

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Г. С. ГРИЦАЕНКО, Е. С. РУДНИЦКАЯ
А. И. ГОРШКОВ

ЭЛЕКТРОННАЯ
МИКРОСКОПИЯ
МИНЕРАЛОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ПЕТРОГРАФИИ,
МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Г. С. Грицаенко, Е. С. Рудницкая, А. И. Горшков

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ

АППАРАТУРА, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
И ТЕХНИКА ПРЕПАРИРОВАНИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1961

Ответственный редактор
Ю. М. Кушнир

ВВЕДЕНИЕ

В 1917 г. известный американский физик Милликен писал в монографии «Электрон, его изолирование, измерение и определение некоторых свойств»: «Мы не хотим сказать, что человеческий глаз когда-либо видел или сможет увидеть отдельный атом или молекулу. Это останется навсегда невозможным по следующей простой причине. Пределы нашей способности видеть малые предметы определяются не дефектами наших инструментов, а самой природой глаза и световой волны, к которой чувствителен глаз. Для получения возможности видеть молекулы, наши коллеги-биологи должны разработать совершенно новый тип глаза. Этот глаз должен быть чувствителен к волне, длина которой в тысячу раз меньше длины волн, действующих на наш теперешний зрительный нерв» (Милликен, 1923, стр. 5).

Открытие волновой природы электронов позволило совершенно по-новому подойти к определению пределов видимости (де Бройль, 1934). Оказалось, что биологам совсем не требуется переделывать человеческий глаз, так как его может заменить электронный микроскоп. При скоростях электронов, имеющих место в современных электронных микроскопах, длина волны меньше световой практически на пять порядков, т. е. в 100 000 раз. Именно поэтому электронный микроскоп позволил впервые увидеть строение крупных молекул, коллоидные частицы, плоские сетки кристаллических решеток. «Мир обойденных величин» стал доступен непосредственному наблюдению.

Уже к 1940 году в разных частях света были сконструированы электронные микроскопы с разрешением, близким к современному (Hall, 1953).

Одновременно с развитием приборов развивалась и техника препарирования, разрабатывались специальные методы, позволяющие готовить препараты, приспособленные к условиям формирования электронно-оптического изображения.

В настоящее время трудно назвать какую-либо отрасль знания, в которой с тем или иным успехом не применялся бы электронный микроскоп. Как совершенно справедливо отмечает В. М. Лукьянович (1958), развитие прикладной электронной микроскопии достигло сейчас такого уровня, когда стало целесообразным рассмотрение ее приложений в отдельных отраслях науки.

Путь, пройденный в части применения электронного микроскопа к изучению минералов, очень велик. От первых теневых изображений глинистых минералов, полученных Эйтелем, Мюллером и Радчевским в Германии (1939) и М. Ф. Викуловой у нас в Союзе (1949), разительно отличаются современные обычные и стереоскопические снимки, позволяющие видеть не только тончайшие детали внешних форм, но и дислокации решеток. Получение с одного и того же участка объекта электронных фотографий и дифракционных картин еще более расширяет возможности современной электронной микроскопии и позволяет от изучения морфологии перейти к точной диагностике отдель-

ных частиц. И, наконец, создание электронных микроскопов высокого разрешения позволило впервые в мире не рассчитывать, а увидеть плоские сетки кристаллических решеток не только крупных органических молекул, но и минералов (Menter, 1956, 1958; Ruska, 1957).

Однако, как показывает практика работы ученых различных стран мира, успех исследования определяется не только наличием высококачественных приборов, но и уровнем техники препарирования. Каким бы совершенным ни был прибор, на плохо приготовленных препаратах невозможно получить хороших результатов. Более того, можно с уверенностью сказать, что любой современный электронный микроскоп позволяет получать добротные снимки, но только при условии применения высокой техники препарирования.

В настоящее время имеются десятки способов изготовления препаратов для электронномикроскопических исследований, однако универсального способа, одинаково пригодного для всех испытуемых объектов, среди них нет. И трудность заключается даже не в том, чтобы овладеть всеми этими методами, а в том, что метод, дающий хорошие результаты для одних объектов, может оказаться совершенно или почти непригодным для других. Поэтому, перенося опыт техники препарирования из одной отрасли знания в другую, необходимо проверять и отрабатывать ее в применении к данным конкретным объектам.

Наиболее высокого уровня прикладная электронная микроскопия достигла в металлургии, биологии, в изучении керамики, а в последние годы и в химии. Без преувеличений можно сказать, что если не во всех перечисленных областях, то во всяком случае в двух первых, электронная микроскопия стала обычным, широко применяющимся методом исследования. Что же касается минералогии, то здесь при наличии электронных микроскопов во многих геологических учреждениях уровень работ, как прави-

ло, все еще так низок, что получаемые результаты ни в какое сравнение с результатами исследований в металлургии и биологии идти не могут. Это не значит, что хорошие работы по электронномикроскопическому изучению минералов отсутствуют совсем. Достаточно указать на отличные снимки, приведенные в ряде выпусков трудов конференций по глинам и глинистым минералам, на интересную работу по электронномикроскопическому изучению роговиков (Folk, Weaver, 1952), или на замечательные снимки кристаллических решеток фюзита (Menter, 1956₂), тремолита (Ruska, 1957) и др. Но, во-первых, этих работ сравнительно мало, во-вторых, подавляющая часть их относится к глинистым минералам и, в-третьих, они принадлежат преимущественно зарубежным авторам.

В Советском Союзе число публикаций с высококачественными электронномикроскопическими снимками минералов ограничивается первым десятком, а работ по прямому наблюдению кристаллических решеток минералов вообще нет.

Одной из причин такого положения является недостаточное владение техникой препарирования. Отечественные сводки по методам исследования в электронной микроскопии (Фример и Пупко, 1947; Фример, 1954 и 1956; Сушкин, 1949; Электронная микроскопия, 1954 и др.) дают самое общее представление о методах и не охватывают достижений последних лет. По самому характеру этих статей и книг в них, естественно, нет разделов, касающихся применения электронной микроскопии к изучению минералов. Специальные же работы в этой области М. Ф. Викуловой (1949, 1950, 1952, 1957) ограничиваются рассмотрением глинистых минералов и в большей своей части относятся к раннему периоду, когда техника препарирования минералов стояла еще на низком уровне.

Вместе с тем необходимость книги по электронной микроскопии в минералогии, по типу подобных книг в области биологии, метал-

лургии или физической химии, очень велика. Это следует хотя бы из многочисленных запросов, поступающих в адрес авторов настоящей книги из различных частей Советского Союза. И хотя методические работы, проводимые в лаборатории электронной микроскопии ИГЕМ АН СССР, еще далеки от завершения и полноты, авторы считают возможным поделиться своим опытом по применению электронной микроскопии к изучению минералов и руд. Поскольку методические статьи по прикладной электронной микроскопии разбросаны по многочисленным книгам и журналам, к тому же в подавляющем большинстве случаев зарубежным, мы сочли полезным, помимо разделов по технике препарирования минералов, привести общий обзор наиболее важных методов по литературным данным. Этот обзор не является исчерпывающим, так как нами охвачена далеко не вся имеющаяся весьма обширная литература, поэтому в дальнейшем он будет пополняться и расширяться.

Уже после сдачи в печать рукописи настоящей работы, помимо ряда журнальных статей, вышли в свет книги В. М. Лукьяновича «Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях» (1960), А. Н. Пилянкевича «Практика электронной микроскопии» (1961), З. Лейзеганга «Электронная микроскопия» (перевод с немецкого, 1960) и два тома докладов 4-го международного конгресса по электронной микроскопии в Берлине (Vierter Internationaler Kongress für Elektronenmikroskopie, Berlin, 10—17 sept. 1958, Verhandlungen, Bd. I, II. Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1960). Не имея возможности использовать данные всех этих трудов в тексте настоящей книги (за исключением книги Лейзеганга, немецкий текст которой был опубликован в 1956 г.), мы ограничиваемся здесь лишь их кратким аннотированием и относим рассмотрение изложенных в них материалов по существу уже к следующей нашей работе.

В книге В. М. Лукьяновича, наряду с общим обзором методов исследования в эле-

ктронной микроскопии и их применения в физической химии, приводятся некоторые сведения по: электронномикроскопическому исследованию минералов (на основании литературных данных).

А. Н. Пилянкевич большую часть своей книги отводит изложению основ техники препарирования как для прямых, так, в особенности, для косвенных методов исследования твердых тел в электронном микроскопе. И хотя среди рассматриваемых им объектов минералы не значатся, его книга будет полезна в каждой лаборатории электронной микроскопии, так как общие сведения о методиках даются четко, кратко, с указанием практических приемов и иллюстрируются фотографиями хорошего качества.

Из двух томов докладов на Берлинском конгрессе особый интерес в нашем случае представляет т. 1, где собраны доклады по широкому кругу вопросов, связанных с теорией электронной микроскопии, приборостроением, методами исследования и применением электронной микроскопии к изучению различных веществ. Ряд докладов посвящен улучшению оптических качеств и конструкций электронных микроскопов самых разнообразных систем (просвечивающих, отражательных, эмиссионных, рентгеновских проекционных, электронных и рентгеновских растровых микроскопов и т. д.).

Большое внимание уделяется взаимодействию электронов с исследуемым объектом, теории рассеяния электронов на объекте и возникновению контраста, который имеет важнейшее значение при формировании электронномикроскопического изображения. В частности, весьма большой интерес представляет электронный фазовый микроскоп и работы по фазовому контрасту.

В докладах выявляется новое направление по разработке приборов и методов исследования, основанных на использовании волновых свойств электронов (интерференционная электронная микроскопия и интерферометрия). Большое число докладов

посвящено теоретическим и экспериментальным работам по изучению и непосредственному наблюдению периодичности кристаллических решеток; значительно возросло по сравнению с предыдущими съездами количество докладов по микродифракции.

Опубликованные материалы показывают, что электронная микроскопия быстрыми шагами идет вперед как в отношении совершенствования и расширения ее инструментальных и методических возможностей, так и в отношении охвата все новых и новых объектов, среди которых минералы до сего времени все еще занимают ничтожно малое место. Поэтому использование этих возможностей для минеральных объектов является одной из первоочередных задач электронной микроскопии минералов и открывает новые перспективы для более глубокого изучения минеральных веществ.

Методическим главам нашей книги мы предпосылаем элементарные сведения по электронной оптике и краткое описание главнейших типов современных электронных микроскопов.

Техника приготовления препаратов из минералов дается не в общей главе о методах исследований, а вынесена в самостоятельные разделы. Сделано это потому, что для

минералов нами описываются не все методики, а лишь апробированные, по применению которых мы можем дать конкретные практические рекомендации.

Большим пробелом настоящей книги является отсутствие в ней разделов по сочетанию электронной микроскопии с микродифракцией минералов. Но практическая работа в этой области авторами только начата и задерживать весь выпуск по этой причине представляется нецелесообразным.

Поскольку книга рассчитана не на специалистов по электронной микроскопии, а только на геологов, занимающихся этой методикой и заинтересованных в получении доброкачественных результатов в приложении к исследованию минералов и руд, все физические разделы, равно как и описание методов, даются в наивозможно простой форме.

Авторы обращаются с просьбой ко всем, кто будет пользоваться этой книгой, присылать свои замечания, пожелания, указания на те результаты исследований, которые по тем или иным причинам здесь не учтены, а также направлять в адрес лаборатории хорошо изученные эталонные образцы, снимки с которых могут быть помещены в качестве стандартов.

Глава 1

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СВЕДЕНИЯ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ ОПТИКЕ

Предмет электронной оптики

Электронная оптика является наукой о движении заряженных частиц (в основном электронов) в электрических и магнитных полях.

По аналогии со световой оптикой она делится на геометрическую и волновую электронную оптику.

Геометрическая электронная оптика, предпосылкой для создания которой явилась оптико-механическая аналогия, установленная в прошлом столетии известным физиком Гамильтоном (на основе сходства между распространением световых лучей и движением материальной точки в поле потенциальных сил), рассматривает свойства электронных пучков при взаимодействии их с полем, исходя из представления об электроне как о точечной массе, обладающей элементарным зарядом.

Электронный пучок с этой точки зрения представляется как совокупность электронных траекторий, т. е. некоторых геометрических кривых.

На основе этих представлений выводятся законы распространения электронных пучков в магнитных и электрических полях и, в частности, условия фокусировки электронных пучков этими полями. Создание полей, обладающих фокусирующими свойствами, имело большое значение для развития электронной микроскопии.

Волновая электронная оптика рассматривает явления интерференции и дифракции электронных пучков. Объяснение этих явлений основано на представлении об электроне как частице, наделенной волновыми свойствами.

Такое представление вытекает из гипотезы, высказанной де Бройлем в 20-х годах наше-

го века и заключающейся в том, что с каждой движущейся материальной частицей связан волновой процесс (волны де Бройля), длина волны которого определяется выражением

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где h — постоянная Планка ($6,54 \cdot 10^{-27}$ эрг/сек),
 m — масса электрона,
 v — его скорость.

При скоростях малых по сравнению со скоростью света ($v \ll c$) длина волны определяется соотношением

$$\lambda = \frac{h}{m_0 K},$$

m_0 — масса покоящегося электрона,
 K — кинетическая энергия электрона.

Дифракция электронов в кристаллических веществах послужила основой для создания самостоятельного направления — электронографии, сыгравшей важную роль в структурном анализе.

Вследствие того, что движущиеся электроны обладают волновыми свойствами и наблюдается известная аналогия между распространением световых лучей в неоднородной среде и движением электронов в магнитных и электрических полях, оказалось возможным распространить на электроны некоторые основные понятия и законы световой оптики.

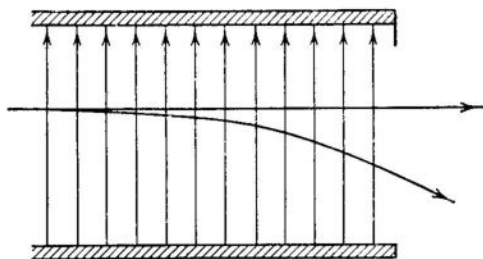
Движение электрона в электрическом и магнитном поле

Движение заряженных частиц в магнитных и электрических полях подчиняется определенным закономерностям, выведенным теоретически и проверенным на опыте.

Так, электрон, находящийся в электрическом поле с напряженностью, равной E ,

подвергается действию силы $F_{\text{Э}}$, величина которой равна $F_{\text{Э}} = -eE$, где e — заряд электрона.

В общем случае напряженность электрического поля не является постоянной величиной, а меняется от точки к точке, поэтому и сила, действующая на электрон, будет тоже меняться.



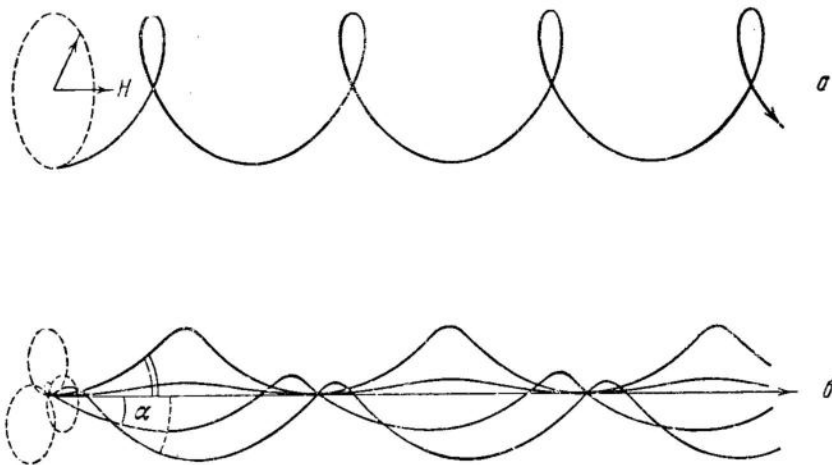
Фиг. 1. Движение электрона в однородном электрическом поле плоского конденсатора

Эта сила действует в направлении, противоположном вектору напряженности электрического поля, на что и указывает знак минуса. Так как вектор E направлен по касательной к силовой линии поля в сторону уменьшения потенциала, то сила, действующая на электрон, будет тоже направлена

женностью электрического поля. Поэтому, даже при нулевом значении начальной скорости, электрон, помещенный в электрическое поле, начнет в нем двигаться. В однородном электрическом поле, где значение напряженности E не меняется, на электрон действует постоянная сила, направленная в сторону увеличения потенциала. Под действием такой силы электрон будет двигаться ускоренно, описывая в общем случае параболическую траекторию (фиг. 1) подобно брошенному камню, который движется в поле тяжести земли.

Если электрон движется в магнитном поле, то он подвергается со стороны поля действию силы, величина которой пропорциональна скорости v движения электрона, напряженности H магнитного поля и, кроме того, зависит от угла α между направлением скорости электрона и направлением вектора напряженности магнитного поля (сила Лоренца). Величина силы F_M определяется выражением $F_M = \frac{e}{c} vH \sin \alpha$, где e — заряд электрона, c — постоянная, равная скорости света в пустоте.

Из этого выражения следует, что сила F_M равна 0, в тех случаях, когда скорость электрона равна 0, или когда направление движения электрона совпадает с вектором



Фиг. 2. Движение электрона в однородном магнитном поле
 а — траектория движения электрона; б — изменение траекторий в зависимости от угла α ; H — напряженность магнитного поля (Zwoykin и др., 1945)

по касательной, но в сторону увеличения потенциала. Эта сила не зависит от величины и направления скорости электрона и определяется только зарядом частицы и напря-

женности магнитного поля, так как при этом $\alpha = 0$. При значении угла $\alpha = 90^\circ$ эта сила имеет максимальную величину. Сила F_M направлена всегда пер-

пендикулярно к направлению скорости электрона и к вектору напряженности магнитного поля, поэтому она не изменяет величину скорости, а только меняет ее направление, т. е. искривляет траекторию движения электрона.

В магнитном однородном поле значение напряженности H во всех точках поля одинаково, поэтому электрон, имеющий начальную скорость, направленную под углом к вектору напряженности магнитного поля, будет двигаться по спиральной линии (фиг. 2,а), причем при одном и том же значении скорости радиус кривизны витка спирали будет зависеть от угла α и будет увеличиваться с увеличением угла (фиг. 2,б).

В общем случае, когда электрон движется в электрическом и магнитном поле, сила, действующая на него, определяется векторным равенством

$$\vec{F} = -e\vec{E} + -\frac{e}{c}[\vec{v}\vec{H}].$$

Зная законы движения электронов в магнитных и электрических полях и конфигурацию поля, т. е. закон распределения поля в пространстве, можно рассчитать траекторию движения электронов. Траекторию движения электрона можно также рассчитать, исходя из понятия «показателя преломления» электрического и магнитного полей.

Так, например, в электронной оптике, в случае электрического поля, закон преломления Снеллиуса будет иметь вид, подобный закону преломления световых лучей, т. е. $\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_2}{n_1}$.

Если вместо показателей преломления подставить в отношении соответствующие количества движения mv частицы до и после прохождения ее через границу, которая разделяет области с разными значениями напряженности поля, то $\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{mv_2}{mv_1} = \frac{v_2}{v_1}$.

В электрическом поле для случая, когда начальная скорость электрона равна 0, $\frac{mv^2}{2} = e\phi$, где ϕ —потенциал точки поля, отсчитываемый от катода. Отсюда $v = \sqrt{\frac{2e}{m} \cdot \phi}$,

что дает для закона преломления Снеллиуса выражение $\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{\sqrt{\phi_2}}{\sqrt{\phi_1}}$.

В случае магнитных и электрических полей, существующих одновременно, понятие о потенциале сильно усложняется и поэтому здесь не приводится. Отметим лишь, что поскольку в электрических и магнитных полях

изменение потенциала или напряженности поля происходит непрерывно от точки к точке, то и показатель преломления изменяется также непрерывно.

Непрерывное изменение «показателя преломления» приводит к тому, что траектория электрона в электрическом и магнитном поле имеет вид плавной кривой¹.

Электронные линзы

Для фокусировки пучков заряженных частиц и построения с их помощью изображений применяются электрические и магнитные поля, обладающие осевой симметрией. Устройства, обеспечивающие поля такого вида, называются электронными линзами (по аналогии со световой оптикой, Bruche, 1943).

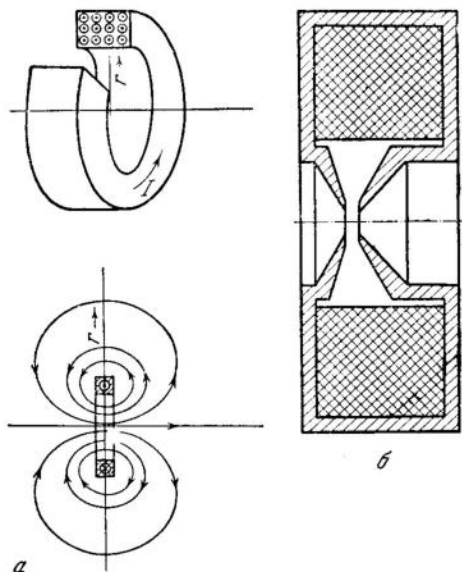
Таким образом, понятие электронной линзы включает в себя поле и систему электродов или катушек, создающих это поле. По виду используемого поля линзы делятся на магнитные и электростатические.

Магнитные линзы могут быть созданы как с помощью электромагнитов, так и постоянными магнитами. В электронных микроскопах используются преимущественно электромагнитные линзы.

Электромагнитная линза представляет собой многослойный соленоид, т. е. катушку со многими витками проводника, по которой пропускается ток. Имеется два типа линз: длинная и короткая. У длинной магнитной линзы длина значительно больше ширины. Увеличение такой линзы равно 1. Для получения увеличенных изображений применяют короткие магнитные линзы, т. е. такие, у которых длина значительно меньше ширины. Короткая магнитная линза состоит из большого числа плотно уложенных витков провода. Схематический разрез этой линзы и форма силовых линий ее поля приводятся на фиг. 3,а. Поле короткой линзы по своему действию подобно полю одного витка. Больше число витков служит лишь для того, чтобы получить внутри катушки сильное магнитное поле. Чтобы усилить действие поля внутри катушки и сконцентрировать его на меньшем участке, катушку заключают в панцирь из магнито-мягкого материала

¹ В оптике, как частный случай, можно осуществить такую среду, где показатель преломления изменялся бы постепенно (например, при диффузии двух жидкостей с разными показателями преломления), и тогда путь луча в такой среде представляется в виде плавной кривой.

и снабжают наконечниками (фиг. 3,б). Последние имеют узкий воздушный зазор, внутри которого и концентрируется магнитное поле. Все это дает возможность уменьшить фокусное расстояние линзы и, следовательно, получить большие увеличения.



Фиг. 3. Короткая магнитная линза

а — схематический разрез и силовое поле линзы (Hall, 1953); б — разрез электромагнитной линзы с полюсными наконечниками (Рустерхольц, 1952)

В первом приближении фокусное расстояние безпанцирной магнитной линзы — f (при условии, что используемые для изображения пучки являются параксиальными, т. е. составляющими с осью малые углы) можно

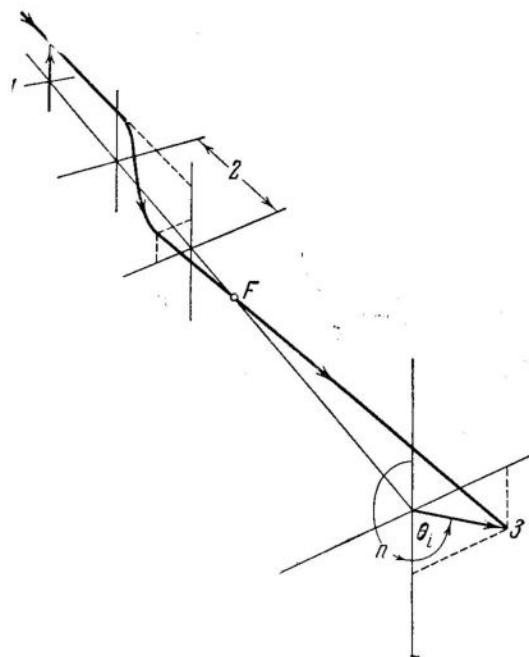
рассчитать из выражения
$$\frac{1}{f} = \frac{e}{8mU} \int_{-\infty}^{+\infty} H^2 dz;$$

здесь e и m — заряд и масса частицы, U — ускоряющее напряжение, H — напряженность магнитного поля линзы по оптической оси z .

Изменяя напряженность магнитного поля, что в электромагнитных линзах достигается изменением силы тока в обмотке линзы, можно менять фокусное расстояние линзы, а следовательно, и увеличение, однако незначительно, всего в 3—5 раза. Более широкие пределы в изменении увеличений линзы достигаются сменой полюсных наконечников.

В силу свойств магнитного поля с осевой симметрией все магнитные линзы являются линзами собирающими.

Так как движение электрона в магнитном поле совершается по спиральной линии, как указано выше, то, следовательно, фокусировка электронного пучка сопровождается поворотом изображения (фиг. 4). Если пучок очень узкий, то угол поворота практически одинаков для всего изображения. Расчет сильных магнитных линз с полюсными наконечниками достаточно сложен. Метод расчета разработан В. Глазером (1957) и подробно излагается в его книге.

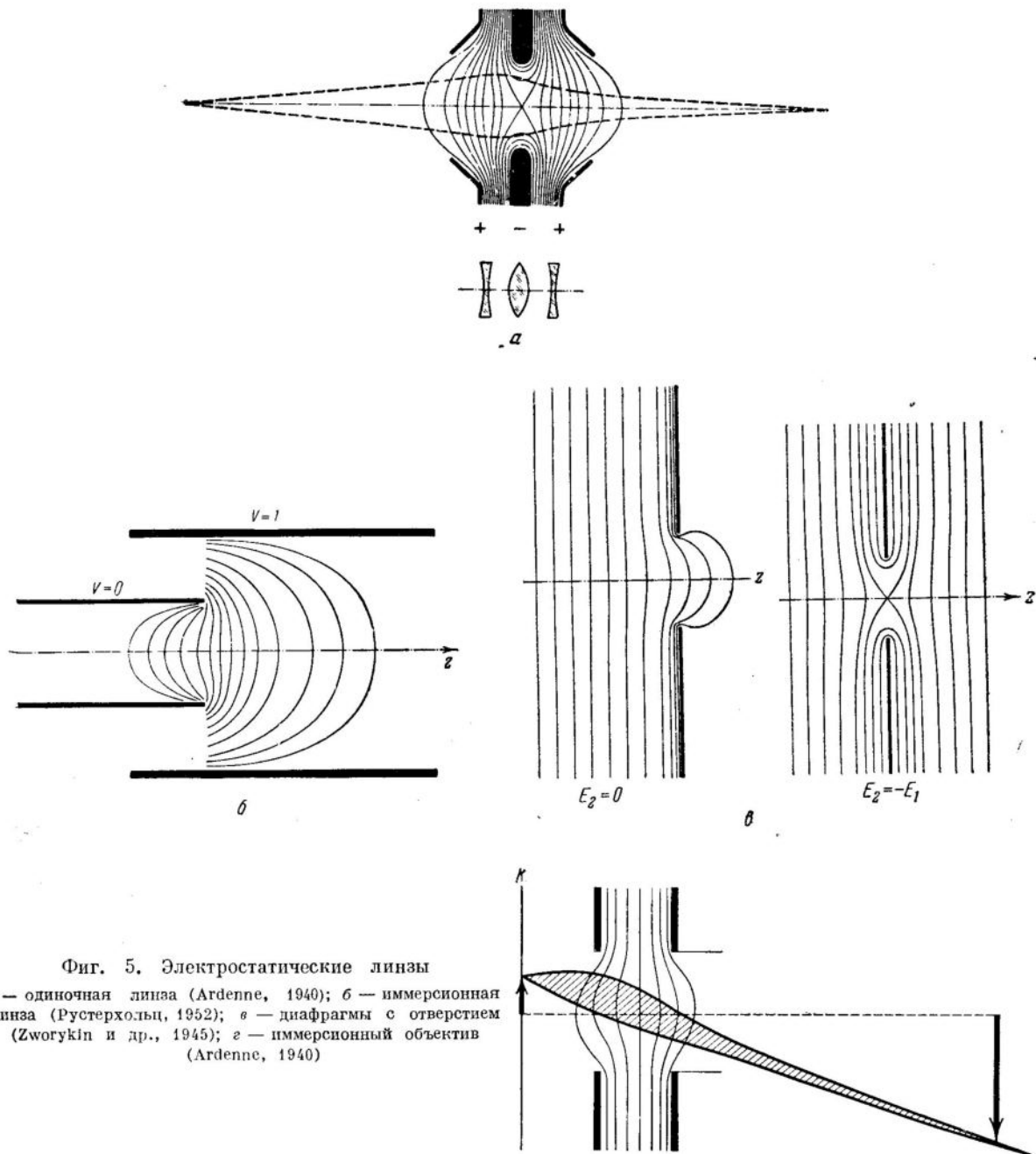


Фиг. 4. Поворот изображения в фокусирующей магнитной линзе

1 — объект; 2 — линза; 3 — изображение; F — фокус линзы (Cosslett, 1951)

Электростатические линзы. Электрические поля, обладающие симметрией вращения, можно создать, используя систему как из плоских электродов, имеющих осевую симметрию, так и из цилиндрических электродов одинакового или разного диаметра. В последнем случае, следуя Рустерхольцу (1952), система называется трубчатой линзой.

В соответствии с распределением потенциала в линзах их можно подразделить на четыре группы (Рустерхольц, 1952). К первой группе относятся линзы, у которых потенциал электродов по обе стороны от плоскости симметрии линзы постоянен и имеет



Фиг. 5. Электростатические линзы
 а — одиночная линза (Ardenne, 1940); б — иммерсионная линза (Рустерхольц, 1952); в — диафрагма с отверстием (Zwoyukin и др., 1945); г — иммерсионный объектив (Ardenne, 1940)

одинаковую величину. Такие линзы называются одиночными.

Одиночная линза представляет собой комбинацию трех электродов с круглыми отверстиями (фиг. 5, а). Внешние электроды имеют одинаковый по величине и знаку потенциал. Потенциал среднего электрода имеет противоположный знак и отличается по величине.

Так как по обе стороны от центрального электрода линзы располагаются поля одинаковой конфигурации, то одиночную линзу называют еще симметричной. Такая линза подобна оптической, находящейся в однородной среде, и действует как собирающая, хотя на отдельных участках линзы и происходит изменение скорости электронов. В целом эта

линза только фокусирует электроны, а скорость их до и после линзы остается без изменений (замедление электронов в первой половине линзы компенсируется их ускорением во второй).

Во вторую группу входят линзы, у которых потенциалы первого и последнего электродов различны по своей величине. Эти линзы называются иммерсионными (фиг. 5, б).

Потенциал последнего электрода может быть выше (ускоряющие линзы) или ниже (замедляющие линзы) потенциала первого электрода. В зависимости от этого электроны, проходя через линзу, будут ускоряться или замедляться ее полем (Рустерхольц, 1952). Иммерсионные линзы представляют собой систему, обладающую собирающими свойствами.

Третью группу составляют линзы, у которых потенциал поля, расположенного вне линзы, не является постоянным, а линейно возрастает или убывает с расстоянием. Таким образом, к полю самой линзы непосредственно (по крайней мере с одной стороны) примыкает однородное электрическое поле. Простейшим видом такой линзы является диафрагма с отверстием (фиг. 5, в). Линзы этой группы не имеют самостоятельного значения и чаще всего используются как составные части более сложных электронооптических систем.

К четвертой группе принадлежат линзы, у которых ускоряющее поле вплотную примыкает к объекту (например, к катоду). По аналогии со световой оптикой такая система называется иммерсионным объективом (фиг. 5, г).

Электростатические линзы можно подразделить на короткие и длинные в зависимости от соотношения их толщины и фокусного расстояния, а также на сильные и слабые. Так, если изменение скорости электронов в линзе мало по сравнению с величиной самой скорости, то линза считается слабой.

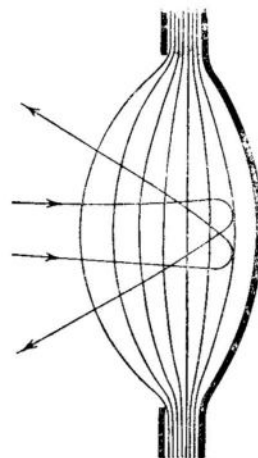
Расчет фокусного расстояния электростатических линз в общем виде является достаточно сложным, однако в случае одиночных линз его можно вычислить, пользуясь выражением:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{8V\varphi_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi'^2}{\varphi(z)^{3/2}} dz,$$

где φ — значение потенциала вдоль оптической оси линзы z , а φ_0 — потенциал анода.

Электронное зеркало. Наряду с электронными линзами для создания

изображения могут использоваться системы, называемые электронным зеркалом. Поле электронного зеркала неоднородно и имеет осевую симметрию. В систему электронного зеркала входит электрод, создающий тормозящее поле. Поэтому электроны, попадая в такое поле, не достигают электрода, а на некотором расстоянии от него поворачивают обратно (фиг. 6). Подбирая распределение



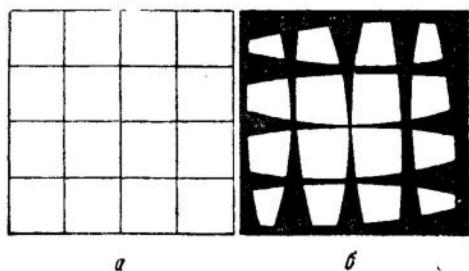
Фиг. 6. Схема электронного зеркала (Рустерхольц, 1952)

потенциала в тормозящем поле, можно получить как собирающее, так и рассеивающее зеркало. В электронной микроскопии применяются преимущественно собирающие электронные зеркала. Электронное зеркало можно получить и из одиночной линзы, задав на ее среднем электроде достаточно высокий отрицательный потенциал.

Недостатки электронных линз

Конфигурацию поля можно менять, изменяя форму полюсных накопечников в магнитных линзах, форму электродов и значения потенциалов у электростатических линз. Однако эти изменения очень незначительны, поэтому в электронной оптике нельзя получить линзы, резко отличающиеся друг от друга по своим «преломляющим» свойствам. В силу этого обстоятельства нельзя найти такую конфигурацию поля, где бы полностью были устранены недостатки электронных линз, из которых главными являются приосевой астигматизм, сферическая и хроматическая aberrации, а также ошибки, связанные с дифракцией электронов (Глазер, 1957).

Все эти явления приводят к потере четкости и искажению изображения (фиг. 7).



Фиг. 7. Действие ошибок электронных линз на изображение
а — объект; б — изображение (Zworykin и др., 1945)

Хроматическая aberrация связана с тем, что энергии, а следовательно, и скорости электронов в пучке неодинаковы. Это приводит к дисперсии электронов, когда они проходят через электрические или магнитные фокусирующие поля: медленные электроны преломляются сильнее, а быстро движущиеся — слабее (фиг. 8, а). Если электроны, вышедшие из одной точки объекта, имеют некоторую разность энергий, например $eU - e(U - \Delta U)$, то они не соберутся уже в одной точке, так как разным значениям энергий электронов будут соответствовать разные фокусные расстояния линзы. В результате этого изображение теряет резкость. Мерой хроматической aberrации является кружок рассеяния, радиус которого

$$\delta_{xp} = \alpha \frac{\Delta U}{U} C_{xp}.$$

C — коэф. хроматической aberrации,
 U — ускоряющее напряжение,
 α — апертурный угол.

Получить однородный по скоростям электронный пучок практически невозможно, так как его однородность нарушается разбросом начальных энергий электронов, покидающих катод, колебаниями ускоряющего напряжения, колебаниями тока в обмотках линз или напряжений на электродах и рассеянием при прохождении электронов через объект. Так как энергии (или скорости), с которыми электроны вылетают с катода, незначительны по сравнению с энергией, получаемой в ускоряющем поле, то разброс начальных энергий большой роли не играет. Наоборот, колебания ускоряющего напряжения и тока в линзах сказываются сильнее.

Поэтому колебания ускоряющих полей, питания обмоток катушек или электродов линз стараются по возможности стабилизировать, а рассеяние при прохождении объекта снизить, применяя достаточно тонкие препараты — в несколько сотых долей микрона. Все это позволяет уменьшить хроматическую aberrацию линз.

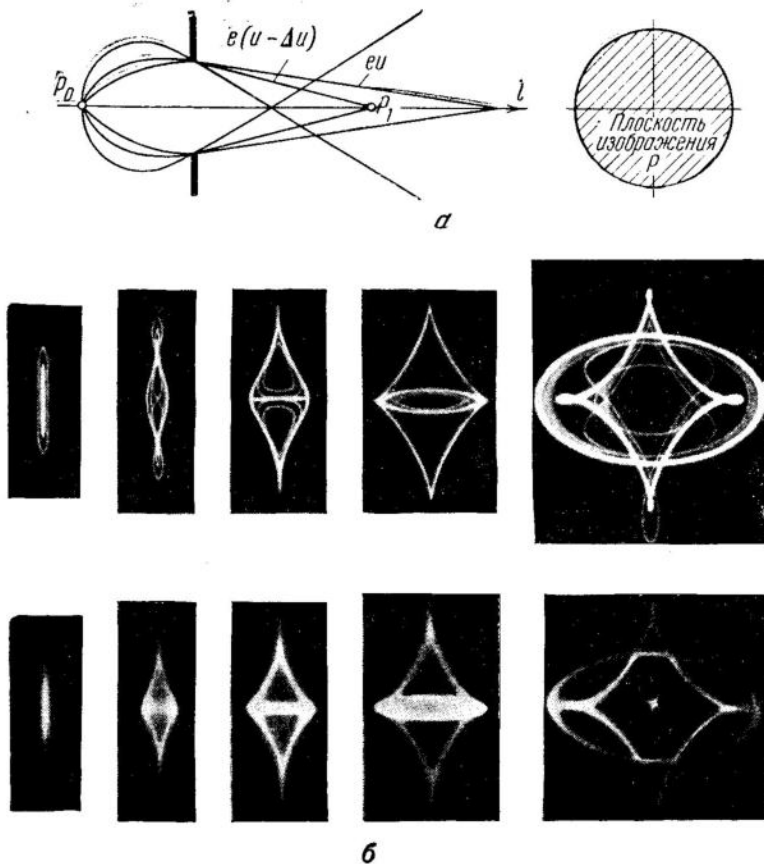
Приосевой астигматизм. При наличии приосевого астигматизма происходит искажение изображения точек, лежащих на самой оптической оси линзы или в непосредственной близости от нее. В этом случае точка объекта преобразуется в плоскости изображения в некоторый эллипс, вследствие чего ее изображение размывается (фиг. 8, б). Это явление возникает из-за нарушения строгой осевой симметрии поля фокусирующей линзы. Нарушение вызывается тем, что каналы полюсных наконечников у магнитных линз или отверстия в электродах линз электростатических не являются строгими окружностями, а имеют хотя и незначительную, но эллиптичность. Кроме того, сказывается неоднородность магнитных материалов, используемых при изготовлении линз, а также различного рода загрязнения.

В общем случае радиус этого пятна рассеяния $\delta_{ac} = \alpha \varepsilon C_{ac}$, где α — апертурный угол пучка, используемого для изображения, ε — коэффициент, характеризующий величину нарушения осевой симметрии поля, и C_{ac} — коэффициент приосевого астигматизма.

Для компенсации приосевого астигматизма применяют специальные корректирующие линзы, называемые стигматорами (Scherzer, 1947).

Стигматор представляет собой цилиндрическую электромагнитную или электростатическую линзу, оптическую силу и ориентацию которой можно менять.

Сферическая aberrация возникает в силу того, что поля, создаваемые электронными линзами, даже при очень тщательном выполнении и отделке электродов имеют недостаточную симметрию. Явление сферической aberrации заключается в том, что лучи, выходящие из точечного источника расходящимся пучком, т. е. под разными углами к оптической оси линзы, проходят через различные участки ее поля и вследствие этого преломляются неодинаково. Это приводит к тому, что лучи уже не собираются в одной точке. Только пучки, образующие с осью линзы очень малые углы (параксиальные пучки) и преломляющиеся



Фиг. 8. Ошибка электронных линз

а — хроматическая aberrация; б — приосевой астигматизм — пятно рассеяния в разных плоскостях сечения пучка; (Глазер, 1957)

слабо, пересекают ось в плоскости изображения, пучки же, идущие под большими углами, пересекаются вне плоскости изображения ближе к линзе. В результате этого точка отображается в плоскости изображения некоторым кружком (так называемый кружок рассеяния), и изображение становится размытым. Радиус кружка рассеяния зависит от угла раскрытия пучка, т. е. от его апертуры и определяется выражением

$$\delta_{\text{сф}} = \alpha^3 C_{\text{сф}}.$$

$C_{\text{сф}}$ — постоянный коэффициент, характеризующий линзу. Этот коэффициент у электронных линз значительно выше, чем у линз оптических.

Для того, чтобы уменьшить сферическую aberrацию и получить четкое изображение, пучки, участвующие в изображении, ограничивают, исключая краевые лучи и оставляя

лишь приосевые. Для этого в линзе устанавливается апертурная диафрагма, причем так, чтобы она по возможности не ограничивала поле зрения и достаточно легко центрировалась (Hall, 1953; Leisegang, 1956). Чем меньше отверстие апертурной диафрагмы, тем меньше сферическая aberrация линзы. Однако уменьшение апертуры электронного пучка имеет свой предел, при переходе через который качество изображения может ухудшиться. Происходит это вследствие того, что при малых сечениях пучка начинает сильно сказываться явление дифракции электронов, которое тоже снижает качество изображения.

Д и ф р а к ц и о н н а я о ш и б к а. Как и в световой оптике, где дифракция световых лучей ограничивает разрешение приборов, в электронной оптике разрешение ограничивается дифракцией электронов. Кружок не-

резкости, возникающий при этом, определяется его радиусом $\delta_{\text{диф}} = \frac{0,6\lambda}{\alpha}$ (формула Аббе для малых углов).

Здесь λ — длина электронной волны, α — апертурный угол. Из соотношения для $\delta_{\text{диф}}$ видно, что эта дифракционная ошибка тем меньше, чем больше апертурный угол. Это противоречит условию, при котором снижается ошибка сферической aberrации, требующей уменьшения апертурного угла. Из этих двух взаимно противоречащих требований следует, что для данных $C_{\text{сф}}$ и λ существует такая оптимальная апертура α_0 , при

которой достигается наилучшее разрешение (см. гл. 3), это оптимальное значение апертуры определяется как $\sqrt[4]{\frac{0,6\lambda}{3C_{\text{сф}}}}$ (Reimer, 1959).

Так как приосевой астигматизм и хроматическую aberrацию можно сделать достаточно малыми, то теоретически разрешающая способность электронных линз определяется только сферической aberrацией и дифракционной ошибкой. Однако практически разрешающая способность микроскопов определяется в основном всеми перечисленными видами ошибок.

ТИПЫ И КЛАССЫ ЭЛЕКТРОННЫХ МИКРОСКОПОВ

Первый электронный микроскоп лабораторного типа был построен в 1931 г. Руска и Кноллем в Германии. Этот первый прибор был еще очень несовершенным и мало чем напоминал современные модели электронных микроскопов. В 1933 г. была построена более совершенная модель электронного микроскопа (Matthias, 1942), который имел разрешение 500 Å и максимальное увеличение 12 000.

Для того чтобы проводить исследовательские работы в различных областях науки с применением электронной микроскопии, необходимо было наличие конструктивно хорошо выполненных моделей этих приборов. Первый промышленный электронный микроскоп был выпущен в 1937 г. в Германии фирмой Simmens Halske. Несколько позднее разработкой электронных микроскопов начали заниматься в Соединенных Штатах Америки, Советском Союзе, Франции, Англии, Голландии, Японии, Чехословакии, Швейцарии и Швеции. Развитие приборостроения шло настолько быстро, что за истекшее двадцатилетие удалось создать достаточно совершенные модели различных электронных микроскопов в количестве, позволившем широко внедрить методы электронной микроскопии в различные отрасли науки и производства.

В зависимости от применяемых линз электронные микроскопы подразделяются на магнитные и электростатические. Иногда создаются приборы со смешанной оптикой.

В настоящее время различают пять основных типов этих приборов, которые по прин-

ципу действия и характеру производимых исследований можно разделить на три группы.

А. Микроскопы для исследования объектов в проходящих электронных лучах — просвечивающие электронные микроскопы.

Б. Микроскопы для прямого исследования твердых тел:

1) эмиссионные электронные микроскопы, где изображение формируется электронами, испускаемыми или раскаленной поверхностью самого исследуемого образца, или путем бомбардировки электронами или ионами.

К микроскопам этого типа относится и электронный микроскоп-проектор. Изображение в нем создается расходящимся потоком электронов, испускаемых под действием сильного электрического поля катодом, имеющим форму острия (катодом является сам объект);

2) отражательные электронные микроскопы, создающие изображение потоком электронов, отраженных от поверхности исследуемого объекта.

3) растровые электронные микроскопы, в которых изображение создается путем развертки элементов объекта специальным «электронным зондом» — очень тонким электронным пучком с сечением порядка 0,1—0,01 μ (по принципу получения телевизионного изображения).

В. Теневые электронные микроскопы, в основу которых положен принцип теневого отображения исследуемого объекта. В качестве точечного источника освещения в них тоже используется электронный зонд.

МИКРОСКОПЫ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕГО ТИПА

Рассмотрим в первую очередь просвечивающие электронные микроскопы как наиболее широко распространенные. Приборы этого типа позволяют изучать самые разнообраз-

ные вещества от тончайших биологических препаратов до массивных образцов металлов и руд (методами отпечатков).

В каждом таком электронном микроскопе можно выделить следующие основные узлы:

1) осветительную систему, являющуюся источником электронов, состоящую из электронной пушки и конденсорной линзы¹;

2) камеру образцов с предметным столиком, где помещается исследуемый образец (у микроскопов эмиссионного типа эта камера отсутствует);

3) объективную линзу для получения первичного увеличенного изображения объекта. Во многих электронных микроскопах объективная линза и камера образцов объединены в один конструктивный узел;

4) одну или несколько проекционных линз для вторичного увеличения;

5) фотокамеру с флуоресцирующим экраном и фотокассетой для наблюдения и фотографирования исследуемого объекта. Так как изображение с помощью электронных пучков можно получить только при очень низких давлениях, порядка 10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст. (потому что только при этих условиях электроны имеют длину свободного пробега большую, чем длина колонны микроскопа, и поэтому могут развивать большие скорости и двигаться прямолинейно), то каждый электронный микроскоп снабжается вакуумной системой, состоящей из форвакуумного и диффузионного насосов, вакуумпроводов и специального распределительно-переключающего устройства.

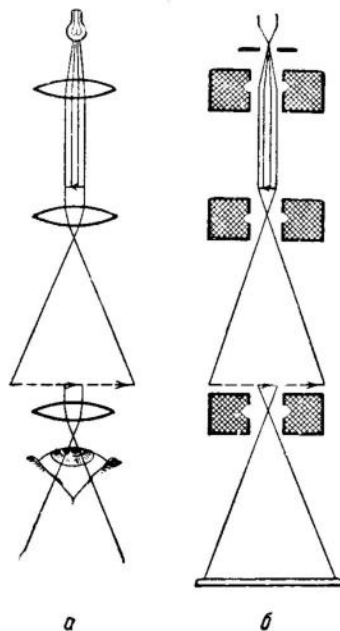
Электрическое питание микроскопа осуществляется специальными блоками, смонтированными отдельно или в том же стенде, на котором размещен электронный микроскоп. Схема включает два блока: 1) низковольтный, который питает пушку электронного микроскопа (обычно высокочастотные токи), обмотки линз, мотор форвакуумного насоса и печь диффузионного насоса, 2) высоковольтный, создающий выпрямленное ускоряющее напряжение для разгона электронов. Так как колебания переменного напряжения в сети очень сильно сказываются на работе микроскопа и, следовательно, качестве изображения, то микроскоп обязательно снабжается стабилизатором, обеспечивающим стабильность высокого напряжения и тока порядка не ниже 0,01%.

Качество электронных микроскопов определяется тем разрешением и, следовательно, полезным увеличением (см. гл. 3), которое можно получить на приборе. Исходя из это-

¹ Имеются электронные микроскопы и без конденсорной линзы.

го, электронные микроскопы разделяют на три класса.

В первый класс входят приборы предельного разрешения, дающие в среднем разрешение 10—15 Å, а в отдельных случаях 6—8 Å. Ко второму классу относятся приборы с разрешением в 20—30 Å и третий класс включает приборы, имеющие разрешение 40—100 Å и меньше.



Фиг. 9. Схема и ход лучей
а — в оптическом микроскопе; б — в электронном магнитном микроскопе
(Cosslett, 1951)

Данные о марках, выпускаемых в настоящее время электронных микроскопов как в нашей стране, так и за рубежом, и их основные характеристики (разрешающая способность, увеличение, ускоряющее напряжение) приводятся в табл. 1.

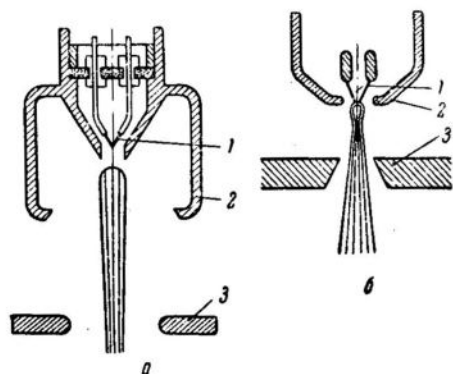
Принцип действия микроскопа просвечивающего типа, как показывает само название, основан на том, что изображение создается электронным пучком, проходящим через объект. Если рассмотреть ход электронных лучей и схему образования изображения в микроскопе просвечивающего типа, то легко заметить большое сходство со световым микроскопом, использующим для создания изображения проходящие лучи. На фиг. 9, а и б представлены схемы электронного и оптического микроскопов и

Основные характеристики современных электронных микроскопов

Тип или марка микроскопа	Изготовитель	Страна	Разрешающая способность, А	Электронно-оптическое увеличение	Ускоряющее напряжение, кВ
Приборы I класса					
EMV-supermicroscop	Philips	Голландия	10	от 1000 до 200 000	30, 50, 60, 80, 100
УЭМБ-100	Оптико-механическая промышленность	СССР	10	от 200 до 200 000	50, 75, 100
Elmiskop I	Simmens Halske	ФРГ	10—15	от 500 до 160 000	40, 60, 80, 100
JEM-5G	Japan Elektron Optiks	Япония	10	от 300 до 100 000	50, 80, 100
HU-10	Hitachi	Япония	10	до 100 000	50, 75, 100
EM-6	Metropolitan Vickers	Англия	15	от 1000 до 100 000	50, 75, 100
УЭМБ-100	Оптико-механическая промышленность	СССР	15	до 160 000	40, 60, 80, 100
Приборы II класса					
EM-100B	Philips	Голландия	15—20	от 600 до 90 000	40—100
EMU-3A	Radio Corporation	США	20	от 1400 до 30 000	50, 100
TRS-50E1	Akashi	Япония	20	от 600 до 30 000	50
SMU-80	Shimadzu	Япония	20	от 1000 до 50 000	80
ЭМ-5	Оптико-механическая промышленность	СССР	20	от 1000 до 100 000	40, 50, 60
EM-8	AEG—Zeiss	ФРГ	20	до 30 000	75
OPL	Optique et precision De Levallois	Франция	20	от 1000 до 60 000	50, 75, 100
Elmiskop II	Simmens Halske	ФРГ	25	от 750 до 15 000	40, 50, 60
JEM-T4	Japan Electron Optiks	Япония	25	от 2000 до 20 000	50
ELMI-D2 (электростатическ.)	Zeiss	ГДР	25—30	800, 1000, 3000, 6000	50
HS-6 (с постоянными магнитами)	Hitachi	Япония	25	от 2000 до 20 000	50
Приборы III класса					
SM-C3	Shimadzu	Япония	40	от 500 до 10 000	50
JEM-T1	Japan Electron Optiks	Япония	50	2500, 3000, 5000	50
EM-75B	Philips	Голландия	50	от 1200 до 12 000	От 10 до 75

Тип или марка микроскопа	Изготовитель	Страна	Разрешающая способность, Å	Электронно-оптическое увеличение	Ускоряющее напряжение, kB
Приборы III класса					
УЭМ-100	Оптико-механическая промышленность	СССР	50	от 200 до 40 000	40, 60, 80, 100
BS-242 (малогабаритный)	Tesla	Чехословакия	50	от 1000 до 30 000	40, 60
ЭМ-3	Оптико-механическая промышленность	СССР	60	от 250 до 25 000	30, 40, 50
МЭСМ-45	Оптико-механическая промышленность	СССР	60	от 1500 до 8 000	45
HM-3 (с постоянными магнитами)	Hitachi	Япония	80	от 1500 до 5 000	40

ход лучей в них. Как можно видеть, схемы обоих приборов имеют аналогичные элементы: источник освещения и линзы—конденсорную, объективную и проекционную. Только в электронном микроскопе источником освещения является электронная пушка, линзами служат магнитные или электрические поля, а для того, чтобы полученное изображение сделать видимым для глаза, приме-



Фиг. 10. Электронная пушка (схема)
 а — длиннофокусная; б — короткофокусная;
 1 — катод; 2 — фокусирующий электрод;
 3 — анод (Верцнер, 1949)

няют специальные экраны, покрытые светящимся составом. Несмотря на большое внешнее сходство схем обоих микроскопов, действия основных деталей и узлов оптического и электронного микроскопов совер-

шенно различны, равно как отлична и сущность формирования изображения в них.

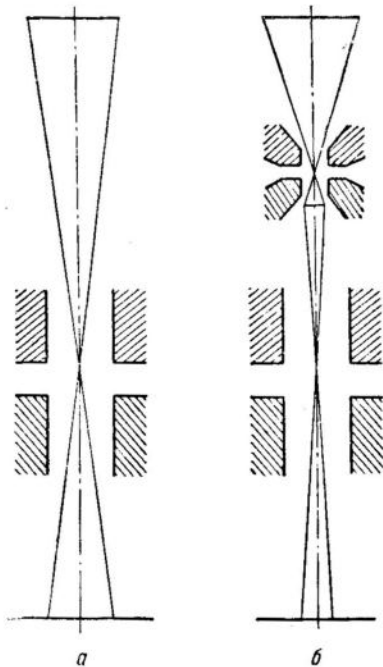
Электронная пушка просвечивающего электронного микроскопа, схематическое изображение которой дано на фиг. 10, а и б, состоит из катода — раскаливаемой электрическим током тонкой вольфрамовой нити¹, фокусирующего электрода (цилиндра Венельта) и анода, которые составляют одну общую систему, формирующую электронный пучок. Между катодом и анодом прикладывается высокое напряжение, которое разгоняет испускаемые катодом электроны до больших скоростей. По выходе из пушки электроны продолжают двигаться дальше по инерции прямолинейно и равномерно с этими скоростями.

Фокусировка пучка на объекте осуществляется конденсором, который может состоять из одной или из двух линз. В качестве однолинзового конденсора используется длиннофокусная магнитная линза, а двухлинзовый конденсор состоит из комбинации короткофокусной (сильной) и длиннофокусной (слабой) линз. Схемы и ход лучей в обоих конденсорах даны на фиг. 11, а и б.

По сравнению с однолинзовым конденсором двухлинзовый имеет то преимущество, что позволяет получить гораздо меньшее сечение электронного пучка в месте его

¹ В небольшом числе электронных микроскопов эмиссия электронов осуществляется за счет бомбардировки катода ионами.

падения на объект. Это имеет большое значение при исследовании легко разрушающихся образцов. Величина облучаемой зоны объекта изменяется в двухлинзовом конденсоре путем изменения силы тока в обмотке короткофокусной линзы.

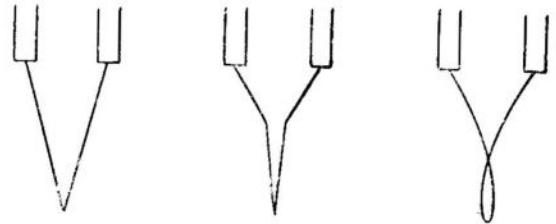


Фиг. 11. Конденсор
а — однолинзовый; б — двухлинзовый

Конденсор концентрирует пучок на малом участке объекта только при том условии, если он исходит с небольшой излучающей поверхности, т. е. если он имеет достаточно малое сечение. Чтобы добиться этого, вольфрамовую нить изгибают под острым углом,

придавая ей одну из форм, показанных на фиг. 12.

Для получения яркого изображения на конечном экране необходимо, чтобы эмиссия электронов с катода была достаточно интенсивной. Это достигается путем повышения температуры накала вольфрамовой нити, т. е. увеличением силы тока накала. Обычно



Фиг. 12. Различные формы катода — вольфрамовой нити (Delong, Drahos, 1948)

катоде электронных пушек имеют температуру порядка 2900°C . Такая высокая температура приводит к быстрому износу катода из-за его распыления, которое происходит за счет испарения металла с поверхности нити, бомбардировки катода ионами оставшегося газа и химического воздействия окружающей среды.

В объективной линзе происходит формирование первичного, увеличенного изображения изучаемого объекта, которое затем еще раз увеличивается проекционной линзой. Так как при формировании изображения основную роль играет объективная линза, то к ней предъявляются наиболее высокие требования в смысле ее качества. Первичное увеличение, создаваемое объективной линзой, сравнительно невелико — порядка 200—300 раз. Последующее увеличение достигается уже с помощью проекционных линз.

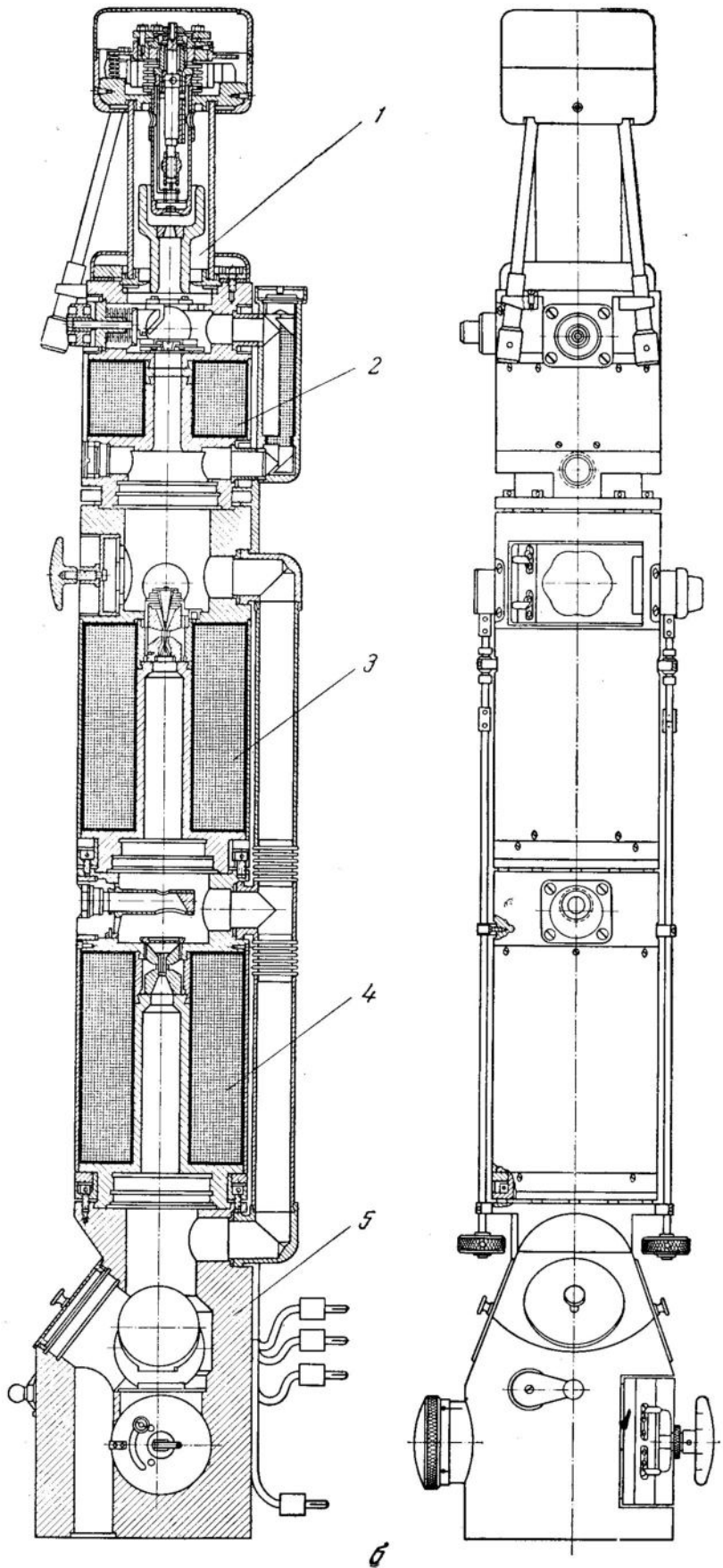
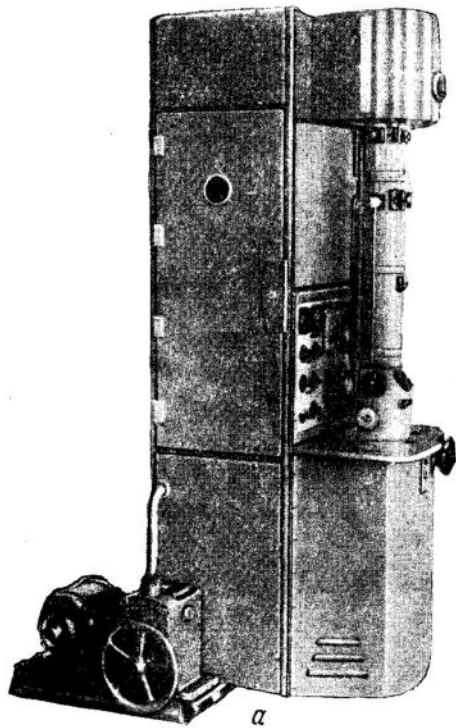
МАГНИТНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ МИКРОСКОПЫ

Магнитные электронные микроскопы получили большее развитие, чем электростатические. Это объясняется тем, что, во-первых, изготовление магнитных линз сравнительно проще и, во-вторых, в приборах с магнитными линзами можно применять высокие напряжения порядка 100—200 и больше киловольт, тогда как в электростатических микроскопах наибольшее ускоряющее напряжение составляет обычно 50—60 кВ. Дальнейшее повышение напряжения связано с большими трудностями, которые возникают

в связи с невысокой пробивной прочностью электростатических линз.

Возможность применять высокие напряжения имеет большое значение, так как увеличивает скорость электронов, что позволяет исследовать более толстые образцы, а также улучшить качество дифракционной картины.

В современных магнитных электронных микроскопах достигнуто разрешение в 10—8 Å, а в некоторых отдельных случаях даже 6—5 Å (Borries, 1956).

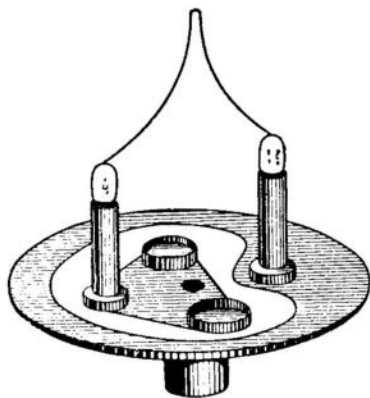


Фиг. 13. Электронный микроскоп ЭМ-3
 а — общий вид микроскопа; б — разрез колонны
 микроскопа; 1 — электронная пушка; 2 —
 конденсаторная линза; 3 — объективная лин-
 за и камера объектов; 4 — проекционная линза;
 5 — фотокамера со смотровыми окошками
 Электронная микроскопия, 1954)

В настоящее время имеется достаточно большое число различных моделей магнитных микроскопов, разработанных как в Советском Союзе, так и в зарубежных странах. Из них в нашей стране наиболее широко применяемыми в эксплуатации моделями являются отечественные приборы ЭМ-3 и УЭМ-100, в меньшей степени УЭМБ-100 и ЭМ-5, а из приборов зарубежных стран используются: модель настольного микроскопа BS-242 (Чехословакия), электростатический микроскоп ELM1-D2 (ГДР) и универсальный микроскоп JEM-5G (Япония).

Электронный микроскоп ЭМ-3

Этот микроскоп (фиг. 13, а и б) разработан в Советском Союзе одним из первых в Государственном оптическом институте в 1940 г. (Лебедев, Верцнер, Зандин, 1944, 1946, 1947). В дальнейшем эта модель подвергалась многократной переработке и усовер-



Фиг. 14. Держатель катода с вольфрамовой нитью

шенствованиям, которые повысили разрешающую способность прибора и облегчили его эксплуатацию (Электронная микроскопия, 1954; Верцнер, 1956; Ченцов, Верцнер и др., 1959).

Прибор рассчитан на максимальное ускоряющее напряжение в 50 кВ со ступенями в 40 и 30 кВ; имеет разрешение 60 — 50 Å и обладает увеличением до 25 000.

Основной частью микроскопа является колонна, в которой смонтированы все линзы и камера объекта. В верхней части колонны находится пушка, где формируется электронный пучок. В качестве катода используется вольфрамовая нить диаметром 0,1 мм V-об-

разной формы, укрепленная в специальном держателе (фиг. 14).

Ниже пушки находится конденсорная линза с раздвижной диафрагмой, раскрытие которой можно менять во время работы в пределах 0,1—4 мм (так называемый «Юшачий глаз»). Затем идет узел объективной линзы, в который входят собственно линза и столик объектов. Он может перемещаться в двух взаимно-перпендикулярных направлениях. Препарат помещается в патрон, который вкладывается в каретку предметного столика, который может наклоняться в пределах $\pm 4^\circ$, что позволяет производить стереоскопические съемки. Объективная линза снабжена апертурной диафрагмой диаметром 0,05 мм, которая располагается во внутреннем просвете полюсных наконечников. Первичное изображение, даваемое объективом, увеличено примерно в 130 раз; проекционная линза, дающая вторую ступень увеличения рассматриваемого объекта, имеет две пары сменных полюсных наконечников, что позволяет получить конечные увеличения от 2 000 до 10 000 и от 5000 до 25 000.

Под проекционной линзой в основании колонны, которое опирается на плиту стола, находится фотокамера с кассетой-барabanом, куда закладываются четыре пластинки размером 4,5 × 4,5 см. Над кассетой помещается светящийся экран для визуального наблюдения изображений, он же является шторкой фотокамеры.

Вакуумная система микроскопа состоит из форвакуумного насоса, масляного диффузионного насоса и распределительного устройства.

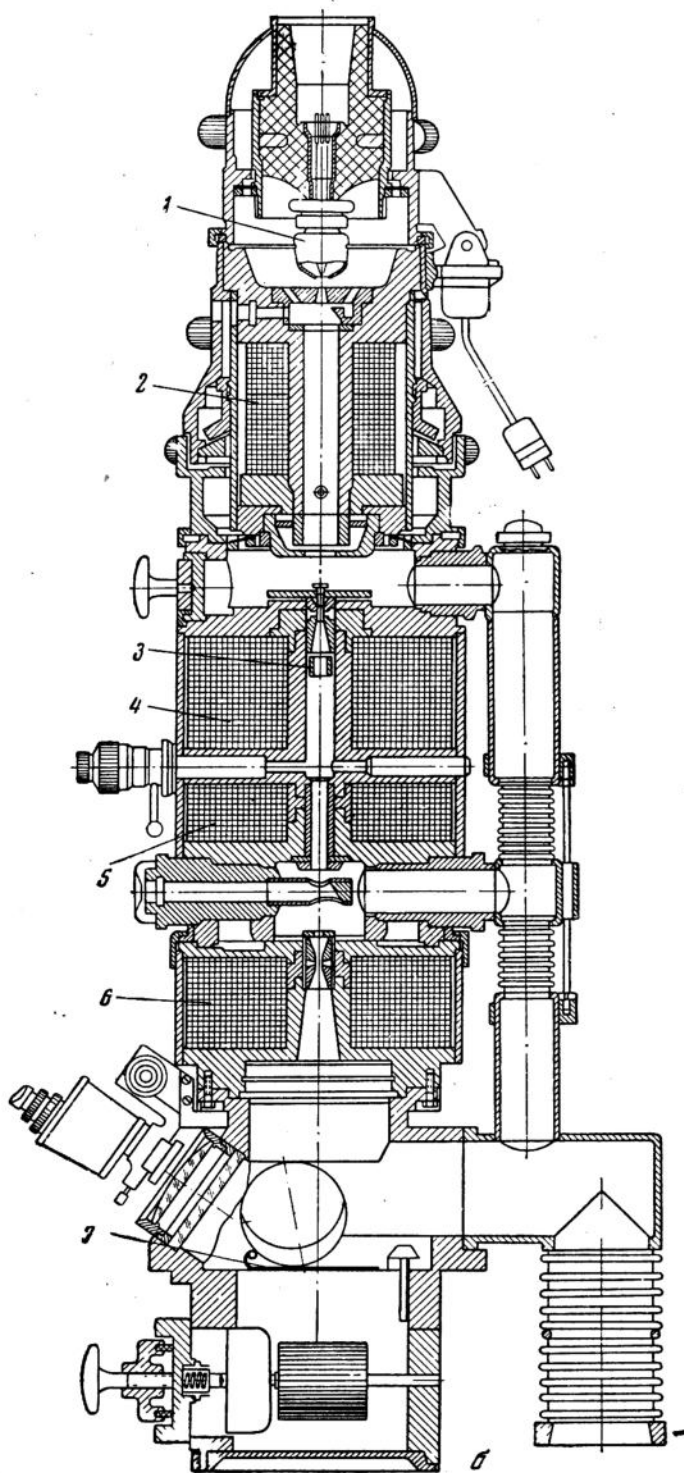
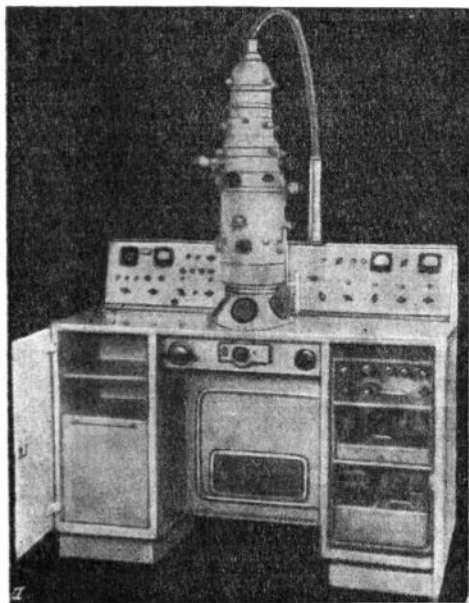
Разрежение порядка 10^{-4} мм рт. ст. достигается через 6 мин. после начала откачивания. (При смене объекта в колонну микроскопа выпускается воздух, так как не имеется механизма плюзования.) Электрическое питание микроскопа, включающее высоковольтный и низковольтный блоки, монтируется в шкафу позади колонны микроскопа. Кроме прямого наблюдения объекта на просвет и стереоскопических съемок, на микроскопе можно получать дифракционное изображение, с помощью прилагаемой к прибору электрографической насадки. Прибор достаточно прост и удобен в работе и может быть использован для исследований в различных областях, не требующих больших увеличений и разрешений. Четкий, хороший снимок можно всегда увеличить затем в несколько раз фотографическим путем.

Электронный микроскоп ЭМ-5

Этот прибор разработан на основе электронного микроскопа ЭМ-3 с учетом требований, предъявляемых к микроскопам второго класса с разрешением в $30\text{--}20\text{ \AA}$ (Верцнер, Иванов, Козелкин и др., 1959).

Микроскоп ЭМ-5 является настольной моделью (фиг. 15, а и б), рассчитанной на напряжения в 40, 50 и 60 кВ.

Вверху колонны располагается пушка с бронированным вводом, ниже — конденсорная линза, которая рассчитана так, что дает электронный пучок малого сечения ($5\text{--}7\text{ \mu}$) в плоскости объекта. Это значительно снижает тепловую нагрузку на объект. Апертуру конденсора можно регулировать сменными диафрагмами. Настройка осветителя осуществляется при помощи его горизонтального смещения и наклона на небольшие углы. Для формирования изображения и последующего его увеличения применяется система из трех линз: объективной, промежуточной и проекционной.



Фиг. 15. Электронный микроскоп ЭМ-5 (модель 1958 г.)

а — общий вид микроскопа; б — разрез колонны микроскопа; 1 — электронная пушка; 2 — конденсорная линза; 3 — объективная линза; 4 — стигматор; 5 — проекционная линза; 6 — фотокамера; 7 — бинокулярный микроскоп (Верцнер и др., 1959)

Над объективной линзой помещается столик, который может передвигаться в двух взаимно-перпендикулярных направлениях и наклоняться на 5° в две противоположные стороны, что дает возможность получать стереоскопическое изображение. Объективная линза снабжена рядом сменных диафрагм и имеет стигматор для исправления прислового астигматизма.

Несмотря на малую длину колонны, микроскоп, благодаря наличию промежуточной линзы, имеет достаточно широкий диапазон увеличений от светооптических до 90 000. Эта линза используется также для получения дифракционных изображений. При этом с помощью специальной (селекторной) диафрагмы можно выделять участки объекта размером в $1-2 \mu$, т. е. наблюдать так называемую микродифракцию (см. гл. 3). К прибору прилагается дифракционная насадка для получения электронограмм в проходящем и отраженном пучках.

Фотокассета вмещает четыре пластинки размером $4,5 \times 6$ см.

Время откачки прибора при нормальном цикле составляет $2-3$ мин. В качестве диффузионного насоса применяется паромасляный насос на 200 л/сек. Переключение вакуумной системы осуществляется полуавтоматическим переключателем, исключающим неправильное включение насосов. Микроскоп ЭМ-5, так же как и ЭМ-3, не имеет механизма шлюзования.

Для питания микроскопа используется переменный ток напряжением в 220 или 380 в. Устойчивость высокого напряжения и тока в обмотках линз обеспечивается электронными стабилизаторами, поддерживающими постоянство тока с точностью до $0,003\%$. Электронный микроскоп ЭМ-5 дает возможность проводить исследования в светлом и темном поле, получать электронную дифракцию от заданных участков объекта и вести электронографическую съемку в проходящих и отраженных лучах.

Прибор выпускается вместе с вакуумной установкой ЭВП-2, позволяющей проводить распыление металлов и угля в вакууме.

Универсальный электронный микроскоп УЭМ-100

Модель микроскопа УЭМ-100 рассчитана на ускоряющее напряжение до 100 кэ и обеспечивает разрешающую способность в $50-$

40 \AA (Кушнир, Сушкин, Попов и др., 1951 г.; Кушнир, Дер-Шварц, 1958).

Внешний вид прибора представлен на фиг. 16, а и б. Он оформлен в виде колонны, которая установлена на массивном столе-стенде. Верхняя часть колонны несет осветительную систему микроскопа. Пучок электронов может регулироваться по апертурному углу, интенсивности и скорости электронов. В средней части колонны находится узел объективной линзы, включающий камеры объекта, собственно объективную линзу и тубус объектива.

Камера объекта снабжена механизмом шлюзования, так что смена образцов происходит при минимальном нарушении вакуума в колонне. Поэтому время откачивания прибора сильно сокращается. Столик имеет перемещения в двух взаимно-перпендикулярных направлениях; участок просматриваемого объекта равен $0,8 \times 0,8$ мм².

За объективной линзой располагается проекционная линза, которая сконструирована так, что в процессе работы ее полюсные накопечники можно менять. Это обеспечивает плавное изменение увеличений в пределах от 800 до $40\ 000$ раз.

Основание колонны заканчивается фотокamerой, кассета которой вмещает 12 пластинок размером 6×9 см. Светящийся экран, закрывающий фотокамеру сверху, служит для визуального наблюдения изображений. В нижней части стенда с одной стороны размещается блок питания линз микроскопа, а с другой — генератор накала катода. Позади колонны в кожухе смонтированы диффузионный насос и распределительный клапан. Форвакуумный насос помещается рядом с микроскопом. Вибрации от насоса заглушаются специальным кожухом и резиновыми прокладками.

