

*Посвящается памяти Б.К. Вайнштейна*

## ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ КРИСТАЛЛОГРАФИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

© 2011 г. Р. М. Имамов, В. В. Клечковская, Е. И. Суворова

*Институт кристаллографии РАН, Москва*

*E-mail: klechvv@ns.crys.ras.ru*

Поступила в редакцию 28.02.2011 г

Обсуждаются возможности просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (включая количественную компьютерную обработку получаемых изображений и компьютерное моделирование) при проведении локального анализа наноматериалов. Рассматривается несколько примеров использования быстрого преобразования Фурье и моделированных высокоразрешающих электронно-микроскопических изображений при проведении идентификации нанофаз и исследовании кристаллографии нанокристаллов и наночастиц. Отмечена роль Б.К. Вайнштейна в разработке единого подхода к проблеме определения структуры материи с помощью дифракции коротких волн.

### ВВЕДЕНИЕ

Борис Константинович Вайнштейн внес огромный вклад в разработку теоретических основ и получение фундаментальных результатов в изучении строения материи на атомном и молекулярном уровне.

Остановимся на некоторых результатах, связанных с применением дифракции коротких волн для анализа пространственной структуры вещества, вклад в которые Бориса Константиновича Вайнштейна огромен. Б.К. Вайнштейн сыграл выдающуюся роль в создании нового направления в электронографии, известного сейчас как электронографический структурный анализ (ЭСА) [1]. Для достижения этой цели он выполнил ряд фундаментальных работ по теории дифракции электронов, формированию дифракционных картин различных типов, совместно с Айберсом составил таблицы атомных факторов рассеяния электронов для всех элементов [2], предложил простой эмпирический метод учета вклада вторичного рассеяния в интенсивность отражений на дифракционных картинах для правильного расчета величин экспериментальных структурных амплитуд. Б.К. Вайнштейн впервые в мире применил синтез Фурье электростатического потенциала для расшифровки структуры вещества по наблюдаемым интенсивностям рассеяния электронов. Эта идея явилась основой электронографического структурного анализа строения конденсированных фаз. Используя для разложения и синтеза функций фурье-преобразо-

вание с привлечением методов свертывания функций, он добился ясного и физически обоснованного изложения теории дифракции быстрых электронов кристаллами.

Более того, благодаря детальному анализу Борис Константинович пришел к однозначному выводу о возможности обнаружения методом ЭСА позиций легких атомов, в частности водорода, в кристаллической решетке в присутствии тяжелых в соединениях, состоящих из атомов различной массы. Из работ в этом направлении отметим выполненные совместно с З.Г. Пинскером пионерские исследования по определению положения атомов водорода в парафинах [3], а также по определению электронографическим методом атомной структуры дикетопиперазина [4], который представляет интерес в связи с важной ролью дикетопиперазиновых группировок в строении белка. Структура этого соединения интересна еще и тем, что в ней имеются как образующие водородные связи атомы водорода, так и не образующие. С помощью предложенных им новых вариантов синтезов Фурье с высокой точностью были определены положения атомов водорода ( $0.03 \text{ \AA}$ ) в структуре дикетопиперазина. Сравнивая результаты, полученные тремя дифракционными методами, Б.К. Вайнштейн отмечал, что различие данных сказывается на “высоте” и форме пиков на синтезах Фурье вследствие относительного различия рассеивающей способности атомов в каждом из методов. Так, в рентгенографии электронная плотность в максимуме атома водорода

(“высота пика”) составляет примерно  $1/12 - 1/14$  от такой же величины для атома углерода (при различии атомных номеров в 6 раз). В электронографии отношение высот пиков потенциала этих атомов намного больше, оно составляет примерно  $2/4.5$ , чем обусловлен выигрыш в точности электронографического определения положения атома водорода. На рис. 1 видно, что в отличие от пиков потенциала тяжелых атомов пики потенциала атомов водорода вытянуты. Это может быть связано с анизотропией теплового движения. Сравнение значений потенциала атомов водорода в пике (в вольтах) ( $H_1-33В$ ,  $H_2-32В$ ,  $H_3-36В$ ) позволило сделать определенные выводы о характере химической связи этих атомов. Это определение положения атомов водорода в структуре органического соединения остается образцовым и в настоящее время.

Следует заметить, что долгие годы многие исследователи скептически относились к результатам определения атомных структур электронографическим методом, в том числе и из-за того, что для определения фаз структурных амплитуд использовался метод проб и ошибок. Однако в конце прошлого века Д.Л. Дорсетом (США) [5] был разработан прямой метод получения фаз структурных амплитуд для определения атомных структур по интенсивностям электронной дифракции. Несколько работ он посвятил пересчету структур различных веществ, определенных ранее представителями российской электронографической школы, используя их экспериментальные данные (в частности, экспериментальные данные Б.К. Вайнштейна по дикетопиперазину), применяя к ним прямые методы определения фаз структурных амплитуд. Эти расчеты показали полную достоверность полученных ранее результатов. Книга Б.К. Вайнштейна “Структурная электронография” [1], в которой изложены физические основы метода электронографического структурного анализа, до сих пор является настольной книгой структурщиков, работающих в области дифракции электронов. В [6] рассмотрены различные методические подходы, разработанные в ходе конкретных структурных исследований широкого класса веществ, главным образом российскими электронографистами, в том числе определение структур фаз нестехиометрического состава, частично разупорядоченных и переходных фаз и др.

К концу 50-х гг. прошлого века наступает “век полимеров” — химики активно синтезируют новые полимерные молекулы, от синтетических и природных полимеров получены тысячи рентгенограмм, опубликованы сотни работ по их истолкованию. Однако не было единого подхода к теоретическому анализу и расчету рассеяния рентгеновских лучей от агрегатов цепных молекул,

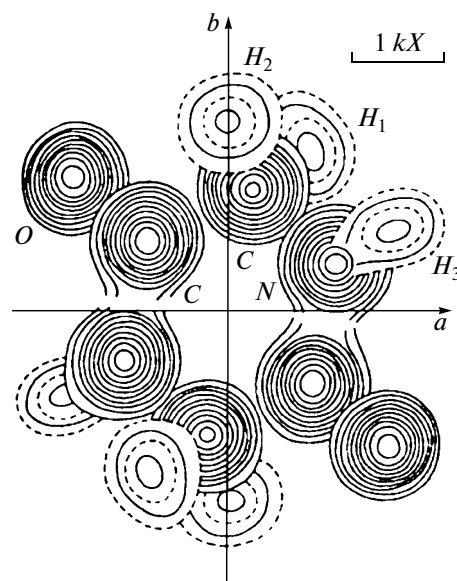


Рис. 1. Трехмерный синтез фурье потенциала молекулы дикетопиперазина. Сплошные линии проведены через 15 В, штриховые через 7.5 В.

отсутствовала общепринятая точка зрения на строение полимеров.

Б.К. Вайнштейн ставит перед собой задачу — развить теорию дифракции рентгеновских лучей на цепных молекулах и их агрегатах (полимерных веществах). Он решает ее следующим образом: пусть задано строение цепной молекулы, задан тип взаимной упорядоченности агрегата таких молекул — как же рассчитать дифракционную картину от такого полимерного вещества? Рассматривается и обратная задача, какие выводы можно сделать о строении данного полимера или составляющих его молекул из наблюдаемой дифракционной картины? Как и в ЭСА, основным методом интерпретации явления дифракции рентгеновских лучей служит метод преобразования Фурье (ПФ) с широким использованием операции свертывания функций. Поскольку цепные молекулы могут собираться в агрегаты различного характера и степени упорядоченности, рассматриваются симметричные и кристаллохимические принципы их строения, разбираются и классифицируются типы взаимных укладок, а также анализируется формирование дифракционных картин от изолированной молекулы и синтез Фурье электронной плотности такой молекулы. Для объектов произвольного типа разбираются общие закономерности функции интенсивности рассеяния, свойства функции межатомных расстояний, формфактор. И, наконец, рассматривается дифракция на агрегатах с разбросом ориентаций осей молекул и на аморфных полимерах [7].

