

УДК 548.0;539.27

К 70-летию Института кристаллографии РАН

ЭЛЕКТРОННАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ – ИНФОРМАТИВНЫЙ МЕТОД В ИЗУЧЕНИИ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ

© 2013 г. А. С. Авилов, С. П. Губин*, М. А. Запорожец

*Институт кристаллографии РАН, Москва**E-mail: avilovanatoly@mail.ru*** Институт общей неорганической химии РАН, Москва*

Поступила в редакцию 28.05.2013 г.

подавляющую часть современных нанотехнологий составляют технологии, связанные с наночастицами благодаря большому набору необычных свойств, что делает их незаменимыми в различных областях науки и техники. Поскольку физические свойства наночастиц зависят от их состава, структуры и формы, чрезвычайно важным становится вопрос о контроле этих параметров как после, так и в процессе формирования наночастиц. Наиболее информативными и адекватными методами изучения и контроля параметров наночастиц являются методы электронной кристаллографии. В данном обзоре кратко изложены основные современные методы, использующие электронную дифракцию и технику электронно-микроскопических изображений вместе с примерами их применений для наночастиц в решении ряда актуальных структурных задач в области наноматериалов.

DOI: 10.7868/S0023476113060052

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Методы электронной дифракции

1.1. Дифракция в параллельном пучке

1.2. Нанодифракция

1.3. Дифракция электронов в сходящемся пучке

1.4. Прецессия электронного пучка вдоль поверхности “полого конуса”

1.5. Дифракция обратнорассеянных электронов

1.6. Электронная томография

1.7. Электронная голография

1.8. Изображение из электронной дифракции

1.9. Времяразрешающая электронная кристаллография наночастиц

2. Методы исследования структуры наночастиц, использующие электронно-микроскопическое изображение

2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

2.2. Растровая электронная микроскопия

2.3. Угловая и высокоугловая сканирующая просвечивающая электронная микроскопия

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Последнее десятилетие отмечено бурным развитием науки о наноматериалах и нанотехнологий. Это связано с огромным набором уникальных оптических, электрических, магнитных, физико-химических и химических свойств [1–7] нанобъектов, причем этот набор еще далеко не

исчерпан. Наибольшую часть современных наноматериалов составляют наночастицы (НЧ) различных составов.

Необычные свойства НЧ обусловлены двумя очень важными обстоятельствами: проявлением квантово-размерных эффектов и увеличением роли поверхностных атомов с уменьшением размеров НЧ, приводящим к увеличению доли поверхностной энергии в общей внутренней энергии при формировании структуры НЧ.

При уменьшении размеров до наноуровня (единицы–десятки нанометров) электронные, оптические, магнитные и другие свойства наноматериалов могут существенно отличаться от свойств соответствующих объемных фаз. На наноуровне проявляются и новые физические эффекты, например туннелирование электронов, размерное квантование энергетических уровней и др.

Наночастицы проявляют себя как магнитные наноматериалы, ферроэлектрики, нанокompозиты (полупроводники, эмиттеры и пр.), катализаторы, сенсоры магнитного поля и ИФ-излучатели, хемосенсоры, служат в качестве покрытий, используются для оптоволоконной оптики и др. Поэтому области применения НЧ очень широки [8–14].

Свойства НЧ зависят не только от размеров, состава и внутренней структуры, но и от их формы. Согласно классификации по форме, предложенной в [15], НЧ можно разделить на “нуль”-мерные (сферы, сфероиды, пустотелые сферы-оболочки, нанокристаллиты разной формы –треугольники, тетраэдры и пр. пустотелые наноко-

робочки), одномерные (наностолбики, нанопалочки, нанопровода и нановолокна, пустотелые нанотрубки) и двумерные (нанодиски, нанобублики). Эта классификация практически справедлива до сих пор. Наночастицы бывают изолированные, покрытые одной, двумя и более оболочками (*core-shell*), могут находиться на поверхности (плоской, искривленной, нанотрубки, гранулы, нанопроволоки), внутри нанотрубки, в дисперсиях, в матрице и др. [16–18].

Важным свойством НЧ является их способность к самоорганизации. Точно также как свойства НЧ могут в значительной степени отличаться от свойств вещества в объемном виде, свойства ансамбля НЧ могут сильно отличаться от свойств как индивидуальной НЧ, так и объемного материала. Ансамбли НЧ зачастую обладают уникальными свойствами, поэтому они, как и сами наночастицы, могут найти широкое применение в медицине, оптике, электронике, сенсорных устройствах. В настоящее время большой интерес к ансамблям НЧ связан с возможностями контролировать их свойства и соответственно применять их в различных функциональных устройствах. Самоорганизация является недорогим и легко контролируемым методом получения ансамблей НЧ. При переходе из раствора в твердую фазу НЧ могут самоорганизоваться и образовать твердую фазу, состоящую из одних только НЧ, разъединенных лигандами или соединенных линкерами. Гораздо чаще твердая фаза формируется с участием как НЧ, так и других компонентов: пленок, гранул, матриц и т.п. [19–24].

Можно выделить четыре основные проблемы при исследовании НЧ: развитие методов получения, изучение строения (внутренней структуры ядра, оболочки, границы между ними, а также структуры ансамблей НЧ), исследование свойств НЧ, исследование связи структуры со свойствами.

Из сказанного следует, что размеры, форма и структура НЧ являются определяющими факторами физических свойств этих объектов. Поэтому их определение и изучение связи с физическими свойствами является очень важной с научной и практической точек зрения задачей.

Знание структурных особенностей НЧ важно не только для расширения областей их применения, но и для развития технологий их получения и поиска новых типов НЧ с заданными свойствами.

Изучение таких сложных объектов, как НЧ, требует применения комплекса современных структурных методов. Это электронно-дифракционные и электронно-микроскопические, атомно-силовые, рентгенодифракционные, в том числе с использованием синхротронного излучения, EXAFS, оптические (поглощение, динамическое рассеяние света и др.), резонансные, аналитические и некоторые другие методы. Среди всех структурных методов изучения НЧ электронно-дифракционные и

электронно-микроскопические методы, объединяемые одним названием “методы электронной кристаллографии”, играют ведущую роль.

Цель настоящей работы – продемонстрировать важность и информативность основных методов электронной кристаллографии в структурном анализе НЧ.

Практически все структурные исследования методами электронной кристаллографии проводятся в электронных микроскопах (ЭМ). Эти приборы благодаря развитой и сложной электронной оптике позволяют использовать большое число различных методов электронной дифракции и методов формирования изображений. Важным преимуществом ЭМ является возможность получать структурную информацию с очень маленьких (до субнангстромных размеров) участков. Наличие разного рода аналитических приставок (например, для рентгеноспектрального анализа) позволяет одновременно со структурой изучать химический и элементный состав выбранного участка.

1. МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ

1.1. Дифракция в параллельном пучке

Исследования НЧ методами электронной дифракции (ЭД) составляют достаточно большую часть электронной кристаллографии. Принципиальная разница по сравнению с электронной микроскопией состоит в том, что картины дифракции не искажаются сложной электронной оптикой в микроскопе при формировании изображения. Поэтому результаты, полученные из электронограмм, обладают существенно большей точностью.

По-видимому, наиболее содержательные результаты получаются при совместном использовании ЭД от выбранного с помощью анализа изображения участка образца и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В этом случае количественная информация, получаемая из анализа профилей дифракционных картин, успешно дополняется информацией о реальной структуре, получаемой из изображений. В [25] из анализа профиля линий картин микродифракции удалось извлечь информацию о локальных напряжениях в наночастицах FeAl и о деталях атомной упаковки в НЧ, состоящей из ядра (окисел железа) и оболочки (атомы золота) [26].

Первые результаты использования дифракции электронов высоких энергий, рассеянных при малых углах (вблизи к нулевому пику), были получены во второй половине 60 гг. и посвящены изучению начальных стадий роста тонких пленок. Исследовались островки размером до 1–2 нм. Количественная информация об их распределениях по размерам, числу атомов, средней плотности, распределении островков на подложке извлека-

лась из кривой малоуглового рассеяния электронов. Для получения надежных данных необходимо было прецизионно измерить распределение интенсивности, вычитая фон от неупруго рассеянных электронов [27, 28].

В настоящее время при исследовании структуры НЧ используется дифракционная кривая во всем угловом диапазоне. Дифракционная картина малых НЧ диаметром менее 4 нм характеризуется широкими максимумами, которые начинают перекрываться при сравнительно малых значениях $\sin \theta/\lambda$. Это связано с очень маленькими размерами, кроме того, вызвано большим диффузным фоном из-за внутренних дефектов и наличия органических молекул лигандов, которые используются для стабилизации НЧ.

В стандартных методах характеристики используется уравнение Шеррера для оценки диаметров частиц, но оно дает слишком мало информации из дифракционной картины. Методика уточнения Ритвельда также работает не эффективно. Оба метода изначально опираются на предположение о совершенном периодически упорядоченном кристалле. Однако эти предположения для небольших НЧ не выполняются, поскольку должны приниматься во внимание конечный размер частиц и их форма. Кроме того, важной является релаксация, обусловленная большей частью атомов на поверхности НЧ. Наконец, НЧ часто содержат большое количество таких дефектов, как дефекты упаковки и двойниковые границы. Сочетание этих существенных отклонений от дальнего порядка требует адекватного анализа дифракционных данных. Анализ локальной структуры с помощью функции радиального распределения (ФРР) позволяет не только определять структуру, но и детально уточнять структуру НЧ, форму, размер и распределение этих параметров. Из-за очень небольшого размера отдельная рассчитанная НЧ – это только один из многих возможных дефектов. Соответственно ФРР должна быть рассчитана для ансамбля моделирования, основанного на некогерентной средней ФРР для нескольких НЧ. Такое моделирование по ансамблю позволяет уточнить вероятность дефектов, а также свойства, связанные с распределением (форма и размер). Результаты подобного моделирования для НЧ полупроводниковых материалов ZnSe и CdSe/ZnS частиц с оболочкой приведены в [29, 30].

1.2. Нанодифракция

Нанодифракция (НД), или дифракция электронных пучков нанометровых диаметров, осуществляется в ЭМ с помощью электронной оптики. Она дает возможность получать электронно-дифракционные картины от объемов вещества нанометрового размера. Химический состав и связь могут быть изучены электронной спектроскопией энергетических потерь EELS с почти

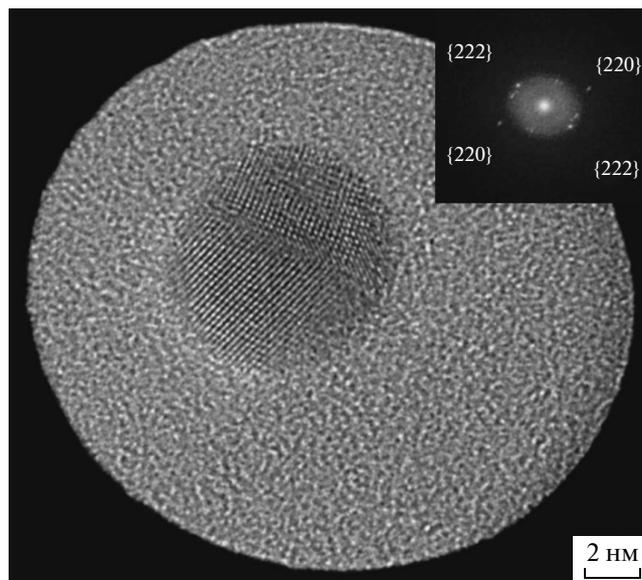


Рис. 1. Изображение высокого разрешения наночастицы Au на аморфном Ge, полученное с использованием параллельного зонда диаметром 20 нм. Врезка показывает соответствующую оптическую дифрактограмму [32].