Высоковольтный блок располагается на таком расстоянии от микроскопа, чтобы исключить влияние поля трансформатора на работу прибора. Соединение высоковольтного блока с микроскопом осуществляется при помощи бронированного кабеля. Высокое напряжение, подаваемое на пушку, может меняться ступенями в $40, 60, 80$ и 100 кэ. Увеличение ускоряющего напряжения до 100 кэ позволяет просматривать более толстые образцы.

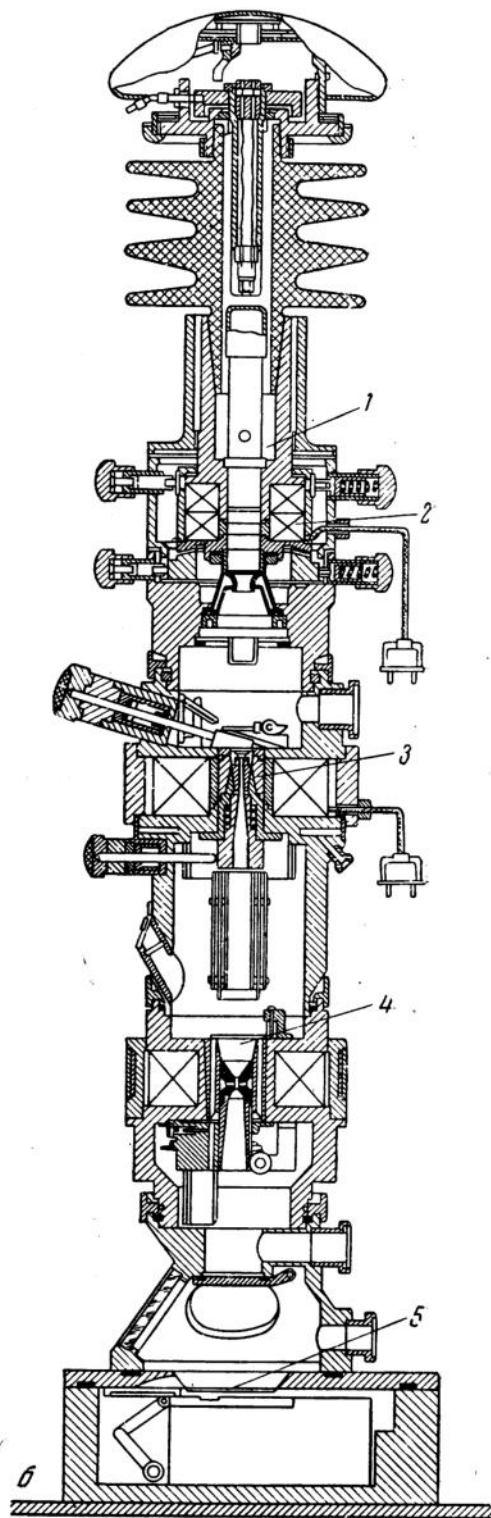
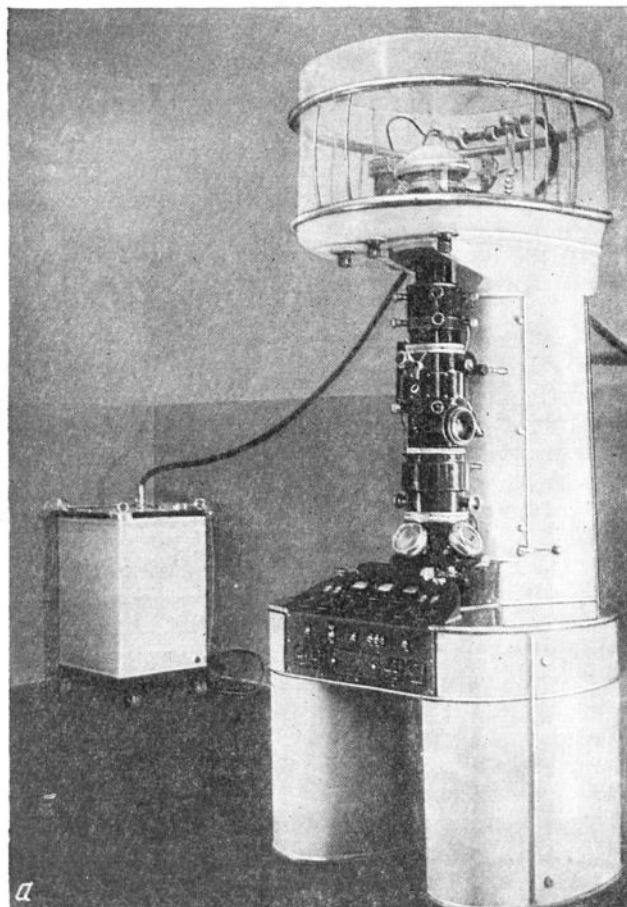
Микроскоп УЭМ-100 дает возможность проводить следующие исследования:

1. Наблюдать светлополюсные и темнопольные изображения в электронном пучке и по-

лучать стереоскопические изображения. Угол наклона образца равен $\pm 6^\circ$.

2. Получать электронограммы, т. е. дифракционные изображения от участков объекта, ранее просмотренных на просвет. При этом дифракция получается от участка объекта, равного примерно 30—50 μ , т. е. по размеру диаметра диафрагмы.

3. Вести наблюдения в отраженном электронном пучке. Переход к работе в отраженных лучах осуществляется с помощью специального переходника, который вставляется между осветительной системой и объективной линзой.



Фиг. 16. Электронный микроскоп УЭМ-100 (модель 1956 г.)

а — общий вид микроскопа; б — разрез колонны микроскопа; 1 — ванна с пушкой и питающим ее устройством; 2 — конденсорная линза; 3 — объективная линза с камерой объектов; 4 — блок проекционной линзы; 5 — фотокамера (Кушнир, 1958)

Электронный микроскоп УЭМБ-100

Модель этого микроскопа с бронированным вводом (фиг. 17, а, б), принадлежащая к приборам I класса, является значительно усовершенствованной и улучшенной моделью микроскопа УЭМ-100 (Стоянов и др. 1960).

Ускоряющее напряжение микроскопа можно менять ступенями в 50, 75 и 100 кВ, что позволяет исследовать объекты различной толщины и плотности. Его осветительной системой является электронная пушка с двухлинзовым конденсором (см. гл. 2).

Линзы конденсора снабжены диафрагмами: первая — неподвижно укрепленной диафрагмой, а вторая имеет пластинку с пятью отверстиями различного размера. В тех случаях, когда зону облучения нужно снизить до минимума без заметного ослабления интенсивности пучка, вводят в действие стигматор, устраняющий влияние астигматизма длиннофокусной линзы конденсора.

Для получения электронномикроскопического изображения применяется система из трех линз: объективной, промежуточной и проекционной, которая плавно и непрерывно меняет увеличение микроскопа в пределах 25 000—150 000 раз при неизменной величине поля зрения. В верхней части объективной линзы располагается камера объектов со плюзовым устройством и столиком.

Объектив имеет апертурную, а промежуточная две селекторные диафрагмы для получения микродифракционной картины. Приосевой астигматизм объективной линзы компенсируется стигматором, расположенным в нижней ее части. Наличие стигматора позволяет значительно улучшить качество изображения и получить разрешающую способность порядка 15 Å.

Промежуточная и проекционная линзы составляют единый блок, к которому снизу примыкает фотокамера. Кассета фотокамеры вмещает 12 пластинок размером 6 × 9 см. Затвор устроен так, что каждая пластинка может экспонироваться только один раз. В тубусе колонны фотокамеры помещается плюзовое устройство, которое отключает фотокамеру при смене кассеты от остальной части колонны, что значительно сокращает время откачивания при перезарядке кассеты.

Вакуумная система микроскопа, состоящая из форвакуумного насоса и диффузионного насоса ЦВЛ-100, соединяется с колонной микроскопа четырьмя патрубками. Высоковакуумная линия снабжена ловушками, охлажда-

емыми проточной водой для того, чтобы пары масла из диффузионного насоса не попадали в колонну микроскопа. Позади колонны помещается кожух с вакуумной системой. Источники питания располагаются отдельно на некотором расстоянии от стенда.

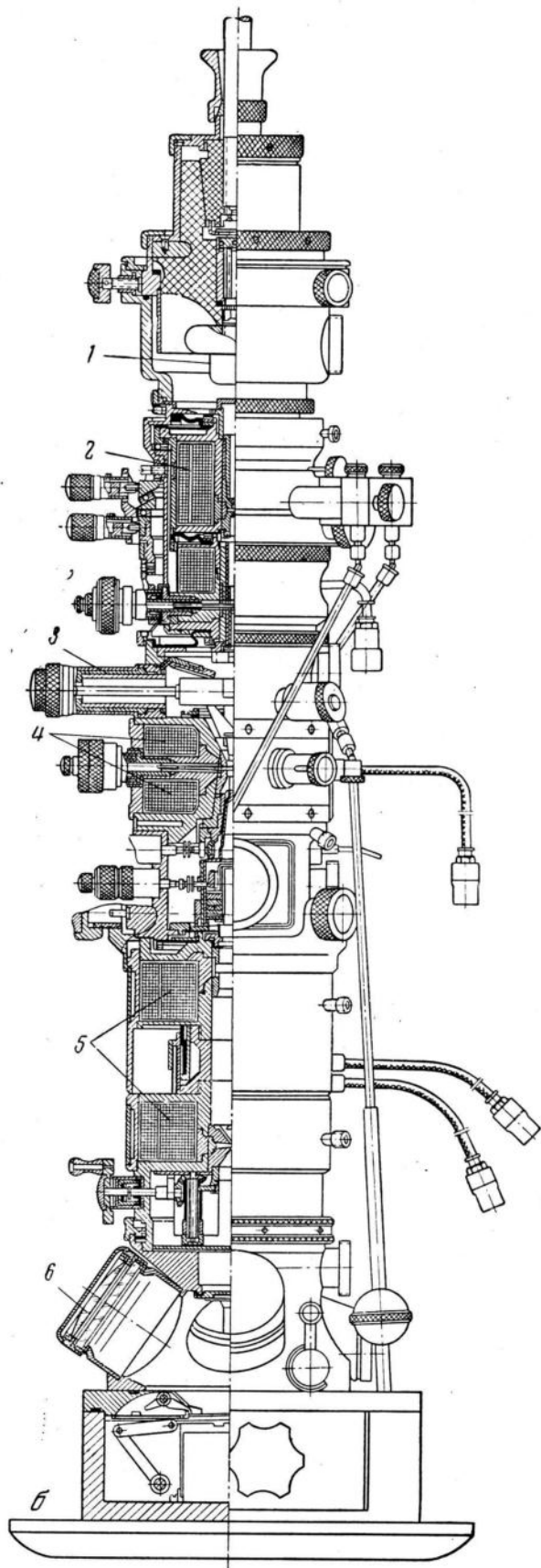
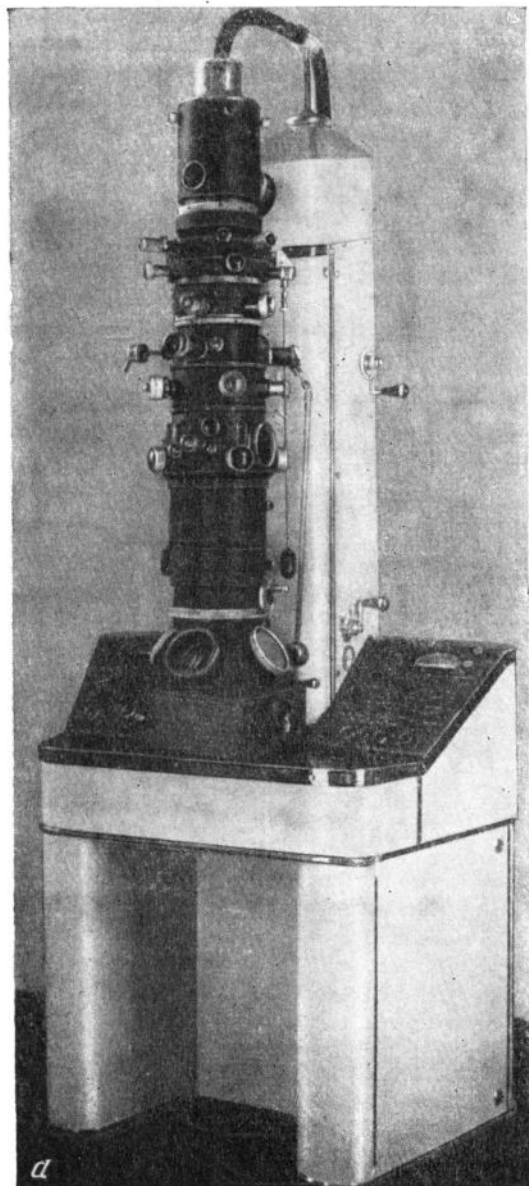
Электронный микроскоп УЭМБ-100 относится к приборам универсального типа. На нем можно вести исследования на просвет в темном и светлом поле, получать стереоснимки (угол наклона объекта $\pm 6^\circ$), обычное дифракционное изображение, а также микродифракцию. Кроме того, можно исследовать массивные объекты методом отражения.

При переходе к работе в отраженных лучах в верхней части объектива над камерой образцов устанавливается специальный переходник, который наклоняет осветительную систему на угол 8° к оптической оси прибора. Это дает возможность непосредственно изучать поверхность металлических образцов и получать их изображение в отраженных лучах (угол наклона образца к падающему пучку равен 4°). Объект в этом случае помещается в специальный объектодержатель.

Электронный микроскоп УЭМБ-100

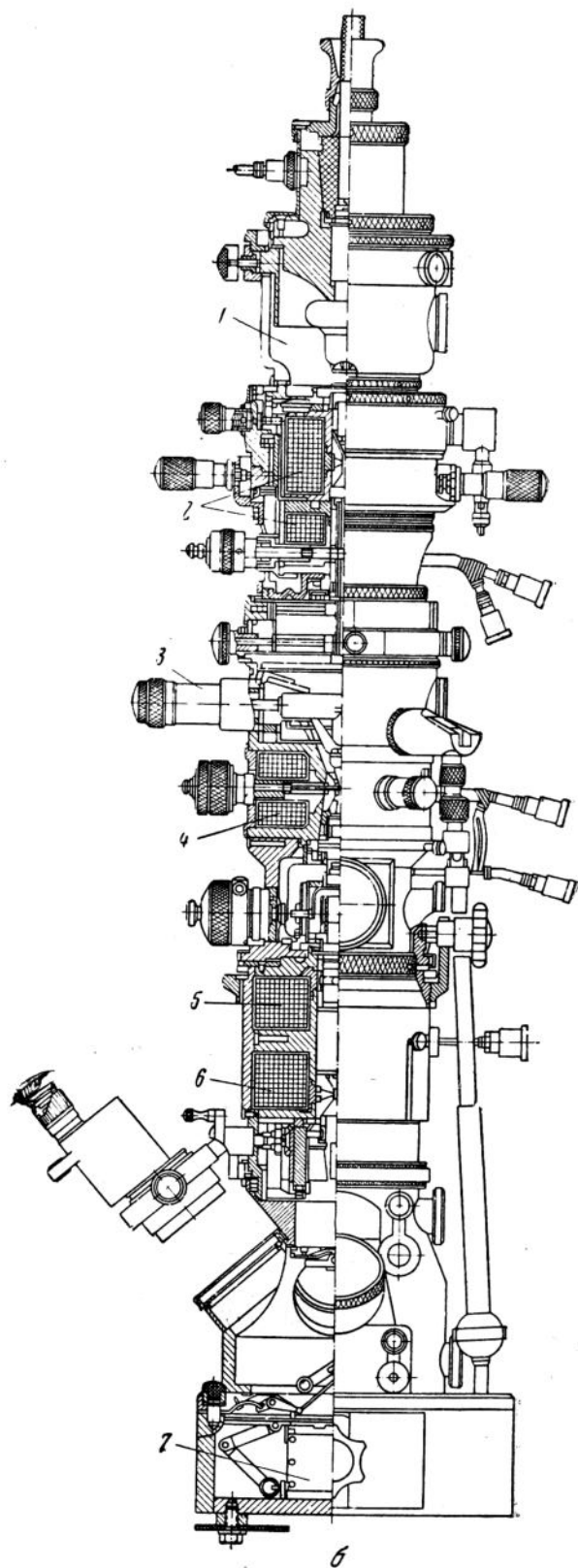
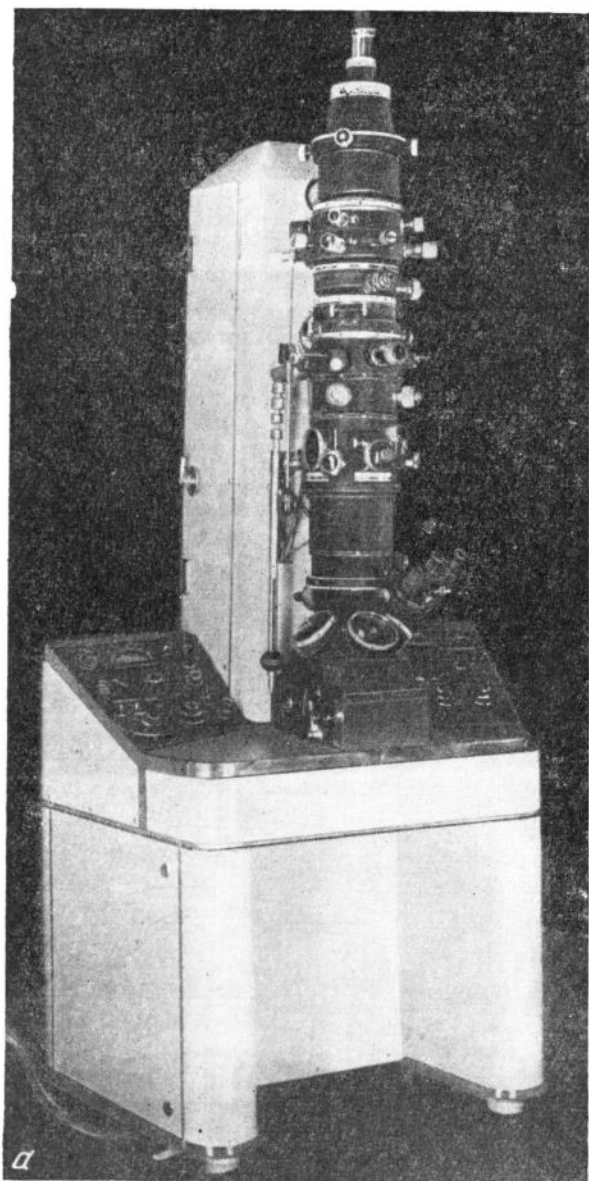
Дальнейшим развитием и усовершенствованием микроскопа УЭМБ-100 является универсальный прибор высокого разрешения — микроскоп УЭМБ-100 (Стоянов, Михайловский и др., 1960), имеющий разрешающую способность порядка 10 Å.

По своей конструкции и оптической схеме этот микроскоп (фиг. 18, а, б) имеет много общего с микроскопом УЭМБ-100. Его оптическая система состоит также из пяти линз: двухлинзового конденсора, объективной промежуточной и проекционной линз. Однако в каждый из узлов внесены некоторые изменения с тем, чтобы получить лучшие электронно-оптические характеристики прибора. Так, между конденсором и объективом введен корректор фокусировки, позволяющий проводить более точную фокусировку изображения. Это имеет большое значение при работе с небольшими электронными увеличениями и последующим оптическим увеличением полученных снимков, которые при отсутствии резкой установки на фокус оказываются размытыми. Если изображение сфокусировано не точно, то при включении корректора фокусировки оно раздваивается. Корректор фокусировки позволяет так же правильно настраивать промежуточную линзу



Фиг. 17. Электронный микроскоп УЭМБ-100 (модель 1958 г.)

а — общий вид микроскопа; *б* — колонна микроскопа; *1* — электронная пушка; *2* — блок конденсорной линзы; *3* — шлюзовое приспособление для ввода образцов; *4* — объективная линза с камерой объекта; *5* — блок проекционных линз; *6* — фотокамера (Кушнир, 1958)



Фиг. 18. Электронный микроскоп УЭМВ-100
 а — общий вид микроскопа; б — разрез колонны микро-
 скопа
 1 — пушка; 2 — блок конденсорной линзы; 3 — шлюзовое
 устройство; 4 — объективная линза; 5, 6 — промежуточная
 и проекционная линзы; 7 — фотокамера (Стоянов и др.,
 1960)

при микродифракции, потому что только при полном совпадении плоскости изображения промежуточной линзы с плоскостью селекторной диафрагмы полученная электронограмма соответствует выбранному участку объекта. Промежуточная линза снабжена стигматором, что позволяет повысить разрешение на электронограммах. Полный угол дифракции составляет 7° . К микроскопу прилагается кристаллодержатель для получения дифракции в отраженном пучке.

Конструкция столика несколько изменена и обеспечивает более надежную установку любого, выбранного для наблюдений участка объекта, даже при самых больших увеличениях (порядка $1,5 \cdot 10^5$).

Для получения стереоскопических снимков применяется специальный патрон, с помощью которого можно наклонять препарат на $\pm 5^\circ$. Переход от наблюдений в проходящем пучке к наблюдениям в отраженном осуществляется с помощью специального устройства (нескольких катушек с магнитными сердечниками), отклоняющего электронный пучок, в результате чего он падает на объект под некоторым углом. Это устройство вставляется на место корректора фокусировки и позволяет переходить от схемы на просвет к схеме на отражение, не разбирая прибора.

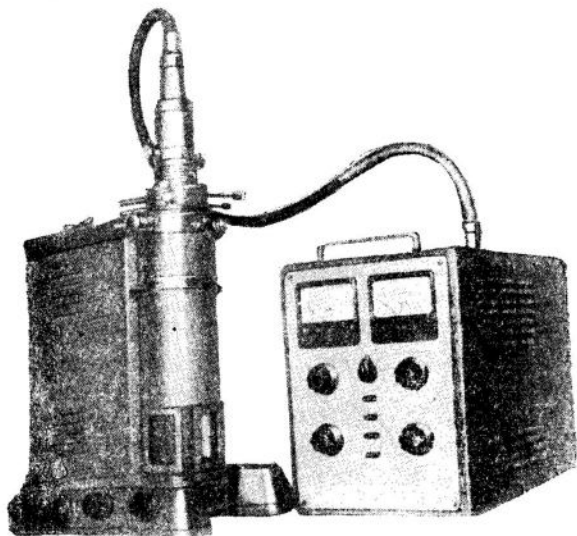
В вакуумной системе микроскопа используется дополнительно к форвакуумному и диффузионному насосам еще один специальный насос, так называемый бустерный, что позволяет выключать на несколько часов форвакуумный насос и, следовательно, исключать вибрации, которые могут снизить разрешение прибора. Кроме того, при наличии этого насоса можно проводить предварительную откачку плюза объектов при смене препаратов, что дает возможность практически не снижать вакуум в колонне микроскопа и, следовательно, не выключать высокое напряжение. При проведении тонких прецизионных наблюдений это имеет существенное значение.

Питающее устройство микроскопа обеспечивает стабильность высокого напряжения, которое можно менять ступенями в 40, 60, 80, 100 кВ с точностью до 0,003%.

Электронный микроскоп BS-242

Модель микроскопа BS-242 (фиг. 19) представляет собой настольный прибор просвечивающего типа с электромагнитными линзами (Delong, Drahoš, 1958). Это самый ма-

ленький по размерам электронный микроскоп среди выпускаемых во всем мире. Его разрешающая способность равна $60-50 \text{ \AA}$ и наибольшее электронномикроскопическое увеличение достигает примерно 30 000 раз. Прибор рассчитан на ускоряющее напряжение в 60 кВ. Оптическая система микроскопа состоит из источника электронов — бронированной электронной пушки, объективной и проекционной линз. Колонна микроскопа,



Фиг. 19. Микроскоп BS-242 (Чехословакия)

закрывающаяся фотокамерой с тремя смотровыми окошками, покоится на низкой массивной подставке, по бокам которой расположены рукоятки управления.

Блок питания микроскопа включает источник высокого напряжения с высокочастотным генератором, источники питания накала нити пушки, нагревателя диффузионного насоса и питания вакуумметра. Питание линз микроскопа осуществляется постоянным током от аккумуляторных батарей. Применение высокочастотного генератора для высокого напряжения позволяет значительно упростить схему, уменьшить его размеры и вес, не снижая требований к стабильности напряжения, которое составляет 0,01%. Пушка микроскопа сконструирована так, что пучок электронов, выходящий из нее, уже сфокусирован на объект. Поэтому конденсорная линза отсутствует. Центрировка осветительной системы осуществляется двумя парами винтов, позволяющих легко и быстро выводить нить накала на оптическую ось

прибора. Наводка на резкость производится путем изменения тока в обмотке линзы. Для уменьшения астигматизма применяется магнитный стигматор, расположенный между объективной линзой и проективом. В блоке объективной линзы имеется диафрагма, которая защищает от действия электронного пучка ту часть объекта, которая в данный момент не находится в поле зрения. Препарат помещается в специальном держателе, который дает возможность проводить смену образцов без нарушения вакуума. Объектный столик перемещается в двух взаимно-перпендикулярных направлениях относительно оси прибора. Держатель препарата может наклоняться около горизонтальной оси, что позволяет производить стереоскопическую съемку.

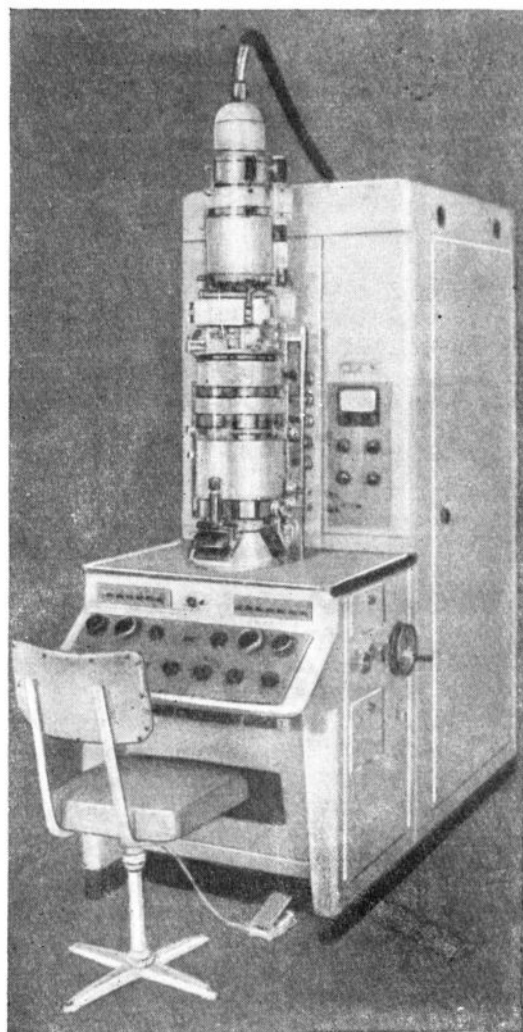
Блок проекционной линзы состоит из трех линз: собственно проекционной линзы, вспомогательной и уменьшающей. Различная комбинация этих линз позволяет менять первичное увеличение в больших пределах: от 1000 до 30 000 раз. Проекционная линза снабжена селекторной диафрагмой с тремя отверстиями разного размера, позволяющими выделять нужную область наблюдаемого объекта. Вакуумная система прибора состоит из двух насосов: форвакуумного и масляного диффузионного. Корпус диффузионного насоса выполнен из специального стекла. Подогрев силиконового масла, применяемого в насосе, осуществляется с помощью спирали, которая погружается непосредственно в масло на дно насоса. Диффузионный насос располагается сзади колонны микроскопа и соединяется с ней коротким вакуумпроводом, что ускоряет откачивание. В качестве вакуумных уплотнений между отдельными блоками применяются прокладки из поливинилхлорида, который обеспечивает более надежный и устойчивый вакуум.

На микроскопе можно получить достаточно четкие дифракционные картины от образцов, прозрачных для электронных лучей.

Микроскоп JEM-5G

Эта модель микроскопа разработана в Японии¹. Внешний вид прибора представлен на фиг. 20. Массивная колонна микроскопа покоится на столе-стенде, к которому сзади

¹ Описание прибора дается по «The World though Elektron Microscopes, 1959» Japan Elektron-Optik Labor.



Фиг. 20. Микроскоп JEM-5G (Япония)

вплотную примыкает шкаф, где размещаются питающие устройства микроскопа.

Осветительная система включает бронированную пушку с двухлинзовым конденсором. Объективный блок имеет две линзы и сконструирован так, что в камере объекта возможно проводить исследования образцов при высоких и низких температурах. Ниже объектива располагается двухступенчатая промежуточная линза и проекционная линза. Оптическая система микроскопа рассчитана таким образом, что на приборе можно получить электронные увеличения от 600 до 100 000 раз. Разрешающая способность микроскопа составляет 10—15 Å (при нагревании и охлаждении объектов разрешение сильно

снижается). Ускоряющее напряжение меняется ступенями в 50, 80 и 100 кВ. Напряжение поддерживается с точностью до 0,001%. Фотокамера снабжена кассетами, позволяющими делать снимки на пластинки размером 65 × 90 мм или 60 × 160 мм.

Вакуумная система состоит из двух форвакуумных насосов, диффузионного насоса и переключающего устройства. В камере образца и фотокамере применяется шлюзование.

Микроскоп JEM-5G является универсальным прибором I класса; он позволяет проводить исследования в проходящем и отраженном электронном пучке. Непосредственно в колонне можно проводить нагревание объекта до температуры 1000°С и охлаждать до -140°С, когда работа ведется в проходящем пучке. Применение охлаждающего устройства дает возможность исследовать такие вещества, которые при обычной температуре находятся в жидком состоянии, и, кроме того, проводить наблюдения над такими

объектами, которые легко разрушаются под действием электронного пучка.

Камера объекта сконструирована так, что в зависимости от применяемого метода исследования меняется лишь тип держателя, который вкладывается в столик камеры.

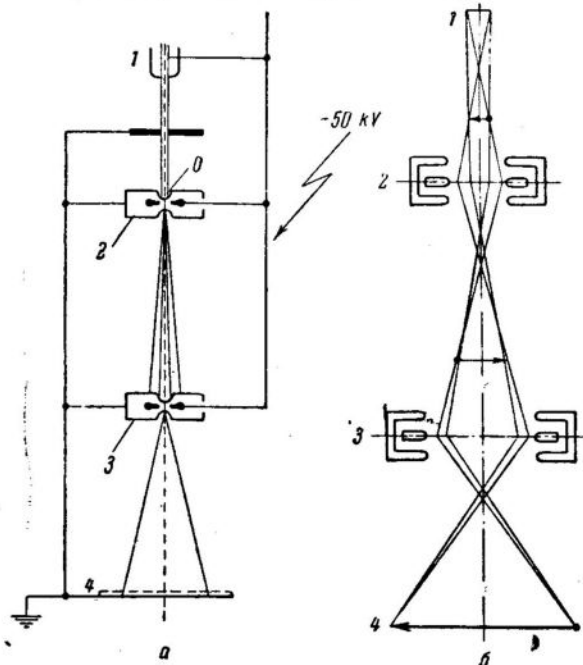
Переход к схеме отражательного микроскопа осуществляется путем включения двух отклоняющих катушек, расположенных между конденсорной линзой и камерой объекта. Угол наклона пучка относительно объекта равен 30°. Таким образом, имеется возможность непосредственно наблюдать поверхность металлических объектов.

На микроскопе JEM-5G легко осуществляется переход к наблюдению микродифракции, причем наименьший размер участка, от которого еще можно получить четкую дифракционную картину, равен ~1 μ².

К микроскопу прилагаются установка для напыления и ультрамикротом для тонких срезов.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ МИКРОСКОПЫ

Принципиальная схема электростатического электронного микроскопа (фиг. 21, а)



Фиг. 21. Схема электростатического электронного микроскопа (а) и ход лучей в нем (б) (Argenne, 1940)

1—пушка; 2—объективная линза; 3—проекционная линза; 4—экран

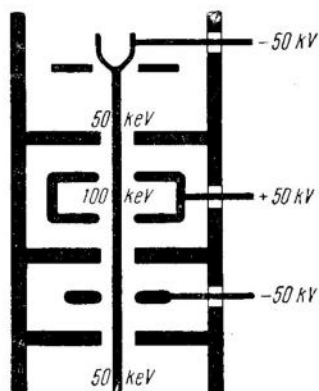
практически мало отличается от схемы магнитного, если не принимать во внимание то, что в большинстве электростатических приборов отсутствует конденсорная линза.

Электрическое питание осветительной системы микроскопа и его линз осуществляется от одного высоковольтного источника. Катод и внутренние электроды электростатических линз соединяются с отрицательным полюсом высокого напряжения пушки — катодом. Анод и внешние электроды соединяются с землей и, следовательно, имеют нулевой потенциал (фиг. 21, а). Это имеет то преимущество, что колебания высокого напряжения не влияют на электронный пучок, так как отношение разности потенциалов между катодом и анодом и разностью потенциалов между внешними и внутренними электродами линз остается постоянным. Это уменьшает требования к стабильности высокого напряжения и значительно упрощает питающее устройство микроскопа. Поэтому оптическая сила электростатических линз при небольших ($v \ll c$) скоростях электронов практически не меняется при незначительных колебаниях высокого напряжения. При высоких скоростях электронов изменение высокого напряжения в пределах до 1% еще не сказывается на качестве изображения. Регулировка интенсивности электронного пучка и его сходимости осуществляются изменением

потенциала на фокусирующем электроде в пушке микроскопа.

Объект в электростатическом микроскопе помещается вне поля объективной линзы. Такое расположение образца позволяет проводить исследование магнитных материалов, что невозможно при использовании микроскопа с магнитными линзами, так как магнитный образец вносит искажения в поле объективной линзы.

Разрешающая способность электростатических электронных микроскопов ниже, чем у магнитных, и колеблется от 25—30 Å до 100 Å. Предельное разрешение, вычисленное теоретически при учете дифракции электронов и сферической aberrации, составляет 7—8 Å. Однако в действительности этой величины получить нельзя, так как на разрешающую способность сильно влияют явления aberrации (главным образом сферическая, а также хроматическая, aberrация асимметрии и др.), которые у электростатических линз выше, чем у магнитных. В силу этого разработка электростатического электронного микроскопа с высокой разрешающей способностью связана с созданием электростатических полей, обладающих малыми величинами aberrаций, что представляет большие трудности. Высокое напряжение, ускоряющее электроны, в электростатических приборах обычно не превышает 50—60 кВ.



Фиг. 22. Ускоряющее устройство (Schluge, 1954)

При таких напряжениях просмотр толстых¹ образцов оказывается практически невозможным, так как электроны почти полностью поглощаются образцом. Это затруднение можно преодолеть, если применить

¹ Порядка 150—200 Å.

способ, заключающийся в том, что введением промежуточного ускорителя повышается энергия электронов, пронизывающих объект (Schluge, 1954; Möllenstedt, 1955; Leisegang, 1956). Для этого объект помещается в электрод промежуточного ускорителя (фиг. 22), на который накладывается положительное напряжение, по величине равное абсолютному значению потенциала на катоде, обычно +50 кВ. Таким образом, к моменту прохождения через образец энергия электронов становится равной $2eU$, т. е. 100 кэВ. К нижнему электроду ускоряющего устройства подводится напряжение, равное по величине и знаку напряжению на катоде, т. е. —50 кВ, что понижает энергию электронов, прошедших через объект.

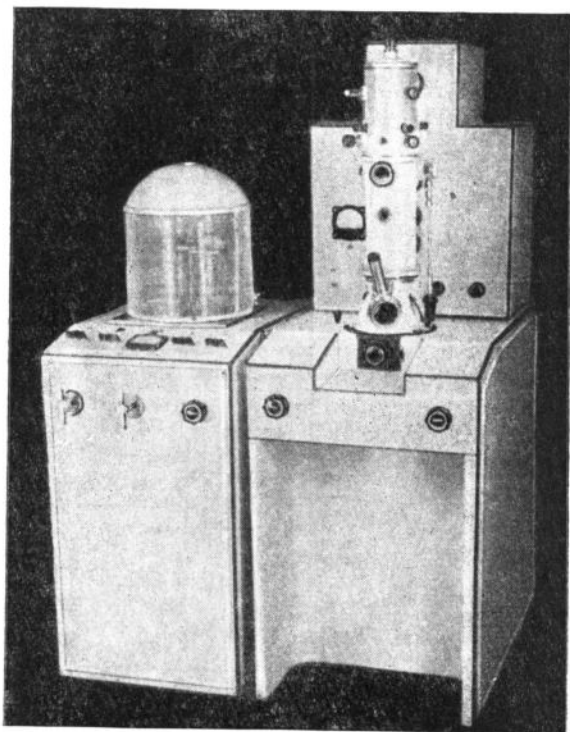
Электростатический электронный микроскоп МЭСМ-45

Модель микроскопа МЭСМ-45 (фиг. 23) состоит из двух агрегатов: собственно электронного микроскопа и вакуумной системы (Милютин, Фетисов, Расплетин и др., 1959). Кроме работы на просвет, которая является основной, на приборе можно получать изображения раскаленных объектов, то есть он может работать как эмиссионный микроскоп. В последнем случае обычный катод заменяется исследуемым объектом и ставится другой управляющий электрод.

Оптическая система микроскопа состоит из трех симметричных линз. Применение такой системы позволяет уменьшить размеры колонны прибора и расширить границы электронномикроскопических увеличений, диапазон которых лежит в пределах 1500—8000 раз. Разрешение микроскопа составляет 60—50 Å.

В качестве источника электронов используется трехэлектродная электронная пушка; юстировка пучка достигается перемещением всей осветительной системы. Исследуемые объекты укрепляются в патроне, который вкладывается в столик, имеющий форму круглого подвижного диска, расположенного над объективной линзой. Столик имеет паз, где перемещается каретка, несущая пять патронов. Для получения стереоскопических снимков объект помещается в специальный патрон, который обеспечивает наклон препарата на угол $\pm 5^\circ$. Оптическая система прибора дает также возможность получать дифракционную картину от изучаемого объекта.

Вакуумная система располагается в отдельной установке. Она осуществляет откачку колонны микроскопа и, кроме того,



Фиг. 23. Общий вид электронного микроскопа МЭСМ-45 (Милотин и др., 1959)

может служить для вакуумного препарирования объектов.

Прибор достаточно прост по своему устройству и обеспечивает устойчивый режим работы при эксплуатации.

Электронный микроскоп ELM1-D2

Эта модель выпускается предприятием Цейсса в ГДР и при напряжении в 50 кВ дает разрешение от 20 до 30 Å (Guyenot, 1955).

Прибор оформлен в виде стэнда, имеющего форму стола с примыкающим к нему шкафом (фиг. 24, а). На плите стола установлена колонна. Внутри шкафа располагается многоступенчатый ртутный диффузионный насос и камера для предварительной сушки фотоматериалов и образцов.

Два ротационных двухступенчатых масляных насоса помещаются отдельно от микроскопа. Один насос откачивает вакуумную

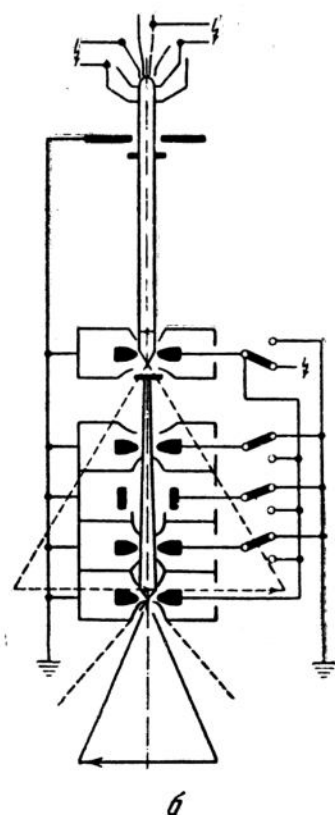
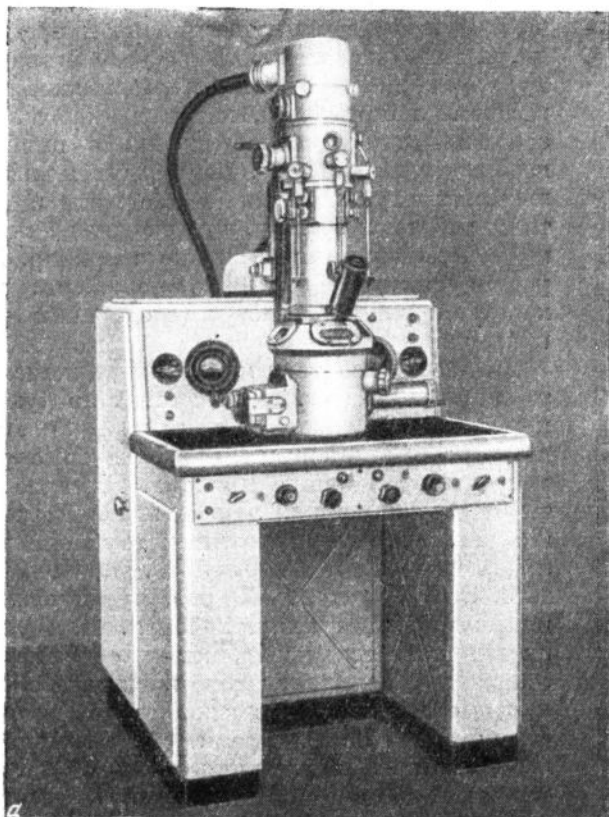
систему микроскопа, а второй — шлюзовые камеры и камеру предварительной просушки. Специальное контрольное устройство регулирует включение нагревания катода и высокого напряжения, которые включаются автоматически при достижении в приборе необходимого вакуума. Все воздухопроводы, постоянные уплотнения (кроме трех) и вентили работают сухими, что сводит до минимума попадание паров смазки в прибор. Хороший вакуум совершенно необходим для надежной работы прибора (в основном линз и катода).

Оптическая система микроскопа, схема которой дана на фиг. 24, б, состоит из пушки, конденсорной линзы, объективной линзы и четырех проекционных линз, которые размещаются в колонне прибора. Наличие четырех проекционных линз дает возможность получить восемь постоянных ступеней увеличения в 1000, 2000, 3000, 6000, 8000, 12 000, 20 000 и 30 000 раз, путем различной комбинации их включения. Для улучшения качества изображения объективная линза снабжена стигматором. Камера образцов имеет шлюз, что позволяет производить смену образцов во время работы прибора без заметного нарушения вакуума внутри колонны. Патрон с объектом устанавливается на крестообразном столике в вилкообразном держателе. Столик можно передвигать в трех направлениях — двух горизонтальных и вертикальном.

Внизу колонны находится фотокамера, снабженная также шлюзовым устройством, которая по желанию может заряжаться кассетой с фотопластинками 6×9 см или пленкой с кадрами 24×36 мм. Шторкой фотокамеры является светящийся экран, служащий для визуального наблюдения изображения.

Высокое напряжение подается на пушку при помощи бронированного кабеля. Генератор высокого напряжения и элементы схемы, связанные с ним, размещаются в масляном баке, который устанавливается от микроскопа на некотором расстоянии, для того чтобы исключить влияние поля генератора на оптическую систему микроскопа. По этим же причинам на некоторое расстояние выносятся и блок, содержащий схемы питания пушки и линз.

Микроскоп позволяет получить светлорольное и темнорольное изображение, а также дифракцию и микродифракцию и осуществлять стереоскопическую съемку путем наклона образца на угол $\pm 6^\circ$.



Фиг. 24. Электронный микроскоп ELMI-D2
 а — общий вид микроскопа; б — схема микроскопа

МИКРОСКОПЫ ДЛЯ ПРЯМОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

ЭМИССИОННЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП

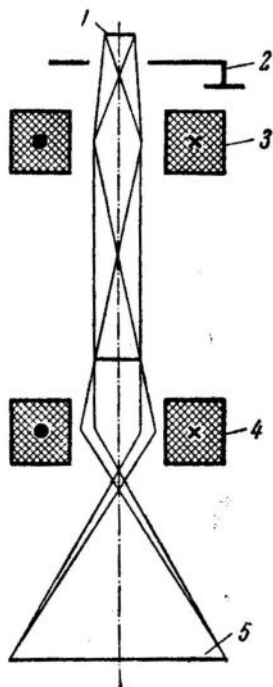
Принцип действия микроскопов этого типа основан на том, что изображение объекта создается электронами, испускаемыми самим объектом (фиг. 25). Таким образом, в этих приборах объект является катодом. Исторически эмиссионный микроскоп возник раньше других видов электронных микроскопов, так как изображение, полученное в самых первых моделях этих приборов, было изображением раскаленного катода. Первым (в начале 30-х годов) был сконструирован эмиссионный электронный микроскоп с электростатическими линзами, а вслед за этим — с магнитными (Gabor, 1957). Свое наибольшее развитие эмиссионная электронная микроскопия получила в применении к раскаленным объектам.

Однако в этих приборах можно исследовать также объекты, которые при тех или иных условиях способны испускать электроны. Так, вызывать эмиссию электронов, кроме разогревания, можно путем бомбардировки холодного катода ионами или электронами, облучением светом или наложением сильных полей. По характеру эмиссии микроскопы можно подразделить на: 1) термоэлектронные; 2) вторично-эмиссионные, фотоэлектронные и автоэлектронные.

Основной деталью эмиссионного микроскопа является иммерсионный объектив, представляющий собой электростатическую линзу¹, которая одновременно выполняет две

¹ В последнее время получают развитие магнитные иммерсионные объективы.

функции: ускоряет и фокусирует электронный пучок, исходящий от катода (см. гл. 1). Последующие увеличения могут быть получены с помощью электростатических или магнитных линз. Разрешение эмиссионных микроскопов не велико: в настоящее время у са-



Фиг. 25. Схема эмиссионного электронного микроскопа

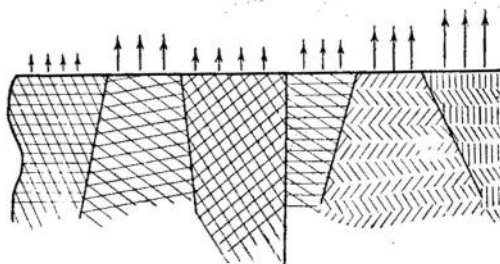
1 — объект-катод; 2 — анод;
3 — объективная линза; 4 —
проекционная линза; 5 — экран
(Ardenne, 1940)

мых лучших микроскопов этого типа оно составляет при исследовании термокатодов примерно 500 Å. Первые модели эмиссионных микроскопов имели очень низкую разрешающую способность, меньшую даже, чем у светового микроскопа. Низкая разрешающая способность связана с абберацией линз и, в частности, с большой хроматической абберацией иммерсионного объектива — основной линзой микроскопа; кроме того, сказываются искажения, вызываемые самим объектом и пространственным зарядом электронов у катода и в пучке (Милютин, 1949).

Образование контраста в изображении (фиг. 26) определяется тем, что работа выхо-

да неодинакова для различных твердых фаз или различных ориентированных кристаллов одного вещества (Гоzi, Септье, 1957).

Термоэлектронный эмиссионный микроскоп находит применение при исследовании сплавов, для непосредственного наблюдения процессов, происходящих при нагреве, и при специальных исследованиях свойств катодов, сделанных из различных материалов.



Фиг. 26. Образование контраста в эмиссионном микроскопе (Гоzi, Септье, 1957)

Если микроскопы с термоэлектронной эмиссией применимы в основном только к таким образцам, которые выдерживают разогревание до высоких температур, т. е. к металлам и их сплавам, то с помощью фотоэмиссии и вторичной эмиссии можно исследовать образцы без нагрева.

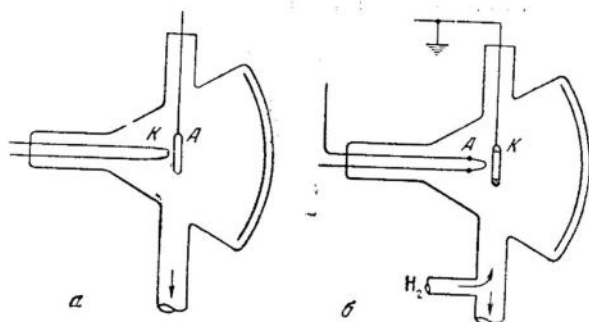
Микроскоп-проектор

Несколько обособленно в группе эмиссионных микроскопов стоит микроскоп-проектор, который за последние 10—15 лет нашел довольно широкое применение при исследовании поверхностей. С его помощью удалось впервые наблюдать органические молекулы и атомарную кристаллическую структуру металлов.

Принцип действия прибора основан на автоэлектронной эмиссии, т. е. эмиссии электронов, происходящей с холодного катода под действием сильного электрического поля, имеющего сферическую или цилиндрическую симметрию. Образец в виде тонкого стерженька, оканчивающегося сферической поверхностью, помещается в центре электрического поля. Анод, имеющий форму кольца, располагается симметрично около катода (фиг. 27, а). Сильное электростатическое поле, приложенное между анодом и катодом, вырывает из последнего электроны и создает изображение на светящемся экране сферической формы. Увеличение определяется

отношением радиуса катода к радиусу кривизны экрана. Чем меньше радиус кончика катода, тем большие увеличения можно получить.

Так удалось достичь прямого увеличения до 10^6 раз, т. е. порядка 1 миллиона. Разрешающая способность микроскопа-проектора в большой степени зависит от исследуемого препарата и в среднем она равна 20–10 Å (Schmid, Stangler, 1954).



Фиг. 27. Схема микроскопа-проектора
а — с электронным пучком; б — с ионным пучком (Schmidt, Stangler, 1956)

Чаще всего микроскоп-проектор применяется для исследования чистых металлов. Так были изучены: распределение эмиссии металлов по различным кристаллографическим направлениям, миграция атомов по

поверхности острия и влияние покрытий и адсорбированных веществ на величину эмиссии.

Наибольшая разрешающая способность получается в тех случаях, когда для формирования изображения используются ионные пучки. Так как масса ионов значительно больше, чем у электронов, то длина волны сопровождающего их движение волнового процесса значительно меньше, чем для электронов, при одних и тех же значениях ускоряющих полей. Чаще всего в качестве ионов используют протоны водорода. В этом случае разрешение равно 4–5 Å. Схема ионного микроскопа дается на фиг. 27, б.

Так как в ионных микроскопах удается получить разрешение, которое соответствует уже константам кристаллических решеток, то с их помощью могут быть изучены некоторые поверхностные процессы, например, явления абсорбции, а также проведены определения кристаллографических плоскостей (Drechsler, Pankov, 1956).

Однако ионный микроскоп имеет ряд серьезных ограничений в применении. Образцы должны быть приготовлены в форме очень тонкого острия с радиусом 10^{-5} см, т. е. ≈ 1 м или менее. Оптимальное разрешение (менее 3 Å) может быть получено только при температуре, близкой к температуре жидкого водорода ($\approx -272^\circ$). Кроме того, образец испытывает очень сильное механическое напряжение (Menter, 1958).

ОТРАЖАТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП

По своей схеме отражательный электронный микроскоп очень близок к оптическому металломикроскопу. Он дает возможность исследовать непосредственно поверхность объекта. В зависимости от расположения исследуемого объекта относительно электронного пучка отражательные микроскопы могут быть двух предельных типов. Схемы обоих типов микроскопов приведены на фиг. 28, а и б. Первые опытные приборы этого типа были созданы в 1940 г., однако в этих приборах разрешение было очень низким, примерно в 20–30 м, т. е. 2000–3000 Å.

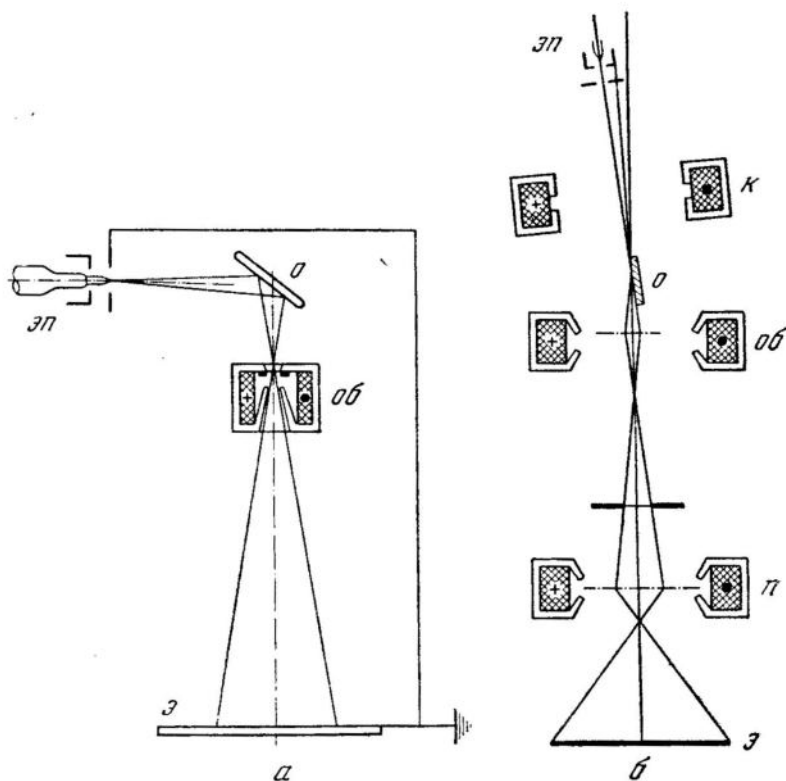
Пучок электронов, отразившись от поверхности образца, попадает в объективную линзу, где формируется изображение. Контраст в изображении возникает в результате того, что различные участки объекта неодинаково рассеивают падающие на них электро-

ны. Одной из особенностей изображения, получающегося в отражательных микроскопах, является образование теней в тех случаях, когда на поверхности имеются значительные неровности: выступы или впадины. Получающиеся при этом тени иногда закрывают часть рельефа поверхности. (В ряде случаев по длине теней можно определить высоту выступа.) При неизменном положении осветительной системы длина теней будет тем больше, чем больше угол между плоскостью объекта и осью микроскопа. Чтобы избежать появления теней, поверхность образца следует очень тщательно отполировывать. Однако даже и для таких поверхностей с тонким рельефом изображение получается искаженным за счет различия увеличений в плоскости падения луча и в плоскости, перпендикулярной к оптической оси.

Увеличения, применяемые в отражательных электронных микроскопах, сравнительно невелики и не превышают нескольких тысяч. Разрешение отражательных электронных микроскопов не может быть большим, вследствие того, что разброс скоростей электронов при их отражении получается значительным и, следовательно, возникает большая хроматическая аберрация, которая и

исследования. Во многих просвечивающих электронных микроскопах имеется возможность производить исследование объектов в отраженных лучах.

В отражательном микроскопе можно исследовать лишь проводники или полупроводники, так как при падении электронного пучка на их поверхности не скапливаются заряды, которые могут исказить поле



Фиг. 28. Схема отражательного электронного микроскопа с диффузным отражением (а) и с зеркальным отражением (б)
 эп — электронная пушка, о — объект; об — объективная линза; п — проекционная линза; э — экран (Ardenne, 1940)

ограничивает разрешающую способность прибора. При наиболее благоприятных условиях, т. е. скользящем отражении лучей, оно составляет примерно 300—500 Å (Кушпир, Биберман, Левкин, 1951).

Малое разрешение, наряду с масштабным искажением изображения, является известным недостатком микроскопов этого типа. Серийного изготовления отражательных электронных микроскопов не производится, а по мере необходимости создаются отдельные модели для проведения того или иного

исследования. Поэтому этот микроскоп применяется преимущественно для исследования поверхности металлов. При исследовании диэлектриков их поверхность следует покрывать тонким слоем металла.

Некоторые отечественные микроскопы просвечивающего типа (УЭМ-100, УЭМБ-100) снабжают специальной отражательной камерой, которая дает возможность вести исследования в отраженных лучах. Такая камера-переходник представляет собой широкое кольцо, у которого верхняя плоскость

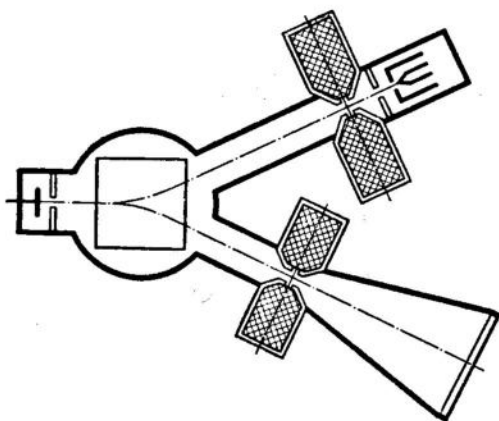
наклонена по отношению к нижней на 8° (Кушнир и др., 1951).

Это кольцо-переходник вставляется между объективной и конденсорной линзами. Исследуемый образец в этом случае закрепляется в специальном патроне. Во всем ос-

тальном схема просвечивающего микроскопа остается без изменений. В новом советском электронном микроскопе УЭМБ-100 наклон электронных лучей, необходимый при исследовании на отражение, осуществляется магнитным полем.

ЗЕРКАЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП

Этот микроскоп, как и описанный выше, предназначается для непосредственного наблюдения изучаемой поверхности, однако принцип его работы несколько иной, поскольку электронный пучок направлен перпендикулярно к поверхности образца. Создание микроскопа с электронным зеркалом относится примерно к середине 30-х годов,



Фиг. 29. Схема зеркальноотражающего микроскопа (Bartz и др., 1956)

однако тогда этот прибор обладал очень маленькой разрешающей способностью. Более совершенный микроскоп этого типа (фиг. 29) был разработан гораздо позднее (Bartz, Weissenberg, Wiskott, 1956). Электронный пучок, выходящий из пушки, с помощью линзы направляется в электронное зеркало, отрица-

тельно заряженным электродом которого является исследуемый объект. Отразившиеся от электронного зеркала электроны проходят далее через вторую линзу и дают на экране изображение поверхности. Для того, чтобы разделить падающий и отраженный пучки, применяется отклоняющее магнитное поле. Отрицательный электрод электронного зеркала, т. е. исследуемый образец и катод пушки, находятся под одним потенциалом.

При работе микроскопа на этот электрод подается небольшой добавочный отрицательный потенциал. Чем меньше значение этого потенциала, тем ближе к поверхности образца подойдут электроны, прежде чем они будут отражены полем, образовавшимся около него. Это электрическое поле по своей конфигурации соответствует микрорельефу поверхности образца, поэтому электроны в различных точках поля будут испытывать разное воздействие, в результате чего на изображении будут воспроизведены все тончайшие детали поверхности. Электронное зеркало можно с успехом применять для исследования поверхностей различных проводящих веществ, в том числе ферромагнетиков, сегнетоэлектриков, для исследования доменов (Спивак и др., 1955, 1960).

Применяя дополнительные электроды, можно менять форму электрического поля около поверхности образца, что позволяет сделать этот микроскоп более чувствительным при исследовании поверхностей. Разрешение микроскопа равно примерно 1000 \AA .

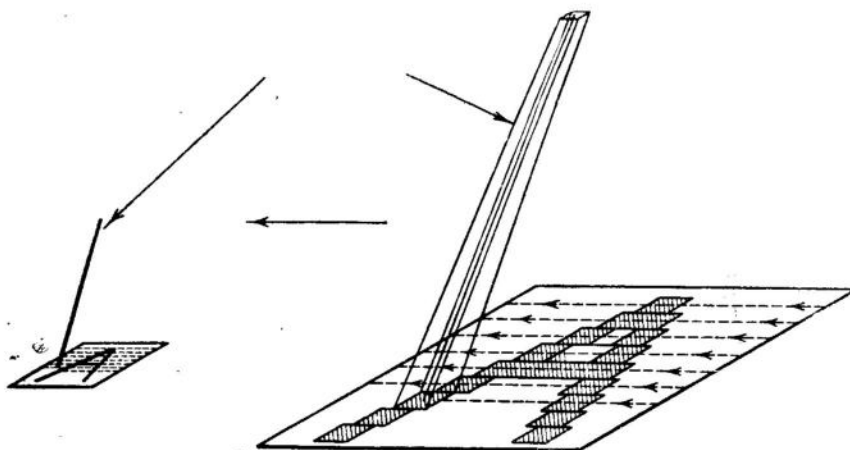
РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП

В растровом электронном микроскопе (Argonne, 1938) в отличие от всех ранее рассмотренных типов микроскопов изображение объекта создается путем развертки его с помощью очень тонкого электронного луча — электронного зонда — по тому же прин-

ципу, как формируется изображение в телевидении (фиг. 30). Тонкий электронный луч получается путем применения схемы обращенного электронного микроскопа, то есть такого, в котором сечение первичного пучка электронов, выходящего из электронной пуш-

ки, сильно уменьшается (в 10^{-4} — 10^{-5}) раз с помощью одной или двух линз. В результате такого уменьшения получается очень тонкий пучок электронов. Полученный таким путем очень тонкий электронный зонд последовательно (по строчкам) обегает все

Разрешающая способность растрового микроскопа в основном определяется поперечным сечением электронного зонда: чем меньше это сечение, тем выше разрешение прибора. Рабочее значение, диаметра зонда равно ≈ 1 м. Достижимое разрешение составляет

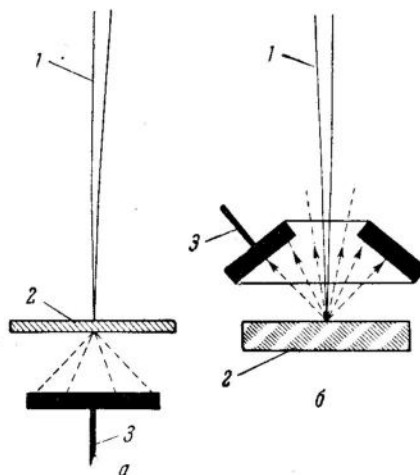


Фиг. 30. Принцип формирования изображения в растровом электронном микроскопе (Zwoyukin и др., 1945)

точки объекта. Это пробегание луча по поверхности объекта можно осуществить двумя путями: или отклоняя электронный зонд с помощью специальных магнитных или электрических полей, или оставляя луч неподвижным, но механически перемещая образец.

Электронный луч, падая на образец, выбивает из него вторичные электроны, которые улавливаются приемником-коллектором и дают ток сигнала. Этот сигнал затем усиливается и используется для создания увеличенного изображения объекта уже на экране трубки кинескопа. Развертка электронного луча в кинескопе должна происходить синхронно с разверткой объекта. Контраст в изображении растрового микроскопа создается за счет того, что число электронов, выбиваемых электронным зондом, меняется от элемента к элементу объекта.

Растровый микроскоп может работать по схеме на просвет или на отражение. Принцип действия прибора для обоих случаев дан на фиг. 31, а и б. Наибольшее значение имеет микроскоп, работающий на отражение, так как он позволяет изучать объекты, непрозрачные для электронов (Smith, Oatley, 1955).

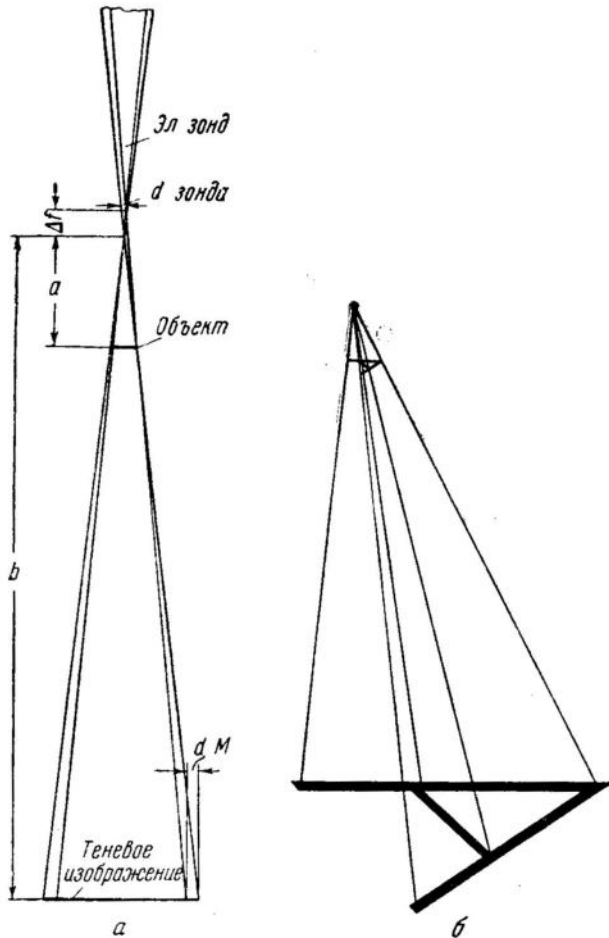


Фиг. 31. Две схемы работы растрового электронного микроскопа а — на просвет; б — на отражение (Ardenne, 1940)

1 — электронный луч; 2 — объект; 3 — экран

1000—500 Å. Увеличение в растровом микроскопе определяется отношением амплитуды развертки на кинескопе к амплитуде развертки зонда.

В микроскопах этого типа изображение предмета создается путем получения его тени от точечного источника по принципу



Фиг. 32. Теневой электронный микроскоп
 а — схема микроскопа (Ardenne, 1940); б — принцип формирования изображения (Zwozykin и др., 1945)

теневой проекции (Ardenne, 1940). В качестве источника освещения в теневом микроскопе используется очень тонкий пучок электронов — электронный зонд.

Принципиальная схема этого микроскопа и схема возникновения изображения представлены на фиг. 32, а и б.

Объект помещается вблизи места, где сечение пучка является наименьшим. Тень отбрасывается на плоскость изображения, где и рассматривается или фотографируется. Увеличение равно отношению расстояния b (от точки наименьшего сечения зонда до изображения) к расстоянию от этой точки до предмета a . Соотношение отрезков обычно выбирается таким, чтобы разрешение микроскопа не превышало величины разрешения фотографического слоя; при этих условиях увеличение равно нескольким тысячам. Наилучшее разрешение, которое было достигнуто на теневом электронном микроскопе, равно примерно 1000 Å.

Предел разрешающей способности теневого микроскопа, если не рассматривать явлений дифракции, определяется диаметром зонда. С учетом дифракции электронов две точки будут разрешены при условии, если расстояние между ними будет равно или больше $\sqrt{a\lambda}$. Как видно из этого соотношения, увеличение разрешающей способности связано с уменьшением расстояния a между зондом и объектом.

Контраст изображения в теневом микроскопе возникает вследствие того, что различные элементы объекта не одинаково поглощают или рассеивают падающие на них электроны. Помимо электронных лучей теневое изображение можно получить в рентгеновских лучах. В этом случае электронный зонд направляется на антикатод. В результате удара быстролетающих электронов об антикатод возникает рентгеновское излучение, на пути которого и помещается изучаемый объект. В микроскопе этого вида, который называется еще теневым рентгеновским микроскопом, объект может помещаться в воздухе, что является его преимуществом по сравнению с микроскопом, использующим для изображения электронные лучи.

ИССЛЕДОВАНИЯ В МИКРОСКОПЕ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕГО ТИПА

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ В ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

В световом просвечивающем микроскопе изображение объекта создается в результате того, что его различные участки и элементы неодинаково поглощают, преломляют, отражают и рассеивают падающие на них световые лучи. Здесь может иметь место и селективное поглощение или отражение, в результате чего возникает цветное изображение. Участки объекта, сильнее поглощающие свет, будут получаться более темными, слабо поглощающие — более светлыми.

В электронном микроскопе изображение создается иным путем: только за счет различного пространственного рассеяния электронов в объекте. Поглощение электронов должно быть сведено до минимума, так как при поглощении электроны почти полностью теряют свою энергию, передавая ее объекту в виде тепла, что вызывает его сильное нагревание и может привести к полному разрушению. Для того, чтобы свести до минимума поглощение электронов в препарате, необходимо, чтобы толщина последнего не превышала 200—300 Å. Процесс рассеяния состоит в том, что быстролетающие электроны, проходя через тонкие слои вещества, взаимодействуют с его атомами, точнее с электрическими полями последних, в результате чего может иметь место потеря энергии электронами, а также происходить отклонение их от своего первоначального направления (Vorgies, Lenz, 1956; Leisegang, 1956; Reimer, 1959). Потеря энергии составляет примерно 20 эв, но большее число электронов проходит через тонкие пленки без изменения первоначальной энергии. Угловое распределение электронов, после их прохождения через препарат, определяется в основном двумя процессами:

1. Упругим рассеянием, которое происходит без потери энергии. Это рассеяние возникает в результате отклонений, которые

испытывает электрон под действием поля ядра. Угол рассеяния θ в первом приближении зависит от порядкового числа Z атома вещества и ускоряющего напряжения U_0 ,

$$\operatorname{tg} \theta \simeq \frac{Z}{U_0 p},$$

где p — то наименьшее расстояние, на котором электрон пролетел бы мимо ядра, если бы не наступило отклонение.

2. Неупругим рассеянием, сопровождающимся потерей энергии и имеющим место при столкновении потока электронов с электронами атомов вещества. Угол рассеяния в этом случае определяется выражением

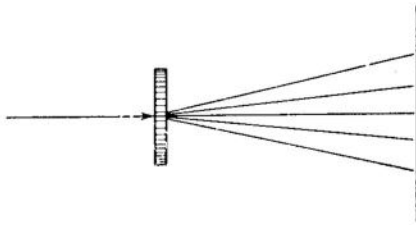
$$\operatorname{tg} \theta \simeq \frac{1}{U_0 p}.$$

Как можно видеть, угол неупругого рассеяния гораздо меньше, чем при упругом. Сравнение интенсивностей обоих этих процессов показывает, что интенсивность рассеяния на ядре в Z раз больше, чем на электронах.

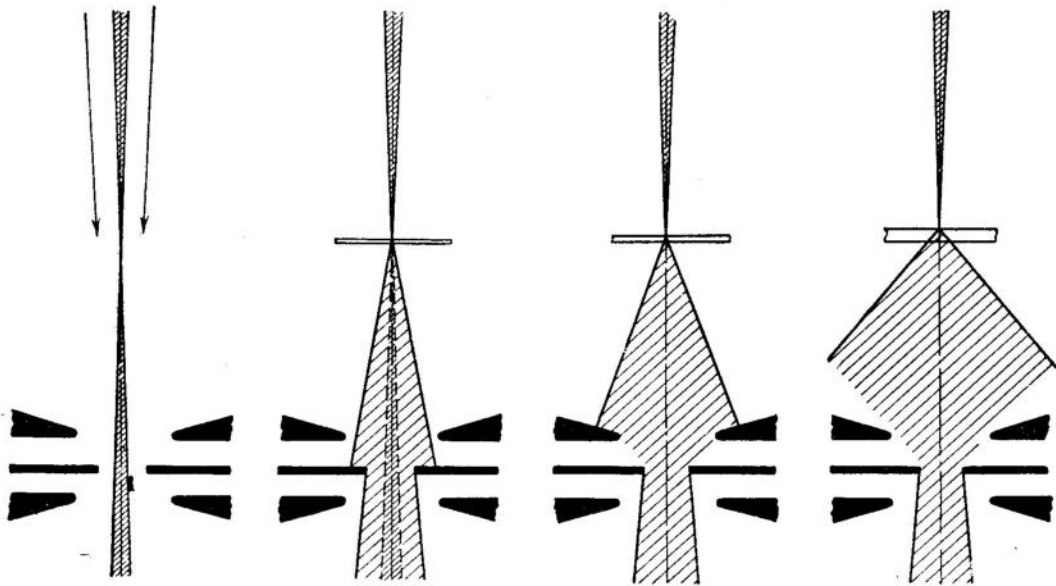
Чем выше порядковый номер Z , то есть чем тяжелее элемент, а следовательно, чем больше электронов в его оболочке, тем сильнее он будет рассеивать электроны. Таким образом, вследствие рассеяния, электронный пучок, падающий на препарат, по выходе из него становится расходящимся, образуя пространственный конус, осью которого является направление первичного пучка. На фиг. 33 схематически показано рассеяние электронов при прохождении их через однородный образец постоянной толщины.

Кроме плотности объекта, на рассеяние электронов оказывает большое влияние его толщина. На фиг. 34 можно видеть, как с увеличением толщины объекта расширяется конус рассеяния электронов. Таким образом, рассеяние электронов (то есть угол отклонения их от первоначального направления)

пропорционально плотности объекта и его толщине и определяется их произведением ($\rho \cdot d$ мг/мм²). Общую картину прохождения



Фиг. 33. Схема рассеивания электронов в однородном объекте (Zwoykin и др., 1945).

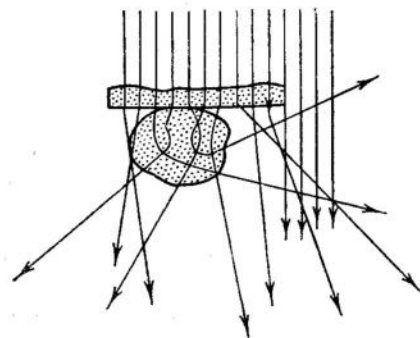


Фиг. 34. Изменение конуса рассеивания электронов с толщиной препарата (Ardenne, 1940)

электронного пучка через объект с учетом плотности и толщины его различных участков в первом приближении можно представить так, как это показано на фиг. 35.

Экспериментальное исследование процессов рассеивания проводится путем измерения углового и энергетического распределения электронов после их прохождения через объект. Такие измерения осуществляются на специальных приборах — анализаторах скоростей электронов.

В зависимости от того, каким способом освещается объект электронным пучком, можно получить светлопольное или темнопольное его изображение.

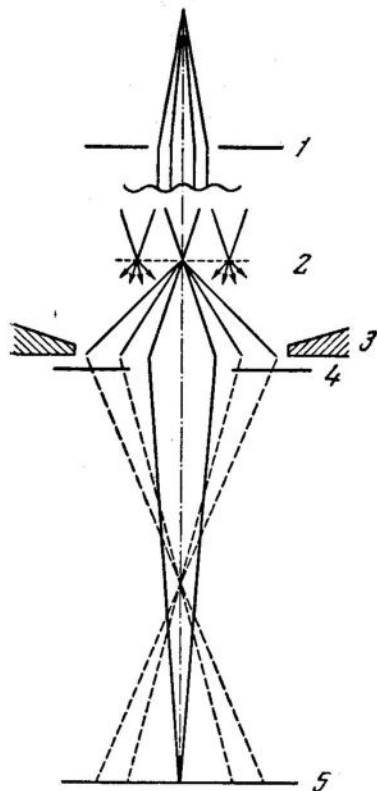


Фиг. 35. Рассеивание электронов на объекте с участками разной толщины

Светлопольное изображение

Светлопольное изображение, то есть такое, при котором на светлом поле получается темное изображение объекта, создается тогда, когда объект освещается нормально падающим на него электронным пучком. Формирование этого изображения в просвечивающем электронном микроскопе (фиг. 36) можно представить следующим образом (Calbik, 1953). На препарат, помещенный в электронный микроскоп, падает из пушки тонкий, почти параллельный и достаточно монохроматический пучок электронов. Из объекта выходит расходящийся пучок, содержащий

электроны, отклоненные на различные углы, который затем попадает в объективную линзу, где и происходит формирование изображения. Неотклоненные и слабо отклоненные электроны пройдут через линзу и соберутся в плоскости ее изображения, дав четкое воспроизведение объекта. Электроны, отклоненные от первоначального направления на



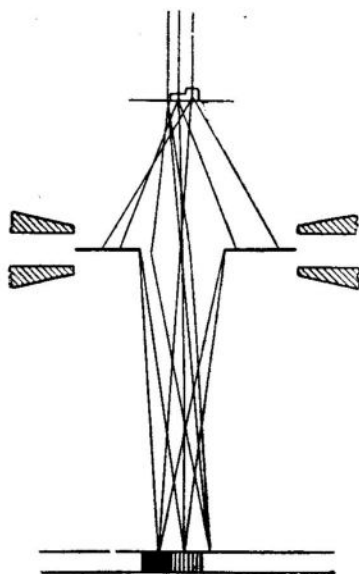
Фиг. 36. Формирование светлопольного изображения (Calbik, 1953)

1 — конденсорная линза; 2 — объект;
3 — объективная линза;
4 — апертурная диафрагма; 5 — экран

значительные углы, вследствие сферической и хроматической аберраций объективной линзы (см. гл. 1) соберутся выше плоскости изображения. Поэтому в целом изображение объекта, полученное с использованием всего пучка, окажется размытым.