Борис Константинович рассматривает возможный характер и типы агрегирования, начиная

с идеально построенного кристалла, а далее вводя следующие нарушения по отдельности или их комбинации: сдвиги, повороты, нарушения сетки, сдвиги + повороты, сдвиги + нарушения сетки, повороты + нарушения сетки, сдвиги + повороты + нарушения сетки. Он вводит функции, описывающие эти нарушения, дает им количественную характеристику; пользуясь функциями размещения  $A(r)$  и распределения  $W(r)$ . Наконец, добавляет к этому возможные расстройки параллельности цепей и их изгибы, что резко снижает упорядоченность агрегата вплоть до аморфного и газового состояния. Разбираются свойства интерференционной функции  $Z(S)$  и функции распределения рассеивающих точек  $z(\mathbf{r})$ , рассматриваются пути вывода  $z(\mathbf{r})$  из экспериментальных данных по интенсивности рассеяния, общая формула которой содержит в себе три основные функции: квадрат модуля структурной амплитуды молекулы, интерференционную функцию и формфактор. В качестве примера практического применения разработанной Б.К. Вайнштейном теории можно привести электронографическое изучение структуры пленок Ленгмюра–Блоджетт, на дифракционных картинах которых наблюдались эффекты, связанные с различными типами разупорядочения [8].

Следует отметить, что функция распределения точек  $z(\mathbf{r})$  может задавать распределение рассеивающих единиц любого типа — атомов, молекул, слоев и т.п. Таким образом, предложенные Б.К. Вайнштейном подходы к решению задачи вывода из экспериментальной дифракционной картины структурных характеристик для объектов с упорядоченностью произвольного типа от кристаллов до газов имеют общий характер. Разработанная теория справедлива для всех трех видов излучений (рентгеновского, нейтронов и электронов). В обобщенном виде эти результаты представлены в статье по материалам лекции, прочитанной Б.К. Вайнштейном при вручении ему премии Эвальда [9].

Биомолекулярная кристаллография с начала 60-х гг. прошлого века определила основную научную деятельность Б.К. Вайнштейна в последующие годы. Еще одной новой областью кристаллографии, к которой он проявил интерес, стало исследование строения жидкокристаллического состояния вещества при помощи функции распределения, определяемой рассеянием рентгеновского излучения [10]. Весьма эффективными для исследования строения широкого класса жидких кристаллов оказались и оптические методы получения трансформанты Фурье. Отметим, что Борис Константинович всегда подчеркивал, что трудности полного и однозначного описания строения объекта на основании анализа его дифракционной картины, особенно в случаях малой упорядоченности, могут стать непреодоли-

мыми, если не привлекать других данных. В его работах можно встретить удачное комбинирование данных рентгеновского анализа, электронной микроскопии и оптической дифракции лазерных пучков от электронно-микроскопических изображений.

На практике мы почти всегда имеем дело с кристаллами, в которых наблюдаются самые разнообразные нарушения трехмерной периодичности: точечные дефекты, посторонние атомы, дислокации, микровыделения иных фаз и т.д. В исследовании этих особенностей кристалла важное значение приобретает электронная микроскопия, в частности использование преобразования Фурье-изображений, их моделирование, а также электронная дифракция. С этой же целью разрабатываются методики моделирования размерного эффекта от изотропных и анизотропных кристаллов. Разработаны компьютерные программы построения моделей исследуемых кристаллов любого размера с последующим использованием полученных результатов для моделирования картин электронной дифракции, для выявления влияния размерного эффекта на появление диффузного рассеяния и на уширение дифракционных максимумов.

В настоящей работе рассмотрены возможности современной электронной микроскопии высокого разрешения для решения задач кристаллографии наночастиц и наноматериалов, и в качестве иллюстрации представлено несколько примеров исследования нанокристаллов фосфатов кальция.

#### ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ КРИСТАЛЛОГРАФИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ВРЭМ), включающая количественную компьютерную обработку получаемых изображений и компьютерное моделирование, является ключевым методом в проведении локального анализа материалов. Исторически сложилось так, что ВРЭМ явилась первым методом, реально обеспечившим визуализацию структуры объектов с атомным разрешением, а во многих случаях — единственный источник получения информации о внутренней структуре и структуре границ раздела нанообъектов. Методики, основанные на локализации максимального контраста и связанного с ним положения атомных колонок, применялись для установления изменений в параметрах решеток в многослоевых системах, полупроводниках, выявления искажений структуры и дефектов. В современных просвечивающих электронных микроскопах низкое значение коэффициента сферической аберрации объективных линз обеспечивает однород-

ную передаточную функцию вблизи брэгговского пучка, что позволяет проводить измерения с большой точностью и надежностью. Фурье-преобразование ВРЭМ-изображений (дифрактограмма) достаточно точно отражает геометрию структуры, что является основанием для фазовой идентификации нанокристаллов. Для уточнения фазового состава (выбор фазы среди нескольких возможных решений), ориентировки кристаллов необходимо проводить моделирование картин электронной дифракции и дифрактограмм при разных углах наклона к точной оси зоны, с рефлексами от нескольких лауэ-зон. Безусловно, в случае образования многофазных систем исследование начинается с проведения качественного и количественные рентгеновского энергодисперсионного (ЭДС) микроанализа для установления пределов поиска решений по дифракционным данным.

Электронно-микроскопические изображения представляют собой картины интерференции электронных волн, и прямая интерпретация подобных изображений как проекций структуры возможна только для тонких образцов (приближение слабого фазового объекта) при шерцеровской дефокусировке. Поскольку в общем (реальном) случае картина искажается динамическим рассеянием и оптическими аберрациями микроскопа, то для правильной интерпретации получаемых изображений необходимо проводить компьютерное моделирование, используя известные электронно-оптические параметры и кристаллографические данные образцов с последующим сравнением рассчитанных и экспериментальных изображений и подтверждением (или опровержением) структуры исследуемых наноматериалов. Современная электронная микроскопия высокого разрешения, использующая приборы с коррективкой сферических аберраций, немыслима без предварительного моделирования ВРЭМ-изображений для установления оптимальных параметров исследования.

Варьирование параметров, связанных со структурой и морфологией образца, последовательное изменение дефокуса или угла наклона образца к направлению электронного пучка в свою очередь дает возможность провести количественный анализ, установить реальную структуру материалов: выполнить оценку размеров, особенно толщины, естественных тонких кристаллов, установить разориентировку зерен и выявить локальное разупорядочение в кристаллах. Все эти параметры необходимы при определении механизма образования или разрушения структуры наноконструктов, а также взаимодействия неорганических соединений с биологическими объектами.

*Количественная интерпретация ВРЭМ-изображений с помощью преобразования Фурье.* В ходе об-

работки изображений преследуются несколько целей: улучшение визуального восприятия изображений, т.е. минимизация фона и повышение соотношения сигнал/шум, и выполнение измерений различных особенностей на изображениях. Первая задача выполняется с помощью применения различных математических фильтров. Решение второй задачи обеспечивает установление фазового состава индивидуальных наночастиц размером до 3 нм и основано на том, что фаза электронной волны на выходной поверхности образца отражает периодичность кристаллической структуры. В свою очередь ВРЭМ-изображение в приближении слабого фазового объекта является в основном интерференционной картиной, которая отражает периодические модуляции фазы электронной волны. Поэтому структура и фазовый состав образцов могут быть определены благодаря сохранению дифрактограммой такой периодичности, т.е. ее способности отражать фазу рассеяния электронной волны.

Преобразование Фурье является представлением изображения как суммы комплексных экспонент переменных, частот и фаз, и играет важную роль для анализа, фильтрации и реконструкции изображений. В его основе лежит идея о том, что практически любую периодическую функцию можно представить суммой отдельных гармонических составляющих (синусоид и косинусоид с различными амплитудами  $A$ , периодами  $T$  и, следовательно, частотами  $\omega$  [11–13].

