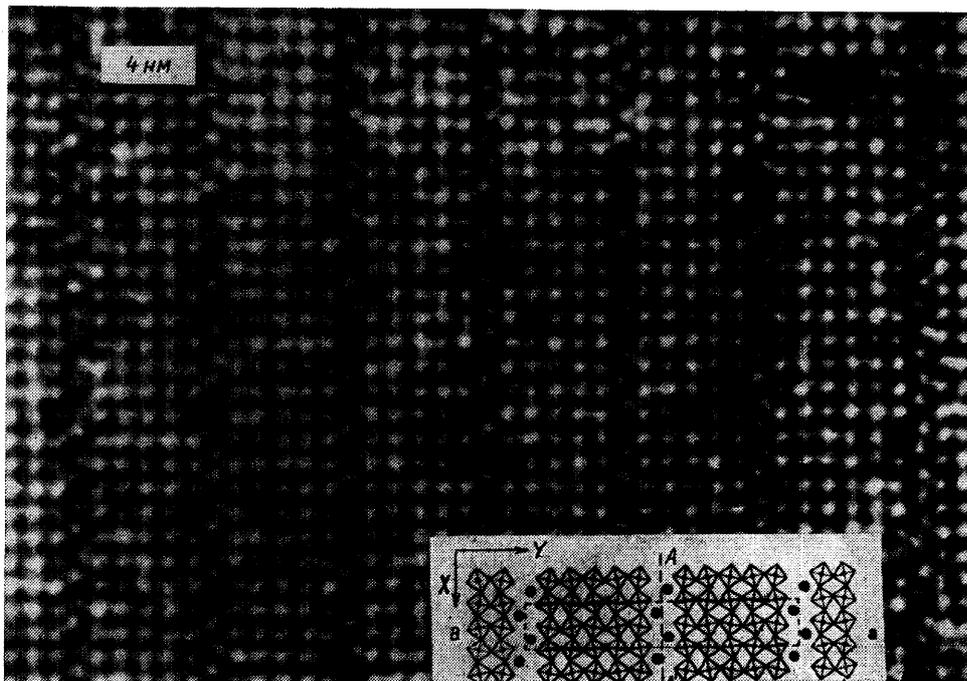


Рис. 31. Изображение кристаллической структуры UW_5O_{17} ⁹⁵. Стрелкой указана прослойка, имеющая состав UW_6O_{20} . На вставке — схема упаковки октаэдров



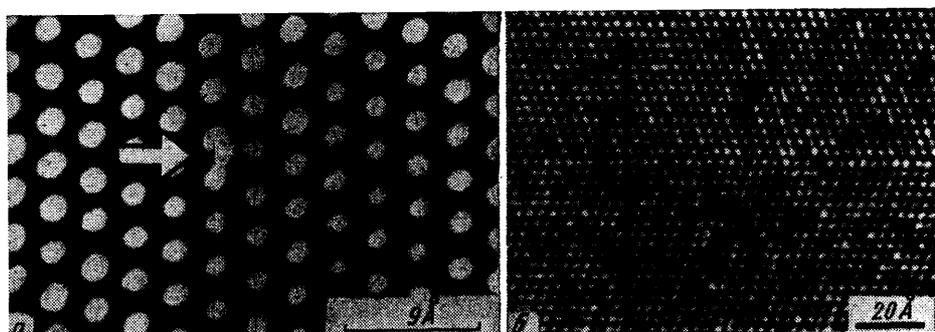


Рис. 32. Решетка кремния с дефектами.
a — Участок с внедренным инородным атомом; разрешение 3 \AA , каждое светлое пятно представляет собой слившееся изображение пары атомов Si (Н. Д. Захаров; ср. рис. 28). *б* — Двойник структуры Si (А. Л. Васильев)

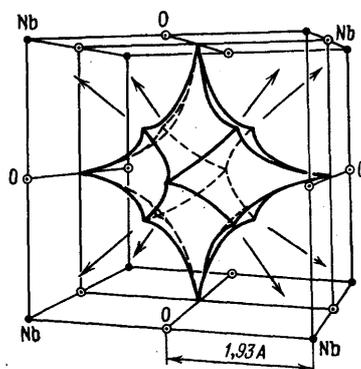


Рис. 33. Конфигурация места внедрения иона в решетку Nb_2O_5

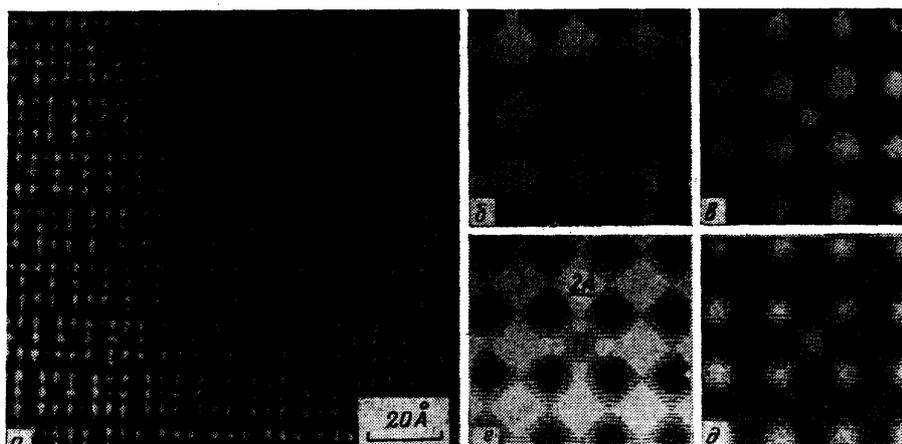


Рис. 34. Структура пентоксида ниобия.
a — Эм проекция структуры (дефокусировка 300 \AA). *б, в* — Увеличенное изображение внедренного иона при разных дефокусировках (-400 и 300 \AA). *г, д* — Расчетная имитация изображений. 500-кВ электронный микроскоп, Киото

4.3. Дефекты идеальной структуры

Эм метод является уникальным для прямого выявления точечных и линейных дефектов кристаллической структуры, ошибок наложения и других нарушений. Точечные дефекты типа вакансий, внедрений или замещений