атомным разрешением. Однако надежная идентификация структуры и определение ориентации отдельных НЧ являются сложной задачей, особенно когда это связано с радиационными повреждениями. Микроскоп, оснащенный холодной пушкой с полевой эмиссией и трехлинзовой конденсорной системой, такой как Hitachi HF 3300, позволяет формировать зонд ~10 нм с углом сходимости луча менее чем 0.3 мрад [31].

Существуют два вида НД: с параллельным или почти параллельным пучком и сходящимся под определенным углом пучком так, как это происходит при дифракции электронов в сходящемся пучке. Параллельная нанопучковая дифракция позволяет изучать структуру и ориентацию отдельной НЧ с поперечным размером ~10 нм. Интерпретация данных идентична микродифракции. Метод позволяет обнаруживать и изучать искажения решеток. Для параллельного зонда размер освещенной области образца определяется размером апертуры конденсора и дальнейшим уменьшением, достигаемым системой конденсорных линз. Как правило, в современном ПЭМ размер освещенной области образца может достигать нескольких десятков нанометров.

Авторы [32] разработали электронно-оптическую схему, позволяющую создавать параллельные зонды размером до 10 нм в диаметре с размытием краев пучка в пределах ~0.2 нм. Им удалось получить высококачественные изображения от выбранного участка без необходимости изменения конфигурации конденсорной системы линз ПЭМ. Такое изображение наночастиц Au на подложке аморфного Ge показано на рис. 1.

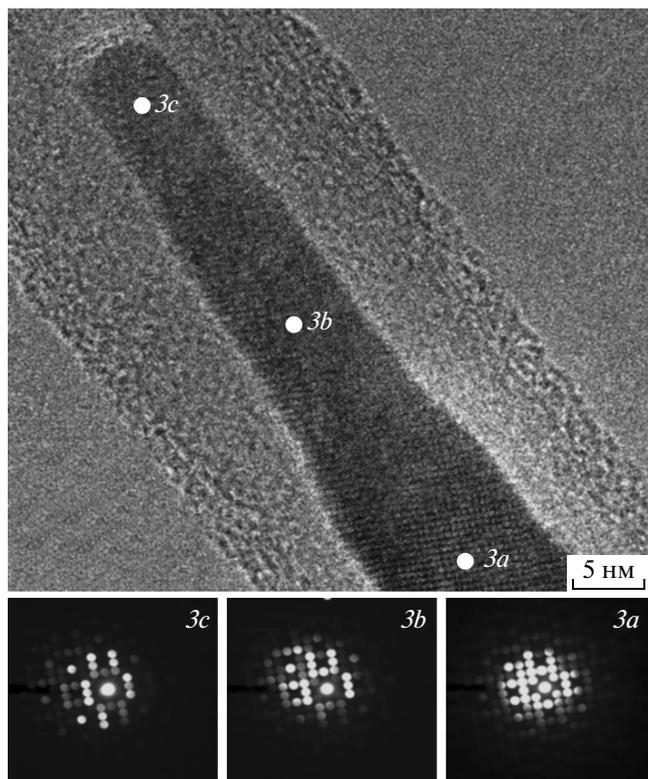


Рис. 2. Светлопольное ПЭМ-изображение (вверху) нанокристалла цементита, длиной ~60 нм, ориентированного вдоль оси зоны [001] в положении 3а и картины дифракции СВЕД (внизу), полученные для положений 3а–с. Распределение интенсивности СВЕД меняется от 3а к 3б и 3с, указывая, что ориентация кристалла меняется по всей длине [36].

Преимуществом НД перед высокоразрешающей электронной микроскопией (ВРЭМ) является нечувствительность к точной ориентации образца: наклон образца, который может не допустить наблюдения полос решетки во ВРЭМ, приводит лишь к небольшим снижениям интенсивности соответствующих Брэгговских отражений. Эти преимущества связаны с тем, что aberrации линз не влияют на интенсивность дифракционных пятен, тогда как во ВРЭМ индуцированное aberrацией искажение приводит к снижению интенсивности в изображении. Нанодифракция обеспечивает четкие дифракционные пятна для НЧ, встроенных в толстую аморфную матрицу, когда с помощью ВРЭМ или сканирующей ПЭМ (СПЭМ) не удастся получить изображения решетки, за исключением оси зоны с низкими индексами. Недостатком НД является ограничение размера параллельного зонда (диаметром от 5 до 10 нм) достаточной интенсивности.

Электронная НД, выполненная в СПЭМ с когерентным источником, в принципе, позволяет получать информацию о деталях структуры в диа-

пазоне между разрешением СПЭМ изображений ~0.2 нм до предельно возможного разрешения, получаемого от упругого рассеяния на атомах, ~0.03 нм. На практике большинство работ по НД связано с определением кристаллической структуры, дефектов кристаллов, а иногда и формы кристаллов для НЧ в диапазоне размеров 1–2 нм или для областей тонких кристаллических пленок таких же размеров [33]. Поскольку электронная нанодифракция в СПЭМ оперирует с пучком с диаметром ~1 нм, она может использоваться для оценки среднего порядка, или корреляции позиции атомов на расстоянии 1–3 нм, в тонких пленках неупорядоченных материалов. Она была применена, в частности, для исследования тонких пленок аморфного углерода, диоксида кремния и нитрида кремния [34].

Изучение структуры НЧ в зависимости от их размера требует корреляции между изображением и дифракционной картиной от одной НЧ. Нанопучковая дифракционная техника требует долгих и нелегких ПЭМ-исследований, в частности, когда НЧ ориентированы случайным образом на аморфной подложке. В [35] предложен новый подход в структурных исследованиях путем управления нанозондом в светлопольном и темнопольном СПЭМ режимах. Особенностью разработки является создание почти параллельного нанозонда в СПЭМ (размер зонда 1 нм и угол схождения 1 мрад) с использованием тонкой настройки фокусного расстояния в линзе микроскопа. Точный контроль положения пучка, предлагаемый этой техникой, позволил получить дифракционные картины многих одиночных НЧ. В частности, с помощью этой техники авторы продемонстрировали влияние размерных эффектов на температуру перехода порядок–беспорядок в CoPt наночастицах размером меньше 3 нм.

1.3. Дифракция электронов в сходящемся пучке

Метод дифракции электронов в сходящемся пучке (СВЕД) оперирует со сходящимся в виде конуса пучком электронов. Пучок сходится на образце при достаточно большом угле (1–2°) до диаметра порядка десятков нанометров. Метод очень чувствителен к нарушениям симметрии. Поскольку в месте падения пучка на образец плотность электронного тока очень высокая, использование метода довольно ограничено. Есть примеры применения метода СВЕД для определения вращения, изгиба и кручения нанокристаллов в процессе роста внутри многостенной углеродной нанотрубки [36]. В данной работе обнаружено вращение в пределах 1–3° каталитических частиц цементита ближе к основанию трубки (рис. 2).

Аналогичный пример применения приведен в [37], где исследовалось малоугловое вращение отдельных квантовых стержней CdSe. В [38] метод был применен для оценки влияния на параметр

дальнего порядка толщины отдельных наночастиц FePt, имеющих тетрагональную структуру типа $L1_0$ и ориентированных вдоль [001]. Экспериментальные отношения интенсивностей отражений I_{110}/I_{220} сравнивались с рассчитанными по многоволновой теории с изменением параметра порядка для нескольких экспериментальных толщин. С учетом неопределенностей, вносимых осцилляционным характером зависимости многоволновых интенсивностей от толщины, параметр порядка для НЧ толщиной 4.8 и 5.6 нм составил 0.4 ± 0.1 и 0.62 ± 0.24 соответственно.

1.4. Прецессия электронного пучка вдоль поверхности “полого конуса”

В [39] предложено вращать падающий на объект тонкий пучок вдоль поверхности конуса, осью которого является оптическая ось микроскопа, а вершиной – точка падения пучка на образец. Такая геометрия дифракции позволяет получать в одной дифракционной картине, на которой фиксируется результат полных оборотов пучка, рефлексы не только нулевой зоны Лауэ, но и более высоких порядков, т.е. таким способом возможно получать трехмерные наборы рефлексов, причем полнота набора зависит от величины угла вращения. Вместе с вращением происходит интегрирование интенсивности рефлекса за счет полного сканирования узла обратной решетки сферой отражения в обратном пространстве. Это обстоятельство имеет важные последствия, первое из которых – возможность точных расчетов структурных амплитуд.

Размеры пучка на образце в зависимости от качества осветительной системы ЭМ могут достигать нанометрового масштаба. Например, для ЭМ с полевой эмиссией типа Jeol 2100 F, Jeol 2010F, ARM 200 FE или фирмы FEI типа Tecnai 20 F диаметр электронного зонда составляет не более 1 нм. Это означает, что метод можно использовать для проведения детальных структурных исследований отдельных НЧ. Возможности метода существенно возрастают при использовании ЭМ с корректором сферической абберации, поскольку уменьшается диаметр пучка и увеличивается его когерентность [40]. Другое важное обстоятельство связано с существенным ослаблением многоволновых эффектов [39–42].

К настоящему времени появилось много работ по изучению структурных особенностей НЧ [43–48]. Следует также отметить, что данный метод является перспективным и найдет достойное применение в изучении структуры НЧ. В методе используется тонкий параллельный пучок с интенсивностью, намного меньшей, чем в ВРЭМ или СВЭД. По этой причине не следует ожидать проблем с термодрейфом образца или его устойчивостью перед облучением.

1.5. Дифракция обратно-рассеянных электронов

Дифракция обратнорассеянных электронов (EBSD), известная как обратнорассеянная дифракция Кикучи (BKD), привязана к растровой электронной микроскопии (РЭМ) и предназначена главным образом для измерения кристаллографических ориентаций. Метод может использоваться для индексирования и определения кристаллографических сингоний. Он применяется для ориентации кристалла с субмикронным разрешением, исследований дефектов, идентификации и картирования фаз, границ зерен и исследований морфологии, исследований областей гетерогенности, карт микронапряжений и с помощью дополнительных методов химического состава. В EBSD электронный пучок падает на наклоненный кристаллографический образец, и дифрагированные обратнорассеянные электроны образуют картину на флуоресцентном экране. Эта картина является характерной для структуры и ориентации кристалла для той области, на которую пучок падает.

Поскольку глубина проникновения электронного пучка относительно небольшая, метод обладает высокой чувствительностью к нарушениям поверхности. С другой стороны, толщина объекта должна быть достаточной для возникновения кикучи-линий. Для изолированных НЧ их размер обычно составляет 100–120 нм. Типичные примеры применения метода EBSD можно найти в [49, 50]. Лучшие результаты получаются со стационарным пучком или пучком, сканирующим небольшой участок поверхности. Сотрудникам Национального института стандартов и технологий (NIST) удалось (за счет изменения положения держателя образца для выполнения дифракции электронов в РЭМ ближе к источнику электронов и регулировки углов) добиться, что вместо изображений электронов, идущих обратно от образца, EBSD-детектор видел рассеянные электроны вперед в способе, близком к ПЭМ. Такой метод позволил получить надежную информацию о фазах в НЧ размером до 10 нм, а также для отдельных кристаллических зерен до 15 нм в сверхтонкой пленке [51].