Для того, чтобы исключить сильно отклоненные электроны и улучшить качество изображения, в объективную линзу вставляется апертурная диафрагма. Так как отверстие диафрагмы очень мало и составляет 0,03—0,04 мм, то все электроны, которые отклони-

лись на угол больший, чем апертурный, задержатся диафрагмой и не пройдут через ее отверстие. В изображении они участвовать

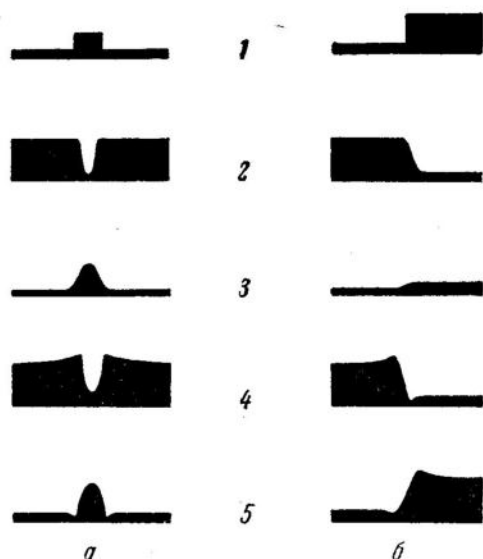


Фиг. 37. Возникновение контраста в светлопольном изображении (Кельман, 1955)

не будут. Чем сильнее данный участок объекта рассеивает электроны, то есть отклоняет их, тем меньшее их число пройдет через диафрагму и, следовательно, меньше будет участвовать в его изображении. Так как изображение становится видимым в результате действия электронов на светящийся слой экрана, то от количества электронов, попавших на экран от данного участка, будет зависеть его яркость. Чем больше плотность и толщина участка, тем меньше будет яркость его изображения, и наоборот (фиг. 37). Так, участки, не содержащие частиц препарата, не будут рассеивать электроны. Аналогично ведут себя органические пленки из коллодия, формвара, целлюлозы и т. п., которые служат для нанесения препарата, так называемые пленки-подложки. Рассеяние электронов здесь очень мало, поэтому они пройдут через диафрагму без заметного ослабления и вызовут яркое свечение экрана.

Частицы объекта в зависимости от их плотности и толщины отобразятся на светящемся экране с различной степенью яркости. Разность яркости различных участков определяет контраст изображения деталей объекта. Чем этот контраст больше,

тем лучше будут выявляться детали в изображении объекта. Исследование возникновения контраста в электронномикроскопической картине неразрывно связано с изучением процесса прохождения электронов



Фиг. 38. Возникновение контраста — на одной однородной частице (а) и на крае плотной частицы (б)

1 — образец на пленке-подложке; 2 — рассеяние электронов на пленке-подложке; 3 — рассеяние электронов на образце; 4 — общая картина рассеяния на препарате; 5 — распределение почернения на изображении (Millet, 1942)

через вещество и с возникновением изображения. На фиг. 38, а и б показано возникновение контраста для двух конкретных случаев: а) одной однородной частицы и б) края плотного объекта (Borries, Ruska, 1939). Препараты на диаграмме выбраны так, что переход из области больших плотностей к малым происходит скачком. На изображении такой резкий скачок, как видно из рисунка, не получается, так как имеется участок, хотя и небольшой, где интенсивность меняется постепенно. Это объясняется тем, что электроны рассеиваются на крае объекта, и часть их проходит через апертурную диафрагму, давая постепенное изменение интенсивности. Такая же картина наблюдается и на границе двух участков, отличающихся своей толщиной или плотностью. Вследствие этого явления участки с незначительной разницей толщины или плотности могут на изображении

получиться почти одинаковыми и не будут видны как отдельные.

Контраст изображения зависит от плотности и толщины элементов объекта (произведения плотности на толщину), размеров отверстия диафрагмы объективной линзы и величины ускоряющего напряжения (Borries, Lenz, 1956). Чем больше различие в плотности отдельных участков препарата, которые пронизывает электронный пучок, тем контрастнее получается изображение. Зависимость между плотностью участков объекта и степенью их почернения на изображении для небольших значений плотности приблизительно прямолинейна при постоянном напряжении и практически одинакова для всех веществ. Уменьшение отверстия апертурной диафрагмы объективной линзы ведет к увеличению контраста, так как в этом случае задерживается большее число рассеянных электронов, но яркость изображения при этом несколько снижается. С увеличением ускоряющего напряжения контраст изображения уменьшается, так как при этом увеличивается скорость электронов и они рассеиваются меньше. Поэтому тонкие малокаонтрастные препараты лучше рассматривать при более низких напряжениях.

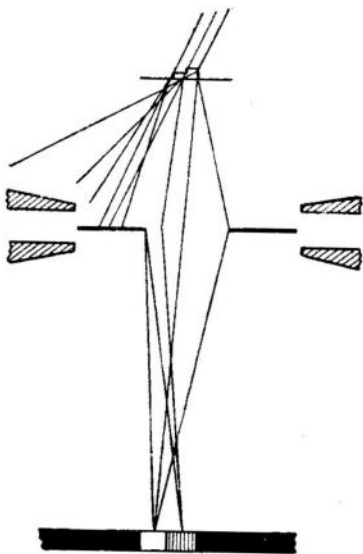
Светлопольное изображение в электронной микроскопии имеет очень большое значение, поскольку подавляющее большинство самых различных исследований в электронном микроскопе проводится именно в светлом поле.

Темнопольное изображение

Наряду со светлопольным изображением в электронном микроскопе можно получить также темнопольное, то есть такое, когда светлое изображение объекта окружено темным фоном. Для получения темнопольного изображения необходимо, чтобы освещение объекта производилось электронным пучком, наклонно падающим на объект. Угол наклона должен быть таким, чтобы этот первичный пучок не проходил через апертурную диафрагму. Однако вследствие рассеяния или дифракционного отражения электронов на объекте, часть их при углах отклонения, не превышающих апертурный, пройдет через диафрагму объективной линзы и, попав на экран, даст изображение. Электроны же, проходящие через поддерживающую пленку, не будут испыты-

вать заметного отклонения и поэтому не пройдут через диафрагму. Таким образом, места, в которых объект отсутствует, получатся на экране темными, а соответствующие объекту — светлыми. При этом участки более плотные и толстые выйдут на экране более светлыми, так как они сильнее рассеивают электроны и, следовательно, большее их количество попадает в отверстие апертурной диафрагмы. Участки, дающие меньшее рассеяние, получатся более темными (фиг. 39).

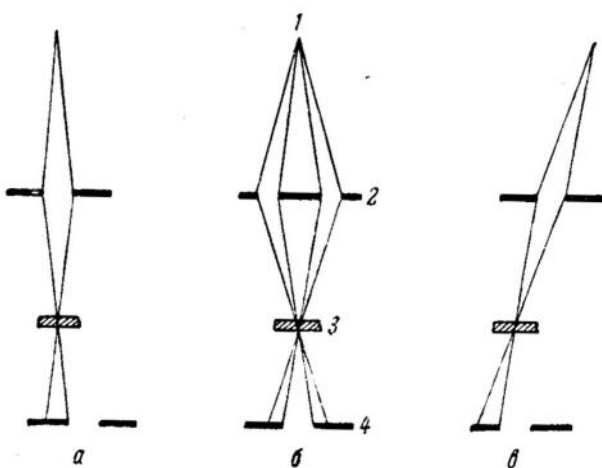
По сравнению со светлопольным изображением, темнопольное обладает большим контрастом, так как в этом случае фон очень слаб, и детали получают резче. Разрешение же темнопольных изображений ниже, потому что при наклонном положении электронного пучка относительно оптической оси увеличивается сферическая aberrация объективной линзы.



Фиг. 39. Возникновение контраста в темнопольном изображении (Кельман, 1955).

Первые темнопольные изображения были получены Бершем в 1936 г. от тонкой золотой фольги (Boersch, 1936). В своих опытах он применил схему, по которой первичный неотклоненный луч перекрывается апертурной диафрагмой путем ее смещения (фиг. 40, а). Тогда все электроны, прошедшие через объект без рассеяния, не попадут в отверстие диафрагмы и будут задержаны ею. Эти первые темнопольные изображения имели небольшие увеличения — порядка 60 раз и не отличались высоким качеством. Темнопольные изображения с большим увеличением были получены Арденне (1940). Для получения

темнопольного изображения: смещением апертурной диафрагмы (а), с помощью кольцевой диафрагмы (б) и наклоном осветительной системы (в)



Фиг. 40. Способы получения темнопольного изображения: смещением апертурной диафрагмы (а), с помощью кольцевой диафрагмы (б) и наклоном осветительной системы (в)

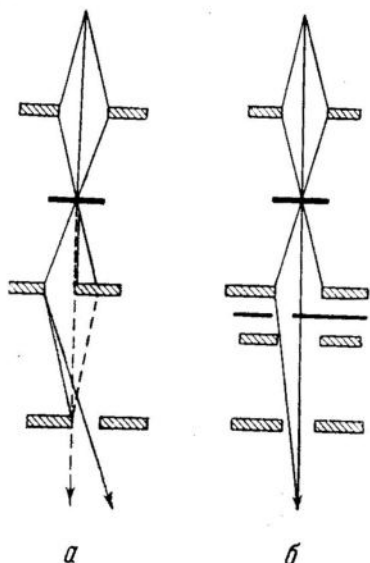
1 — источник электронов; 2 — осветительная диафрагма; 3 — объект; 4 — апертурная диафрагма (Ardenne, 1940)

косых пучков он применил специальную кольцевую диафрагму, которая вставляется в конденсорную линзу. Эта диафрагма перекрывает центральный пучок, в результате чего освещение объекта происходит боковыми косыми пучками (фиг. 40, б). Кроме того, можно осуществить условия темнопольного изображения, если наклонить осветительную систему микроскопа на некоторый небольшой угол относительно объекта (фиг. 40, в). В этом случае, как и в предыдущих, через апертурную диафрагму пройдут только те электроны, которые рассеялись на объекте.

Все эти способы не позволяют быстро переходить от светлопольного изображения к темнопольному, так как для того, чтобы перестроить схему микроскопа, образец приходится вынимать из прибора. Поэтому в последние годы разрабатывались приемы, позволяющие совершать переход от светлопольного изображения к темнопольному, не вынимая образец из микроскопа.

Имеется несколько таких приемов (Hibi, Takahashi, 1959), разработанных рядом авторов. Так, по одному из них при переходе к темнопольному изображению проекционная линза смещается относительно объективной (фиг. 41, а). Этот прием достаточно прост,

но имеет тот недостаток, что при этом снижается разрешение прибора, так как нарушается совершенство оптической системы (линзы располагаются не по оптической оси).



Фиг. 41. Способы получения темнопольного изображения без нарушения положения образца

- a* — смещением проекционной линзы;
b — введением контрастной диафрагмы
 (Hibi, Takahashi, 1959)

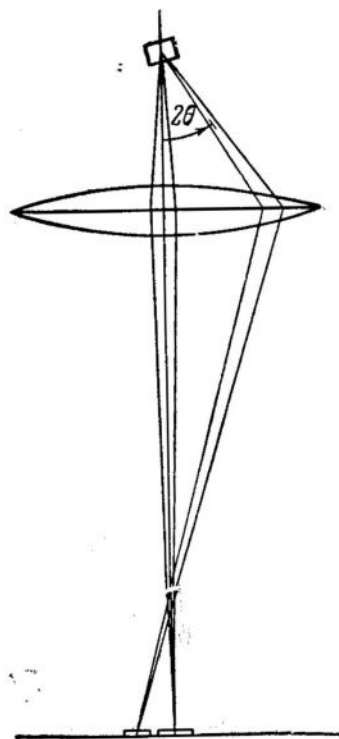
По другой схеме переход к темнопольному изображению осуществляется путем введения в ход лучей контрастной диафрагмы. Чтобы исправить aberrации, усиливающиеся при этом, применяется стигматор (фиг. 41, б).

Простой способ для быстрого осуществления операции перехода от светлопольного к темнопольному изображению был предложен И. Г. Стояновой и А. И. Фримером (1956). Этот способ применим к большинству электронных микроскопов просвечивающего типа и заключается в том, что на электронный пучок действуют внешним магнитным полем, создаваемым полюсами магнита, который охватывает колонну микроскопа около камеры образцов. Под действием магнитного поля пучок отклоняется от оптической оси и падает на объект под косым углом.

Систематизация разрозненных данных, полученных разными авторами, как по приемам, позволяющим наблюдать темнопольные изображения, так и по изучению объектов темнопольным методом от плоскостей кристаллической решетки, принадлежит Холлу (Hall, 1948).

Эти изображения она делит на две категории: 1) полученные путем диффузного рассеяния электронов от образца и 2) путем дифракционного отражения от плоскостей кристаллической решетки.

Диффузное рассеяние дает изображение, интенсивность которого возрастает с толщиной образца до некоторой величины, зависящей от природы объекта и ускоряющего напряжения. Затем интенсивность изображения начинает падать в связи с тем, что более толстые слои сильнее рассеивают электроны и большая их часть задерживается диафрагмой (Стоянова, Фример, 1954). При диффузном характере темнопольного изображения



Фиг. 42. Схема образования темнопольного изображения при кристаллическом отражении (Hall, 1948)

его разрешение в лучшем случае составляет 100—200 Å. В случае кристаллического отражения (фиг. 42), т. е. отражения, удовлетворяющего условиям Вульфа-Брегга ($2d \sin \theta = n\lambda$, где d — межплоскостное расстояние, θ — угол отражения), темнопольное изображение получается более резким и интенсивным, так как создается узкими пучками, слабо отклоненными от оси (табл. I,

1). Пучки, сильно отклоненные в результате отражения от плоскостей кристаллической решетки, не будут пропущены диафрагмой. Разрешение, изображений в этом случае равно примерно 50 Å.

Метод темнопольного изображения приобретает особое значение в связи с микродифракцией (см. ниже), а также в тех случаях, когда приходится исследовать препараты, обладающие малым контрастом, и его нельзя повысить, не нарушив структуру образца. При наблюдении темнопольных изображений особенно остро встает вопрос о поддерживаю-

щих пленках, которые должны обладать незначительной рассеивающей способностью по сравнению с образцом и повышенной прочностью к нагреванию, так как интенсивность электронного пучка, применяемого в случае темнопольных изображений, гораздо выше, чем при светлопольных. Коллоидные и подобные им пленки здесь не годятся. Наилучшие результаты дают пленки из кварца, кремния, бериллия и ряда других веществ, полученные испарением в вакууме (Hall, 1948), или угольные, полученные по методу Бредли (Bradley, 1954).

УВЕЛИЧЕНИЕ И РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ МИКРОСКОПОВ

Первичное увеличение в электронном микроскопе, создаваемое объективной линзой, обычно сравнительно невелико. Дальнейшее увеличение получается уже при помощи проекционных линз. Общее увеличение микроскопа равно произведению увеличений, даваемых объективной и проекционной линзами $M_{\text{общ.}} = M_{\text{об.}} \cdot M_{\text{пр.}}$

Увеличивая число проекционных линз, можно получать все большие увеличения. Так, в современных электронных микроскопах прямые увеличения доходят до 100 000 и более раз. Однако увеличение не может возрастать бесконечно, а, как известно из световой оптики, лишь до тех пор, пока не будет достигнут предел полезного увеличения. Наименьшее расстояние d_A , когда глаз еще может различать две точки, раздельно равно примерно 0,2—0,3 мм (на расстоянии наилучшего зрения, которое в среднем равно 250 мм).

Если увеличение « M » в микроскопе достигло такой величины, что действительное расстояние d между точками становится равным d_A , то $d_A = M \cdot d$, и увеличение $M = \frac{d_A}{d}$.

Эта величина и называется полезным увеличением. Дальнейшее увеличение уже не вносит в изображение никаких новых деталей.

Полезное увеличение микроскопа тесно связано с его разрешающей способностью, которая определяется тем минимальным расстоянием, при котором две точки объекта еще видны на изображении раздельно.

Так как первичное изображение в оптическом или электронном микроскопе создается объективной линзой, то прежде всего на нем будут сказываться ошибки, вносимые этой линзой. Для проекционных линз предметом служит изображение, которое дает объективная линза с уже разрешенными и увеличен-

ными деталями. По сравнению с этими увеличенными деталями, кружки рассеяния хроматической и сферической аберраций проекционных линз очень малы. Таким образом, разрешающая способность микроскопа в основном определяется аберрациями объектива.

В световой оптике точка объекта вследствие наличия явлений дифракции изображается кружком, радиус которого равен

$$\delta_{\text{диф}} = \frac{0,6\lambda}{\sin \alpha} \text{ или для очень малых углов.}$$

(параксиальные пучки) $\delta_{\text{диф}} = \frac{0,6\lambda}{\alpha}$.

Поскольку сферическая аберрация оптических линз не велика, их разрешающая способность определяется в основном только явлениями дифракции. Радиус кружка рассеяния дифракции имеет тот же порядок, что и световая волна и его величина равна примерно $\frac{1}{3} \lambda$ (λ — длина волны, используемая для освещения объекта).

Излучением с самыми малыми длинами волн, которое еще можно использовать в световой микроскопии, являются ультрафиолетовые лучи с $\lambda = 3000 - 2500 \text{ Å}$. В этом случае разрешение составляет примерно 1000 Å.

В электронной оптике значения апертурного угла в $10^{-2} - 10^{-3}$ раза меньше, поэтому радиус кружка рассеяния дифракционной ошибки получается порядка 100 и 1000 длин электронных волн. Так, например, при $\lambda = 0,054 \text{ Å}$ (ускоряющее напряжение 50 кВ) $\delta_{\text{диф}}$ может лежать в пределах 3—30 Å.

Кроме того, приходится считаться с размыванием изображений, вызываемым сферической аберрацией. Кружки рассеяния, соответствующие этим ошибкам, перекры-

Сравнение увеличений различных оптических систем

Прибор	Апертура	Фокусное раст., мм	Полезное увеличение	Глубина фокуса, μ	Предел разрешения, μ
Глаз	0,01	—	1	—	100—200
Лупа	0,1	25	10	40	20
Бинокляр	0,1	32	40	24	5
Микроскоп	0,25	16	100	4	2
Микроскоп	0,50	8	200	0,9	1
Микроскоп	0,85	4	350	0,2	0,6
Микроскоп	0,95	4	400	0,08	0,52
Микроскоп с иммерсионн. объектив. при освещении $\lambda=4200\text{Å}$	1,38	3	700	0,06	0,30
Микроскоп с кварцевой оптикой ($\lambda=2700\text{Å}$)	1,38	3	1000	0,04	0,20
Электронный микроскоп III класса	0,02	5	40 000	1,5	0,005 (50Å)
Электронный микроскоп II класса	0,02	2—1	100 000		0,002 (20Å)
Электронный микроскоп I класса	0,02	2—1	200 000		0,001 (10Å)

ваются и величина нерезкости определяется радиусом наибольшего кружка рассеяния. Наименьшее значение этого радиуса для $\lambda = 0,037 \text{ Å}$ ($U = 100 \text{ кВ}$) при наиболее благоприятных условиях, а именно, при $C_{\text{сф}} = 1 \text{ мм}$ (значение, достигаемое в магнитных линзах) и $\alpha_{\text{опт}} = 5 \cdot 10^{-3}$ и компенсации приосевого астигматизма оказывается равным $\approx 6 \text{ Å} - 5 \text{ Å}$ (Menter, 1956).

Эта величина и определяет разрешение электронной линзы. Точки объекта, лежащие друг от друга на расстояниях меньших чем $5-6 \text{ Å}$, уже не будут видны раздельно.

У электростатических линз сферическая ошибка $C_{\text{сф}}$ выше, чем у магнитных, поэтому предел разрешения для них ниже.

Теоретический расчет дает для предела разрешения при учете всех ошибок величину 2 Å (Leisegang, 1958; Reimer, 1959), которая экспериментально еще не достигнута. В единичных случаях на отдельных приборах и специальных препаратах в настоящее время удалось получить разрешения в $6-5 \text{ Å}$ (Schluge, 1956; Cosslett, 1958). В серийных же приборах пока очень надежно достигнуто разрешение в 15 Å . Электронные микроскопы II класса, применяемые для широкого круга исследовательских работ, имеют разрешающую способность в пределах $30-20 \text{ Å}$.

Если провести сравнение увеличений и разрешений, даваемых различными оптическими приборами, начиная от глаза и кончая электронным микроскопом, то получится следующая картина (табл. 2).

Определение увеличений электронного микроскопа

При исследованиях, проводимых с помощью электронного микроскопа, важно получить не только хорошее, резкое изображение, но в большинстве случаев необходимо установить размер изучаемых частиц. А для этого нужно знать увеличения, которые можно получить на данном приборе. Определение увеличений электронного микроскопа — задача не такая простая, как в световой оптике, потому что здесь нельзя приготовить объектов-тестов, состоящих из таких микроскопических деталей, размеры которых были бы известны и близки к разрешающей силе микроскопа. Поэтому приходится пользоваться другими приемами. Известно несколько способов, которые дают возможность измерить увеличение, даваемое электронным микроскопом (Drummond, 1950, Cosslett, 1951):

1 — способ стандартных объектов; 2 — способ смещений; 3 — способ дифракционной решетки; 4 — способ диатомей; 5 — способ, использующий микрочастицы полистирола или метилметакрилата, 6 — способ нитей.

При определении увеличений независимо от способа нужно обращать внимание на то, чтобы объект был очень тщательно установлен, т. е. сфокусирован, потому что даже ничтожный сдвиг плоскости объекта вверх или вниз по оптической оси вызывает значительную ошибку в измеряемом увеличении. Так, смещение от точной установки на $0,1 \text{ мм}$ приводит к изменению общего увеличения до 8% (Römer, Fragstein, 1959).

1. Способ стандартных объектов является наиболее простым и применим к приборам любого типа. Его сущность заключается в следующем. На оптическом

микроскопе как можно точнее измеряют диаметр отверстий объектодержателя и апертурной диафрагмы (поля зрения). После этого их вставляют в электронный микроскоп и добиваются резкого изображения объектодержателя на промежуточном экране, а апертурной диафрагмы — на конечном. По сетке, нанесенной на промежуточном экране, измеряют диаметр отверстия объектодержателя, а диаметр изображения апертурной диафрагмы определяют на конечном экране или по фотографическому снимку. Определив эти величины, можно рассчитать увеличение объективной и проекционной линз (первой и второй ступени).

Увеличение объективной линзы $M_1 = \frac{\text{диаметр промежуточного изображения объектодержателя}}{\text{диаметр объектодержателя}}$.

Увеличение проекционной линзы $M_2 = \frac{\text{диаметр изображения отверстия апертурной диафрагмы}}{\text{диаметр отверстия апертуры}}$.

Общее увеличение равно произведению увеличений, даваемых обеими ступенями, т. е. $M_1 \times M_2$. Ошибка в определении увеличения этим способом равна примерно 10%.

2. Способ смещений. Если механизм смещения объекта в микроскопе снабжен микрометрическим винтом, то его можно использовать для определения увеличения, предварительно отградуировав. Выполнить это нетрудно с помощью объективной диафрагмы (Römer, Fragstein, 1959).

Диаметр отверстия диафрагмы тщательно измеряется под световым микроскопом, потом ее вставляют в электронный микроскоп и добиваются резкого изображения на промежуточном экране. После этого она смещается в своей плоскости на длину диаметра отверстия и по микрометрическому винту отмечается количество делений, на которое его при этом повернули.

Если разделить значение диаметра отверстия диафрагмы в μ на число делений, соответствующих этому диаметру по барабану микрометрического винта, получится цена одного деления барабана. Затем выбирают на объекте какую-либо точку и задают ей определенное смещение, отмечая его величину по барабану микровинта, и одновременно отмечают смещение точки на промежуточном и конечном изображениях. Из отношения величин смещения точки на промежуточном экране и в плоскости препарата находят увеличение объектива M_1 , а из отношения смещения на конечном изображении к смещению

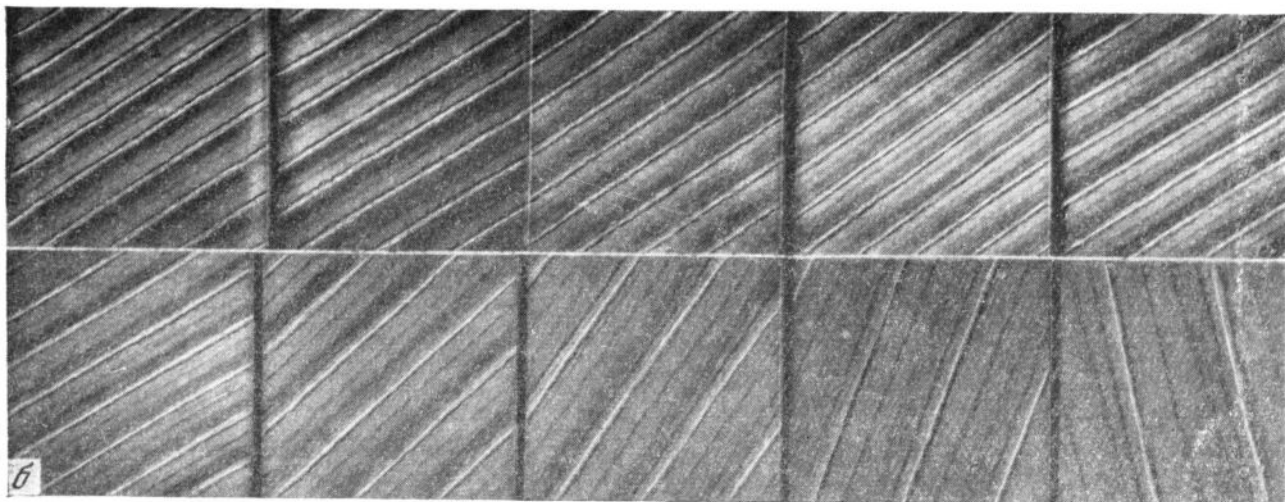
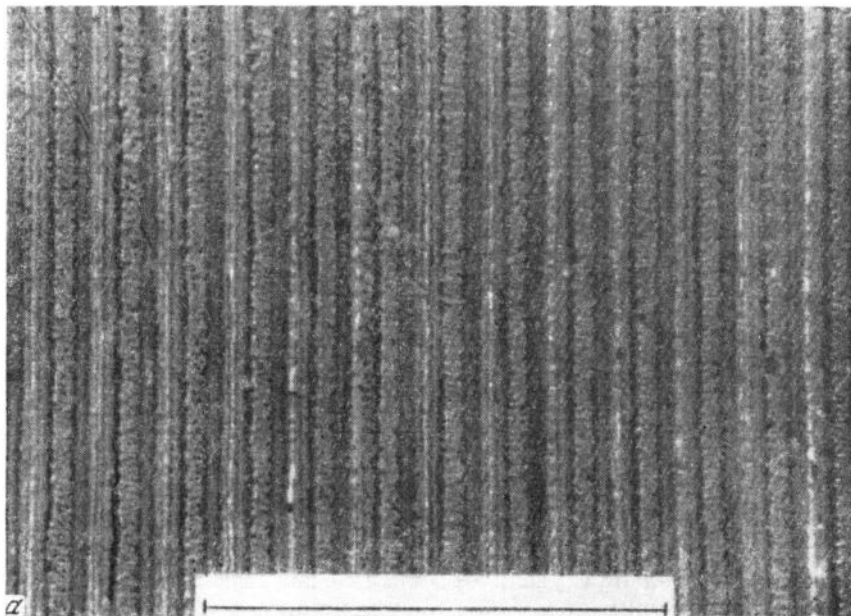
на промежуточном — определяют увеличение проекционной линзы M_2 . Произведение обоих увеличений даст общее увеличение микроскопа. Максимальная ошибка при определении общего увеличения этим способом составляет около 3%.

В том случае, когда в микроскопе нет механизма смещения, этот способ все же можно применять, если имеется объект с элементами известного размера, например, металлические сетки в 200 *mesh* с размером ячейки примерно $75 \pm 0,05 \mu$ (Cosslett, 1951). Установив на центр экрана сначала один край ячейки, а затем другой, измеряют величину смещения изображения и определяют

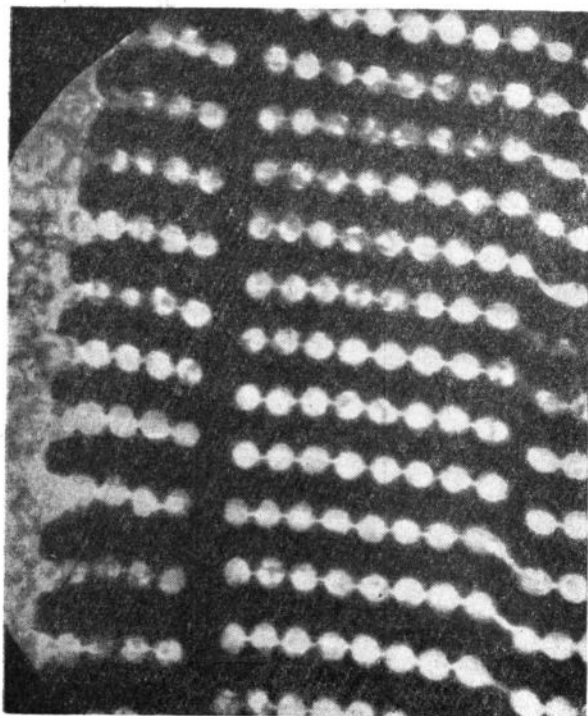
увеличение. Конечно, точность измерения увеличений в этом случае снижается, но для оценки величины этим способом пользоваться можно.

3. Способ дифракционной решетки. Довольно широко для измерения увеличений применяется способ, использующий дифракционную решетку. В этом случае с решетки изготавливается реплика, которая затем и рассматривается в электронном микроскопе (фиг. 43, а, б). Чтобы получить контрастное, четкое изображение штрихов решетки, используют лаково-кварцевые, полистиролово-кварцевые, а также реплики из формвара с последующим оттенением металлом или реплики из хрома, полученные от негативных реплик с решетки, сделанных из полистирена или метилметакрилата (Cosslett, 1951). Число штрихов в решетке не должно быть меньше чем 600 на 1 *мм*, так как в противном случае при больших увеличениях в поле зрения окажется очень мало штрихов. Зная число штрихов решетки на единицу длины, можно определить расстояние между штрихами или постоянную решетки. Измерив на конечном изображении расстояние между двумя штрихами и поделив его на постоянную решетки, получают общее увеличение микроскопа. Если с решетки получена хорошая реплика и измерения проведены тщательно, точность метода составляет ~1%.

4. Способ атомей. Для определения увеличений можно использовать



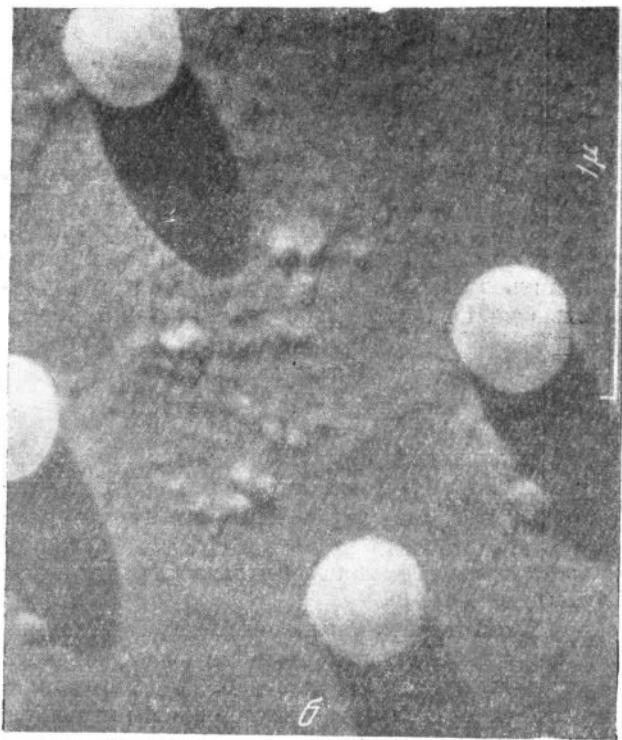
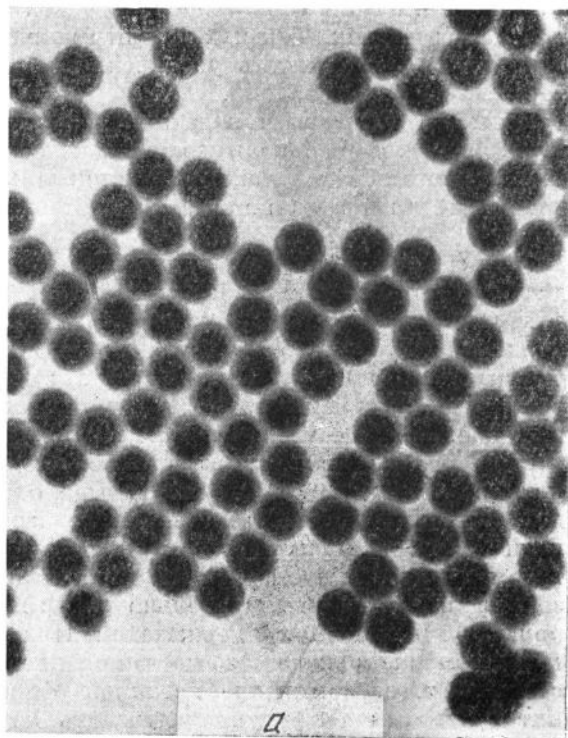
Фиг. 43. Определение увеличения по дифракционной решетке
а — реплика с дифракционной решетки; б — изображение штрихов дифракционной решетки при разных увеличениях
(Cosslett, 1951)



Фиг. 44. Изображение скелета диатомей (Cosslett, 1951)

скелеты диатомей, состоящие из большого числа однородных ячеек (фиг. 44). Однако этот способ дает наименьшую точность, потому что края ячеек в большинстве случаев ограничены не резко и расстояния между ними не строго одинаковы. Значения увеличений, измеренные по различным ячейкам, заметно отличаются между собой. Этот способ годится только для примерной оценки увеличения. (Drummond, 1950; Cosslett, 1951).

5. Способ микрочастиц. Калибровка увеличений может проводиться также по микроскопическим шарикам (фиг. 45, а и б), которые получают или из эмульсий полистирола и метилметакрилата, или разбрызгивая из пульверизатора определенные сорта стекол (Cosslett, 1951; Hall, 1953). Размер самих микросфер предварительно определяется путем сравнения с отпечатком дифракционной решетки. На реплику дифракционной решетки помещается несколько микросфер и фотографируется, после чего по снимку определяется их диаметр. Так, диаметр частиц полистироловых эмульсий равен примерно $2590 \pm 25 \text{ \AA}$, а эмульсий метакриловых смол $3550 \pm 80 \text{ \AA}$. Такой шарик



Фиг. 45. Шарики из полистироллатекса (а) и те же шарики на препарате (б). Оттеноено германием (Hall, 1953)

помещается вместе с исследуемым объектом и делается снимок. Так как диаметр шарика определен, то рассчитать увеличение и размер частиц уже нетрудно.

Большую точность и надежность результатов дает способ, использующий в качестве стандартного объекта тонкие стеклянные или кварцевые нити (Drummond, 1950; Стоянов, 1954).

Тонкая стеклянная или кварцевая нить диаметром порядка $1-2 \mu$ укрепляется на объектной диафрагме; диаметр нити измеряется под световым микроскопом. Затем диафрагма с нитью помещается в электронный микроскоп и фотографируется ее изображение. Искомое увеличение находится как частное от деления ширины изображения нити на истинную ее ширину. Когда определяют малые увеличения, то изображение нити получают, пользуясь или одним объективом или объективом и проекционной линзой, в которой предварительно вынимают полюсной наконечник с держателем. При такой установке может иметь место явление дисторсии, т. е. искажение истинной формы нити. В этом случае нужно вычислять коэффициент дисторсии и вносить поправку (Стоянов, 1954).

Когда изображение нити получают, используя один объектив, ошибка в определении ширины нити составляет примерно $0,1-0,2 \%$ при диаметре диафрагмы объектодержателя $0,2 \text{ мм}$. При включении проекционной линзы ошибка увеличивается до нескольких процентов.

Тщательное проведение измерений и учет явлений дисторсии позволяют определить этим способом увеличения с точностью до 1% .

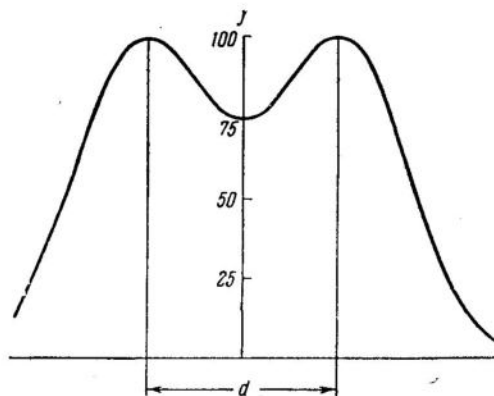
Определение разрешающей способности

Электронный микроскоп как любой оптический прибор, использующий для освещения излучение с волновой природой, имеет естественный предел для изображения мельчайших деталей, присутствующих на объекте.

Возможность выявления микроскопических деталей определяется разрешающей способностью прибора. Необходимо различать разрешение на электронной микрофотографии и разрешающую способность самого прибора. Разрешающая способность — это самое наименьшее расстояние между двумя

точками, видимыми еще раздельно, полученное на данном приборе при наилучшей его настройке на специально приготовленном препарате.

Разрешение, наблюдаемое на микрофотографиях, снятых с обычных рабочих препаратов, обычно ниже разрешающей способности прибора и зависит от природы образца, состояния микроскопа и условий



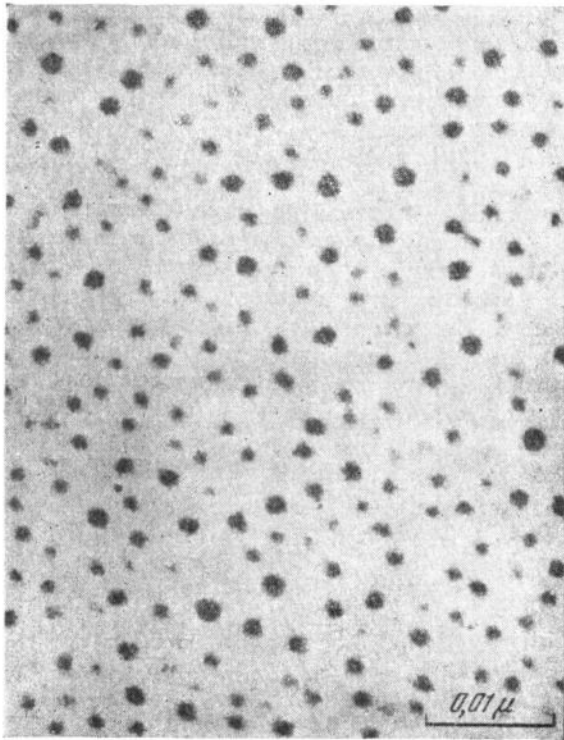
Фиг. 46. Разрешение двух частиц
 J — интенсивность почернения; d — расстояние между центрами частиц

фотографирования (Scherzer, 1950; Cosslett, 1951; Sjöstrand, 1955).

Для определения разрешающей способности микроскопа существует несколько способов:

1. Определение по минимальному расстоянию между частицами. Этот способ является наиболее распространенным и заключается в том, что измеряется расстояние между центрами двух частиц, которые еще можно видеть раздельно. Считается, что точки изображены раздельно, если значение интенсивности в точке, лежащей посередине линии и соединяющей их центры, составляет примерно $0,75 \%$ от значения интенсивности, соответствующей центрам точек (фиг. 46).

Если расстояние между центрами частиц на изображении равно d , а соответствующее ему увеличение M , то расстояние этих точек в препарате будет равно $\frac{d}{M}$; эта величина и определяет разрешаемое расстояние. Существенную роль играют яркость и контраст получаемого изображения, поэтому измерение разрешающей способности удобнее про-



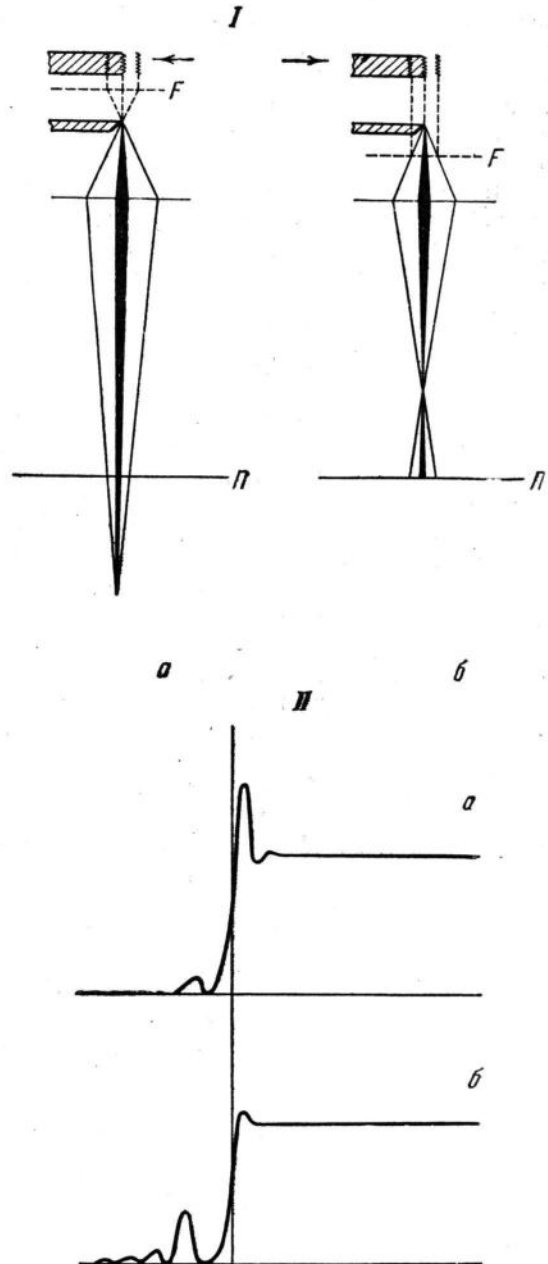
Фиг. 47. Препарат из частиц Pt-Pd для определения разрешения (World through Electr. Micr., 1959)

водить на частицах, обладающих большим контрастом. Препарат, предназначенный для определения разрешающей способности микроскопа, готовят обычно из серебра, золота или сплава платины с иридием путем их испарения в вакууме. В этих случаях получается тончайший слой, состоящий из микроскопических частиц.

Препарат, содержащий подобные частицы, фотографируется при больших увеличениях (15 000 — 20 000 раз). Полученный снимок увеличивается затем оптическим путем до размеров, когда частицы видны еще резко ($\approx 200\,000$ раз). На снимке выбирают пары частиц, которые видны раздельно, и измеряется расстояние между их центрами (фиг. 47). Частное от деления наименьшего расстояния на общее увеличение снимка дает разрешение прибора.

Более точные результаты получаются, если участок с выбранными точками профотометрировать (Scherzer, 1950; Стоянов, 1953). Тогда на микрофотограмме получатся два пика, которые будут соответствовать центрам выбранных частиц. Расстояние, изме-

ренное между этими пиками, будет более точно соответствовать истинному расстоянию между точками. Этот прием позволяет определить разрешающую способность с большей



Фиг. 48. Возникновение дифракционной картины (I) и распределение интенсивности в ней (II)

a — при фокусировке на плоскость, лежащую ниже плоскости действительного изображения; *b* — при фокусировке на плоскость, лежащую выше плоскости действительного изображения; *F* — фокальная плоскость линзы; Π — плоскость изображения (Cosslett, 1951)

точностью, чем измерение расстояния по фотографии.

Способ определения разрешающей способности электронных микроскопов по минимальному расстоянию между частицами дает хорошие результаты для приборов третьего и второго классов, поскольку разработаны способы и найдены вещества, образующие частицы, по своим размерам практически равные их разрешающей способности.

Однако эти препараты непригодны в том случае, когда необходимо определить предельное разрешение приборов высшего класса, достигающее у некоторых моделей до 5—6 Å (Elmiskop I — ФРГ, JEM-5g — Япония). В этих случаях для тестобъектов используют периодичность плоских сеток кристаллов (Menter, 1956).

2. Д и ф р а к ц и о н н ы е п о л о с ы Ф р е н е л я. Первоначально этот способ основывался на том, что около плоского края экрана или частицы с резко ограниченными краями (например, кристалла MgO) при небольшой расфокусировке появляется ряд чередующихся светлых и темных полос, возникающих в результате явлений дифракции электронных лучей на крае непрозрачного объекта (табл. I, 2).

Расстояние между краем и n -м максимумом определяется по формуле

$$x_n = \sqrt{l_n \left(n - \frac{1}{4} \right)},$$

где $n = 1, 3, 5, \dots$, а l — расстояние плоскости данного изображения от плоскости резкой фокусировки (Voersch, 1943).

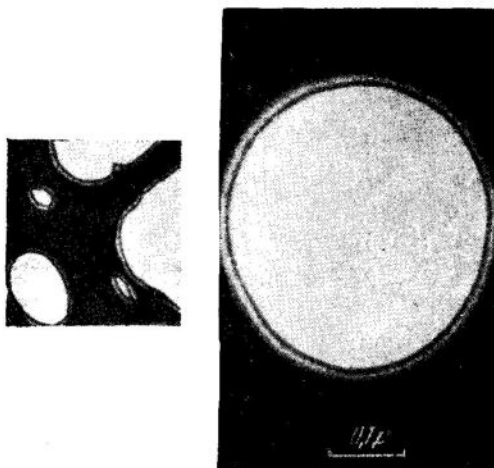
Для получения хорошей картины дифракционных полос необходимо выполнить следующие условия: размер источника электронов должен быть как можно меньше, чтобы полосы не перекрывались и объектив нужно сфокусировать на плоскость, которая лежит несколько выше или ниже плоскости действительного изображения (фиг. 48, I и II).

Получающаяся система светлых и темных полос подобна решетке с убывающей постоянной. На снимке находят две соседние дифракционные полосы, которые можно еще различать, и измеряют между ними расстояние, предварительно промикроскопировали этот участок.

Поделив это расстояние на увеличение, определяют разрешающую силу. При этом нужно вводить поправку на разницу увеличений при точной установке и дефокуси-

ровке. Величина разрешающей силы, вычисленная этим методом, получается несколько меньше действительной. В таком виде этот способ в настоящее время практически не применяется.

М. Хайне и Т. Малвей (Haine, Mulvey, 1954), несколько изменив прием, показали, что явление краевой дифракции может быть использовано для оценки разрешения электронных микроскопов в области 10 Å — 6 Å, где наиболее трудно найти хороший тест-объект. Прием, предлагаемый ими, заключается в том, что наблюдаются дифракционные полосы Френеля на крае микроскопических дырок в коллодиевой пленке (фиг. 49). Такие



Фиг. 49. Дифракционные полосы около отверстий в коллодиевой пленке и одно сильно увеличенное отверстие

дырки появляются в пленке при ее старении или могут быть довольно просто получены путем специального приготовления пленки (по таким препаратам обычно проводится исправление приосевого астигматизма).

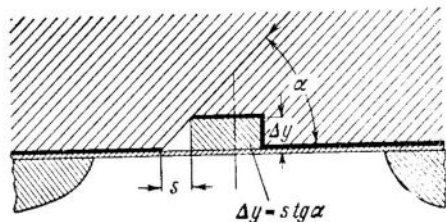
Если астигматизм оптической системы микроскопа скорректирован, то при слабой расфокусировке вокруг всего края отверстия, повторяя его форму, появляются дифракционные полосы Френеля. Изображение отверстия фотографируется и с его края делается микрофотограмма, на которой получается ряд максимумов, соответствующих полосам дифракции, точнее, центрам дифракционных полос. Измерив наименьшее расстояние между разрешенными полосами, можно сделать оценку разрешения, даваемого электронным микроскопом.

Определение пространственных размеров объекта

Определение пространственных размеров объектов, изучаемых под электронным микроскопом, и в первую очередь их толщин, нужная и интересная задача, к решению которой можно прийти различными путями. В настоящее время известно несколько способов, позволяющих делать по электронномикроскопическому изображению оценку расстояний по вертикали (Heidenreich, Matheson, 1944): 1) способ интенсивностей, 2) случайных ориентаций, 3) косоугольного отклонения, 4) стереоскопического изображения (Müller, 1942; Rühle, 1949).

Пользуясь способом интенсивностей, можно путем расчета, зная характер и величину рассеяния электронов на атомах исследуемого вещества и тип связи между отдельными атомами, по плотностям почернения на фотографической пластинке произвести оценку толщины отдельных частиц.

Способ случайных ориентаций основан на том, что тонкие однородные частицы сильно дисперсного вещества могут ложиться на поддерживающую пленку в различной ориентации, что позволяет среди частиц выбрать такие, на которых можно измерить их толщину или произвести ее оценку.



Фиг. 50. Определение высоты частицы по размеру тени при косом отклонении

Оба эти метода применимы только к таким препаратам, которые содержат непосредственно сами изучаемые частицы и, следовательно, неприменимы к репликам. Кроме того, они позволяют сделать лишь примерную оценку толщины.

Способ косоугольного отклонения дает возможность проводить определение высоты как на самих препаратах, так и на репликах, полученных с них. Как следует из фиг. 50, высоту частицы или элемента объекта Δy над подложкой можно определять по длине тени

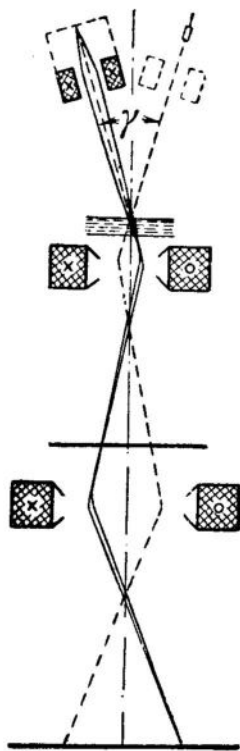
s и углу отклонения α из соотношения $\Delta y = s \operatorname{tg} \alpha$ (Müller, 1942). Поскольку реальные источники отклоняющих частиц не являются точечными, а имеют пространственное протяжение, то это может привести к образованию полутеней и снизить точность определений.

Самым точным и универсальным способом, применимым в одинаковой мере как к самим частицам, так и к репликам, является способ стереоскопического изображения, тем более что в электронном микроскопе его получить нетрудно. Помимо измерения толщины частиц, глубины их залегания, величины неровностей на них, стереоскопическое изображение дает возможность определять пространственные углы и некоторые кристаллографические константы (например, индексы граней), элементы симметрии кристалла.

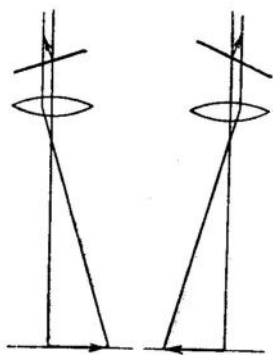
Получение стереоскопического изображения

Для получения в электронном микроскопе стереоскопического изображения исследуемого объекта с него нужно сделать из двух разных положений последовательные фотографические снимки, которые затем рассматривать в стереоскопе. Так как электронные микроскопы имеют гораздо большую глубину резкости по сравнению со световым микроскопом, вследствие очень малых значений апертурного угла, стереоскопические изображения хорошего качества получаются на них без особых трудностей почти при любых увеличениях.

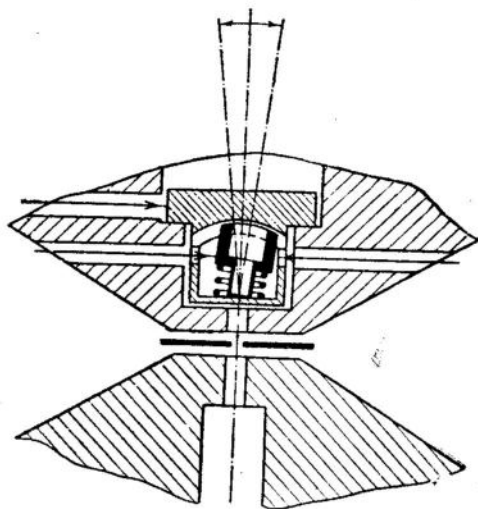
Чтобы осуществить стереоскопическую съемку в электронном микроскопе, можно пользоваться двумя способами: 1) наклонить источник освещения относительно объекта и 2) наклонить объект по отношению к пучку. При использовании первого приема ось прибора или источника освещения ставится под углом к объекту. В электронном микроскопе, где колонна жестко связана со стендом, произвести ее наклон невозможно. Наклон же источника осуществить можно, если применить конденсор, который может последовательно наклоняться сначала в одну сторону на некоторый угол, а потом на такой же угол в другую (Müller, 1942). При этом объект освещается из двух различных положений и рассматривается как бы из двух разных точек (фиг. 51). Но прием с наклоном конденсора довольно сложен и используется



Фиг. 51. Получение стереоизображения наклоном осветительной системы (Müller, 1942)



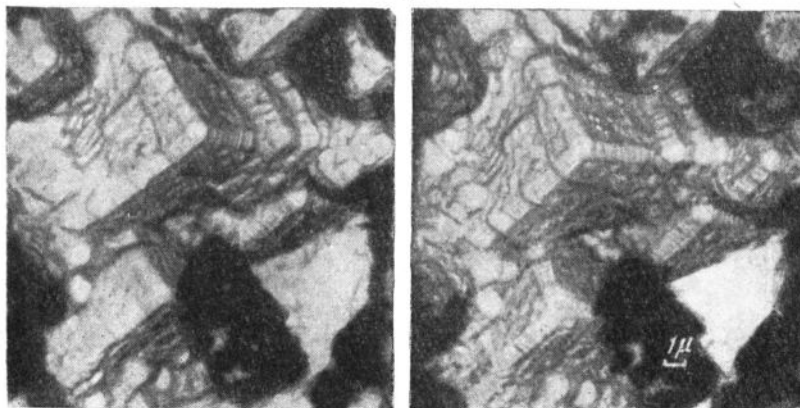
Фиг. 52. Положение объекта и ход лучей при стереосъемке с наклоном объекта (Cosslett, 1951)



Фиг. 53. Столик микроскопа с направляющей поверхностью для наклона патрона (Cosslett, 1951)

редко. Поэтому в электронной микроскопии для получения стереоскопической пары применяют вторую схему, то есть наклоняют объект относительно электронного пучка на некоторый угол, чаще всего на $4-6^\circ$ сначала в одну сторону, а затем на такой же угол в противоположную (фиг. 52). Для наклона объекта можно использовать специальное устройство в столике микроскопа, как у микроскопов ЭМ-3, УЭМ-100 и др. (фиг. 53), или специальный стереопатрон, как в микроскопе ELMI-D2.

В первом случае патрон с исследуемым объектом обычным способом вставляется в



Фиг. 54. Стереоскопическая пара с окиси Al (Rühle, 1949)

столлик микроскопа и затем при помощи специального механизма наклоняется на нужный угол в две противоположные стороны. В каждом из этих двух положений с объекта делается снимок.

Во втором случае объект вкладывается в специальный стереопатрон, который устроен так, что объект располагается в нем наклонно. Стереопатрон вставляется в микроскоп и производится съемка препарата. Чтобы сделать второй снимок, головка стереопатрона слегка приподнимается, и с помощью специального устройства сеточка с объектом наклоняется на тот же угол, но в другую сторону.

При получении стереоскопических снимков нужно очень тщательно следить за тем, чтобы на обоих изображениях в центре были одни и те же части препарата. Фокусировку в обоих случаях также нужно производить по одним и тем же точкам. Полученные снимки рассматриваются затем в стереоскопе. На фиг. 54 в качестве примера

приведена стереоскопическая пара с окиси алюминия.

Были сделаны попытки получить стереоскопическое изображение непосредственно в электронном микроскопе. Для этого оба изображения воспроизводились на экране микроскопа одновременно или чередовались с такой частотой, чтобы глаз не замечал мельканий (Kinder, 1946). При этом неподвижно установленный объект освещался по двум различным направлениям с помощью периодически отклоняющегося луча, и оба изображения направлялись в разные места экрана специальной отклоняющей системой.

Г. Молленштедт и Ф. Хайзе (Möllenstedt, Heise, 1949) предложили использовать для получения стереоскопического изображения один из недостатков электростатических линз: их гораздо большую сферическую aberrацию по сравнению с магнитными линзами.

Это приводит к тому, что боковые лучи, образующие с осью значительные углы, пересекаются ближе к линзе, чем центральные пучки.

Если освещать объект двумя пучками, составляющими с осью прибора углы $\pm 4^\circ$ (обычный угол, применяемый в стереосъемке), то крайние лучи (1, 2), ограничивающие каждый из пучков, пересекаясь, дадут изображение исследуемого объекта, которое будет лежать в стороне от оптической оси и выше действительного изображения. Используя это, можно наблюдать на экране одновременно два, рядом расположенных объекта, и получить стереоскопический эффект.

Измерение и расчет глубины на стереоскопических снимках (Müller, 1942)

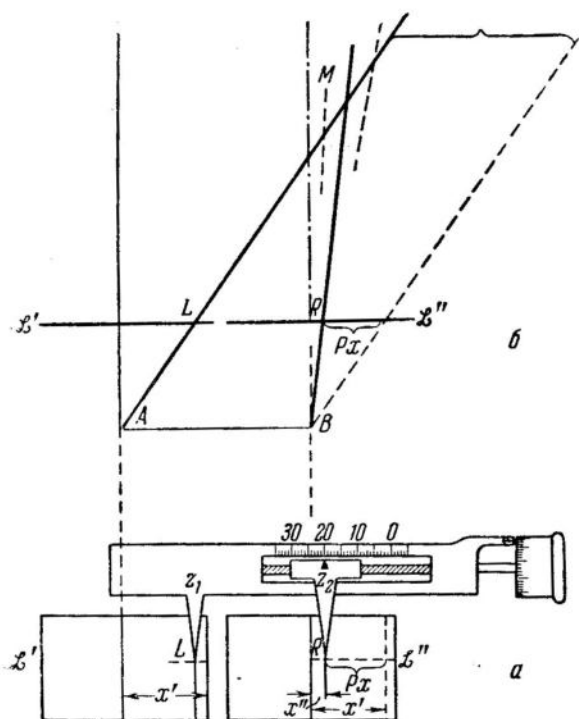
Мюллер, подробно рассмотревший вопрос об измерении глубины электронномикроскопических объектов, применяет для этого метод так называемой «странствующей точки». В обоих стереоскопических снимках подобные точки и элементы объекта лежат относительно друг друга так, что при определенном положении этих снимков в стереоскопе получается пространственное изображение. Поэтому на каждом из стереоснимков можно отметить соответственные точки L и R таким образом, чтобы при рассмотрении стереоскопического изображения эти точки слились и дали пространственную точку M . Если теперь смещать точки L и R относительно друг друга, то точка M будет перемещаться в пространстве, меняя высоту. Пользуясь стереокомпаратором, с помощью «странствующей точки» можно измерить высоту или глубину залегания любой частицы объекта на

стереоснимке. Для этого измерительный масштаб стереокомпаратора, имеющий две заостренные ножки, одну неподвижную (z_1) и вторую подвижную (z_2), накладывается на снимки так, чтобы ножки совпали с отметками L и R (фиг. 55, а). В таком положении получается пространственное изображение точки M . По линейке компаратора отмечается соответствующее ей деление. Если теперь смещать правую отметку, то точка M будет менять свое положение по высоте (фиг. 55, б). Смещение этой точки $P_x = x' - x''$, являющееся боковым параллаксом, представляет меру смещения точки M по высоте. Если точку M совместить последовательно по высоте с какими-либо двумя точками, то разность двух значений для положения ножки даст расстояние между ними. Этим путем можно измерить расстояние P_x с большой точностью (до 0,01 мм).

При отсутствии стереокомпаратора можно рассчитать относительную глубину двух точек, зная расстояния между обоими точками съемки, т. е. базис b ; расстояние от базиса до плоскости снимков (фотографической пластинки) a ; расстояние от базиса до предмета y и стереоскопический угол (фиг. 56). При этом считают, что оба снимка L' и L'' расположены перпендикулярно к базису (прием нормальной проекции). В действительности это предположение будет верно только в первом приближении при достаточно малом стереоскопическом угле.

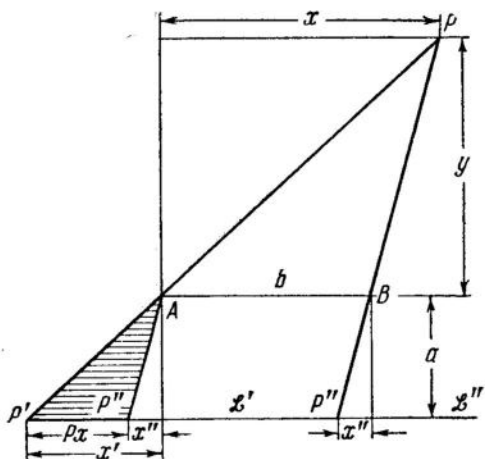
Поскольку в электронном микроскопе угол стереосъемки лежит в пределах $6-8^\circ$, а расстояние a велико по сравнению с базисом, то можно считать, что плоскость фотографической пластинки расположена параллельно базису. На фиг. 56 показана проекция стереоскопического изображения точки P при нормальном положении стереоскопических снимков. Пусть A и B — точки, ограничивающие базис b , L' и L'' — два снимка, a — расстояние плоскости снимков от базиса до нормальной координаты точки P в плоскости чертежа xy . Этой точке на обоих снимках будут соответствовать точки p' и p'' с координатами x' и x'' . Если через точку A параллельно $P'P''$ провести прямую линию, то получится два подобных треугольника $P'P''A$ и ABP . Основание малого треугольника $P'P''$ равно боковому параллаксу $P_x = x'' - x'$. Из подобия треугольников следует, что

$$y = \frac{ba}{P_x} \quad (1)$$



Фиг. 55. Измерение глубины стереоскопического изображения стереокомпаратором

а — установка масштаба стереокомпаратора на фотографиях; б — схема смещения блуждающей точки (Müller, 1942)



Фиг. 56. Нормальная проекция для расчета глубины залегания объекта (Müller, 1942)

Бесконечно малому значению бокового параллакса P_x соответствует бесконечно малое изменение глубины (y). Для того, чтобы найти это бесконечно малое значение y , нужно продифференцировать равенство (1) по P_x

$$dy = - \frac{ba}{P_x^2} dP_x.$$

Подставляя сюда значение P_x из первого равенства, найдем, что

$$dy = \frac{y^2}{ba} dP_x.$$

Если известно увеличение M , при котором получены стереоскопические снимки, то $yM = a$ и, следовательно,

$$dy = \frac{y}{bM} dP_x. \quad (2)$$

Из фиг. 59 видно, что $b = 2y \operatorname{tg} \frac{\gamma}{2}$, учитывая, что при реальной съемке образец наклоняется к оси прибора на угол $\gamma/2$, то есть $dP = \frac{\Delta P_x}{\cos \gamma/2}$, получим окончательное равенство для вычисления разницы в глубине залегания двух точек:

$$\Delta y = \frac{\Delta P_x}{2 \sin \gamma/2} M.$$

ЯВЛЕНИЯ, НАБЛЮДАЕМЫЕ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ

При исследовании кристаллических препаратов иногда возникают явления, заключающиеся в том, что на изображении тонких кристаллических препаратов преимущественно пластинчатого типа появляются темные полосы или фигуры, дающие подобие структуры. Эти явления наблюдаются в тех случаях, когда нарушается целостность кристаллических поверхностей, например, при наложении или расщеплении тонких кристаллических пластинок (фиг. 57) с образованием между ними очень малых углов, а также при наличии изогнутых участков или полостей (фиг. 58, а и б) в кристаллическом объекте. Особенно сильно проявляются эти кажущиеся структуры на изогнутых монокристаллах с полостями. Механизм появления псевдоструктур для этого последнего случая был подробно рассмотрен Мёлленштедтом (Möllenstedt, 1953) и Рангом (Rang, 1953) и кратко сводится к следующему.

При падении электронного пучка на верхнюю изогнутую поверхность кристалла (фиг. 59, а) он претерпевает отражение, причем углы отражения определяются условием Брегга-Вульфа, т. е.

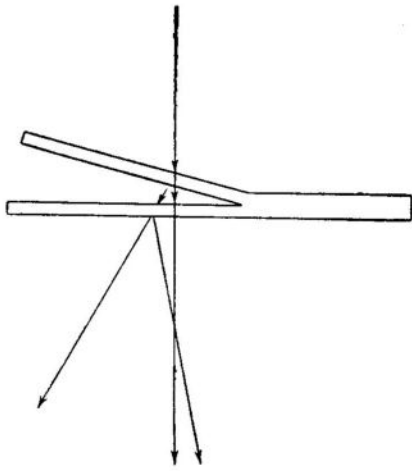
$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}.$$

Электроны, отразившиеся под углами, превышающими апертурный, задержатся диафрагмой объектива и в этих местах на изображении получатся темные места.

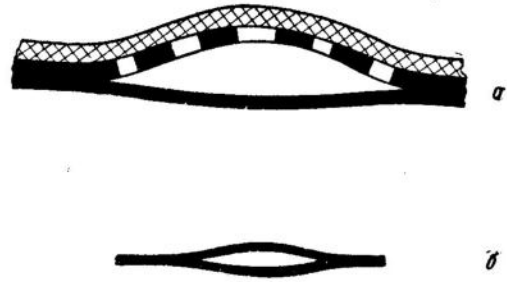
Таким образом, в случае одиночных деформированных кристаллических пластинок появление на них темных полос можно объяснить отражением электронов от плоскости кристаллической решетки.

В случае наличия полости имеется вторая кристаллическая поверхность, которая ограничивает полость снизу. На этой поверхности, так же как и на верхней, будет иметь место отражение падающих электронных пучков (фиг. 59, б). И тем участкам, где угол отражения электронов превышает апертурный, на изображении будут соответствовать темные места. Кроме того, пучки, отклоненные верхней и нижней частями кристаллической поверхности, будут интерферировать между собой (фиг. 60). Там, где они по условиям интерференции погасят друг друга, на изображении также появятся темные участки.

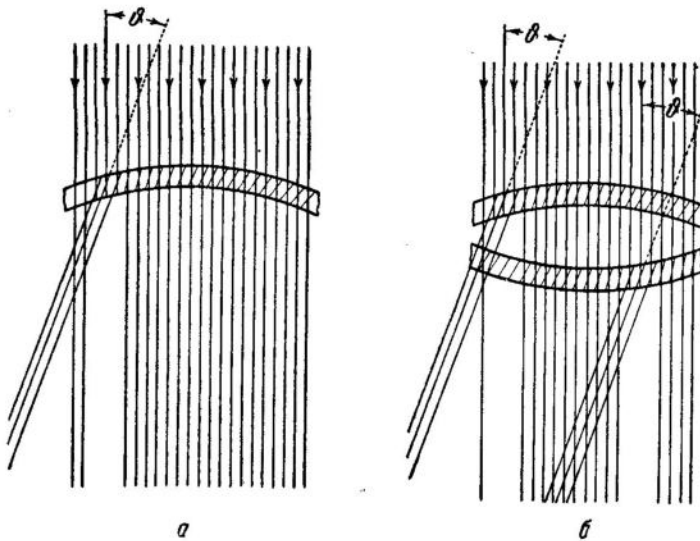
Разность фаз, возникающая между электронами, отраженными верхней и нижней кристаллическими поверхностями, ограничивающими полость в первом приближении,



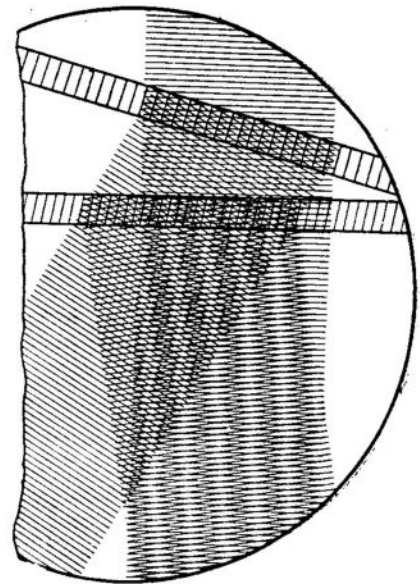
Фиг. 57. Схема расщепления пучка в кристаллических пластинках, наложенных друг на друга (Dowell и др., 1956)



Фиг. 58. Схема деформации тонкой кристаллической пластинки на пузыре в пленке (a) и полости в тонком кристалле (b) (Möllenstedt, 1953)



Фиг. 59. Дифракция на изогнутом тонком кристалле на одной поверхности (a) и на двух поверхностях, ограничивающих полость (b) (Rühle, 1953)



Фиг. 60. Интерференция отраженных пучков (Dowell и др., 1956)

можно определить как:

$$\varphi = 2n\pi \frac{\sin \alpha}{d} H,$$

где H — расстояние между пластинками,
 d — расстояние между узловыми плоскостями в законе Брегга-Вульфа,
 α — угол, который образуют эти узловые плоскости с нормалью к поверхности кристалла.

Эти интерференционные явления, возникающие на слабо деформированных кристаллах, особенно хорошо наблюдаются в темном поле, где изображение, как указано выше (глава 3), создается электронами, претерпевшими отражение от кристаллических поверхностей объекта. Примером могут слу-

жить снимки, полученные Рангом в светлом и темном поле с пластинки слюды (табл. I, 3 приводится по Hibi, Tahakashi, 1959).

Таким образом, при наличии двух деформированных кристаллических поверхностей возникают отражение и интерференция электронных пучков.

В результате этих процессов на изображении такого кристаллического объекта появляется сеть темных участков и линий, которые можно принять за наличие тонкой структуры (табл. II, 1).

Кажущуюся структуру легко отличить от истинной, потому что она при изменении направления падающего на кристаллический объект электронного пучка или смещается, или исчезает.

ДИФРАКЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Очень часто при изучении объекта в электронном микроскопе по одному только электронномикроскопическому снимку не удается получить о нем полного представления. В таком случае для однозначности ответа, кроме данных о морфологии образца, необходимо иметь и данные о его структуре. Проводить исследование структуры электронномикроскопических объектов позволяет электронография, основанная на дифракции электронов от вещества. Дифракция электронов, как и дифракция рентгеновских лучей, дает для каждого вещества столь характерную картину, что позволяет использовать ее для аналитических целей.

Физическая сущность дифракции электронов заключается в том, что при прохождении пучка электронов через вещество они взаимодействуют с его кристаллической решеткой, в результате чего рассеиваются по определенным направлениям, которые зависят от строения решетки.

Известно, что в кристаллической решетке можно выбрать бесконечно много систем параллельных плоскостей, проходящих через узлы решетки. Эти плоскости отстоят друг от друга на одинаковом расстоянии, определенном для каждой выбранной системы. Дифракцию электронов можно представить в первом приближении, как результат отражения электронного пучка от атомных плоскостей кристаллической решетки.

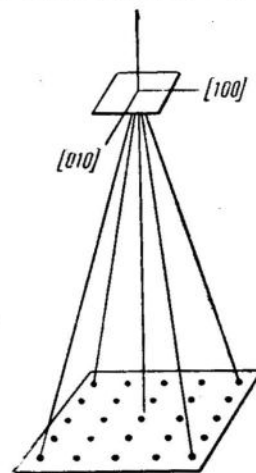
Направление дифрагированных лучей определяется ориентацией отражающих плоскостей в пространстве и условиями отражения, которые подчиняются закону Вульфа-Брегга.

Положение каждой системы плоскостей в решетке кристалла задается тремя индексами $h k l$ (индексы Мюллера). Такие же индексы приписываются и электронным пучкам, отраженным от данной системы плоскостей. При пересечении дифрагированных лучей с поверхностью светящегося экрана или фотопластинки получаются следы, которые и составляют дифракционную картину.

В зависимости от характера объекта и способа получения она может состоять из отдельных рефлексов, пятен или линий.

Если электронный пучок падает на монокристалл, то дифракционная картина будет представлять систему отдельных рефлексов, где каждый рефлекс соответствует электронам, отраженным от плоскостей, имеющих определенное значение индексов $h k l$ (фиг. 61). Положение рефлексов в каждом отдельном случае будут определяться свойствами атомной решетки исследуемого кристаллического вещества.

Дифракция от монокристаллов называется точечной (поскольку она состоит из отдель-



Фиг. 61. Схема дифракции от монокристаллического вещества (Reimer, 1959)

ных пятнышек — рефлексов). Примером может служить дифракционная картина, полученная от кристалла каолинита (фиг. 62).



Фиг. 62. Дифракционная картина от кристалла каолинита

Когда объект представляет собой не монокристалл, а поликристаллическое вещество, т. е. совокупность многих микроскопических кристалликов, произвольно ориентированных в пространстве, то первичный луч, падающий на объект, встретит на своем пути достаточно большое число кристаллических плоскостей, для которых будет выполняться соотношение Вульфа-Брегга.

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda.$$

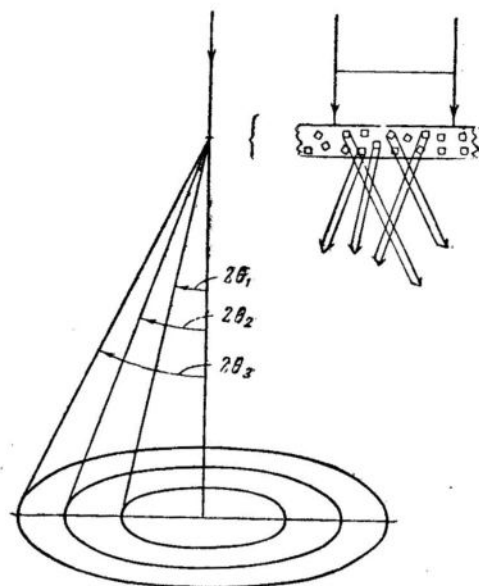
В этом случае дифрагированные лучи, отраженные этими плоскостями, образуют серию конусов, ось которых будет совпадать с направлением падающего первичного луча. При пересечении этих конусов с экраном или фотопластинкой, расположенных перпендикулярно к первичному лучу, получатся концентрические кольца (фиг. 63). Диаметры D этих колец, соответствующих отражениям от плоскостей с различными значениями индексов $h k l$, связаны с углом дифракции следующим соотношением:

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{D}{2L},$$

где L — расстояние от объекта до экрана или фотопластинки.

Так как углы дифракции обычно не превышают 4° , то замена $\sin \theta$ или $\operatorname{tg} \theta$ на угол θ дает лишь незначительную ошибку, поэтому можно написать, что $\theta = \frac{D}{L}$ и тогда равенство Вульфа-Брегга приведет к выражению:

$$d_{hkl}D = 2n\lambda L.$$



Фиг. 63. Схема образования дифракционной картины от поликристаллического вещества (Zwoygen и др., 1945)

Для получения дифракции с помощью электронов применяется специальный прибор — электронограф, схема и принцип действия которого показаны на фиг. 64. Узкий электронный пучок высокого напряжения, идущий от пушки, проходит через линзу, падает на объект, где и претерпевает дифракцию¹. В электронном микроскопе тоже можно обеспечить условия, при которых наблюдается дифракция электронов. Получение дифракции непосредственно в самом электронном микроскопе имеет большое значение, так как позволяет проводить исследование фазового состава тех образцов, для которых полу-

¹ Подробное изложение основ дифракции электронов см. в кн. З. Г. Пинскера «Дифракция электронов», 1949, и Б. К. Вайнштейна и «Структурная электронография», 1956.

чено изображение. В большинстве современных электронных микроскопов обеспечивается простой переход от схемы микроскопа к схеме, при которой возникают дифракционные явления.

На фиг. 65 и 66 показаны схемы хода лучей в электронном микроскопе для наблюдения электронномикроскопического изображения и дифракции.

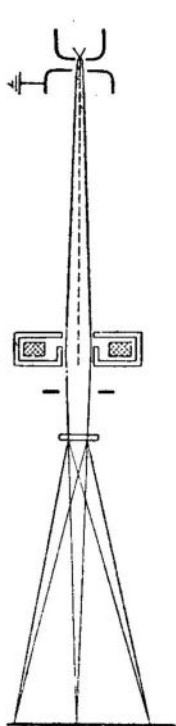
С помощью дифракции можно исследовать состав препарата, различать волокнистые и трубчатые структуры, определять кристаллографические направления в отдельных кристаллах.

Особенно важное значение при исследовании структуры электронномикроскопических объектов имеет микродифракция, которая представляет собой дифракцию от микроскопического участка или отдельного элемента изучаемого объекта, выделяемого с помощью специальной селекторной диафрагмы (Кушнир, 1958; Reimer, 1959).