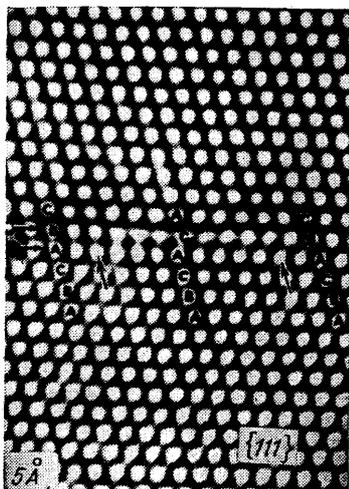


Рис. 35. Ошибка наложения слоев в плотной кубической упаковке атомов золота⁴¹

инородными атомами вследствие слабого их контраста на фоне относительно «толстого» слоя структуры, в каждое пятно которой проектируется столбик в десятки атомов, наблюдать трудно, но иногда возможно. Рис. 32, *a* — внедрение постороннего атома в решетку кремния, рис. 32, *б* — двойник.

Наблюдение внедренных ионов было проведено на примере исследования структуры Nb_2O_5 ⁹⁷. Внедренные ионы находятся в окружении из 12 атомов O и 8 атомов Nb (рис. 33). Рис. 34 — соответствующие микрофотографии. Хорошо наблюдаются при атомном разрешении линейные плоские дефекты ошибки наложения в структуре золота (рис. 35). Рис. 36, *a* — наблюдение дислокаций, рис. 36, *б* — расположение атомов.

Современная эм техника позволяет с помощью телевизионной системы и видеозаписи регистрировать поведение дефектов в динамике. Так, на Кембриджском электронном микроскопе (500 кВ, разрешение $\sim 2 \text{ \AA}$) были исследованы образцы CdTe при отжиге⁹⁸. На

снимках рис. 37 пары атомов CdTe (их колонки вдоль оси проекции), находящиеся на расстоянии $1,6 \text{ \AA}$, не разрешаются, однако отчетливо регистрировалось флуктуирующее изображение края кристалла, скольжение и переползание дислокаций.

4.4. Комбинированные нерегулярно-периодические структуры. Зарождение кристаллов

На основе дифракционных и иных данных кристаллографы давно знали, что многие структуры сложного химического состава — синтетические и природные окислы, минералы — построены так, что они не имеют идеальной трехмерной периодичности. Электронная микроскопия открыла, что могут существовать «блоки» строгой пространственной и химической композиции, но не одинаковые, и прочно соединяющиеся между собой или одинаковые, но соединяющиеся между собой по-разному. Если разные блоки чередуются в пространстве регулярно, это ведет фактически к возникновению сверхструктуры с большими периодами, если нерегулярно — то структура не имеет строгой периодичности. Сочетание между собой одинаковых или различных (двух, трех, четырех сортов) блоков дает структуру с макроскопически нестехиометрической формулой, но фактически это — «соединение соединений» в едином кристалле. ЭМВР такого рода кристаллов — их можно назвать комбинированными — буквально открыла новый мир таких структур и заставила по-новому подойти к вопросам образования, устойчивости и переходов в кристаллических фазах. Интересным примером наблюдения такого рода фаз явилось начатое Андерсоном с сотрудниками⁹⁹ и продолженное далее другими авторами эм изучение твердотельных реакций в окислах, ферритах и других соединениях¹⁰⁰. Так, при изучении процессов окисления и восстановления окислов тяжелых металлов с переменной валент-

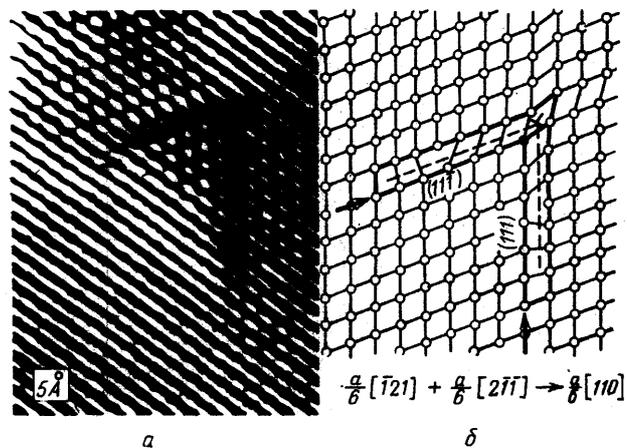


Рис. 36. Кристалл золота, содержащий две частичные дислокации в различных плоскостях скольжения (а) и соответствующая схема расположения атомов (б)