Если  $f(m, n)$  – функция двух дискретных пространственных переменных  $m$  и  $n$ , то двумерное ПФ этой функции определяется соотношением

$$F(\omega_1, \omega_2) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} f(m, n) e^{-j\omega_1 m} e^{-j\omega_2 n}. \quad (1)$$

Переменные  $\omega_1$  и  $\omega_2$  представляют собой частотные переменные и измеряются в радианах.  $F(\omega_1, \omega_2)$  часто называется частотно-доменным представлением  $f(m, n)$ .  $F(\omega_1, \omega_2)$  является комплексно-переменной функцией, где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  имеют период  $2\pi$ . Благодаря периодичности обычно рассматривается только интервал  $-\pi \leq \omega_1, \omega_2 \leq \pi$ . Обратное двумерное ПФ задается формулой

$$f(m, n) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{\omega_1=-\pi}^{\pi} \int_{\omega_2=-\pi}^{\pi} F(\omega_1, \omega_2) e^{j\omega_1 m} e^{j\omega_2 n} d\omega_1 d\omega_2 \quad (2)$$

и означает, что  $f(m, n)$  может быть представлена как сумма бесконечного числа комплексных экспонент (синусоид) с разными частотами. Амплитуда и фаза вклада в частоты  $(\omega_1, \omega_2)$  задается  $F(\omega_1, \omega_2)$ .

Теория преобразования Фурье предполагает наличие непрерывного сигнала, в то время как изображения чаще всего прерываются вдоль линии или колонки. Для обработки дискретных данных (набора пикселей) развита теория дискретного ПФ, для выполнения которого строго по исходной формуле потребуется много времени, особенно при значительном количестве входных отсчетов. В основе алгоритма быстрого преобразования Фурье лежит деление на группы входной последовательности (например, четные и нечетные отсчеты), и для каждой из них выполняется дискретное ПФ, а затем полученные результаты объединяются. В итоге получается дискретное ПФ входной последовательности – и существенная экономия времени. Такой метод называется быстрым преобразованием Фурье (БПФ) [14] и является алгоритмом анализа изображений. Любое изображение может быть представлено как двумерное ПФ и рассмотрено как изображение с действительной и мнимой частью. При этом двумерное БПФ является отражением значений пикселей изображения в пространственной частотной области. Таким образом, при выполнении двумерного БПФ создается двумерная карта всех пространственных частот изображения.

Изображение может быть преобразовано из области времен в область частот, а полученное изображение опять может быть преобразовано из области частот в область времен путем выполнения обратного двумерного БПФ. Если никаких изменений в комплексном изображении в области частот не было сделано, то конечное изображение будет таким же, как и начальное. Но поскольку могут быть выполнены некоторые операции в области частот, называемые свертками, то конечное изображение может измениться. Операция свертки в области частот практически является наложением маски на преобразуемое изображение, в результате чего может быть достигнуто изменение уровня шума или реконструкция изображения.

Анализ дифрактограммы дает возможность: выявить, измерить и скорректировать астигматизм микроскопа и измерить коэффициент сферической аберрации микроскопа [15, 16]; обнаружить движение образца в процессе экспозиции [17]; измерить дефокусировку на полученном изображении [15–17]; измерить постоянные функции затухания [17]; определить поля напряжений [18]; использовать ее для получения информации о структуре образца [15, 16, 19].

*Дифрактограммы – не картины электронной дифракции.* Получение кристаллографической информации в прямом пространстве из ВРЭМ-изображений с помощью очень тонкого пучка и последующий доступ к обратному пространству методом ПФ нанобластей на ВРЭМ-изображе-

ниях представляет собой очень красивый и полезный метод, альтернативный нанодифракции. Однако дифрактограммы не являются картинами электронной дифракции. Отличие обусловлено влиянием самого микроскопа, а именно: передаточная функция добавляет изменение фазы и среза пространственные частоты. Это приводит к тому, что объект не является уже трехмерным распределением атомов, а только двумерной решеткой, контраст от которой уже не имеет простой связи с первоначальным.

Общеизвестным фактом является то, что изображение атомных колонок может смещаться от черных до белых пятен в зависимости от толщины в тонком кристаллическом образце, ограниченном параллельными плоскостями. В округлой наночастице толщина уже не является постоянным параметром, а контраст атомных колонок изменяется от центра к периферии. Кроме того, изменение расстояний между черными или белыми пятнами от центра к периферии, предполагающее эффект поверхностной релаксации, также является изобразительным артефактом, который ничего не имеет общего с физикой наночастиц и изменением их параметров решетки по сравнению с объемным материалом [20–24].

Дифрактограммы таких ВРЭМ-изображений представляют уже не столько периодическую атомную решетку образца, сколько наиболее значительные компоненты Фурье пространства непериодических рядов. Некоторые из дифрактограмм оказываются очень близкими к кристаллической периодичности, а на некоторых присутствуют запрещенные рефлексы, появляющиеся после нарушения симметрии. Таким образом, для правильной кристаллографической интерпретации ВРЭМ-изображений необходимо проведение моделирования с заданными электроно-оптическими параметрами и свойствами образца. Наноструктурная информация становится доступной при использовании дифрактограмм для измерения средних межплоскостных расстояний.

*Моделирование ВРЭМ-изображений.* Моделирование ВРЭМ-изображений включает несколько этапов:

- построение известной (идеальной) кристаллической структуры;
- описание прохождения падающей электронной волны через кристаллический образец;
- передача рассеянной волны оптической системой электронного микроскопа;
- сравнение экспериментальных и моделированных ВРЭМ-изображений с нахождением наилучшего соответствия.

Распространение волнового фронта в образце описывается в рамках упругого рассеяния, при этом используется алгоритм Бете (или метод Блоховских волн, *Bloch wave approach*) [25]. Другой

способ расчета изображений базируется на так называемом многословном методе (*The multislice method*), в котором предполагается разбиение кристалла на множество слоев [26, 27]. Передача рассеянной волны оптической системой микроскопа является комплексной для частично когерентного освещения, возникающего из-за конечных размеров электронного источника и энергетической дисперсии вылетающих электронов. Теория образования изображения в условиях частично когерентного освещения развита Ишизукой [28].

*Метод блоховских волн.* В этом методе прямо решается время-независимое уравнение Шредингера

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + \frac{8\pi^2 m e}{h^2} [E + V(\mathbf{r})] \Psi(\mathbf{r}) = 0, \quad (3)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $E$  – ускоряющее напряжение,  $B$ ;  $h$  – постоянная Планка;  $m$  – релятивистская масса электрона,  $V(\mathbf{r})$  – кристаллический потенциал. В этом методе использована блоховская теорема, устанавливающая, что частное решение движения электрона общей энергии  $E$  в поле периодического потенциала  $V(\mathbf{r})$  записывается в форме

$$\Psi(\mathbf{r}) = b(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \exp[-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}], \quad (4)$$

где  $b(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  имеет периодичность потенциала.

В результате такой периодичности блоховская волна может быть представлена в виде фурье-ряда плоских волн с волновым вектором  $\mathbf{h}$ , который является вектором трансляции в обратном пространстве:

$$b(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_h c_h(\mathbf{k}) \exp[-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}]. \quad (5)$$

Следовательно, частное решение уравнения Шредингера может быть представлено в форме

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_h c_h(\mathbf{k}) \exp[-2\pi i (\mathbf{k} + \mathbf{h}) \cdot \mathbf{r}], \quad (6)$$

а главное решение есть линейная комбинация (подход Бете)

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_j \varepsilon^{(j)} b^{(j)}(\mathbf{k}^{(j)}, \mathbf{r}), \quad (7)$$

$$b^{(j)}(\mathbf{k}^{(j)}, \mathbf{r}) = \sum_h c_h^{(j)} \exp[-2\pi i (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{h}) \cdot \mathbf{r}], \quad (8)$$

где  $\varepsilon^{(j)}$  –  $(j)$ -е блоховское волновое возбуждение,  $c_h^{(j)}$  –  $(j)$ -й блоховской волновой коэффициент.