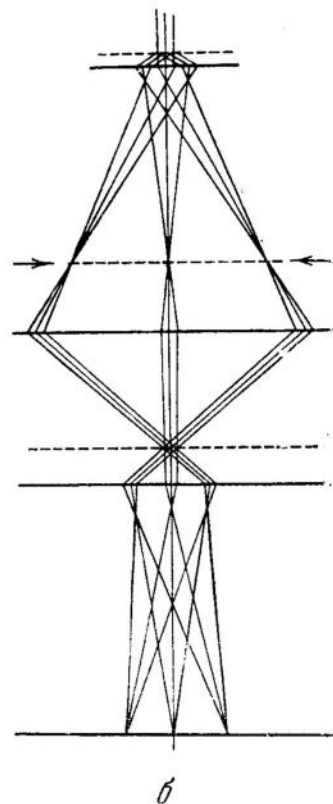
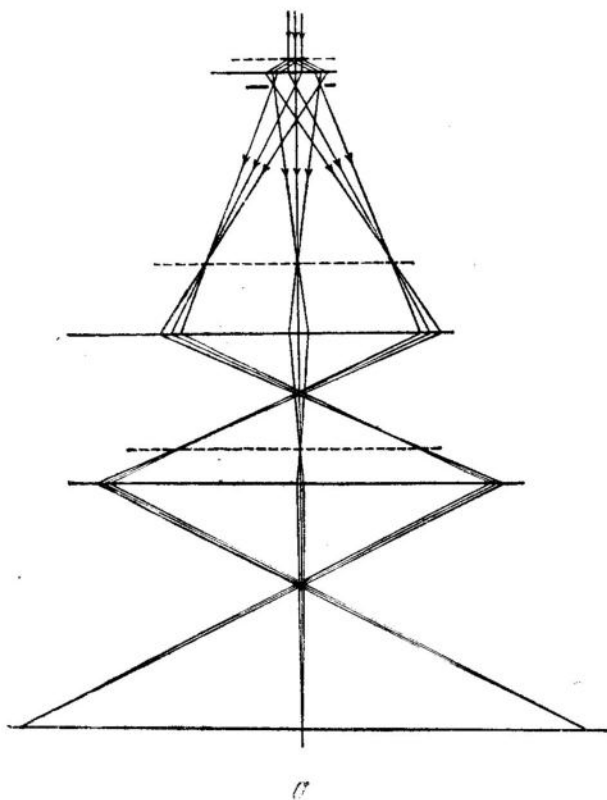
Сущность микродифракции заключается в следующем. Первичное дифракционное изоб-

ражение, полученное от объекта объективной линзой в ее фокальной плоскости, увеличивается затем промежуточной линзой. При этом промежуточная линза фокусируется на фокальную плоскость объектива. Изображение, даваемое промежуточной линзой (которая является слабой линзой), увеличивается затем проекционной и наблюдается на экране или фотографируется. Для того, чтобы иметь возможность получить дифракцию от желаемого участка объекта, применяется специальная селекторная диафрагма, которая помещается в плоскости изображения объектива. Размер отверстия диафрагмы равен нескольким μ , что позволяет выделять дифракционную картину, соответствующую участкам объекта в несколько микрон. На фиг. 67 дана схема хода лучей в электронном микроскопе при установке на микродифракцию.

Для получения наиболее резкой дифракционной картины необходимо, чтобы первое промежуточное изображение точно лежало в плоскости селекторной диафрагмы. Это

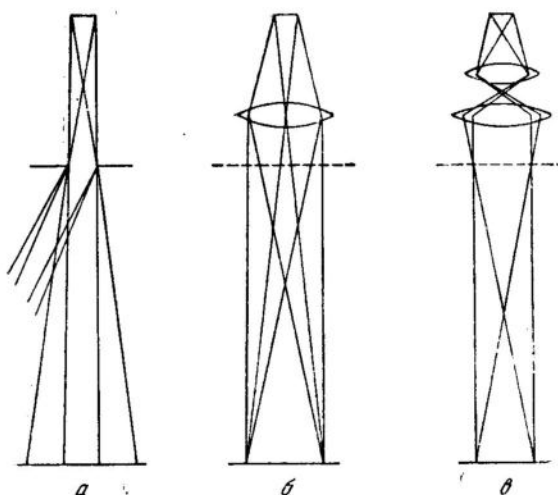


Фиг. 64. Принципиальная схема электронографа (Электронная микроскопия, 1954)



Фиг. 65. Схемы микроскопа для наблюдения изображения (а) и дифракции (б) (Zwoykin и др., 1945)

контролируется тем, что одновременно устанавливаются на резкость промежуточное изображение выбранного участка (объективом)



Фиг. 66. Ход лучей в микроскопе при дифракции
[а — без конденсора; б — с однолинзовым конденсором;
в — двухлинзовым конденсором (Reimer, 1959)]

и край селективной диафрагмы (промежуточной линзой). После того как проведена такая установка на резкость, можно переходить к наблюдению дифракционного изображения.

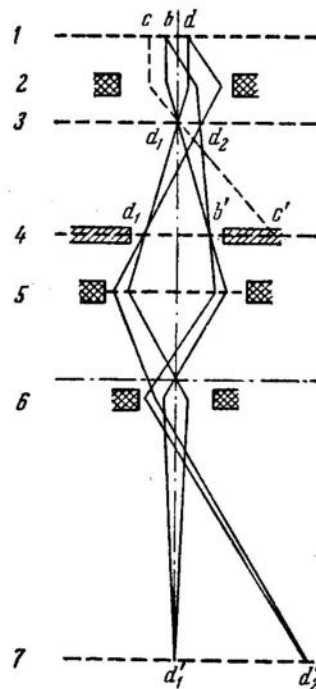
В настоящее время удается получить вполне надежно дифракцию от участков объекта порядка 1 м.

Микродифракция дает возможность дополнить часто неоднозначные данные о внешнем виде минерала количественными структурными данными, а также данными о симметрии изучаемой кристаллической частицы. Это позволяет проводить детальный анализ вещественного состава сложных пород и минералов и выявлять тонкие включения и рассеянные примеси, проверять структурную однородность и неоднородность кристаллических сростков, выявлять аморфные частицы.

Микродифракция имеет самую тесную связь с темнопольными изображениями. Если на дифракционной картине выделить отдельные рефлексы и перейти к темнопольному изображению, то светиться будут только те участки, которые отражают лучи в направлении выделенного дифракционного рефлекса. Это позволяет проследить ориентацию отдельных участков исследуемого индивида.

На табл. II, 2 и 3 приведены картины точечной микродифракции для кристалла каолинита и показаны участки, с которых они получены.

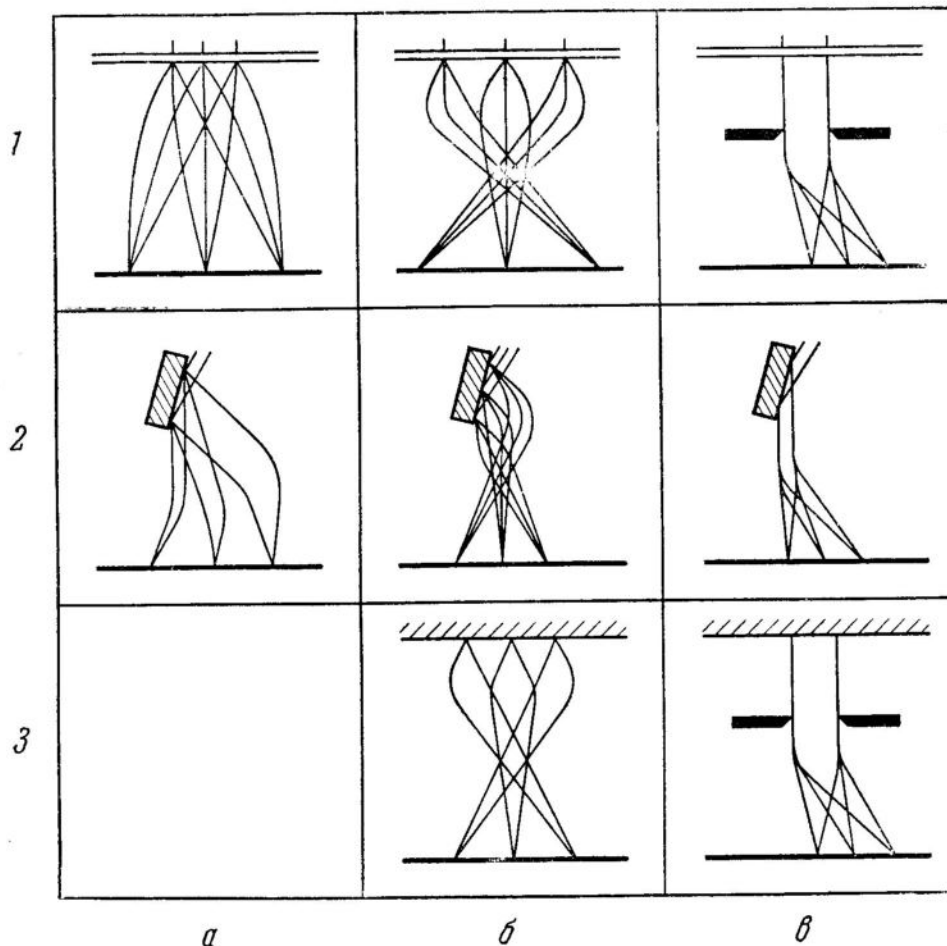
Подводя итоги по рассмотренным выше типам электронных микроскопов и методам изучения вещества с помощью электронных лучей, можно сказать, что возможности электронной оптики весьма разнообразны и имеют много общего с возможностями световой оптики. Это еще раз подчеркивает и подтверждает волновую природу электронных лучей.



Фиг. 67. Ход лучей при микродифракции

1 — плоскость объекта; 2 — объективная линза; 3 — фокальная плоскость объектива; 4 — селективная диафрагма; 5 — промежуточная линза; 6 — проекционная линза; 7 — экран (Кушнир, 1958)

Вещество можно исследовать в проходящих и отраженных электронных лучах методами: микроскопии, дифракции и спектроскопии (в этом случае изучается рассеяние электронов объектом с помощью специальных приборов-анализаторов скоростей, которые в настоящей книге не рассматривались). При использовании электронных пучков, испускаемых самим веществом, последнее можно исследовать только методами электронной



Фиг. 68. Схема возможных способов изучения вещества с помощью электронов (Borries, 1956)

микроскопии и спектроскопии, так как получить дифракцию в этом случае невозможно.

Очень кратко, но наглядно все возможные методы изучения вещества с применением электронной оптики в схеме показаны на фиг. 68.

В горизонтальных рядах 1, 2, 3 представлены все виды наблюдений, которые можно получить с пучком определенного типа, например, проходящим или отраженным; в вертикальных рядах а, б, в даны методы исследования: дифракция, микроскопия, спектроскопия.

Тогда в каждой клетке располагается совершенно определенный способ исследования, а именно:

1а) дифракция, полученная в проходящем электронном пучке;

1б) изображение, полученное в проходящем пучке;

1в) анализ скоростей электронов, прошедших через объект;

2а) дифракция в отраженном пучке;

2б) изображение, полученное отражением электронов от объекта;

2в) анализ скоростей электронов, отраженных от объекта;

3а) дифракцию в пучке, испускаемом раскаленным объектом, наблюдать нельзя;

3б) изображение, созданное электронами, испускаемыми самим объектом;

3в) анализ скоростей электронов, испускаемых поверхностью раскаленного объекта.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНИКА ПРЕПАРИРОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

(Общий обзор по литературным данным)

Методы исследования в электронной микроскопии подразделяются на прямые и косвенные. При большом многообразии различных способов и приемов препарирования в каждом из методов, основное различие методов заключается в том, что в первом случае исследуется сам объект, а во втором — отпечатки с его поверхности, называемые репликами¹.

Выбор того или иного метода, той или иной техники препарирования определяется как характером самого объекта, так и задачами, которые должны быть решены при этом исследовании.²

Прямые методы исследования обычно применяются для определения формы, размеров, относительной толщины частиц, для определения однородности исследуемого материала и для ряда специальных вопросов, к числу которых относится изучение явлений интерференции, муаровой полосчатости, прямое наблюдение плоских сеток и другие. С помощью прямых методов изучаются также структуры тонких пленок и ультратонкие срезы.

Косвенные методы применяются для изучения рельефа и структуры поверхности массивных тел.

ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Прямые методы включают изучение объектов в проходящем и отраженном пучке электронов². Просмотру на просвет могут подвергаться препараты, приготовляемые из жидких или газовых сред, содержащих частицы менее 1 м, ультратонкие срезы, полу-

ченные с помощью микротомов, и различного рода пленки, толщина которых не превышает $2-3 \cdot 10^{-5}$ мм (Сушкин, 1949).

На отражение исследуются отполированные поверхности массивных тел.

УЛЬТРАТОНКИЕ СРЕЗЫ

Ультратонкие срезы наиболее широкое применение находят при изучении биологи-

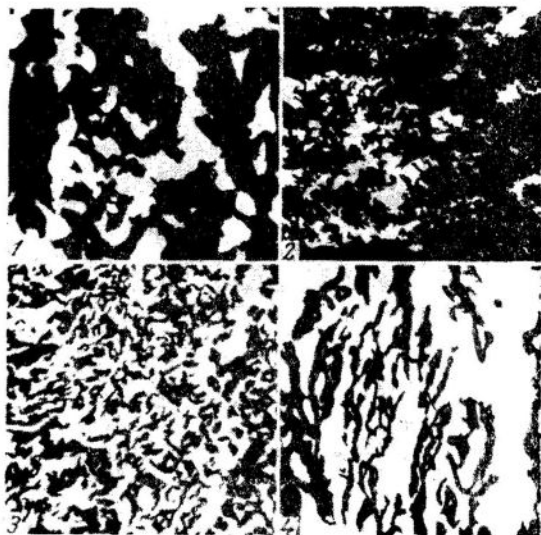
ческих объектов. Для твердых тел, в том числе и для минералов, их использование все еще лимитируется рядом технических трудностей. Электронномикроскопические снимки ультратонких срезов каолинита и глауконита (фиг. 69, Pfefferkorn, Theman, Urban, 1956) значительно менее выразительны, чем снимки реплик и суспензий этих минералов. Поэтому до разработки хорошей техники приготовления ультратонких срезов с минералов изучать их этим способом нецелесообразно.

¹ В отечественной литературе термин «реплика» обычно заменяется термином «отпечаток». Однако мы полностью согласны с В. М. Лукьяновичем (1958), что словом «отпечаток» удобнее обозначать промежуточную копию с изучаемой поверхности, получаемую при двухступенчатой технике препарирования, а термин «реплика» — сохранить за конечным отпечатком.

² К прямым методам относят также изучение поверхности в эмиссионном и растровом микроскопах (Электронная микроскопия, 1954, стр. 517).

ПРЕПАРИРОВАНИЕ ДЫМОВ И ПЫЛИ

Препарирование путем осаждения частиц из газовой фазы применяется преимущественно при изучении дымов и пыли. Твердые частицы дымов наносятся непосредственно на диафрагму или сетку без поддерживающей пленки, употребление которой в той или



Фиг. 69. Ультратонкие срезы глауконита (1, 2) и каолинита (3, 4) (Pfefferkorn и др., 1956)

иной мере приводит к снижению четкости снимка.

Имеется ряд способов получения дымовых налетов:

1) исходное вещество может помещаться внутрь выдолбленного графитового электрода вольтовой дуги;

2) из исследуемого вещества могут быть изготовлены электроды;

3) вещество может сжигаться либо непосредственно в воздухе, либо в окислительном пламени, либо, наконец, в вольтовой дуге.

Во всех случаях препараты получают путем копчения держателей в струе дыма. Именно такими способами готовились препараты из серебра, золота, палладия, алюминия, магния, хрома и ряда других металлов или их соединений (Шехтер, Рогинский, Сахарова, 1946).

В минералогической практике такая техника препарирования может использоваться только при изучении синтетических образований, получаемых путем возгонов, а так-

же при исследовании продуктов разложения минералов при высоких температурах. Однако поскольку всякий налет представляет собой сложное вторичное образование, для расшифровки получающихся электрономикроскопических картин требуется применение комплексного изучения и, в первую очередь, сочетание с электронографией.

До сего времени изучение дымовых налетов минералогических объектов не проводилось в связи с чем рассмотрение этой методики в настоящей книге привести невозможно.

Приготовление препаратов из пыли является значительно более трудным, чем препарирование дымов.

Несколько вариантов сухого препарирования предложены Л. В. Радушкевичем и В. М. Лукьяновичем (1950) для изучения пористых сорбентов. Во избежание агрегации частиц сорбентов, имеющей место при высушивании капли суспензии, эти авторы готовили препараты сухим путем следующими способами:

1. Предварительно измельченный материал распылялся током воздуха в большом стеклянном сосуде. После осаждения наиболее крупных частиц в сосуд вводились диафрагмы с пленками, на которых спустя некоторое время и оседали диспергированные частицы. Недостатком этой методики является то, что даже весьма мелкие частицы полученного аэрозоля оказывались все же агрегированными.

2. На стеклянную пластинку помещался небольшой кусок сорбента и вокруг него располагали диафрагмы с пленками. Стальным остро отточенным ножом кусок раскалывали на части, причем образовавшееся облачко аэрозоля постепенно оседало и частицы в той или иной мере попадали на диафрагмы. Этим способом получались препараты не только на поддерживающих пленках, но также на специально приготовленных сетках из асбеста.

Помимо сухого препарирования Л. В. Радушкевич и В. М. Лукьянович применяли также описанную М. Шустер и Э. Фуллом (Mary Schuster, E. Fullam, 1946) методику затирания объекта в пленку. Суть методики сводится к тому, что соответственно измельченный материал смачивается пленкообразующим раствором, а затем переносится на стеклянную пластинку, на которой растирается

стальным шпателем. М. В. Радужкевич и В. М. Лукьянович применяли специальный изготовленный отполированный шпатель с закругленными краями, что предохраняло стекло от царапанья при растирании. Поскольку растворитель в процессе растирания испаряется, а масса делается вязкой, в нее неоднократно добавляется по несколько капель растворителя и соответственно повторяется процедура растирания. Затем растертая масса разбавляется в пробирке чистым растворителем до образования однородной суспензии. Капля такой суспензии наносит-

ся на поверхность воды подобно тому, как это делается при получении поддерживающей пленки. Полученная таким путем тонкая пленка с заключенными в ней частичками твердого материала может переноситься на объектодержатели и просматриваться в электронном микроскопе.

По данным Шустер и Фуллама, таким путем могут быть получены препараты различного качества.

В изучении минеральных объектов способ препарирования путем затирания в пленку практического применения не нашел.

СУСПЕНЗИРОВАНИЕ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Наиболее употребительным и широко распространенным способом приготовления препаратов для электронномикроскопического исследования на просвет является суспензирование в жидких средах, которое мы и рассмотрим более подробно.

Поддерживающие пленки

При методе суспензий исследуемые объекты наносятся на поддерживающие пленки, называемые иначе «пленки-подложки». Эти пленки в электронной микроскопии выполняют то же назначение, что и предметные стекла в световой микроскопии. Подобно тому, как к предметным стеклам предъявляется требование, чтобы они сколько-нибудь заметно не поглощали световые лучи, поддерживающие пленки не должны поглощать электроны. Для этого прежде всего пленки должны быть достаточно тонкими, так как чем тоньше пленки, тем «прозрачнее» они для электронов.

Однако прозрачность пленки определяется не только ее толщиной, но и скоростью электронов: чем больше ускоряющее напряжение и чем, следовательно, выше скорость электронов, тем более прозрачными будут казаться используемые пленки.

Помимо этого пленка должна удовлетворять следующим условиям:

- 1) не разрушаться при нанесении объекта и от облучения электронами;
- 2) обладать везде одинаковой толщиной и не иметь при данных увеличениях сколько-нибудь заметной собственной структуры;
- 3) нанесенный объект должен хорошо держаться на пленке;
- 4) выдерживать резкие изменения давле-

ния и быть электростатически стабильной — не заряжаться.

Эффективная толщина пленок зависит от материала, из которого они изготавливаются, и колеблется от нескольких десятков до нескольких сотен ангстрем.

По составу пленки могут быть органическими (коллоиды, формвар, бутвар, полистирол и др.) и неорганическими (уголь, кварц, окись алюминия, металлы). Первые наиболее просты по способу приготовления и поэтому находят особенно широкое применение в практике электронной микроскопии.

Эффективная толщина органических пленок-подложек может колебаться в пределах первых сотен ангстрем: от $5 \cdot 10^{-6}$ до $2-3 \cdot 10^{-5}$ А. М. Шустер и Э. Фуллам (1946) считают, что идеально тонкой пленкой является такая, которая разрушается при максимальной интенсивности электронного пучка, но полностью сохраняется при интенсивностях, достаточных для получения четкого изображения. По их рекомендации прочность такой пленки может быть увеличена за счет постепенного увеличения интенсивности пучка от слабой до требуемой по условиям съемки.

При всех преимуществах органических пленок их основным дефектом является недостаточная прочность в условиях резкого изменения температур, давлений и при высоких интенсивностях электронного луча. Поэтому в ряде случаев, когда требуется исследовать вещества при больших увеличениях и большой плотности электронного луча, приходится прибегать к употреблению пленок из кварца, монооксида кремния, окиси алюминия, металла или угля.

Органические пленки-подложки. Как уже говорилось выше, наиболее широкое употребление в практике электронной микроскопии нашли органические пленки, а среди них, в частности, коллоидные.

Впервые коллоидные пленки были использованы Кирхнером (Kirchner, 1930) в качестве подложек при изучении образцов методом электронной дифракции. Для приготовления таких пленок используется раствор коллодия в амилацетате. Концентрация растворов, употребляемых для подложек в электронной микроскопии, может колебаться в очень небольших пределах. Так, пленки могут готовиться из 1-, 1,5-, 2- или 3%-ного раствора коллодия в амилацетате. Процесс приготовления коллоидной пленки чрезвычайно прост: на чистую поверхность дистиллированной воды, налитой в кристаллизатор или чашку Петри, свободным падением со стеклянной палочки наносится капля раствора нужной концентрации. Капля вследствие поверхностного натяжения растекается по поверхности воды, на которой после испарения амилацетата остается тонкая почти невидимая коллоидная пленка. По величине поверхностного натяжения идеальной жидкостью для нанесения пленки является ртуть, но практические трудности работы исключают ее использование (Schuster, Fullam, 1946).

Толщина полученной пленки (Δx) может быть вычислена по формуле (Ardenne, 1940)

$$\Delta x = \frac{40}{\pi} \cdot \frac{n_1 S_2}{n_1 S_2 + n_2 S_1} \cdot \frac{m}{D^2},$$

где n_1 — количество коллодия в растворе, г;
 n_2 — количество амилацетата в растворе, г;
 S_1 — удельный вес коллодия;
 D — диаметр круга пленки, мм;
 S_2 — удельный вес амилацетата;
 m — объем падающей на поверхность воды капли, см³. При значениях $n_1 = 1,5$; $n_2 = 100$; $S_1 = 1,634$; $S_2 = 0,88$ формула, после подстановки указанных величин, будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta x = 10 \cdot \frac{m}{D^2} \text{ мм.}$$

Для круга пленки с диаметром 150 мм соотношение толщины пленки и объема капли, падающей на поверхность, по данным Арденна, таково (табл. 3).

Таблица 3

Соотношение объема капли (m) и толщины пленки (Δx)	
m , см ³	Δx , мм
0,01	$5 \cdot 10^{-6}$
0,02	$1 \cdot 10^{-5}$
0,04	$2 \cdot 10^{-5}$
0,06	$3 \cdot 10^{-5}$
0,08	$4 \cdot 10^{-5}$
0,10	$5 \cdot 10^{-5}$

В практической работе обычно к столь точному вычислению толщины поддерживающей пленки не прибегают, а опытным путем устанавливают необходимую для получения требуемого качества пленки концентрацию раствора, размер капли и высоту падения капли на поверхность воды. Для специальных целей можно воспользоваться формулой Арденна и его установкой для приготовления пленок

Помимо коллодия для приготовления поддерживающей пленки может применяться синтетическая смола поливинил-формал — более известная под фабричным названием «формвар».

Для нанесения формваровой пленки используется не поверхность воды, как в случае коллодия, а тщательно отполированные стеклянные пластинки или хорошего качества предметные стекла. Стекло должно быть абсолютно чистым. По рекомендации Зворыкина, Мортон и др. (Zworykin и др., 1945), такая очистка производится с помощью порошка окиси магния или хромпика. Однако есть опасность, что промывка в хромпике может вызывать травление поверхности стекла, в связи с чем более целесообразным считается употребление мыльной воды (Электронная микроскопия, 1954).

По способу В. Шефера (Schaefer, 1941) для получения пленки предварительно очищенное и высушенное предметное стекло погружается на несколько секунд в раствор формвара в этилендихлориде. Длинное ребро стекла при погружении в раствор и при извлечении из него должно быть расположено вертикально. Затем очень быстрым, но плавным движением стекло должно быть повернуто так, чтобы его длинное ребро заняло горизонтальное положение, а плоскость стекла осталась вертикальной. После испарения растворителя пленка надсекается на

квадратики нужной величины, стекло под острым углом помещается в дистиллированную воду, где пленка отслаивается и отделяется от стекла.

Концентрация растворов, употребляющихся для приготовления пленки, может быть различной. Так употребляется 0,5%-ный раствор формвара в этилендихлориде (Schaefer, 1941) или в безводном хлороформе (Gard, 1956), а также 0,1%-ный раствор в диоксане или этилендихлориде (Zwoykin, Morton и др., 1945).

Однако формваровые пленки, готовящиеся на предметных стеклах, нередко имеют неравную толщину. Более того, даже пленки, получаемые из одного и того же раствора, могут иметь различную среднюю толщину. Это является следствием как различного количества раствора, наносимого на поверхность, так и колебания условий стекания и высушивания. Так, например, чем меньше скорость извлечения стекла из раствора, тем тоньше получаются пленки, так как при этом увеличивается количество пленкообразующего раствора, стекающего с поверхности стекла. При этом уменьшаются и местные колебания толщины пленки.

Для получения формваровых пленок одинаковой толщины был предложен аппарат довольно простой конструкции (фиг. 70, Revell, Agar, 1955). Он представляет собой цилиндрической формы делительную воронку (А). Нижняя трубка и стеклянный край обычной делительной воронки заменены капиллярными (Е), что позволяет устанавливать очень маленькую скорость вытекания раствора. Сверху воронка закрывается

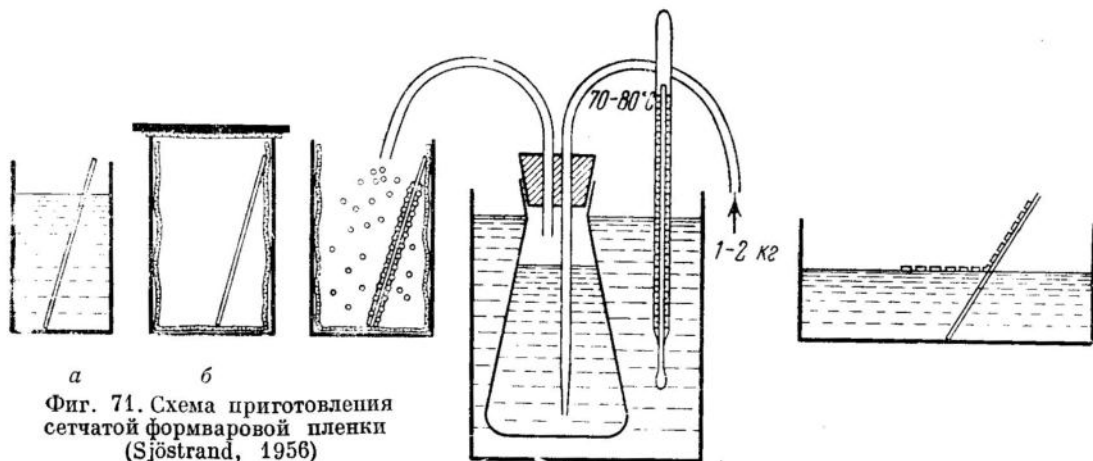
хорошо подогнанной металлической пластинкой (В), к которой присоединен простой пружинный зажим (С) для держания образца (D) или стекла в вертикальном положении. Была изготовлена серия таких съемных покрывающих пластинок с зажимами для образцов разного размера. Для исключения температурного эффекта аппарат помещается в кожух с постоянной температурой. Исходный уровень пленочного раствора в воронке над верхней частью стекла или образца устанавливается так, чтобы устойчивые условия истечения были достигнуты до того, как мениск коснется образца. Пленка сушится *in situ*, после чего образец (или стекло) удаляется и аппарат двукратно промывается растворителем для удаления следов пластика и во избежание закупорки капилляров. Будучи однажды прокалиброван, аппарат позволяет получать нужные пленки без измерения их толщины.

Фиг. 70. Схема прибора для получения пленок равной толщины (Revell, Agar, 1955)

А — стеклянная воронка; В — покрывающая пластинка; С — держатель образца; D — образец; Е — капиллярная трубка

Время истечения, равно как и толщина пленки, зависят от концентрации раствора (табл.4).

Пленки толщиной до 400 Å на водной поверхности бесцветны, а затем приобретают желтый или голубоватый цвет. Авторы отмечают, что пленки в 150 Å так тонки и непроч-



Фиг. 71. Схема приготовления сетчатой формваровой пленки (Sjöstrand, 1956)

Объяснение значения букв см. в тексте

Таблица 4

Зависимость времени истечения
от концентрации раствора формвара

Концентрация формвара в хлороформе, %	Время истечения из воронки, сек.
0	22,5
0,5	24
1	30
1,5	40
2	57
3	107
4	200
5	355

ны, что использовать их для подложек нельзя. Метод может применяться не только для формвара, но и для других пластиков.

В некоторых специальных случаях из формвара готовят не сплошные пленки-подложки, а сетчатые (Sjöstrand, 1956), что позволяет добиться значительного увеличения контраста изображения.

Процесс приготовления сетки из формвара заключается в следующем: предметное стекло слегка наклонно помещается в сосуд с 2%-ным раствором формвара в этилендихлориде (фиг. 71, а, Sjöstrand, 1956). После этого стекло переносится в специальный сосуд с воздухом, насыщенным парами этилендихлорида (б), и держится там в течение 20 мин.; затем в тот же сосуд вдувается влажный воздух, пузырьки которого проникают в размягченную формваровую пленку (в). Приготовленная таким путем формваровая сетчатая пленка снимается, как обычно, при погружении стекла в воду (г). Так как на поверхности воздушных пузырьков формваровая пленка очень тоненькая, то при снятии ее со стекла в этих местах образуются пустоты. При этом, если пленка снимается с гладкой поверхности обычного стекла, то таких пустот образуется мало. Если же вся операция производится со стеклом, предварительно протравленным плавиковой кислотой, то при снятии с такой шершавой поверхности пузырьки прорываются и образуется сеточка с круглыми отверстиями (Sjöstrand, 1956). Диаметр таких отверстий $\sim 0,5-1 \mu$. Сетка может быть укреплена напылением на нее в вакууме металла или угля.

Металлические пленки-подложки. В связи с более высокой по сравнению с органическими пленками способ-

ностью рассеивать электроны, металлические пленки должны быть очень тонкими. Готовятся такие пленки испарением металлов в вакууме. Металл может наноситься либо на специальную подложку из нитроцеллюлозы, которая затем удаляется растворением в амилацетате, либо на поверхность жидкости. Подобная жидкость должна иметь высокую температуру кипения и низкое давление пара при комнатной температуре. Таким условиям удовлетворяет, например, глицероль с точкой кипения при 290°C и давлением пара меньше 10^{-4} мм рт. ст. (Hast, 1948). Пленка готовится следующим образом: кусочек стекла примерно 3×3 см покрывается тонким слоем глицероля (от 0,5 мм и меньше) и помещается в вакуумную камеру. Глицероль должен содержать минимальное количество адсорбированной воды, так как в противном случае он может в вакууме «закипеть»¹. После того как адсорбированная вода испарится, распыляют малое количество металла, осаждающегося в виде тонкой пленки на глицероле. После этого стекло с двойной пленкой помещается в специальный контейнер, куда вводится дистиллированная вода, глицероль растворяется и пленка всплывает на поверхность. Осторожно отмытая от глицероля пленка переносится на плоскую сетку, сушится и затем используется как обычно. Таким путем Хаст получил пленки из бериллия и алюминия толщиной всего в 10—20 Å. Эти пленки являются почти незаметными в электронном микроскопе и позволяют значительно увеличить эффект фотографического контраста по сравнению с контрастом, полученным на обыкновенных поддерживающих пленках. При изучении очень мелких частиц это обстоятельство приобретает огромную важность. Хаст пробовал также наносить металл испарением на поверхность вакуумного масла, но в этом случае получить металлическую пленку ему не удалось.

Кварцевые и моноксидные пленки. Аналогично металлическим пленкам испарением в вакууме можно получить пленки из кварца и монооксида кремния. И в том и в другом случае напыление можно производить либо непосредственно на поверхность полированного стекла, либо на стекло, предварительно покрытое бесструктурной пленкой из коллодия, полистирола,

¹ Для этого он должен быть осушен с помощью пятапкиси фосфора (Wysckoff, 1949).

метилметакрилата и др. Затем подложка растворяется, а кварцевая или моноксидная пленка тщательно отмывается и используется как обычно. В качестве примера успешного применения кварцевых пленок можно указать хотя бы на электронномикроскопическое изучение порошков вольфрама (Крохина, Мичурина и др., 1952).

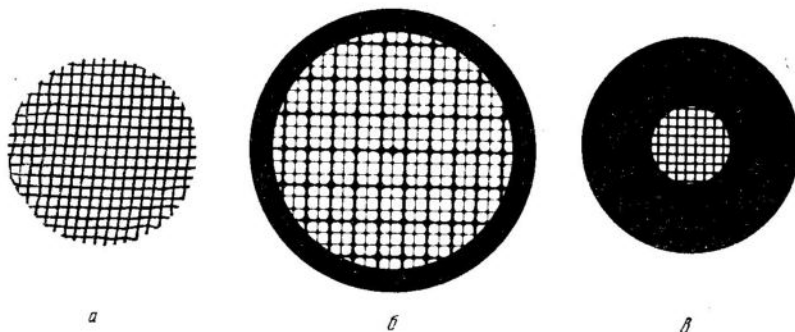
Угольные пленки-подложки. С точки зрения качеств самой пленки наилучшими являются угольные пленки-подложки, простой способ приготовления которых был предложен Д. Бредли (Bradley, 1954). Угольные пленки, полученные путем испарения угля в вакууме, аморфны, прочны, прозрачны для электронов, обеспечивают хорошую контрастность и могут быть

Поддерживающие сетки

Пленка-подложка, полученная тем или иным способом, перед нанесением на нее препарата помещается на поддерживающую сетку.

Такие сетки в зависимости от способа приготовления могут быть разного типа: сплетенные из тонких металлических нитей, полученные фотолитографическим методом или осажденные электролитическим путем (фиг. 72).

Чаще всего вследствие их наибольшей доступности применяются плетеные металлические сетки. Они достаточно жестки и дают однородные по размерам ячейки. В качестве материала для плетения сеток используют



Фиг. 72. Типы поддерживающих сеток

а — плетеная; б — приготовленная фотометрически; в — приготовленная электролитически

сделаны очень тонкими. При всех достоинствах этих пленок они пока еще не нашли широкого применения в качестве подложек для суспензий, а используются преимущественно в методе реплик, где дают блестящие результаты. Объяснить это можно, вероятно, тем, что получение пленок-подложек в вакууме само по себе является более сложным, чем весьма примитивная операция приготовления органических пленок, а поскольку метод суспензий употребляется главным образом для массового просмотра тех или иных объектов, он требует, соответственно, простых и легко осуществимых в обычных лабораторных условиях методов препарирования. При специальных исследованиях угольные пленки, несомненно, обладают рядом неоспоримых преимуществ по сравнению с органическими, что и будет показано на примерах в главе 5.

тонкие нити из никеля, меди, фосфористой бронзы. Для электронномикроскопических исследований употребляются сетки в 150—200 и более *mesh*, т. е. с отверстиями ячеек, размер которых не превышает 100 μ .

Поддерживающие сеточки нужного размера, обычно 2 мм в диаметре, выбиваются из готового плетеного полотна специальным пробойником. Поверхность плетеной сеточки не является ровной: в тех местах, где нити, переплетаясь, накладываются одна на другую, образуются выпуклости. Неровность поверхности сетки хорошо видна на ее поперечном разрезе (фиг. 73). Чтобы сгладить поверхность плетеной сетки, рекомендуется перед выбиванием из нее поддерживающих сеточек предварительно прокатать ее под некоторым давлением металлическим валиком на ровной металлической или стеклянной поверхности.

Сетки, приготовленные фотолитографическим методом, — ровные, гладкие, не требуют специальной обработки (Challice, Sutton, 1952). Для приготовления таких сеточек берется медная фольга толщиной около 0,01 мм и наклеивается на стекло цапновым лаком. Затем поверхность фольги покрывается тонким слоем раствора фотографической желатины, содержащей двуххромовокислый аммоний. На одну весовую часть желатины берется: воды 1 часть, 5%-ного



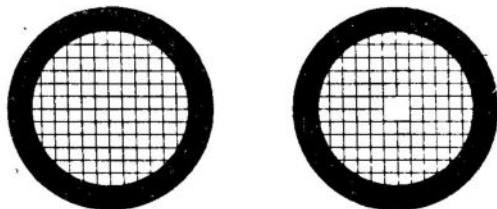
Фиг. 73. Рельеф плетеной сетки

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1 часть, 35%-ный раствор аммиака $(\text{NH}_4)\text{OH}$ $1/100$ части. Растворы готовятся на дистиллированной воде.

Чтобы разравнять слой желатины на поверхности фольги, ее вместе со стеклянной пластинкой укрепляют на центрифуге и приводят во вращение. При этом излишек желатины сбрасывается к краям, удаляется лишняя вода и желатина подсыхает. Операцию нанесения желатины и центрифугирования рекомендуется проводить в затемненном месте, чтобы не подвергать желатиновый слой действию прямого света и не вызывать преждевременной реакции. На высушенную поверхность желатины накладывается негатив с изображением сеточек и она подвергается в течение 3—5 мин. действию ультрафиолетового света от ртутной лампы.

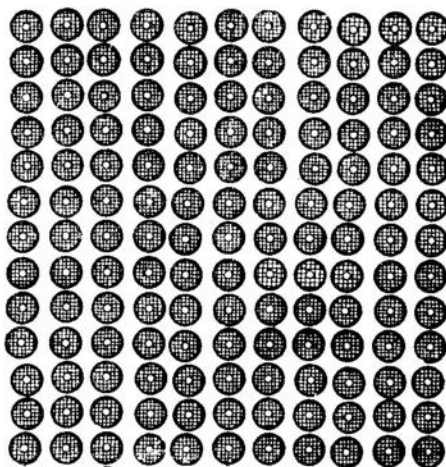
Затем медная пластинка промывается дистиллированной холодной водой и прогревается над плиткой до появления красновато-коричневого цвета. Чтобы окраска пластинки проступила отчетливее, в дистиллированную воду добавляют несколько капель метилвиолета или смачивают поверхность пластинки 14%-ным его раствором. По достижении красновато-коричневого оттенка нагревание прекращается и фольга опускается на несколько минут в 20%-ный раствор FeCl_3 , в который добавлено небольшое количество HCl . Когда процесс проявления закончится, сеточки сами отделяются от фольги. Чтобы процесс проявления шел быстрее, рекомендуется слегка проводить по поверхности фольги мягкой кисточкой или ватным тампоном, укрепленным на палочке. Отделившиеся сетки тщательно промываются в дистиллированной воде и высушиваются на фильтровальной бумаге.

Негатив с изображением сеточек можно изготовить следующим способом: на большом листе ватмана вычерчивается тушью крупный чертеж сеточки (с радиусом ~ 15 см),



Фиг. 74. Два типа сеток (Challice, Sutton, 1952)

который фотографическим путем уменьшается до размеров 3 см (фиг. 74). Из сеточек этого размера изготавливается макет в виде квадрата, на стороне которого уложено 15—20 сеточек. С этого макета делается уменьшенный снимок (фиг. 75) с таким расчетом, чтобы отдельная сеточка имела размер,



Фиг. 75. Шаблон для получения сеток (Challice, Sutton, 1952)

при котором она легко вкладывается в патрон объектодержателя, т. е. 2—3 мм. Сетки, полученные этим путем, имеют то преимущество, что поверхность их ровная, а форму и размеры ячеек можно выбирать произвольно, как это удобно для препарирования.

Процесс получения сеток электролитическим путем значительно сложнее и требует большей затраты времени, так как связан с изготовлением специальных матриц, на которые затем осаждается металл в электролитической ванне. Матрицы можно получить

Диспергация образцов

различным путем. Один из них, как дающий достаточно высококачественные сеточки, был предложен Е. Лёнинг и Д. Грешам (Loening, Gresham, 1950). Его сущность заключается в следующем: на хорошо отполированную поверхность металла наносится тонкий ровный слой бакелитовой смолы, которая сверху покрывается еще специальным клеем, содержащим двуххромовокислую соль калия. Затем накладывается шаблон сетки в 200—300 *mesh* и слой подвергается экспозиции в течение нескольких минут, после чего проявляется в молочной кислоте до полного удаления бакелитовой смолы с проецированных частей. В результате этого процесса в слое смолы образуется углубленный рисунок сетки, на который гальваническим путем наносится слой металла толщиной примерно 20 μ . Полученная сетка отделяется от подложки, промывается и высушивается, после чего она готова к употреблению.

Более простой и доступный по используемым материалам способ был разработан Е. Гернет и Д. Григорьевым (1959). Матрица с рельефным изображением сетки в этом случае получается на стеклянной пластинке (6 × 9 см), покрытой слоем серебра толщиной 0,2—0,5 μ . Серебро наносится путем испарения в вакууме, а пластинка затем обрабатывается в затемненном помещении раствором хромированного альбумина. Для получения изображения сетки на этот слой накладывается негатив, снятый контактным способом с медной сетки, имеющей 50—55 ячеек на 1 мм^2 , и слой подвергается экспозиции от лампы накаливания в течение 15 *мин.* Чтобы удалить растворимые вещества, пластинку нужно погрузить на 2 *мин.* в дистиллированную воду, а потом проявить в фермеровском ослабителе (10%-ный $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 12%-ный $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в отношении 1 : 3). После этого промывкой в теплой воде с небольшим содержанием 1%-ной щелочи удаляется слой альбумина. Отмытая от альбумина матрица с изображением сетки тщательно прополаскивается в воде и сушится. Эта матрица погружается в электролитическую ванну, содержащую $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 100 \text{ г}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2-3\%$, воды 500 *мл*, спирта 4 *мл*, и на нее осаждается слой меди толщиной 20—30 μ . Полученная сетка отделяется от стекла, промывается и покрывается электролитически слоем никеля в 0,2—0,4 μ . Снова промывается и сушится, после чего пробойником выбиваются кружочки нужного размера.

В методе суспензий препараты готовятся из образцов, предварительно диспергированных в жидких средах. Такие жидкости должны удовлетворять ряду требований (Супкин, 1949): полностью испаряться, не оставляя следов; не растворять пленку-подложку; иметь малый коэффициент поверхностного натяжения, так как в противном случае при испарении жидкости может иметь место агрегация частиц.

Обычно в качестве дисперсионной среды используется вода, но относительно высокий коэффициент ее поверхностного натяжения и растворяющая способность в некоторых случаях вызывают затруднения и тогда приходится прибегать к другим жидкостям.

В зависимости от прочности сцепления частичек тех или иных объектов они могут быть диспергированы различным способом: простым взбалтыванием в жидкости, механическим измельчением с последующим суспензированием, дроблением с помощью ультразвука. Конечной целью диспергации является получение однородной суспензии из хорошо обособленных неагрегированных частичек исследуемого вещества.

Суспензия из тонкодисперсных порошковых агрегатов может быть приготовлена взбалтыванием в соответствующей жидкости, хорошо смачивающей диспергируемые частички. Если при таком взбалтывании не достигается полной дезагрегации, суспензию следует подвергать действию ультразвука.

Если простое взбалтывание не дает требуемого эффекта, прибегают к механическому измельчению образцов. Практика работы показывает, что при сухом измельчении сильно нарушается форма частиц и поэтому целесообразнее проводить измельчение во влажном состоянии, хотя и это не всегда спасает форму минерала. Для этого исследуемый образец предварительно замачивается в жидкости, в которой далее проводится диспергация, а затем в смоченном состоянии осторожно растирается резиновым пестиком или резинкой, надетой на конец стеклянной палочки. Обычно при таком осторожном растирании форма частиц не нарушается и может быть проведено полноценное электронномикроскопическое исследование. В тех случаях, когда измельчить исследуемый материал подобным образом не удается, можно

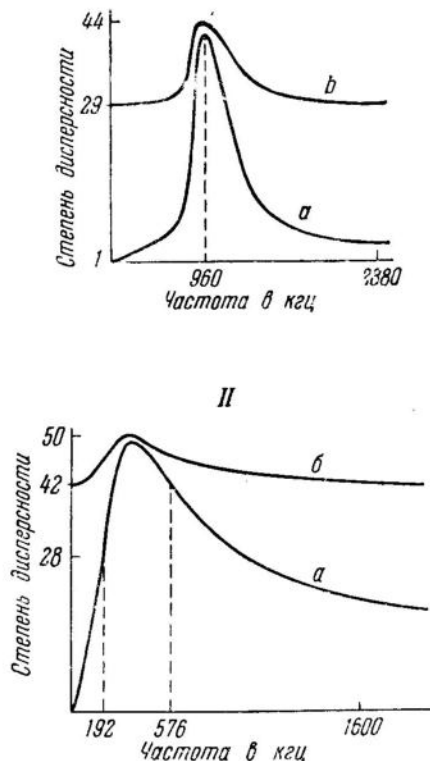
прибегнуть к растиранию в агатовой ступке (обязательно с увлажнением) или к диспергации ультразвуком. Однако растирание в ступке, как правило, приводит к появлению искусственно созданных вторичных обломочных частиц, что сильно искажает истинную картину. Поэтому в тех случаях, когда те или иные образцы без особых механических усилий не могут быть переведены в состояние требуемой степени дисперсности, их лучше либо изучать методом реплик, либо прибегать к дроблению с помощью ультразвука.

Основная трудность, возникающая при использовании ультразвуковых колебаний для дезинтеграции твердых агрегатов, состоит в том, чтобы подобрать такие условия опыта, при которых агрегат распадается на составные части по границам зерен без нарушения их формы. Очевидно, что такие условия будут зависеть от ряда причин: величины диспергируемых частиц, их твердости, вязкости или хрупкости, сил сцепления частиц в агрегате, наличия или отсутствия спайности, по которой частицы могут наиболее легко делиться, и т. д.

Систематических исследований по изучению зависимости режима диспергации от свойств минералов и минеральных агрегатов, судя по литературным данным, до сего времени не проводилось. Однако в ряде частных работ, преимущественно зарубежных, приведены соответствующие данные по отдельным минералам и их синтетическим аналогам. Так, например, изучалось действие ультразвуковых колебаний, возбуждаемых кварцевым генератором, на частично агломерированные осадки сульфата бария (Mathieu — Sicaud, Levayasseur, 1949), на суспензии каолинита и монтмориллонита (Mathieu — Sicaud, Levayasseur, 1948), на некоторые осадочные породы (Wetzel, 1950).

Изучалось влияние времени воздействия ультразвука, мощности и частоты. Суспензии контролировались нефелометром с автоматической записью и электронномикроскопически. При заданной частоте степень дисперсности возрастает с увеличением времени воздействия ультразвука неравномерно. Дробление проводилось периодами по 3 мин. с перерывами между каждым периодом (время перерыва не указано). Степень дисперсности существенно возрастает в течение первых пяти трехминутных периодов воздействия ультразвука на суспензию и почти не меняется при последующем дроблении. Уве-

личение мощности также приводит к некоторому возрастанию степени дисперсности. Особенно четко прослеживается зависимость степени дисперсности от частоты ультразвуковых колебаний. При этом установлено, что существует оптимальная частота, которая дает наилучшую диспергацию.



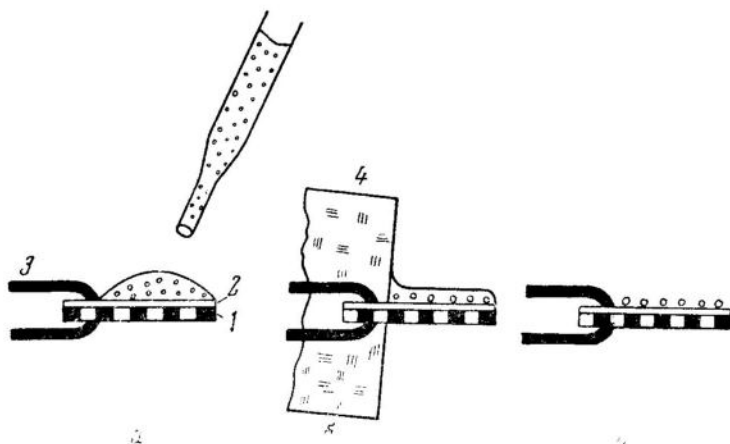
Фиг. 76. Зависимость степени диспергации каолинита (I) от частоты ультразвуковых колебаний; II — то же для монтмориллонита

a — суспензия обычная; б — суспензия стабилизированная

При увеличении размера частиц частота, соответствующая максимуму диспергации, должна быть более низкой. Эти положения, установленные при диспергации $BaSO_4$, подтвердились при изучении влияния ультразвука на обычные и стабилизированные аммиаком суспензии каолинита и монтмориллонита: максимальная степень дисперсности для каолинита получена при 960 кГц (фиг. 76, I), а для монтмориллонита при 320 кГц (фиг. 76, II). Электронномикроскопическое изучение показало явное преимущество ультразвука при получении тонких суспензий каолинита и позволило установить, что

каждой частоте отвечает свой размер частиц. Для монтмориллонита, частицы которого оказались более крупными, частота ультразвуковых колебаний более низкая, чем для каолинита, а действие — менее четкое.

Обработка ультразвуком более плотных пород, таких как мергелистые глины, мергели и др., показала, что при соответственно подобранном режиме можно высвободить содержащуюся в породе микрофауну, пригодную для дальнейших исследований (Wetzel, 1950).

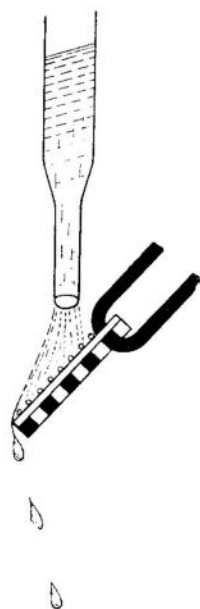


Фиг. 77. Схема нанесения суспензии на пленку (Hall, 1953)
a — нанесение препарата на сетку; *b* — удаление избытка жидкости; *c* — готовый препарат; *1* — поддерживающая сетка; *2* — капля суспензии; *3* — пипетт; *4* — фильтровальная бумага

Все это позволяет полагать, что при прочих равных условиях, подбирая в каждом конкретном случае оптимальные величины мощности, частоты и времени воздействия, с помощью ультразвука можно готовить препараты более высокого качества, чем в случае применения механического дробления.

Нанесение суспензий на пленку-подложку

Капля суспензии, приготовленной одним из указанных выше способов, с помощью пипетки наносится на сетку, покрытую подерживающей пленкой (фиг. 77, Hall, 1953).



Фиг. 78. Промывка суспензии на пленке после обработки реактивами (Hall, 1953)

Избыток удаляется прикосновением края кусочка фильтровальной бумаги к краю сетки.

Обработка осажденных частиц химическими реактивами может быть произведена непосредственно на пленке с последующей промывкой водой из пипетки (фиг. 78, Hall, 1953).

НАБЛЮДЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК И ИХ ДЕФЕКТОВ В ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

Наблюдение прямым просвечиванием

Появление электронного микроскопа высокого разрешения позволило получить изображения решеток пропусканием электронного пучка сквозь кристалл с плоскими сетками, отстоящими друг от друга не менее чем на 5 Å.

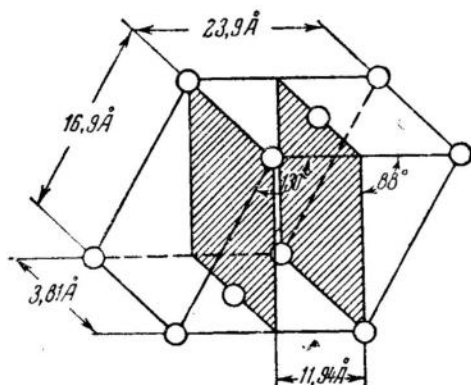
Первые изображения плоских сеток получены Ментером (Menter, 1956₁) на магнитном

электронном микроскопе Elmiskop I конструкции проф. Руска (ФРГ), выпускаемом фирмой Siemens Halske (ФРГ). Разрешающая сила этого микроскопа, лимитируемая дифракционной ошибкой и сферической аберрацией, по теоретическим расчетам составляет всего 2,8 Å. На практике это разрешение ухудшается вследствие хроматической аберрации до 7—10 Å. Поэтому выбор объектов для прямого наблюдения кристал-

лических решеток ограничивается кристаллами с относительно большими параметрами¹.

Условия, необходимые для получения изображений плоских сеток, таковы (Menter, 1958):

1. Кристаллы должны иметь соответственный габитус. Иначе говоря, при нанесении кристаллов обычным путем на горизонтально лежащую пленку-подложку, хотя бы часть их должна быть ориентирована так, чтобы плоскости решетки, которые должны быть разрешены, располагались бы почти перпендикулярно поддерживающей пленке и почти параллельно электронному пучку.



Фиг. 79. Схема элементарной ячейки фталоцианина платины (Menter, 1956)

2. Структурный фактор для отражений от разрешаемых плоскостей решетки должен быть достаточно высок, чтобы дать соответственный контраст в изображении.

3. Кристаллы должны быть химически и термически стойки, чтобы не разлагаться под действием электронного луча.

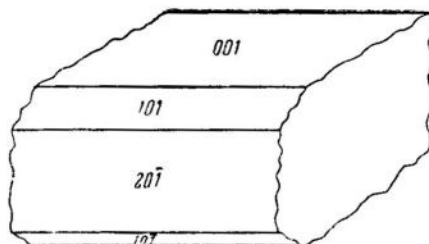
4. Кристаллы должны быть достаточно тонкими, чтобы свести до минимума эффект неупругого рассеяния.

Наиболее близко отвечающими этим требованиям на первых порах оказались решетки таких органических кристаллов, как, например, простые производные фталоцианина, у которого в центре молекул два атома водорода были замещены одним атомом металла — платины или меди (Menter, 1956_{1,2}).

Идеализированная схема элементарной ячейки кристалла фталоцианина пла-

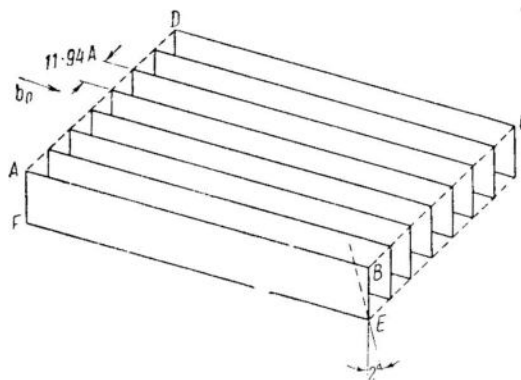
¹ Наилучшее разрешение, которого удалось достигнуть при прямом наблюдении кристаллических решеток на просвет, было 6,9 Å для плоскости (020) трихокси молибдена (Basset, Menter, и др., 1959).

тины показана на фиг. 79 (Menter, 1956₂). Кружочки в узлах ячейки представляют молекулы фталоцианина кольцевого строения, в центре которых располагаются атомы платины.



Фиг. 80. Рисунок части кристалла фталоцианина платины (Menter, 1956)

Кристаллы лентоподобные и садятся в suspension так, что плоскость (001) располагается перпендикулярно электронному лучу, а плоскость (201) почти параллельно последнему; $(001) \wedge (201) = 88^\circ$ (фиг. 80).



Фиг. 81. Схема положения плоскости (201) в кристалле фталоцианина платины: $ABCD = (001)$; почти вертикальные плоскости $ABEF = (201)$ (Menter, 1956)

Схема расположения плоскостей (201) показана на фиг. 81. Эти плоскости очень удобно расположены для дифракции и дают четкие отражения, так как рассеяние электронов от тяжелых атомов платины забывает рассеяние от органической части структуры. Отражения фиксируются в виде тончайших полосок на фотопластинках высокого разрешения при прямом увеличении 77 000 с последующим фотографическим увеличением до 1 500 000 (табл. III. I). Средняя величина расстояния $d(201)$, полученная от съемки 26 кристаллов,

$\sim 12 \text{ \AA}$ (11,7—12,3 \AA). В идеале изображение, видимое в такой ориентировке, должно состоять из прямоугольно расположенных точек. Однако получить это изображение не удалось, так как промежутки между молекулами вдоль линий слишком малы, чтобы быть различимыми даже в таком микроскопе высокого разрешения.

До работ Менстера доказательство несовершенства решеток получались только косвенным путем. Менстер (1956) показал, что дефекты решетки могут быть сфотографированы непосредственно. При этом выяснилось, что смещение плоских сеток образуется там, где одна из плоскостей заканчивается внутри кристалла, а ее непосредственные соседи продолжают расти (табл. III, 2) и сближаются снова так, что промежутки между кристаллическими плоскостями на некотором расстоянии от смещения становятся одинаковыми.

В Советском Союзе снимки кристаллических решеток фталоцианина платины и меди были получены П. А. Стояновым и др. (1960) на высокоразрешающей модели электронного микроскопа УЭМВ-100.

Первым неорганическим кристаллом, плоские сетки которого удалось непосредственно наблюдать в электронном микроскопе, был натровый фюзит ($\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_4\text{Si}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) с каркасной структурой (Menter, 1956₂). Как известно, он относится к кубической системе с $a_0 = 24,84 \text{ \AA}$ и $d_{(111)} = 14,37 \text{ \AA}$.

Изображение плоскости (111) натрового фюзита показано на табл. III, 3. Измерения по 16 микрофотографиям дали $d_{(111)} = 14,4 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Разрешение вдоль (110) позволило увидеть сетку пересекающихся под углом $\sim 70^\circ$ плоскостей (111) (табл. IV, I). Расчеты позволяют предполагать, что возможно разрешить плоскости с расстоянием меньше 10 \AA .

Электронномикроскопические изображения, несомненно, беднее проекций Фурье и не дают деталей, получаемых с помощью рентгеновского анализа, но они имеют то неоспоримое преимущество, что позволяют видеть точное положение дефектов решетки и вести прямое изучение дислокаций.

Наиболее важную помеху при наблюдении плоских сеток представляет загрязнение образцов, приводящее к быстрой потере контраста (Menter, 1958). Главным источником загрязнения являются углеводороды, оседающие из паров на образец и под влиянием электронной бомбардировки превращаю-

щиеся в уголь. В обычных условиях такой слой может расти со скоростью нескольких ангстрем в секунду.

Разрешение кристаллических решеток с помощью муаровых полос

Получить изображение кристаллических решеток с межплоскостными расстояниями ниже $5\text{--}6 \text{ \AA}$ в существующих приборах практически невозможно. Поэтому в подобных случаях для выявления основной периодичности решетки приходится прибегать к изображению с помощью муаровых полос.

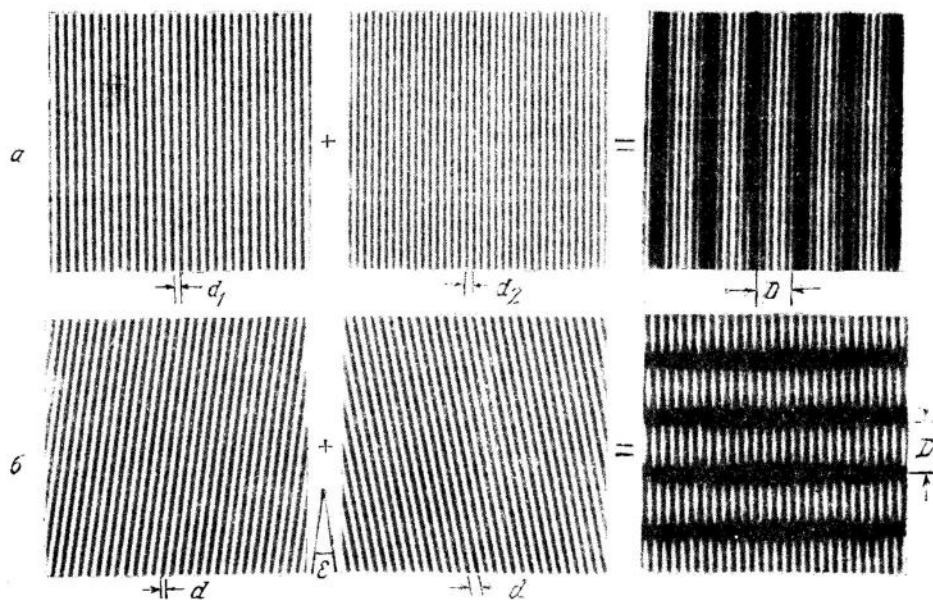
Полосчатый муаровый узор получается при перекрывании двух тонких сеток. Два основных типа муаровых полос (фиг. 82, Menter, 1958) образуются по следующей схеме: a — параллельные муаровые полосы возникают в случае перекрывания двух неравных решеток с несколько различными расстоянием и плотностью плоских сеток. Расстояние между муаровыми полосами в этом

случае определяется по формуле $D = \frac{d_1 d_2}{|d_1 - d_2|}$, где d_1 и d_2 — межплоскостные расстояния в каждой из решеток соответственно; b — повернутые муаровые решетки образуются путем перекрывания двух равнозначных решеток с наклонным расположением плоских сеток под малым углом поворота (θ) к плоскости сеток. В этом случае расстояние между муаровыми полосами (D) выводится из соотношения $D = \frac{d}{\theta}$.

Муаровые полосы могут получаться также при перекрывании с поворотом двух слоев одинаковых решеток. Наглядно это можно продемонстрировать, вычертив на отдельных листах просвечивающей бумаги два комплекта равноотстоящих параллельных линий. Перекрывая рисунком одного листа рисунок другого и медленно вращая один лист по отношению к другому, можно наблюдать меняющиеся муаровые узоры. Расстояние между муаровыми полосами $S = \frac{d}{\theta}$, где d — расстояние между параллельными линиями, а θ — угол вращения (Hashimoto, Uyeda, 1957).

Муаровые узоры получаются не только при вращении, но и при наклоне сеток друг относительно друга.

Муаровые узоры позволяют также выявлять дислокации в решетках. Схема возник-

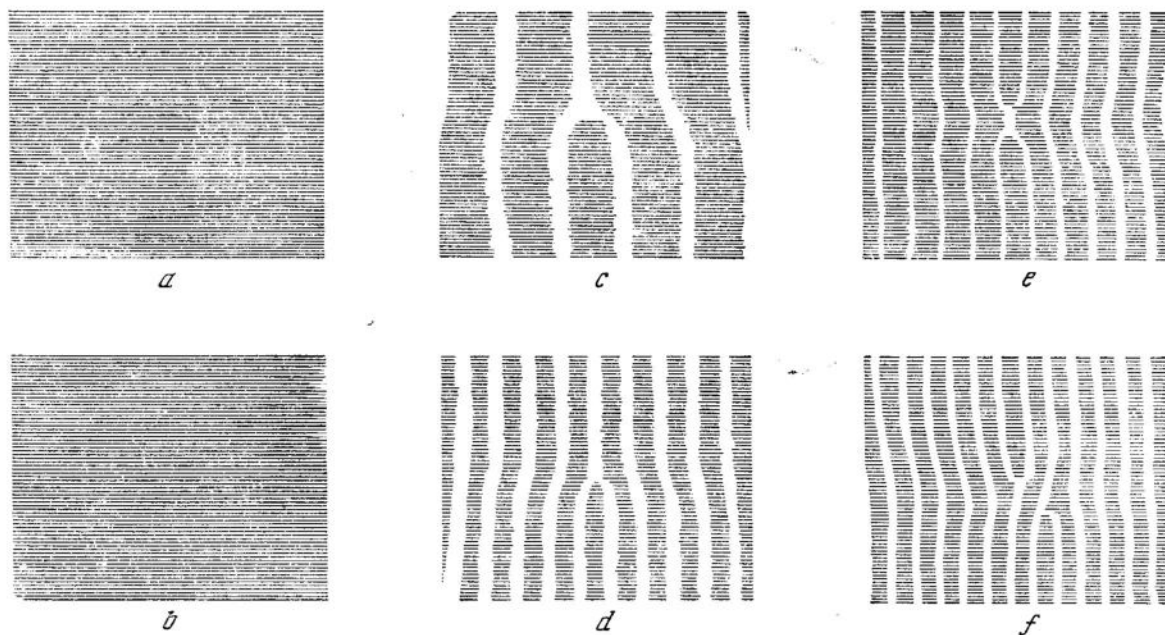


Фиг. 82. Схема возникновения двух типов муаровых полос
a — параллельные; *b* — повернутые (Menter, 1958)

новения таких дислокаций (фиг. 83) дается по Хашимото и Уеда (1957).

Модель сетчатой структуры, имеющей дислокацию близ ее центра, представлена на

фиг. 83, *a*, а на фиг 83, *e* — сетки без дислокаций. При наложении сеток получаются сложные картины дислокаций муаровых полос, зависящие от угла взаимного



Фиг. 83. Схема выявления дислокаций с помощью муаровых узоров

a — модель сетчатой плоскости с дислокацией близ центра; *b* — модель без дислокаций; *c* — перекрывание сеток *a* и *b* с поворотом на $3,2^\circ$; *d* — то же с поворотом на $6,2^\circ$; *e-f* — перекрывание дислоцированных сеток (Hashimoto, Uyeda, 1957)

поворота перекрывающихся полос. На фиг. 83, *c* и *d* представлены схемы перекрывающихся сеток с углами поворота $3,2$ и $6,2^\circ$ соответственно; *e* и *f* той же фигуры — модели перекрывающихся друг друга сеток с дислокациями.

Муаровые узоры перекрывающихся атомных решеток были впервые описаны Митсуиши, Нагасаки и Уеда (цитируется по Hashimoto, Uyeda, 1957), которые наблюдали муаровые узоры в тонких слоях графитовых кристаллов.

По данным Изуи (Izui, 1957), муаровые линии в графите получаются от атомных плоскостей (110), (010), ($2\bar{1}0$) и ($1\bar{1}0$) гексагональной кристаллической структуры. Муар дают перекрывающиеся друг друга кристаллы, слегка повернутые относительно гексагональной оси.

На фото 3 (табл. IV) (по Izui) можно видеть, что муаровые полосы нарушены вдоль линий L_1 , L_2 , L_3 и сетки смещены примерно на $1/2$ муаровой полосы. Частичные нарушения видны вдоль линии *M*. Если угол наклона электронного пучка по отношению к образцу изменялся, то имело место параллельное смещение муаровых полос, но сами линии L_1 , L_2 , L_3 и *M* смещены не были. Это показывает, что линии не являются краями других кристаллов, а представляют дефекты решетки, в данном случае дислокации. Местами удавалось наблюдать как бы край дислокационной решетки (табл. IV, 4). Однако с точки зрения высокой анизотропии слоистой структуры графита трудно объяснить наличие дислокационных линий, перпендикулярных базальной плоскости.

Серия равноотстоящих полос была установлена Секи (Seki, 1953) в сериците. Он объяснил ее перекрыванием двух тончайших кристаллических чешуек почти параллельно друг другу, но с малым углом поворота вокруг общей оси.

Периодичность суперструктур установлена для антигоритов из разных месторождений с помощью муаровых полос, наблюдаемых в светлом и темном поле. Первоначально муаровая бахрома наблюдалась только в одной разновидности антигорита, называемой Yu Yen Stone (Brindley, Comer, Uyeda, Zussman, 1958). Для наблюдения и измерения системы полосок употреблялось инструментальное увеличение большей частью около 19 000, с последующим фотографическим увеличением в 12 раз. Среднее значе-

ние расстояния между полосками, промеренное по многим электронным микрофотографиям, оказалось равным $103 \pm 5 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с величиной параметра *A* сверхструктуры, высчитанной на основании дифракционных картин тех же кристаллов.

Позднее было установлено, что такая же полосчатость наблюдается и в других разновидностях антигорита из различных месторождений (Charman, Zussman, 1959).

Электронномикроскопические снимки и электронограммы антигоритов были получены на высокоразрешающем микроскопе Сименс-Гальске (Elmiskop I). При этом сначала выделялись соответственные участки микродифракционным методом и на этой стадии изображение фиксировалось при малом увеличении для установления ориентировки изображения кристалла по отношению к его дифракционной решетке. Затем образцы удалялись из прибора, который после этого переюстировался для тонкофокусной работы.

Микрографии полос получались при инструментальном увеличении в 37 500.

В качестве примера полосчатости, выявленной электроннооптически в антигорите, мы приводим микрографии антигорита из Антигорно (табл. V, 1, 2, Charman, Zussman, 1959), снятые в светлом и темном поле соответственно. Промеренное расстояние между полосками составляет примерно 40 \AA .

Картина электронной дифракции, (табл. V, 3) одного из участков решетки, изображенной на фиг. 96, *a* и *b*, показывает, что если микрография сделана параллельно оси *b* кристалла, рефлексы вытягиваются линейно и параметр ячейки в направлении оси *a* отвечает $\sim 40 \text{ \AA}$.

Следует учитывать, что фактор увеличения может дать систематическую ошибку до 10%.

Сопоставление данных электронной дифракции и прямого изображения в электронном микроскопе показывает, что межплоскостные расстояния сверхрешеток антигорита колеблются как для образцов из разных месторождений, так и для различных кристаллов из одного и того же образца и даже для различных участков одних и тех же кристаллов. Наблюдаемые колебания межплоскостных расстояний сверхрешеток сводятся к трем группам величин: 1) $16\text{--}19 \text{ \AA}$ — пикролит из месторождения Таберг (Швеция); 2) $35\text{--}45 \text{ \AA}$ — антигорит из Антигорно, другие антигориты и пикролиты, некоторые

кристаллы антигорита «Yu Yen Stone»,
3) 80—110 Å — антигорит «Yu Yen Stone».

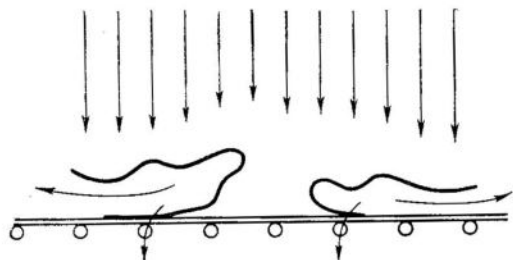
С практической точки зрения применение метода получения муаровых полос имеет огромное значение для выявления основной периодичности кристаллических реше-

ток и дефектов в них. Очень важно и то, что эта работа может вестись на микроскопах меньшей разрешающей силы, чем в случае прямого фотографирования кристаллических решеток.

ДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА ПРЕПАРАТ

Препарат, находящийся в электронном микроскопе, подвергается довольно сильному воздействию падающего на него электронного пучка. Это воздействие прежде всего проявляется в нагревании объекта, которое может привести к следующим изменениям: 1) разрушению объекта и поддерживающей пленки (Nanzen, 1956); 2) загрязнению образца, путем покрытия его тонкой угольной пленкой (Hillier, 1948; Eynous, 1953).

Наиболее часто наблюдается разрушение поддерживающей пленки, которое происходит обычно в тех случаях, когда объект подвергается достаточно интенсивному облучению, и тепло, выделяющееся в результате торможения электронов в препарате, не



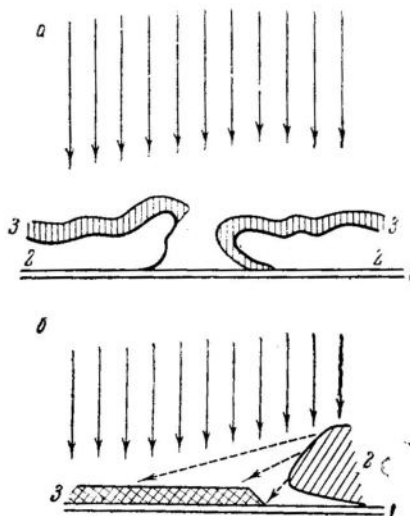
Фиг. 84. Схема отвода тепла от объекта, находящегося под действием электронного пучка (Nanzen, 1956)

успевает от него отводиться через поддерживающую сеточку или диафрагму (фиг. 84, Nanzen, 1956). Сильное нагревание препарата приводит к тому, что поддерживающая пленка от избытка тепла сильно разогревается и начинает плавиться в наиболее тонких или поврежденных местах и в ней появляются разрывы. Края пленки расплазуются, сдвигая прилегающие слои, образуются морщины, один слой пленки наплзает на другой или она закручивается. Такой препарат для дальнейшего исследования уже совершенно не пригоден. Как правило, разрушению подвергаются пленки, полученные преимущественно из органических веществ (коллодия, целлюлозы и др.).

На угольные, кварцевые моноксидные, оксидные и т. д. пленки электронный пучок оказывает значительно меньшее действие.

Сильное нагревание препарата, вызванное бомбардировкой его электронами, может привести к разрушению объекта (сгорание, плавление) или химическому взаимодействию его с поддерживающей пленкой.

При длительном просмотривании препарата в электронном микроскопе, даже при небольшой интенсивности пучка, возникает



Фиг. 85. Схема образования тонкой угольной пленки под действием электронного пучка

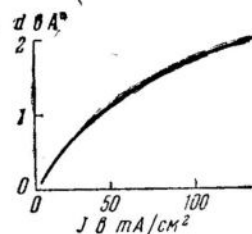
а — на частицах объекта (Nanzen, 1956);
б — на пленке-подложке (Hillier, 1948)

явление, заключающееся в загрязнении препарата. Загрязнение это может иметь вид тонкой пленки, равномерно покрывающей частички объекта (фиг. 85, а, Nanzen, 1956), или проявляется в виде утолщения поддерживающей пленки (фиг. 98, б, Hillier, 1948), что приводит к уменьшению контраста изображения и даже полному исчезновению, если частички малы и плотность их невелика. Загрязняющий осадок имеет аморфную

структуру и представляет собой рыхлую угольную пленку (König, 1948; Hillier, 1948). Величина осадка зависит от интенсивности электронного пучка и при сравнительно небольших ее значениях эта зависимость имеет примерно линейный характер (фиг. 86, Ennos, 1953). Загрязнению подвергаются все вещества, рассматриваемые в электронном микроскопе, независимо от их состава.

Возникновение загрязняющей угольной пленки можно объяснить следующим образом. Все препараты в большей или меньшей степени адсорбируют углеводороды, всегда имеющиеся или в воздухе, или в колонне микроскопа, где практически всегда есть ничтожные следы парообразных или газообразных углеводородов. Под действием электронного пучка, бомбардирующего объект, эти углеводороды полимеризуются и превращаются в тонкую угольную пленку.

Явление образования загрязняющего осадка значительно снижается, если охлаждать образец и пространство над ним,



Фиг. 86. Зависимость толщины угольной пленки от интенсивности электронного пучка (Ennos, 1953)

например, с помощью специальной камеры, охлаждаемой жидким воздухом (Hillier, 1948).

КОСВЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Невозможность изучения массивных тел в просвечивающем электронном микроскопе¹ заставила искать косвенные методы, которые позволили бы обойти имеющиеся ограничения. Первые шаги в этом направлении принадлежат Маю (Mahl, 1940₁), который высказал предположение о возможности использования техники реплик для исследования поверхности массивных материалов. Первая реплика была изготовлена им путем электролитического окисления поверхности алюминия с последующим отделением окисной пленки химическим способом. Маль уже тогда понимал ограниченность применения окисных пленок, получающихся за счет самого исследуемого вещества, и считал, что метод реплик может приобрести более общий характер, если для получения отпечатков с поверхности использовать инородный материал, например коллодий (Mahl, 1940₂).