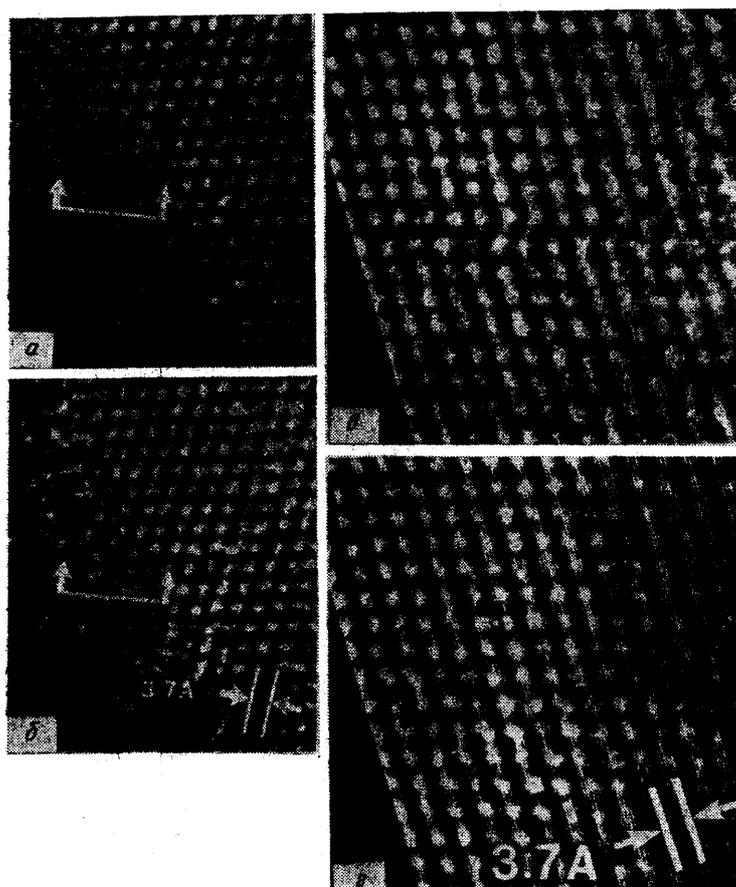


Рис. 37. Изменения в атомной структуре CdTe в процессе съемки⁹⁸.
 Кембриджский электронный микроскоп; 500 кВ, разрешение 2 Å; наблюдения производились в реальной шкале времени на телевизионной видеосистеме; белые пятна — пары атомов CdTe (ср. рис. 32).
 а, б — Изменения в расположении атомов на ребре кристалла, время между снимками 0,46 с. в, з — Движение частичной дислокации

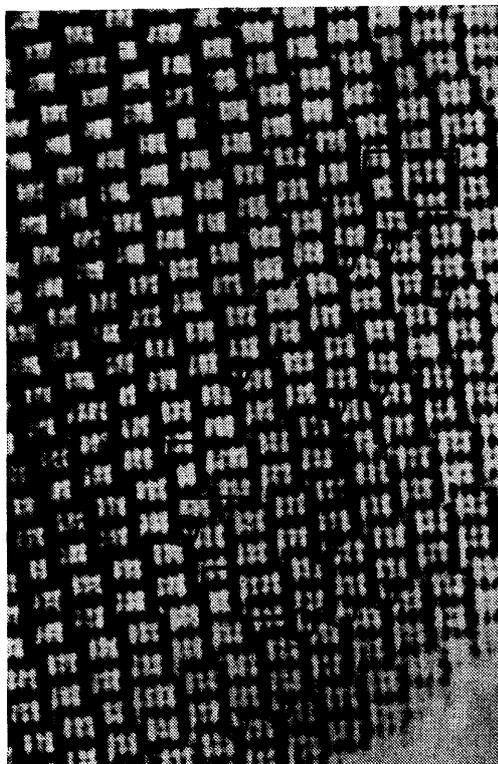


Рис. 38. Окисленная структура $Nb_{25}O_{62}$, состоящая главным образом из столбиков 3×4 октаэдра (2×3 светлых канала), но имеются также 3×3 , 3×5 столбики и неправильные соединения разных столбиков⁹⁹

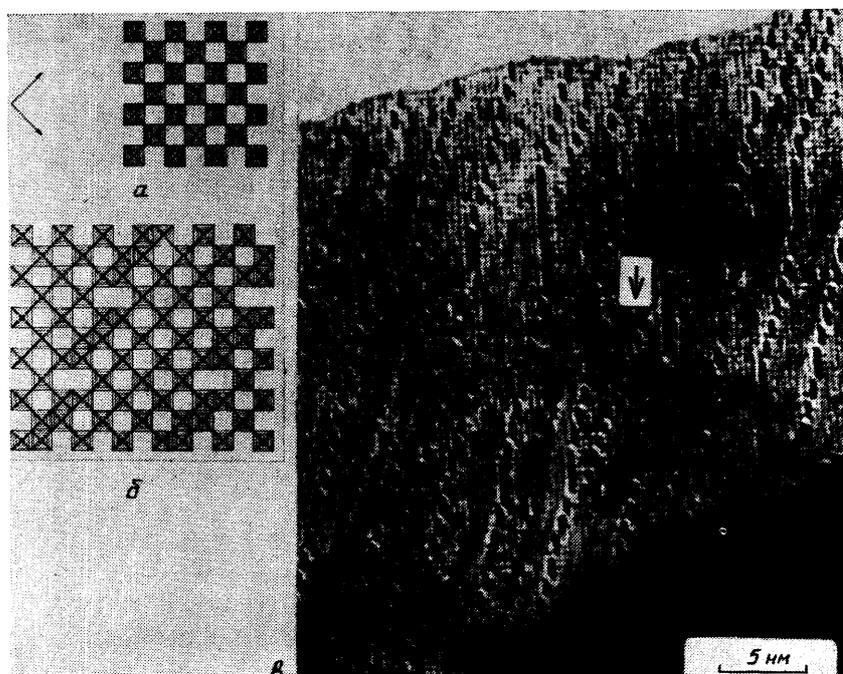
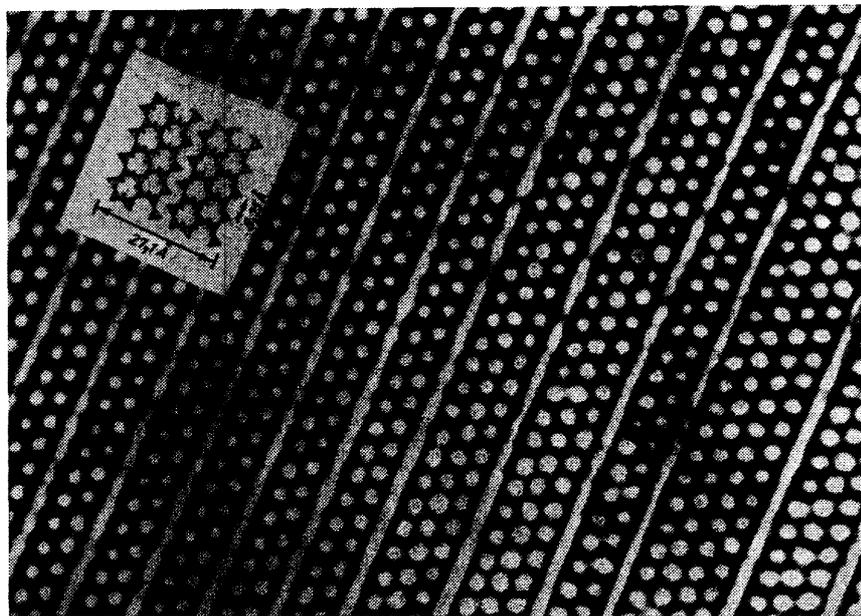
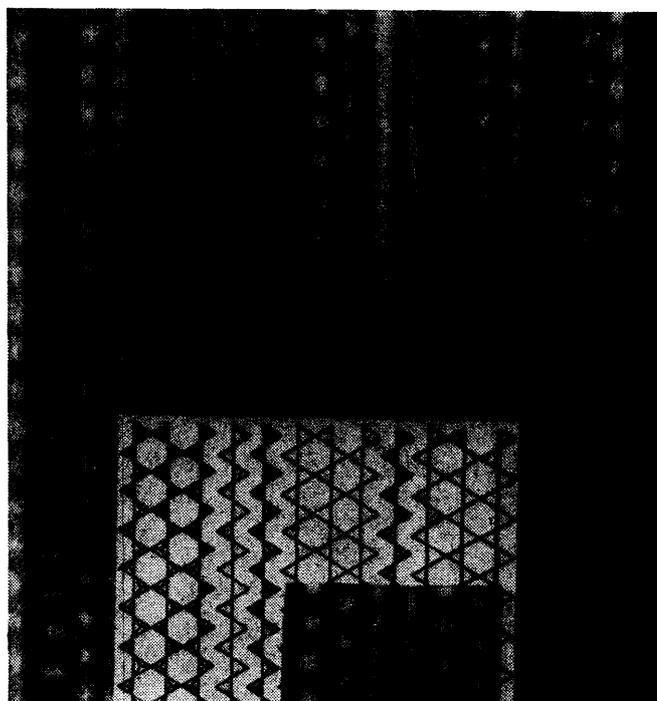