Чтобы решить уравнение Шредингера с использованием метода Бете, введем в него функцию  $U'(\mathbf{r})$ , измеряемую в единицах  $\text{нм}^{-2}$  и определенную как

$$U'(\mathbf{r}) = \frac{2me}{h^2} V(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Эта функция позволит учесть преломление падающего волнового фронта благодаря внутреннему кристаллическому потенциалу  $V_0$ :

$$U'(\mathbf{r}) = U_0 + \sum_h U_h \exp[-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}] = U_0 + U(\mathbf{r}). \quad (10)$$

После таких преобразований уравнение Шредингера можно переписать в виде

$$[\nabla^2 + 4\pi^2 k_0^2] \Psi(\mathbf{r}) = -4\pi^2 U(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}), \quad (11)$$

где  $\mathbf{k}_0$  – волновой вектор распространения волнового фронта в среде с потенциалом  $E + V_0$ :

$$k_0 = \frac{\sqrt{2me(E + V_0)}}{h} = \frac{\sqrt{2me \left(1 + \frac{V_0}{E}\right)}}{h}. \quad (12)$$

В случае  $E \gg V_0$  (например,  $10^5$  В по сравнению с 10 В) работает приближение высоких энергий:

$$k_0 \cong \frac{\sqrt{2meE}}{h} \left[1 + \frac{V_0}{2E}\right] = \chi \left[1 + \frac{V_0}{2E}\right], \quad (13)$$

где  $\chi$  – волновой вектор в вакууме (нм).

Введя блоховскую волну в уравнение (11), получим характеристическое уравнение

$$[k_0^2 (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{h})^2] c_h^{(j)} + \sum_{l \neq 0} U_l c_{h-l}^{(j)} = 0, \quad (14)$$

которое может быть записано в матричной форме:

$$\sum_h \left\{ (1 - \delta_{hl}) U_{h-l} + \delta_{hl} [k_0^2 - (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{h})^2] \right\} c_h^{(j)} = 0. \quad (15)$$

Большим преимуществом блоховского метода является возможность расчета динамической дифракции, включая большеугловую электронную дифракцию в сходящемся пучке с динамическими HOLZ-линиями.

*Многослойный метод.* Многослойный метод моделирования основан на физико-оптическом подходе. Кристалл толщиной  $z$  разделяется на множество тонких слоев толщиной  $\Delta z$ . Для каждого слоя кристаллический потенциал проектируется на плоскость (обычно входная поверхность слоя) и вводится модуляция прохождения волны через слой (процедура эквивалентна предположению о том, что рассеяние падающей электронной волны кристаллическим потенциалом каждого тонкого слоя полностью находится в плоскости проекции). Распространение модифицированной электронной волны через следующий слой считается происходящим в вакууме на очень малое расстояние  $\Delta z$ . Таким образом, многослойный метод – это последовательность собы-

тий прохождения через слой и продвижение к следующему слою.

Было показано, что такой метод дает прямое решение интегрального эквивалента времянезависимого уравнения Шредингера [28]. В вакууме волновой фронт представляет собой плоскую волну с волновым вектором  $\mathbf{k}$

$$\Psi^{(0)}(\mathbf{r}) = \exp[-2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}], \quad (16)$$

$$\mathbf{k} = |\mathbf{k}| = \frac{\sqrt{2meE}}{h} = \frac{1}{\lambda}, \quad (17)$$

где  $\lambda$  – релятивистская длина (нм).

Коэффициенты Фурье для кристаллического потенциала одной элементарной ячейки рассчитываются по формуле

$$V(\mathbf{h}) = \sum_{atoms} f_a^e(\mathbf{h}) Occ(\mathbf{r}_a) \exp[-B_a |\mathbf{h}|^2] \exp[2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}], \quad (18)$$

где  $B_a$  – температурный фактор Дебая–Валлера,  $Occ$  – степень заселенности положения,  $f_a^e$  – электронный фактор рассеяния. Потенциал  $V(r)$  элементарной ячейки объемом  $\Omega$  (нм<sup>3</sup>) представляет собой преобразование Фурье коэффициентов  $V(\mathbf{h})$

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{h}} V(\mathbf{h}) \exp[-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}], \quad (19)$$

$$V(x, y, z) = \frac{1}{\Omega} \sum_{h,k,l} V(h, k, l) \exp[-2\pi i (hx + ky + lz)]. \quad (20)$$

Проектируемый потенциал  $V_p^m(x, y)$  для  $m$ -го слоя элементарной ячейки описывается формулой

$$V_p(x, y) = c \int_0^1 V(x, y, z) dz = c \sum_{m=1}^M \left[ \int_{\frac{m-1}{M}}^{\frac{m}{M}} V(x, y, z) dz \right] = \sum_{m=1}^M V_p^m(x, y), \quad (21)$$

$$V_p^m(x, y) = \frac{c}{M} \sum_l V(x, y, l) \exp[i\pi(2m-1) \sin c \left( \frac{\pi l}{M} \right)], \quad (22)$$

где  $M$  – число подслоев.

Таким образом, проектируемый потенциал  $m$ -го слоя является суммой потенциалов благодаря вкладу отдельных плоскостей Лауэ с помощью функции  $\sin(x)/x$  или  $\text{sinc}(x)$ . В общем случае суммирование должно происходить от  $l = -\infty$  до  $l = \infty$ , но поскольку  $\text{sinc}(x)$  уменьшается как  $1/x$ , то чем выше Лауэ зона, тем меньше вклад проектируемого потенциала. Приближение достаточно хорошее при суммировании от  $-4\pi$  до  $+4\pi$ .

Не всегда представляется возможным разрезать элементарную ячейку на подслои без ее переустановки. В этом случае метод блоховских волн дает хорошие результаты.

Прохождение через кристаллический слой вычисляется в предположении существования фазового сдвига, который вносится самим слоем в прохождении волнового фронта с вектором  $\mathbf{k}$

$$\mathbf{k} = |\mathbf{k}| = \sqrt{\frac{2me(e+V(r))}{h^2}}. \quad (23)$$

Для электронов с высокими энергиями коэффициент преломления будет равен отношению волновых векторов в среде и вакууме

$$n = \frac{k_m}{k_v} = \sqrt{\frac{E+V(r)}{E}} \cong 1 + \frac{V(r)}{2E}. \quad (24)$$

Изменение фазы  $d\alpha$ , испытываемое электронным волновым фронтом, пересекающим слой толщиной  $dz$ , задается уравнением

$$d\alpha = (\mathbf{k}_m - \mathbf{k}_v) dr = (n-1) |\mathbf{k}_v| dz = \frac{\chi}{2E} V(\mathbf{r}) dz, \quad (25)$$

и, таким образом, фазовый сдвиг  $\Delta\alpha$  для слоя толщиной  $\Delta z$  будет равен

$$\Delta\alpha = \frac{\chi}{2E} \int_z^{z+\Delta z} V(x, z) dz = \frac{\chi}{2E} V_p(x; z) \Delta z. \quad (26)$$

Функция пропускания  $q_n(x, y)$  для кристаллического слоя толщиной  $\Delta z$  задается уравнением

$$q_n(x) = \exp[-2\pi i \Delta\alpha] = \exp[-i\sigma] V_p(x; z) \Delta z, \quad (27)$$

где релятивистская константа взаимодействия

$$\sigma = \frac{\pi\chi}{E} = \frac{\pi}{\lambda E}.$$

Для расчета изображений от толстых кристаллов в функцию пропускания должна быть включена абсорбция. Толщина, при которой абсорбция становится значительным параметром, зависит от материала.