1.6. Электронная томография

Термин “электронная томография” (ЭТ) ассоциируется с трехмерным изображением объекта в реальном пространстве. Трехмерная реконструкция происходит путем анализа изображений, полученных главным образом при серии наклонов образца вокруг одной или двух осей. Идея восстановления трехмерной структуры по набору электронограмм (в обратном пространстве) впервые была высказана Б.К. Вайнштейном [52]. Электронограммы получают для серии углов поворота образца с последующим восстановлением трех-

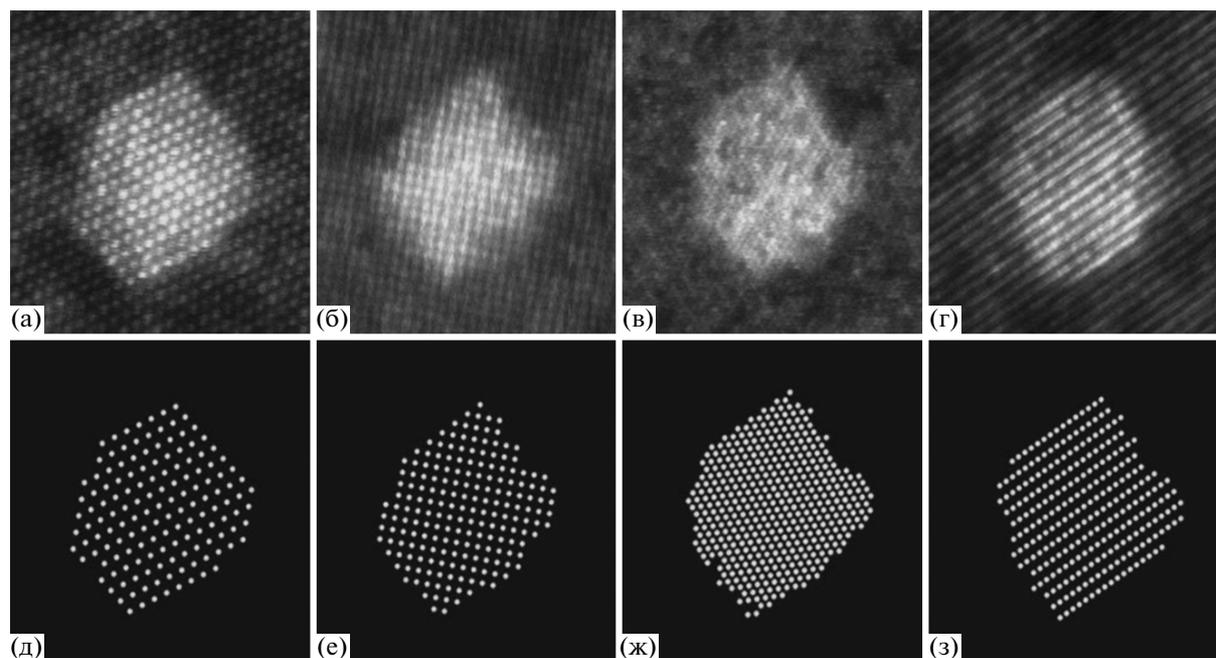


Рис. 3. Сравнение экспериментальных HAADF-STEM-изображений с проекцией 3D-реконструкции: а–г – изображения вдоль $[10\bar{1}]$, $[100]$, $[4\bar{1}\bar{1}]$, $[2\bar{1}\bar{1}]$; д–з – проекции 3D-реконструкций вдоль тех же направлений. Экспериментальные изображения вдоль $[4\bar{1}\bar{1}]$ - и $[2\bar{1}\bar{1}]$ -направлений, которые не использовались для 3D-реконструкции, подтверждают форму реконструированной 3D-модели [63].

мерной структуры по набору двумерных проекций структуры, получаемых с помощью фурье-преобразования. Метод восстановления трехмерной структуры по данным в обратном пространстве с успехом развивается и используется при структурном анализе, в том числе достаточно сложных объектов. Авторы [53] создали автоматизированный метод ЭТ, который может быть применен при анализе НЧ.

Электронная томография в “прямом пространстве” (так же как и в обратном) представляет собой двухстадийный процесс: получение изображений и объединение этих изображений для получения трехмерной реконструкции [54]. Электронная томография на базе ПЭМ и особенно часто используемой в последнее время СПЭМ (STEM-томография) широко применяется для изображения НЧ с нанометровым разрешением в таких разнообразных областях, как катализ [55], полупроводниковые материалы [56], магнитные НЧ [57], блок-сополимеры [58] и композиты [59], для предоставления количественной и качественной информации по структуре, морфологии, форме и распределению материалов. Разрешение метода ЭТ примерно 4–6 лет назад составляло 4–10 нм. В настоящее время благодаря развитию новых методов и использованию методов СПЭМ речь идет уже о субатомном разрешении [60].

С помощью ПЭМ получают изображение, подчиняющееся амплитудному контрасту, т.е. ин-

тенсивность изображения пропорциональна плотности объекта, толщине и в случае аналитической ПЭМ химическому составу. Другими словами, выбор модификации ЭТ зависит от природы образца и информации, которую желательно получить от ЭТ. Например, наиболее частой используемой модификацией ЭТ в биообъектах является светлопольная ПЭМ. Высокоугловая темнопольная сканирующая ПЭМ, или HAADF STEM, успешно применяется при изучении 3D-морфологии большого числа кристаллических НЧ. Состояние, особенности, проблемы и задачи, решаемые методом ЭТ, описаны в [61, 62].

Развитие экспериментальной техники и расчетных методов способствует совершенствованию методов ЭТ. Авторы [63] осуществили 3D-реконструкцию кристаллической НЧ серебра с атомным разрешением, используя СПЭМ с корректором сферической абберации, теорию статистической оценки параметров и дискретную томографию. Для этого в отличие от обычной ЭТ только двух изображений НЧ серебра, встроенной в алюминиевую матрицу, было достаточно для восстановления. Дополнительные проекции подтверждают достоверность результата (рис. 3).

1.7. Электронная голография

Наблюдаемый в обычной ПЭМ контраст является в основном амплитудным (фазовый контраст

почти невидим), т.е. обычная ПЭМ практически не видит электрических и магнитных полей, которые являются чисто фазовыми объектами. Поскольку такие поля создаются атомной структурой полупроводников, сегнетоэлектриков и ферромагнетиков, существенная информация об объекте, важная для высокотехнологичных приложений, теряется. В [64] предложено разделить амплитуду и фазу, чтобы затем скорректировать сферическую абберацию и повысить таким образом разрешение микроскопа. Первые работающие схемы были осуществлены в ЭМ по одноосевой (*in-line*) схеме. Однако несмотря на определенные преимущества такой схемы, наибольшее распространение получила так называемая внеосевая (*off-axis*) схема в силу ее большей конструктивной простоты. В ней падающая электронная волна разделяется в ЭМ с помощью бипризмы (две очень тонкие положительно заряженные проволоки) на две, из которых одна волна используется как “опорная”, а вторая проходит через образец. Обе формируют голограмму, несущую информацию о фазовых сдвигах, которая извлекается из голограммы с помощью специальных программ, использующих фурье-анализ. Для выполнения голографических измерений требуется высокая пространственная и временная (т.е. разброс по энергиям) когерентность электронного пучка. В [65] предложено 20 различных схем внеосевой электронной голографии (ВОЭГ). Применение ЭМ с корректором абберации для ВОЭГ, как было показано [66], улучшает соотношение сигнал/шум и увеличивает чувствительность к сдвигу фазы.

Этот метод в настоящее время наиболее часто используется для измерения электрических и магнитных полей широкого круга материалов, среди которых нанокристаллы и тонкие пленки. Применение для электростатических полей включает в себя измерение среднего внутреннего потенциала, распределение заряда вдоль дислокаций в полупроводниках [67] и профили полей от примесей, пьезоэлектрические поля [68] в сегнетоэлектриках. Применение для магнитных материалов включает в себя наномангниты, тонкие пленки и наноструктуры как искусственные, так и естественные.

Есть много примеров исследований магнитных полей в нанобъектах [69]. Остановимся на одном из них. Просвечивающие электронные микроскопы, оснащенные автоэмиссионными пушками (для обеспечения большей когерентности электронных волн), могут быть адаптированы для записи магнитных полей как внутри, так и снаружи НЧ или кластеров металлов, например силовых линий наноферромагнитов, инкапсулированных в многослойных углеродных нанотрубках. В [70] изучены близко расположенные ферромагнитные НЧ, которые представляют интерес

для разных приложений, включающих хранение данных и доставку лекарств. Были использованы ВОЭГ и микромагнитное моделирование для изучения магнитных свойств НЧ железа, заключенных в трехмерный массив углеродных нанотрубок. Нанотрубки сохраняют форму, размеры и разделение НЧ, защищают их от окисления. Были записаны карты магнитной индукции от отдельных частиц, каждая из которых содержит один магнитный домен. Также проведена оценка магнитостатического взаимодействия между соседними частицами. На рис. 4 представлено светлопольное ПЭМ-изображение одной из нескольких углеродных нанотрубок (~180 нм в диаметре), содержащей инкапсулированные кристаллы железа диаметром 36 и 11 нм и магнитные фазовые контуры, записанные с использованием ВОЭГ после намагничивания образца параллельно и антипараллельно направлению оси нанотрубки, наложенные на изображение. Показаны также рассчитанные карты магнитной индукции двух эллипсоидальных частиц железа с размерами и расстоянием между кристаллами.

В [71] наблюдались накопления отверстий в нанопроволоке Ge/Si ядро/оболочка и оценивались количественно с использованием ВОЭГ и других методов электронной микроскопии. Анализ фазовых сдвигов, измеренных с помощью электронной голографии в нанопроволоках, показал наличие пустот внутри ядра Ge. Расчеты, основанные на упрощенной коаксиальной цилиндрической модели, позволили оценить плотность отверстий, равную $0.4 \pm 0.2 \text{ нм}^3$ в области ядер.

Примеры исследований электрических полей можно найти в [72, 73]. В [72] изучен средний внутренний кулоновский потенциал наноразмерных кластеров золота с использованием ВОЭГ. Обнаружено сильное увеличение среднего внутреннего потенциала для кластеров Au от 30 В для массивного золота до 80 В для кластеров радиусом 0.5 нм. Увеличение среднего внутреннего кулоновского потенциала имеет серьезные последствия для количественной оценки данных электронного рассеяния, так как он определяет амплитуду электронной волны, рассеянной в прямом направлении. В [73] электронная голография использовалась для определения величины и пространственного распределения электрического поля, окружающего отдельные углеродные нанотрубки с полевой эмиссией. Электрическое поле (следовательно, соответствующий ток полевой эмиссии) концентрировалось именно на концах, а не на других дефектах нанотрубок, таких как несовершенство боковых стенок.

В [74] изучены полученные голографически профили фаз нанокристаллов ядро–оболочка Co/CoO. Определены вклады в распределение фаз среднего внутреннего потенциала и магнит-

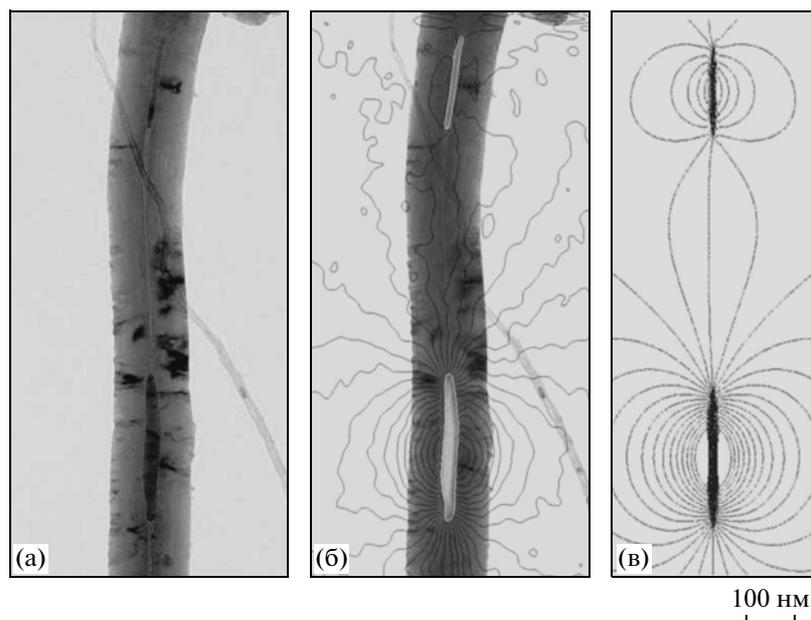


Рис. 4. Светлопольное ПЭМ-изображение одной из нескольких углеродных нанотрубок диаметром ~ 180 нм, содержащей инкапсулированные кристаллы железа диаметром 36 и 11 нм (а). Магнитные фазовые контуры, записанные с использованием ВОЭГ после намагничивания образца параллельно и антипараллельно направлению оси нанотрубки, наложенные на изображение а (б). Рассчитанные карты магнитной индукции двух эллипсоидальных частиц железа с размерами и расстоянием между кристаллами, показанные на рисунке а и б (в). Расстояние между фазовыми контурами на рис. б и в 0.098 радиан [70].