Однако описанные Малем методики имели тот недостаток, что образцы разрушались в процессе приготовления реплик. Вместе с тем в ряде случаев было важно сохранить исследуемую поверхность для получения повторных реплик. Методики, позволяющие

готовить препараты без порчи образца, были впервые предложены В. Зворыкиным и Е. Рамбергом (Zworykin, Ramberg, 1941). В отличие от одноступенчатых реплик Маля, они предложили методику двухступенчатых реплик, среди которых наибольшее предпочтение они отдавали серебрено-коллодиевым репликам. Суть методики заключалась в том, что на поверхность образца испарением в вакууме наносилась металлическая пленка, которая сначала механически отделялась от образца, затем на ее контактную сторону наносился тонкий слой коллодия, после чего серебро растворялось в азотной кислоте, а коллодиевая реплика отмывалась и соответственным образом монтировалась для изучения в электронном микроскопе.

Таким образом, уже на первых порах развития метода реплик по принципу их изготовления они подразделялись на два типа: одноступенчатые или негативные, и двухступенчатые, где первый (промежуточный) отпечаток является негативным, а второй — окончательная реплика — позитивным.

По составу используемого материала реплики также оказались принадлежащими к двум различным группам, в одной из которых они получались за счет изменения самого исследуемого вещества (оксидные реплики), а во

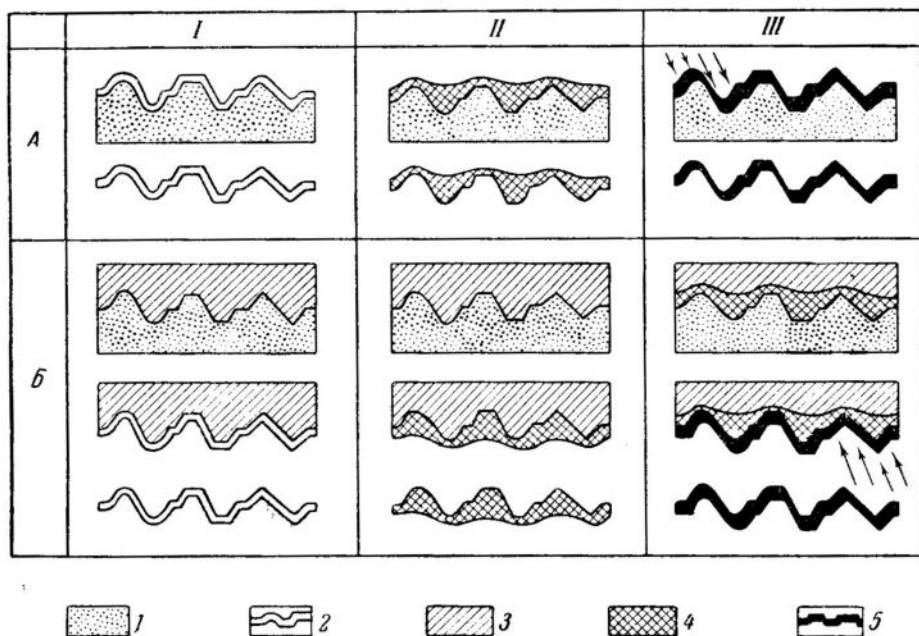
¹ Прямое изучение в электронном микроскопе массивных объектов возможно лишь путем отражения, эмиссии и зеркального отображения.

второй — за счет инородного по отношению к изучаемому объекту материала. Хотя эти инородные материалы по составу достаточно многообразны, их можно свести к четырем основным группам: а) пластики (формвар, бутвар, целлюлоза, коллодий и др.); б) металлы (бериллий, алюминий, серебро, титан

на поверхность образца, *Б* — на промежуточный отпечаток (фиг. 87, III).

Легко видеть, что в этой схеме к группе *А* отнесены одноступенчатые реплики, а к группе *Б* — двухступенчатые.

Одноступенчатые реплики представляют собой тонкие пленки, тем или



Фиг. 87. Схема получения реплик различного типа

А — одноступенчатых; *Б* — двухступенчатых (Borries, 1949), 1 — объект; 2 — оксидная пленка; 3 — матрица из Al; 4 — пластик; 5 — металл

и др.); в) уголь; г) кварц и моноксид кремния. Применяться они могут либо самостоятельно для приготовления одноступенчатых реплик, либо в комбинации друг с другом в случае двухступенчатых реплик.

И, наконец, по способу нанесения реплик на изучаемую поверхность они подразделяются на три группы с двумя подгруппами в каждом случае (Borries, 1949).

I. Реплики, получающиеся за счет окисления: *А* — непосредственно самой исследуемой поверхности, *Б* — металлического отпечатка, получаемого с исследуемой поверхности (фиг. 87, I).

II. Реплики, получаемые путем нанесения раствора пластика: *А* — на исследуемую поверхность, *Б* — на промежуточный отпечаток с исследуемой поверхности (фиг. 87, II).

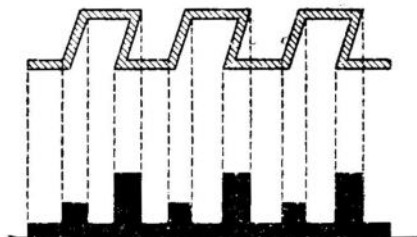
III. Реплики, получающиеся способом вакуумного испарения: *А* — непосредственно

иным способом нанесенные на исследуемую поверхность. Наиболее точное отображение поверхности получается на той стороне пленки, которая примыкает к образцу. Естественно, что эта контактная сторона дает обратное изображение поверхности, так как образцы будут давать на пленке углубления и, наоборот, углубления в образце изображаются в виде выступов на пленке.

При этом в зависимости от способа нанесения и состава пленки будут обладать либо одинаковой толщиной на всем протяжении реплики, либо различной. Идеальным примером первого случая являются оксидные реплики (фиг. 87, *А*, I), второго — пластиковые (коллодиевые, формваровые и др. (фиг. 87, *А*, II)). Близкими к оксидным по однородности и толщине являются реплики, получаемые испарением в вакууме. Эффективная толщина таких пленок столь мала,

что крайне незначительной разницей в толщине отдельных участков, создающейся вследствие разного наклона деталей рельефа по отношению к направлению летящих из испарителя частиц, можно пренебречь.

У пластических реплик, готовящихся путем нанесения раствора пластика на поверхность образца, толщина не может быть одинаковой, так как наружная поверхность растекающегося раствора в пределе стремится



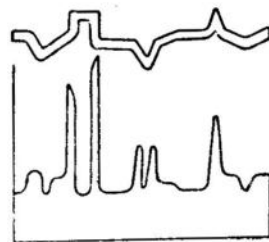
Фиг. 88. Схема возникновения контраста в пленках одинаковой толщины (Cosslett, 1951)

к образованию горизонтальной плоскости и, в частных случаях (при очень толстой пленке), может быть совершенно ровной. Практически по ряду причин на обратной по отношению к образцу стороне реплики проявляется некоторый рельеф, но он резко сглажен и искажен по отношению к истинному. Чем ровнее неконтактная сторона такой реплики, тем больше разница в ее толщине на выступах и над впадинами рельефа образца.

Контрастность в изображении пленок одинаковой толщины создается за счет различного наклона отдельных участков пленки (отражающих наклон деталей рельефа образца) по отношению к электронному пучку (фиг. 88, Cosslett, 1951). Чем круче наклон того или иного участка пленки, а следовательно, и рельефа, тем больше почернение на электронномикроскопическом изображении. Это можно хорошо видеть как на приведенном выше рисунке (фиг. 88), так и по кривой рассеивающей способности электронов, где величина по оси ординат прямо пропорциональна степени почернения (фиг. 89, Zworykin, Morton, 1945).

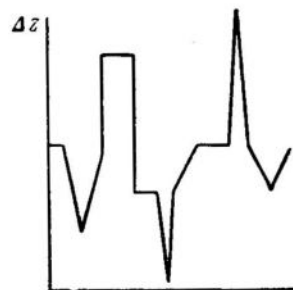
Контрастность в изображении пластических пленок создается за счет различной толщины отдельных участков пленки (фиг. 90, Zworykin, Morton и др. 1945). Однако вследствие того, что органические вещества обладают слабой рассеивающей способно-

стью, получить с них контрастное изображение можно только в том случае, когда разность между основной толщиной пленки, углублениями и возвышениями достаточно велика. Так как практически это условие



Фиг. 89. Кривая рассеивающей способности электронов в пленках одинаковой толщины (Zworykin, Morton и др., 1945)

выполнить довольно трудно, контраст пластических реплик всегда усиливается путем оттенения их тяжелыми металлами (см. ниже).



Фиг. 90. Кривая рассеивающей способности электронов в пленках разной толщины (Zworykin, Morton и др., 1945)

Двухступенчатые реплики («реплика с реплики») отличаются от одноступенчатых только тем, что конечная реплика снимается не с поверхности образца, а с контактной стороны промежуточного отпечатка. Материал для конечной реплики тот же, что и для одноступенчатой. Промежуточные отпечатки получают главным образом из органических веществ, реже — из металлов.

Даже из такого краткого обзора главных типов реплик видно, что они могут быть классифицированы по различным признакам: 1) по типу воспроизведения поверхности (негативные и позитивные); 2) по составу материала, из которого они готовятся (лаковые, металлические, угольные и др.);

3) по способу нанесения (окисление поверхности, нанесение слоя пластика, испарение в вакууме и т. д.) и, наконец, 4) по сочетанию признаков, как это имеет место у Борриса.

Наиболее удобным с практической точки зрения нам представляется именно последний случай, примеру которого мы и последуем.

РЕПЛИКИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ ИССЛЕДУЕМОЙ ПОВЕРХНОСТИ (ОКСИДНЫЕ)

Одноступенчатые оксидные реплики

Оксидные пленки, получающиеся за счет окисления ряда металлов, совершенно точно воспроизводят рельеф исследуемой поверхности; при этом они не обнаруживают собственной структуры и обладают высоким разрешением (Mahl, 1940; Ardenne, 1944; Пупко и Фриммер, 1947; Pfeiffer, 1955). В схеме для получения оксидных реплик предварительно отполированная и затем протравленная поверхность пластики исследуемого металла помещается в соответственный электролит, где она является анодом, а в качестве катода используется платиновая проволока или уголь. При пропускании тока на поверхности пластики образуется пленка окиси, толщина которой зависит от времени пропускания тока. Затем образец ополаскивается водой, высушивается и на его поверхность, не покрытую оксидной пленкой, наносится слой парафина, чтобы предохранить объект от воздействия раство-

рителя. После этого практически почти невидимая на образце пленка (толщиной в 200—300 Å) надсекается до металла на квадратики и опускается в соответственный раствор¹, где происходит отслаивание пленки. После промыва пленок в кислоте и дистиллированной воде, они вылавливаются, сушатся и обычным путем рассматриваются в электронном микроскопе.

В применении к минералам одноступенчатые оксидные реплики в принципе могут использоваться только для некоторых самородных элементов, например, минералов группы железа — никеля.

Двухступенчатые оксидные реплики

Эти реплики могут быть получены нанесением матрицы из толстого слоя металла (например, алюминия) на поверхность исследуемого образца с последующим окислением контактной стороны матрицы по способу приготовления одноступенчатых оксидных реплик.

РЕПЛИКИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ НАНЕСЕНИЕМ НА ИССЛЕДУЕМУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ПЛАСТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ИЗ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (ЛАКОВЫЕ РЕПЛИКИ)

Одноступенчатые лаковые реплики

Реплики, приготавливаемые из органических веществ (растворов коллодия в ацетате, формвара в диоксане и др.), получили общее название лаковых. Впервые лаковые реплики были введены в практику электроноскопией Малем (Mahl, 1940₂), который использовал цаноп-лак для получения отпечатков с поверхности алюминия. Реплика отделялась от образца химическим путем.

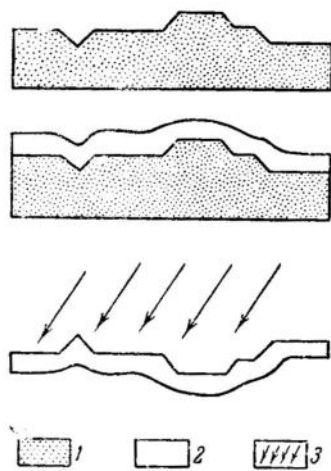
В. Шефер и Д. Харкер (Schaefer, Harker, 1942) предложили такую методику при-

готовления пластических реплик, при которой отделение реплики может быть произведено без разрушения образца. В качестве материала для реплик ими был выбран поливинил-формал (фабричная марка «формвар 15-94»), растворенный в диоксане или этилендихлориде. Реплики из формвара удовлетворяли следующим требова-

¹ Получаемые электролитически пленки окиси алюминия снимаются в насыщенном растворе сулемы; оксидные пленки, получаемые путем термического окисления на поверхности железа и его сплавов с никелем и кобальтом, — в бром-этаноле и т. д.

ниям: они были свободны от дефектов, вызываемых поверхностным натяжением, достаточно тонки для того, чтобы получать хорошее изображение и, вместе с тем, достаточно толсты и крепки, чтобы отделяться без нарушений и растяжений. Наилучшую контрастность показали реплики толщиной в 500—750 Å; при увеличении или уменьшении толщины пленки, по сравнению с указанными пределами, контраст ухудшается. Для того, чтобы пленка была достаточно прочной, необходимо, чтобы ее толщина на 50—100 Å превышала расстояние между наивысшей и наименьшей точками рельефа исследуемой поверхности.

До введения процесса оттенения в практику работ электронной микроскопии контраст в изображении получался за счет разной толщины отдельных частей пленки (см. фиг. 90). Именно поэтому пленки должны были обладать определенной толщиной, обеспечивающей необходимую контрастность. Оттенение же тяжелыми металлами, позволившее резко усилить контрастность, дало возможность получать изображения, относительно не зависящее от толщины пленки.



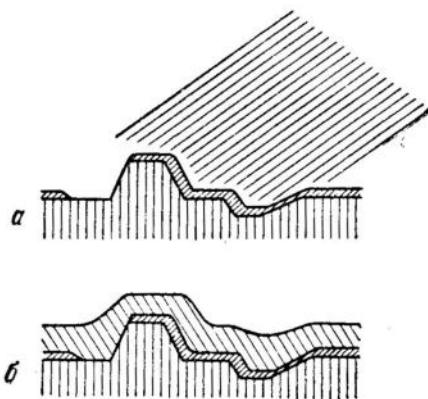
Фиг. 91. Схема получения одноступенчатой коллодиевой реплики
1 — образец; 2 — коллодий; 3 — направление оттенения металлом

Более тонкие оттененные пленки дают лучший контраст, но они более трудны для отделения от образца.

Процесс приготовления любой пластической реплики включает в себя следующие операции (фиг. 91): 1) нанесение ре-

ликообразующего раствора на исследуемую поверхность; 2) отделение реплики после ее полного высыхания; 3) вакуумное оттенение контактной стороны реплики тяжелым металлом.

Иногда производится предварительное оттенение коллодиевой реплики металлом (фиг. 92, Beyersdorfer, 1949).



Фиг. 92. Схема получения предварительно оттененной коллодиевой реплики (Beyersdorfer, 1949)

а — оттенение образца металлом; б — покрытие оттененной поверхности коллодием

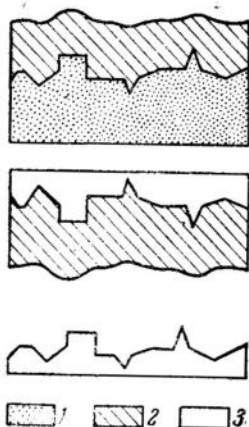
Так как тонкая коллодиевая или формваровая реплика может быть повреждена при отделении ее от поверхности, она либо снимается с помощью клейкой бумаги, либо укрепляется с помощью одного или нескольких слоев желатины, наносимой на обратную (не контактную) сторону реплики. После отделения от образца, такая многослойная пленка опускается в подогретую воду желатиной вниз, желатина растворяется, а коллодиевая пленка всплывает на поверхность воды, отмывается, высушивается, оттеняется и монтируется для просмотра в электронном микроскопе.

При хорошо отработанной технике приготовления оттененные коллодиевые и формваровые одноступенчатые реплики весьма удобны для изучения протравленных поверхностей полированных шлифов (в том числе и рудных).

Двухступенчатые лаковые реплики

В двухступенчатых репликах лаковая пленка может служить либо конечной репликой, либо промежуточным отпечатком.

Для иллюстрации первого случая может быть приведен пример серебряно-колло-



Фиг. 93. Схема получения двухступенчатой серебряно-коллоидной реплики (Zwoykin и др., 1945)

1 — образец; 2 — серебро; 3 — коллоид

идневых пленок, предложенных Зворыкиным и Рамбергом (Zwoykin, Ramberg, 1941).

В качестве первичного отпечатка они использовали наносимый в вакууме слой серебра, который отделяли от образца механически. Затем на контактную сторону серебряного отпечатка наносилась тонкая коллоидная пленка (фиг. 93, Zwoykin и др., 1945), после чего серебро удалялось растворением в азотной кислоте, а коллоидная пленка отмывалась, сушилась и монтировалась для изучения в электронном микроскопе.

При использовании лакового слоя в качестве первичного отпечатка он наносится на исследуемую поверхность из раствора значительно большей концентрации, чем для конечной реплики. Так, если для одноступенчатой коллоидной реплики обычно используется 0,5—1%-ный раствор коллодия в амлацетате, то для получения матрицы концентрация раствора берется от 2 до 5% и выше (Грицаенко, Горшков, Фролова, 1958). Как и во всяком двухступенчатом методе, после отделения коллоидной матрицы на ее контактную сторону наносится конечная реплика.

РЕПЛИКИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИСПАРЕНИЕМ В ВАКУУМЕ

В отличие от косо́го напыления металлов для оттенения, нанесение реплики в вакууме производится под прямым углом, а образец помещается не сбоку от испарителя, а непосредственно под ним. Вакуумным испарением могут быть получены реплики из кварца, монооксида кремния, металлов и угля. Каждый из этих видов реплик может быть использован для одно- и двухступенчатого препарирования.

Кварцевые реплики

Одноступенчатые

Одноступенчатые кварцевые реплики были успешно применены к изучению поверхностей ряда металлов: алюминия, меди, никеля и др. (Землянова, Кушнир, Фример, 1950).

Реплики наносились на соответственно подготовленный образец путем испарения в вакууме мелко истолченного естественного кварца, из которого с помощью раствора коллодия готовился нужных размеров комочек. Последний помещался в коническую

вольфрамовую спираль, отстоящую от образца на 8—9 см. Количество испаряемого кварца менялось от 2 до 4 мг в зависимости от глубины рельефа исследуемой поверхности. Нагрев кварцевого комочка проводился в два этапа: сначала током в 10—12 а в течение 1 мин., а затем током в 30—35 а в течение 20—25 сек. Полученные таким путем кварцевые реплики имеют толщину порядка 200—300 Å, дают хорошее разрешение и контрастность. Реплики могут быть отделены от образца химически — действием на образец соответственного растворителя, а также механически — при помощи нанесенного на реплику укрепляющего слоя желатины или коллодия. После снятия реплики с образца укрепляющий слой удаляется растворением — в горячей воде в первом случае и в амлацетате — во втором.

Весьма интересные результаты получены с помощью одноступенчатых кварцевых реплик при изучении двухфазных (и более сложных) образований (Утевский, 1952), но, поскольку в этой работе основную ценность представляет не само по себе получение кварцевых реплик, а принципиально

новый подход к установлению отдельных фаз, подробнее она будет рассмотрена в разделе «реплики с экстракцией».

Двухступенчатые кварцевые реплики

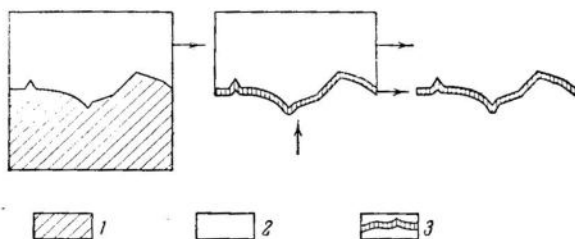
Помимо одноступенчатых кварцевые пленки применяются также при изготовлении двухступенчатых полистиролово-кварцевых, коллодиево-кварцевых и других подобного типа реплик. Кварцевая пленка, осажденная в вакууме на рельефной поверхности металла, имеет сравнительно низкую механическую прочность. В местах с наиболее резко выраженным рельефом (например по границам зерен) пленка иногда разрывается, что заставляет либо ограничивать глубину травления, либо увеличивать толщину пленки (Ризоль, Утевский, 1956). Кварцевая пленка, полученная на промежуточном отпечатке из полистирола или коллодия, отличается большей прочностью.

Техника получения позитивных кварцевых реплик с полистироловых матриц была впервые предложена Р. Хейденрайхом и В. Пеком (Heidenreich, Peck, 1943).

Для получения первичного полистиролового отпечатка образец помещается исследуемой поверхностью вверх, в прессформу, предварительно смазанную парафином для того, чтобы избежать заедания при выемке образца. Гранулированный полистирол закладывается в прессформу в таком количестве, чтобы его слой составил около 1 см. Затем полистирол нагревается до 130° еще до того, как он будет подвергнут давлению. Делается это для предотвращения деформаций поверхности образца, которая может иметь место, если давление будет приложено к твердым зернам полистирола. Затем дается давление в 800—2500 ат, и температура поднимается до 160°. Нагревание прекращается, но давление держится до тех пор, пока температура не упадет до 80°, так как в противном случае в полистироловой матрице могут появиться пузырьки. После извлечения и отделения от образца полистиролового отпечатка его контактная сторона соответственно отмывается, сушится и на нее наносится в вакууме кварцевая пленка (фиг. 94, Hall, 1953). Затем кварцевая реплика надсекается на квадратики до полистирола и погружается в бромистый этил для отделения от матрицы. Так как кварцевая пленка бесцветна и с ней трудно манипулировать, рекомендуется подложить под со-

суд, в котором ведется отделение пленки, красное стекло и дать боковое освещение.

По данным Р. Хейденрайха (1943), разрешение кварцевых реплик в 3—5 раз лучше, чем формваровых.



Фиг. 94. Схема получения полистироло-кварцевой реплики (Hall, 1953)

1 — образец; 2 — полистирол; 3 — кварц

Опубликованные снимки реплик с рудных шлифов, полученных кварцево-полистироловым методом, столь неудачны (Сыромятников, Филимонов, 1953), что судить по ним о возможностях метода нельзя. Однако можно полагать, что к изучению минералов кварц-полистироловые реплики применимы с ограничением в связи с необходимостью нагревания и давления, требующихся по ходу препарирования.

Металлические реплики

Наиболее широко металлические реплики используются в биологии (бериллиевые) и металлургии (титановые, алюминиевые, хромовые и др.), причем значительно чаще в технике двухступенчатого препарирования, нежели в виде самостоятельных одноступенчатых реплик. Готовятся они так же, как и кварцевые, т. е. путем вакуумного распыления, но по сравнению с кварцевыми репликами обладают рядом преимуществ, в частности, являются более прочными и дают лучший контраст.

Одноступенчатые металлические реплики

В качестве примера мы рассмотрим титановые реплики, дающие хорошие результаты при исследовании металлографических поверхностей (Ризоль, Утевский, 1956).

Использование титана для реплик было впервые предложено Ямагучи и Накайяма (Yamaguchi, Nakayama, 1953). Они поме-

щали кусочек чистого губчатого титана в вольфрамовую спираль и напыляли его в вакууме на стекло в виде тонкой металлической пленки ($\sim 200-500 \text{ \AA}$). При погружении этого «зеркала» в воду примерно при 15°C титановая пленка легко отделялась от стекла и всплывала на поверхность. Затем пленка окислялась на воздухе при 300°C в течение ~ 10 час. Этот же способ Ямагучи и Накайяма считают пригодным для получения титановых реплик. Дальнейшее развитие метода принадлежит А. Ризолю и Л. Утевскому (1956), которые дают ряд ценных практических советов по получению и использованию титановых реплик. В частности, они обращают внимание на то, что вследствие сплавления титана с вольфрамом проволоки испарителя следует, во-первых, не помещать в испаритель лишнего количества титана, а, во-вторых, готовить спираль испарителя с разведенными (до 2 мм) витками, в отличие от испарителя для кварца, который следует делать с возможно более плотным расположением витков. Титановые реплики очень контрастны и хорошо воспроизводят исследуемую поверхность.

Двухступенчатые металлические реплики

Двухступенчатые металлические реплики по технике изготовления принципиально ничем не отличаются от двухступенчатых кварцевых реплик. В качестве примера мы рассмотрим коллодиево-титановые и целлулоидно-титановые реплики, с успехом применявшиеся при изучении изломов металлокерамических тел (Пилянкевич, 1958; Францевич, Пилянкевич, 1958).

Коллодиево-титановые реплики употреблялись для изучения гладких изломов со слабо выраженным рельефом. Первичный отпечаток готовился из 1%-ного раствора коллодия в амилацетате. После испарения растворителя на этот отпечаток наносился еще один слой коллодия из 3—5%-ного раствора, так что суммарная толщина высохшей двойной пленки составляла несколько десятых долей миллиметра. Края полностью высохшей пленки подрезались бритвой, пленка с помощью пинцета отделялась от образца и на ее контактную сторону испарением в вакууме под прямым углом наносилась конечная титановая реплика. Затем коллодий растворялся в амилацетате, а титановая

пленка отмывалась, сушилась и просматривалась в электронном микроскопе. Для изучения изломов грубых поверхностей металлокерамических тел наиболее удобными оказались двухступенчатые целлулоидно-титановые реплики, в которых первичный отпечаток готовился из целлулоидной подложки рентгеновской пленки, тщательно отмытой от эмульсии. Техника приготовления первичного отпечатка заключалась в следующем: на целлулоидную пленку наносилось несколько капель ацетона так, чтобы они растекались по несколько большей площади, чем поверхность образца. Через 20—30 сек. к частично размягчившейся пленке прижималась поверхность исследуемого излома, предварительно смоченного ацетоном. Прилипшая к образцу пленка через 10—15 мин. полностью затвердевала и легко отделялась от образца. Будучи достаточно прочной и эластичной, пленка при этом не деформировалась и не искажала полученного на ней отпечатка. При напылении титановой реплики первичный отпечаток помещался в металлическую рамочку, предохраняющую его от возможности покоробления за счет тепла испарителя. Растворение первичного отпечатка велось в кювете с ацетоном. Во избежание поломки титановой реплики, вследствие неравномерного набухания пластика при растворении, применялось укрепление первичного отпечатка слоем парафина. Для оценки разрешающей способности двухступенчатых титановых реплик был применен метод микрофотограммы перехода «темное-светлое», который дал нижнюю границу разрешения $100-150 \text{ \AA}$. Титановые реплики сами по себе контрастны и оттенки не требуют.

Угольные реплики

По способу изготовления угольные реплики подразделяются на два типа: 1) получаемые из паров бензола с последующей полимеризацией; 2) получаемые из твердого угля путем вакуумного распыления. Реплики первого типа известны в литературе под названием «бензольных»¹, а реплики второго типа — угольных.

¹ Самы по себе реплики, получаемые из паров бензола, являются угольными и название «бензольные» сохраняется за ними лишь для того, чтобы подчеркнуть их специфику и отличие от угольных реплик, получаемых вакуумным распылением твердого угля.

«Бензольные» реплики

Было замечено, что под действием ионов и электронов газообразные углеводороды образуют тонкий слой твердого угля на стенках сосуда, в котором производится опыт. Скорость роста такого слоя, при прочих равных условиях, зависит от времени облучения, состава и концентрации употребляемого углеводорода. На основании этого явления был разработан метод получения угольных реплик путем тлеющего разряда в парах бензола (König, Helwig, 1951). Суть метода заключается в том, что на частички суспензии исследуемого вещества, осажденные на подложку из каменной соли, наносится тонкий слой угля из испаряемого в вакууме бензола. При этом важно, что слой образуется не с одной стороны, как при обычном напылении в вакууме, а обволакивает частички со всех сторон. При этом сначала возникают продукты полимеризации, которые затем под влиянием прогрева или интенсивной бомбардировки электронами превращаются в очень прочную угольную оболочку. Затем препарат обрабатывается соответствующей кислотой, которая не оказывает никакого действия на уголь, а растворяет лишь вещество объекта. Остающийся полый «футляр» из угля с очень тонкими, прозрачными для электронов стенками точно передает самые тонкие детали исследуемых частиц.

Особенно большой эффект это дает при изучении морфологических особенностей достаточно толстых частиц, интенсивно рассеивающих электроны и поэтому на обычных снимках выглядящих совершенно черными. Для примера мы приводим снимки с обычной суспензии MgO и с бензольной реплики тех же частиц (табл. VI, I; а и б, König, 1953). Разница столь очевидна, что не требует специальных пояснений. Метод применим только к химически растворимым веществам. Несмотря на хорошие результаты, получаемые с помощью бензольных реплик, они широкого распространения в практике работ не получили. Причиной этого может быть как относительная сложность техники их приготовления, так и возможность изменения объекта в условиях понной бомбардировки.

Угольные реплики

Вряд ли можно назвать реплики еще хотя бы одного вида, которые были бы равно-

значны угольным по применимости к столь широкому кругу объектов, по качеству самих реплик (прочность, устойчивость, разрешение) и по ценности результатов, получаемых с их помощью. Сочетая метод одноступенчатых угольных и двухступенчатых пластино-угольных реплик (целлюлозо-угольных, формварово-угольных, метилметакрилатово-угольных и т. д.), можно охватить если не все, то подавляющее большинство объектов, подлежащих исследованию в электронном микроскопе.

Однако до разработки простого метода прямого испарения угля техника препарирования образцов с этим материалом была трудна для выполнения и ограничивала их применение. И только после того, как Д. Бредли предложил такой простой метод (Bradley, 1954), стало возможным широкое использование угольных реплик.

Метод основан на прохождении переменного тока от 20 до 50 a через угольные стержни в вакуумной камере. В области соприкосновения углей появляется интенсивное локальное разогревание, в результате которого уголь испаряется и отлагается на исследуемой поверхности. Толщина отлагающейся пленки определяется с помощью белого фарфорового индикатора-лодочки или ложечки, в которую налита капля вакуумного масла. Пленка отлагается на фарфоре и не отлагается на масле, что дает резкий цветной контраст.

Модификация этого метода предложена Пфейффером (Pfeiffer, 1955), который в отличие от Бредли проводил испарение угля из вольтовой дуги в течение 2—3 сек. Однако Д. Бредли нашел, что использование дуги более сложно и трудно для контроля (Bradley, 1956).

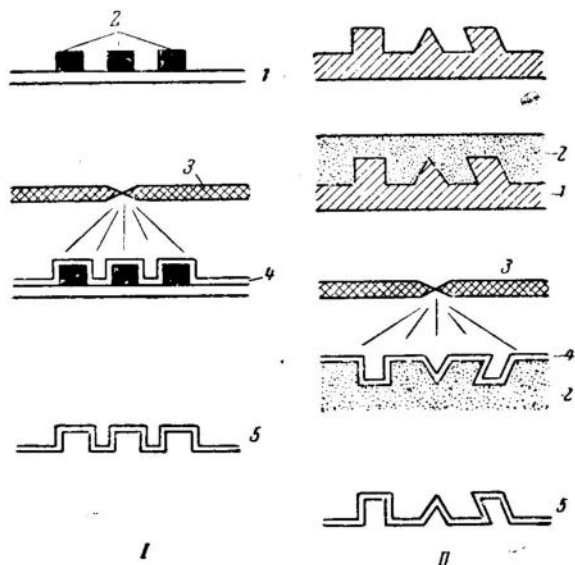
Опыт показал, что уголь обладает рядом неоспоримых преимуществ по сравнению с другими материалами. Угольные пленки совершенно аморфны, химически инертны, дают хорошее разрешение, очень устойчивы в электронном пучке и исключительно прозрачны для электронов. Кроме того, они обладают практически ценным качеством (которого, в частности, нет у кварцевых пленок), они очень легко видимы. Пленка толщиной в 50 Å легко обнаруживается после всплывания на поверхность жидкости над белым дном сосуда по бледно-коричневой окраске в проходящем свете.

Разрешение угольных реплик в известной мере зависит от того, употребляются ли они

в одно- или двухступенчатом методе. В принципе разрешение одноступенчатой угольной реплики должно быть выше, чем двухступенчатой, однако Бредли считает, что если для получения первичного отпечатка употребляется формвар, то потери в разрешении почти не происходят и могут быть разрешены детали в 20 Å. В целом же он предполагает, что с помощью угольных реплик можно получить разрешение в 10 Å и даже меньше.

Одноступенчатые угольные реплики

Методика получения одно- и двухступенчатых угольных реплик отличается только тем, что первые наносятся на образец (фиг. 95, I, Bradley, 1956), а вторые — на промежуточный отпечаток (фиг. 95, II).



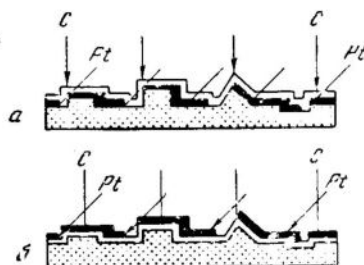
Фиг. 95. Схема получения угольных реплик (Bradley, 1956)

Одноступенчатая (I): 1 — предметное стекло; 2 — образец; 3 — угольные стержни; 4 — угольная пленка; 5 — реплика, отделенная от образца. Двухступенчатая (II): 1 — образец; 2 — матрица из пластика; 3 — угольные стержни; 4 — угольная пленка; 5 — реплика, отделенная от матрицы

Отделение одноступенчатой угольной реплики от образца производится путем химического растворения последнего.

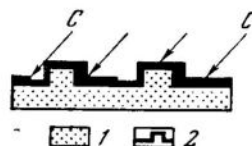
Очень важно, чтобы угольные реплики были по возможности тонкими. При этом, однако, следует учитывать, что наипо тончайшие угольные реплики не обеспечивают достаточного контраста для воспроизведения

доброкачественной микрофотографии и необходимо либо прибегать к их оттенению тяжелым металлом, либо к самооттению путем косого напыления угля. Оттенивание металлом может быть либо предварительным (фиг. 96, а, Bradley, 1956), либо последующим (фиг. 96, б). В первом случае оттеняющий металл наносится непосредственно на образец, и уже затем на эту оттененную поверхность наносится уголь. Во втором случае оттеняется готовая угольная реплика. Для более толстых пленок могут быть использованы самооттеняющие свойства угля, путем нанесения пленки под углом (фиг. 97). Толщина таких пленок не меньше 200—300 Å.



Фиг. 96. Схема оттенения угольной реплики

а — предварительного; б — последующего (Bradley, 1956)



Фиг. 97. Схема получения самооттененной угольной реплики

1 — образец; 2 — уголь

Д. Бредли отмечает, что при косом оттенении изображение образца может подвергаться искажению, вследствие нагромождения угля на вертикальных участках поверхности, обращенных непосредственно к источнику (до 600 Å угля). Вследствие отражения атомов угля от стенок вакуумной камеры, часть атомов с различных направлений достигает всех точек поверхности образца и отлагается внутри «тени» от выступов. Этот эффект может усиливаться вследствие поверхностной миграции углерода. Толщина вертикальной стенки угольной реплики, полученной при нанесении угля под прямым углом к образцу,

составляет всего 10 или 20% толщины самой реплики. Это важно учитывать при использовании угольных реплик для измерения размеров частиц, причем, чем мельче частица, тем больше на ней это сказывается. Так, например, если частица шарообразной формы имеет истинные размеры около 100 Å, то кажущиеся размеры частицы будут около 200 Å. Если же такие частицы изучать с помощью самооттененных реплик, толщина которых может достигать 200 Å и выше, то кажущийся диаметр частиц вдвое или больше превысит истинный. В таких случаях рекомендуется использовать очень тонкую угольную реплику (примерно в 30 Å), так как при этом увеличение размера будет незначительным.

Очень хороши угольные реплики для получения электронных стереофотографий.

В применении к электронномикроскопическому изучению минералов наилучшие результаты пока что получены именно с помощью угольных одно- и двухступенчатых реплик (см. ниже).

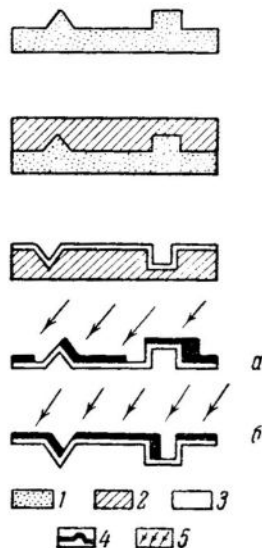
Двухступенчатые угольные реплики

Первичный отпечаток для угольной реплики практически может быть изготовлен из разных пластиков. Так, Д. Бредли, разработавший этот метод, использовал для первичного отпечатка формвар и целастонд (Bradley, 1956, 1957), А. Н. Пилянкевич (1958) — целлюлодную подложку рентгеновской пленки и т. д.

Методика получения первичного отпечатка с пластика, предложенная Д. Бредли (Bradley, 1955), практически применяется всеми последующими авторами почти без изменения, лишь с теми вариациями, которые требуют употребления того или иного конкретного пластика.

Наилучшим материалом Д. Бредли считает целастонд, который выпускается ацетатно-целлюлозной промышленностью Англии в виде листов; наиболее благоприятны листы толщиной около 0,1 мм. Из листа вырезаются маленькие квадратики и увлажняются ацетоном. Образец также смачивается ацетоном и затем прижимается к пластику с достаточной силой для удаления всех пузырьков воздуха. Примерно через 10 мин. образец отделяется от пластика, высушивается и на него наносится угольная пленка. С помощью целастоида Д. Бредли уда-

лось получить реплики с очень маленьких трудных для обычного препарирования образцов порядка 0,5 мкм (Bradley, 1957). Формвар был употреблен Бредли для получения первичных отпечатков с тонких волокон, с которых другими способами получить хороших отпечатков не удалось. Пленки формвара получались погружением предметного стекла в 2—4%-ный раствор формвара в хлороформе с последующим стеканием и высушиванием при вертикальном положении стекла. Формвар размягчается с помощью ацетона и на этой размягченной поверхности и получается отпечаток, на который после удаления образца и высушивания наносится угольная реплика. Очень важной операцией является растворение пластика, так как вследствие его неравномерного разбухания легко может быть повреждена конечная реплика. Поэтому препарирование особо нежных и



Фиг. 98. Схема оттенения конечной угольной реплики при двухступенчатом процессе

1 — образец; 2 — пластик; 3 — уголь;
4 — металл; 5 — направление оттенения

мелких образцов рекомендуется вести прямо на поддерживающей сетке. На ней же производится и растворение промежуточных отпечатков. Несмотря на некоторую сложность методики, получаемые результаты столь хороши, что это оправдывает затрату времени и сил.

Весьма важной операцией является оттенение конечной угольной реплики: должна быть оттенена обязательно та поверхность,

которая примыкает к контактной стороне пластического отпечатка (фиг. 98, а), так как в противном случае будет получена негативная картина исходной поверхности (фиг.

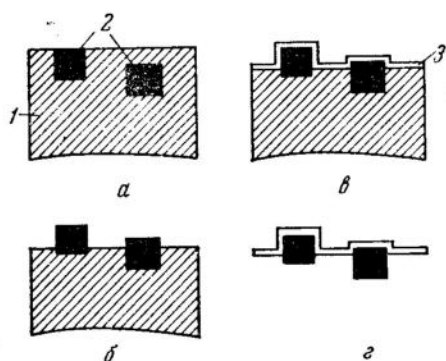
98, в). Если препарирование образца велось на сетке, то оттениение может быть произведено через ее отверстия, так как иначе тоже получится негативная картина.

РЕПЛИКИ С ЭКСТРАКЦИЕЙ

Большим ограничением метода реплик является невозможность его непосредственного сочетания с электронографией. В металлографии это препятствие частично обходимо применением так называемых реплик с извлечением. Суть метода заключается в том, что при наличии двух или более фаз, обладающих различной растворимостью, селективным растворением можно удалить одну

более крупных включений (до 10μ) был предложен метод одноактного травления (Booker, Norbury, 1957). Препарирование проводилось следующим образом.

1. В отличие от Фишера (фиг. 100, левая половина, Booker, Norbury, 1957), производилось не легкое, а глубокое протравливание шлифа на всю высоту включения (в конкретном случае 5μ ; та же фиг. правая

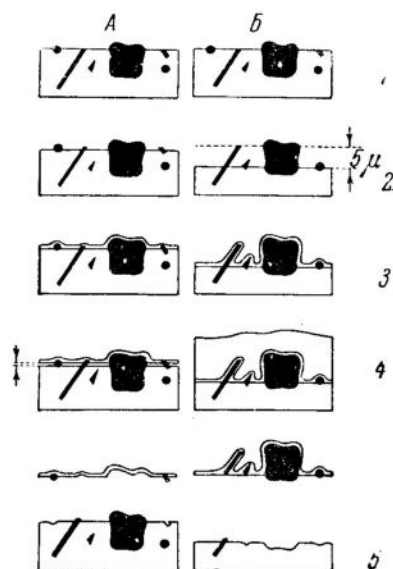


Фиг. 99. Схема получения реплики с экстракцией

а — образец отполированный; б — образец протравленный; в — поверхность, покрытая кварцевой пленкой; г — готовый препарат (Утевский, 1952)

или более фаз, а оставшуюся исследовать всеми доступными методами. Практически это производится следующим образом (Утевский, 1952): полированный шлиф, сделанный из вещества 1, в котором содержатся шпородные включения 2, электролитически протравливается реагентами, не действующими на включения (фиг. 99, а, б). Затем на протравленную поверхность аншлифа наносится путем вакуумного распыления кварцевая пленка (фиг. 99, в), после чего производится второе травление, высвобождающее включения, которые легко отделяются от испытуемой поверхности вместе с кварцевой пленкой (фиг. 99, г).

В отличие от метода двойного протравливания, использованного Л. М. Утевским (1952) и Фишером (Fischer, 1953), дающего хорошие результаты при извлечении очень мелких включений (около 1μ и меньше), для



Фиг. 100. Сравнительная схема двойного (А) и простого глубокого протравливания (В) при получении реплик с экстракцией

1 — образец; 2 — первое протравливание; 3 — нанесение пленки; 4 — укрепление пленки; 5 — отделение пленки от образца (Bookery, Norbury, 1957)

половина). По окончании травления поверхность образца тщательно очищалась с помощью спирта и высушивалась в токе теплого воздуха.

2. Протравленная поверхность покрывалась тонкой пленкой формвара и толстой — коллодия.

3. После полного высыхания такая двойная пленка снималась, коллодий осторожно растворялся, образец отмывался спиртом во

избежание дальнейшей порчи, а конечная реплика с извлеченными включениями отмывалась, высушивалась и монтировалась для просмотра в электронном микроскопе.

Метод удобен тем, что извлекаемые частицы остаются на реплике в той же конфигурации, что и в самом образце, сохраняют свою форму и позволяют получать электрограммы с отдельных частиц.

Извлекающие реплики высокого разрешения были получены путем испарения угля (по методу Бредли) на протравленную поверхность шлифа хромовомолибденовой стали

с последующим отделением угольной пленки двумя способами: электрополированием и травлением (табл. VI, 2, Smith, Nutting, 1956). Включения карбидов в стали были изучены методом электронной дифракции (табл. VI, 2 а).¹

К изучению минералов реплики с экстракцией могут быть применены только в тех случаях, когда компоненты обладают резко различным отношением к растворителям. Например, таким способом могут изучаться включения корунда в полевом шпате, графита в кианите и др.

ПСЕВДОРЕПЛИКИ

В отличие от настоящих реплик под псевдорепликами понимают препараты, получаемые путем отслаивания тонкой пленки исследуемого материала с помощью нанесения раствора пластика или пленки металла. Техника препарирования заключается в следующем: на свежий излом маленького кусочка испытуемого образца наносится несколько капель раствора нитроцеллюлозы в амилацетате. После испарения растворителя на поверхности кусочка образуется твердая корочка, которая отделяется вместе с прилипшими частичками.

Затем на пленку с частичками в вакууме наносится слой металла, нитрат целлюлозы отмывается амилацетатом, а металлическая пленка с прилипшими частичками монтируется и просматривается в электронном микроскопе. Такой метод получения псев-

дореплик применил Хаст для изучения структуры глины (Hast, 1947).

Совершенно аналогичный способ получения псевдореплик использован для изучения структуры силикагелей (Sugar, Guba, 1955), с той лишь разницей, что вместо нитроцеллюлозы для препарирования брался вязкий коллоидный раствор. Преимущество последнего заключается в том, что вследствие своей вязкости при обыкновенном давлении этот раствор не в состоянии проникнуть в капилляры геля, но очень хорошо цементирует его губчатую массу и позволяет отделить самый верхний тончайший слой геля.

С большим успехом псевдореплики применены к изучению структуры макромолекул (Wyskoff, 1948). В ряде случаев они дают хорошие результаты при исследовании минералов (см. главу 6).

УСИЛЕНИЕ КОНТРАСТНОСТИ ПУТЕМ ОТТЕНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ¹

При определении того, сколь малые частицы или детали могут быть видны на электронных микрофотографиях, следует учитывать два фактора: разрешающую силу микроскопа и контраст, даваемый наименьшими частицами или наименьшими деталями при электронномикроскопическом изображении. Частицы можно четко различить в тех случаях, когда их размеры превышают разрешающую способность микроскопа и при этом состоят из веществ, которые рассеивают ощутимо больше электронов, чем окружающая среда. Поэтому, например, очень важно, чтобы пленка-подложка давала

наименьшее рассеяние, для чего она должна быть наивозможно тонкой, наименьшей плотности и среднего атомного номера. Лучшими в этом отношении являются очень тонкие формваровые, бериллиевые (полученные испарением на жидкость) и угольные пленки-подложки. Однако даже при выполнении этого условия контраст в изображении частиц нередко получается недостаточным и не позволяет с необходимой полнотой выявить детали их морфологии. Недостаточная контрастность объекта ограничивает возможность использования разрешающей силы электронного микроскопа. Поэтому методика усиления контрастности имеет весьма важное значение при получении высоко-

¹ Дается по Р. Уайкову (Wyskoff, 1949) с небольшими дополнениями по данным других авторов.

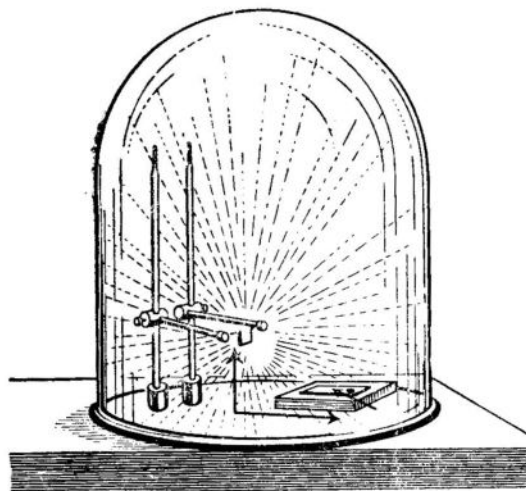
качественных электронномикроскопических изображений. Наиболее универсальной и дающей результаты высокого качества техникой усиления контрастности является косое отенение тяжелыми металлами.

Первоначально такое отенение было использовано в Германии для измерения высоты электронномикроскопических объектов путем измерения длины теней, отбрасываемых этими объектами (Müller, 1942). Однако выбранное для отенения серебро дало пленки такой зернистости, что хорошие результаты не были достигнуты и работы с этим элементом были прекращены.

Успех техники отенения определился выбором таких металлов, которые дают однородные бесструктурные пленки (не образуют агрегатов ни в процессе испарения, ни под действием электронного пучка), не обнаруживают тенденции мигрировать по поверхности и образуют четко ограниченные тени.

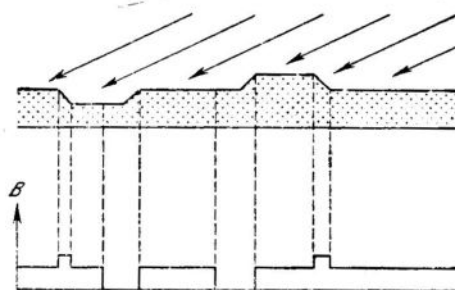
Сначала были использованы хром и уран (Williams, Wyckoff, 1944), затем список был увеличен за счет золота (Williams, Wyckoff, 1946) и ряда других металлов (Wyckoff, 1949; Hall, 1953). Одновременно расширились и рамки применения метода: помимо оценки высоты объектов, появилась возможность выявления деталей, стоящих по своей величине ниже разрешающей способности электронного микроскопа, за счет увеличения их размеров и контрастности. Для того, чтобы изменение геометрических очертаний частиц или деталей рельефа было минимальным, требуются исключительно тонкие пленки большой рассеивающей силы. Именно такие пленки и могут быть получены из тяжелых элементов: хрома, золота, платины, палладия, урана и др. путем их испарения в вакууме.

Техника вакуумного испарения заключается в следующем: отеняемый препарат помещается под колокол вакуумной установки (фиг. 101, Wyckoff, 1949), где имеется специально смонтированный испаритель из вольфрамовой проволоки. Препарат располагается ниже (примерно в 4 см) и в стороне (на 6—12 см) от испарителя, в который сначала загружается металл для отенения, а затем испаритель нагревается током до необходимой температуры. Если к моменту испарения достигнут хороший вакуум, то атомы металла разлетаются прямолинейно по всем направлениям и некоторые из них отлагаются на образце. Если для отенения



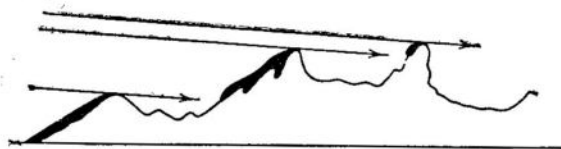
Фиг. 101. Изображение колокола вакуумной установки для напыления (Wyckoff, 1949)

взять металл, который после отложения не мигрирует по поверхности, то толщина отложившегося слоя является наибольшей в тех частях препарата, которые обращены



Фиг. 102. Относительная толщина металлического слоя (B), отлагающегося в зависимости от рельефа поверхности (Grasenick, 1956)

непосредственно в сторону летящих из источника атомов и, наоборот, позади высоких деталей должны быть участки, которые так «затенены», что металл их не достигает (фиг. 102, Grasenick, 1956 и фиг. 103, Hall, 1953).



Фиг. 103. Схема отенения поверхности с грубым рельефом (Hall, 1953)

Хотя в принципе процедура вакуумного оттенения очень проста, для получения хороших результатов требуется выполнение ряда условий, главнейшими среди которых являются хороший вакуум в момент оттенения и правильный выбор оттеняющего металла. Кроме того, важно установить соответственное расстояние между образцом и испарителем и выбрать наилучший угол оттенения. Вакуум для хорошего оттенения должен быть исключительно высоким, чтобы гарантировать условия, при которых средняя длина свободного пробега испаряющихся атомов будет больше, чем расстояние между источником испарения и образцом. Если это условие не выполнено, то прямолинейность пути атомов будет нарушена и тени получатся размытыми. Для расстояния от источника до образца примерно в 10 см (в колоколе диаметром 15 см и высотой 30 см) вакуум должен быть порядка 10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст.

Наилучшие результаты получаются в том случае, если препараты выдерживаются при хорошем вакууме значительное время перед отложением металла. По-видимому, это объясняется тем, что за время пребывания в вакууме до оттенения с поверхности препарата удаляются адсорбированные газы. Если этого не делается, оттеняющая пленка может приобрести мешающую работе зернистость или пузырчатость. В лаборатории Р. Уайкова (Wuskoff, 1949) перед испарением обычно применяют откачку около 0,5 или 1 час (а иногда и больше) после достижения вакуума 10^{-4} мм рт. ст.

Выбор металла определяется характером объекта и степенью детальности исследования. Как уже указывалось, первым металлом, успешно использованным для оттенения, был хром и он сохранил свое значение до настоящего времени. Он не дает сплавов с вольфрамом и не особенно труден для испарения из такого нагревателя (t° плавления = 1830°C). Он очень хорош для оттенения частиц суспензий и удачно применяется для оттенения пластических реплик. При низких и средних электроннооптических увеличениях он не обнаруживает собственной структуры. Средняя толщина пленки хрома, требующаяся для хорошего оттенения, определяется в 50—70 Å. Однако для точной работы при наиболее высоких увеличениях хром мало пригоден, так как при оттеняющем слое в 50—70 Å мелкие детали, обращенные в сторону источника испарения,

вследствие отложения металла существенно утолщаются, форма и размеры их искажаются, а наиболее тонкие детали вообще могут исчезнуть. Кроме того, при очень больших увеличениях хром обнаруживает «перистость» или «шерстистость», что также мешает его использованию в подобных условиях.

Первым благородным металлом, употребленным для оттенения, было золото. Оно испаряется легче, чем хром (t плавления золота 1063°C), но обнаруживает зернистость, особенно в относительно толстых пленках и при большой интенсивности электронного пучка; поэтому средняя толщина его пленок не должна превышать 8—10 Å.

Хорошее оттенение получается с помощью платины (t плавления 1773°C) и палладия (t плавления 1855°C). Хотя их точки плавления выше, чем у золота, но не настолько, чтобы это мешало испарению. Пленки всего в 9—10 Å дают хорошую контрастность и совершенно бесструктурны. Следует лишь учитывать, что, поскольку оба эти металла легко сплавляются с вольфрамом, нужно избегать излишнего перегрева и чаще менять спираль испарителя.

Особенно хорошим для тончайшего оттенения является уран вследствие очень большого атомного номера. Поскольку металлический уран труден для испарения, он может быть заменен сульфидом урана, который испаряется при более низких температурах (Williams, Backus, 1949). Сульфид легко готовится нагреванием смеси нитрата урана с избытком серы в пламени газовой горелки.

Важным показателем при сравнении достоинств материалов для оттенения является относительная степень рассеяния металлов, дающая пленки равной толщины (Hall, 1953). При напряжении в микроскопе, равном 65 кВ, для металлов разного атомного номера (Z) и разной объемной плотности (p) величина степени рассеяния ($p \cdot S \cdot c$) имеет следующие значения (табл. 5).

В таблице приведены только те металлы, для которых была установлена величина площади, которую можно оттенить слоем заданной толщины из расчета на 1 г вещества ($S \cdot c \cdot \text{см}^2/\text{г}$). По величине $p \cdot S \cdot c$ наилучшими для оттенения являются платина и уран. Однако следует учитывать, что уран окисляется на воздухе и его эффективная объемная плотность может быть ниже, чем указано в таблице. С точки зрения контраст-

Сравнительная характеристика металлов для оттенения

	Cr	Ge	Pd	Pt	U
<i>Z</i>	24	32	46	78	92
<i>S. с. см²/г</i>	$3,5 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$
<i>p г/см³</i>	6,9	5,4	11,4	21,5	18,7
<i>p. S. с. на см</i>	$24 \cdot 10^4$	$18 \cdot 10^4$	$51 \cdot 10^4$	$65 \cdot 10^4$	$64 \cdot 10^4$

ности, химической стабильности, зернистости и устойчивости под электронным пучком, платина, по-видимому, является наилучшей из всего списка.

Металл для оттенения обычно выбирается в зависимости от характера объекта и способа препарирования. Так, например, когда исследуются детали структуры порядка 200 Å и больше, наиболее удобным и надежным элементом является хром (Williams, Backus, 1949). Для выявления наиболее тонких деталей поверхности или для очень маленьких частиц, смонтированных на подерживающей пленке, наилучшим материалом считается уран или окись урана. Он дает заметные тени при толщине всего 4 Å и интенсивные тени при толщине 8 Å.

Для предварительного оттенения реплик наилучшие результаты дают платина или ее смеси с палладием. Порядок толщины слоев, необходимых для получения четких теней и хорошей контрастности, тот же, что и у урана.

При оттенении очень важно, чтобы оттеняющий слой был не толще, чем необходимо для контрастного выявления деталей. Неоправданно толстый слой не только скрывает тончайшие детали, которые могут присутствовать, но и обнаруживает стремление к развитию зернистой структуры.

Толщина пленки может быть вычислена по формуле (Williams, Backus, 1949)

$$t = \frac{3}{4} \frac{M \operatorname{tg} \alpha \cdot 10^8}{4\pi r^2 d},$$

где t — толщина в ангстремах;

M — масса испаряющегося материала;

α — угол оттенения;

r — расстояние от испарителя до образца;

d — плотность нанесенного материала в г/см^3 .

Толщина может быть вычислена надежно в том случае, когда используется обычная

коническая спираль, а коэффициент полезного действия принимается равным $3/4$.

Для получения оттеняющих слоев желательной электронной непрозрачности и контрастности обычно достаточно нескольких миллиграмм испаряемого металла. На практике оптимальное количество оттеняющего металла определяется эмпирически в зависимости от типа образца и используемого металла и затем уже соответственно выдерживается при дальнейшей работе.

Наилучший угол для оттенения устанавливается в зависимости от размера частиц или характера рельефа исследуемой поверхности и высоты отдельных деталей. Угол, под которым испаряющиеся атомы летят на образец, и, соответственно, длина теней должны быть такими, чтобы выявить самые тонкие детали. При этом, однако, тени не должны быть столь длинными, чтобы перекрывать друг друга и тем самым затруднять интерпретацию полученных картин.

Соотношение длины теней (l), высоты объекта (h) и угла оттенения (θ) определяется по формуле $l = \frac{h}{\operatorname{tg} \theta}$ или $l = h (\operatorname{tg}^{-1} \theta)$ (фиг. 104, Hall, 1953).

Опыт показывает, что угол для оттенения с успехом может меняться в довольно широких пределах: обычно от 45° (и больше) до $10-15^\circ$. При этом для угла 45° соотношение длины тени к высоте объекта 1 : 1; при уменьшении угла наклона длина тени соответственно будет больше высоты объекта. Если же по каким-либо причинам нужно, чтобы длина теней была меньше высоты объекта, угол для оттенения должен браться больше 45° .

Угол для оттенения может указываться как в градусах, так и по соотношению длины тени к высоте объекта (2 : 1; 10 : 1 и т. д.).

В зарубежной литературе вместо угла оттенения часто употребляется выражение

$\text{tg}^{-1} \frac{h}{l}$, где в числителе стоит принятая за единицу высота объекта, а в знаменателе — длина тени, взятая по отношению к высоте объекта. Так, например, если оттенивание велось под углом $\text{tg}^{-1} 1$, то длина тени равна высоте объекта, если же брался угол $\text{tg}^{-1} 1/6$, то длина тени в 6 раз превышает высоту частицы, если угол $\text{tg}^{-1} 1/10$, то в 10 раз и т. д. (Drummond, 1950).

В самом общем приближении детали относительно грубой поверхности видны с тенями, не больше чем вдвое превышающими

лицей иногда можно пренебречь при работе с микроскопами низкого и среднего разрешения, но она приобретает чрезвычайно важное значение при переходе к высокому разрешению.

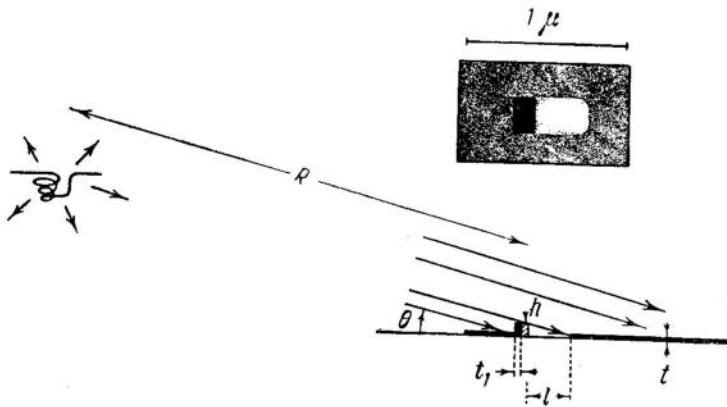
Для получения наивозможно высокого разрешения при оттенивании требуется оттенивающий материал большого атомного номера, не дающий агрегатов. Агрегация не должна возникать ни в процессе отложения, ни под действием электронного пучка. Весьма многообещающей в этом отношении является предложенная Д. Бредли техника совместного испарения платины и

угля. Вместо чисто угольных электродов им были использованы стержни, изготовленные из порошков платины и угля по специальной рецептуре (Bradley, 1959). Качество пленки, нанесенной при совместном испарении платины и угля, намного выше, чем при раздельном (т. е. чем в случае угольных реплик с предварительным или последующим оттениванием платиной). Это легко видеть из сравнения темнопольных изображений и электронограмм таких пленок (фиг. 105, а и б, Bradley, 1959).

Платиново-угольное оттенивание дает исключительно четкие тени даже с необычно коротких расстояний между испарителем и образцом. Так, например, если для обычного напыления металла на образец выдерживается расстояние от испарителя 8—15 см, то в случае платиново-угольных пленок это расстояние может быть сокращено всего до 2,5 см.

С помощью высокоразрешающих платиново-угольных реплик Д. Бредли удалось очень четко выявить ступени роста высотой менее 10 Å на поверхности кристалла натрового фюзита (фиг. 106) (Bradley, 1959).

Фотографии, полученные с оттенинных препаратов, в отличие от обычных имеют трехмерное изображение. Очертания деталей исследуемых поверхностей объемны и, по образному сравнению (Wusckoff, стр. 82, 1949), «напоминают собой обозреваемый с холма или самолета ландшафт, освещенный косыми лучами восходящего или заходящего солнца».

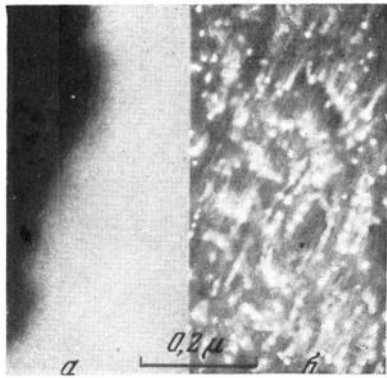


Фиг. 104. Схема оттенивания

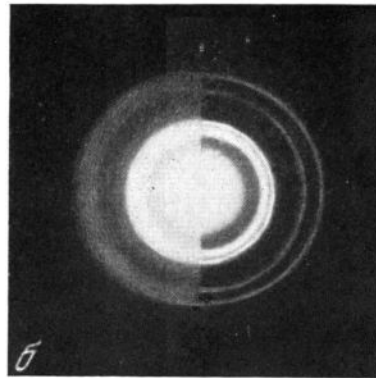
R — расстояние от центра испарителя до объекта; h — высота объекта; l — длина тени; θ — угол оттенивания; t_1 — толщина слоя, отлагающегося на стороне объекта, обращенной к источнику (Hall, 1953)

их высоту (угол 2 : 1 или $\text{tg}^{-1} 1/2$). Исключительно тонкие детали, лежащие на гладком основании, иногда требуется оттенивать с таким наклоном, чтобы тени были в десять длиннее высоты объекта (угол 10 : 1) (Wusckoff, 1949). В некоторых особых случаях, когда, например, оттениваются кристаллические макромолекулы, металл может быть отложен с двух направлений под прямым углом друг к другу (Wusckoff, 1948).

При всей ценности и важности техники оттенивания тяжелыми металлами у нее имеется один существенный недостаток: получаемое разрешение серьезно лимитируется агрегацией оттенивающего материала в отдельные кристаллиты. Например, в случае золото-палладиевого сплава, часто употребляемого для оттенивания, величина таких кристаллитов может достигать 40—50 Å в диаметре, а у платины и урана — около половины этой величины (Bradley, 1958). Подобной грану-

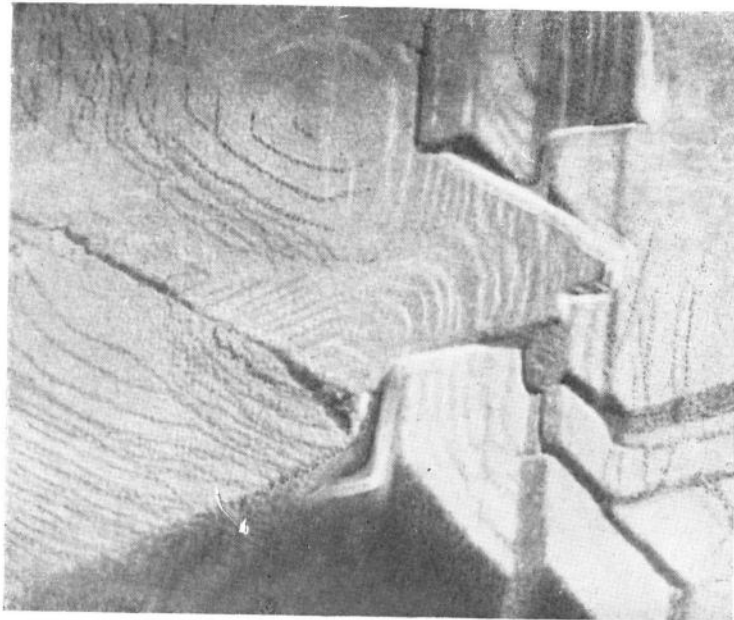


I



II

Фиг. 105. Темнопольная электронная фотография (*I*) и электронограммы (*II*) пленок (Bradley, 1959)
a—платиново-угольной пленки при совместном испарении; *б*—угольной пленки, оттененной платиной



Фиг. 106. Платиново-угольная реплика поверхности кристалла натрового фюзита. Угол 2 : 1 (Bradley, 1959)

ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОВ МЕТОДОМ СУСПЕНЗИЙ

Метод суспензий, впервые примененный к исследованию минералов более 20 лет назад (Eitel, Müller, Radczewski, 1939; Eitel, Schusterius, 1940; Eitel, Radczewski, 1940 и др.), сохраняет свое значение и до сего времени как метод изучения отдельных частиц.

В последние годы значение метода суспензий резко возросло в связи с возможностью его сочетания с электронографией и, особенно, с микродифракцией (Попов, Звягин, 1959), что позволяет не только диагностировать отдельные частицы, но и решать ряд очень тонких специальных задач (проверить структурную однородность, устанавливать кристаллографические направления в частицах и т. д.).

В зависимости от задач исследования в методе суспензий могут применяться те или иные варианты техники препарирования. Если, например, нужно изучить морфологию индивидов, слагающих тонкодисперсные агрегаты минералов, то препарат должен готовиться так, чтобы форма частиц не была нарушена. Совершенно очевидно, что в этом случае наилучшие результаты метод суспензий может дать только для минеральных агрегатов, легко и без заметного разрушения разделяющихся по естественным границам зерен, либо при простом взбалтывании, либо при осторожном растирании в смоченном состоянии, либо, наконец, при соответственно подобранном режиме ультразвуковой диспергации. К числу подобных минералов относится ряд волокнистых и слоистых силикатов (пальгорскит, асбест, сепиолит, галлуазит, каолинит, диксит, гидрослюда и др.).

В тех случаях, когда диспергация минеральных агрегатов требует применения за-

метных механических усилий и есть опасность нарушения первичных форм и размеров частиц, метод суспензий применяться для морфологических исследований не может и следует прибегать к методу реплик.

Для получения микродифракционных картин с отдельных частиц указанное ограничение, конечно, отпадает.

Оборудование рабочего места

Рабочее место для приготовления препаратов в зависимости от условий может быть организовано как на лабораторном столе, так и на обычном. В последнем случае над столом нужно иметь подвесную полку для подсобного инвентаря. Поскольку одним из основных требований к препарированию является чистота, необходимо, чтобы стол был покрыт обыкновенным толстым или органическим стеклом, а полка застеклена. Комната, в которой ведется приготовление препаратов, должна быть достаточно светлой и хорошо вентилируемой. Если по каким-либо причинам нельзя для этой цели выделить отдельного помещения, необходимо заполнить хотя бы одно условие: не вести в той же комнате каких-либо других работ, вызывающих образование пыли или приводящих к химическому загрязнению воздуха. При электронооптических исследованиях всякая посторонняя частица, тем или иным путем попавшая на препарат, может внести путаницу в расшифровку снимка.

Оборудование для приготовления суспензий может быть подразделено на две категории: а) оборудование, требующееся для препарирования при простой съемке на просвет; б) дополнительное оборудование, необходимое для повышения контрастности.

а) Обычное оборудование.

1. Цилиндрические стеклянные сосуды диаметром 15—20 см и высотой 7—10 см, лучше толстостенные (2—3 мм). Для приготовления пленки очень удобны кристаллизаторы такого размера.

2. Бутыль для дистиллированной воды.

3. Цилиндры стеклянные, мерные.

4. Стаканчики химические.

5. Бюксы стеклянные.

6. Часовые стекла.

7. Пробирки стеклянные.

8. Чашечки фарфоровые.

9. Пипетки.

10. Набор стеклянных трубок для вытягивания микропипеток.

11. Предметные стекла.

12. Колпаки стеклянные.

13. Эксикатор.

14. Пинцеты.

15. Коленчатый подъемник.

16. Сетка металлическая.

17. Пробойник (типа дырокола).

18. Иголочки монтировочные.

19. Ножницы.

20. Микроскоп биологический.

б) Дополнительное оборудование.

Вакуумная установка для напыления.

Назначение оборудования будет видно по ходу изложения.

Приготовление поддерживающих пленок

При массовом просмотре суспензий на просвет мы пользовались обычными коллоидными пленками. Они очень просты для изготовления и обеспечивают достаточный рабочий контраст. Из других типов пленок (угольных, кварцевых, бериллиевых и пр.) в повседневной работе нами в чисто методических целях испытывались только угольные пленки.

Получение коллоидной пленки. Для приготовления коллоидной пленки используется обычный аптечный коллодий. Последовательность приготовления такова: на тщательно вымытое и протертое спиртом часовое стекло выливается эфирный раствор аптечного коллодия. Во избежание загрязнения из воздуха часовое стекло с коллодием прикрывается сверху вторым, тщательно очищенным часовым стеклом. Между стеклами оставляется небольшая щель для улетучивания эфира.

В подобных условиях коллодий обычно высыхает через 5—6 час. Из такой высохшей пленки затем готовится раствор требуемой концентрации в изоамилацетате. Мы пользовались 1%-ным раствором, и для приготовления очередной порции пленки брали навеску коллодия в 0,1 г. Пленка помещается в бюкс, заливается изоамилацетатом и оставляется на несколько часов до полного растворения.

Затем в чистый кристаллизатор примерно на $\frac{3}{4}$ его высоты наливается чистая дистиллированная вода. Чистота сосуда и воды является абсолютно обязательной, так как при любом загрязнении поверхности воды пленка получается неровной и должна быть выброшена. С помощью чистой стеклянной палочки с оттянутым концом на поверхность воды наносится капля пленкообразующего раствора над центром сосуда, чтобы пленка могла свободно и равномерно растечься во все стороны по поверхности. Капля должна свободно отделиться от палочки, но с очень небольшой высоты, чтобы как можно меньше нарушать гладкое зеркало воды. Нанесения капли из пипетки следует избегать, так как при этом в пленку могут попасть пузырьки воздуха. Образующаяся на поверхности воды видимая пленка не доходит до краев сосуда. Однако, по данным Д. Друммонда (Drummond, 1950), пространство между стенкой сосуда и видимой пленкой на самом деле также покрыто тончайшей пленкой, возможно мономолекулярной.

Получение угольной пленки. Приготовление угольной пленки-подложки ведется в вакууме при несколько отличном режиме распыления углей. Для этого берется свежесыколотая пластинка каменной соли размером примерно 1×2 см, при толщине 2—3 мм и закрепляется на объектодержателе вакуумной установки под прямым углом к направлению распыления углей на расстоянии 12—15 см от них. После достижения вакуума 10^{-4} мм рт. ст. импульсным методом производится распыление углей. Режим распыления: вакуум 10^{-4} мм рт. ст. расстояние от угля до соли 12—15 см, угол 90° , сила тока 70—80 а, время распыления 0,2—0,4 сек. При таком режиме получается тонкая, почти невидимая в электронном микроскопе поддерживающая пленка.

Отделяется пленка простым опусканием пластинки в воду.

Монтирование пленки на сетке

Приготовленную на поверхности воды коллоидную пленку или отделенную от соли угольную пленку требуется поместить на поддерживающую сетку, которая для этого должна быть соответственным образом подготовлена.

В нашей практике мы пользовались сеткой из фторированной бронзы с величиной ячейки $\sim 0,1$ мм. Из сетки нарезаются квадратики размерами 7—10 мм. Один из углов квадрата с помощью пинцета загибается под прямым углом. Сеточки тщательно отмываются слабой соляной кислотой и во избежание дальнейшего загрязнения помещаются в чистый бюксик с ацетоном или спиртом.

Через 2—3 мин. после нанесения коллоидной пленки на поверхность воды квадратик сетки берется пинцетом за отогнутый уголок и подводится под край пленки так, чтобы пленка полностью покрыла поверхность сетки. Затем пленка осторожно со всех сторон обрезается по размерам квадрата, сетка с пленкой кладется на фильтр, помещается под стеклянный колпак и оставляется до полного высыхания.

Угольная пленка, отслоившаяся от соли и всплывшая на поверхность воды, вылавливается или на сеточку или непосредственно на диафрагму.

Приготовление суспензий

Способ приготовления суспензий зависит от того, какой материал и для каких целей требуется исследовать. Если речь идет о фракциях < 1 м, выделяемых при седиментационном анализе, то препарат необходимо готовить непосредственно из самой фракции. Никакой дополнительной диспергации здесь обычно не требуется. Весьма нежелательно, чтобы материал фракции отфильтровывался, высушивался, а затем заново диспергировался для электронномикроскопического изучения, так как при высыхании может происходить необратимое укрупнение и агрегирование частиц и истинная картина искажается.

То же относится и к таким естественно-влажным образованиям, как, например, пльвуны. Суспензия, приготовленная из естественно-влажного материала пльвуновых песчано-глинистых пород (табл. VII, 1, 3), и суспензия того же, но высушенно-

го материала существенно отличаются по крупности частиц (табл. VII, 2, 4) (Грицаенко, 1956).

Из образцов пород, легко размокающих в воде, суспензии могут быть приготовлены по рецептуре М. Ф. Викуловой (1958, стр. 148—149). «Кусок глины весом в 1—5 г (в зависимости от степени песчаности породы) помещается в фарфоровую чашку, заливается дистиллированной водой и оставляется на сутки для размокания. Прозрачный слой воды над размокшей глиной сливается для удаления электролитов и снова наливаются дистиллированная вода. Покачиванием чашки глину переводят в суспензиванное состояние и суспензию сливают в пробирку, куда добавляется вода и несколько капель диспергатора (аммиака).

«Образцы плохо размокающих глин после сливания воды с электролитами перед переводом суспензии в пробирку слегка растирают резиновым пальцем. После 24 час. отстаивания суспензии в пробирке верхний столб ее в 5—7 см, содержащий в основном частицы $< 0,001$ мм (тонкая фракция), сливается в чистую пробирку или набирается пипеткой, разбавляется дистиллированной водой до нужной концентрации (слабая опалесценция). Чтобы частицы исследуемого вещества при приготовлении препаратов равномерно оседали на пленке-подложке, в разбавленную до нужной концентрации суспензию добавляется еще одна-две капли раствора аммиака».

При диспергации галогенных пород (Апполонов, 1954) требуется особенно тщательная отмывка от электролитов. Освобождение от электролитов производилось путем многократного сливания осветленного слоя воды над осевшей породой. При добавлении свежих порций дистиллированной воды диспергируемый материал каждый раз тщательно взбалтывался и размешивался стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Это проделывалось до тех пор, пока суспензия не достигала устойчивости в течение суток. Если путем отмывки получить устойчивую суспензию не удавалось, то сначала выделялась фракция $< 0,01$ мм, а затем уже из нее выделялась фракция < 1 м.

При изготовлении суспензий из тонкодисперсных минералов оперировать навесками в 1—5 г невозможно, так как количество материала, как правило, бывает сильно ограничено и нередко приходится прибегать к особым операциям для того,

чтобы приготовить суспензию всего из нескольких миллиграммов. Поэтому в отличие от суспензирования пород приготовление суспензии из минералов в общем случае сводится к следующему:

1. Берется навеска минерала в 0,025—0,030 г.

Практически взвешивание пробы для получения суспензии производится один раз, а затем уже на глаз чистой стеклянной лопаточкой отбирается примерно такое же количество вещества, какое было установлено при взвешивании.