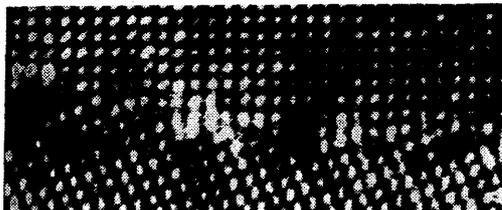
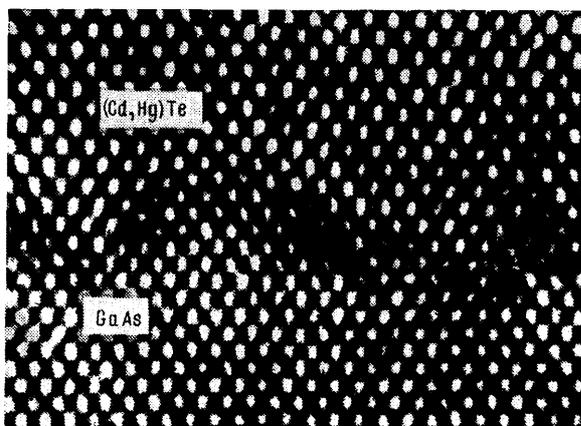
Рис. 39. «Кристаллографический сдвиг».
a — Идеальная структура типа WO_3 . *б* — Сдвиг вдоль $\{103\}$. *в* — Структура состава $Ti_{0,03}WO_3$, содержащая главным образом плоскости сдвига типа $\{103\}$ — темные линии¹⁰⁰

Рис. 40. Na-Co-силикат¹⁰¹.

На вставке — схема структуры; треугольники — проекция тетраэдров SiO_4 , кружки — атомы металла, находящиеся в октаэдрическом окружении из атомов кислорода. Светлые промежутки на снимке и схеме — «окна» в структуре. Видны тройные (с двумя рядами окон), четверные (с тремя) и пятерные (с четырьмя) цепочки октаэдров

Рис. 41. Na-Co-силикат¹⁰².

На вставках показаны схема структуры и рассчитанное изображение пироксеновой цепочки

Рис. 42. Граница зерен в NiO¹⁰³Рис. 43. Расположение атомов в промежуточном слое между (Cd, Hg) Te и GaAs¹⁰⁴.
Несовпадение решеток (15%) компенсируется серией дислокацийРис. 44. «Ковер» из доменов в сплаве Au₅Mn₂ после отжига¹⁰⁵.
Границы доменов часто представляют собой двойники соприкасающихся кубических упаковок

ностью был открыт и изучен атомный механизм происходящих при этом перестроек кристаллической структуры. Уже упоминавшиеся окислы ниобия

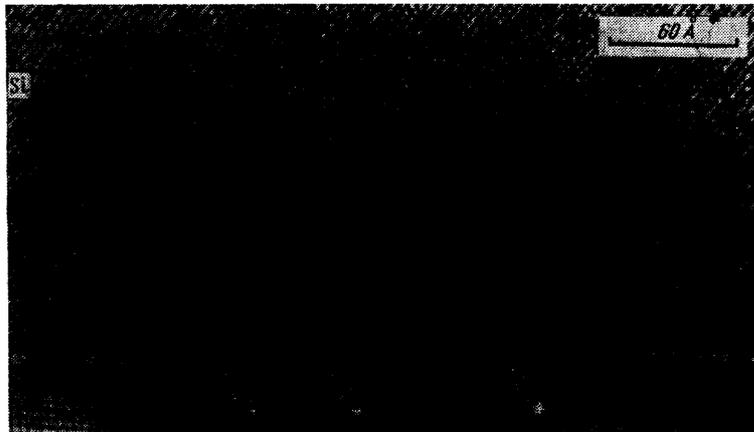


Рис. 45. Эм изображение границы раздела эпитаксиальная пленка $\text{Si} - \text{Al}_2\text{O}_3$ — подложки

Область Si находится в стандартном эпитаксиальном соотношении с подложкой

на основе исходной структуры Nb_2O_5 образуют целый ряд структур с валовыми формулами $\text{NbO}_{2.417}$, $\text{NbO}_{2.454}$, $\text{NbO}_{2.480}$... и т. д., которые, как это можно точно установить из эм фотографий, в действительности соответствуют структурам $\text{Nb}_{12}\text{O}_{22}$, $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$, $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$... Дело в том, что эти структуры в своей основе построены из столбиков октаэдров, сцепленных вершинами и образующих в сечении $n \times m$ октаэдров, например 3×3 , 4×3 , 5×3 . Эти столбики, сцепляющиеся между собой ребрами, представлены на эм снимках соответственно каналами 2×2 , 3×2 , 4×2 и т. п. сочетаниями светлых пятен (рис. 38).