ной индукции для количественной характеристики геометрии нанокристаллов и ориентации магнитных спинов в самоорганизующихся цепях нанокристаллов. Также обнаружено, что спин от ядра Со диаметром 11 нм, инкапсулированного в оболочку СоО толщиной 5 нм, остается стабильным даже при повышенной температуре 200°C , указывая на то, что магнитно-термическая стабильность нанокристаллов Со значительно улучшается за счет обменной связи между ферромагнитным ядром и антиферромагнитной оболочкой.

1.8. Изображение из электронной дифракции

При регистрации интенсивностей в дифракционной картине информация о фазах, необходимая для построения изображения структуры в реальном пространстве, теряется. В ЭМ изображение формируется из дифракционных лучей электронов с помощью сложной электронно-оптической системы. При этом конечное разрешение ЭМ зависит от ряда факторов, среди которых абберация линз, дефокусировка, контраст, зависящий от рассеивающей способности объекта, ускоряющее напряжение, радиационная стойкость объекта. В современных микроскопах благодаря разработке корректоров сферической абберации достигнуто субангстремное разрешение. В то же время очень сложно наблюдать оди-

ночные непериодические объекты, например биологические макромолекулы и слаборассеивающие углеродсодержащие нанообъекты (например, нанотрубки). Для того чтобы исследовать структуру биологической макромолекулы, необходимо выстроить в одном направлении десятки тысяч молекул в криогенной микроскопии.

В [75] развита и применена идея циклического восстановления фаз по картинам ЭД при изучении отдельной двустенной углеродной нанотрубки (ДУНТ) (*Diffractive imaging*). Идея была предложена вначале в [76] для оптической дифракции с целью повышения разрешения оптической аппаратуры и позднее применена для мягкого рентгеновского излучения [77].

Для реализации атомного разрешения, не ограниченного абберацией линз микроскопа и передаточной функцией контраста, использовалась НД электронов для изображения. В электронном микроскопе JEOL 2010F при 200 кВ (с номинальным разрешением по точкам 0.22 нм) были получены дифракционные картины от участка одной ДУНТ с применением когерентного пучка электронов нанометрового размера ~ 50 нм. Дифракционные интенсивности были измерены в обратном пространстве по точкам с дискретностью выше, чем частота, равная единице, поделенной на размер образца (частота Найквиста). Этот подход также называется передискретизацией (*oversampling*) [78].

Записанные интенсивности дают лишь амплитуды дифрагированных волн. Прямое изображение объекта требует как амплитуды, так и фазы волновой функции. Отсутствие информации о фазе известно как “фазовая проблема”. Отсутствующие фазы могут быть получены из дифракционных интенсивностей с помощью итерационной процедуры. Для восстановления фаз по экспериментальным электронным дифракционным картинкам был использован алгоритм НЮ (*hybrid input-output*) [76, 79]. Восстановление фаз проводится в циклическом режиме, при этом минимизируется разница между экспериментальными и рассчитанными интенсивностями. Изображение низкого разрешения, получаемое в микроскопе, бралось в качестве исходного приближения. Результаты показали, что этот метод способен найти однозначное решение независимо от исходной фазы. Метод получения изображений из интенсивности дифракции, по-видимому, позволяет решить многие технические трудности, возникающие в обычных изображениях, а именно, ограничения разрешения из-за aberrации линз, дрейфа образца, нестабильности прибора и низкого контраста в электронных изображениях. В данном исследовании применялся электронный пучок с интенсивностью не более 10^5 э/нм², что очень важно для изучаемого радиационно-чувствительного объекта.

На рис. 5а представлена часть восстановленного изображения ДУНТ с разрешением 0.1 нм, на рис. 5б – модель структуры, построенная с использованием хиральных векторов (35, 25) и (26, 24), которые были определены из изображения и дифракционной картины [75]. Обозначены диаметры внутренней (3.3 нм) и внешней (4 нм) труб соответственно. ДУНТ обладает несоразмерной структурой. В проекции структура имеет сложную картину, показывающую как случайные совпадения, так и полосы Муара, которые видны как шестиугольники и линии.

В [80] в микроскопе с невысоким разрешением изучена структура квантовой точки CdS диаметром 7 нм. Достигнутое разрешение составило 0.084 нм, что позволило разделить атомные колонки Cd и S для ориентации НЧ [112]. Удалось также проследить тонкие детали внутренней структуры НЧ (например, малоугловые внутренние границы).

1.9. Времяразрешающая электронная кристаллография наночастиц

С открытием и становлением метода дифракции электронов с временным разрешением (*Time resolved electron diffraction* – TRED или *Ultrafast electron diffraction* – UED) [81], в котором возбужденные пикосекундным или фемтосекундным (fs) лазером молекулы и промежуточные продук-

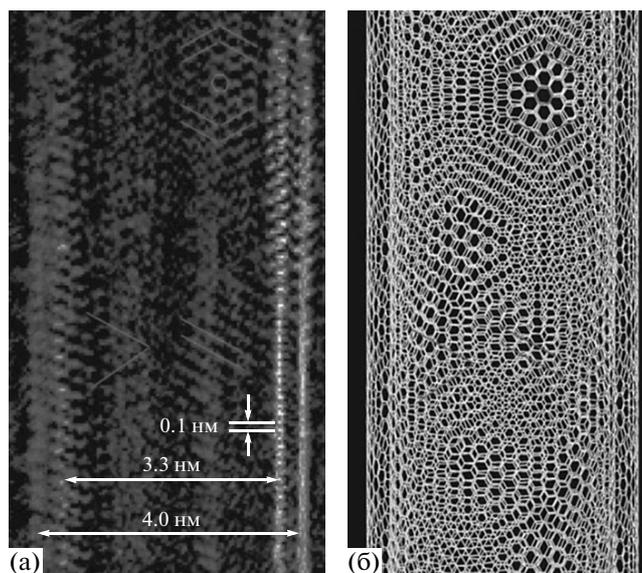


Рис. 5. Часть восстановленного изображения ДУНТ с разрешением 0.1 нм (а), модель структуры [75] (б). Обозначены диаметры внутренней (3.3 нм) и внешней (4 нм) труб соответственно.

ты мономолекулярных реакций зондируются электронными импульсами такой же длительности, появилась возможность исследовать на атомном уровне когерентную ядерную динамику молекул, молекулярных систем и конденсированных сред, используя времяразрешающую дифракцию и спектроскопическую технику [82].

В настоящее время метод сверхбыстрой дифракции электронов интенсивно развивается. Большие возможности для исследования 4D-структурной динамики открывают методы сверхбыстрой электронной кристаллографии и электронной микроскопии с временным разрешением от микро- до фемтосекунд. Возможность объединения высокого пространственного разрешения (до пикометров) и высокого временного разрешения позволяет изучать процессы изменения структуры и перераспределения энергии в режиме реального времени.

Сверхбыстрая электронная кристаллография является новым перспективным методом изучения структуры фотовозбужденных материалов на пико- и fs-шкалах. Она предоставляет важную структурную информацию о фотовозбужденных состояниях, которая требуется для более полного понимания переходных неравновесных состояний (процессов фазовых переходов и когерентной динамики ядер в твердом состоянии, поверхности и в межфазных областях, макромолекулярных систем). В последние годы интенсивно развивается применение данного метода для исследования динамики нанобъектов (наноча-

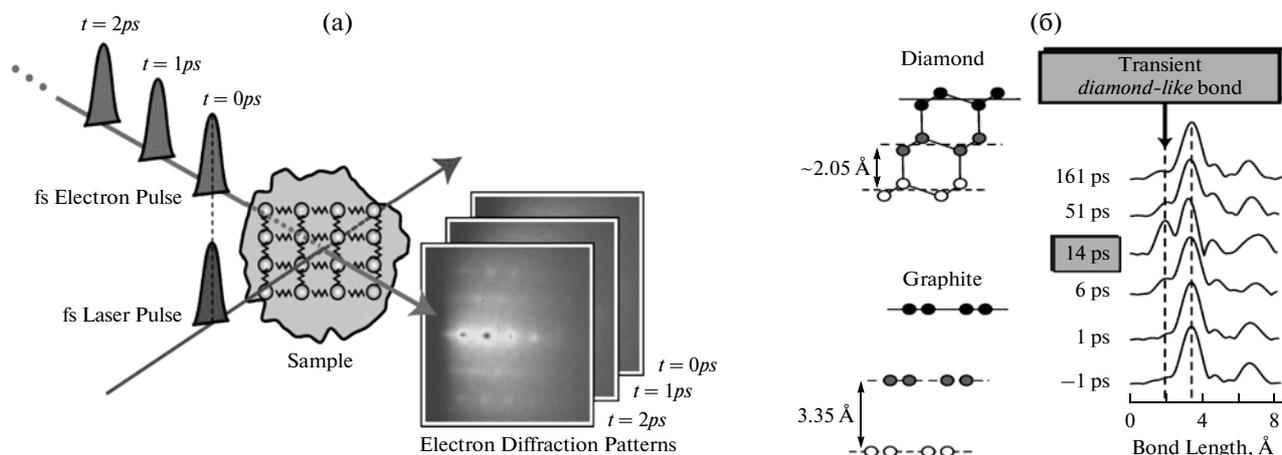


Рис. 6. Схема UEnC-эксперимента (слева). Тепловой импульс от fs-лазера падает на НЧ углерода, которая затем зондируется последовательно сгустками электронов с временным сдвигом в 1 пс. Процесс возбуждения и зондирования электронами периодически повторяется с частотой несколько кГц (а). Функции радиального распределения, построенные для последовательности дифракционных картин с периодичностью 1 пс. Видно появление и исчезновение межатомного расстояния ~ 2.05 Å, соответствующего структуре алмаза [87] (б).

стиц, тонких пленок), находящихся в поле лазерного излучения, так называемая нанoeлектронная кристаллография (UEnC) [82–84].

Схема установки для UEnC включает в себя сверхвысоковакуумную камеру с кристаллодержателем, электронной пушкой, системой ввода возбуждающего теплового импульса от fs-лазера и систему измерения дифракционной картины [82, 85].

Одной из существенных стадий исследований НЧ методом UEnC является подготовка поверхности матрицы, на которую наносятся изучаемые НЧ. Эта стадия подробно описана в [86].

Эффективность метода UEnC показана в ряде работ, например при исследовании перехода графита в алмаз [87] и фотоиндуцированного гомогенного структурного перехода нанокристаллов золота [88]. Высокая чувствительность и разрешающая способность метода UEnC открывают возможность исследования не только структурных изменений, но и таких процессов, как поверхностное плавление НЧ и неравновесная структурная динамика фазовых превращений [89], перераспределение заряда и энергии на межфазных границах [90], молекулярная электроника [91], явление фрагментации металлических НЧ под воздействием fs-лазера на металлические НЧ [92] и многие другие.