Таким образом, многослойные итерации записываются в виде

$$\Psi_{n+1} = [\Psi_n \cdot q_n] \otimes p_{n \rightarrow n+1}, \quad (28)$$

где  $p_{n \rightarrow n+1}$  – параметр, определяющий распространение электронной волны (функции Френеля) от одного слоя  $n$  к другому слою  $n+1$ . Коэффициенты Фурье рассчитываются как

$$P(\mathbf{h}; \mathbf{u}) = \exp[-2\pi i \xi(\mathbf{h}; \mathbf{u}) \Delta z], \quad (29)$$

где  $\xi(\mathbf{h}; \mathbf{u})$  – параметр отклонения от сферы отражения при наклонном освещении в направлении  $\mathbf{u}$ :

$$\xi(\mathbf{h}; \mathbf{u}) = \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - (h \cdot u)(h \cdot u)} - \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - h \cdot h}. \quad (30)$$

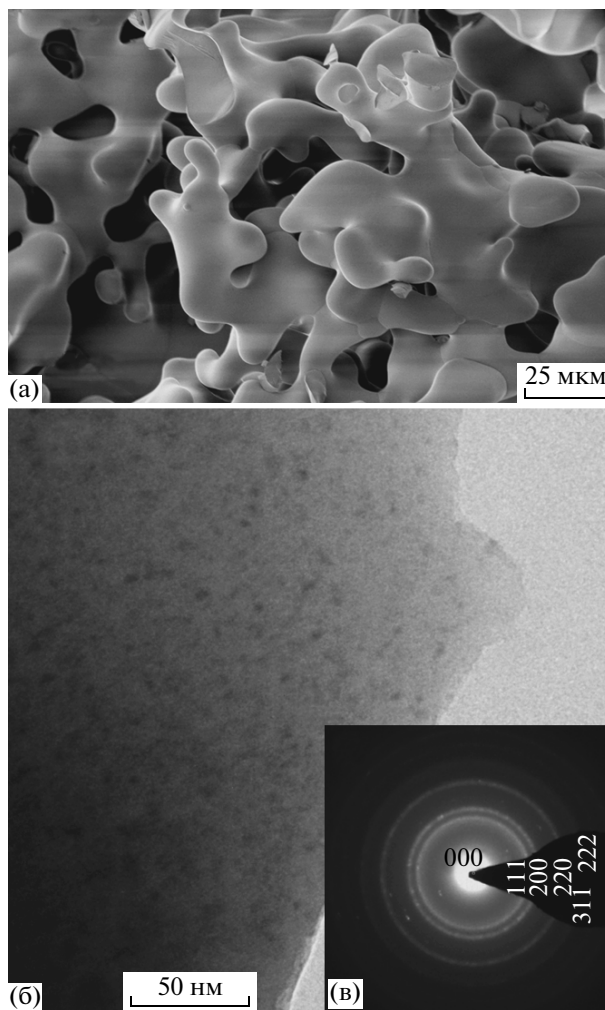
Уравнение (28) включает операции умножения и свертки. Умножение входящего волнового фронта на функцию пропускания осуществляется в прямом пространстве, после чего ПФ от этого волнового фронта умножается на  $p_{n \rightarrow n+1}$ . Обратное ПФ приносит волновой фронт снова в прямое пространство для проведения следующей итерации. Замечено, что итерации в компьютере осуществляются быстрее для случая математической операции БПФ.

До недавнего времени для получения ПФ использовался достаточно простой и эффективный прибор – оптический дифрактометр, состоящий из лазера – источника когерентного света – коллиматора с точечной диафрагмой и одной или нескольких линз, формирующих дифракционную картину от негатива на фотопластинке. С постепенным исчезновением фотоматериалов из практики электронной микроскопии и переходу на запись изображений с помощью цифровых (CCD) камер оптический дифрактометр также вытесняется более современной компьютерной обработкой изображений.

Среди нескольких коммерческих программ моделирования ВРЭМ-изображений программа JEMS (Java Electron Microscopy Simulation) [29, 30] является одной из наиболее распространенных, поскольку постоянно дополняется новыми функциями и графическими возможностями. При исследовании состава в многофазных системах JEMS позволяет провести анализ электрограмм и идентификацию фаз сразу для значительного количества соединений. Задавая необходимые параметры, фактически можно наблюдать изменения ВРЭМ-изображений и электронной дифракции в реальном времени. Важным преимуществом JEMS является высокая скорость вычислений, а также новые возможности в интерпретации результатов, связанные с эффектами дрейфа, колебаний, наклона образцов.

Далее представлено несколько примеров использования БПФ и моделированных ВРЭМ-изображений при проведении идентификации наночастиц и исследовании структуры нанокристаллов и частиц. Такое исследование может представлять интерес как для решения фундаментальных, так и прикладных задач.

**Образование наночастиц оксида Ca в  $\beta$ -трикальций фосфате.** В рамках исследований, направленных на развитие биотехнологий и методов приготовления новых материалов, методы просвечивающей электронной микроскопии были применены для установления структуры  $\alpha$ -трикальций фосфата, рассматриваемого как биоактивный заместитель для регенерации костной ткани. Моноклинную  $\alpha$ -фазу получают, осуществляя высокотемпературный фазовый переход из тригональной  $\beta$ -фазы. С помощью описан-

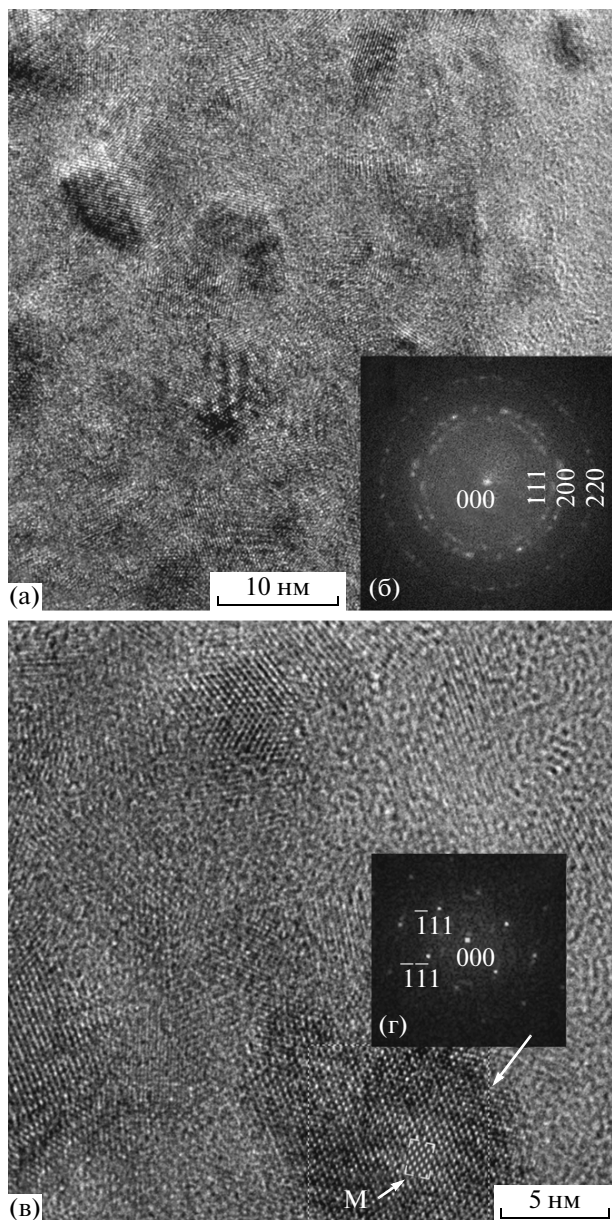


**Рис. 2.** Пористый костный заместитель на основе  $\alpha$ - $\text{Ca}_3\text{PO}_4$  (а), выделения оксида кальция (б) и соответствующая кольцевая электрограмма (в). Указаны первые пять сильных колец, характерных для кубической структуры CaO: 111, 200, 220, 311 и 222.

ных выше методов впервые было выявлено [31] образование оксида кальция во время приготовления пористого костного биозаместителя на основе  $\alpha$ - $\text{Ca}_3\text{PO}_4$  (рис. 2а) при температуре  $1430^\circ\text{C}$ , которая значительно ниже температуры, следующей из фазовой диаграммы системы  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  и равной  $1720^\circ\text{C}$ . Установление разложения фосфата кальция является важным фактом, который должен приниматься во внимание при производстве неопасных биоматериалов. Для оксида кальция характерна бурная реакция с водой с выделением значительного количества тепла и удвоением объема, что может вызвать отрицательную реакцию организма, по крайней мере, в локальных областях, и привести к отмиранию ткани.