Перестройка структур при восстановлении или окислении происходит путем постепенной реконструкции описанных блоков одних в другие и изменениями сцепления их ребрами октаэдров, когерентным внутренним взаимопрорастанием исходной кристаллической матрицы, при котором, происходит локальная сдвижка атомов (см. рис. 38).

Аналогичные явления фиксируются в сложных структурах Me_xWO_3 , $\text{Me} = \text{K}$, Rb , Cs , Te , Sn , Ba , Pb и др.

Интересен случай, когда трехмерные блоки (столбики) одинаковые, но не одинаково, причем регулярно, соединены. Классическим примером являются окислы переходных металлов $\text{Me}_n\text{O}_{3n-m}$ (вольфрам, молибден и др.). В идеальной структуре с колонками октаэдров MO_6 при контакте их не вершинами, а ребрами (рис. 39, а) возникает так называемый «кристаллографический сдвиг». Такой сдвиг вдоль $\{102\}$ дает структуру типа $\text{Me}_n\text{O}_{3n-1}$, вдоль $\{103\}$ — $\text{Me}_n\text{O}_{3n-2}$ и т. п. (рис. 39, б).

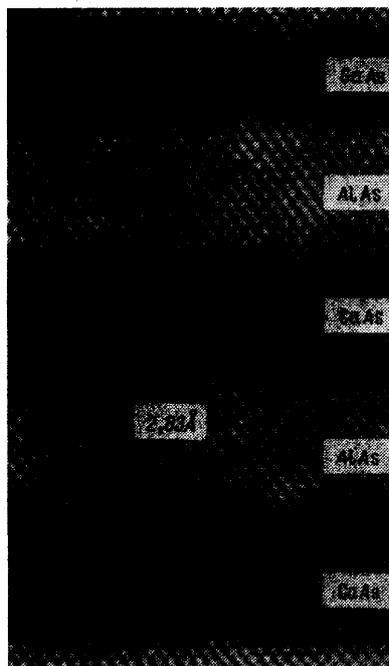


Рис. 46. Эм изображение многослойной сверхрешетки гетерослоев GaAs/AlAs вдоль $[110]$.

Вследствие близости параметров решетки слой разного состава конгруэнтно переходят друг в друга

В структуре минералов электронномикроскопически открыто чередование двумерных *слоев* различной композиции (рис. 40, 41).

С помощью ЭМВР получено много интересных данных о конкретном расположении атомов при соединении доменов или зерен, а также при эпитаксии, геометрия которых ранее была только предположительной. На рис. 42

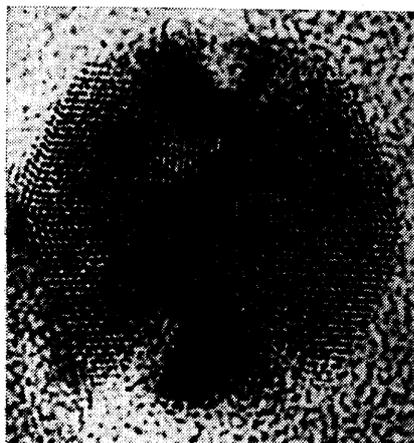


Рис. 47. Субмикроскопический икозаэдрический сросток микрокристаллов серебра¹⁰⁸

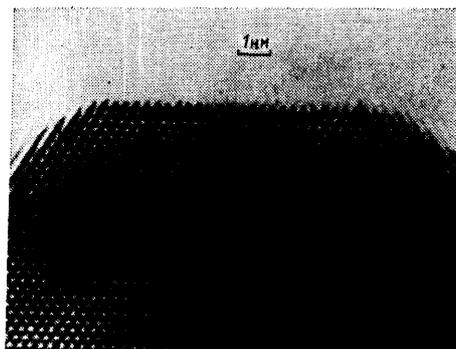


Рис. 48. Классическая атомно-гладкая структура грани (100) кристалла ZrO_2 . Атомы Zr находятся на расстоянии 0,36 нм¹¹⁰

показана граница зерен в NiO ¹⁰³. На рис. 43 показана структура промежуточного слоя вдоль (100) между решетками (Cd, Hg) Te и GaAs¹⁰⁴. На рис. 44 показана структура сплава Au_5Mn_2 после отжига, содержащая большое количество кубических двойниковых границ¹⁰⁵.

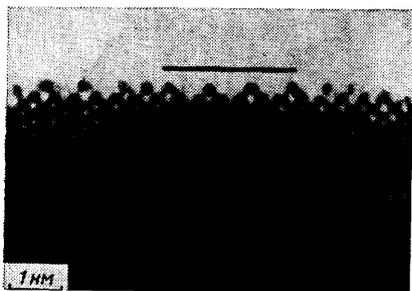


Рис. 49. Участок грани (110) золота с поверхностной сверхструктурой 2×1 ¹⁰⁸

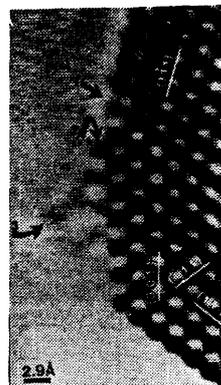


Рис. 50. Изображение профиля (001) кристалла Au вдоль направления [110].

Стрелки: 1 — плоскость двойника (111), 2 — колонка из семи (вдоль направления проектирования) атомов Au, 3 — «облако» атомов Au. Время регистрации 0,31 с (растр изображения — сканирование на мониторе)

ЭМВР позволяет непосредственно наблюдать на атомном уровне разрешения процессы эпитаксии, что в настоящее время особенно важно при изучении процессов образования полупроводниковых гетероструктур, используемых в микроэлектронике. Рис. 45 — эпитаксиальное наращивание Si на сапфире Al_2O_3 , рис. 46 — многослойная гетероструктура GaAs/AlAs¹⁰⁷.

Большой интерес представляет изучение зарождения кристаллов и, в частности, микрокристаллических сростков^{108,109} (рис. 47). Получены новые данные о строении кристаллических поверхностей. Оказывается, что классические представления кристаллографии о равномерном заполнении атомами рациональных граней, как это показано на рис. 48, реализуются не всегда (рис. 49).