Приведем для наглядности пример использования метода UEnC [87]. Обычно переход графита в алмаз требует нахождения графита в таких экстремальных условиях, как высокие температура и давление. Используя UEnD, авторы впервые наблюдали появление неустойчивой алмазоподобной структуры при освещении fs-лазером НЧ графита, которое длилось около 14 пс, до его окончательного исчезновения на 50 пс. Преобразование происходит не от тепла, а путем создания

зарядов, вызывающих напряжение сжатия графитовых слоев (рис. 6).

Эти результаты были подтверждены другими группами, которые наблюдали похожие переходные структуры [93].

Метод UEnC в настоящее время позволяет исследовать столь низкие поверхностные плотности, как ~ 6 частиц/ $\mu\text{м}^2$, фактически демонстрируя возможность исследования изолированной НЧ. При достижении субмикронных размеров диагностирующего электронного сгустка следует ожидать появления принципиально новых результатов исследования 4D-динамики наноструктур при сочетании дифракционных и спектральных методов со сверхвысоким временным разрешением [94].

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ

2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Большой прогресс, достигнутый в последние годы в развитии ПЭМ, связан с разработкой корректора сферической аберрации, позволившей достичь субангстремного разрешения в современных приборах. Просвечивающая электронная микроскопия и высокоразрешающая ПЭМ являются главными методами анализа наноматериалов в физических и биологических науках. При малых увеличениях контраст изображения в ПЭМ возникает за счет поглощения электронов в материале, за счет толщины и состава материала. При большом увеличении изображение есть ре-

зультат сложных электронно-волновых взаимодействий в образце и воздействия электронной оптики микроскопа на ход лучей, поэтому интенсивность изображения требует расчетного анализа. Особую ценность результаты ПЭМ-исследований приобретают, когда они сопровождаются одновременно химическим анализом участка материала, с которого получается дифракционная картина или изображение. Это осуществляется с помощью аналитических приставок для проведения спектрального анализа характеристического рентгеновского излучения, сопровождающего прохождения электронного пучка через образец (EDX, EDXS, ESHA).

Постоянно уменьшающийся масштаб размеров требует для контроля свойств нанобъектов детального знания их структуры, микроструктуры и состава. Таким образом, современный просвечивающий ЭМ стал незаменимым инструментом при изучении наноструктур и проведении непосредственных наблюдений фундаментальных процессов на атомарном уровне разрешения. Это, например, процессы синтеза и роста НЧ [95] и фазовых переходов в них, реальная структура и напряжения в НЧ, явления самоорганизации и связь структуры со свойствами.

Рассмотрим несколько примеров. В [96] были исследованы фазовые состояния каталитических НЧ золота, осажденных на коммерческие подложки из оксида титана и циркония и Ce-Ti-O с различными молярными соотношениями Ce/Ti . Проводились *in situ* эксперименты при различных температурах, которые обеспечили дополнительной информацией о структурных изменениях (размере, морфологии и составе) частиц золота на подложке оксид церия-титана. При этом фиксировались твердофазные превращения, сопровождающиеся расширением и огранкой частиц золота. Такое поведение НЧ золота, хорошо диспергированного на подложке, оказывало сильное влияние на его каталитическую активность. Связь каталитической активности с процессом релаксации напряжений в НЧ Au-Pd (ядро-оболочка) путем измерения деформации в плоскости параллельно границе раздела Au-Pd как функции толщины Pd изучалась в [97]. Оказалось, что напряжение не является важным фактором для объяснения разности между каталитической активностью НЧ и тонких пленок того же состава. Среди других работ по исследованиям связи структуры с различными свойствами НЧ: корреляция между формой и спектром поглощения [98], связь микроструктуры с магнитными свойствами [99], связь условий получения, структуры и оптических свойств [100] и многие другие.

Коротко остановимся на вопросе самоорганизации НЧ. Наночастицы, особенно имеющие узкое распределение по размерам, способны организовывать различные двумерные и трехмерные

структуры. Важным при этом является объяснение механизмов их формирования на уровне квантово-химического рассмотрения. Интересной в этом плане является работа [101], где была продемонстрирована обратимая молекулярная направленная самосборка НЧ золота, процесс, который реализуется исключительно на нековалентных взаимодействиях. Наблюдались дуплеты, триплеты и квартеты из НЧ, которые могли быть разобраны и собраны химически или электрохимически, могли быть объединены в более крупные, постоянные многоугольные структуры тепловой обработкой с использованием фокусированного во ВРЭМ электронного пучка. Для дальнейшего понимания форм и размеров сборок была использована программа *Optimized Potentials for Liquid Simulations (OPLS-2005)* (рис. 7).

Количество полученных НЧ различного состава сейчас трудно перечислить. По-видимому, скорость разработки методов их синтеза существенно обгоняет их применение на практике. Среди объектов, изучаемых ПЭМ, помимо каталитических НЧ есть полупроводниковые [102], магнитные, биологически активные [103] и многие другие. В последнее время появилось много работ по изучению структур различных НЧ на слоях графена (например, поведение НЧ платины на слоях графена при высоких температурах [104]). Изучение методами ПЭМ биологически активных НЧ, а также НЧ, связанных с вирусами или белковыми молекулами, а также вопросы взаимодействия НЧ с живыми клетками представляют особый интерес и составляют предмет обширных исследований, но рассмотрение этих вопросов не входит в задачи данного обзора.

Возможность ПЭМ определять структурные параметры, от которых зависят свойства НЧ, широко используется при разработке процессов синтеза и отработки оптимальных условий получения НЧ с заданными параметрами структуры [105].

2.2. Растровая электронная микроскопия

Современные растровые ЭМ, снабженные электронной пушкой с полевой эмиссией (FE-SEM), позволяют получать изображения поверхности объекта с высоким (до 0.4 нм) пространственным разрешением. Возможность использовать одновременно с получением изображения в отраженных электронах ряда детекторов для регистрации вторичных электронов и рентгеновских квантов (EDX и WDX анализаторов), а также светового излучения позволяет получать информацию о химическом составе и микроструктуре, морфологии и некоторых других свойствах приповерхностных слоев. Современный РЭМ позволяет работать в широком диапазоне увеличений приблизительно 10–1000000 крат и используется практически во всех областях науки

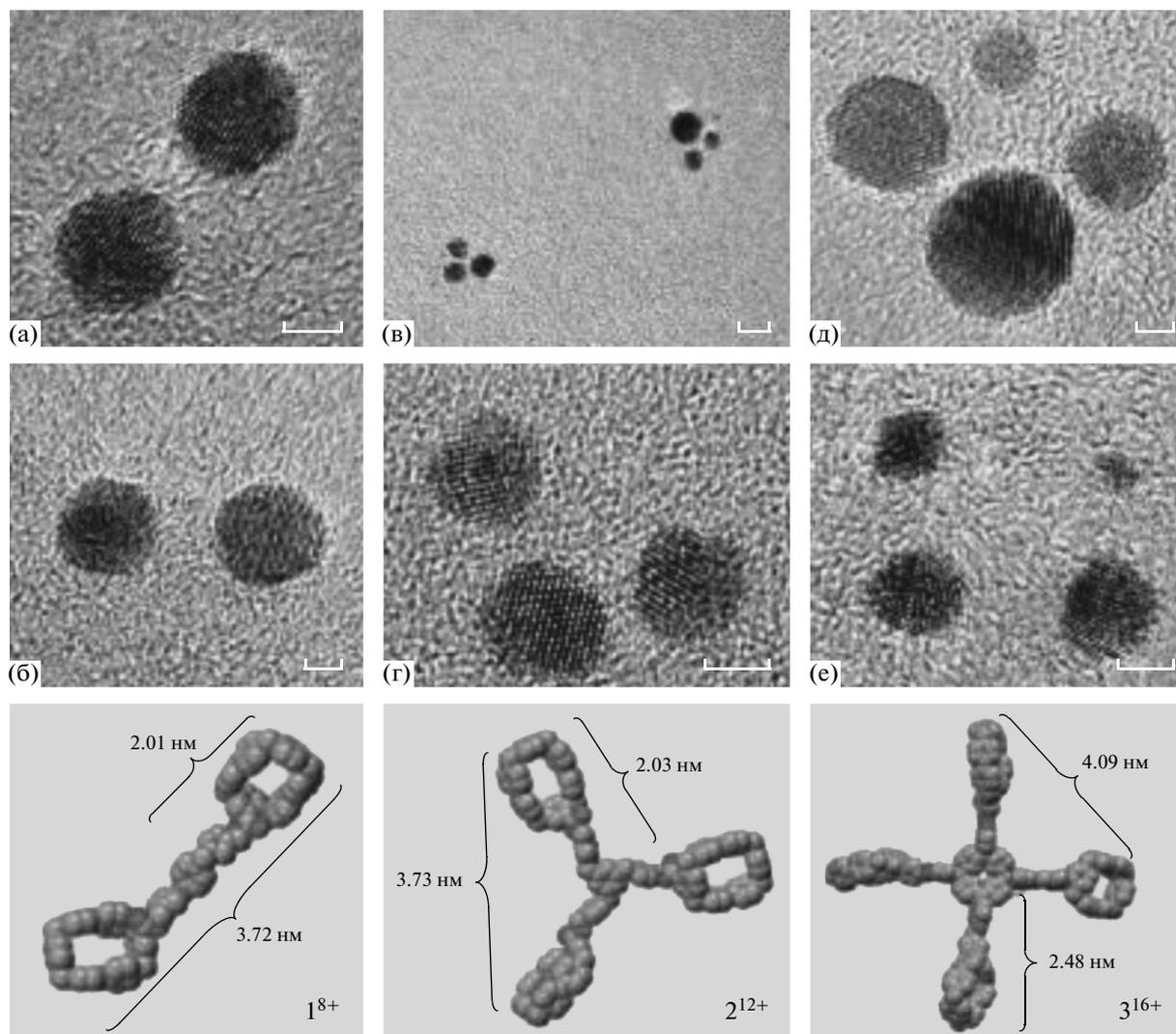


Рис. 7. ВРЭМ-изображения самосборок гомодимеров (а, б), тримеров (в, г) и тетрамеров (д, е), полученных с помощью специальной обработки. Шкальная метка – 2 (а, б, г–е) 5 нм (в). Внизу приведены упрощенные модели, рассчитанные с помощью OPLS-2005 (слева направо) [101].

и промышленности, от биологии до науки о материалах. Существует огромное число выпускаемых рядом фирм разнообразных конструкций и типов РЭМ, оснащенных детекторами различных типов.

Постоянно осуществляется разработка новых методов, приставок и устройств для РЭМ, расширяющих возможности метода при исследовании наноструктур. В [106] разработан усилитель сигнала, предназначенный для эффективного сбора вторичных электронов с кинетической энергией менее 10 эВ, отвечающих за рассеяние от очень тонких поверхностных слоев. При этом значительно улучшилось соотношение сигнал/шум.

Исследование таких сложных объектов, как НЧ, требует комплексного подхода. Растровая электронная микроскопия чаще всего изучает НЧ в комплексе с другими методами, среди которых просвечивающая и аналитическая электронная

микроскопия. В применении к наночастицам РЭМ не дает информации о внутренней структуре объекта в отличие от дифракции электронов и ПЭМ. Но РЭМ удобна для получения сведений о чистоте НЧ, степени агрегации, коалесценции, вторичной и третичной структуре. Однако часто трудно дифференцировать НЧ от подложки, особенно когда НЧ начинают собираться в агрегаты. Хорошо наблюдать расположение НЧ (особенно металла) на подложке, а также сверхструктуры и самоорганизацию НЧ [107–109].

Много полезных результатов при исследовании НЧ было получено с помощью РЭМ в области медицины и биологии. Например, для быстрого обнаружения микроорганизмов была разработана [110] процедура на основе взаимодействия между НЧ золота и белками микроорганизмов (кишечная палочка, *Rhodococcus rhodochrous* и

Candida Sp.), изученного с помощью РЭМ. Есть публикации по использованию РЭМ для разработки способов адресной доставки лекарств (например, с помощью магнитных НЧ окисла железа [111], или характеристики фармацевтических НЧ с помощью РЭМ [112]). Большое число полезных применений находит РЭМ в разработке методов синтеза НЧ для различных применений.