Изображения выделений CaO в матричном кристалле  $\alpha$ - $\text{Ca}_3\text{PO}_4$  показаны на рис. 2б с соответствующей кольцевой электрограммой

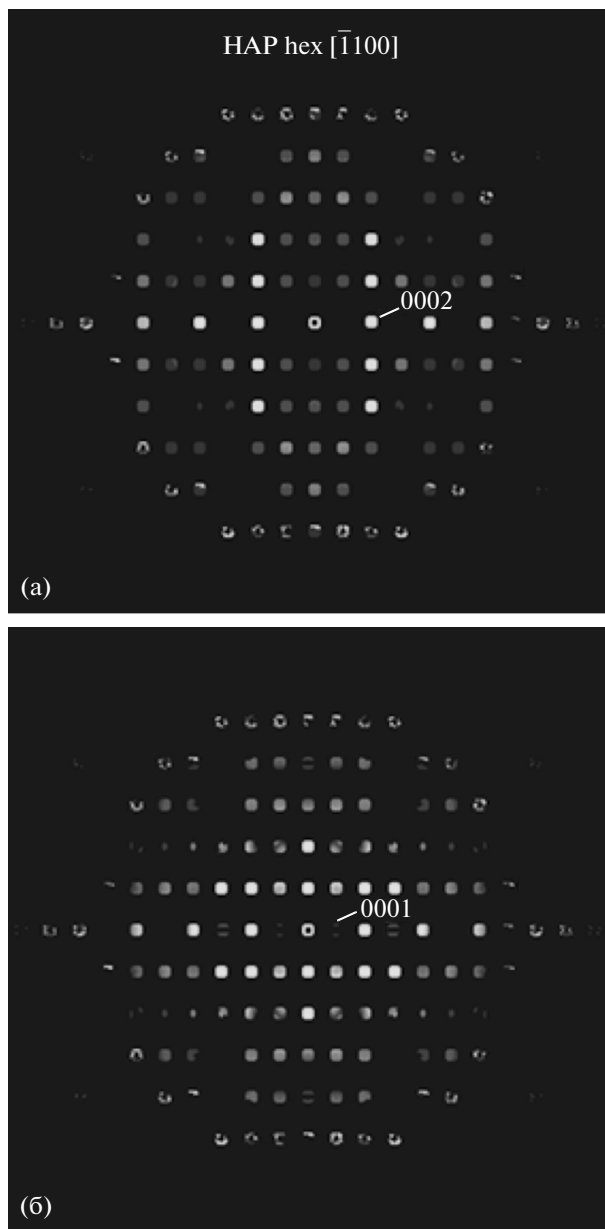




**Рис. 3.** Нанокристаллы CaO в  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и кольцевая дифрактограмма с отмеченными отражениями, принадлежащими кубическому CaO (а, б). ВРЭМ-изображение индивидуального кристаллита CaO (в) с дифрактограммой (г) вдоль направления [101]. На вставке М представлено моделированное ВРЭМ-изображение ориентированного вдоль [101] нанокристалла CaO толщиной 6.1 нм, полученное при значении дефокуса 63 нм.

(рис. 2в). С помощью ВРЭМ с преобразованием Фурье и моделированием ВРЭМ-изображений (рис. 3) уточнена фаза выделений, установлены размеры кристаллитов CaO, их взаимное расположение.

В описанном примере размеры кристаллитов CaO позволили получить достаточно четкую кольцевую электронограмму и однозначно опре-



**Рис. 4.** Динамическая картина электронной дифракции от кристалла [1100] HAP толщиной 6.5 нм, равной сумме периодов четырех элементарных ячеек (а) и толщиной 42.5 нм, равной сумме периодов 26 элементарных ячеек. Запрещенный в пр. гр.  $P6_3/m$  рефлекс 0001 указан стрелкой (б).

делить фазу выделений. С помощью ВРЭМ были показаны размеры этих кристаллитов, а также получено наглядное представление об общем их расположении. В следующем разделе, посвященном исследованию нанокристаллов гидроксиапатита (HAP), обсуждаются преимущества ВРЭМ при идентификации малых включений, определении их ориентировки и толщин.

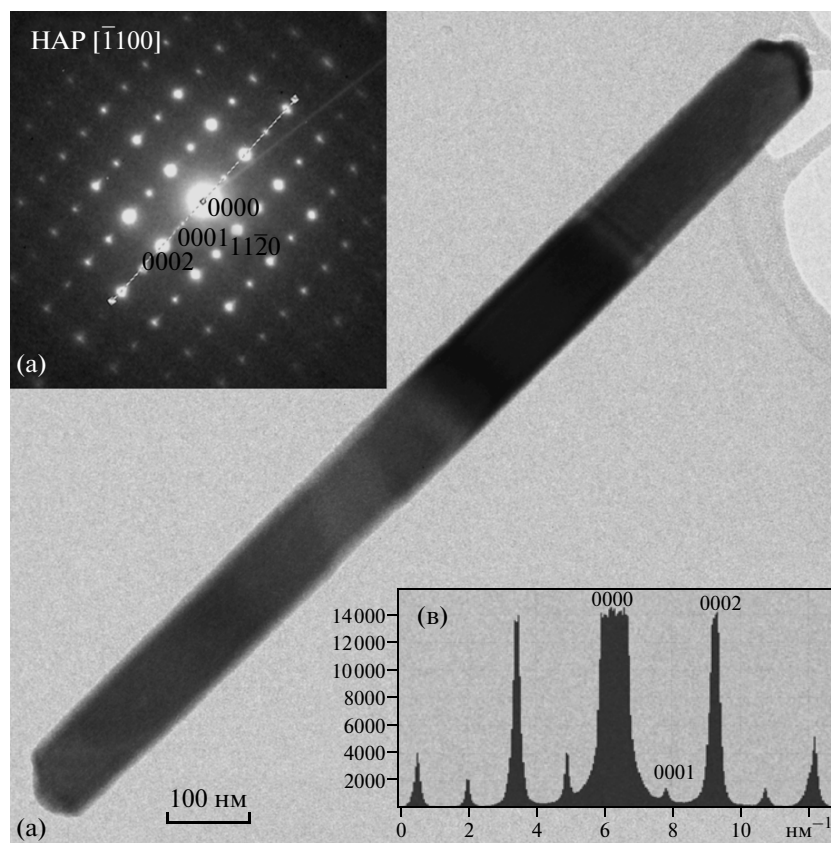


Рис. 5. Кристалл гидроксиапатита (а), электронограмма (б) и профиль интенсивности электронограммы вдоль направления  $[0001]$ , где указаны запрещенный в пр. гр.  $P6_3/m$  рефлекс 0001 и разрешенный 0002 (в).

## НАНОКРИСТАЛЛЫ ГИДРОКСИАПАТИТА

*Определение толщины осаждаемых в растворах кристаллов.* Известно, что при увеличении толщины исследуемого кристалла усиливаются явления динамического рассеяния или вторичного отражения [1, 32], причем кинематическому характеру рассеяния способствует усложнение структуры, увеличение числа атомов в элементарной ячейке и уменьшение их атомного номера. Практически, чтобы избежать эффекта вторичной дифракции, когда запрещенное отражение появляется благодаря действию двух других векторов, кристалл обычно наклоняют для возбуждения только одного ряда отражений. В случае тонких и толстых кристаллов НАР для толстых кристаллов возникают запрещенные отражения 0001.

Моделирование динамической дифракции электронов и ВРЭМ-изображений позволяет оценить толщину кристалла НАР [33–35], при которой вклад динамических эффектов в интенсивность появившихся запрещенных рефлексов становится заметным. Результаты моделирования динамической дифракции электронов для кристаллов, ориентированных вдоль  $[1\bar{1}00]$ , приведены на рис. 4.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что благодаря динамической дифракции отражения 0001, запрещенные в гексагональной решетке (пр. гр.  $P6_3/m$ ), появляются с едва заметной для глаза интенсивностью для кристалла, ориентированного вдоль направления  $[1\bar{1}00]$ , при его толщине приблизительно начиная с 32 нм.