В недавно появившейся работе¹¹¹ удалось установить, что при росте кристаллов золота происходит не только интенсивная миграция — «перепрыгивание» атомов на поверхности (ср. рис. 37), но также наблюдалось, что кристалл окружен «облаком» из атомов, постоянно обменивающихся с атомами поверхности кристалла (рис. 50). «Облака» атомов золота простираются на расстояние до 8—9 Å от поверхности и постоянно меняют свою форму в плотность. Это наблюдалось при регистрации эм картин атомного разрешения на телевизионном видеорекордере в реальном масштабе времени.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели теоретические аспекты электронной микроскопии высокого разрешения и экспериментальные данные о структуре вещества, главным образом кристаллов, на атомном уровне, полученные с помощью ЭМВР.

Теоретические оценки разрешения, контраста, характера рассеяния электронов в основном хорошо согласуются с экспериментом, но в теории остаются еще отдельные неясные вопросы. Точность ЭМ в отношении геометрии расположения атомов, интенсивности пиков, представляющих атомы, относительно невысока.

В чем же заключается привлекательность этого метода? Ведь о существовании атомов, их размерах, их расположении в молекулах и кристаллах имеется громадное количество точных экспериментальных данных, полученных другими методами. Однако все эти данные являются результатом достаточно сложных и часто непрямых измерений, исходя из которых можно построить структуру интересующего нас объекта. Однако человеческий разум выше всего ценит непосредственное восприятие истины о предмете изучения, и в этом смысле электронная микроскопия наиболее близко «приводит» атомную структуру вещества к исследователю, она прямо дает интересующую нас картину. Важно и то, что это можно сделать быстро. Конечно, и здесь необходим внимательный анализ и уточняющая обработка результатов эксперимента. Большие возможности открывает обработка и расчет изображений *on line* с компьютером.

Если в отношении получения данных о структуре «идеальных», трехмерно-периодических кристаллов и отдельных молекул ЭМ значительно уступает дифракционным методам, то она ничем не заменима в изучении реальной структуры кристаллов с разнообразными вариациями и нарушениями идеального строения. Особенно ценна возможность наблюдения динамики атомной структуры — миграций атомов и дефектов в реальном масштабе времени с применением телевизионных мониторов.

Ограничениями электронной микроскопии являются особые требования к образцам и их подготовке, трудности изучения веществ, состоящих из легких атомов. Электронный микроскоп — очень сложный прибор, но, конечно, будет происходить дальнейшее совершенствование его конструкции, особенно с целью получения еще большего разрешения. Безусловно, электронная микроскопия будет развиваться и далее и принесет много ценных данных для физики и химии твердого тела, кристаллографии, минералогии, биологии, в изучении материалов новой техники, в изучении и контроле различных устройств микро-, а в дальнейшем — и молекулярной электроники.

С 31 августа по 7 сентября 1986 г. в Киото проходил XI Международный конгресс по электронной микроскопии¹¹². На нем было представлено

очень много работ по изучению «наномира», т. е. работ по электронной микроскопии атомного разрешения. Интенсивное развитие получили работы по исследованию разнообразных полупроводниковых структур, включая сверхструктуры и гетероструктуры, по изучению поверхности кристаллов при росте и эпитаксии, поверхностных суперструктур. Для таких исследований разработаны специальные просвечивающие электронные микроскопы повышенного напряжения (например, JEM-2000 FXV) и вакуумом до 10^{-9} торр. Большое впечатление произвели электронно-микроскопические фильмы, снятые с помощью усилителей яркости. В этом «атомном кино» в реальном масштабе времени зафиксированы процессы миграции атомов и перестройки атомной структуры поверхности, трансформации атомного строения кластеров золота на поверхности углеродной пленки и др. Демонстрировались электронно-микроскопические снимки структуры «квазикристаллов»¹³, упаковка атомов в которых характеризуется пятерной икосаэдрической симметрией. Созданы сканирующие электронные микроскопы с гарантированным разрешением лучше 15 Å.

Знаменательным событием 1986 г. явилось присуждение изобретателю электронного микроскопа Эрнсту Руске^{1,2} Нобелевской премии по физике, подчеркнувшее громадное значение этого метода в современной физике и технике.

Институт кристаллографии
им. А. И. Шубникова АН СССР

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Knoll M., Ruska E. // Ann. d. Phys. 1932. Bd 12. S. 607, 641.
2. Ruska E. The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy. — Stuttgart: S. Hirzel Verlag, 1980.
3. Menter J. W. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1956. V. 236. P. 119.
4. Hashimoto H., Kumao A., Hino K., Yotsumoto H., Ono A. // Japan J. Appl. Phys. 1971. V. 10. P. 1115.
5. Cowley J. M., Iijima S. // The Electron Microscopy in Mineralogy. — Berlin: Heidelberg: New York: Springer-Verlag, 1976.
6. Scherzer O. // J. Appl. Phys. 1949. V. 20. P. 20.
7. Eisenhander C. B., Siegel B. M. // Ibidem. 1966. V. 37. P. 1613.
8. Норре W. // Chem. Scripta. 1978—1979. V. 14. P. 227.
9. Cowley J. M. // Ann. Rev. Mat. Sci. 1976. V. 6. P. 53.
10. Cowley J. M. // Ultramicroscopy. 1982. V. 8. P. 1.
11. Cowley J. M. Diffraction Physics. — Amsterdam: North-Holland, 1975.
12. Hanssen K.-J. // Zs. angew. Phys. 1969. Bd 27. S. 125.
13. Вязигин А. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1972. Т. 34. С. 1917.
14. Thon F. // VIII Intern. Congress of Electron Microscopy. — Canberra, 1974. — V. 1. P. 238.
15. Kirkland E. J., Siegel B. M., Uyeda N., Fujiyoshi Y. // Ultramicroscopy. 1980. V. 5. P. 479.
16. Kirkland E. J., Siegel B. M., Uyeda N., Fujiyoshi Y. // Ultramicroscopy. 1985. V. 17. P. 87.
17. Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. — М.: Изд-во АН СССР, 1956.
18. Прэтт У. Цифровая обработка изображений. — М. Мир, 1982.
19. Дуда Р., Харт П. Распознавание образцов и анализ спек. — М.: Мир, 1976.
20. Computer Processing of Electron Microscope Images/Ed. P. W. Haukes. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1980.
21. Thomas G., Goringe M. J. Transmission Electron Microscopy of Materials. — New York: J. Wiley and Sons, 1979; перевод: Томас Г., Гориндж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. — М.: Наука, 1983.
22. Spence J. C. H. Experimental High-Resolution Electron Microscopy. — Oxford: Clarendon Press, 1981.
23. Грицаенко Г. С., Звягин Б. Б., Боярская Р. В. и др. Методы электронной микроскопии минералов. — М.: Наука, 1969.
24. Advances in Optical and Electron Microscopy. V. 7. — London: Academic Press, 1978.
25. Стоянова И. Г., Анаскин И. Ф. Физические основы методов просвечивающей электронной микроскопии. — М.: Наука, 1972.
26. Дриц В. А. Структурное исследование минералов методами микродифракции и электронной микроскопии высокого разрешения. — М.: Наука, 1972.