2.3. Угловая и высокоугловая сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (ADF-STEM, HAADF-STEM)

Сканирующий просвечивающий ЭМ отличается от обычного просвечивающего ЭМ тем, что у него электронный луч фокусируется в очень узкое пятно (до 1 Å и менее), которое сканируется на образце по типу раstra. Подобное движение электронного пучка делает эти микроскопы подходящими для таких методов анализа, как получение карт энергодисперсионной рентгеновской (EDX) спектроскопии, спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS) и углового темнопольного изображения (ADF). Эти сигналы могут быть получены одновременно с изображением, что позволяет осуществлять прямую корреляцию изображения и количественных (аналитических) данных. С помощью СПЭМ и высокоуглового кольцевого детектора (HAADF-STEM) возможно сформировать изображения атомного разрешения, где контраст, производимый некогерентно рассеянными электронами с интенсивностью, пропорциональной квадрату атомного номера (изображение в Z-контрасте [113]), является достаточно сильным и монотонно зависит от толщины. Непосредственно интерпретируемые изображения в Z-контрасте делают СПЭМ-изображения с высокоугловым детектором особенно привлекательными. Это отличает данный метод от обычного метода ВРЭМ, который использует амплитудно-фазовый контраст и, следовательно, приводит к результатам, нуждающимся в интерпретации путем моделирования. Обычно СПЭМ представляет собой ЭМ, оснащенный дополнительными катушками сканирования, детекторами и необходимыми схемами, однако производятся также и специализированные СПЭМ.

Добавление корректора сферической аберрации в ЭМ позволяет использовать электронный зонд субангстремного диаметра. В [114] была разработана на базе электронного микроскопа HD-2700 STEM/SEM усовершенствованная система ПЭМ/СПЭМ/РЭМ при 200–300 кВ для одновременной характеристики внутренней и поверхностной структуры с атомным разрешением. В частности, на этом микроскопе с корректором сферической аберрации при 200 кВ было достигнуто субангстремное разрешение во вторичных

электронах, что было подтверждено тестовыми исследованиями НЧ золота.

Использование высокоуглового детектора в СПЭМ для изображения в Z-контрасте обеспечивает изображение высокой химической чувствительности. Он применим при построении карты элементов, которая может быть непосредственно оцифрована с использованием стандартных образцов. С другой стороны, он может использоваться в методе высокого разрешения, выявляя кристаллическую решетку с высокой чувствительностью к химическому составу, но минимальной зависимостью от дефокусировки микроскопа или толщины образца. Как и другие методы изображения, данный метод успешно применяется в ЭТ. Он составил хорошее дополнение к известным методам получения изображения и методам анализа и нашел широкое применение в материаловедении. Сочетание данных трехмерных реконструкций, которые в этом случае дают исходную модель, с теоретическими расчетами (как это было сделано с помощью методов молекулярной динамики в [115]), позволяет более точно воссоздать внешнюю огранку нанокристаллитов.

Рассмотрим несколько характерных работ последних лет. В [116] метод ADF-STEM использовался для пространственного изучения неоднородных по внутренней структуре свободных и помещенных на подложке двойниковых НЧ платины и ее сплавов с ГЦК-структурой. Были найдены два типа трехмерных форм пластинчатодвойниковых частиц, содержащих Pt, происхождение которых было объяснено особенностями механизмов роста.

Другой интересный пример связан с изучением структуры по типу ядро–оболочка НЧ Pt–Co с каталитическими свойствами [117]. Изучен новый класс Pt–Co нанокатализаторов, состоящий из упорядоченных Pt₃Co интерметаллических ядер с оболочкой платины из 2–3 атомных слоев, созданный для повышения и оптимизации производительности нанокатализатора при применениях в топливных элементах. Показано, что высокая активность и стабильность связаны с богатой Pt оболочкой и стабильным интерметаллическим ядром Pt₃Co. Эти упорядоченные НЧ обеспечивают новое направление для оптимизации рабочих характеристик катализатора для следующего поколения топливных элементов.

Популярность структурных методов с использованием СПЭМ очень высока. Среди большого количества публикаций с результатами структурных исследований НЧ по числу работ на первом месте в последние годы находится метод HAADF-STEM. Этот метод привлекает к себе исследователей очень простой и надежной интерпретацией изображений, где по интенсивности сигнала в изображении буквально можно пере-

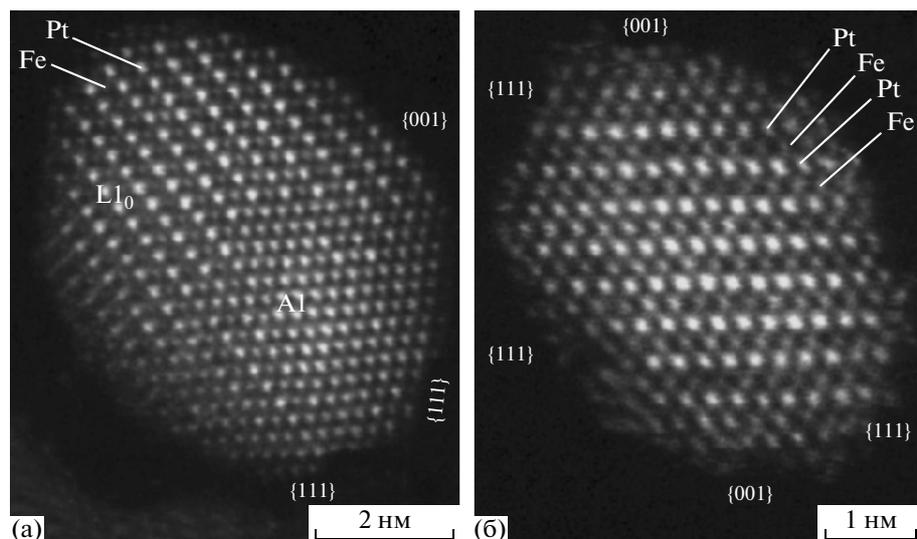


Рис. 8. HAADF–STEM-изображения, полученные в JEOL JEM-2200FS микроскопе. НЧ с частично упорядоченной фазой FePt после 24-минутного отжига при 400°C, 1 мин при 500°C и 55 мин при 400°C (а). Полностью упорядоченная НЧ [137] (б).

считать количество атомов в колонке [118]. В ряде обзоров можно познакомиться с большинством методов и последних результатов высокоугловой СПЭМ [61, 119–122].

Использование одновременно с регистрацией сигналов изображения спектрометра энергетических потерь электронов (EELS) позволяет получать дополнительную ценную информацию. В [123] сочетание HAADF/STEM с EELS позволило детально исследовать структуру ядро–оболочка НЧ, воспроизведя достаточно точно распределение O и N в НЧ с ядром TiN и окислом Ti в оболочке. В [124] путем локализации поверхностных плазмонов в металлических НЧ определено, что плазмонные моды могут изменяться от геометрии наноструктуры и разрушающего воздействия электронного пучка. Результаты позволили оптимизировать технику приготовления образцов. Такой же подход [125] использовался для фиксирования карт плазмонов в серебряных НЧ, имеющих форму усеченных октаэдров, в ближнекрасной/видимой/УФ-области спектра фактически с использованием электронных пучков вместо фотонов. Этот результат важен для понимания того, как свет взаимодействует с материей на нанометровом масштабе, что является фундаментальным вопросом в оптоэлектронике и нанофотонике.

Многие структурные исследования посвящены нанокатализаторам, имеющим большое практическое применение. Их каталитические свойства напрямую зависят от условий формирования сплава, формы, вариации состава и структуры [126–130]. В [129] были изучены важные для применения в качестве катализаторов биметаллические НЧ Au–Pd. Использовался метод HAADF–STEM с корректором сферической аберрации и спектральным и химическим анализом (EDAX и

EELS). Помимо трехоболочечной структуры в некоторых случаях удалось наблюдать четырехслойную структуру ядро–оболочка. Кроме того, удалось локализовать дефекты упаковки в НЧ и частично изучить проблему структуры границы между слоями. Применение НД позволило установить, что в целом структура НЧ относится к гексагонально плотноупакованным в противоположность структуре массивных Au или Pd.

Большой интерес в последнее время вызывает графен и различные композиты на его основе, имеющие большую перспективу в нанотехнологиях [131–135].

Методы СПЭМ активно используются при решении вопросов, о которых раньше можно было говорить только как о будущем. Это, например, изучение атомного движения на краях и поверхности НЧ [136].

Остановимся на примерах, демонстрирующих возможности высокоугловой СПЭМ. Интересный результат получен в [137] при изучении процессов упорядочения в магнитных наночастицах FePt. Превращение эквивалентных FePt наночастиц с размером до 0.4 нм из неупорядоченной кубической A1-структуры в упорядоченную тетрагональную фазу L10 изучали посредством ВРЭМ и СПЭМ в сочетании с нагреванием в колонне. Из экспериментов отжига снаружи микроскопа был определен переход при температуре около 500°C. Диффузия усиливается на поверхностях и играет доминирующую роль в упорядочении процесса. Упорядочение структуры начинается на поверхности НЧ и распространяется в направлении их центра, в результате полное упорядочение происходит в течение нескольких минут, при температуре выше 600°C (рис. 8). В отличие от обыч-

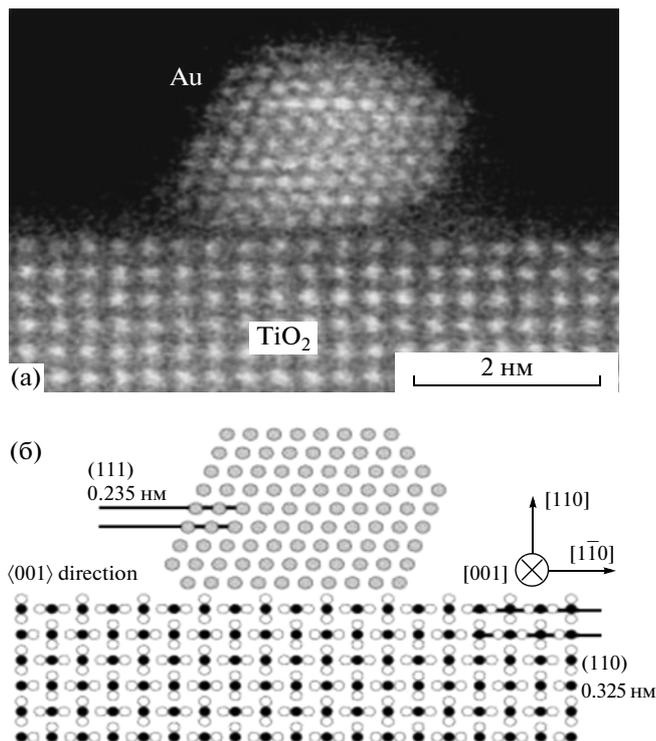


Рис. 9. HAADF–STEM-изображение НЧ Au на поверхности TiO₂ (110), установленное ориентационное соотношение Au(111)[1–10]/TiO₂(110)[001] (а). Схематическое расположение атомов НЧ и подложки [138] (б).

но принятого предела упорядочения (3.5 нм) показано, что сверхмалые (менее 3 нм) наночастицы FePt могут также быть полностью преобразованы в *L*₁₀-фазу. Хорошо контролируемая и точная стехиометрия (Fe 50% ат. Pt 50 ат. %) и однородность состава играют важную роль в их успешном фазовом переходе.