На дифрактограммах от ВРЭМ-изображений эти пятна с большей интенсивностью видны при значительно меньших толщинах кристалла. Таким образом, данное явление можно объяснить не только проявлением двойной дифракции и динамических эффектов, но также неидеальной упаковкой атомных плоскостей, локальным разупорядочением нанообластей в пределах  $0.5^\circ$ – $0.8^\circ$  или проявлением нестехиометрии и образованием неполных элементарных ячеек. Кристалл НАР и его электронограмма, полученная вдоль  $[1\bar{1}00]$ , представлены на рис. 5. Видно, что запрещенные рефлексы 0001 (рис. 5б и 5в) обладают достаточной интенсивностью.

Дифрактограмма  $D1$  (рис. 6), полученная от тонкого края толщиной, равной высоте двух элементарных ячеек по оси  $[1\bar{1}00]$ , не содержит за-

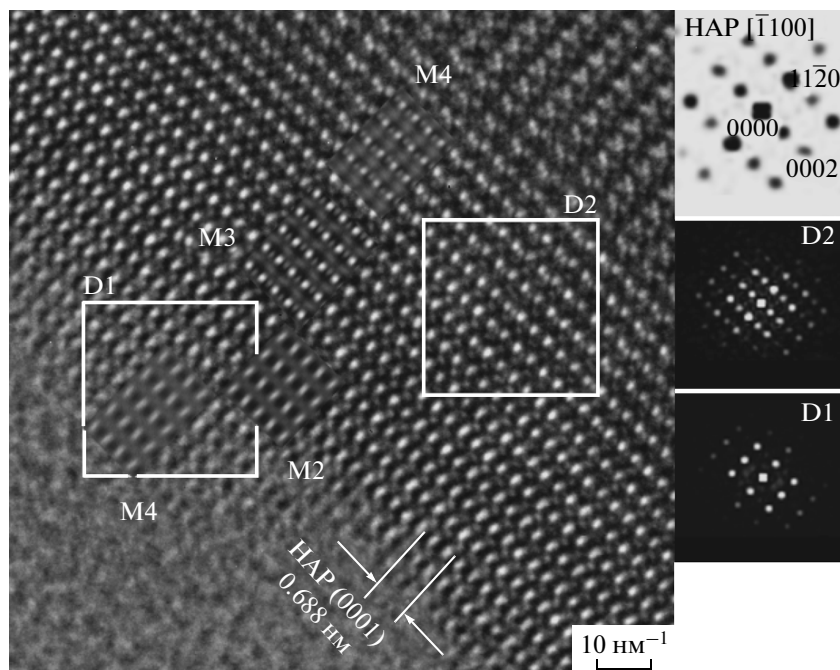


Рис. 6. ВРЭМ-изображение кристалла НАР, показанного на рис. 5.

прещенных рефлексов, в то время как рефлекс 0001 ясно проявляется на дифрактограмме *D2* с более толстого участка ВРЭМ-изображения (рис. 6).

Дифрактограммы (преобразования Фурье *D1* и *D2*) получены вдоль направления  $[1\bar{1}00]$  от тонкого и толстого соответственно участков кристалла и демонстрируют отсутствие запрещенных рефлексов 0001 на тонком участке и наличие этих рефлексов на толстом участке (в крайнем правом углу рисунка представлена схема индирования дифрактограмм). На вставках показаны моделированные ВРЭМ-изображения для значений дефокуса (снизу вверх) 35.0, 35.0, 20.0, 20.0 нм и соответствующих значений толщин 3.3, 6.5, 8.2 и 11.4 нм с небольшим отклонением ( $0.3^\circ$ ) от  $[1\bar{1}00]$  и вибрацией по оси *У* около 0.02 нм.

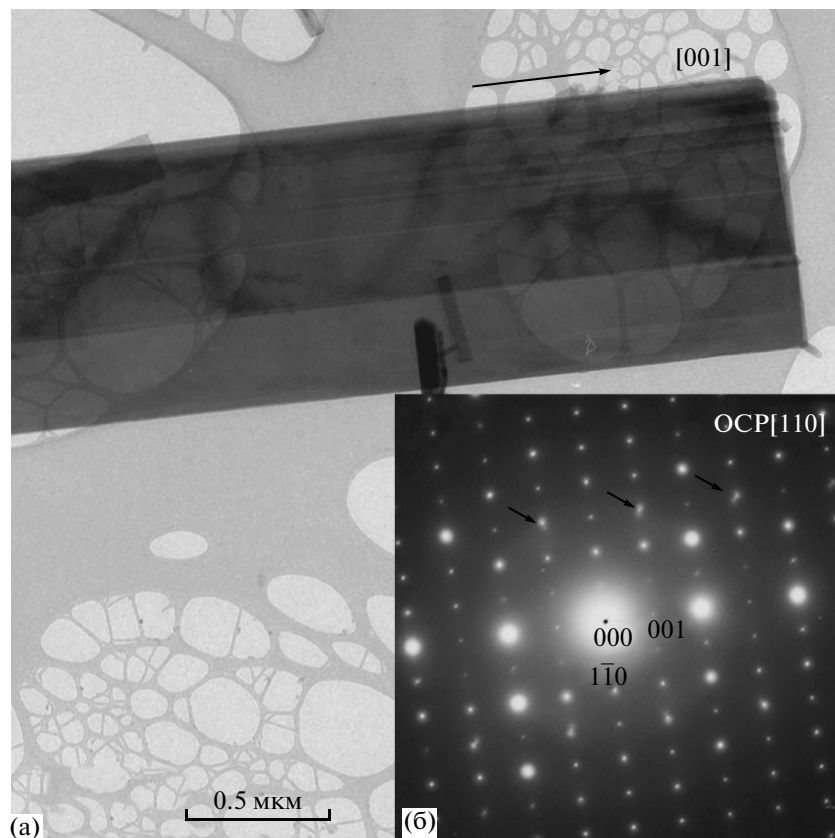
Моделированные ВРЭМ-изображения (вставки М1, М2, М3 и М4) рассчитаны для кристалла НАР с увеличивающейся толщиной (3.3, 6.5, 8.2 и 11.4 нм, что соответствует высотам двух, четырех, пяти и восьми элементарных ячеек вдоль  $[1\bar{1}00]$ ) и демонстрируют хорошее согласование с экспериментальным изображением.

В практическом плане ВРЭМ-исследования позволили изучить на наноуровне структуры нормальной и патологически измененной костной ткани и получить изображения отдельных нанокристаллов НАР на коллагеновых волокнах, оценить их размеры в трех направлениях, установить фазовый состав минерального осадка на сердеч-

ных клапанах и предложить модель его образования [36–37], исследовать структуру и определить оптимальные условия приготовления новых эффективных костных биозаместителей [38, 39].

*Ориентационные соотношения в матричном кристалле октакальций фосфата с гидроксиапатитом.* Исследования микро- и наноструктуры кристаллов НАР и октакальций фосфата (ОСР), выращенных в условиях микрогравитации, впервые показали образование смешанных кристаллов, когда в матричном кристалле ОСР образуются области НАР в определенных ориентационных соотношениях [33, 41–43].