2. Исследуемое вещество помещается в чистую пробирку, заливается примерно на $\frac{2}{3}$ водой или какой-либо другой жидкостью (ацетоном, бензолом, эфиром, спиртом, если мы имеем дело с воднорастворимым минералом) и оставляется на несколько часов. По прошествии этого времени содержимое пробирки взбалтывается либо встряхиванием, либо осторожным помешиванием тонкой стеклянной палочкой, иногда с легким нажимом для раздавливания комочков. Так как при суспензировании минералов не ставится специальной задачи выделения фракции $< 1 \mu$ и, кроме того, индивидуальности тонкодисперсных минералов могут быть различной крупности, в том числе в 1—2 μ , то скорость оседания частиц в суспензии может быть различной. Поэтому время, протекающее от момента приготовления суспензии до ее нанесения на пленку-подложку, различно для разных минералов. Так, например, для монтмориллонита проба может наноситься на пленку через 12 час. и даже через сутки после готовности суспензии, а для некоторых образцов каолинита препараты приходилось готовить через 20—30 мин. и даже меньше.

Практически время готовности суспензии для нанесения на пленку определялось тем, сколь скоро над осевшими частицами образовывался столбик почти прозрачной, слабо опалесцирующей жидкости. Именно из этого столбика, который и содержит наименьшие частицы, с помощью пипетки бралась капля суспензии.

Осторожное растирание образца в смоченном состоянии перед суспензированием, как правило, не приводит к нарушению формы частиц у многих минералов, особенно у волокнистых и слюдистых с весьма совершенной спайностью. Поэтому процедуру растирания в этих случаях вводить очень полезно. Однако на хрупких минералах даже

осторожное растирание сказывается губительно (табл. VIII, I, 2) и должно быть исключено.

Для большей устойчивости суспензий и для более равномерного распределения частиц полезно добавлять при растирании и диспергации 1—2 капли 5—10%-ного аммиака.

В тех случаях, когда суспензии готовятся из очень малых навесок (менее 10 мг), получить хорошую суспензию путем механического растирания и взбалтывания не всегда удается и поэтому приходится прибегать к ультразвуковой диспергации.

Равным образом это относится и к приготовлению суспензий воднорастворимых минералов в ацетоне, бензоле и т. п. жидкостях.

Если суспензии готовятся из порошковых или относительно плотных, но легко разделяющихся на индивидуумы агрегатов, диспергация с помощью ультразвука позволяет получить более устойчивые и равномерные суспензии, чем при механическом измельчении. Из литературных данных (см. главу 4) известно, что для каждого минерала в зависимости от его физических свойств и характера агрегатов существуют свои оптимальные условия диспергации ультразвуком (мощность, частота, время). При этом, чем плотнее и монолитнее агрегаты, чем выше твердость и вязкость минерала, тем труднее его диспергировать, тем ниже должна быть частота ультразвуковых колебаний.

Специальной работы по установлению оптимальных режимов для диспергации минералов ультразвуком мы не занимались, а использовали ультразвук лишь для получения однородных устойчивых суспензий. Диспергация проводилась нами на высокочастотном ультразвуковом (кварцевом) генераторе, изготовленном в мастерских АН СССР. Акустическая мощность генератора 4—6 вт/см^2 ; частота 500 кГц . Время облучения в зависимости от характера материала менялось от 2 до 10 мин. Относительно рыхлые агрегаты подвергались действию ультразвука без предварительного измельчения. Более плотные — сначала слегка растирались, а затем уже обрабатывались ультразвуком.

Дать какой-либо единый рецепт подготовки материала с помощью механической, ультразвуковой или комбинированной диспергации без специальных систематических исследований мы не можем. Но чисто эмпирически устанавливается, что как только в

пробирке с диспергируемым материалом образуется столбик равномерного помутнения, диспергацию нужно прекращать, так как дальнейшая обработка ультразвуком будет приводить к обламыванию краев у частиц или к их новой агрегации. Суспензии, полученные с помощью ультразвука, очень устойчивы и в некоторых случаях сохраняют свою пригодность в течение 6—7 и более дней.

Если суспензия получается излишне густой или более мутной, чем требуется для едва заметной опалесценции, ее необходимо разбавить. Для этого часть уже готовой суспензии отливается в отдельную пробирку и разбавляется дистиллированной водой или другой жидкостью, в которой производилась диспергация.

Нанесение суспензий на пленку

Когда суспензия готова, она должна быть нанесена на поддерживающую пленку. Для этого чистой пипеткой из пробирки с глубины 4—5 см от поверхности жидкости набирается ~ 0,5 см³ суспензии, и 1—2 капли ее наносятся на квадратик сетки, покрытый пленкой. Во избежание оседания на пленку излишнего количества частиц, которые могут наложиться друг на друга, примерно через 10 мин. после нанесения капли жидкость оттягивается с помощью капиллярной микропипетки, а вместе с ней удаляются и не успешные осевшие частички.

Если препарат получился излишне густым, то после первого оттягивания суспензии микропипеткой на пленку заново на 10 мин. наносится капля воды и вновь оттягивается микропипеткой. Идеально приготовленный препарат не должен содержать перекрывающихся частиц.

Для нанесения каждого образца должна употребляться отдельная тщательно промытая пипетка, которая после тщательной промывки может употребляться снова. Что касается микропипеток, приготовленных из капиллярных трубок, то они выбрасываются после употребления.

После нанесения суспензии сеточки с пленкой помещаются под стеклянный колпак или накрываются большим часовым стеклом, один край которого слегка приподнят для быстрого удаления паров воды при высушивании.

Практически очень удобно готовить препараты к концу рабочего дня и тогда

к началу следующего дня они готовы для просмотра.

После высыхания квадратик сетки с нанесенным препаратом берется пинцетом за отогнутый конец, помещается на предметное стекло и просматривается в световом микроскопе при увеличении в 80—100 раз. Из участков сетки с максимально равномерным расположением частиц с помощью пробойника вырубается круглые сеточки, которые затем монтируются для просмотра в электронном микроскопе. Вырубленные сеточки снова помещаются на предметное стекло и просматриваются в световом микроскопе. Наилучшие отбираются и вставляются в патроны, после чего вновь контролируются с помощью светового микроскопа. Затем патрон с сеточкой вставляется в столик электронного микроскопа и просматривается обычным порядком.

Оттенивание тяжелыми металлами препаратов, полученных методом суспензий

Простые снимки на просвет дают возможность судить о контурах и величине частиц, но не позволяют получить о них объемного представления. Поэтому для достижения этой цели необходимо прибегать к косому оттенению тяжелыми металлами. Общие сведения о напылении металлов уже давались выше (см. гл. 4). Поэтому здесь мы рассмотрим чисто практическую сторону в применении к минералам.

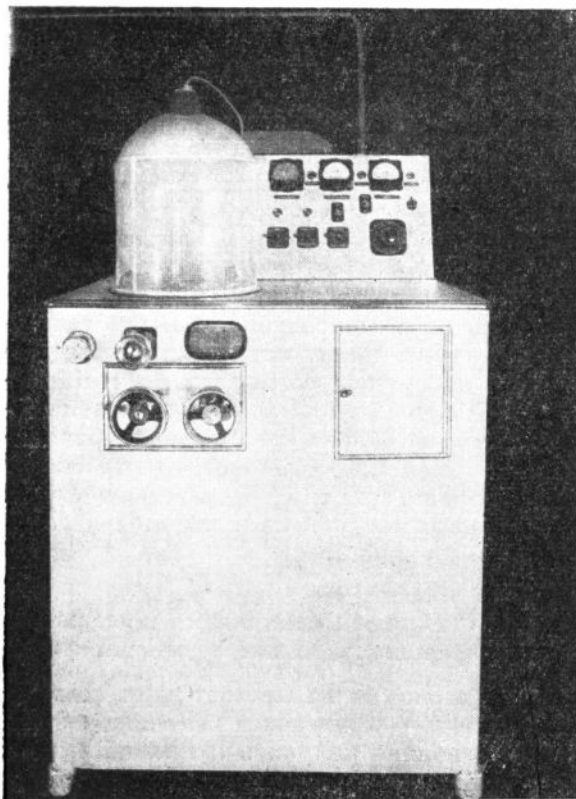
Из всего набора металлов для оттенения мы обычно пользовались в методе суспензий хромом, который очень удобен для испарения и дает вполне достаточную контрастность.

В ряде случаев очень хорошие результаты дает косое оттенение углем.

Оттенивание велось на отечественной вакуумной установке УВР (фиг. 107).

Принципиально эта установка ничем не отличается от других, инструкция по ее эксплуатации и описание прилагаются к установке. Угол для оттенения обычно выбирался нами от 30 до 45° и выше в зависимости от характера частиц. В редких случаях для исключительно тонких частиц приходилось прибегать к более острым углам (10—15°).

Одним из важнейших условий для достижения доброкачественного оттенения является хороший вакуум. Важно также, чтобы количество отложенного при оттенении металла



Фиг. 107. Общий вид установки для напыления УВР

или угля не было излишне большим, так как при этом сглаживаются детали частиц и ухудшается контрастность.

Под хорошим качеством оттенения подразумевается: а) резкость теней, б) бесструктурность пленки.

Если вакуум плохой ($\sim 10^{-2}$ мм), то сильно проявляется зернистость пленки, тени едва заметны или совсем не видны, рельеф частиц проявлен плохо и они кажутся плоскими (табл. IX, 1, 2).

При хорошем вакууме тени видны резко, выявляется форма частиц, структура пленки мало заметна.

Тонкое бесструктурное оттенение пленки можно получить с помощью угля (см. табл. XV, 1).

Съемка препаратов в электронном микроскопе

Препарат, приготовленный для изучения в электронном микроскопе, предварительно

просматривается под обычным световым микроскопом при небольших увеличениях (порядка 80—100 раз) для того, чтобы оценить его по качеству и выбрать на сеточке наиболее чистые места с равномерным распределением частиц. Из этих мест вырубается сеточки нужного размера, которые вставляются в объектодержатель и помещаются в электронный микроскоп.

После достижения рабочего вакуума (10^{-4} мм рт. ст.) включаются осветительная система и линзы микроскопа (подогрев катода, высокое напряжение и питание линз).

Интенсивность пучка в самом начале съемки должна быть небольшой, для того чтобы образец успел постепенно облучиться и прогреться под бомбардирующим воздействием электронного пучка. Это делает препарат при дальнейших наблюдениях более устойчивым к электронному пучку большей интенсивности.

Если же препарат осветить сразу пучком большой интенсивности, то он, как правило, подвергается разрушению и для дальнейшего просмотра оказывается непригодным. При этом в первую очередь начинает разрушаться поддерживающая пленка, в которой образуются местные разрывы, края пленки в местах разрыва закручиваются, съеживаются и собираются в складки. Кроме того, интенсивное освещение образца может вызвать его нагревание, деформацию и в некоторых случаях даже разрушение. Причины, вызывающие эти явления, уже были рассмотрены в главе 4. Поэтому при просмотре образцов в просвечивающем электронном микроскопе, особенно нанесенных на органические пленки, рекомендуется освещать их пучком возможно меньшей интенсивности.

После предварительного облучения препарата в течение 2—4 мин. (в зависимости от характера объекта) освещенность пучка доводится до значений, необходимых для нормального наблюдения, т. е. когда становится хорошо видны все детали объекта. Когда нужный участок выбран и выведен в центр поля зрения микроскопа, интенсивность снова несколько уменьшается и производится съемка.

Экспозиция применяется в зависимости от фотографического материала. Так, для диапозитивных пластинок она примерно 2—4 сек., для электрофотографических — порядка 0,5—1 сек.

При изучении образцов в электронном микроскопе нужно особенно тщательно следить за качеством изображения и устранять явления, мешающие получить хорошие резкие фотографии.

Причины, вызывающие искажения электронномикроскопического изображения, различны для разного типа приборов:

1. В приборах магнитного типа (в нашем случае ЭМ-3, УЭМ-100) они включают:

а) еле заметное периодическое подергивание изображения, основными причинами которого являются загрязнение объективной линзы (апертурной диафрагмы полюсных наконечников, краев отверстия в столике образцов) или загрязнение электронной пушки, в основном ее частей, находящихся под высоким напряжением — цилиндра Венельта и анода. Кроме того, подергивание препарата может иметь место в случае загрязнения объектодержателя, проекционной линзы или объективной линзы, а также при наличии незначительной течи в блоке пушки, пробое сопротивлений, или неисправностях в блоках питания микроскопа;

б) сползание изображения, если оно не вызывается плавлением поддерживающей пленки, происходит чаще всего вследствие неисправности механизма перемещения образца в столике объектов или в некоторых случаях при сильном истощении батарей, в блоках стабилизации объективной и проекционной линз;

в) нарушение резкости наводки на фокус может вызываться неправильным положением по высоте апертурной диафрагмы в канале объективной линзы, а также ее перекосом относительно оптической оси микроскопа или незначительным изгибом плоскости диафрагмы.

Загрязнение апертурной диафрагмы, канала столика или полюсных наконечников объективной линзы иногда дает незаметное для глаза дрожание изображения, что также приводит к нарушению резкости. Помимо этого на резкость изображения оказывает влияние качество поверхности деталей электронной пушки: цилиндра Венельта и анода. На их поверхности, особенно на ее частях, близко расположенных к оптической оси, не должно быть никаких повреждений полировки или царапин.

2. В приборах электростатического типа (например, ЕЛМІ-D2), на котором мы также вели съемку:

а) периодическое подергивание изображения или изменение интенсивности его освещения может вызываться загрязнением деталей электронной пушки или линз, которые очень чувствительны к малейшему попаданию на их поверхности посторонних частиц (особенно пыли);

б) нарушение резкости фокусировки может произойти вследствие того, что сеточка была неправильно вложена в колпачок объектодержателя (выпуклой стороной она должна быть повернута вниз) или последний неправильно навинчен на объектодержатель. В случае отсутствия резкости изображения, ее можно отрегулировать положением колпачка.

Интенсивность освещения в электростатическом микроскопе очень сильно зависит от состояния вакуума в колонне прибора. Чем лучше откачан микроскоп, тем выше в нем освещенность и лучше качество изображения.

Фотоматериалы

Для съемок в электронных микроскопах обычно применяются фотоматериалы, обладающие достаточным контрастом, разрешением и чувствительностью (Сушкин, 1949; Электронная микроскопия, 1954).

Обычно в каждом отдельном случае при выборе материала следует руководствоваться характером исследуемого объекта. Однако чаще всего в электронной микроскопии, в том числе и в практике нашей лаборатории, в настоящее время применяются диапозитивные и электронографические пластинки со светочувствительностью 0,7—1 и 8—11 ед. ГОСТа соответственно.

Проявление электронномикроскопических снимков лучше всего вести в контрастно работающем проявителе. Так, можно рекомендовать применяемый в нашей лаборатории проявитель, состоящий из двух отдельно приготовленных растворов.

<i>Первый раствор:</i>	<i>Второй раствор:</i>
Метол 4 г	Сода 108 г
Сульфит 104 г	КВг 2 г
Гидрохинон . . . 10 г	Вода дистилли-
Вода дистилли-	рованная . . 1000 см ³
рованная . . 1000 см ³	

Перед проявлением оба раствора смешиваются в равных количествах. Преиму-

щество этого проявителя в том, что он в течение долгого времени сохраняет свои проявляющие свойства и может быть приготовлен в виде двух отдельных составных частей в значительном количестве.

Способы изображения

При съемке препаратов в электронном микроскопе могут получаться изображения трех типов: простые снимки на просвет с неоттененных препаратов, позитивные изображения оттененных препаратов и негативные изображения оттененных препаратов.

Простые снимки на просвет. Поскольку такого рода снимки в применении к минералам пользуются самым широким распространением из всех возможных способов изображения электронномикроскопических препаратов и многократно публиковались, мы приведем всего несколько иллюстраций, чтобы показать качество снимков, полученных с одной стороны на разных микроскопах (ЭМ-3, УЭМ-100, ELMI-D2), а с другой — на разных пленках-подложках (коллодиевой и угольной).

Как уже указывалось выше, при достаточно хорошей технике препарирования доброкачественные снимки можно получить на любом из современных электронных микроскопов. Это легко подтвердить на примере приводимых ниже иллюстраций.

Снимки каолинита (табл. X, 1) и галлуазита (табл. X, 2), сделанные на микроскопе ЭМ-3, показывают четкие контуры; частицы распределены достаточно равномерно. У наиболее тонких пластинок каолинита видны фигуры интерференции, а у трубочек галлуазита — потемнение краев по сравнению с центром. Помимо контуров и относительной толщины частиц, определяемой по относительному почернению (чем чернее, тем толще), снимки на просвет, полученные на ЭМ-3, позволяют наблюдать изменения в минерале (табл. X, 3) и устанавливать его относительную чистоту и однородность (табл. X, 4). В первом случае мы видим ажурную сетку, образовавшуюся в волокнах немалита в результате его частичного растворения при диспергировании в воде¹. Во втором случае помимо тонких листочков джефферизита на-

блюдается примесь гидроокислов железа (черные узорчатые агрегаты).

На этом же снимке можно отчетливо видеть, как тонкие листочки джефферизита с краев начинают завертываться вплоть до полного свертывания в трубку (показано стрелкой).

Снимки на УЭМ-100 по четкости мало отличаются от снимков на ЭМ-3, но поскольку в УЭМ-100 диапазон первичных увеличений больше, а разрешение выше, то и возможности съемки соответственно больше. Для примера простых снимков на просвет на УЭМ-100 мы приводим микрофотографии всего двух образцов: палыгорскита со Слюдянки (табл. XI, 1) и своеобразного минерала каолиновой группы из Шерловой горы (табл. XI, 2). Волокна палыгорскита столь тонки, что дают полосы интерференции, располагающиеся поперек волокон (показано стрелкой). Один из концов у волокон нередко имеет копьевидную форму. Изредка такие ограничения наблюдаются с двух концов частицы (близ центра снимка почти горизонтально лежащее короткое волокно).

Минерал каолиновой группы (табл. XI, 2) по морфологии своих частиц на первый взгляд может быть отнесен к галлуазиту (трубки) с очень небольшой примесью каолинита (пластинки). Полное исследование минерала еще не закончено, поэтому трудно сказать, имеем ли мы дело с переходной формой от каолинита к галлуазиту или с механической смесью. Данные детального изучения будут опубликованы в виде самостоятельной статьи, здесь же мы в чисто методических целях рассмотрим лишь те особенности минерала, которые могут быть выявлены с помощью простых электронных снимков на просвет. Прежде всего четко устанавливается, что типичных для каолинита псевдогексагональных пластинок почти нет, а преобладают лейсты, в той или иной мере закручивающиеся с краев. Лейсты столь тонки, что их нередко с большим трудом удается различить на пленке-подложке. Лейст, обнаруживающих признаков закручивания, очень мало.

Закручивание краев начинается не сразу по всей длине, а захватывает лишь часть лейсты, а иногда происходит только с одного края. Наряду с равномерно закрученными лейстами, имеющими параллельные очертания, встречаются неравномерно закрученные, что приводит к неравной ширине в пределах одной и той же частицы. Помимо за-

¹ Аналогичная картина может быть вызвана действием электронного пучка на легко дегидратирующийся образец.

закрученных с краев лейст присутствуют вполне оформленные трубки. В некоторых случаях трубки с двух сторон по длине переходят в очень тонкие пластиночки (стрелки с буквой *a*). Края трубок нередко имеют четко намечающиеся гексагональные очертания (стрелки с буквой *b*).

Само по себе установление лейстовидной и трубчатой форм частиц каолинита не является неожиданным. Известно, что если каолиновые пластинки очень тонки, то они закручиваются по краям и даже могут сворачиваться в трубки. Т. Бейтс (Bates, 1955) приводит электронные фотографии, которые в равной степени могут быть приняты как за раскручивающиеся трубки энделлита, так и за закручивающиеся пластинки каолинита. Гексагональный характер пластинок заставляет отдавать предпочтение последнему предположению.

Трубчатая форма частиц каолинита известна для многих рентгенометрических хорошо изученных образцов этого минерала из пегматитов Бразилии (Visconti и др., 1956). Наличие одновременного присутствия трубок и пластинок и значительно большая длина трубок по сравнению с пластинками позволили сделать вывод о том, что трубки бразильских каолинитов образуются путем сцепления закрученных пластинок. При развертывании трубок пластинки отделяются друг от друга. Авторы (I. c.) считают, что трубчатая форма частиц каолинита поможет объяснить особенности так называемого «вермикулитового каолинита». Весьма интересно, что, несмотря на большую чистоту, бразильский каолинит с трубчатой формой частиц обнаруживает значительно более низкие технологические свойства, чем каолинит пластинчатый.

К каолиниту на основании рентгенограмм был отнесен минерал из Les Eysis (Франция), показавший на электронных фотографиях форму трубок (De Keyser, Deguelde, 1954). Однако дальнейшее изучение материала из Les Eysis позволило установить, что его дифрактограмма идентична дифрактограмме смеси, состоящей на 50% из каолинита и на 50% из галлуазита (Grindley, Comer, 1956). Было также установлено, что хотя на электронных фотографиях преобладают трубки, но это может быть за счет того, что пластиночки каолинита очень тонкие и мелкие и они могут быть пропущены, так как плохо видны на коллодиевом субстрате.

Не вникая в существо вопроса о взаимосвязи каолинита и галлуазита и об условиях формирования трубчатых форм каолинита (это выходит за рамки методической направленности настоящей книги), следует лишь отметить, что, во-первых, при изучении подобного материала более четкие результаты получаются при использовании угольных подложек, а во-вторых, без очень детального, глубокого и всестороннего изучения материала здесь легко впасть в ошибку при истолковании данных электронной микроскопии.

В связи с этим нельзя не коснуться вопроса о так называемой «расшифровке» электронномикроскопических снимков. Иногда в опубликованной литературе можно видеть простые снимки суспензий на просвет (да к тому же нередко плохие), на которых изображены тени частиц достаточно неопределенных очертаний. И вот на основе таких снимков ведутся рассуждения о минеральном составе тонкодисперсной фракции, устанавливаются особенности минералов, делаются выводы по условиям образования.

Слов нет, электронная микроскопия обладает очень большими возможностями, но в тех случаях, когда она не сочетается с микродифракцией или не входит в комплекс других методов исследования (рентгенометрии, термографии, электронографии, химического и др. анализов), интерпретация получаемых результатов должна производиться с большой осторожностью и во всех случаях только по снимкам высокого качества.

Позитивное изображение оттененных препаратов. При позитивном изображении оттененных препаратов частицы изучаемого вещества выглядят темными, как и в простых снимках на просвет, но приобретают некоторую объемность. Тени на таких снимках светлые, так как на участки препарата, заслоненные от прямолинейно летящих испаряющихся частиц, металл либо совсем не попадает, либо попадает в очень незначительном количестве (см. выше).

Однако позитивные изображения оттененных препаратов употребляются редко, так как детали значительно контрастнее проявляются на негативных изображениях тех же препаратов. Поэтому в качестве примера позитивного отпечатка мы приводим всего один снимок галлуазита из зоны окис-

ления полиметаллического месторождения (табл. XII, 1). Хорошо видно трубчатое строение особенно у одной из частиц.

Негативное изображение оттененных препаратов. В этом случае на темном фоне поддерживающей пленки рельефно выступают светлые частицы (табл. XII, 2). Тени на таких снимках черные. Из сравнения позитивного и негативного отпечатков одного и того же препарата легко видеть явные преимущества последнего.

Для сравнения простой съемки на просвет и негативного изображения одних и тех же образцов мы приводим несколько снимков для минералов с разной морфологией частиц.

Палыгорскит из Горбатовского месторождения состоит из очень тонких волокон (табл. XIII, 1). При отнении таких волокон их истинные размеры искажаются тем больше, чем тоньше волокно (табл. XIII, 2), но при этом объемность волокон выступает на снимке достаточно рельефно.

Образец «палыгорскита» с Памира, микроскопически представленный типичными спутанно-волокнистыми агрегатами, в электронном микроскопе морфологически оказался резко отличным от обычного палыгорскита; вместо волокон здесь присутствуют тончайшие ленты, многократно перегибающиеся и перекрывающие друг друга (табл. XIV, 1).

Рентгенометрическое изучение этого минерала показывает, что он дает естественно ориентированные препараты, отличные от палыгорскита.

Отнение столь тонких лент приводит к их некоторому утолщению и огрублению (табл. XIV, 2), но вместе с тем позволяет выявить ряд дополнительных деталей: видно, что лента в свою очередь состоит (или делится по спайности?) из еще более тонких ленточек, несколько отличающихся друг от друга по ширине. Снимки чрезвычайно сходны с электронными фотографиями лентообразных частиц горной пробки (Taggart, Milligan, 1955). Для минералов такого типа отнение должно быть едва заметным. На приведенных иллюстрациях оно несколько велико.

Очень хорошим материалом для тонкого бесструктурного отнения частиц, как это показали Оберлен и Чубар (Oberlin, Tchoubar, 1958), является уголь, обладающий рядом преимуществ по сравнению

с хромом. Мы использовали уголь для отнения тончайших листочков гидромусковита (из месторождения Нагибержень, Венгрия).

При сравнении снимков простого (табл. XV, 1) и оттененного углем (табл. XV, 2) препаратов видно, что характер частиц почти не изменяется, они сохраняют четкость контуров и даже прозрачность.

В тех случаях, когда изучаются минеральные агрегаты с изометрической формой частиц, простые снимки на просвет позволяют выявить только силуэты этих частиц с одинаковой степенью почернения. Наиболее убедительно это можно показать на примере агрегатов шаровидных частиц аллофана (табл. XVI, 1). В этом случае отнение совершенно необходимо, так как оно увеличивает объемность изображения (табл. XVI, 2). Однако при изучении методом суспензий минеральных агрегатов, толщина частиц которых такова, что они мало прозрачны или совсем непрозрачны для электронов, более выразительные снимки получаются не с оттененных препаратов, а с самооттененных псевдореплик.

Псевдореплики с суспензий

Методика получения псевдореплик была предложена Уайковым для изучения кристаллических макромолекул (Wusckoff, 1948). Он осаждал кристаллы вируса табачной мозаики на стекло, оттенял их металлом, покрывал тонкой пленкой коллодия и при отделении последней вместе с ней отделял и верхний оттененный слой кристаллов.

Мы воспользовались для получения псевдореплик только принципом Уайкова, полностью изменив сам процесс получения. Вместо стекла мы брали пластинку каменной соли. Диспергацию минералов проводили не в воде, а в ацетоне с помощью ультразвука. После оседания частиц на соли и высыхания на них под углом в вакууме наносилась тонкая пленка угля. При опускании соли с пленкой в воду пленка отделялась вместе с частицами. Затем из нее выбирались хорошие участки, обычным путем монтировались и просматривались в электронном микроскопе.

Так как угольная пленка очень тонкая и бесструктурная, то ее в электронном микроскопе практически не видно, а закрепленные в ней частицы четко и контрастно выделяются на фоне пленки (табл. XVII, 1).

Еще более четкое изображение получается на негативных отпечатках псевдореплик (табл. XVII, 2; табл. XVIII, 1). Видны не только контуры, поверхность и взаимное расположение частиц, но нередко и их толщина. Кристаллы так рельефно выступают на пленке, что их хочется «взять руками».

Иногда во время отделения псевдореплики от соли бывают случаи, что отдельные частицы суспензии оказываются столь крепко прилипшими к соли, что отрываются от пленки и в этих местах остается только об-

легающая их угольная пленка (т. е. истинная реплика). Обычно в подобных случаях пленка разрывается по направлению боковых ребер отделившихся кристаллов, а ее верхняя часть остается ненарушенной (табл. XVIII, 2). Если имеет место нарастание кристаллов друг на друга, то в случае выпадения поддерживающего кристалла он на негативном отпечатке выглядит темным, а лежащие на нем и сохранившиеся в псевдореплике кристаллы — белыми (табл. XIX, 1).

ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОВ МЕТОДОМ РЕПЛИК

Из всех, имеющих в опубликованной литературе методик приготовления реплик, мы выбрали для применения к изучению минералов лишь очень немногие, основываясь на следующих принципах: 1) методика должна давать хорошие результаты; 2) быть, если не универсальной, то применимой к максимально широкому кругу объектов; 3) быть по возможности простой; 4) не требовать особого оборудования помимо того, которое входит в необходимый комплект при современных электронных микроскопах. В ряде случаев уже имевшиеся методики отвечали всем этим требованиям, но иногда в процессе освоения той или иной техники препарирования приходилось

вносить в нее некоторые изменения, которые, не снижая качества изображения, позволяли несколько упростить работу.

В отличие от общепринятого деления реплик, которого мы придерживались при обзоре литературы, здесь в чисто практических целях мы классифицируем реплики по их целевому назначению: *А.* Реплики с отдельных частиц, *Б.* Реплики с естественных сколов минералов и минеральных агрегатов, *В.* Реплики с поверхностей полированных шлифов.

В пределах этих типов реплик мы выделяем отдельные подтипы по составу репликообразующего материала (угольные, целлюлозоугольные, коллодиевые и т. д.).

РЕПЛИКИ С ОТДЕЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

Реплики с отдельных частиц могут быть получены как путем тлеющего разряда в парах бензола (König, Helwig, 1951), так и пу-

тем вакуумного испарения угля по методу Бредли (Bradley, 1954).

«БЕНЗОЛЬНЫЕ» РЕПЛИКИ

Как уже указывалось выше (см. главу 4), «бензольные» реплики могут применяться только к изучению химически растворимых веществ.

В чисто методических целях мы испробовали получение «бензольных» реплик на двух типах минералов: растворяющихся в соляной кислоте и растворяющихся в плавиковой кислоте. В качестве примера первого типа мы рассмотрим скородит, второго — каолинит, галлуазит, аллофан и слюду.

Подготовка препарата. Берется выколота по спайности пластиночка каменной соли размером примерно $10 \times 10 \times 3$ мм. Так непластиночки легко можно готовить самим из соответственного размера

кусков галита. Пластинки служат подложками для нанесения суспензий, с которых должны быть получены «бензольные» реплики. В чистую пробирку помещается небольшое количество исследуемого минерала (0,03—0,05 г) и примерно на $\frac{1}{3}$ высоты пробирки заливается жидкостью, не растворяющей соль (ацетоном, спиртом, эфиром и т. д.).

Диспергация производится с помощью ультразвука, как и в случае приготовления обычной суспензии.

Затем с помощью пипетки 2—3 капли суспензии наносятся на пластинку каменной соли. Через 5—10 сек. пластинка переворачивается на 90° и ставится в вертикальном положении на фильтр. Суспензия сте-

кает и поверхность кристалла быстро высыхает. Качество препарата проверяется в световом микроскопе.

В случае надобности операция может повторяться. Этим способом удается получать препараты с достаточно равномерным и требуемой густоты распределением частиц. Полученный препарат помещается под колокол вакуумной установки для нанесения «бензольной» реплики.

Н а н е с е н и е « б е н з о л ь н о й » р е п л и к и мы приводили на отечественной установке УВР. Специальная колба с бензолом соединяется с вакуумным колоколом через игольчатый кран. Колба охлаждается жидким азотом или смесью снега с солью примерно до 0° . Затем из колбы откачивается воздух, что занимает 10—12 мин. Вообще говоря, откачку колбы с бензолом можно производить и без предварительного охлаждения, так как интенсивное испарение бензола резко охлаждает его, однако работа с охлаждением имеет ряд преимуществ и поэтому ее лучше не исключать.

После откачки воздуха из колбы вакуумный кран, через который производилась откачка, перекрывается и под колокол пускается воздух. Затем на раздвижную алюминиевую подставку так кладется подготовленный препарат, чтобы он расположился под анодом на расстоянии 3—4 см, и производится откачка колокола до установления вакуума 10^{-4} мм рт. ст. После этого через игольчатый кран под колокол выпускаются пары бензола и вакуум снижается примерно до 10 мм⁻² рт. ст. На анод подается напряжение 1,5—2 кв. Время, необходимое для образования доброкачественной реплики, при таком режиме ~2—4 мин.

Процесс образования реплики заключается в следующем: пары бензола обволакивают частицу со всех сторон; под влиянием тока происходит разложение бензола и образование угольной «скорлупки», в которую заключена исследуемая частица.

После образования на препарате угольной пленки под колокол вакуумной установки выпускается воздух, образец вынимается и медленно опускается в сосуд с дистиллированной водой под углом 10—20° к поверхности воды. Угольная пленка с частицами минерала по мере погружения в воду постепенно отслаивается от соли и всплывает на поверхность.

Затем пленка вылавливается с помощью платиновой сеточки с отогнутым уголком, за

который сеточка держится пинцетом. Пленка переносится в соответственный растворитель, эффективно действующий на частицы минерала. Обычно растворение идет медленно и длится не менее суток. Для ускорения растворения иногда целесообразно применять подогрев кислоты на водяной бане. Однако делать это следует чрезвычайно осторожно, так как если растворение пойдет бурно, то пленка может быть разорвана. Ни в коем случае нельзя процесс доводить до кипения. Путем подогрева время растворения можно снизить до 1—2 час.

По окончании растворения частиц пленка вылавливается все той же сеточкой и многократно промывается дистиллированной водой. Затем пленка помещается на обычные сеточки, сушится и просматривается в электронном микроскопе. Контроль с помощью светового микроскопа в данном конкретном случае полноценных результатов не дает. Поэтому лучше сразу всю пленку из кислоты не извлекать, а выловить небольшой участок, промыть, высушить и проконтролировать полноту растворения путем просмотра в электронном микроскопе. В случае, если частицы растворились не полностью, обработку кислотой следует продлить. В общем, для каждого минерала эмпирически можно установить свое время растворения. На первых порах для гарантии можно оставлять пленку в кислоте на сутки и в течение некоторого времени слегка подогревать.

Качество «бензольной» реплики проверяется по прямолинейности ребер, остроте углов и прозрачности для электронных лучей при хорошей объемности реплики.

«Бензольная» реплика с одного из образцов галлуазита из Маджарова показала, что его трубки не округлые, а четко ограничены плоскими гранями (табл. XIX, 2). Сечение полой трубки (а) не гексагональное, а прямоугольное. Внутренняя трубка (б), выступающая из внешней, четких ограничений не показывает. «Бензольные» реплики с частиц каолинита (табл. XX, 1, 2) позволяют видеть, что на базальные плоскости крупных кристаллов нарастают в той же ориентации более мелкие. Толщина наиболее крупных кристаллов около 0,5—0,7 м. Если бы препараты изучались на просвет, они были бы на снимках совершенно черными, и скульптуру поверхности наблюдать бы не удалось.

Кристаллы скородита из Акчатау, с которых мы получали «бензольную» реплику, обладают дигипирамидальным псевдоокта-

эдрическим обликом и при осаждении на соль обычно ложатся на одну из граней пирамиды. И только изредка среди мелких кристалликов, осаждающихся группами, удается наблюдать держащиеся при помощи нижележащих частиц индивиды скородита с одной из двойных осей, расположенных под небольшим углом к плоскости снимка

(табл. XXI, 1). Обращает на себя внимание большая неоднородность размеров частиц (табл. XXI, 2).

Даже немногочисленные приведенные для примера иллюстрации показывают, что «бензолные» реплики позволяют хорошо выявить морфологические особенности частиц и их объемность.

УГОЛЬНЫЕ РЕПЛИКИ

При всей доброкачественности результатов, получаемых с помощью бензолных реплик, недостатком метода является его относительная сложность, во-первых, и возможность воздействия паров бензола на исследуемую поверхность, во-вторых. Поэтому для широких исследований мы прибегали к угольным репликам, полученным обычно способом по методу Д. Бредли, т. е. вакуумным распылением угля спектральных стержней.

Подготовка препарата в этом случае такая же, как и у «бензолных» реплик, т. е. суспензия готовится на ацетоне, наносится на пластиночку каменной соли и высушивается в вертикальном положении.

После этого пластинка каменной соли с нанесенными частицами помещается под колокол вакуумной установки и на ее поверхность под большим углом ($\approx 40-60^\circ$) напыляется уголь. Режим нанесения угольной пленки таков:

- 1) расстояние от образца до углей 8 см;
- 2) угол наклона $40-60^\circ$;
- 3) вакуум 10^{-4} мм рт. ст.;
- 4) сила тока 70—80 а;
- 5) время распыления 0,5—0,7 сек.

В отличие от обычного распыления угля мы применяли импульсное распыление, которое подробнее будет охарактеризовано ниже в разделе целлюлозо-угольных реплик.

Благодаря большому углу отклонения и попаданию частиц угля на «затененные» участки (вследствие отражения от стенок колокола и частичной миграции на поверхности) уголь практически достигает всех точек изучаемой частицы (Bradley, 1956). Кроме того, поскольку уголь наносится не перпендикулярно поверхности, а под углом, одновременно происходит самооттенеие получающейся реплики.

Отслаивание пленки от соли производится таким же путем, как и в случае «бензолных» реплик, т. е. пластинка соли берется пинцетом и медленно опускается в ди-

стиллированную воду пленкой кверху под очень острым углом ($\approx 10^\circ$). Отслоившаяся пленка вылавливается на сетку, еще раз промывается дистиллированной водой, помещается в соответствующую кислоту для растворения частиц и далее обрабатывается так же, как и у «бензолных» реплик.

Результаты, полученные этим значительно более простым методом, по качеству лучше, чем в случае применения «бензолных» реплик.

Это легко можно проиллюстрировать на примере угольных реплик с суспензий тех же образцов скородита (табл. XXII, 1) и каолинита (табл. XXII, 2), «бензолные» реплики которых приведены выше.

Не менее четко выявляются морфологические особенности и других минералов, из числа которых мы приводим угольные реплики с суспензий метагаллуазита (табл. XXIII, 1, 2) и аллофана (табл. XXIV, 1, 2).

Реплики с частиц метагаллуазита представляют исключительный интерес: удается наблюдать не только гранную форму трубок (табл. XXIII), но и сохранение плоских ограничений у внутренних более мелких трубок, выступающих из внешней крупной. Таких «трубок из трубки» можно с уверенностью насчитать до четырех и более.

Фотографический отпечаток реплики может быть позитивным (табл. XXIV, 1) и негативным (табл. XXIV, 2). Если в случае снимков с затененных препаратов суспензий негативные отпечатки во много раз выразительнее позитивных, то для реплик с суспензий негативное изображение новых деталей не выявляет, что хорошо иллюстрируется приведенными фотографиями аллофана.

Весьма продуктивными оказались угольные реплики при изучении продуктов синтеза слюды, полученных Т. Б. Карпинской (ИГЕМ). Частицы образующихся при этом

минералов, как правило, столь малы, что различить их в световом микроскопе весьма трудно, а иногда просто невозможно. Рентгеновский анализ позволяет установить присутствие тех или иных фаз, но не дает возможности видеть форму синтезированных минералов. Кроме того, если количество какой-либо фазы очень мало, то рентгеновский анализ ее совсем не выявляет. Так, например, рентгенометрически было установлено наличие двух фаз: слюды и корунда. На электронных фотографиях эти два минерала различаются очень четко, так как при растворении препарата в плавиковой кислоте в процессе приготовления реплики слюда удаляется из угольных оболочек, а корунд остается без изменения. При фотографировании реплик с таких образцов частицы слюды получаются прозрачными (табл. XXV, 1; светло-серые пластинки), а частицы корунда — черными (та же фигура). В том же препарате помимо слюды и корунда встречаются невыявленные другими методами сростки сильно вытянутых кристаллов, предположительно от-

несенных к силлиманиту (табл. XXV, 2), и редкие, но крупные по сравнению с другими минералами, кристаллы кварца (табл. XXVI, 1). В других препаратах синтетических продуктов наблюдались относительно крупные зерна полевого шпата, на поверхности которых с помощью угольных реплик выявлены ступени роста (табл. XXVI, 2), декорированные мелкими кристалликами того же минерала.

Не менее эффективными оказались обволакивающие угольные реплики при изучении скрытокристаллических агрегатов синтетического сфалерита, полученного Л. М. Лебедевым при комнатной температуре и нормальном давлении (Лебедев, 1960).

Начальные стадии старения свежееосажденного ZnS характеризуются возникновением глобулярных и колломорфных агрегатов (табл. XVII, 1). Последующие изменения в течение 1—1,5 лет приводят к перекристаллизации колломорфных агрегатов с образованием четко ограниченных кристаллов величиной до нескольких микрон (табл. XVII, 2).

РЕПЛИКИ С ЕСТЕСТВЕННЫХ СКОЛОВ МИНЕРАЛОВ И МИНЕРАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ

Выбор того или иного типа реплик для изучения естественных сколов в первую очередь определяется характером образца: агрегаты землистые, рыхлые, хрупкие наилучшие результаты дают в случае применения угольных реплик (одноступенчатых или двухступенчатых). К изучению компактных агрегатов и сколов минералов со средней и высокой твердостью могут применяться как одноступенчатые угольные, так и двухступенчатые — целлюлозо-угольные реплики.

Одноступенчатые угольные реплики

Реплики, оттененные металлом

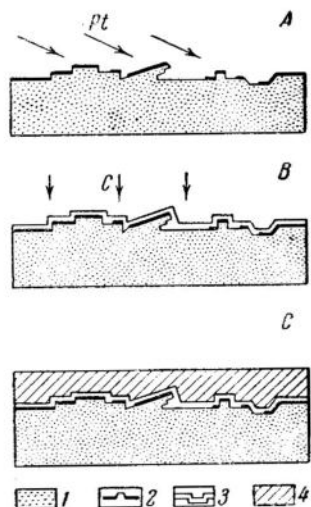
Наилучшие результаты при изучении естественных сколов дают угольные реплики с предварительным оттенением платиной.

Техника препарирования, предложенная для изломов кускового материала глин, заключается в следующем (Comer, Turley, 1955; Bates, Comer, 1955). Кусочек массивного материала разбивается для того, чтобы обна-

жить свежую поверхность. Пылеватые частички сдуваются с излома. Если образец влажный, то его можно подсушить в эксикаторе. Никакой другой обработки не допускается. Затем на поверхность глины под косым углом в вакууме наносится тонкий слой платины в 6—8 Å (фиг. 108, а, Bates, Comer, 1955). В некоторых случаях, если поверхность глины очень неровная, отенение платиной производится под двумя взаимно перпендикулярными углами. Затем на такой предварительно оттененный образец под прямым углом к поверхности наносится слой угля (фиг. 108, б) по методу Д. Бредли (Bradley, 1954). Толщина нанесенного угольного слоя точно не определялась, но оценивалась примерно в 100—150 Å.

Во избежание поломки двойных платино-угольных реплик применялось закрепление их полистиролом (фиг. 108, в). Для этого нагретые зерна пластика сдавливались между предметными стеклами в диски 2—3 мм толщины. Эти диски, помещенные на стекле или какой-либо иной подходящей поверхности, нагреваются и размягчаются до такого

состояния, когда вмятины, сделанные на поверхности полистирола прикосновением объекта, исчезают, как только объект отнимается. Кусочек глины осторожно прижимается к размягченному пластику той стороной, на которую нанесена реплика. После этого стекло отделяется от пластика и по-



Фиг. 108. Схема получения угольной реплики с предварительным оттенением платиной (Bates, Comer, 1955)

1—образец; 2—оттеняющий слой платины;
3—угольная реплика; 4—закрепляющий
слой пластика

следнему дают затвердеть. Сквозь прозрачный полистирол можно видеть, насколько хорошо примыкает к нему реплика.

Затем образец с репликой и полистиролом помещается репликой вниз в 48%-ную плавиковую кислоту на время, необходимое для отделения от образца. Иногда такое отделение происходит через 30 мин. или через 1 час, но обычно на это требуется несколько часов (Bates, Comer, 1955). До растворения в кислоте можно образец с репликой помещать в воду для отделения большей части глины (Comer, Turley, 1955). После отделения реплики от глины диск с репликой по меньшей мере на 1 час помещается в свежую кислоту, затем многократно промывается в дистиллированной воде и сушится. Для отделения от полистирола поверхность реплики надсекается на квадратики и диск с надсеченной репликой помещается в этилен-дихлорид. По мере отделения от полистирола квадратики вылавливаются, отмываются в этилен-дихлориде, сушатся и

монтируются для просмотра в электронном микроскопе.

Мы в своей работе при изучении сколов пользовались упрощенной методикой: без двойного оттенения под взаимно перпендикулярными углами и без нанесения полистирола (Грицаенко, Горшков, Фролова, 1958).

Для нанесения реплики мы брали свежесколотые кусочки минералов или минеральных агрегатов небольших размеров ($\approx 5 \times 4 \times 2$ мм или $4 \times 3 \times 1$ мм). Такие осколки нужно по возможности делать плоскими, чтобы тратить наименьшее количество растворителя.

На очищенную сдуванием или мягкой кисточкой поверхность свежего излома в вакууме наносится слой платины. Угол для оттенения в соответствие с общими правилами (см. главу 4) мы устанавливали от 10 до 45° в зависимости от рельефа поверхности: чем резче выражен рельеф, чем разнообразнее наклон деталей изучаемой поверхности, тем больший угол приходилось брать для оттенения. При диаметре вольфрамовой проволоки в 0,5 мм, силе тока 20 а и вакууме 10^{-4} мм рт. ст. оттенение платиной на установке УВР происходило в течение 10 сек.

Затем на оттененную поверхность образца под прямым углом наносилась угольная пленка путем испарения в вакууме угля спектральных стержней, один из которых ограничен плоским срезом, а в другом имеется специально выточенный острый шпечек. При пропускании тока в 40—50 а контактно соприкасающиеся угли напыляют пленку нужной толщины за 2 мин.

Для отделения угольной реплики от образца последний помещается в соответственный достаточно эффективно действующий на него растворитель. Всплывшая пленка вылавливается на платиновую сеточку и неоднократно промывается дистиллированной водой. После промывания пленки в дистиллированной воде ее желательнее дополнительно промыть в жидкости с меньшим коэффициентом поверхностного натяжения, чем у воды, например, в спирте. Это предохраняет пленку от разрывания при высыхании.

Так как разрешение реплик находится в обратной зависимости от их толщины, то, стремясь получить наибольшее разрешение, приходится идти по пути уменьшения толщины реплик. В этих случаях особенно важно проводить конечное промывание плен-

ки в жидкости с малым коэффициентом поверхностного натяжения, так как чем тоньше пленка, тем легче она рвется.

После промывки в воде реплика вылавливается на сетку из фосфористой бронзы и отмывку в спирте можно вести не снимая пленку с сетки. Затем сеточка с пленкой высушивается, из нее с помощью пробойника выбиваются нужные участки, монтируются и обычным порядком просматриваются в электронном микроскопе.

В тех случаях, когда минерал растворяется в кислоте очень плохо или растворение по тем или иным причинам нежелательно, отделение реплики от образца можно произвести следующим образом. Приготавливается 30—40%-ный раствор желатины в горячей воде. Этот горячий раствор (45—50°C) наносится аналогично полистиролу на неконтактную сторону реплики, еще находящейся на образце. После высыхания желатина вместе с репликой отделяется от образца и помещается в горячую дистиллированную воду желатиной вниз. По растворении последней угольная реплика всплывает, промывается сначала в горячей дистиллированной воде, затем в спирте, вылавливается на сеточку, сушится и монтируется для просмотра в электронном микроскопе.

Для ускорения растворения желатины и для предотвращения сворачивания и покорабливания пленки при растворении ее следует нарезать квадратиками в 3—4 мм² и в таком виде помещать в горячую воду.

Такой способ отделения угольной реплики применим к минералам с твердостью выше средней, когда частички образца не отдираются вместе с пленкой и реплика получается чистой. Если же по тем или иным причинам к снимаемой поверхности пленки прилипают частицы образца, она получается грязной и, следовательно, низкого качества.

Следует учесть, что бывают случаи, когда при таком способе отделения реплики от образца происходит отрывание от реплики оттеняющего слоя. Это может произойти по той причине, что силы сцепления между образцом и платиной в подобных участках оказываются сильнее сил сцепления между платиной и углем. В электронном микроскопе эти неоттененные участки мало контрастны и резко отличаются от участков с сохранившимся оттенением. Когда на реплике попадает много таких дефектных участков, следует прибегать не к предвари-

тельному, а к последующему оттенению угольной реплики металлом.

Как уже говорилось выше (глава 4, фиг. 87), техника приготовления реплик с последующим оттенением отличается от техники приготовления предварительно оттененных реплик только тем, что в данном случае на свежеприготовленную и очищенную поверхность скола сначала наносится угольная пленка, а затем производится оттенение платиной. Оттенение можно производить двумя способами: до снятия пленки с образца и после. В первом случае получится позитивное изображение исследуемой поверхности, на котором выступам поверхности будут отвечать выступы реплики, а впадинам — впадины. Во втором случае мы получаем негативное изображение поверхности с обратным расположением выступов и впадин. Такие варианты оттенения возможно производить потому, что тонкая угольная пленка практически обладает одинаковой толщиной на всем протяжении реплики и ее обратная сторона отражает почти без искажений рельеф исследуемой поверхности. Однако наилучшие результаты дают все же одноступенчатые предварительно оттененные реплики, которыми мы и пользовались в своей работе.

В чисто методических целях мы прежде всего испробовали угольные реплики на порошковатых агрегатах ряда вторичных урановых минералов, с которых другими способами получить доброкачественных препаратов не удалось.

Как известно, в участках современного окисления сульфидно-урановых месторождений широким распространением пользуются сульфатные новообразования, наиболее обычными среди которых являются уранопилит, циппент и иоганнит.

Хорошие кристаллы этих минералов в месторождениях Советского Союза пока не найдены и поэтому даже в наших отечественных справочниках (Шубникова, 1952; Гецева и Савельева, 1956; Соболева и Пудовкина, 1957) для характеристики их морфологии приводятся рисунки кристаллов из Яхимова.

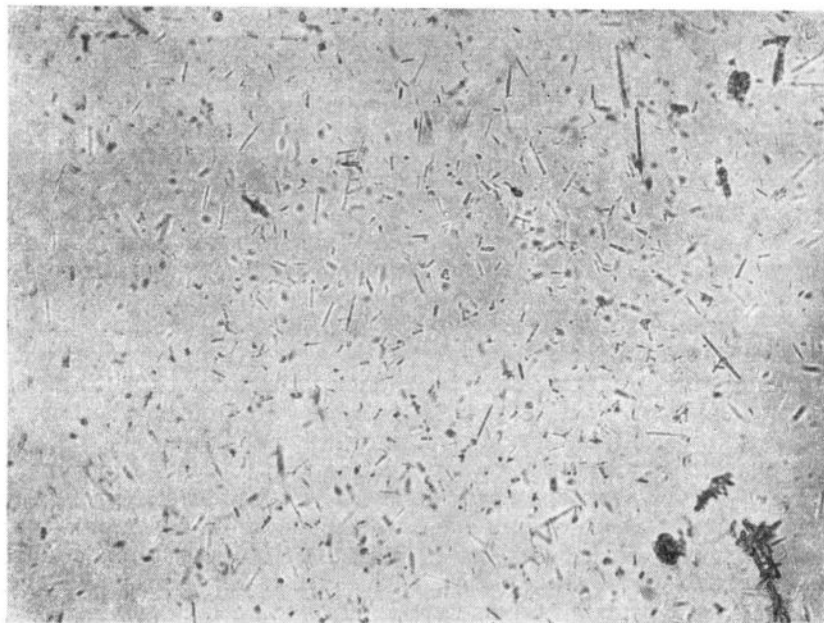
У р а н о п и л и т обычно встречается в виде лимонно-желтых или соломенно-желтых выцветов на стенках горных выработок.

Макроскопически и при небольших увеличениях ($\times 10$, $\times 20$) никаких отдельных частиц в его порошковатой массе отличить не удается. В световом микроскопе при

250—300-кратном увеличении видны мелкие вытянутые прямоугольные кристаллики (фиг. 109) и только при увеличениях электронного микроскопа, превышающих световые на порядок и более, индивиды и агрегаты индивидов уранопилита выявляются очень отчетливо и можно составить достаточно полное представление о морфологии этого минерала (табл. XXVIII, 1). Поперечник отдельных кристалликов уранопилита колеблется от долей микрона до 2—3 м,

вспучивание образца (табл. XXVIII, 2). Для таких минералов нанесение реплики лучше всего вести путем импульсного распыления угля (см. ниже — целлюлозоугольные реплики).

Ц и п е и т, подобно уранопилиту, встречается в виде порошковатых выцветов, но цвет их оранжево-желтый до красно-оранжевого. Его индивиды, как это было показано еще Новачеком, значительно более мелкие, чем индивиды уранопилита и,



Фиг. 109. Вид кристалликов уранопилита в световом микроскопе. Иммерсионный препарат. $\times 290$

длина в единицы, десятки и более раз превышает поперечник, т. е. мы имеем дело с волосовидными и тонкоигольчатыми кристалликами. Их ориентировка может быть наиболее наглядно установлена путем сравнения электронных микрофотографий с рисунками кристаллов уранопилита из Яхимова (фиг. 110, Nováček, 1935).

Повторяемость форм и совпадение углов столь очевидны, что особых пояснений не требуют.

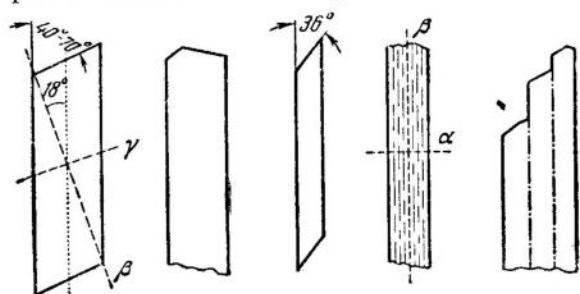
При получении реплики с уранопилита, как, впрочем, и с других сульфатов урана, да и вообще с легко обезвоживающихся минералов, следует учитывать, что все операции в вакууме нужно проводить как можно быстро, иначе может иметь место

в отличие от последнего, характеризуются не прямолинейными, а изогнутыми веретенообразными очертаниями (фиг. 111, Nováček, 1935).

Снимки в электронном микроскопе (табл. XXIX, 1) подтверждают наблюдения Новачека и показывают, что хотя индивиды изученных нами циппеитов более чем в 10 раз мельче, чем у циппеита Новачека, но форма их выдерживается с удивительным постоянством и резко отличается от формы уранопилита. Возможность четкого разграничения циппеита и уранопилита по морфологическим признакам важна потому, что эти два минерала связаны взаимными переходами и часто образуют тонкие смеси, которые без соответственной расшифровки лег-

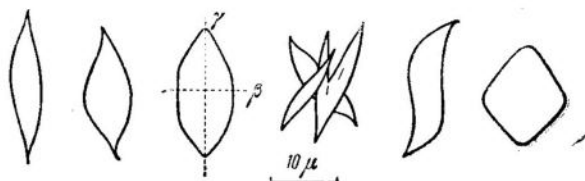
ко могут быть отнесены к числу самостоятельных минералов.

И о г а н н и т легко диагностируется макроскопически по своему салатно-зеленому



Фиг. 110. Форма кристаллов уранопилита (Новачек, 1935)

цвету и характерным агрегатам, напоминающим крошечные качанчики цветной капусты. В иммерсионных препаратах при просмотре в обычном световом микроскопе видны мелкие таблитчатые кристаллики (фиг.



Фиг. 111. Форма кристаллов циннеита (Новачек, 1935)

112). Хорошо образованные кристаллы иоганнита описаны для Яхимова и широко известны по чертежам в справочной литературе. Мы приводим лишь некоторые из них для сравнения электронных снимков с изображениями этих кристаллов (фиг. 113). Кристаллы имеют призматический облик и хотя минерал относится к триклинной сингонии, но двойникование по оси зоны призм придает ему псевдомоноклинный вид (фиг. 113, б).

На электронных микрофотографиях хорошо видны как простые (табл. XXIX, 2), так и сдвойникованные кристаллы иоганнита (табл. XXX, 1). Эти фотографии, кроме того, отчетливо показывают, что происходит замещение иоганнита другим минералом, который пока с достоверностью установить не удалось. Иногда удается наблюдать декорирование более мелкими кристалликами (табл. XXX, 2).

Приведенные фотографии иоганнита относятся к репликам, сделанным с поверхности свободно растущих кристаллов. Если же реплика снимается с излома, то можно видеть форму индукционной поверхности (табл. XXXI, 1).

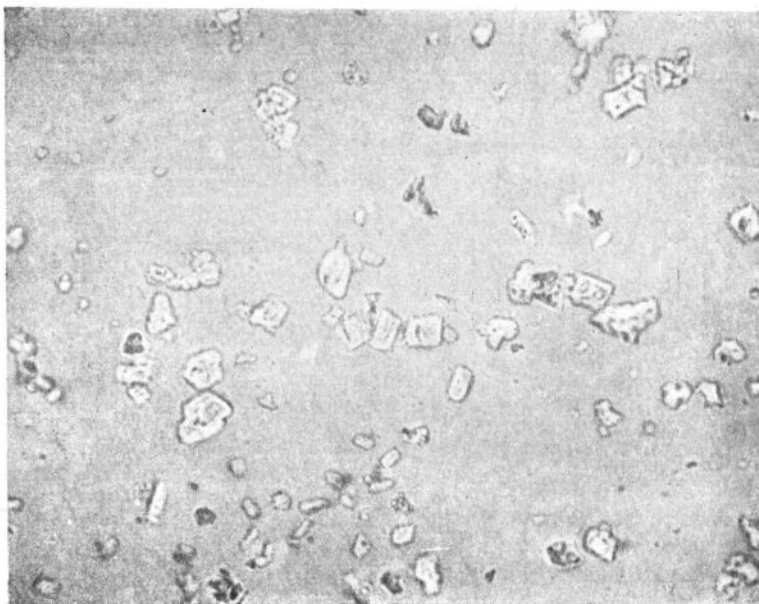
В сульфидно-урановых месторождениях, рудные тела которых богаты молибденитом, встречаются желтые порошковатые выцветы новообразованных молибдатов урана. В световом микроскопе, как и в случае сульфатов урана, отчетливого представления о их морфологии получить не удастся. И лишь электронные микрофотографии позволяют восполнить этот пробел (табл. XXXI, 2).

Среди минералов зоны окисления урановых месторождений не так давно был установлен мышьяковый аналог фосфуранилита — арсенуранилит (Белова, 1958) и показано морфологическое сходство кристаллов этих минералов с кристаллами ренардита (Белова, Фролова, 1960). Мы приводим снимки с реплик фосфуранилита (табл. XXXII, 1) и арсенуранилита (табл. XXXII, 2), аналогия которых видна с первого взгляда.

Очень хорошие результаты дают предварительно оттененные угольные реплики в применении к глинистым минералам. Мы приводим лишь несколько снимков реплик с минералов, отличающихся по морфологии своих частиц.

Волокнистый галлуазит из зоны окисления Восточно-Кюупрадского месторождения (табл. XXXIII, 1) показывает наличие очень тонких (доли микрона) ограниченных трубок.

Диккит с Русской платформы из песчаников рифейского возраста, измененных в глубоком эпигенезе, представлен хорошо образованными кристалликами разного размера: от 2—2,5 μ в поперечнике и 1—2 μ толщины до крошечных $\sim 0,2 \mu \times 0,05 \mu$. Угольная реплика так тонко выявляет детали строения, что позволяет видеть не только особенности самих индивидов диккита, но и установить присутствие тончайших листочков гидрослюдь (табл. XXXIII, 2). В этих случаях особенно важно получать максимально тонкие угольные пленки, так как иначе подобные детали могут остаться невыявленными. В качестве еще одного подтверждения этого положения мы можем привести снимок с иллита из месторождения Фюзеррадвадь (Венгрия). Здесь хорошо видно, что более крупные блоки представ-



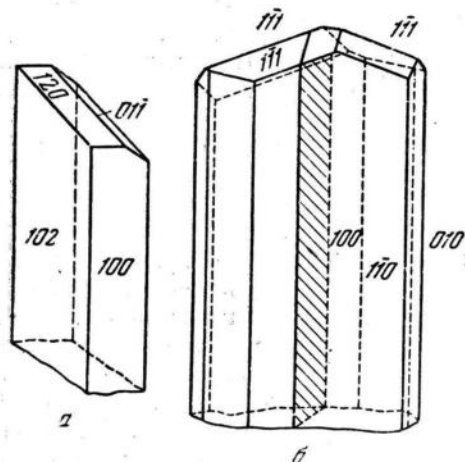
Фиг. 112. Вид кристаллов поганнита в световом микроскопе. Иммерсионный препарат. $\times 290$

ляют собой скопления тончайших листочков гексагональных очертаний (табл. XXXIV, 1).

Сапонит с Кольского полуострова характеризуется вытянутой формой частиц расплывчатых очертаний (табл. XXXIV, 2).

Весьма интересные результаты получены с помощью угольных реплик, снятых со свежих сколов браннерита: видно, как среди безрельфной массы аморфного вещества начинает обособливаться фаза, стремящаяся принять кристаллографические очертания (табл. XXXV, 2).

Четкие реплики получаются и с таких минералов, как, например, кридит (табл. XXXVI, 1), гидрогематит (табл. XXXVI, 2) и др.



Фиг. 113. Форма кристаллов поганнита
а — единичных; б — двойникованных по зоне призм

Самооттененные угольные реплики

Изучая разрешение, контраст и эффект оттенения угольных реплик, Д. Бредли (Bradley, 1956) обратил внимание на самооттеняющие свойства угля. Для получения самооттененных пленок применяется наклонное нанесение угля на образец. Принцип оттенения остается тем же, что и для металла, т. е. на сторонах, обращенных в сторону источника оттенения, отлагается наибольшее количество материала, а на «затененных» участках — наименьшее (см. фиг. 97). «Пустых» промежутков, совсем лишенных пленки, в случае оттенения углем не получается, так как за счет миграции по поверхности и частичного отражения от стенок пленка образуется и внутри тени.

Излом нонтронита из зоны окисления Джесказганского месторождения дает картину, обычную для минералов группы монтмориллонита (табл. XXXV, 1).

Самооттененные угольные реплики очень хороши и просты для препарирования, но употребляться они могут только в тех случаях, когда не требуется очень высокого разрешения, так как их толщина выше, чем толщина угольных реплик, оттененных металлом. Упоминаний о применении самооттененных угольных реплик к минералам мы в литературе не встречали, так что, если судить по этому, они особой популярностью не пользуются. В то же время практика наших работ показывает, что они заслуживают серьезного внимания и могут быть рекомендованы для широкого употребления, за исключением некоторых случаев, когда требуется изучить особо тонкие детали поверхности.

Процесс подготовки минерала в случае применения самооттененных угольных реплик такой же, как и обычно, т. е. берется свежий скол и осторожно очищается мягкой кисточкой от приставших и случайных частиц. Затем кусочек минерала закрепляется с помощью пластилина на предметном стеклышке и помещается в вакуум для нанесения угля. В зависимости от характера скола угол для оттенения устанавливается от 20 до 40°. Расстояние от точки раскалывания углей может меняться от 5 до 8 см. Уголь наносится импульсным методом, т. е. постепенно увеличивается сила тока до появления накала, а затем дается короткий импульс 70—90 а. При этом время нанесения реплики составляет всего 0,5—0,7 сек.

Затем, как обычно, образец помещается в соответственный растворитель, а реплика вылавливается и отмывается водой обычным способом. Из воды пленка вылавливается прямо на поддерживающую сеточку, сушится и монтируется для просмотра в электронном микроскопе.

Для иллюстрации методики мы приводим снимки с различных минералов.

Каолинит (табл. XXXVII, 1 — сростки пластинчатых кристаллов) и включения относительно крупных (по сравнению с величиной индивидов каолинита) кристаллов кварца в этом каолините (табл. XXXVII, 2), с помощью самооттененных реплик изображаются не хуже, чем в случае реплик, оттененных металлом. Видно нарастание мелких кристалликов кварца и маленького кристаллика каолинита на грань призмы более крупного кристалла кварца.

Не менее четко и рельефно выявляются: включения хлорита в халцедоне (табл.

XXXVIII, 1) с явлениями частичного замещения (табл. XXXVIII, 2), сростки кристаллографически отлично ограненных кристалликов повеллита, макроскопически представленного землистыми массами (табл. XXXIX, 1), натечная поверхность агрегатов гелевидного α -керолита (табл. XXXIX, 2) и т. д.

В литературе давно уже обсуждается вопрос о морфологических особенностях полноводного ($4\text{H}_2\text{O}$) галлуазита и метagalлуазита ($2\text{H}_2\text{O}$). Реплики с поверхностями изломов галлуазитов из различных зарубежных месторождений показывают, что трубки метagalлуазита ($2\text{H}_2\text{O}$) обычно не округлые, а плоско-ограниченные с более высокой степенью окристаллизованности, чем полноводный галлуазит (Bates, Comer, 1959).

Полученные нами реплики метagalлуазита из различных месторождений четко выявляют гранную форму его трубок. Мы приводим не все имеющиеся у нас снимки, а лишь наиболее типичные. Так, метagalлуазит из Коунрадского месторождения (табл. XL, 1) обнаруживает структуру «трубка в трубке» и связывание трубок в длинные цепочки (показано стрелками). Трубки ограничены плоскостями, но о количестве последних по данному снимку судить трудно. С необычайной четкостью характер плоского ограничения трубок галлуазита виден на репликах криптокристаллической смеси галлуазита с флюоритом (табл. XL, 2; табл. XLI, 1, 2). Легко видеть, что число плоскостей, ограничивающих трубки, неодинаково, и наряду с шестигранными трубками присутствуют трубки с восемью и большим числом сторон. Снимки показывают, что вопрос о морфологии частиц галлуазита еще далек от своего завершения и нуждается в дальнейшем исследовании.

Для определения возможностей техники самооттененных угольных реплик по выявлению на макрообъектах деталей, стоящих за пределами световой оптики, мы испробовали ее на изломах кварца и полевого шпата. Характерную картину показала поверхность скола рудного кварца по направлению близперпендикулярному к оптической оси (табл. XLII, 1).

Известно, что в кристаллах аметиста наблюдается тонкое двойникование, идущее через весь кристалл (Rice, Cohen, 1958). Изучение реплик со спайных плоскостей этого минерала показало наличие двойниковых гребешков, шириной в 100 μ с тонкой

секущей штриховкой в 100 А. Эта тонкая штриховка, по мнению Райса и Козна, может быть объяснена либо слоями роста внутри двойников, либо линиями скопления.

Аналогичные картины нами наблюдались на спайных плоскостях рудного кварца из месторождения Кара-Оба (табл. XLII, 2).

Тонкие детали выявлены с помощью самооттененных реплик на спайной поверхности бариевого полевого шпата (табл. XLIII, 1, 2).

Приведенные снимки являются неоспоримым доказательством того, что самооттененные угольные реплики могут применяться к самому широкому кругу объектов. Их преимуществом является простота приготовления (исключается операция оттенения металлом) и возможность обходиться без распыления драгоценных металлов.

Двухэтапный способ получения угольных реплик

Встречаются случаи, когда получить обычные одноступенчатые угольные реплики с порошковатых минералов не удастся. Установить причину этого мы пока не смогли, так как ни по составу, ни по характеру агрегатов такие минералы не отличались от себе подобных, с которых угольные реплики легко и просто получались обычным путем. В качестве примера мы можем привести порошковатые накриты и несколько образцов порошковатых каолинитов. Предварительное оттенение и нанесение угольной пленки никаких затруднений не вызывало. Однако во время отделения реплики путем химического растворения в плавиковой кислоте образец быстро распадался и разрывал пленку на мельчайшие частички. Изменение концентрации кислоты положительных результатов не дало, равно как и изменение режима оттенения и увеличение толщины пленки. Прибегать к укреплению пленки парафином или полистиролом по ряду причин было нежелательно. Поэтому для таких образцов мы применили способ получения реплик, названный нами двухэтапным.

Операция первого этапа заключается в том, что на квадратик отмытой от эмульсии рентгеновской пленки, смоченной для размягчения ацетоном, помещается исследуемый минерал и прижимается небольшим грузиком. Примерно через 10—15 мин. образец отделяется, а на целлюлозе (еще не вполне высохшей) остается слой прилипших частиц. Пленка с частицами погру-

жается в дистиллированную воду и в течение 5—10 мин. побалтыванием освобождается от излишнего материала, не приставшего непосредственно к пленке. После этого пленка вынимается из воды, высушивается и на этом заканчивается первый этап ее обработки.

Второй этап включает в себя операцию оттенения частиц, прилипших к целлюлозе, и нанесения на эти предварительно оттененные частицы угольной пленки.

Обычный режим распыления углей (вакуум 10^{-4} мм рт. ст.; сила тока 40—50 а; время распыления 1,5—2 мин.) в данном случае не годится, так как пленка с тонким слоем частиц под влиянием тепла раскаленных углей в течение 1,5—2 мин. может сильно деформироваться. Поэтому при получении двухэтапных реплик можно пользоваться только импульсным нанесением пленки с импульсом тока порядка 70—90 а в течение долей секунды. Качество реплики и ее разрешение при таком режиме напыления угля получается достаточно высоким. На этом заканчивается второй этап получения реплики.

Для отделения реплики от образца препарат сначала опускается в ацетон для растворения целлюлозы, а затем в кислоту для растворения минерала. Так как в этом случае растворяется очень тонкий слой приставших частиц, разрывания реплики не происходит.

Фотографии препаратов, полученных двухэтапным способом (табл. XLIV, 1, 2), свидетельствуют о том, что они по качеству не уступают обычным, предварительно оттененным угольным репликам.

Двухступенчатые целлюлозо-угольные реплики

В тех случаях, когда приходится оперировать с минералами, не растворяющимися в кислотах, или когда необходимо сохранить исследуемую поверхность скола для повторного изучения, одноступенчатые угольные реплики применяться не могут и приходится прибегать к технике двухступенчатого препарирования.

Из всех имеющихся способов получения двухступенчатых реплик мы выбрали для минералов целлюлозо-угольные реплики, приемы приготовления которых выработаны нами на основе рекомендаций, предложенных Д. Бредли для формварово-угольных и целлюлозно-угольных реплик (Bradley, 1957).

Вместо формфара и целастоида мы, по примеру А. Н. Пилянкевича (1958), использовали рентгеновскую пленку, с которой предварительно горячей водой была смыта эмульсия.

Процесс получения первичного отпечатка заключается в следующем: отмытая от эмульсии и высушенная пленка нарезается на квадратики со стороной 5—10 мм. Один такой квадратик кладется на гладкое предметное стекло, а другой на несколько минут опускается в ацетон. Время выдерживания в ацетоне колеблется в среднем от 1—3 мин. в зависимости от рельефа изучаемой поверхности (чем мельче детали рельефа, тем дольше нужно держать пленку в ацетоне). По достижении требуемого размягчения квадратик пленки пинцетом вылавливается из ацетона и кладется поверх сухого квадратика. Поверхность последнего под действием влажного кусочка также размягчается, в результате чего два листочка сливаются в один, степень размягчения которого равномерно уменьшается по направлению к плоскости, соприкасающейся со стеклом. Опыт показал, что приготовленная подобным образом пленка дает возможность получать первичные негативные отпечатки хорошего качества.

Для получения отпечатка на влажную поверхность пленки кладется испытуемый образец, который слегка прижимается грузом в 50—100 г. После высыхания пленка легко отделяется от образца и обрезается по размерам отпечатка. Следует, однако, отметить, что этот способ дает хорошие результаты только для минералов — достаточно твердых и вязких, которые при отделении от пленки не оставляют на ней прилипших частиц.

Однако даже для компактных агрегатов нередко бывает трудно получить чистую негативную пленку, так как на поверхности образцов почти всегда есть прилипшие или слабо скрепленные частички, которые и отдираются вместе с пленкой. В этом случае приходится прибегать к получению повторных отпечатков с одного и того же участка. При этом первый отпечаток делается для очистки поверхности, а второй используется в качестве негативного отображения.

Обычно не рекомендуется отделять негативный отпечаток от образца раньше полного высыхания пленки, которое длится не менее 5—6 час. Однако наша практика показала, что уже через 2—3 часа пленка на-

столько высыхает, что ее отделение и дальнейшее досыхание происходят без деформации негативного отпечатка. Объясняется это тем, что испарение растворителя в течение времени высыхания пленки происходит крайне неравномерно: очень быстрое вначале, оно уменьшается затем и уже через 2—3 часа количество оставшегося в пленке растворителя столь мало, что оно не мешает дальнейшим манипуляциям. В нашем конкретном случае наиболее удачные пленки получались именно при отделении через 2—2,5 часа не вполне высохшей пленки, содержащей весьма незначительное количество растворителя.

С первичного целлюлозового отпечатка затем получается позитивная угольная реплика. Схема ее получения принципиально ничем не отличается от описанного выше метода одноступенчатых угольных реплик с предварительным оттением платиной. Разница заключается лишь в том, что в данном случае роль образца играет помещенный на стекло рельефной стороной вверх негативный отпечаток, на который и наносится последовательно слой платины и угля. Кроме того, режим распыления угля, который использовался в одноступенчатых репликах, здесь, как и в случае двухэтапного способа, приходится менять. Делается это потому, что при удалении препарата от точки распыления углей на 8—10 см, при силе тока в 40—50 а и времени нанесения угольной пленки в 1—2 мин. получающийся нагрев приводит к деформации первичного отпечатка. Поэтому мы использовали импульсное нанесение угольной пленки, при котором после помещения первичного отпечатка в вакуум сила тока постепенно увеличивается до появления светящейся точки между угольными электродами, а затем дается короткий (примерно — 0,5 сек.) импульс тока в 70—90 а. Этого вполне достаточно для образования позитивной угольной пленки, тогда как время нагрева столь мало, что тепло в основном поглощается угледержателями и не успевает воздействовать на образец. Минусом импульсного распыления является трудность контроля за толщиной угольной пленки.

После получения двухслойной целлюлозо-угольной реплики она опускается в ацетон, в котором негативный отпечаток растворяется, а угольная, оттененная платиной реплика, после промывания в чистом ацетоне, воде и спирте, вылавливается на

сетки, сушится и просматривается в электронном микроскопе.

Реплики дают результаты хорошего качества. Так, например, реплики с изломом кристоллалических агрегатов урановой смолки позволили не только установить аналогично макро- и микроформ, но и дополнить эти представления новыми данными. На некоторых снимках удается видеть типичную для смолки гладкую поверхность начечных агрегатов (табл. XLV, 1). В ряде участков того же микропрожилка смолки четко выявляется тенденция отдельных микропочек (их размер около 3 м) к приобретению кристаллографических форм, по своим очертаниям близким к куб-октаэдрам уранинита (табл. XLV, 2).

Если смолка начинает переходить в урановую чернь, характер ее поверхности изменяется: из гладкой она становится шершавой, как бы изъеденной процессом очернения (табл. XLVI, 1).

Весьма интересные детали обнаружены при изучении поперечных расколов отдельных микропочек смолки: наряду с обычными, хорошо знакомыми по макроформам почками радиально-волоконистого строения с укрупнением волокон от центра к периферии (табл. XLVI, 2), встречаются микропочки с различным строением центральных и периферических частей. Центр сложен беспорядочно ориентированными вытянутой формы частицами длиной около одного микрона и толщиной в доли микрона. Периферическая кайма состоит из радиальнорасположенных

тонких пластинок, образующих розеткообразные сростки (табл. XLVII, 1). Очень четко выявляется контакт микропрожилков смолки с вмещающей жильной массой (табл. XLVII, 2).

В чисто методических целях, наряду со смолкой, черный цвет которой определяется ее составом, мы попробовали получить реплики с некоторых других черных минералов, таких как титановый гранат, кианит и полевой шпат. В световом микроскопе эти минералы казались вполне однородными. Рентгеновским методом обнаружить присутствие инородных фаз в них не удалось. И только электронный микроскоп позволил совершенно четко установить их неоднородность.

В титановом гранате видны мелкие изометрические включения величиной в доли микрона (табл. XLVIII, 1), состав которых пока точно установить не удалось. Изредка встречаются более крупные включения, по форме несколько напоминающие сфен (табл. XLVIII, 2).

В черном кианите в изобилии присутствуют шаровидные включения, которые после их выделения и специального изучения оказались принадлежащими графиту (табл. XLIX, 1).

В черном микроклине (табл. XLIX, 2) видны включения пластинчатого минерала с хорошей спайностью по базису (графит?). Отсутствие данных по микродифракции точно диагностировать эти включения пока не позволило.