В [138] изучалась эпитаксия НЧ золота на подложке TiO₂. Наночастицы золота, нанесенные на монокристаллические подложки TiO₂, как модельная структура Au/TiO₂ катализатора, изучались методом HAADF–STEM, чтобы исследовать структуру интерфейса. Были четко определены атомные колонки Au и Ti, и расстояние между слоями Au и Ti на поверхности границы раздела с отношением Au (111) [110]/TiO₂ (110) [001] было оценено как 0.33 нм. При обсуждении структуры интерфейса учитывалась электронная структура атомов кислорода (рис. 9). В работе HAADF–STEM-изображения дополнялись расчетами из первых принципов, что в дало возможность выяснить атомное и электронное строение интерфейса.

Важная работа для понимания процессов коалесценции НЧ выполнена на примере НЧ платины в [139]. Методом HAADF–STEM на микроскопе JEOL 2200FS с корректором сферической

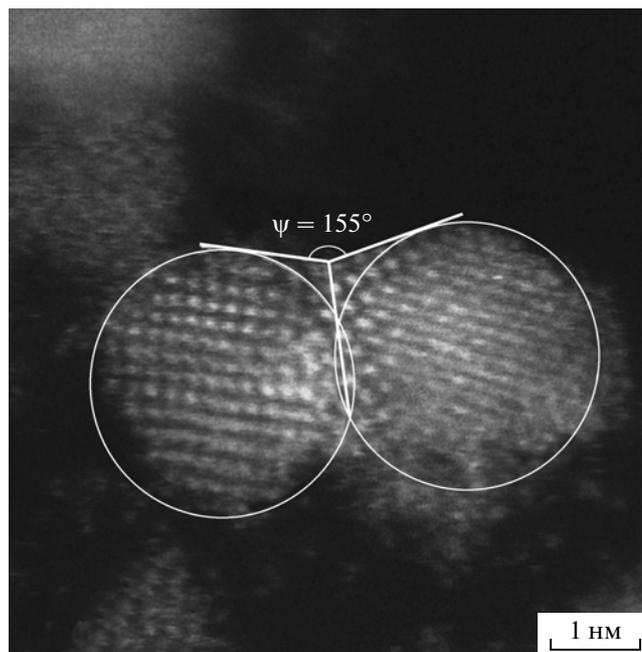


Рис. 10. Измерение двугранного угла между двумя Pt-наночастицами из STEM-изображения, полученного на изображении на начальной стадии спекания [139].

абerrации изучены *in situ* коалесценция и спекание наночастиц Pt со средним диаметром 2.8 нм. Были проведены прямые измерения процесса массового транспорта, который играет важную роль в понимании того, как размер частицы влияет на слияние и спекание на наноуровне. Поверхностная диффузия определялась из измерений, полученных от СПЭМ-изображений на начальной стадии спекания. Сопоставление с другими известными методами показало, что измеренная поверхностная диффузия находится в разумном согласии с измерениями на поверхности НЧ. Подвижность границ зерен определялась из измерений, сделанных на последних этапах спекания. На рис. 10 показан пример определения по картине СПЭМ двугранного угла между двумя наночастицами Pt на начальной стадии спекания.

Особый интерес представляют результаты изучения явления самоорганизации. Само явление сулит огромные перспективы для практического использования в нанотехнологиях, но это очень большой материал и его описание выходит за рамки данного обзора.

В заключение этого раздела добавим несколько слов относительно конфокальной СПЭМ. Помимо метода получения трехмерной реконструкции по серии двумерных изображений, полученных при разных углах наклона, в последние годы развивается метод получения двумерных изображений перпендикулярно направлению луча пу-

тем фокусировки пучка на разной глубине образца аналогично оптической конфокальной микроскопии. Этот подход требует использования СПЭМ с корректором сферической аберрации, чтобы достичь уменьшения глубины поля при большом угле сходимости [140]. Дальнейшее улучшение так называемой сканирующей конфокальной электронной микроскопии может быть достигнуто за счет регистрации изображений с привлечением фильтрации по энергиям при высоких энергетических потерях [141]. Одна из главных причин, ограничивающих глубину сечений, — эффект каналирования, который увеличивает глубину фокуса и максимален, когда изображение кристаллической структуры своей ориентацией совпадает с осью зоны. Тем не менее метод позволяет изображать атомы примеси (или кластеры) в аморфной или слабо рассеивающей матрице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы электронной кристаллографии дают большой объем ценной информации о структуре, размерах и форме НЧ, являющихся крайне важными для изучения природы формирования НЧ и развития методов их получения и объяснения связи структурных и физических свойств НЧ. В данный обзор не вошло много интересных примеров применений методов электронной кристаллографии (например, криогенная электронная микроскопия, кристаллизация внутри нанотрубок, о которой лишь упомянули, и многие другие). Эти вопросы требуют отдельных больших обзоров.

Авторы выражают благодарность С. Николуполосу за предоставление материалов по прецессионной электронной дифракции

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых № МК-7155.2013.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Jongh L.J. Physics and chemistry of metal cluster compounds. Dordrecht: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1994.
2. Schmid G. Clusters and colloids from theory of applications. Weinheim: VCH, 1994.
3. Nanoparticles and nanostructured films / Ed. Fendler J.H. Wiley. Weinheim: VCH, 1998.
4. Sugimoto T. Fine particles: synthesis, characterizations and mechanisms of growth. New York: Marcel Dekker, 2000.
5. Liz-Marzan L.M., Kamat P.V. Nanoscale materials. Boston; MA: Kluwer Academic-Plenum Publishers, 2003.
6. Toshima N. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology / Eds. Swartz J.A. et al. New York: Marcel Dekker, 2004. P. 1869.
7. Metal nanoparticles: synthesis, preparation control technology, and applications / Ed. Yonezawa T. Tokyo: Gijutsu Joho Kyokai, 2004.
8. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 8706.
9. Эфрос А.Л. Физика и техника полупроводников. 1982. Т. 16. С. 1209.
10. Halperin W.P., Rew // Mod. Phys. 1986. V. 58. P. 533; Alivisatos A.P. // Science. 1996. V. 271. P. 933.
11. Steigerwald M.L., Alivisatos A.P., Gibson J.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 3046.
12. Colvin V.L., Goldstein A.N., Alivisatos A.P. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 5221.
13. Olshavsky M.A., Goldstein A.N., Alivisatos A.P. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 9438.
14. Landes C.F., Link S., Mohamed M.B. et al. // Pure. Appl. Chem. 2002. V. 74. P. 1675; Peng X., Manna L., Yang W. et al. // Nature. 2000. V. 404. P. 59.
15. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. М.: Азбука, 2006. 154 с.
16. Murphy C.J., Sau T.K., Gole A.M. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 13857.
17. Kijima T., Yoshimura T., Uota M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 228.
18. Gao Y., Jiang P., Liu D.F. et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 380. P. 146.
19. Ma Q., Remsen E.F., Kowalewski T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 4627.
20. Hicks J.F., Young S., Murray R.W. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 2288.
21. He H.X., Zhang H., Li Q.G., Zhu T. et al. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 3846.
22. Kim B., Tripp S.T., Wei A. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 7955.
23. Giersig M., Mulvaney P. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 6334.
24. Maddanimath T., Kumar A., D'Arcy-Gall J. et al. // Chem. Commun. 2005. P. 1435.
25. Gammer C., Mangler C., Rentenberger C. et al. // Scripta Materialia. 2010. V. 63. P. 312.
26. Qianghua L.U., Kailun Y.A.O., Dong X.I. et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2007. V. 23. № 2. P. 189.
27. Grigson C.W.B. // Rev. Sci. Instrum. 1965. V. 36. P. 1587.
28. Denbigh P.N., Dove D.V. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38 (1). P. 99.
29. Neder R.B. et al. // Phys. Status Solidi. C. 2007. V. 4. P. 3221.
30. Neder R.B. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. S125.
31. Malac M., Wang F., Egerton R. et al. // Microsc. Microanal. 2007. V. 13. Suppl. 2, P. 558CD.
32. Dwyer C., Kirkland A.I., Hartel P. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 151104.

33. Cowley J.M. // *Microscopy Res. Techniq.* 1999. V. 46. № 2. P. 75; Cowley J.M. // *Electron Nanodiffraction: Progress and Prospects. Electron Microsc.* 1996. V. 45. P. 3.
34. Cowley J.M. // *Ultramicroscopy.* 2002. V. 90. № 2. P. 197.
35. Alloyeava D., Ricolleau C., Oikawa T. et al. // *Ultramicroscopy.* 2008. V. 108. P. 656.
36. Behr M.J., Mkhoyan K.A., Aydil E.S. // *Carbon.* 2010. V. 48. P. 3840.
37. Yu Z.H., Hahn M.A., Maccagnano-Zacher S.E. et al. // *ACS Nano.* 2008. V. 2. № 6. P. 1179.
38. Petrova R.V., Vanfleet R.R., Richardson D.R. et al. // *Microsc. Microanal.* 2005. V. 11. Suppl. 2. P. 782.
39. Vincent R., Midgley P.A. // *Ultramicroscopy.* 1994. V. 53. P. 271.
40. Own C.S., Sinkler W., Marks L.D. // *Ultramicroscopy.* 2007. V. 107. P. 534.
41. Dudka A.P., Avilov A.S., Nikolopoulos S. // *Ultramicroscopy.* 2007. V. 107. P. 474.
42. Avilov A., Kuligin K., Nicolopoulos S. et al. // *Ultramicroscopy.* 2007. V. 107. P. 431.
43. Mugnaioli E., Andrusenko I., Schuler T. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 7041.
44. Mugnaioli E., Sedlmaier S.J., Oeckler O. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. P. 121.
45. Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M. et al. // *Mineral. Mag.* 2010. V. 74. № 1. P. 159.
46. Bellussi G., Montanari E., Di Paola E. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 666.
47. Sarakinou E., Mugnaioli E., Lioutas Ch.B. et al. // *Semicond. Sci. Technol.* 2012. V. 27. P. 105003.
48. Andrusenko I., Mugnaioli E., Gorelik T.E. et al. // *Acta Cryst. B.* 2011. V. 67. P. 218.
49. Barborini E., Ducati C., Leccardi M. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2011. V. 50. P. 01AK01.
50. Cao B., Xi T., Hui D. // *Metalurgija-MJoM.* 2011. V. 17. № 2. P. 79.
51. Keller R.R., Geiss R.H. // *J. Microscopy.* 2012. V. 245. P. 245.
52. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 314 с.
53. Kolb U., Mugnaioli E., Gorelik T.E. // *Cryst. Res. Technol.* 2011. V. 6. P. 542.
54. Jinschek J.R. et al. // *Ultramicroscopy.* 2008. V. 108. P. 589.
55. Arslan I., Walmsley J.C., Rytter E. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 5716; Cervera Gontard L., Dunin-Borkowski R.E., Chong R.K.K. et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2006. V. 26. P. 203.
56. Hungria A.B., Juárez B.H., Klinke C. et al. // *Nano Res.* 2008 V. 1. P. 89; Liang Y., Wu Y., Feng S.-T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 131. P. 56S; Aghi Z., Holland D.J., Leary R. et al. // *Nano Lett.* 2011. V. 11. P. 4666.
57. Gontard L.C., Dunin-Borkowski R.E., Gass M.H. et al. // *J. Electron Micr.* 2009. V. 58. № 3. P. 167.
58. Mareau V.H. et al. // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 25. P. 9032.
59. Gries K., Kröger R., Kübel C. et al. // *Acta Biomat.* 2009. V. 5. № 8. P. 3038.
60. Scott M.C., Chen, Chien-Chun, Mecklenburg Matthew et al. // *Nature.* 2012. V. 483. P. 444.
61. Saghi Z., Midgley P.A. // *Ann. Rev. Mater. Res.* 2012. V. 42. P. 59.
62. Midgley P.A., Ward E.P.W., Hungria A.B. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 1477.
63. Van Aert S., Batenburg K.J., Rossell M.D. et al. // *Nature.* 2011. V. 470. P. 374.
64. Gabor D. // *Nature.* 1948. V. 4098. P. 777.
65. Cowley J.M. // *Ultramicroscopy.* 1992. V. 41. P. 335.
66. Lichte H., Geiger D., Linck M. // *Phil. Trans. R. Soc.* 2009. V. 367. № 1903. P. 3773.
67. Gajdardziska-Josifovska M. et al. // *Ultramicroscopy.* 1993. V. 50. P. 285; Cai J., Ponce F.A. // *Phys. Status Solidi.* 2002. V. 192. P. 407.
68. Stevens M., Ponce F.A. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 4651.
69. Yamamoto K., Majetich S.A., Sachan M. et al. // *Microsc. Microanal.* 2007. V. 13. Suppl. 2. P. 1218 CD; Kuhn L.T., Harrison R.J., Kasama T. et al. // *IMC16, Sapporo, 2006; Nakanishi M. et al. // Mater. Transactions.* 2007. V. 48. № 10. P. 2599; Dunin-Borkowski R.E., Kasama T. et al. // *Microscopy Res. Techniq.* 2004. V. 64. P. 390; Li L., Smith D.J., Dailey E. et al. // *Nano Lett.* 2011. V. 11. P. 493.
70. Koziol K.K., Kasama T., Dunin-Borkowski R.E. et al. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2007. V. 962. 0962-P13-03.
71. Li L., Smith D.J., Dailey E. et al. // *Nano Lett.* 2011. V. 11. P. 493.
72. Popescu R., Müller E., Wanner M. et al. // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. P. 235411.
73. Cumings J., Zett A., McCartney et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. № 5. P. 056804-1.
74. Gao Y., Shindo D., Bao Y. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 233105-1.
75. Zuo J.M., Vartanyants I., Gao M. et al. // *Science.* 2004. V. 300. P. 1419.
76. Gerchberg R.W., Saxton W.O. // *Optik.* 1972. V. 35. P. 237.
77. Miao J., Charalambous P., Kirz J. et al. // *Nature.* 1999. V. 15. P. 342.
78. Sayre D. // *Acta Cryst. A.* 1952. V. 5. P. 843.
79. Fienup J. // *Appl. Opt.* 1982. V. 21. P. 2758.
80. Huang W.J., Zuo J.M., Jiang B. et al. // *Nature Phys.* 2009. V. 5. P. 129.
81. Ischenko A.A., Golubkov V.V., Spiridonov V.P. et al. // *Appl. Phys. B.* 1983. V. 32. P. 161; Rood A.P., Milledge J. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1984. V. 2. P. 1145; Ewbank J.D., Schafer L., Ischenko A.A. // *J. Mol. Struct. Feature Article.* 2000. V. 534. P. 1.