27. Hirsch P. B., Howie A., Nicholson R. B., Pashley D. W., Whelan M. J. — *Electron Microscopy of the Thin Crystals*. — London: Butterworths, 1965; перевод: Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. — М.: Мир, 1968.
28. *Electron Microscopy in Mineralogy*/Ed. H.-R. Wenk. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1976; перевод: Электронная микроскопия в минералогии. — М.: Мир, 1979.
29. Born M.//*Zs. Phys.* 1926. Bd 37. S. 863; Bd 38. S. 803.
30. Bethe H. A.//*Ann. d. Phys.* 1928. Bd 87. S. 55.
31. Blackman M.//*Proc. Roy. Soc. Ser. A.* 1939. V. 173. P. 68.
32. Пинскер З. Г. Дифракция электронов. — М.—Л.: Из-во АН СССР, 1949.
33. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. — 2-е изд. — М.: Наука, 1973.
34. Horinchi S.//*Chem. Scripta.* 1978—1979. V. 14. P. 75.
35. Cowley J. M., Moodie A. F.//*Proc. Roy. Soc. Ser. A.* 1960. V. 76. P. 3378.
36. Grinton G. R., Cowley J. M.//*Optik.* 1971. Bd 34. S. 221.
37. Berry M. V., Mount K. E.//*Rep. Prog. Phys.* 1972. V. 35. P. 315.
38. Doyle P. A.//*Acta Crystallogr. Ser. A.* 1969. V. 26. P. 569.
39. Вязигин А. А., Воробьев Ю. В.//*Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1963. Т. 27. С. 1122.
40. Hashimoto H., Endoh E., Takai Y., Tomioka H., Yokota Y.//*Chem. Scripta.* 1978—1979. V. 14. P. 23.
41. Норре W.//*Phil. Trans. Roy. Soc. Ser. B.* 1971. V. 261. P. 71.
42. Hashimoto H., Yokota Y., Takai Y., Endoh H., Kumaо A.//*Chem. Scripta.* 1978—1979. V. 14. P. 125.
43. Данишевский А. А., Чуховский Ф. Н.//*Кристаллография.* 1982. Т. 27. С. 668.
44. Hanszen K. J.//*Microscopie électronique. Grenoble, 1970./Ed. P. Favard. Paris: Société Française de Microscopie Electronique, 1970.—V. 1. P. 45.*
45. Allpress J. G., Hewat E. A., Moodie A. F., Sanders J. V.//*Acta Crystallogr. Ser. A.* 1972. V. 28. P. 528.
46. Jowffrey B., Dorigнас D., Tanaka M.//*Chem. Scripta.* 1978—1979. V. 14. P. 63.
47. Cowley J. M.//*Acta Crystallogr. Ser. A.* 1973. V. 29. P. 529.
48. Захаров Н. Д., Рожанский В. Н., Парвова Е. В.//*ФТТ.* 1980. Т. 22. С. 3208.
49. Crewe A. V.//*J. Electron Microsc.* 1979. V. 28. P. S-9.
50. Crewe A. V.//*Chem. Scripta.* 1978—1979. V. 14. P. 17.
51. Crewe A. V., Langmore J. P., Isaacson M. S.//*Physical Aspects of Electron Microscopy and Microbeam Analysis.* — New York; London: Wiley, 1975. — P. 47.
52. Cowley J. M., Osman M. A., Humble P.//*Ultramicroscopy.* 1984. V. 15. P. 311.
53. Carpenter R. W., Spence J. C. H.//*J. Microscopy.* 1984. V. 136. P. 165.
54. Вайнштейн Б. К.//*Тр. ИК АН СССР.* 1955. Вып. 11, С. 78.
55. Вайнштейн Б. К., Дворянкин В. Ф.//*Кристаллография.* 1956. Т. 1. С. 626.
56. Glauber R., Schomaker V.//*Phys. Rev.* 1953. V. 89. P. 667.
57. Vainshtein B. K.//*Veröffentlichungen zur 10. Tagung «Elektronenmikroskopie».* — Leipzig, 1981. — Bd 1. S. 11.
58. Пинскер З. Г. Рентгеновская кристаллооптика. — М.: Наука, 1982.
59. Heidenreich R. D. *Fundamentals of Transmission Electron Microscopy.* — New York: Interscience Publ. 1964; перевод: Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии. — М.: Мир, 1966.
60. Fujiwara K.//*J. Phys. Soc. Japan.* 1959. V. 14. P. 1513.
61. Fujimoto F., Howie A.//*Phil. Mag.* 1966. V. 13. P. 1131.
62. Goodman P., Moodie A. F.//*Acta Crystallogr. Ser. A.* 1974. V. 30. P. 280.
63. Niehrs H.//*Zs. Naturforsch.* 1959. Bd 149. S. 504.
64. Sturkey L.//*Proc. Phys. Soc.* 1962. V. 80. P. 321.
65. Chadderton L. T.//*Channeling: Theory, Observation and Application/Ed. D. V. Morgan.* — London: Wiley, 1973.
66. Hashimoto H., Howie A., Whelan M. J.//*Proc. Roy. Soc. Ser. A.* 1962. V. 269. P. 80.
67. Kato N.//*J. Phys. Soc. Japan.* 1952. V. 7. P. 397.
68. Kambe K.//*Ultramicroscopy.* 1982. V. 10. P. 223.
69. Hashimoto H., Mannami M., Naiki T.//*Phil. Trans. Roy. Soc.* 1961. V. 253. P. 459, 490.
70. Darwin C. G.//*Phil. Mag.* 1914. V. 27. P. 315, 675.
71. Cowley J. M., Moodie A. F.//*Acta Crystallogr.* 1957. V. 10. P. 609.
72. Erickson H. P., Klug A.//*Phil. Trans. Roy. Soc. Ser. B.* 1971. V. 261. P. 105.
73. Косых В. П., Пусковских А. И., Киричук В. С., Кюне Т., Орлова Е. В., Цупрун В. П., Киселев Н. А.//*Кристаллография.* 1983. Т. 28. С. 1082.