Оказалось, что установить наличие включений НАР в матричных кристаллах ОСР только по электронограммам весьма затруднительно из-за близости межплоскостных расстояний в обеих фазах. Кроме того, получение проекций, где разница в расстояниях была бы четко определяемой, затруднительно из-за сильной анизотропии кристаллов и их малой толщины, а скольжение плоскостей (001) не позволило получить хорошие поперечные сечения. Присутствие диффузных дуг вокруг основных рефлексов ОСР на электронограммах (рис. 7) можно интерпретировать как результат образования включений. Однако известно несколько десятков различных модификаций фосфатов кальция, образующихся в водных растворах. Высокорастворимая просвечивающая электронная микроскопия и дифрактограммы от изображений, позволяющие анализировать фазовый состав в нанообластях, ясно показывали

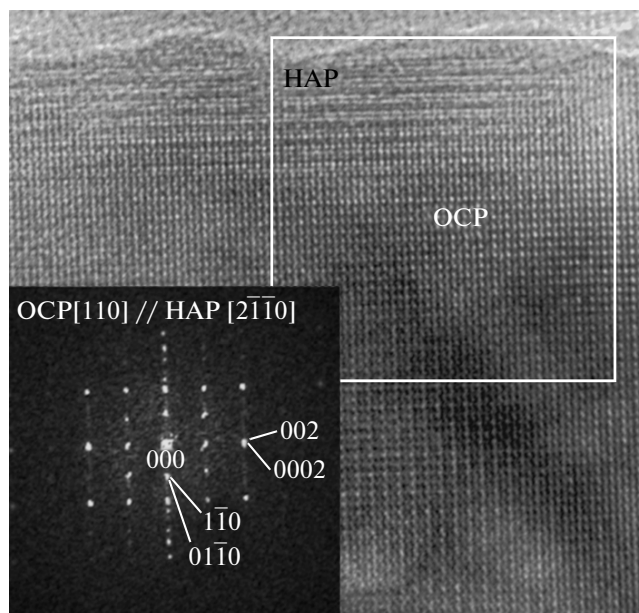


**Рис. 7.** Кристалл ОСР, выращенный из водного раствора в условиях микрогравитации на космической станции (а), и электронограмма с осью зоны  $[110]$  (б). Стрелками отмечен ряд рефлексов, около которых образовались диффузные дуги.

наличие рефлексов от двух фаз – ОСР и НАР (рис. 8).

Для двух фаз – ОСР и НАР – установлены ориентационные соотношения в кристалле  $(0001)_{\text{НАР}} // (001)_{\text{ОСР}}$  и  $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{НАР}} // [110]_{\text{ОСР}}$  [43]. Несмотря на близость межплоскостных расстояний, при наличии включений НАР деформация в кристалле ОСР вдоль направления  $[001]$  на границе раздела может составить около 0.73%, а вдоль направления  $[010]$  ОСР величина деформации достигает 9.9%.

Размеры включений НАР в матрице ОСР могут изменяться в больших пределах от нескольких единиц до сотен нанометров. Интересно отметить, что в космических кристаллах размер включений НАР не превышал нескольких десятков нм, в то время как кристаллы, выращенные в условиях земной гравитации, имели значительные включения НАР с многочисленными границами раздела, что объясняет сильную чувствительность последних кристаллов к облучению электронами и радиационную нестойкость по сравнению с космическими образцами.



**Рис. 8.** ВРЭМ-изображение выращенного в космосе кристалла ОСР: включение фазы НАР малого размера в матрицу ОСР. Дифрактограмма получена от области изображения, выделенной белым квадратом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения является мощным инструментом для получения достоверной кристаллографической информации о наночастицах и наноматериалах. Таким образом, теоретические подходы, разработанные Б.К. Вайнштейном для анализа дифракционных картин, находят сегодня свое применение и в количественной интерпретации ВРЭМ-изображений с помощью преобразования Фурье при построении дифракционных картин на основе ВРЭМ-изображений. Приведенные практические примеры исследования наночастиц оксида кальция в матричном кристалле β-трикальций фосфата, а также исследования нанокристаллов гидроксиапатита, выращенных из растворов на Земле и в космосе, демонстрируют возможности получения детальной структурной информации о наноматериалах при комбинировании различных методик электронной микроскопии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 314 с.
2. Вайнштейн Б.К., Айберс Дж.А. // Кристаллография. 1958. Т. 3. Вып. 2. С. 416.
3. Вайнштейн Б.К., Пинскер З.Г. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 72. С. 53.
4. Вайнштейн Б.К. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 99. № 1. С. 81.
5. Dorset D.L. Structural Electron Crystallography. New York: Plenum Press, 1995. 452 p.
6. Клечковская В.В., Имамов Р.М. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 4. С. 598.
7. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 372 с.
8. Vainshtein B.K., Klechkovskaya V.V. // Proc. Royal Soc., London. A. 1993. V. 442. P. 73.
9. Vainshtein B.K. // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 145.
10. Вайнштейн Б.К., Чистяков И.Г. // Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука, 1975. С. 12.
11. Pratt V.K. Digital Image Processing (4<sup>th</sup> edition), New York: Wiley, 1991. 784 p.
12. Jain A.K. Fundamentals of Digital Image Processing. London: Prentice Hall, 1989. 569 p.
13. Russ J.C. The image processing. Handbook, (2<sup>nd</sup> edition). Boca Raton: CRC Press, 1994. 817 p.
14. Cooley J.W., Tukey J.W. // Mathematics Computation. 1965. V. 19. P. 297.
15. Horiuchi S. Fundamentals of high resolution transmission electron microscopy. Amsterdam: Elsevier Science B, 1994. 342 p.
16. Williams D.B., Carter C.B. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. New York: Plenum Press, 1986. 757 p.
17. Спенс Дж. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения: Пер. с англ. / Под ред. Рожанского В.Н. М.: Наука, 1986. 430 с.
18. Hÿtch M.J., Snoeck E., Kilaas R. // Ultramicroscopy. 1998. V. 74. P. 131.
19. Zhang F., Jin Q., Chan S-W. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 4319.
20. Buffat P.A., Flüeli M., Spycher R. et al. // Faraday Discuss. 1991. V. 92. P. 173.
21. Crozier P.A., Tsen S.-C.Y., Liu J. et al. // J. Electron Microscopy. 1999. V. 48. P. 1015.
22. Solliard C., Flüeli M. // Surf. Sci. 1985. V. 156. P. 487.
23. Malm J.O., O'Keefe M.A. // Ultramicroscopy. 1997. V. 68. P. 13.
24. Buffat P.A. Identification of nano-phases: relative merit of local analysis techniques (HRTEM, nanodiffraction, EDS/EELS). Yearbook of Electron Microscopy Society, 78-91, Antwerpen, 2004. 150 p.
25. Metherell A.J.F. "Diffraction of electrons by perfect crystals" in Electron Microscopy in Materials. Science, Third course of Intern.school of Electron Microscopy, Ettore Majorana, 1973. 1599 p.
26. Cowley J.M., Moodie A.F. // Acta Cryst. 1957. V. 10. P. 609.
27. Ishizuka K., Uyeda N. // Acta Cryst. A. 1977. V. 33. P. 740.
28. Ishizuka K. // Ultramicroscopy. 1980. V. 5. P. 55.
29. Stadelmann P.A. // Ultramicroscopy. 1987. V. 21. P. 131.
30. Stadelmann P. JEMS. <http://cimewww.epfl.ch/people/Stadelmann/jemsWebSite/jems.html>
31. Suvorova E.I., Arkharova N.A., Buffat P.A. // Micron. 2009. V. 40. P. 563.
32. Пинскер З.Г. Дифракция электронов. М.: Изд-во АН СССР, 1949. 404 с.
33. Suvorova E.I., Buffat P.A. // Eur. Cell. Mater. 2001. V. 1. P. 27.
34. Suvorova E.I., Buffat P.A. // J. Biomed. Mater. Res. (Appl Biomater). 2002. V. 63. P. 424.
35. Суворова Е.И., Стадельманн П.А., Буффа Ф.А. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 3. P. 407.
36. Suvorova E.I., Buffat P.A. // J. Long-Term Effects of Medical Implants. 2005. V. 15. № 4. P. 361.
37. Suvorova E.I., Petrenko P.P., Buffat P.A. // SCANNING. 2007. V. 29. P. 162.
38. Суворова Е.И., Клечковская В.В., Комаров В.Ф. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 5. С. 218.
39. Suvorova E.I., Bobrovsky V.V., Khamchukov Yu.D., Buffat P.A. // Key Engineering Materials. 2004. V. 254–256. P. 891.
40. Суворова Е.И., Клечковская В.В., Бобровский В.В. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 928.
41. Lundager Madsen H.E., Christensson F., Polyak L.E. et al. // J. Cryst. Growth. 1995. V. 152. С. 191.
42. Suvorova E.I., Lundager Madsen H.E. // J. Cryst. Growth. 1999. V. 198/199. Part 1. P. 677.
43. Suvorova E.I., Christensson F., Lundager Madsen H.E., Chernov A.A. // J. Cryst. Growth. 1998. V. 186. P. 262.