РЕПЛИКИ С ПОЛИРОВАННЫХ ШЛИФОВ (ОДНОСТУПЕНЧАТЫЕ КОЛЛОДИЕВЫЕ)

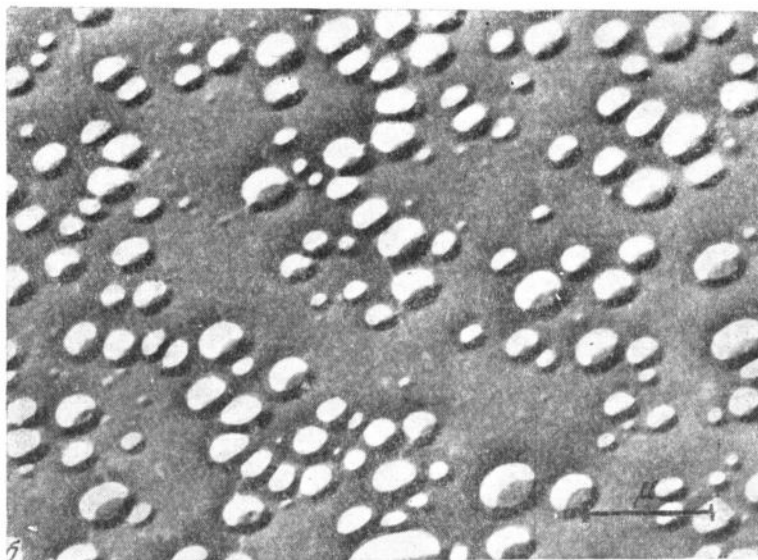
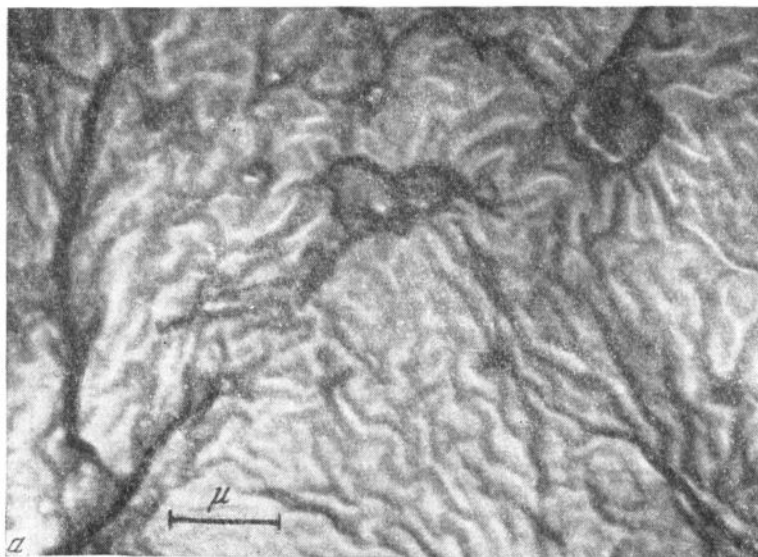
Практика изучения протравленных поверхностей металлографических полированных шлифов показала, что с помощью коллодиевых реплик, оттененных тяжелым металлом, можно наиболее просто и легко получить требуемые результаты хорошего качества (Wusckoff, 1949).

В применении к поверхности рудных шлифов, при соответственном подборе режима травления и концентрации пластика, получаются отчетливые снимки хорошего разрешения.

Процесс получения реплики заключается в следующем: поверхность полированного шлифа тщательно очищается и протравливается соответственным травителем. Опера-

ция травления является очень ответственной, так как перетравленная поверхность дает излишне грубый рельеф и более низкое качество реплики. Травление должно быть не больше, чем требуется для отчетливого выявления всех структурных деталей изучаемой поверхности. Травитель и время травления должны подбираться эмпирически.

Протравленная поверхность промывается спиртом для удаления продуктов травления и после высыхания на нее тонкой стеклянной палочкой с оттянутым концом наносится капля раствора коллодия в амилацетате. Для относительно грубой поверхности мы употребляли 1 %-ный раствор, для более тонко протравленной — 0,5 %-ный. Раствор колло-



Фиг. 114. Дефекты коллодиевой пленки
 а — сморщивание; б — образование пузырей

дия в амилацетате готовится так же, как для получения поддерживающих пленок при методе суспензий (см. главу 5).

После нанесения капли коллодия образец ставится в вертикальном положении на фильтровальную бумагу для лучшего растекания пленкообразующего раствора по поверхности шлифа.

Пленка высыхает на воздухе в течение 2—3 мин.

Для отделения коллодиевой реплики от шлифа применяется клейкая бумага, кото-

рая слегка увлажняется с клейкой стороны и прижимается рукой поверх реплики. Примерно через 0,5—1 мин. бумага вместе с репликой отделяется от образца и помещается репликой сверху в теплую воду, где клей растворяется, а реплика всплывает, вылавливается, промывается и помещается на сетку.

Так как сама по себе коллодиевая реплика мало контрастна, ее контактная сторона оттеняется металлом обычным порядком в вакууме. Мы пользовались для оттенения хромом. Время оттенения 5 сек.

Качество пленки должно тщательно контролироваться в световом микроскопе, так как коллодиевая пленка в случае плохого приготовления может сморщиваться и давать картины ложного рельефа (фиг. 114, а). Наблюдаются также случаи образования пузырей на пленке (фиг. 114, б), которые неопытный глаз может принять за «пористость» или наличие «эмульсионновидных включений». Хорошо приготовленная реплика подобных дефектов не дает.

Одним из основных недостатков коллодиевых реплик является изменение пленки под действием интенсивного электронного пучка. Тонкие пленки, дающие после оттенения хорошую контрастность и разрешение, сворачиваются и сгорают. Поэтому вести длительные наблюдения и детально

просматривать исследуемую поверхность нередко бывает трудно. Для предотвращения этого коллодиевую реплику следует предварительно «потренировать» под действием пучка малой интенсивности и уже затем увеличивать интенсивность до необходимой по условиям съемки.

Для иллюстрации методики мы приводим снимки с оттененных коллодиевых реплик, полученных с протравленных поверхностей титаномагнетита (табл. L, 1, 2; табл. LI, 1, 2) и магнетита, содержащего вrostки ульвошпинели (табл. LII, 1, 2). Как отдельные компоненты, так и общая структура выявлены с достаточной четкостью. Хорошо виден закономерный характер расположения компонентов.

СТЕРЕОПАРЫ С РЕПЛИК

Хотя представление о морфологии как отдельных частиц, так и поверхностей получается с помощью простой съемки реплик достаточно четким, все же наиболее полное выявление объемных очертаний можно получить путем их стереосъемки. Общие представления об основах стереоскопического изображения в электронном микроскопе уже давались в главе 3, поэтому здесь мы приводим лишь снимки стереопар с минералов, характеризующихся разной формой их индивидов или поверхностей агрегатов.

Стереосъемку мы проводили на электростатическом микроскопе ELM1-D2. Следует учитывать, что при съемке с помощью стереопатрона реализовать полное разрешение ELM1-D2 не удастся, так как вследствие наклона диафрагмы с образцом уменьшается жесткость крепления сеточки, в ре-

зультате чего ухудшается резкость изображения. Поэтому рекомендуется использовать увеличения не более 6000. Угол наклона объекта по отношению к оси прибора $\approx 6^\circ$. Однако при исследовании пленок с более грубым рельефом такой угол может оказаться слишком большим и совместить снимки в стереоскопе для получения единого изображения не удастся. В этом случае угол наклона должен быть уменьшен.

Все приводимые здесь снимки стереопар: с диккита (табл. LIII, 1 а, б), скородита (табл. LIII, 2 а, б), смолки (табл. LIV, а, б), полевого шпата (табл. LV, 1 а, б), кварца (табл. LV, 2 а, б), ярозита (табл. LVI, 1 а, б) и диатомита (табл. LVI, 2, а, б) при просмотре в стереоскопе дают хорошее совмещение и очень полное объемное представление об изучаемых объектах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За сравнительно короткий срок своего существования электронная микроскопия проделала большой путь и прочно вошла в практику научных исследований вообще и в изучение минералов в частности. Главное преимущество этого метода перед другими заключается в том, что он позволяет непосредственно видеть не только форму, размеры, однородность, пространственные соотношения, структуры роста, замещения, растворения и т. д., но и вести наблюдения над плоскими сетками минералов, выявлять дефекты решеток, а в сочетании с микродифракцией — устанавливать структурную однородность, кристаллографическую ориентировку индивидов и ряд других деталей, стоящих по своей величине за пределами разрешения световой оптики. Как было отмечено Т. Бейтсом для глин (Bates, 1955), два образца, дающие одинаковые термограммы и одинаковые дебаеграммы, могут отличаться по морфологии своих частиц. Именно это различие может заставить искать объяснений в различиях окружающей среды, условиях роста, последующих воздействиях и т. д. Иначе говоря, особенности минералов и их агрегатов, выявляемые с помощью электронной микроскопии, не только помогают отвечать на ряд вопросов, но и ставят новые, заставляют глубже подойти к общему исследованию минеральных объектов.

Вследствие большого многообразия свойств минералов, форм их выделения, характера агрегатов и т. п., методы их изучения в электронном микроскопе и техника препарирования соответственно должны варьироваться. Для массовых просмотров, позволяющих составить общее представление об исследуемом материале, вполне достаточна простая съемка суспензий на просвет. Та-

кая же съемка может применяться для всех тех минералов, которые в процессе приготовления препаратов разделяются на тонкие в той или иной степени прозрачные для электронного пучка частицы. Для таких минералов простой снимок на просвет позволяет судить о форме, размерах частиц и об их относительной толщине. Если препарат состоит из нескольких минералов, четко отличающихся по форме и размерам частиц, то можно судить о чистоте минерала и наличии или отсутствии в нем примесей. В ряде случаев удается наблюдать структуры растворения и другие изменения, если только при этом создаются структуры с такой толщиной отдельных участков, которые могут быть выявлены на просвет.

Метод суспензий — исторически первый в электронной микроскопии — в настоящее время приобрел первостепенное значение в связи с возможностью его сочетания с микродифракцией. Можно с полной уверенностью утверждать, что именно это направление на современном уровне развития электронной микроскопии минералов является одним из важнейших и ему должно быть уделено серьезное внимание. Значительно большее место должно быть отведено исследованиям в темном поле. В частности, только при переходе от микродифракционных картин к темнопольным изображениям можно установить, какой именно участок изучаемой частицы соответствует тому или иному рефлексу.

Исключительный интерес представляют прямые и косвенные наблюдения в электронном микроскопе плоских сеток минералов.

Однако требования, которым должны удовлетворять препараты для подобных исследований, как об этом говорилось в главе 4,

столь велики, что это существенно ограничивает возможности метода и вряд ли позволит применять его достаточно широко.

В тех случаях, когда метод суспензий используется для морфологической характеристики минералов, совершенно необходимо повышать контраст и рельефность изображения частиц путем косо́го оттенения тяжелыми металлами или углем. Хорошие результаты могут быть получены также с помощью угольных псевдореплик с суспензий, нанесенных на соль. Однако наиболее полное представление о морфологии частиц можно получить только с помощью обволакивающих реплик. Комбинируя технику нанесения угольной пленки по методу Д. Бредли с использованием в качестве подложки для суспензии пластинок каменной соли по методу Кёнига, можно быстро и просто получать с отдельных частиц реплики высокого качества. Эта методика, несомненно, заслуживает самого широкого внедрения в практику электронномикроскопического изучения минералов.

Изучение поверхностей сколов минералов и минеральных агрегатов может с успехом проводиться с помощью одноступенчатых угольных и двухступенчатых целлюлозоугольных реплик. Так как разрешение одноступенчатых реплик всегда выше, чем двухступенчатых, то для изучения поверхностей химически растворимых объектов лучше всего прибегать именно к этим репликам, если, конечно, по тем или иным причинам не требуется, чтобы исследуемая поверхность была сохранена.

Принципиально нет никаких противопоказаний по применению угольных реплик к изучению поверхностей полированных шлифов.

Однако поскольку минералы, слагающие шлиф, нередко обладают различной растворимостью (вплоть до нерастворимых), и, кроме того, при их растворении может иметь место выделение газовой фазы, отделение реплики химическим путем нежелательно, так как она при этом может быть разрушена. Вместе с тем, оттененные коллоидные реплики, просто, хорошо и быстро воспроизводящие тонкий рельеф протравленной поверхности рудного шлифа, легко отделяются механически, сохраняя тем самым поверхность для дальнейших исследований.

Весьма привлекательной с точки зрения идентификации отдельных минералов, слагающих рудный шлиф, является методика получения реплик с экстракцией, столь продуктивно применяющаяся в металлографии. Но поскольку обязательным условием в этом случае является резко различная растворимость фаз, возможность использования реплик с экстракцией в минералогии весьма ограничена.

Основным требованием, предъявляемым к изображению, получаемому с реплик, должна быть его «естественность», своего рода подобие картин, наблюдаемых в световом микроскопе при изучении шлифов или при рассматривании образцов под бинокулярной лупой. Более того, в ряде случаев изображения реплик до поразительности напоминают макрофотографии со штуфов, но скорректированные на соответственные масштабы. Как правило, на снимках хорошего качества отсутствуют резкие контрасты черного и белого цвета, переходы от одной детали к другой мягкие, в спокойных серых тонах.

Однако значение электронномикроскопических снимков заключается не только в том, что они подтверждают полное подобие макро- и микромира, но и позволяют непосредственно наблюдать специфические картины, не выявляемые другими методами. Наиболее яркими примерами этого являются округлые и гранные трубки галлуазита, трубчатые формы каолинита, плоские сетки минералов и т. д.

Как бы ни использовались электронные снимки, каким бы методом ни препарировался материал, совершенно обязательным является соблюдение одного условия: препарат и снимок должны быть хорошего качества. Без этого ни самостоятельно, ни в сочетании с другими методами данные электронной микроскопии не могут быть полноценно использованы.

Современные электронные микроскопы и уровень современной техники препарирования таковы, что они дают все возможности получать результаты высокого качества. И нужно самым решительным образом протестовать против наводнения литературы плохими электронными снимками, так как они не вносят ничего ценного ни в науку, ни в практику, а только дискредитируют хороший и весьма перспективный метод.

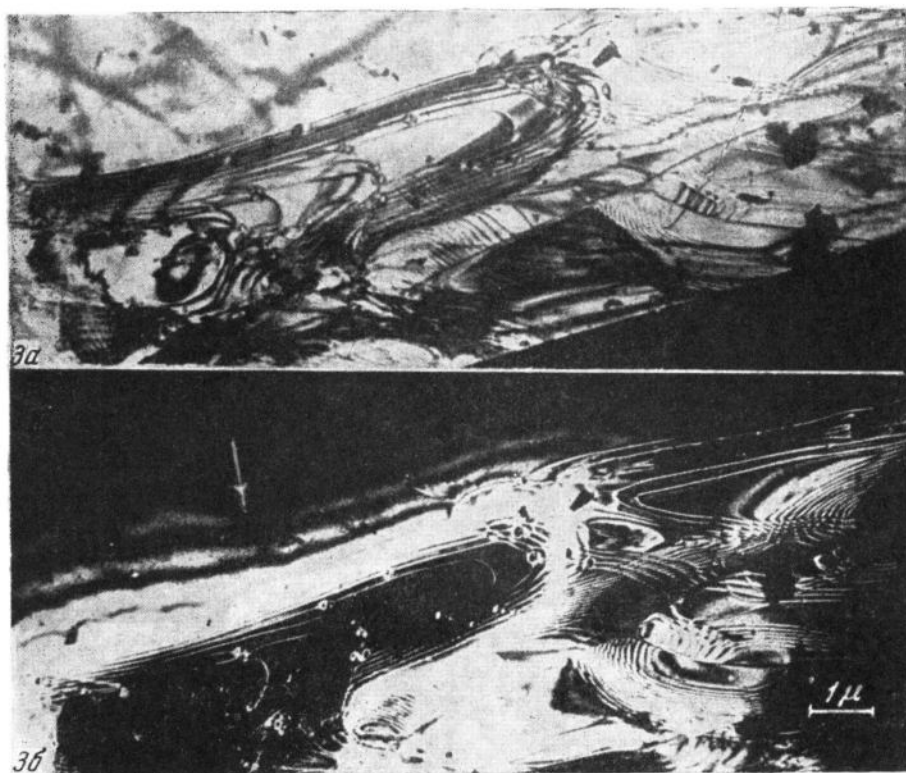
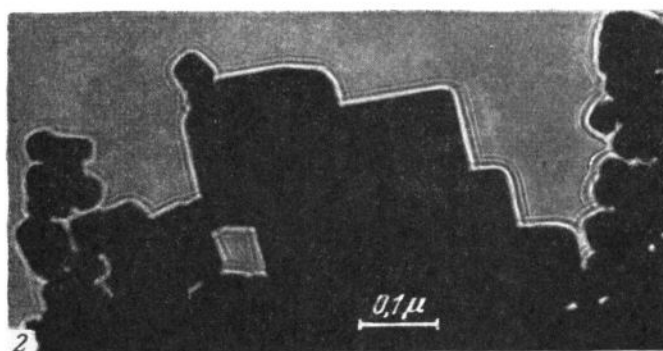
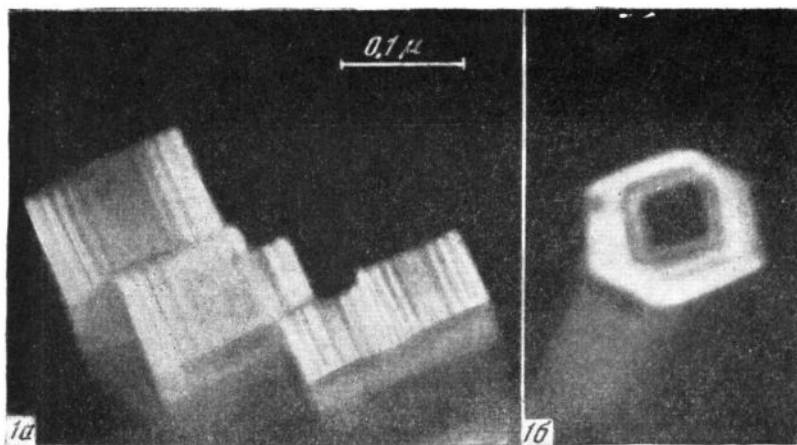
ЛИТЕРАТУРА

- А п п о л о н о в В. И. Методика электронномикроскопического изучения тонкодисперсных фракций галогенных пород.— Труды Всес. научно-исслед. ин-та галургии, вып. XXIX, 1954.
- Б а к д ы к ь я н ц Г. О. Электронная микроскопия в Японии.— Успехи физ. наук, т. 63, вып. 4, 1957.
- Б е л о в а Л. Н. Арсенуранилит — мышьяковый аналог фосфуранилита.— Записки Всес. мин. об-ва, ч. 87, № 5, 1958.
- Б е л о в а Л. Н., Ф р о л о в а К. Е. О сходстве формы кристаллов фосфуранилита и ренардита.— Записки Всес. мин. об-ва, ч. 89, вып. 2, 1960.
- В е р ц н е р В. Н. Электронный микроскоп ГОИ.— Изв. АН СССР, серия физ., 8, № 5, 1944.
- В е р ц н е р В. Н. Электронный микроскоп ГОИ. Оптико-механическая промышленность, № 5—6, 1946.
- В е р ц н е р В. Н. Электронная микроскопия и новые методы исследования микроструктур.— Вопросы микроскопии, Машгиз, 1956.
- В е р ц н е р В. Н. Основные тенденции в современном электронном микроскопостроении.— Изв. АН СССР, серия физ., 23, № 4, 1959.
- В е р ц н е р В. Н., И в а н о в М. Г., К о з е л ь к и н В. В., Б о г д а н о в с к и й Г. А., В о р о б ь е в Ю. В., Ч е н ц о в Ю. В., К л ю к и н В. Е., Н и к и ф о р о в а В. А. Серийный электронный микроскоп ЭМ-5.— Изв. АН СССР, серия физ., 23, № 4, 1959.
- В и к у л о в а М. Ф. Исследование минералогического состава глин электронным микроскопом.— Сов. геол., № 39, 1949.
- В и к у л о в а М. Ф. Применение электронного микроскопа для изучения строения и состава тонкодисперсных пород и минералов.— Труды ВСЕГЕИ, № 2, 1950.
- В и к у л о в а М. Ф. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. Госгеолтехиздат, 1957.
- Г о з и М., С е н ь к о А. Эмиссионная электронная микроскопия. Сб.: «Применение электронной микроскопии», Металлургиздат, М., 1957.
- Г е р ц е т Е., Г р и г о р ь е в Д. Получение сеток для электронного микроскопа.— Заводская лаборатория, 25, № 4, 1959.
- Г е ц е в а Р. В., С а в е л ь е в а К. Т. Руководство по определению урановых минералов. Госгеолтехиздат, 1956.
- Г л а з е р В. Основы электронной оптики. Изд-во иностр. лит-ры, 1957.
- Г р и ц а е н к о Г. С. Применение электронного микроскопа к изучению тонкодисперсных минералов.— Минералогический сборник Львовского геол. об-ва, № 10, 1956.
- Г р и ц а е н к о Г. С., Г о р ш к о в А. И. Электронномикроскопическое изучение минералов.— Записки Всес. мин. об-ва, ч. 86, вып. 1, 1957.
- Г р и ц а е н к о Г. С., Г о р ш к о в А. И., Ф р о л о в а К. Е. Об изучении минералов методом реплик.— Записки Всес. мин. об-ва, ч. 87, вып. 3, 1958.
- Г р и ц а е н к о Г. С., Г о р ш к о в А. И., Ф р о л о в а К. Е. Применение угольных и целлюлозо-угольных реплик к изучению поверхностей излома минеральных агрегатов.— Записки Всес. мин. об-ва, ч. 89, 1960.
- Д е Б р о й л ь. Введение в волновую механику. Изд-во иностр. лит-ры, 1934.
- З е м л я н о в а Л. И., К у ш н и р Ю. М., Ф р и м е р А. И. Одноступенчатые кварцевые отпечатки для электронномикроскопических исследований.— Докл. АН СССР, 70, № 6, 1950.
- К е л ь м а н В. Электронная оптика. Изд-во АН СССР, 1955.
- К о с с л е т В. Введение в электрооптику. Изд-во иностр. лит-ры, 1960.
- К р о х и н а А. И., М и ч у р и н а К. А., С п и в а к Г. В., Ш л ы г и н а И. А., К у л а г и н а Е. И., М а л к и н а Е. Л., В о с к о б о й н и к У. В. Электронномикроскопическое изучение порошков вольфрама. Заводская лаборатория, 18, № 7, 1952.
- К у ш н и р Ю. М. Советские электронные микроскопы. Приборы и техника эксперимента, № 4, 1958.
- Л е б е д е в Л. М. Экспериментальное изучение условий образования глобулярных и оолитовых агрегатов сернистого цинка.— Записки Всес. мин. об-ва, ч. 89, вып. 2, 1960.
- Л у к ь я н о в и ч В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. Изд-во АН СССР, 1960.
- М и л ь к е н Р. А. Электрон. Перевод с англ., Госиздат, 1923.
- М и л ь т и н В. И. Эмиссионный электронный микроскоп.— Успехи физ. наук, 38, вып. 3, 1949.
- М и л ь т и н В. И., Я н ч е в с к и й К. М., Ф е т и с о в Д. В., Р а с п л е т и н К. К. Электронный микроскоп с электростатическими линзами (ЭСМ-40).— Изв. АН СССР, серия физ., 15, № 3, 1951.
- М и л ь т и н В. И., Ф е т и с о в Д. В., Р а с п л е т и н К. К., С п е к т о р Ф. У., П о ч т а р е в Б. И. Малогабаритные электростатические микроскопы.— Изв. АН СССР, серия физ., 23, № 4, 1959.
- П и л ь н е в и ч А. Н. Метод двухступенчатых отпечатков для электронномикроскопического препарирования изломов.— Заводская лаборатория, 24, № 3, 1958.
- П и н с к е р З. Дифракция электронов. Изд-во АН СССР. М.— Л., 1949.
- П о п о в Н. М., З в ь я г и н Б. Б. Изучение минералов методом микродифракции в электронном микроскопе-электронографе с ускоряющим напряжением 400 кэ.— Изв. АН СССР, серия физ., 23, № 6, 1959.
- П у н к о С. Л. Оксидные пленки алюминия в качестве носителей электронномикроскопических объектов. Докл. АН СССР, 63, № 3, 1948.
- П у н к о С. Л., Ф р и м е р А. И. Применение электронного микроскопа для исследования алюминия и его сплавов.— Докл. АН СССР, 57, № 7, 1947.
- Р а д у ш к е в и ч Л. В., Л у к ь я н о в и ч В. М. Структура сорбентов по электронномикроскопическим исследованиям.— Журнал физ. хим., 24, вып. 1, 1950.

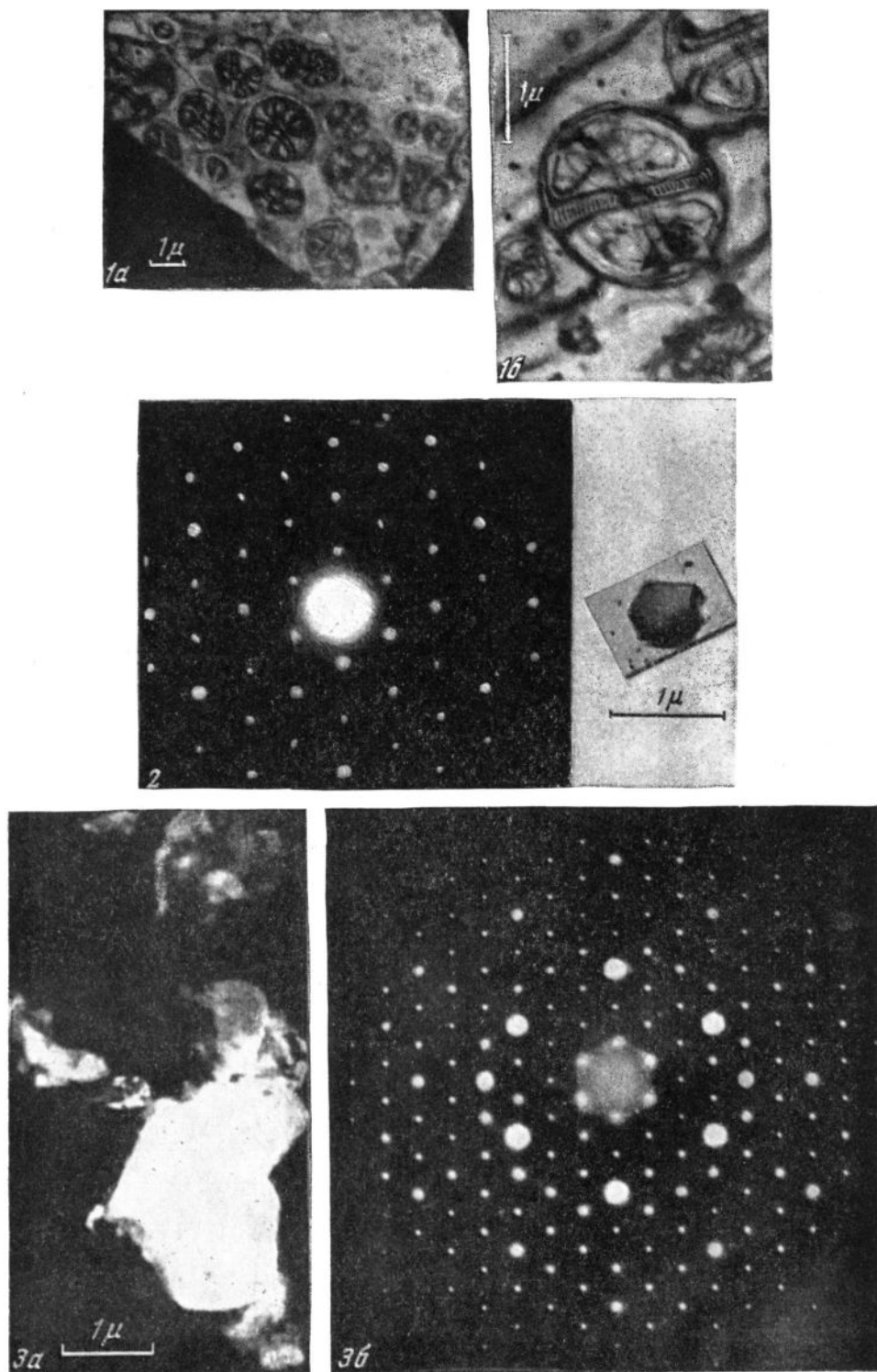
- Ризоль А. И., Утевский Л. М. Копирование структуры металла с помощью титановых реплик.— Заводская лаборатория, 22, № 5, 1956.
- Рогинский С. З., Шехтер А. Б., Сахарова С. В. Электрономикроскопическое изучение старения дымовых налетов. Докл. АН СССР, 52, № 8, 1946.
- Рустерхольц А. Электронная оптика. Изд-во иностр. лит-ры, 1952.
- Соболева М. В., Пудовкина И. А. Минералы урана. Госгеолтехиздат, 1957.
- Стоянова И. Г. Метод темного поля в электронной микроскопии.— Журнал «Биофизика», 1, вып. 4, 1956.
- Стоянова И. Г., Фример А. И. Темнопольный метод в электронной микроскопии.— Заводская лаборатория, 18, № 12, 1952.
- Стоянова И. Г., Фример А. И. К исследованию механизма формирования изображения в электронной микроскопии.— Докл. АН СССР, серия физ., 94, № 3, 1954.
- Стоянов П. А. Метод определения увеличения электронного микроскопа.— Заводская лаборатория, т. 20, № 6, 1954.
- Стоянов П. А., Михайловский Г. А., Бертынь А. Р., Гришина Н. М., Мосеев В. В. Универсальный электронный микроскоп высокого разрешения УЭМВ-100.— Приборы и техника эксперимента, № 4, 1960.
- Сушкин Н. Г. Электронный микроскоп. М., Гостехиздат, 1949.
- Сушкин Н. Г., Плахов А. Г., Кушнир Ю. М., Зайцев П. В., Бертынь А. Р., Левкин Н. П. Универсальный электронный микроскоп на 100 кэ УЭМ-100.— Изв. АН СССР, серия физ., т. 15, № 3, 1951.
- Утевский Л. М. О новых возможностях электрономикроскопического исследования структуры сплавов.— Заводская лаборатория, т. 18, № 6, 1952.
- Ферт Ш. Отражательный электронный микроскоп.— Сб.: «Применение электронной микроскопии», Металлургияиздат, 1957.
- Фетисов Д. В., Спектор Ф. У., Милютин В. И., Расплетин К. К. О разрешающей способности электростатического электронного микроскопа.— Изв. АН СССР, серия физ., 23, № 6, 1959.
- Францевич И. И., Пилянкевич А. Н. Электрономикроскопическое исследование изломов металлокерамических тел.— Инж.-физ. журнал, 1, № 10, 1958.
- Фример А. И. Методы исследования в электронной микроскопии.— Заводская лаборатория, 20, № 6, 1954.
- Фример А. И., Пупко С. Л. Методы исследования в электронной микроскопии.— Заводская лаборатория, 13, № 11, 1947.
- Шехтер А. Б., Рогинский С. З., Сахарова С. Электрономикроскопическое исследование дымовых налетов. Изв. АН СССР, 1946, № 5.
- Шехтер А. Б. Электрономикроскопическое изучение катализаторов.— Проблемы кинетики и катализа, 1948, V.
- Шубникова О. М. Минералы редких элементов. Справочник. Изд-во АН СССР. М., 1952.
- Электронная микроскопия. М., Гостехиздат, 1954.
- Ardenne M. Das Elektronen-rastermikroskop.— Z. Phys., 109, H. 9—10, 1938.
- Ardenne M. Elektronen-Übermikroskopie. Physik-Technik Ergebnisse, Berlin, 1940.
- Bartz G., Weissenberg G., Wiscott D. Ein Auflichtelektronenmikroskop. Proc. Third Internat. Conf. Electron Microscopy, London, 1950.
- Bartz G., Weissenberg G., Wiscott D. Ein Auflichtelektronenmikroskop. Radex Rundschau, H. 4—5, 1950.
- Bassett G. A., Menter J. W., Pashley D. W. High resolution electron microscopy of Crystals. J. Photogr. Sci., 7, № 3, 1959.
- Bates T. F. Electron microscopy as a method of identifying clays. Bull. Div. Mines Dep. Natur. Res. St. Calif., N 169, 1955.
- Bates T. F., Comer J. J. Electron microscopy of clay surfaces. Proc. Third Nat. Conf. Clays a. Clay minerals, Publ. 395, 1955.
- Bates T. F., Comer J. J. Further observations on the morphology of crysotile and halloysite. Proc. Sixth Nat. Conf. Clays a. Clay Minerals, 1959.
- Beyersdorfer K. Elektronenmikroskopische Oberflächenabbildung von Rubingläsern. Optik, 5, H. 8—9, 1949.
- Boersch H. Das Schatten-Mikroskop, ein neues Elektronen-Übermikroskop. Naturwissenschaften, 27, H. 23—24, 1939.
- Boersch H. Randbeugung von Elektronen. Z. Phys., 44, N 1—2, 1943.
- Boersch H. Fresnelsche Beugung im Elektronenmikroskop. Z. Phys., 44, N 9—10, 1943.
- Booker G. R., Norbury J. An extraction replica method for large precipitates and non-metallic inclusions in steels. Brit. J. Appl. Phys., 8, N 3, 1957.
- Borries B. The physical situation and the performance of high-resolving microscopy using fast corpuscles. Proc. Third Internat. Conf. Electron Microscopy, London, 1956.
- Borries B. Fortschritte und Grenzen der Übermikroskopie. Radex Rundschau, H. 4—5, 1956.
- Borries B., Lenz F. Über die Entstehung des Kontrastes im Elektronenmikroskopischen Bild. Proc. Stockholm Conf. Electron Microscopy, Stockholm, 1956.
- Borries B., Ruska E. Eigenschaften der übermikroskopischen Abbildung. Naturwissenschaften, 27, H. 18, 1939.
- Bradley D. E. Evaporated carbon films for use in electron microscopy. Brit. J. Appl. Phys., 5, N 2, 1954.
- Bradley D. E. A replica technique for «reflection» electron microscopy. Brit. J. Appl. Phys., 6, N 6, 1955.
- Bradley D. E. Uses of carbon replicas in electron microscopy. J. Appl. Phys., 27, N 12, 1956.
- Bradley D. E. Some carbon replica techniques for the electron microscopy of small specimens and fibres. Brit. J. Appl. Phys., 8, N 4, 1957.
- Bradley D. E. Simultaneous evaporation of platinum and carbon for possible use in high-resolution shadow-casting for the electron microscope. Nature, 181, N 4613, 1958.
- Bradley D. E. High-resolution shadow-casting technique for the electron microscope using the simultaneous evaporation of platinum and carbon. Brit. J. Appl. Phys., 10, № 5, 1959.

- Brindly G. W., Comer J. J. The structure and morphology of a kaolin clay from les Eyzies (France). Proc. Fourth Nat. Conf. Clays and Clay Minerals, 1956, Publ. 456.
- Brüche E. Zum Entstehen des Elektronen-Mikroskops. Z. Phys., 1943, 44, N 6.
- Calbick C. J. Inorganic replication: interpretation of electron micrographs. Symposium on Techniques for Electron Metallography, June, 1953.
- Calbick C. J. Surface studies with the electron microscope. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1954, 58.
- Challice C. E., Sutton C. D. The production of specimen mounting grids for the electron microscope. Brit. J. Appl. Phys., 1952, 3, N 12.
- Chapman J. A., Zussmann J. Further electron optical observations on crystals of Antigorite. Acta crystallogr. 1959, 12, N 7.
- Cosslett V. E. Practical electron microscopy, London, 1951.
- Cosslett V. E. Specimen thickness and image resolution in electron microscopy. Brit. J. Appl. Phys., 1956, 7, N 1.
- Cosslett V. E. Recent development in electron microscopy. Brit. J. Appl. Phys., 1958, 9, N 4.
- De Keyser W. L., Degueudre L. Note sur le rapports entre la morphologie et la structure des kaolins et halloysites. Bull. Soc. Geol. Belgique, 63, 1954.
- Delong A., Drahoš V. Praktická elektronová mikroskopie. Praha, 1958.
- Dowell W., Farrant J., Rees L. Electron interference in lamellar crystals. Proc. Third Internat. Conf. Electron Microscopy, London, 1956.
- Drechsler M., Pankow G. Ionen-Feldemissionmikroskopie. Proc. Third Internat. Conf. Electron Microscopy, London, 1956.
- Drummond D. G. The practice of electron microscopy. J. Roy. Microscop. Soc. Ser. III, 70, P. 1, 1950.
- Eitel W., Müller H. O., Radczewski O. E. Übermikroskopische Untersuchungen an Tonmineralien. Ber. Deutsch. keram. Ges. 20, H. 4, 1939.
- Eitel W., Radczewski O. E. Zur Kennzeichnung des Tonminerals Montmorillonit im übermikroskopischen Bilde. Naturwissenschaften, 28, H. 19, 1940.
- Eitel W., Schusterius C. Die Auswertung übermikroskopischer Bilder zur Bestimmung der Kornverteilung von Tonen. Naturwissenschaften, 28, H. 19, 1940(1).
- Eitel W., Schusterius C. Die Bestimmung wirksamer Oberflächen von Tonteilchen mit dem Übermikroskop. Chem. Erde, 13, H. 3, 1940(2).
- Ennos A. E. The origin of specimen contamination in the electron microscope. Brit. J. Appl. Phys., 4, N 4, 1953.
- Folk R. L., Weaver C. E. A study of the texture and composition of chert. Amer. J. Sci., 250, N 7, 1952.
- Gabor D. Die Geschichte der Entwicklung der Übermikroskopie. ETZ — A. 78, H. 15, 1957.
- Gard J. A. Specimen preparation for electron microscopy. Clay Minerals Bull., 3, N 15, 1956.
- Grasensick F. Hochauflösende Abdruck- und Umhüllungsverfahren in der Übermikroskopie. Radex Rundschau, 1956, H. 4—5.
- Haine M. E., Mulvey T. The application and limitations of the edge-diffraction test for astigmatism in the electron microscope. J. Scint. Instrum., 31, N 9, 1954.
- Hall C. Objective aperture system for the electron microscope. J. Appl. Phys., 18, N 6, 1947.
- Hall C. Dark-field electron microscopy. I. Studies of crystalline substances in dark-field. J. Appl. Phys., 19, N 2, 1948.
- Hall C. E. Introduction to electron microscopy. N. Y.—Toronto—London, 1953.
- Hanzen K. Der Einfluß von Temperatur, Unterlage und Bedeckung auf die Veränderung elektronenmikroskopischen Präparate. Proc. Stockholm Conf. Electron Microscopy, Stockholm, 1956.
- Hasimoto H., Uyeda. Detection of dislocation by the moire pattern in electron micrographs. Acta cryst., 10, 1957.
- Hast N. Structure of clay. Nature, 159, N 4037, 1947.
- Hast N. Production of extremely thin metal films by evaporation on to liquid surface. Nature, 168, N 4127, 1948.
- Heidenreich R. D. Interpretation of electron micrographs of silica surface replicas.— J. Appl. Phys., 14, N 7, 1943.
- Heidenreich R., Matheson L. Electron microscopic determination of surface elevations and orientations.— J. Appl. Phys., 15, N 5, 1944.
- Heidenreich R. D., Peck V. G. Fine structure of metal surfaces with the electron microscope.— Appl. Phys., 14N 1, 1943.
- Hibi T., Takahashi S. Dark-field electron-microscopy and its applications.— Sci. Reps. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, 11, N 6, 1959.
- Hillier J. On the investigation of specimen contamination in the electron microscope.— J. Appl. Phys., 19, N 2, 1948.
- Huguenin E. Un essai de microscopie électronique à photoémission.— C. R. Acad. Sci., 239, N 5, 1954.
- Izui K. Observations of lattice defects in graphite by moire patterns.— J. Phys. Soc. Japan, 14, N 12, 1959.
- Jackson M., Mackie W., Pennington R. Electron microscopy application in soils research. Soil Sci. Soc. America. Proc. 11, N 1, 1946.
- Kinder E. Ein Stereo-Elektronenmikroskop. Naturwissenschaften, 33, H. 12, 1946.
- König H. Die Rolle der Kohlen bei Elektronenmikroskopischen Abbildungen. Naturwissenschaften, 35, H. 9, 1948.
- König H. Preparative Methoden der Elektronenmikroskopie und ihre Ergebnisse. Ergebnisse exakt. Naturwiss., 27, 1953.
- König H., Helwig G. Über dünne aus Kohlenwasserstoffen durch Elektronen oder Ionenbeschuss gebildete Schichten. Z. Phys., 129, H. 5, 1951.
- Leisegang S. Elektronen-Mikroskopie. Handbuch d. Phys., 33, 1958.
- Loening E., Gresham D. A process for making acid resist graticules and fine metal grids by a photomechanical process. Process Engraver Monthly 57, 1950.
- Mahl H. Metallkündliche Untersuchungen mit dem elektrostatischen Übermikroskop.— Z. Techn. Phys., 21, № 1, 1940.
- Mahl H. Ein plastisches Abdruckverfahren zur übermikroskopischen Untersuchung von Metallobeflächen. Metallwirtschaft, 19, N 24, 1940(2).

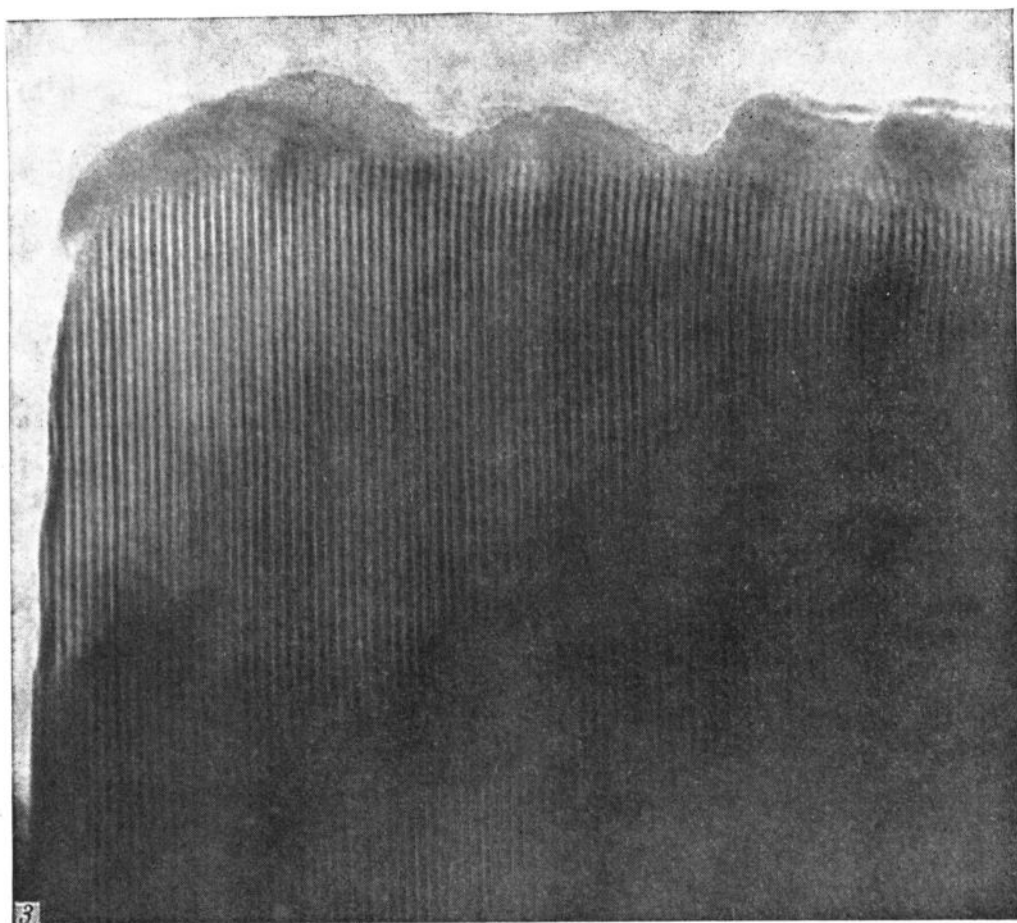
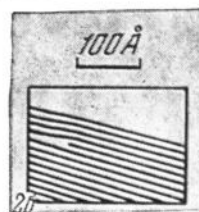
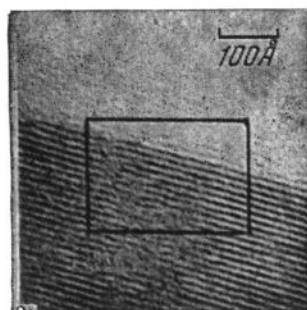
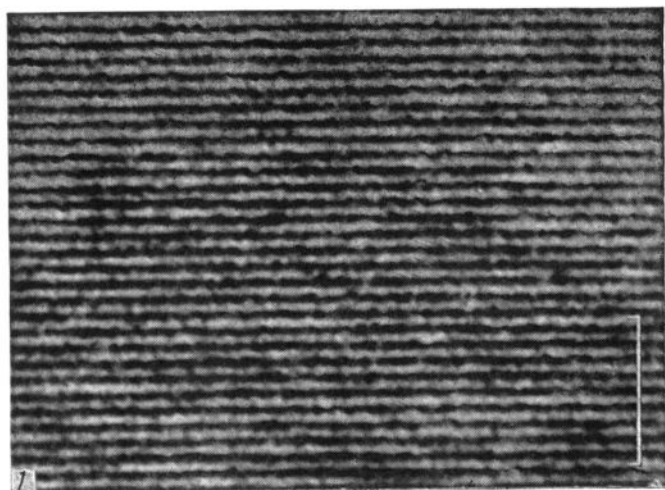
- Mathieu-Sicaud A., Levavasseur G. Action des ultra-sons sur les suspensions de sulfate de baryum. C. R. Acad. Sci. 1948, 227, N 3.
- Mathieu-Sicaud A., Levavasseur G. Dispersions des suspensions argileuses aux ultras-sons. Interprétation des résultats au microscope électronique. C. R. Acad. Sci. 228, N 5, 1949.
- Mentzer J. W. Crystal lattices and their imperfections. Direct study by electron microscope. Engineering, 182, N 4714, 44, 1956₁.
- Mentzer J. W. The resolution of crystall lattices. Proc. Stockholm Conf. Electron Microscopy, 1956₂.
- Mentzer J. W. The microscopy of crystall lattices. Advances in Physics, a Quarterly Suppl. Philos. Mag. 7, N 27, 1958.
- Möllenstedt G. Elektronenmikroskopische Sichtbarmachung von Hohlstelle in Einkristall-Lamellen. Optik, 10, H. 1-3, 1953.
- Möllenstedt G. 100 keV-Elektron im elektrostatischen Elektronenmikroskop (Zwischenbeschleuniger). Optik, 12, H. 10, 1955.
- Möllenstedt G., Heise F. Ein neues Verfahren zur Erzeugung von Raumbildern im Elektronenmikroskop. Optik, 5, H. 8-9, 1949.
- Möllenstedt G., Keller M. Direkte Sichtbarmachung von Metall-Oberflächen mittels ionen gelöster Elektronen. Radex Rundschau, N 4-5, 1956.
- Müller H. Die Aufmessung der Tiefe übermikroskopischer Objekte. Kolloid-Z., 1942, 99, H. 1.
- Nováček R. Study of some secondary uranium minerals. Věstník Královské české společnosti, nauk, Třída mat.-přirodov. VII, 1935.
- Oberlin A., Tchoubar C. Les films d'ombrage ou carbone employés en microscopie électronique. C. R. Acad. Sci., 246, 1958.
- Pfefferkorn G., Themann H., Urban H. Anwendungen der Mikrotomieschnitt-Technik auf elektronenmikroskopische Mineraluntersuchungen. Proc. Stockholm Conferency Electron Microscopy, Stockholm, 1956.
- Pfeiffer I. Kohleaufdampfschichten aus dem Lichtbogen für elektronenmikroskopische Oberflächenabbildung. Naturwissenschaften, 42, H. 18, 1955.
- Pfeiffer I. Eigenoxydation zur Gewinnung von Folien für die Elektronenmikroskopie vom Metallen. Z. Metallkunde, 46, H. 8, 1955.
- Rang O. Fern-Interferenzen von Elektronenwellen. Z. Phys., 136, H. 4, 1953.
- Reimer L. Elektronenmikroskopische Untersuchung und Präparationsmethoden. 1959.
- Revell R., Agar A. The preparation of uniform plastic films. Brit. J. Appl. Phys., 6, N 1, 1955.
- Rice R. V., Cohen A. I. A new method for orienting electron microscope replicas applied to twinned quartz.—Amer. Mineralogist, 43, 1958.
- Römer H., Fragstein C. Eine einfache Methode zum Vergrößerungsbestimmung in Elektronenmikroskop. Optik, 16, H. 6, 1959.
- Rüdenberg R. The early history of the electron microscope.— J. Appl. Phys., 14, N 8 1943.
- Rühle R. Raumbilder Elektronen Mikroskop. Optik, 5, H. 8-9, 1949.
- Ruska H. Übermikroskopische Untersuchungstechnik. Naturwissenschaften, 27 H. 18, 1939.
- Ruska E. 25 Jahre Elektronenmikroskopie, ETZ-A, 78, H. 15, 1957.
- Schaefer V. I. Studies of Surface Properties by the light scattering of deposited liquid films. J. Phys. Chem., 46, N 4, 1941.
- Schaefer V. I., Harker D. Surface Replicas for use in the electron microscope.— J. Appl. Phys., 13, N 7, 1942.
- Scherzer O. Sphärische und chromatische Korrektur von Elektronen-Linsen. Optik, 2, H. 2, 1947.
- Scherzer O. Kontrast und Auflösungsvermögen. Optik, 7, H 4-5, 1950.
- Schluge H. Die besonderen Eigenschaften des AEG-Zeiss. Elektr. Mikrosk. im Einblick auf seine Anwendung in Forschung und Technik.— Rapport Europ. Congr. T. E. M. Gent, 1954.
- Schmid E., Stangler F. Untersuchung von Metall-oberflächen mit Feldelektronenmikroskop. Radex Rundschau, N 4-5, 1956.
- Schuster M. C., Fullam E. F. Preparation of powdered materials for electron microscopy. Industr. Eng. Chem., 18, N 10, 1946.
- Seki Y. A new type of striation observed in electron-micrographs of Sericite. J. Phys. Soc. Japan, 8, N 2, 1953.
- Sjöstrand F. S. The importance of high resolution electron microscopy in tissue cell ultrastructure research. Instrum. J. Sci. Tools, 2, N 3-4, 1955.
- Sjöstrand F. S. An improved method to prepare formvar nets for mounting thin sections for electron microscopy. Proc. Stockholm. Conf. Electron Microscopy. 1956.
- Smith E., Nutting J. Direct carbon replicas from metal surfaces. Brit. J. Appl. Phys., 7, N 6, 1956.
- Smith R., Oatley C. The scanning electron microscope and its fields of applications. J. Appl. Phys., 6, N 11, 1955.
- Sugár I., Guba F. An electron microscope study of the structure of silica gels. Acta chim. Acad. Sci. Hung., 7, F. 3-4, 1955.
- Toggart M. S., Milligan W. O., Studer H. O. Electron micrographic studies of clays. Clay a. clay minerals, Publ. 395, 1955.
- Visconti I. S., Nicot B. N. F. & Co. Tubular morphology of some Brazilian Kaolins. Amer. Mineralogist, 41, 1956.
- Wendt G. Chromatic aberration of electron-optical image system. Z. Phys., 116, 1940.
- Williams R. C., Wyckoff R. W. G. The thickness of electron microscopic Objects. J. Appl. Phys., 15, N 10, 1944.
- Williams R. C., Backus. The electron micrographic structure of shadow cast films and surfaces. J. Appl. Phys., 20, N 1, 1949.
- Williams R. C., Wyckoff R. W. G. Application of metallic shadow-casting to microscopy. J. Appl. Phys., 17, N 1, 1946.
- Wyckoff R. W. G. The electron microscopy of macromolecular crystals. Acta crystallogr. 1948, 1.
- Wyckoff R. W. G. Electron microscopy. N. Y., London, 1949.
- Zworykin V. K., Ramberg E. G. Surface studies with the electron microscope. J. Appl. Phys., 12, 1941.
- Zworykin V. K., Morton G. A., Ramberg E. G., Hillier J., Vance A. W. Electron optics and the electron microscope. N. Y., 1945.



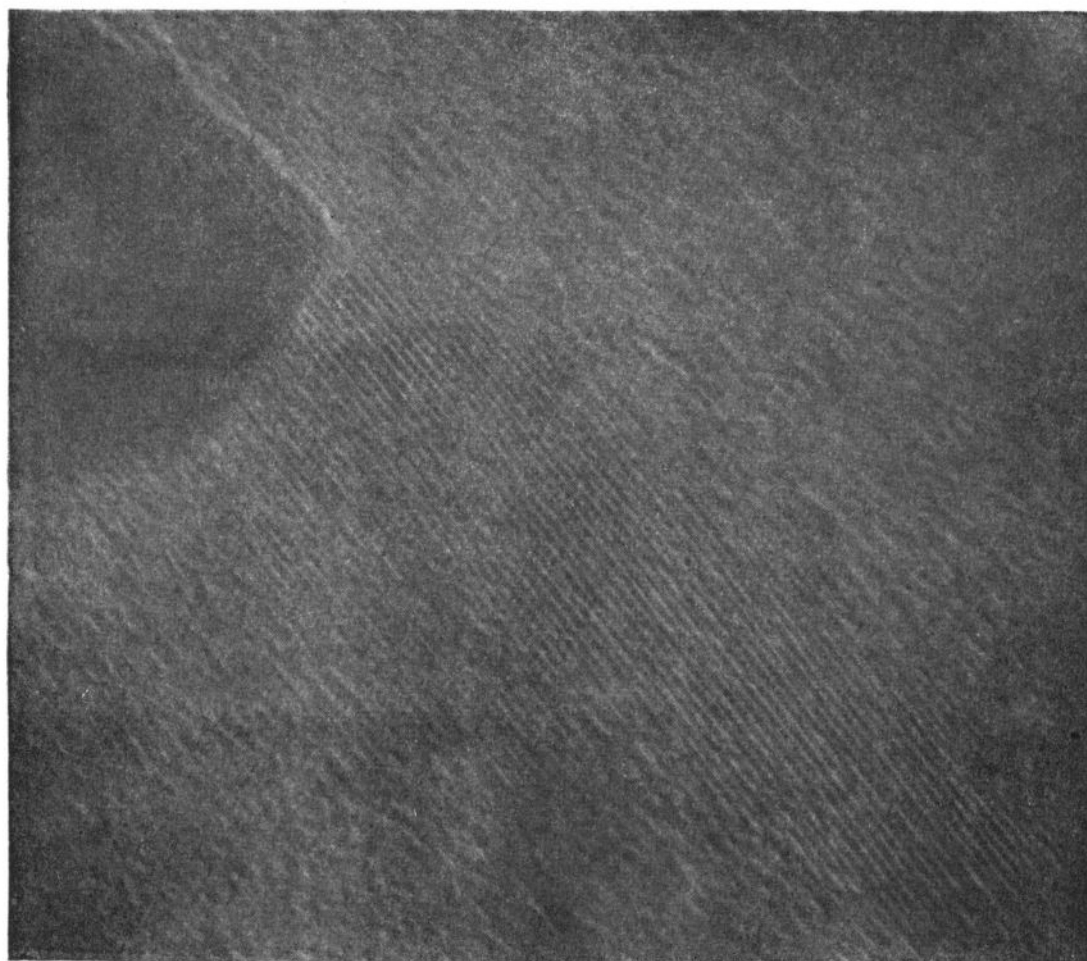
1. Темнопольное изображение окиси магния: 1а — отражение от плоскости (200); 1б — отражение от плоскости (220) (Hall, 1948)
2. Дифракционные полосы у края кристалла MgO (Boersch, 1943)
3. Явление интерференции на пластинке слюды: 3а — светлопольное изображение; 3б — темнопольное изображение (Hibi, Takahashi, 1959).



1. Кажущаяся структура на пластинке слюды: 1а — изображение участка пластинки с пустотами; 1б — изображение отдельной пустоты (Rang, 1953)
2. Картина микродифракции от кристалла каолинита с темнопольным изображением кристалла (Ферт, 1957).
3. Микродифракция от участка кристалла каолинита (а) и его темнопольное изображение (б) (Попов, Звягин, 1959)

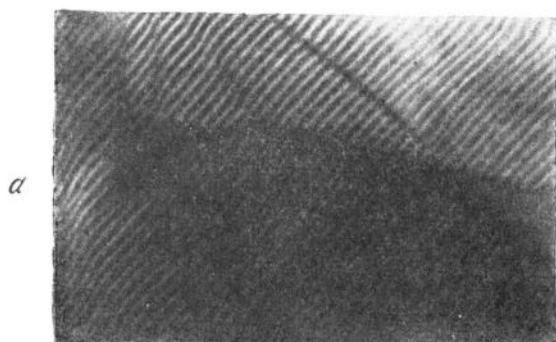


1. Участок кристалла фталоцианина платины, показывающий совершенную структуру плоскости $(20\bar{1})$, $\times 1\ 500\ 000$ (Menter, 1956)
2. Краевая дислокация в кристалле фталоцианина платины: $2a$ — электронная микрофотография; $2б$ — чертеж (Menter 1956₂)
3. Электронная микрофотография плоскостей (111) кристалла натрового фюзита (Menter, 1956₂.)



M

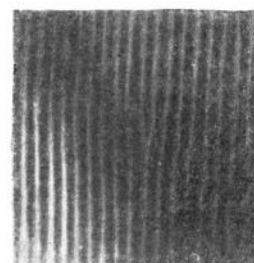
1



a

 z_1 z_2 z_3 $0,1\mu$

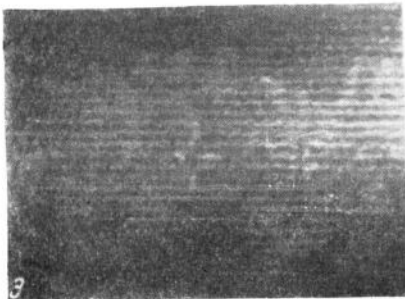
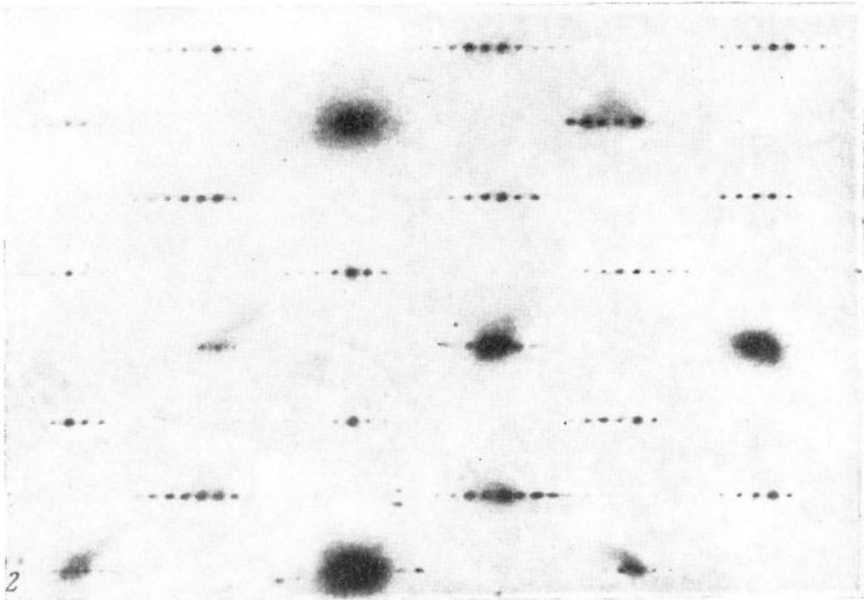
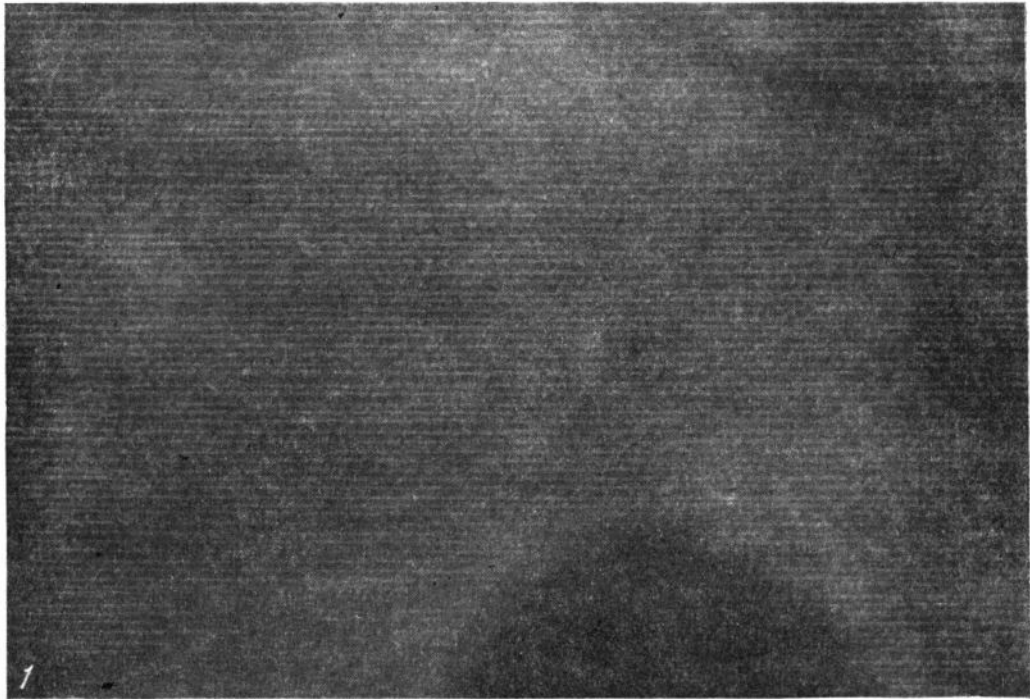
Z



b

 $0,1\mu$

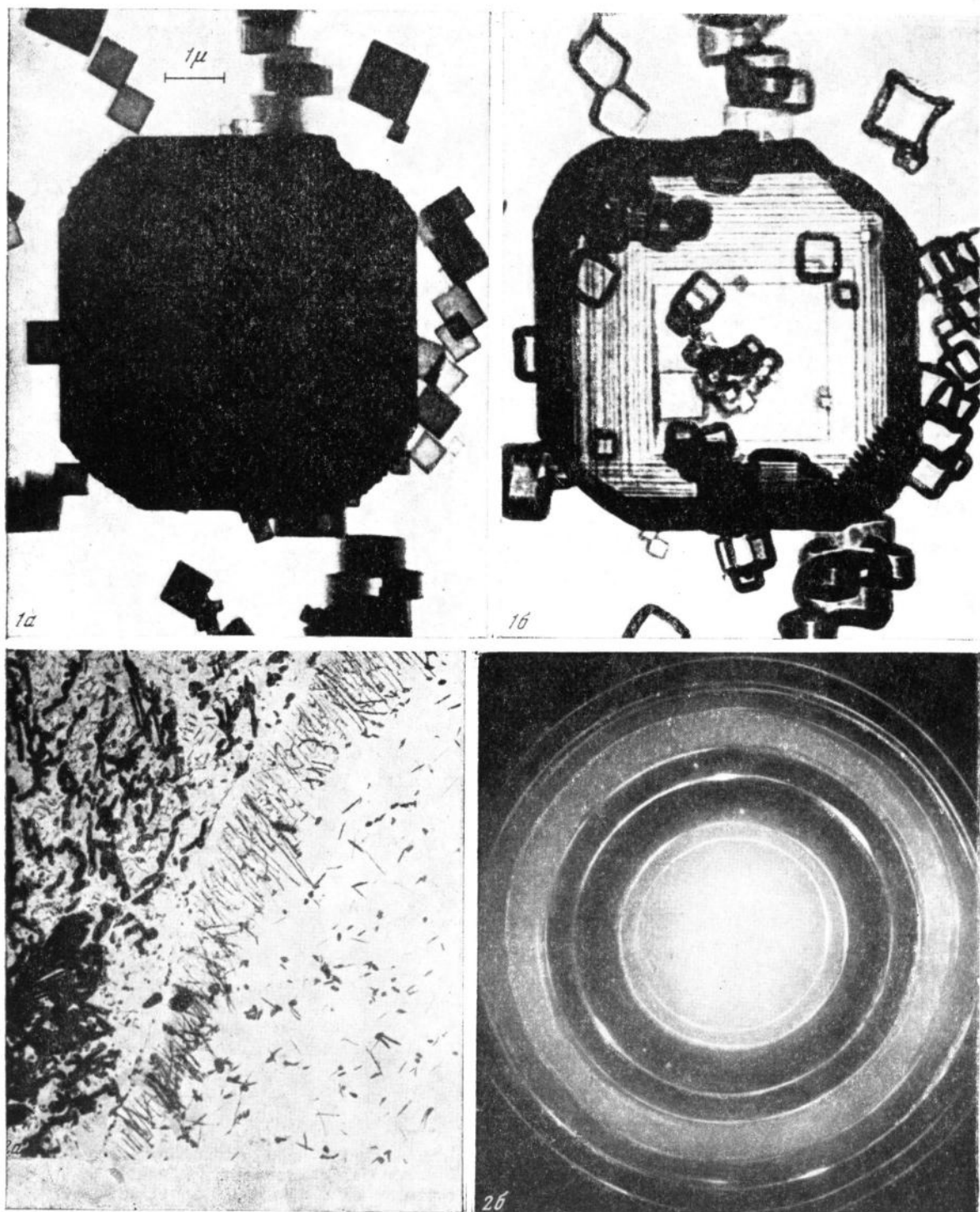
1. Электронная микрофотография кристалла натрового флюорита, показывающая сетку плоскостей (111), пересекающихся под $\angle 70^\circ$ (Menter, 1956₂)
 2a и 2б — муаровые узоры решетки графита с дислокациями (Izui, 1959)



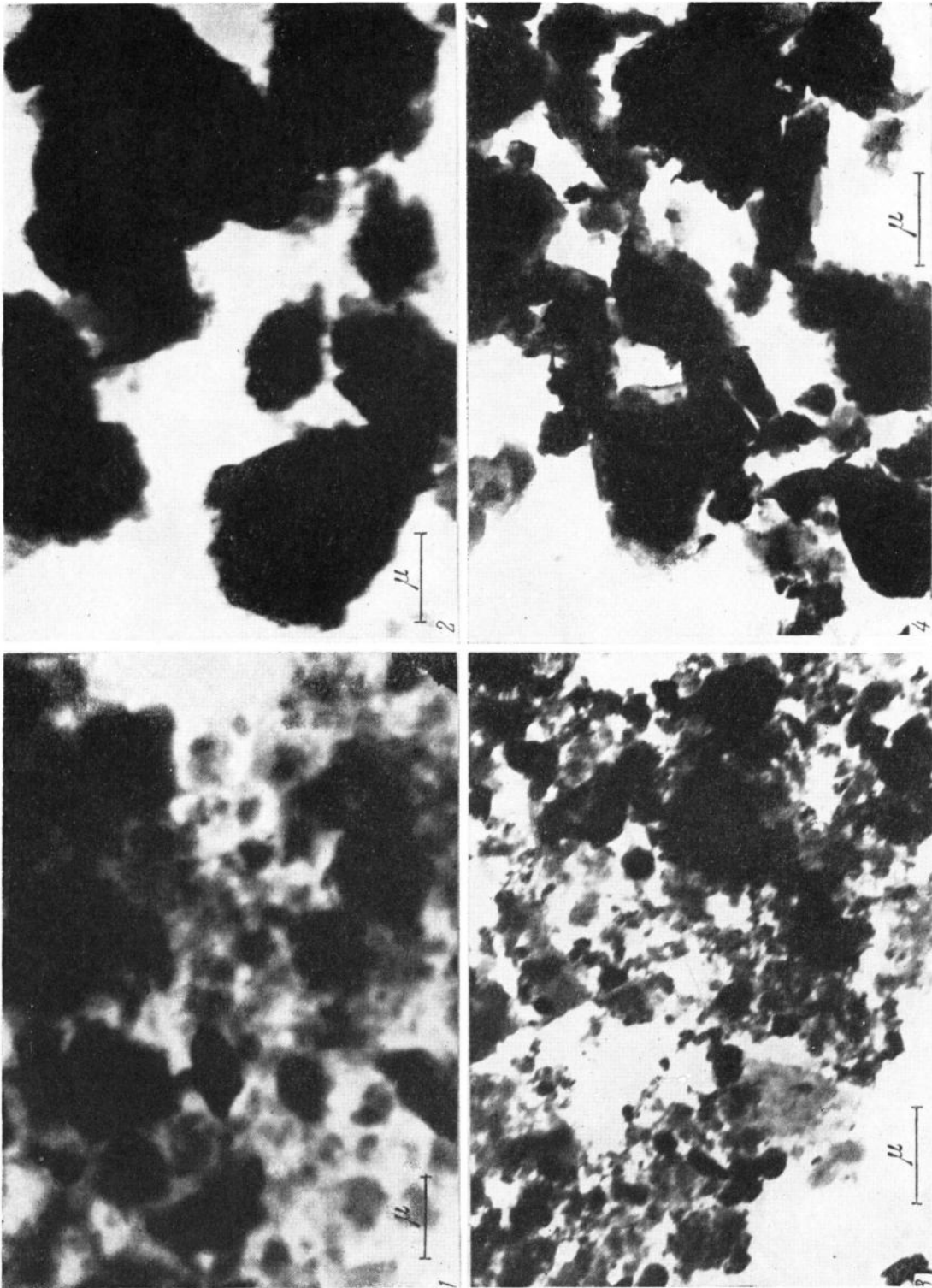
1. Светлопольная электронная микрофотография кристалла антигорита, показывающая муаровую полосчатость с расстоянием между полосками в 40 \AA (Charman, Zussman, 1959)

2. Картина электронной дифракции одного из участков кристалла, показанного на фото 1 (л. с.)

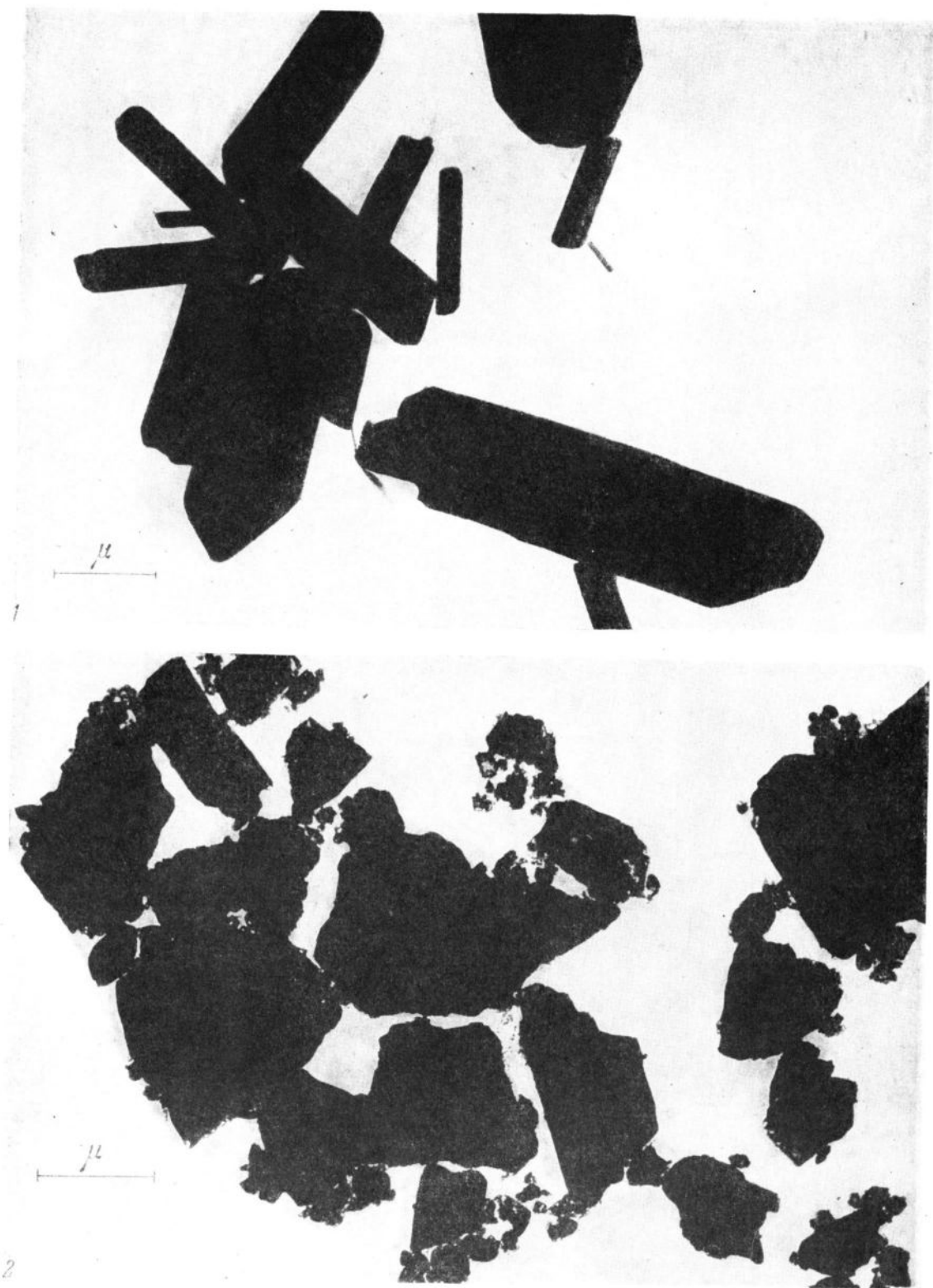
3. Электронная микрофотография того же участка, полученная с темнопольным освещением (л. с.)