74. Вайнштейн Б. К.//УФН. 1973. Т. 109. С. 455.
75. Киселев Н. А.//Современная электронная микроскопия в исследовании вещества.—М.: Наука, 1982.—С. 167.
76. Sherman M. B., Orlova E. V., Terzyan S. S., Kleine R., Kiselev N. A.//Ultramicroscopy. 1981. V. 7. P. 131.
77. Crowther R. A., Amos L. A.//J. Mol. Biol. 1971. V. 60. P. 123.
78. Frank J.//²⁰—P. 187.
79. Skeinkilberg M., Schramm H. J.//Zs. physiol. Chem. 1980. Bd 361. S. 1363.
80. Van Hill M.//Ultramicroscopy. 1984. V. 13. P. 165.
81. Uyeda N., Kobayashi T., Ishizuka K., Fujiyoshi Y. //Chem. Scripta. 1978—1979. V. 14. P. 17.
82. Klug A., de Rosier D. J.//Nature. 1966. V. 212. P. 29.
83. Fejes P. L., Iijima S., Cowley J. M.//Acta Crystallogr. Ser. A. 1973. V. 29. P. 710.
84. Vasiliev A. L., Uvarov O. V., Gribeluk M. A., Kiselev N. A. et al.//Proc. of 11th Intern. Congress of Electron Microscopy.—Kyoto, Japan, 31.08—7.09 1986.—P. 1391.
85. Beer M., Wiggins J. W., Tunkel D., Stoecher C. K.//Chem. Scripta. 1978—1979. V. 14. P. 263.
86. Kirkland E. J.//Ultramicroscopy. 1984. V. 15. P. 151.
87. Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография. Т. 1.—М.: Наука, 1979.
88. Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хенниг К. Структурная нейтронография. Т. 1.—М.: Атомиздат, 1979.
89. Прямые методы в рентгеновской кристаллографии: Теория и практическое применение /Ред. Лэдда М., Пальмер Р. Ред. пер. Б. К. Вайнштейн.— М.: Мир, 1983.
90. Unwin P. N. T., Henderson R.//J. Mol. Biol. 1975. V. 94. P. 425.
91. Ottensmeyer F. R., Bazett-Jones D. P., Henkelman R. M., Korn A. P., Whiting R. F.//Chem. Scripta. 1978—1979. V. 14. P. 257.
92. Izut K., Furuno S., Nishida T., Otsu H.//Ibidem. P. 99.
93. Hashimoto H.//Ultramicroscopy. 1985. V. 18. P. 19.
94. Hovmöller S., Sjögren A., Farrants G., Sundberg M., Marinder. B. O.//Nature. 1984. V. 311. P. 238.
95. Zakharov N. D., Gribeluk M. A., Vainshtein B. K., Rozanova O. N., Uchida K., Horinchi S.//Acta Crystallogr. Ser. B. 1983. V. 39. P. 575.
96. Ковба Л. М., Розанова О. Н., Трунов В. К.//Радиохимия, 1977. Т. 19. с. 260.
97. Uyeda N., Fujiyoshi Y., Ishizuka K.//Ultramicroscopy. 1984. V. 15. P. 139.
98. Sinclair R., Ponce F. A., Yamashita T., Smith D. J., Camps R. A., Freeman L. A., Erasmus S. J., Nixon W. C., Smith K. C. A., Catto C. J. D.//Nature. 1982. V. 298. P. 127.
99. Anderson J. S.//Chem. Scripta. 1978—1979. V. 14. P. 129.
100. Tilley R. J. D.//Ibidem. P. 147.
101. Дриц В. А., Захаров Н. Д., Хаджи И. П.//Изв. АН СССР. Сер. геол. 1979. № 11. С. 82.
102. Захаров Н. Д., Хаджи И. П., Рожанский В. Н.//ДАН СССР. 1979. Т. 249. С. 359.
103. Merkle K. L., Reddy J. F., Wiley C. L.//Ultramicroscopy. 1985. V. 18. P. 281.
104. Hutchison J. L.//Ibidem. P. 349.
105. Amelinckx S.//Chem. Scripta. 1978—1979. V. 14. P. 197.
106. Васильев А. Л., Головин А. Л., Манафов К. М., Имамов Р. М., Киселев Н. А.//Поверхность. 1987. С. 123.
107. Vieqers M. P. A., De Yong A. F., Leys M. R.//Spectrochem. Acta. Ser. B. 1985. V. 40. P. 835.
108. Smith D. Y., Marks L. D.//Ultramicroscopy. 1985. V. 16. P. 101.
109. Marks L. D.//Ibidem. V. 18. P. 445.
110. Warble C. E.//Ibidem. 1984. V. 15. P. 301.
111. Bovin J. O., Wallenberg R., Smith D. J.//Nature. 1985. V. 317. P. 47.
112. Electron Microscopy 1986: Proc. of the 11th Intern. Congress on Electron Microscopy. Kyoto, August 31—September 7, 1986. V. 1, 2: Suppl. to J. Electron Microscopy. 1986. V. 35.
113. Shechtman D.S., Blech L., Gratias D., Cahn J.W.//Phys. Rev. Lett. 1984. V.53. P. 1951.