82. *Zewail A.H.* // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 2006. V. 57. P. 65.
83. *Ищенко А.А., Баграшвили В.Н., Авилов А.С.* // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 5. С. 751.
84. *Zewail A.H., Thomas J.M.* 4D Electron Microscopy. Imperial College Press, 2010. 341 p.; *Billinge S.J.L., Levine L.* // *Science.* 2007. V. 316. P. 560.
85. *Lobastov V.A., Srinivasan R., Vigliotti F. et al.* // *UltraFast Optics IV, Springer Series in Optical Sciences.* Eds. Krausz F. et al. Berlin: Springer, 2003. P. 413; *Thomas J.M.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. P. 2606.
86. *Ruan C.-Y., Murooka Y., Raman R.K. et al.* // *Microscopy Microanalysis.* 2009. V. 15. P. 323
87. *Raman R.K., Murooka Y., Ruan C.-Y. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. P. 077401.
88. *Ruan C.-Y., Murooka Y., Raman R.K. et al.* // *Nano Lett.* 2007. V. 7 (5). P. 1290; // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. P. 077401.
89. *LaGrange T., Campbell G.H., Turchi P.E.A. et al.* // *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 5211.
90. *Anderson N.A., Lian T.* // *An. Rev. Phys. Chem.* 2005. V. 56. P. 491; *Murdick R.A., Raman R.K., Murooka Y. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 77. P. 24532991; *Ruan C.-Y., Murooka Y., Raman R.K. et al.* // *Microscopy Microanalysis.* 2009. V. 15. P. 323.
91. *Wang W., Lee T., Reed M.A.* // *Rep. Prog. Phys.* 2005. V. 68. P. 523.
92. *Raman R.K., Murdick R.A., Worhatch F.J. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104. P. 123401.
93. *Kanasaki J., Inami E., Tanimura K. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 087402.
94. *Baum P., Zewail A.H.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2007. V. 104. P. 18409.
95. *Hubert F., Testard F., Rizza G. et al.* // *Langmuir.* 2010. V. 26(10). P. 6887; *Simeonidis K., Mourdikoudis S., Vilalta-Clemente A. et al.* // *Phys. Adv. Mater. Winter School 2008;* *Yang J., Levina L., Sargent E.H. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. P. 4025; *Sepulveda-Guzman S., Elizondo-Villarreal N., Ferrer D. et al.* // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. P. 335604.
96. Analytical electron microscopy of gold nanoparticles on ceria, titania and ceria-titania materials / Eds. Sónia A.C. et al. Edit: FORMATEX, 2010. P. 1830.
97. *Kumarakuru H., Cherns D., Montes de Oca M.G. et al.* // *J. Phys: Conf. Ser.* 2012. V. 371. P. 012025.
98. *Billaud P., Marhaba S., Cottancin E. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. P. 978.
99. *Kang S., Shi S., Jia Zh. et al.* // *Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 09J113.
100. *Dwivedi D.K., Dayashankar, Dubey M.* // *J. Ovonic Res.* 2010. V. 6. № 1. P. 57.
101. *Olson M.A., Coskun A., Klajn R. et al.* // *Nano Lett.* 2009. V. 9. № 9. P. 3185.
102. *Gayou V.L., Hernandez B.S., Macuil R. D. et al.* // *J. Nano Res.* 2010. V. 9. P. 125; *Tilley R.D.* // *Chem. New Zealand.* 2008. P. 146.
103. *Pugazhenthiran N., Anandan S., Kathiravan G. et al.* // *J. Nanopart Res.* 2009. V. 11. P. 1811; *Guzman M.G., Dille J., Godt S.* // *World Academy of Science. Eng. Technol.* 2008. V. 43. P. 357.
104. *Moldovan S.M., Bulou H., Dappe Y.J. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116 (16). P. 9274.
105. *Moravec P., Smolík J., Keskinen H. et al.* // *Mater. Sci. Appl.* 2011. V. 2. P. 258; *Singh S., Krupanidhi S.B.* // *Current Nanoscience.* 2009. V. 5. P. 489; *Zhang Q., Xie J., Lee J. Y. et al.* // *small.* 2008. V. 4. № 8. P. 1067; *Zhang Q., Lee J.Y., Yang J. et al.* // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. P. 245605; *Jacob D.S., Genish I., Klein L. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett. B.* 2006. V. 110. № 36. P. 17711.
106. *Asahina S., Takami S., Otsuka T. et al.* // *Chem Cat Chem. Special Issue: Adv. Microscopy.* 2011. V. 3. № 6. P. 1038.
107. *Tang J., Li Z., Xia Q., Williams R.S.* // *Langmuir. Lett.* 2009 V. 25(13). P. 7222.
108. *Yao H., Kimura K.* Modern Research and Educational Topics in Microscopy / Eds. Méndez-Vilas A., Díaz J. FORMATEX, 2007. P. 568.
109. *Barsotti R.J., Vahey M.D., Wartena R. et al.* // *small.* 2007. V. 3. № 3. P. 488.
110. *Ghinwa N., Sabahudin H., Keith M. et al.* // *J. Microscopy Res. Techniq.* 2008. V. 71. № 10. P. 742.
111. *Berry C.C., Wells S., Charles S. et al.* // *Biomaterials.* 2003. V. 24. Issue 25. P. 4551.
112. *Bunker K.L., Sturgeon J.L., Lersch T.L. et al.* // *Microscopy Microanalysis.* 2010. V.16. P. 668.
113. *Pennycook S.J.* // *Ultramicroscopy.* 1989. V. 30. P. 58.
114. *Xhang X.F.* // *Microscopy Today.* 2011. V. 19. № 5. P. 26.
115. *Florea I., Demortuire A., Petit C. et al.* // *Nanoscale.* 2012. V. 4. P. 5125.
116. *Gontard L.C., Dunin-Borkowski R.E., Gass M.H. et al.* // *J. Electron Microscopy.* 2009. V. 58(3). P. 167.
117. *Wang D., Xin H.L., Hovden R. et al.* // *Nature Mater.* 2013. V. 12 P. 81.
118. *Van Aert S., De Backer A., Martinez G.T. et al.* // *(APS) Phys. Rev. B.* 2013. V. 8. № 6. P. 064107.
119. *Ryvolova M., Chomoucka J., Drbohlovova J. et al.* // *Sensors.* 2012. V. 12. P. 14792.
120. *Ponce A., Mejna-Rosales S., Jos-Yacam M.* // *Methods Mol. Biol.* 2012. V. 906. P. 453.
121. *Sankar M., Dimitratos N., Miedziak P.J. et al.* // *J. Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 8099.
122. *Yang J.C., Small M.W., Grieshaber R.V. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 8179.
123. *Mendis B.G., Craven A.J.* // *Ultramicroscopy.* 2009. V. 111 (3). P. 212.
124. *Koh A.L., Bao K., Khan I. et al.* // *ACS Nano.* 2009. V. 3 (10). P. 3015.
125. *Nelayah J., Kociak M.U., Strehphan O. et al.* // *Nature Phys.* 2007. V. 3. P. 348.

126. He, Liu Y., Liu J., et al. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 1.
127. He, Nellist P.D., Lozano-Perez S. et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2012. V. 371. P. 012027.
128. Leary R., Saghi Z., Armbrüster M. et al // *J. Phys: Conf. Ser.* 2012. V. 371. P. 012024.
129. Deepak F.L., Casillas-Garcia G., Esparza R. et al. // *J Cryst Growth.* 2011. V. 325(1). P. 60.
130. Gan L., Yu R., Luo J. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012 V. 3 (7). P. 934.
131. Huang P.Y., Ruiz-Vargas C.S., van der Zande A.M. et al. // *Nature.* 2011. V. 469. P. 389.
132. Dong L., Hansen J., Xu P. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 061601.
133. Moldovan M.S., Bulou H., Dappe Y.J. et al. // *J. Phys. Chem. C,* 2012. V. 116 (16), P. 9274.
134. Cretu O., Rodriguez-Manzo J.A., Demorti A. et al. // *Carbon.* 2012. V. 50. № 1. P. 259.
135. Hungría A.B., Juárez B.H., Klinke C. et al. // *Nano Res.* 2008 V. 1. P. 89.
136. Bhatta U.M., Ross I.M., Saghi Z. et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2012. V. 371. P. 012007.
137. Delalande M., Guinel M.J.-F., Allard L.F. et al. // *J. Phys. Chem. C* 2012. V. 116. P. 6866.
138. Akita T., Tanaka K., Kohyamaa M. et al. // *Surf. Interface Anal.* 2008. V. 40. P. 1760.
139. Asoro M.A., Kovar D., Shao-Horn Y. et al // *Nanotechnology.* 2010. V. 21. P. 025701-1.
140. Van Benthem K., Lupini A.R., Kim M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. P. 034104; Borisevich A.Y., Lupini A.R., Pennycook S.J. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2006. V. 103. P. 3044; Hashimoto A., Wang P., Shimojo M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 253108.
141. Wang P., Behan G., Takeguchi M. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104. P. 200801.