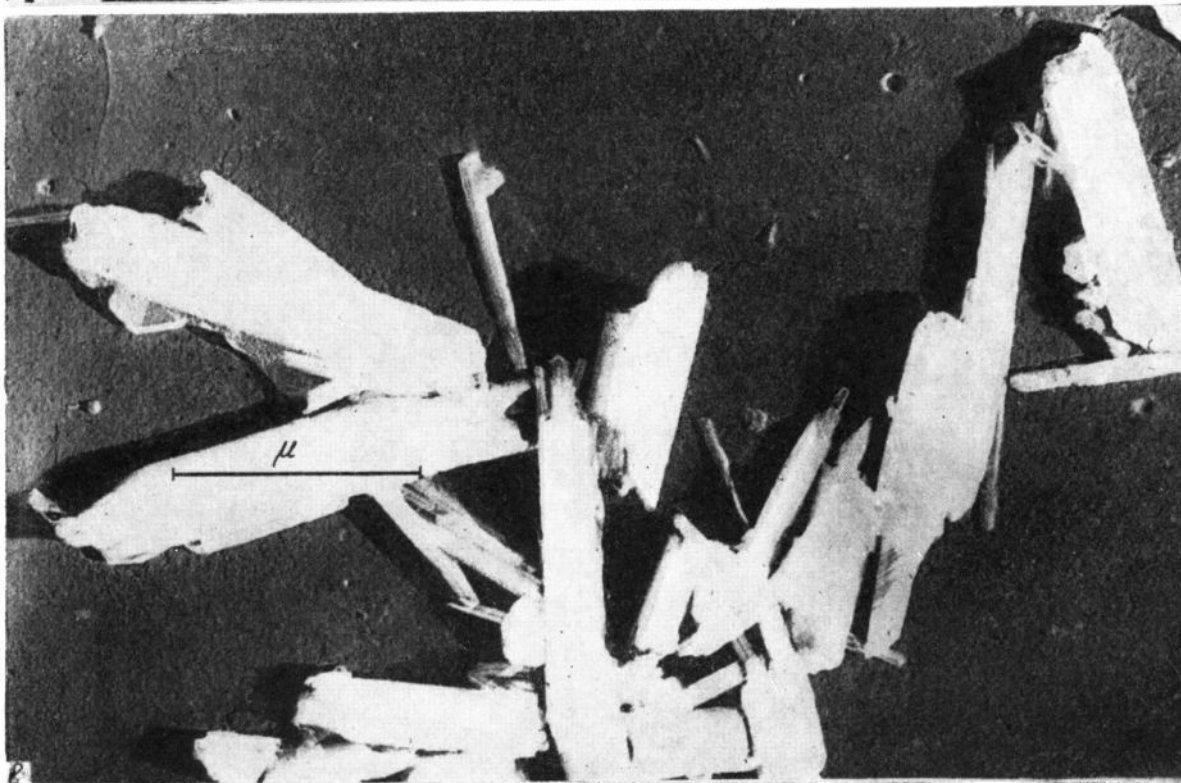
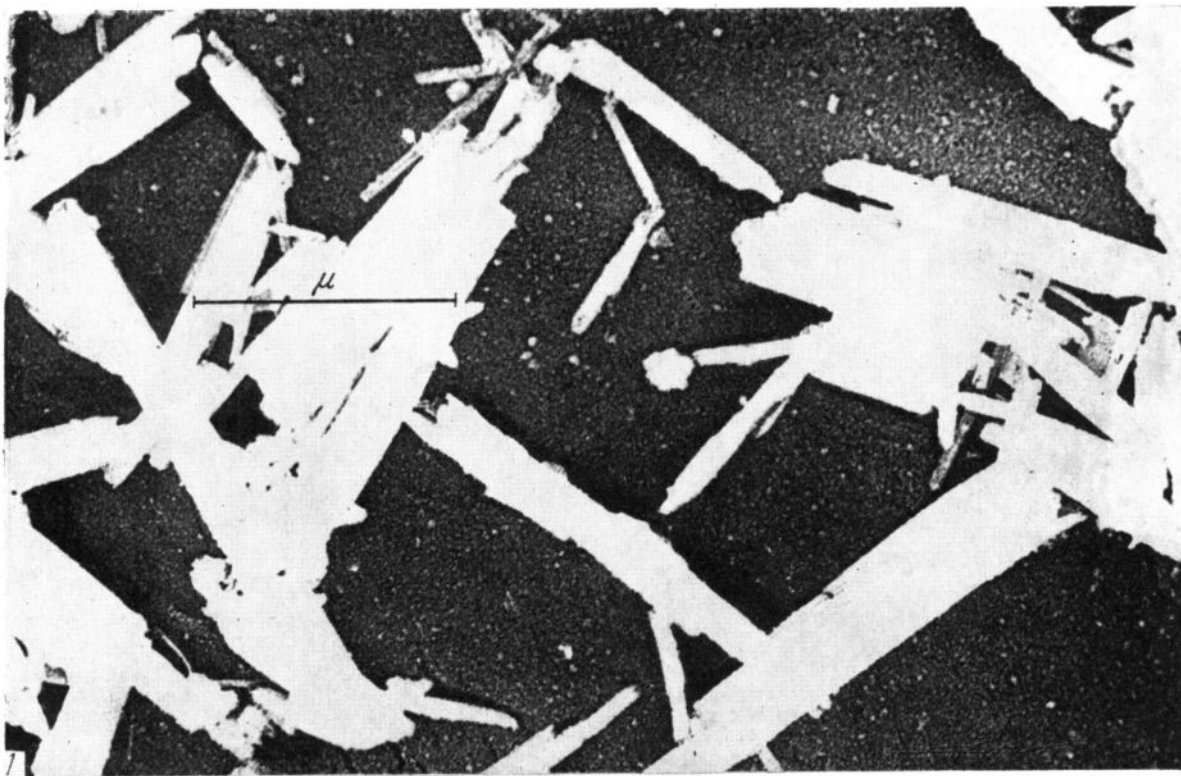
1. Электронные микрофотографии с частиц MgO: 1a — с обычной суспензии на просвет; 1b — «бензольная» реплика (König, 1953)
 2a. Угольная реплика с извлеченными карбидами из хромово-молибденовой стали (Smith, Nutting, 1956)
 2b. Электронограмма этих включений (l. с.)



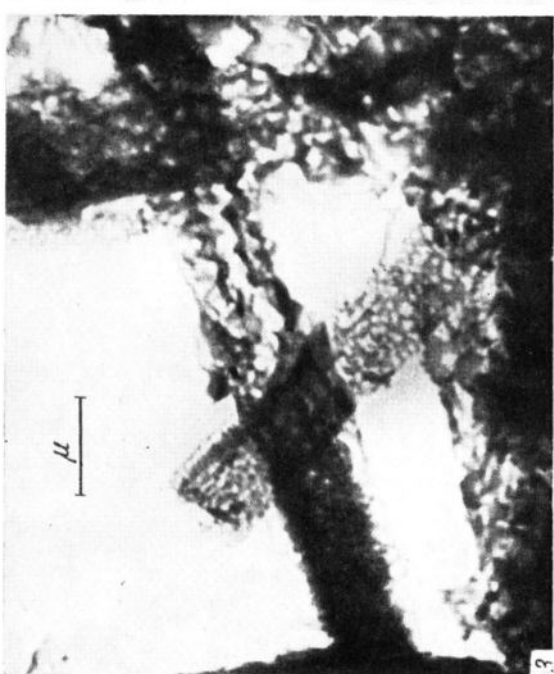
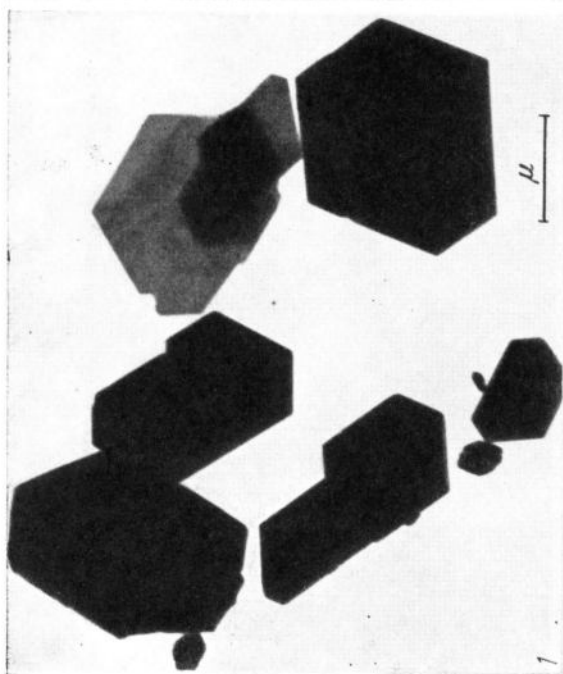
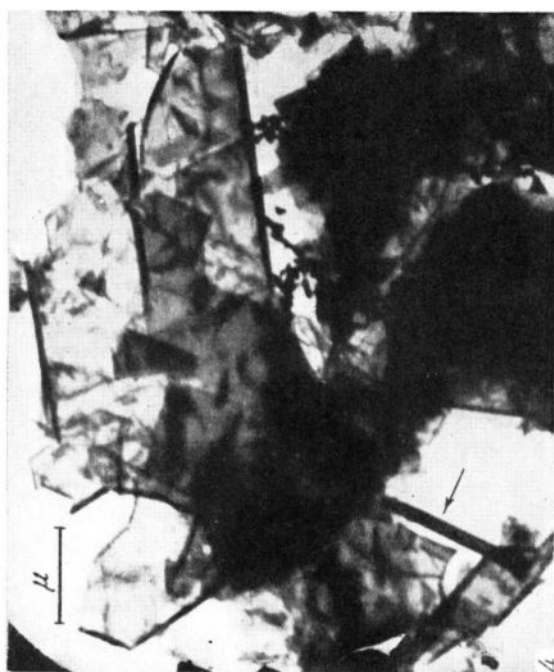
1. Каолинит из плавучих песков. Препарат приготовлен из материала в состоянии естественной влажности
2. Тот же образец, но препарат приготовлен из высушенного материала
3. Глаукоцит из плавучих песков. Препарат приготовлен из материала в состоянии естественной влажности
4. Тот же образец, но препарат приготовлен из высушенного материала



1. Гаркусит. Препарат приготовлен без растирания
2. Тот же образец. Препарат приготовлен с растиранием



1. Галлуазит. Отгненение при плохом вакууме (10^{-2} мм рт. ст.)
2. Тот же образец. Отгненение при хорошем вакууме (10^{-4} мм рт. ст.)

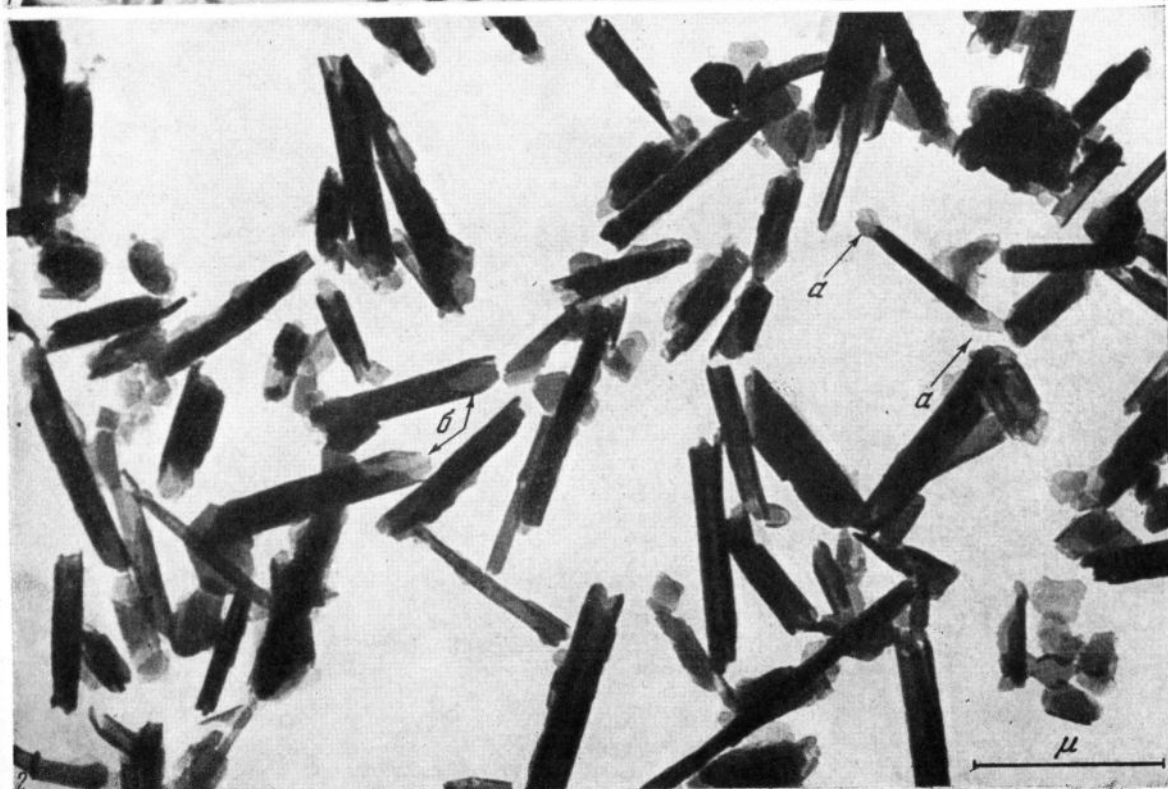
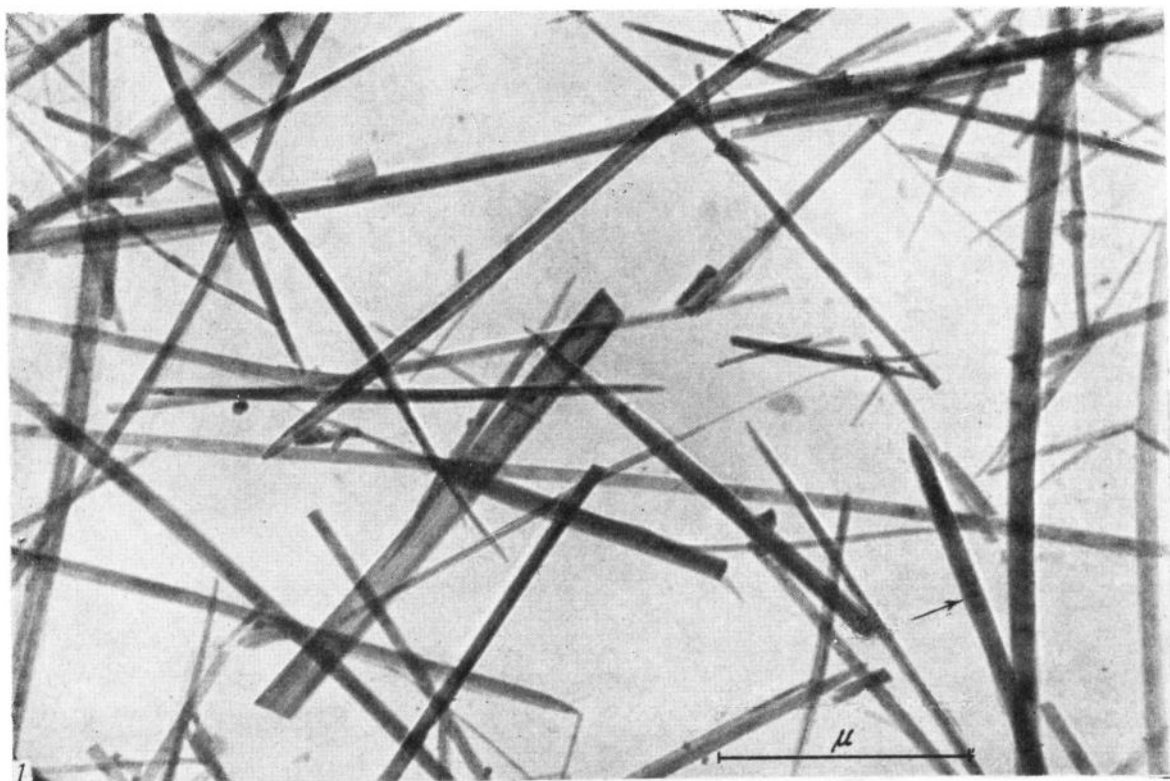


1. Каолинит из месторождения Мад (Венгрия). Коллоидная подложка. ЭМ-3

2. Галлуазит из месторождения Маждарово (Болгария). Коллоидная подложка. ЭМ-3

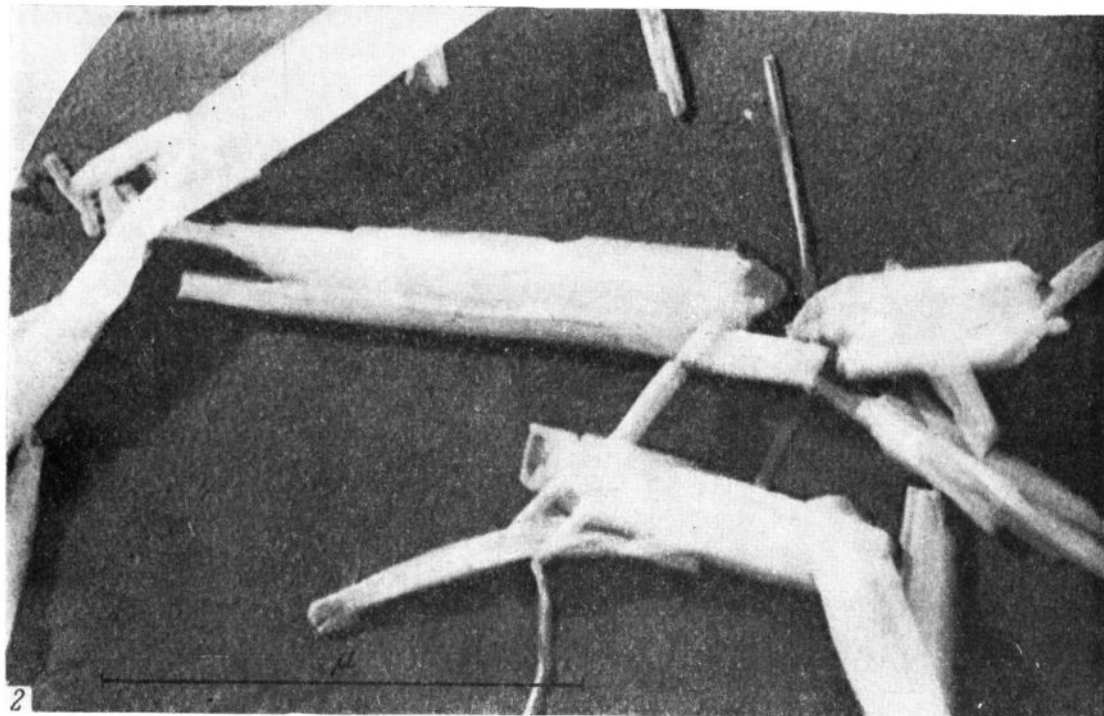
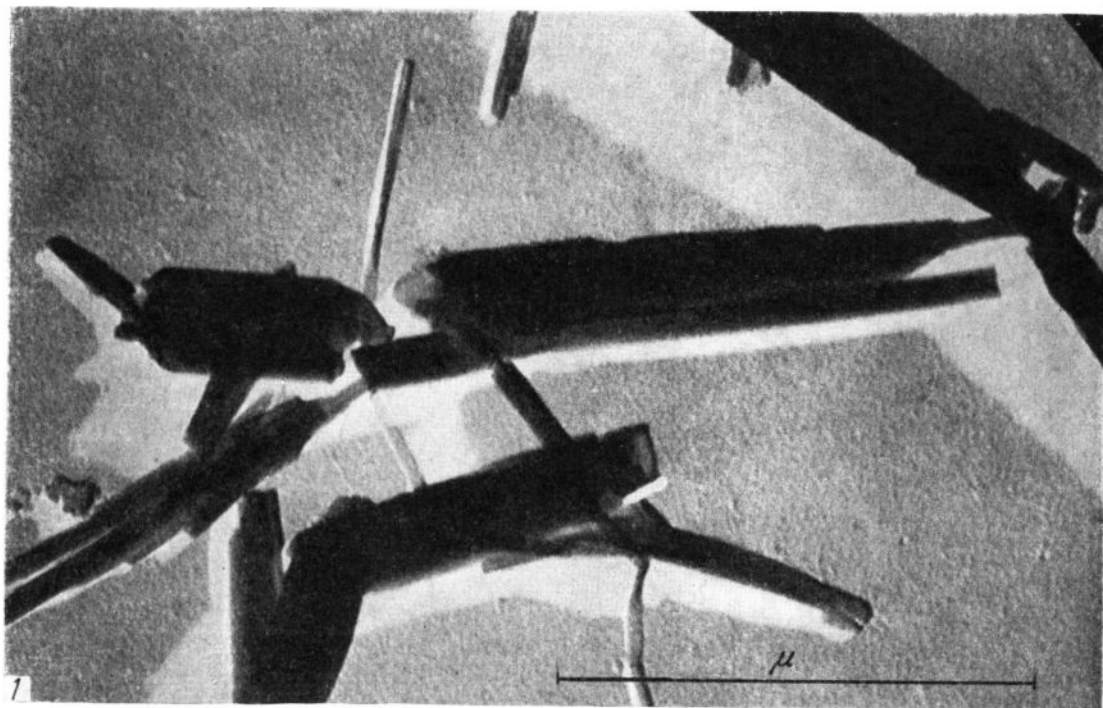
3. Немалит со следами растворения. Коллоидная подложка. ЭМ-3

4. Джеферинит (тонкие листочки) с примесью гидроокислов железа (черные узорчатые агрегаты). ЭМ-3

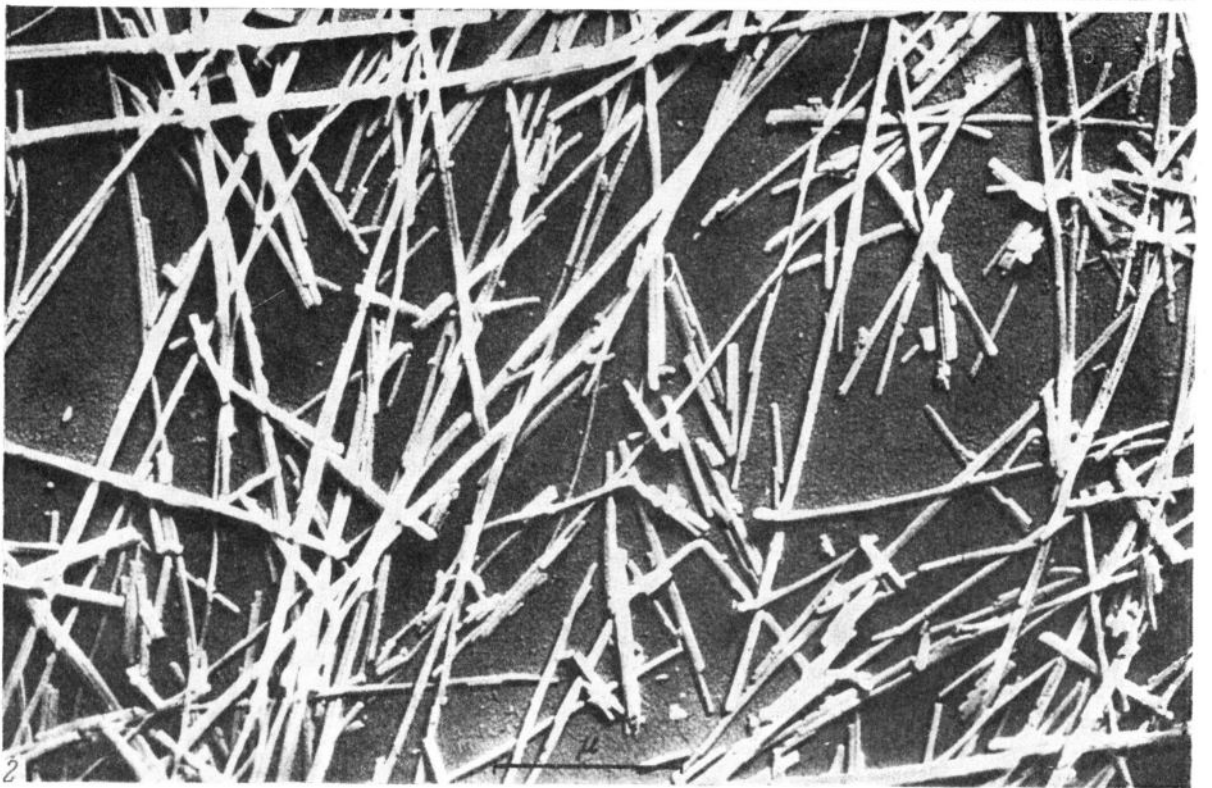
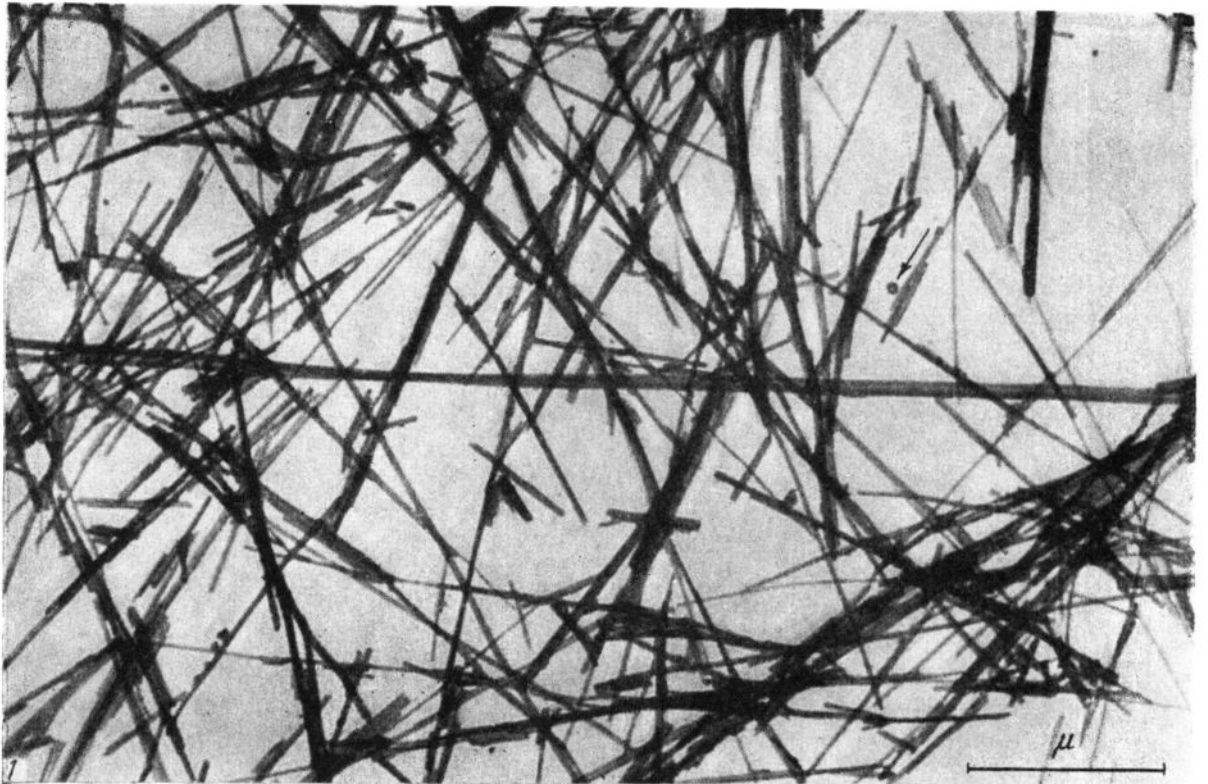


1. Пальгорскит со Слюдянки. Видны полосы интерференции (показаны стрелкой). Подложка коллодиевая. УЭМ-100

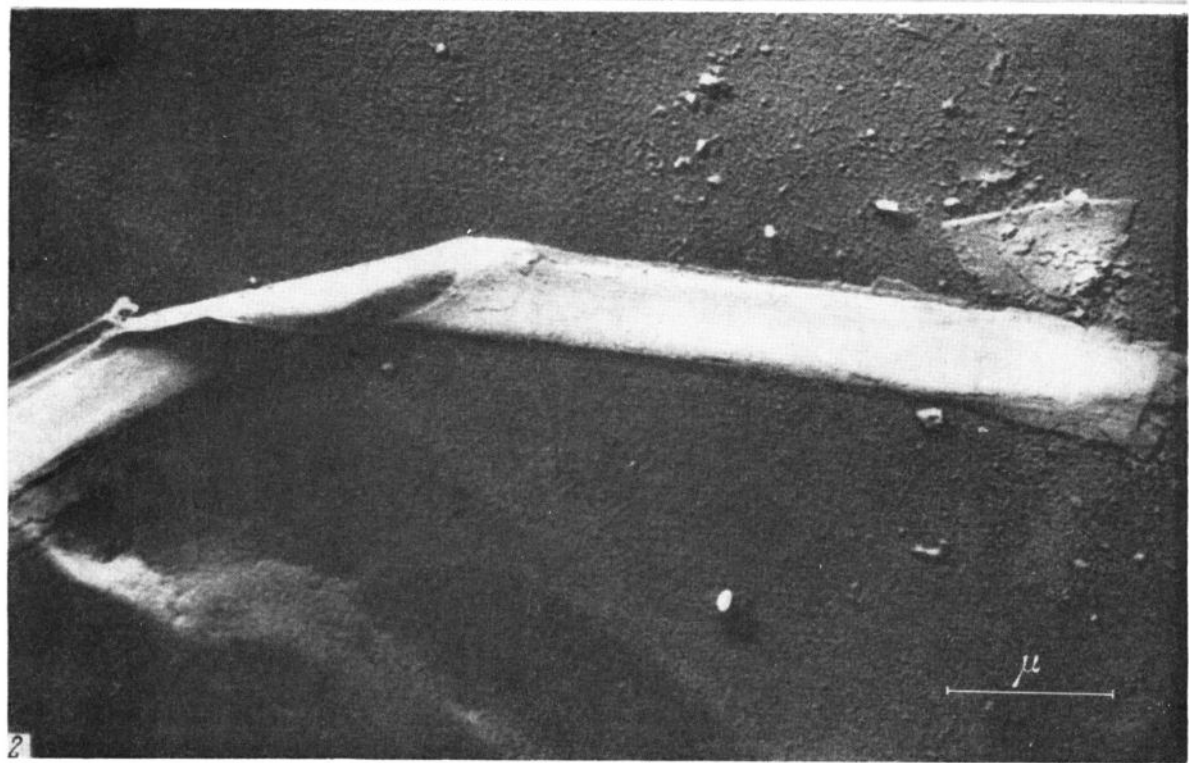
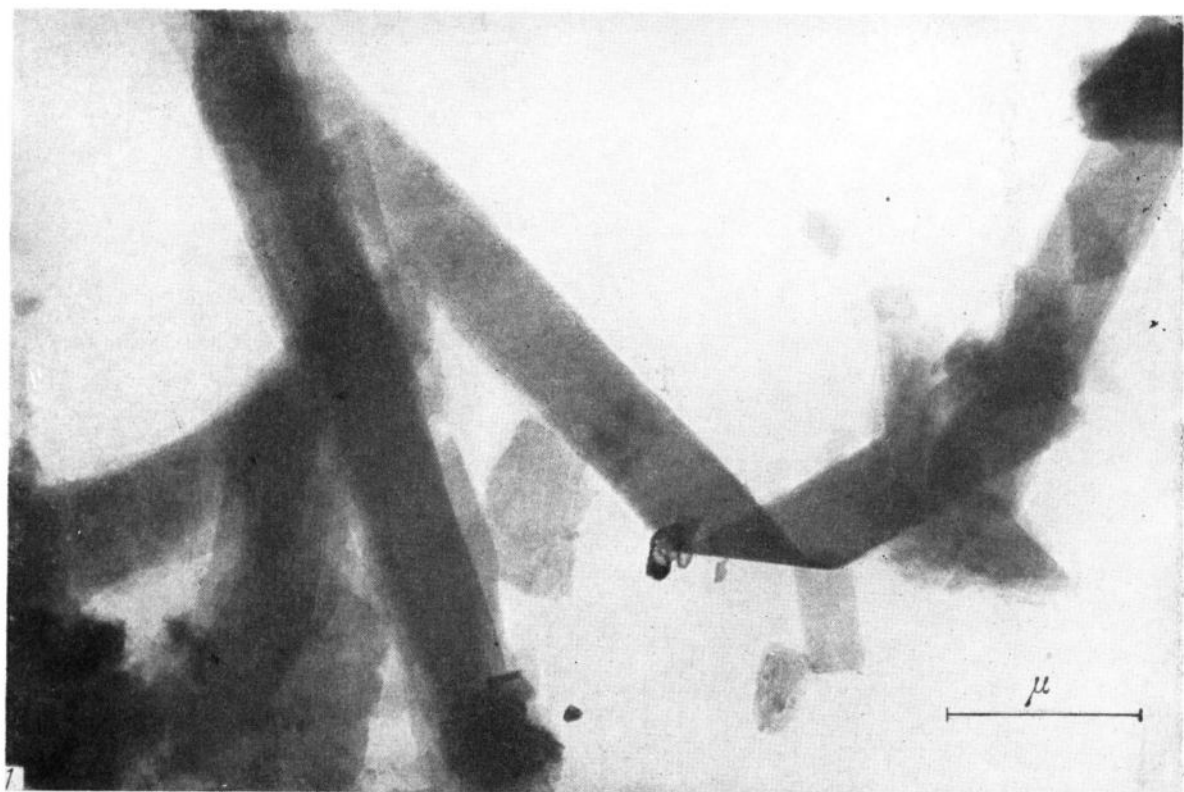
2. Смесь (?) каолинита с галлуазитом. Подложка угольная. УЭМ-100



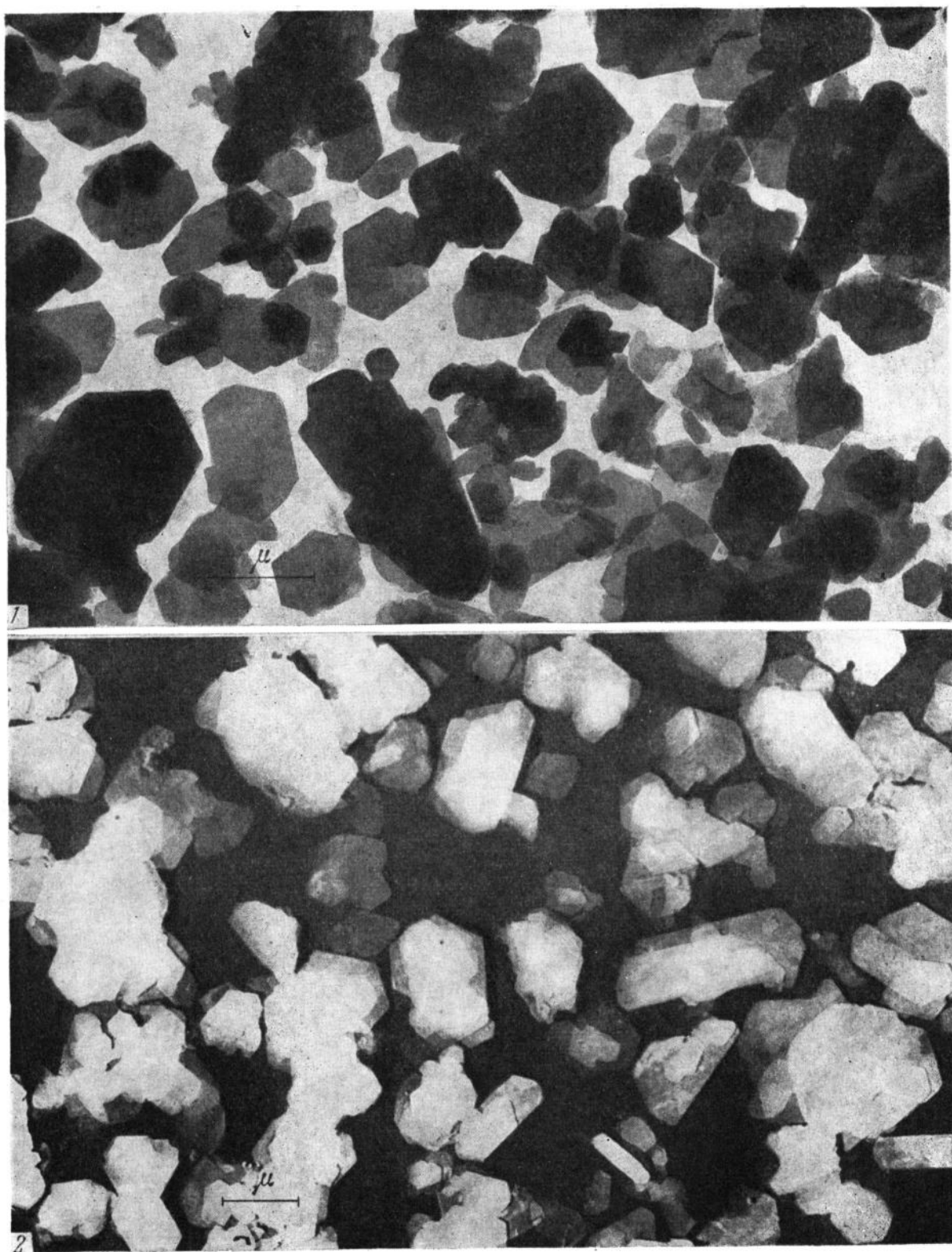
1. Позитивное изображение оттененных частиц галлуазита, УЭМ-100. Оттенено хромом
2. Негативный отпечаток того же препарата



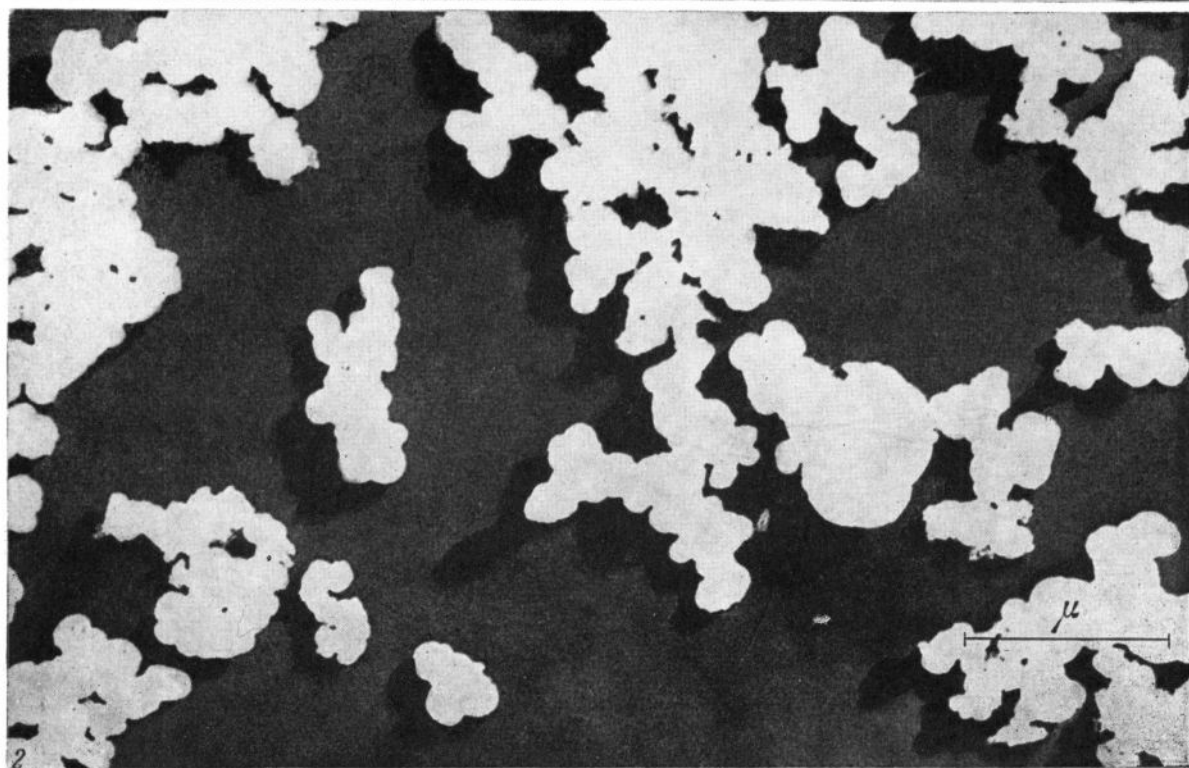
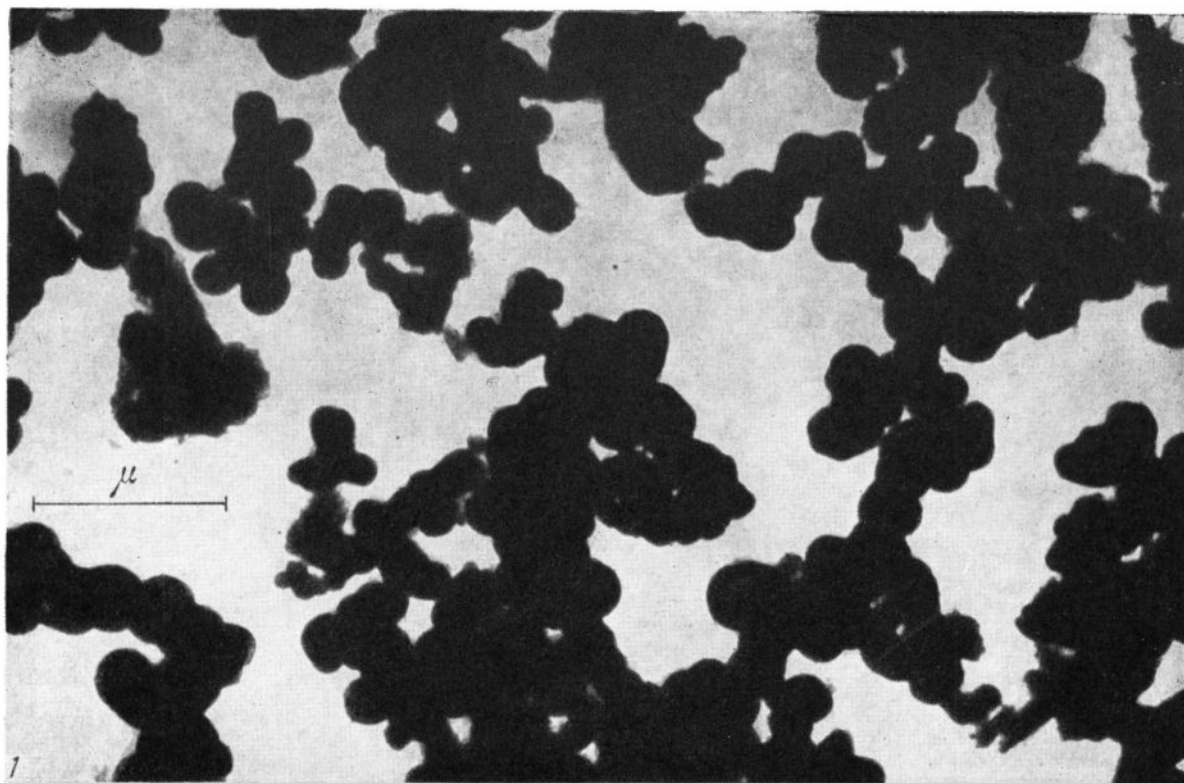
1. Пальгорскит из Горбатовского месторождения. Простая суспензия на просвет
2. Тот же образец. Оттенено хромом. Негативный отпечаток



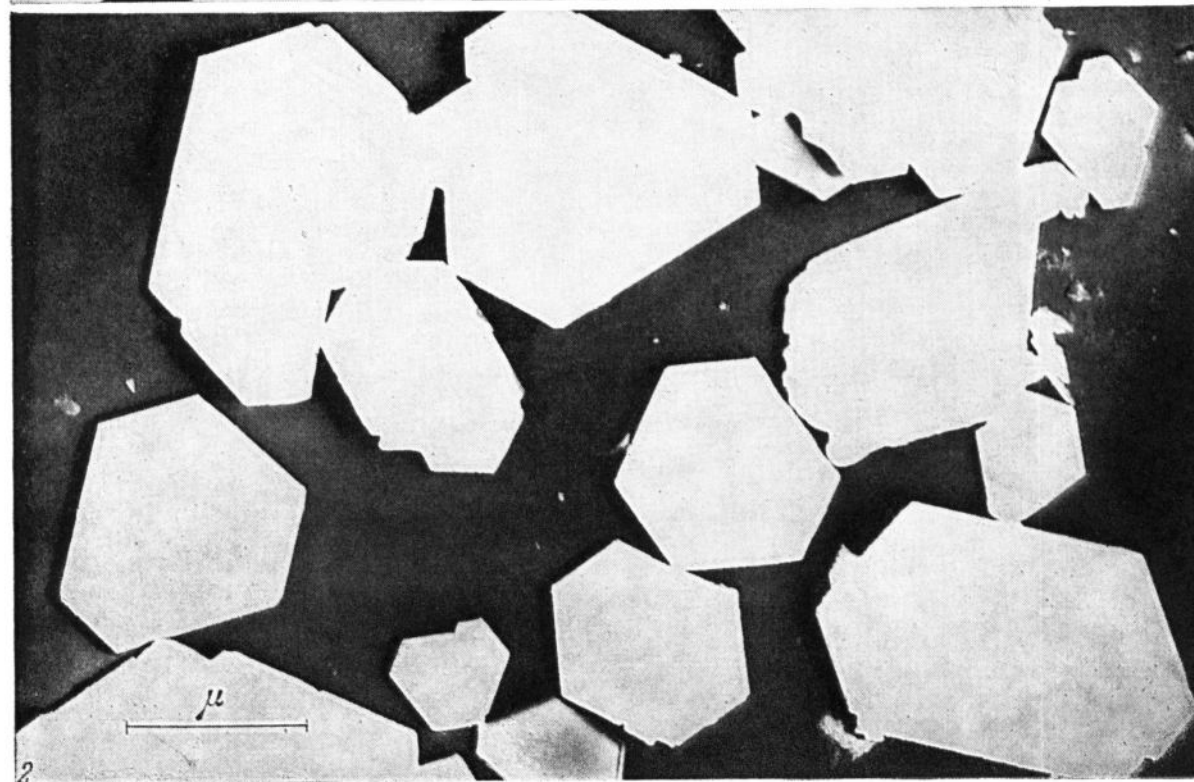
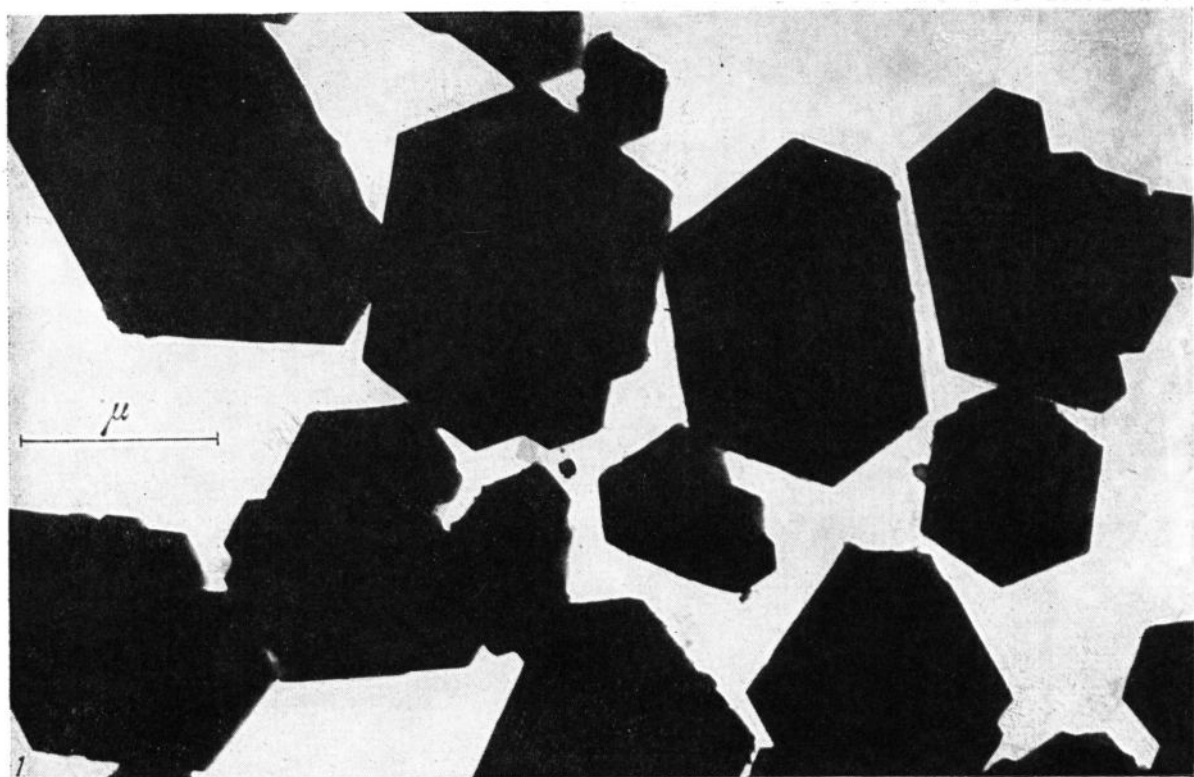
1. «Салыгорскит» с Памира. Простой снимок на просвет
2. Тот же образец. Негативный отпечаток. Оттенено хромом



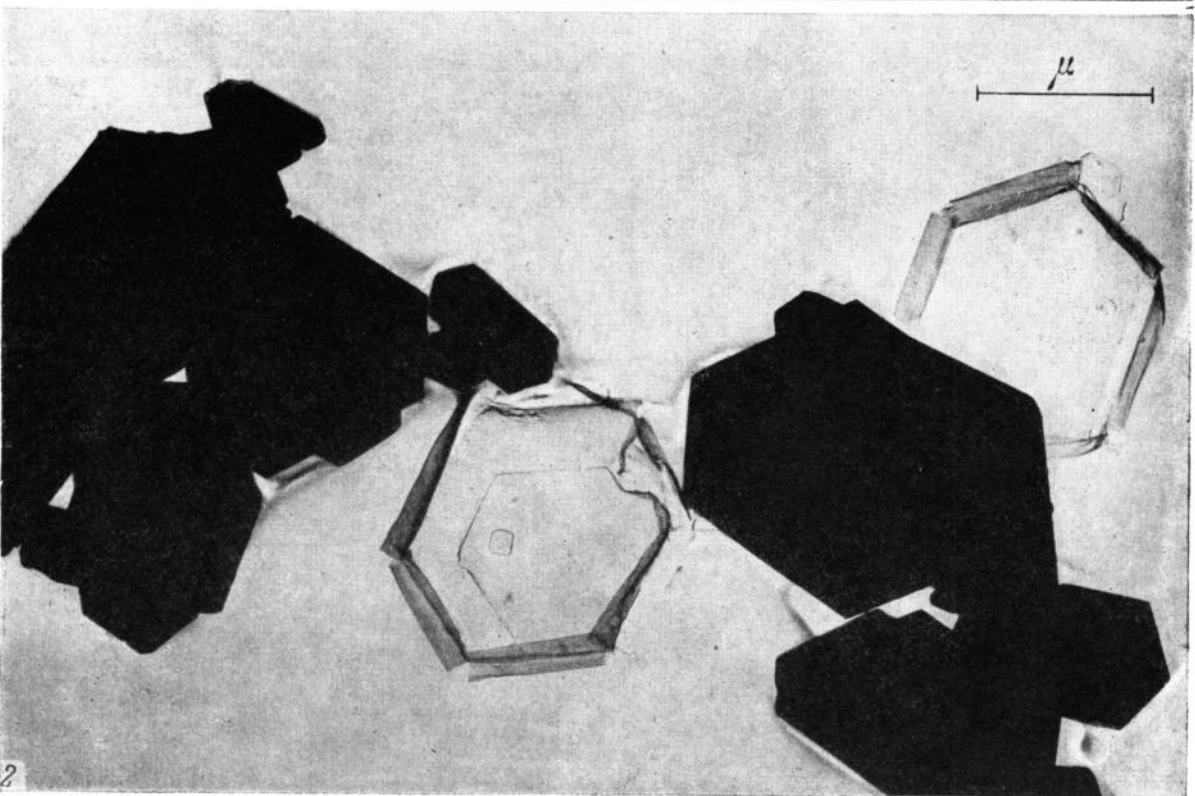
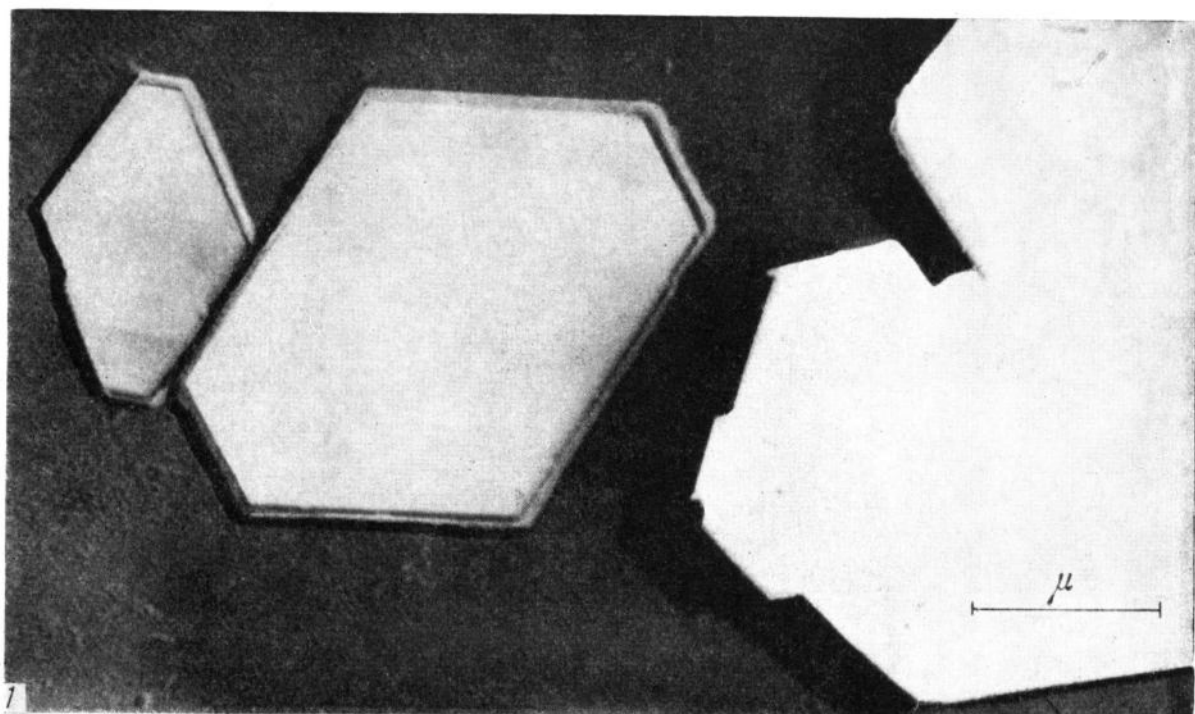
1. Гидромусковит. Простой снимок на просвет. Подложка угольная
2. Тот же образец. Оттенен углем. Негативный отпечаток (ELMI-D2)



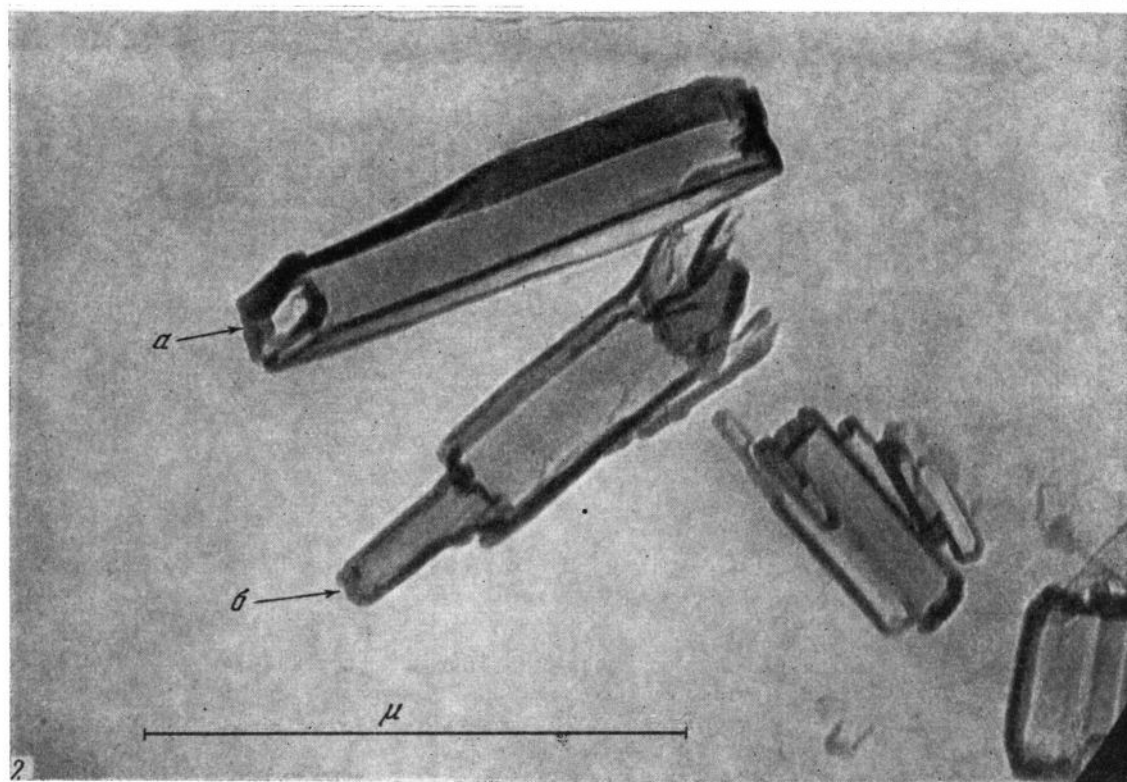
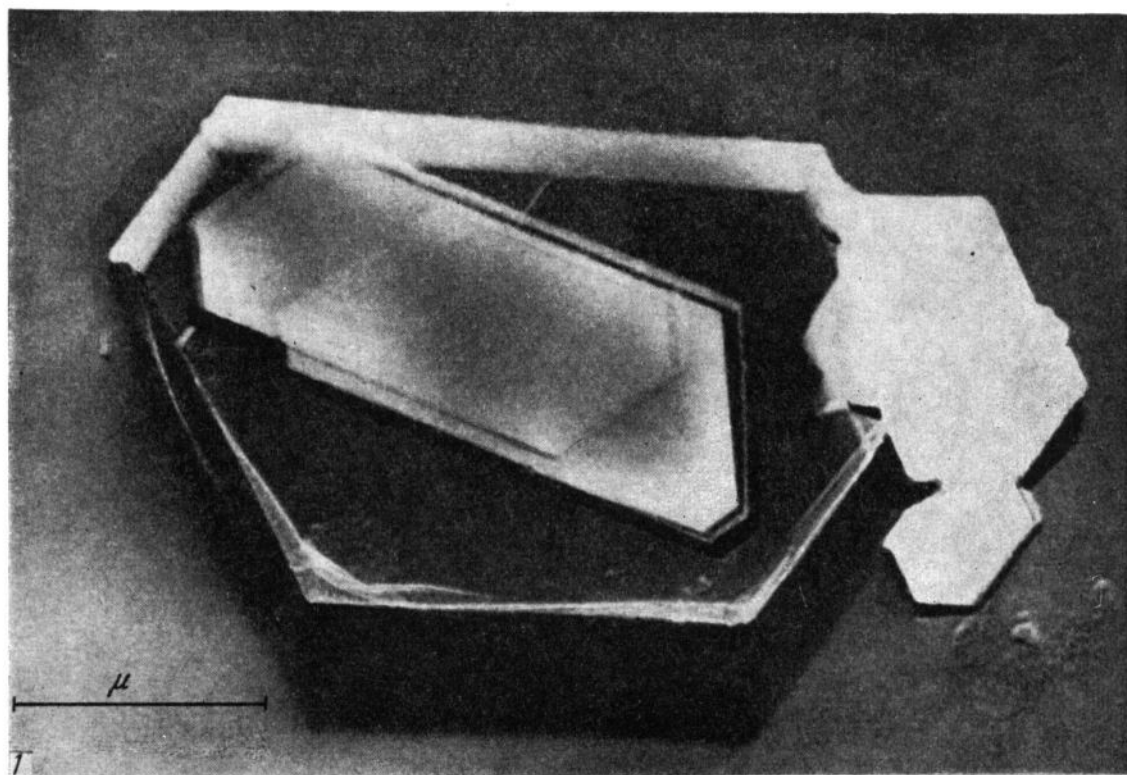
1. Аллофан из Московской области. Простой снимок суспензии на просвет
2. Тот же образец. Оттенено хромом. Негативный отпечаток.



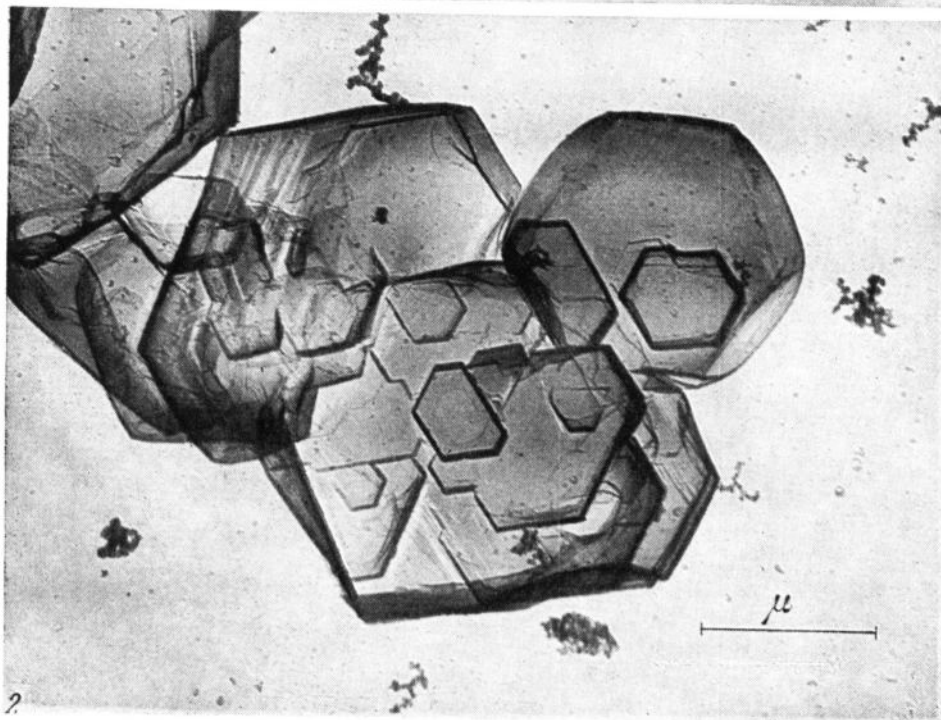
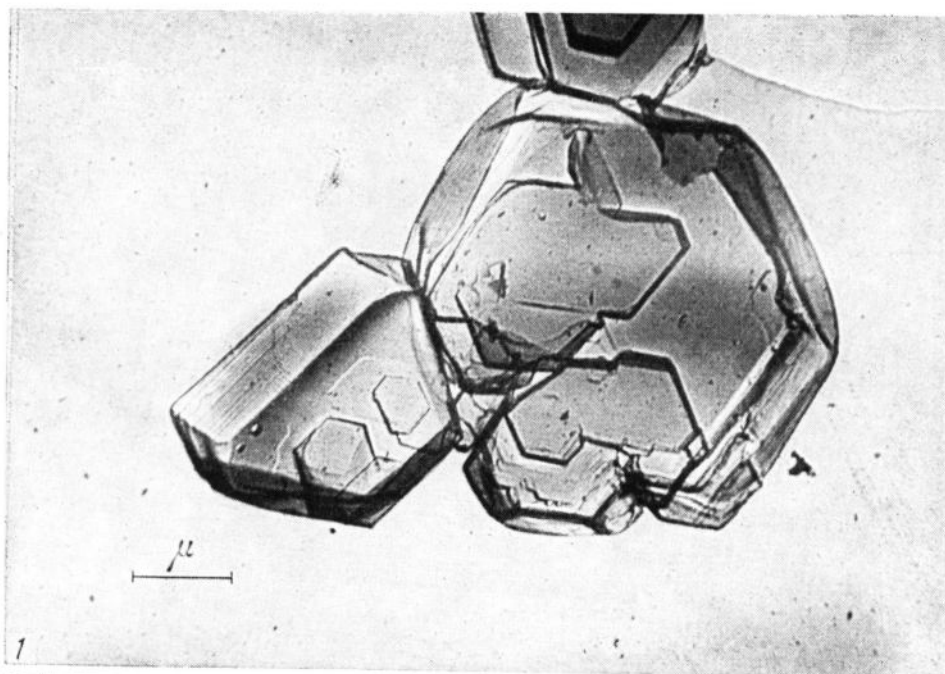
1. Псевдореплика с суспензии каолинита. Простой снимок на просвет
2. Тот же препарат. Негативный отпечаток



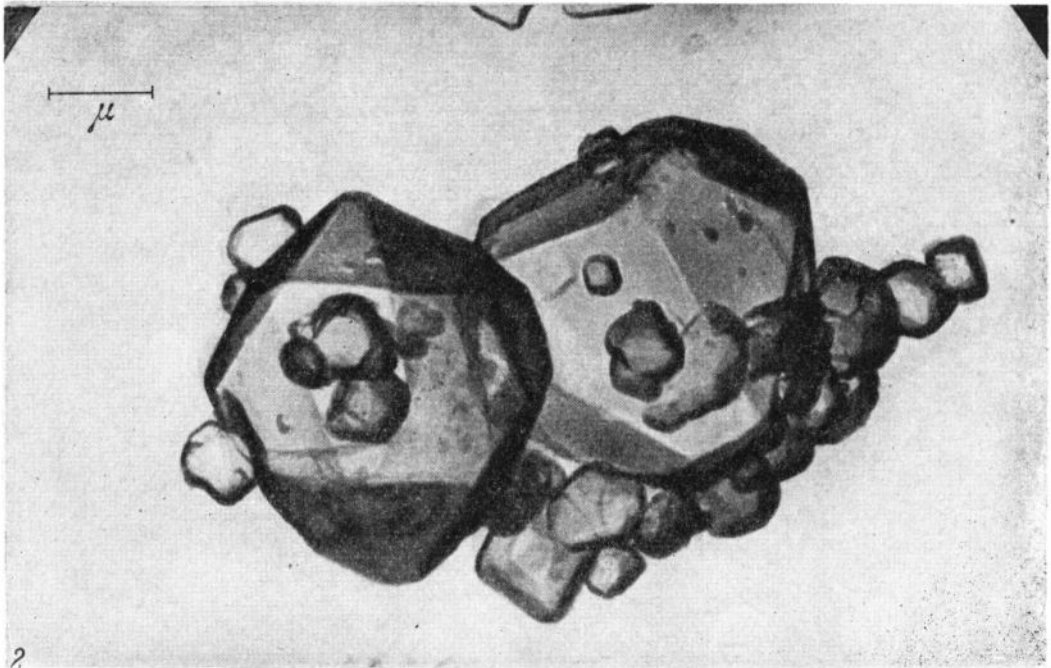
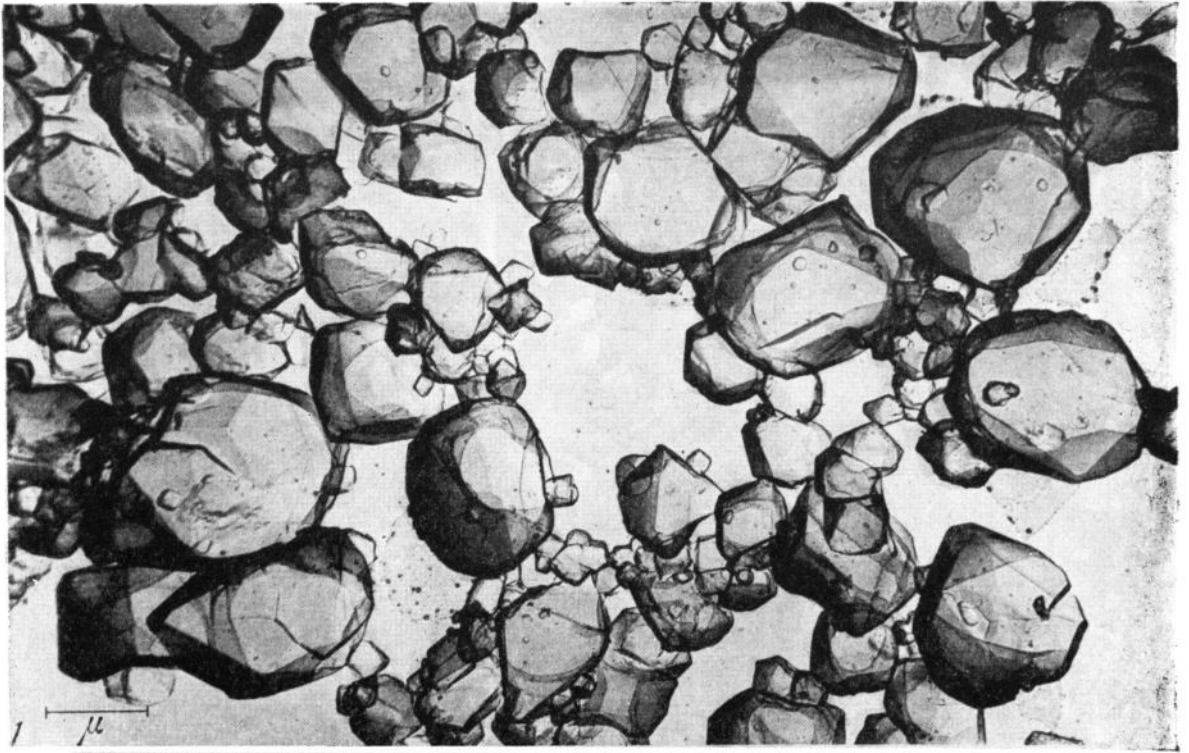
1. Негативный отпечаток псевдореплики каолинита. Видно самооттенение углем
2. Псевдореплика с суспензией каолинита. Черное — частицы, включенные в псевдореплику; прозрачные оболочки, разорванные по боковым ребрам — места отделившихся кристаллов



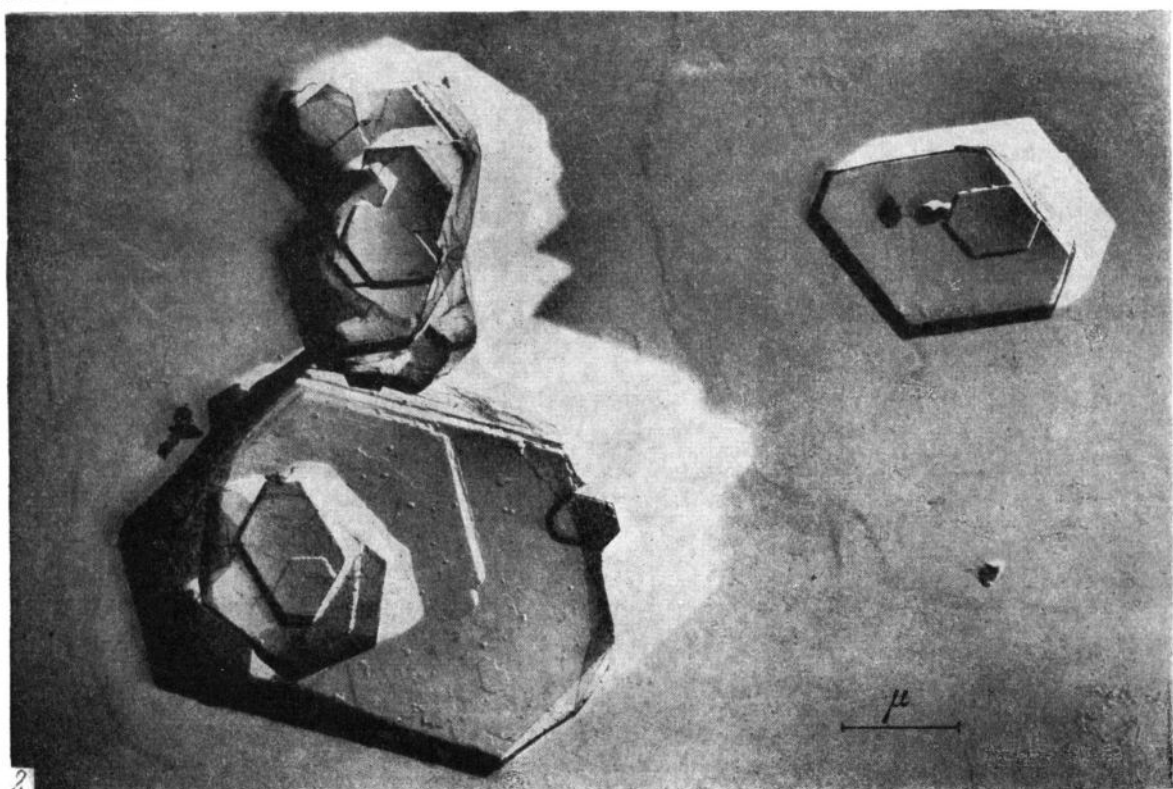
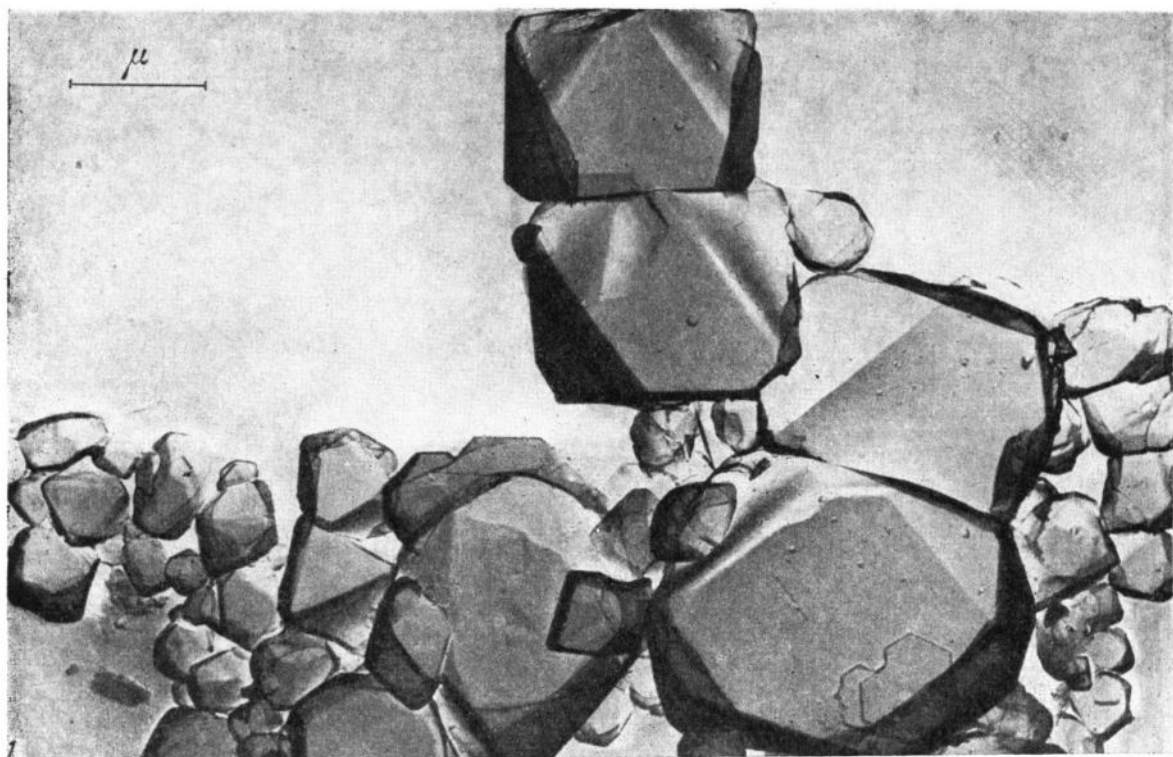
1. Негативный отпечаток псевдорешетки каолинита. Большой темный кристалл — внутри пустой
 2. Метгаллуазит. «Бензольная» реплика



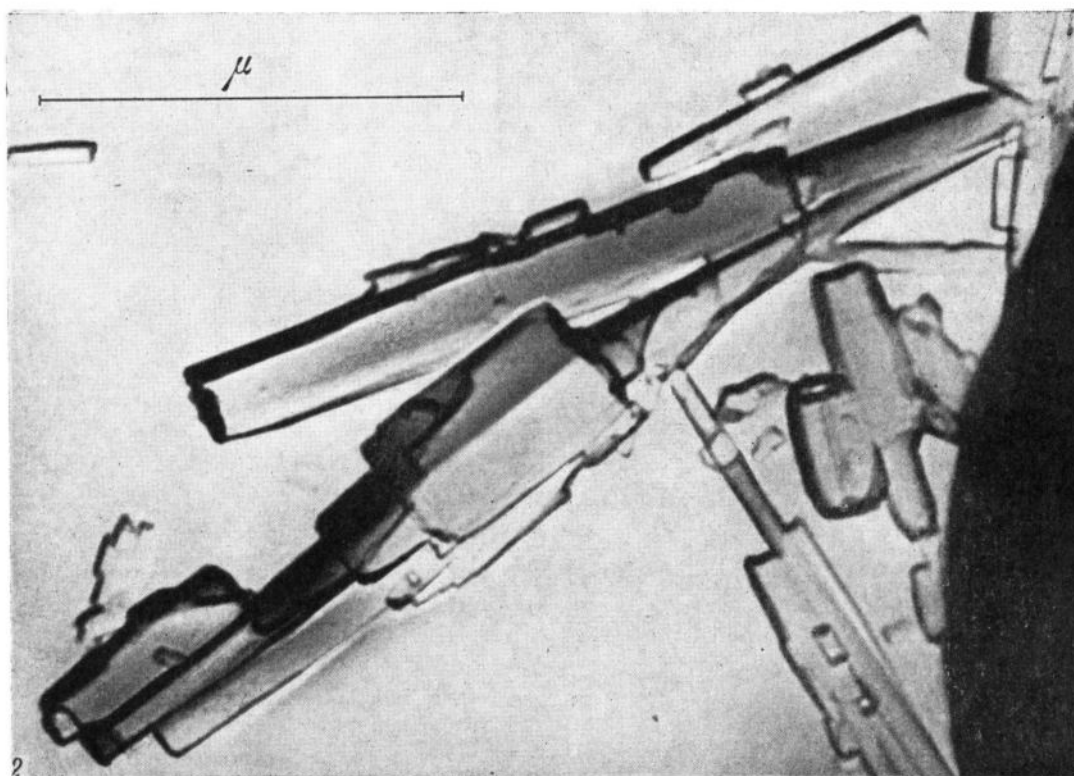
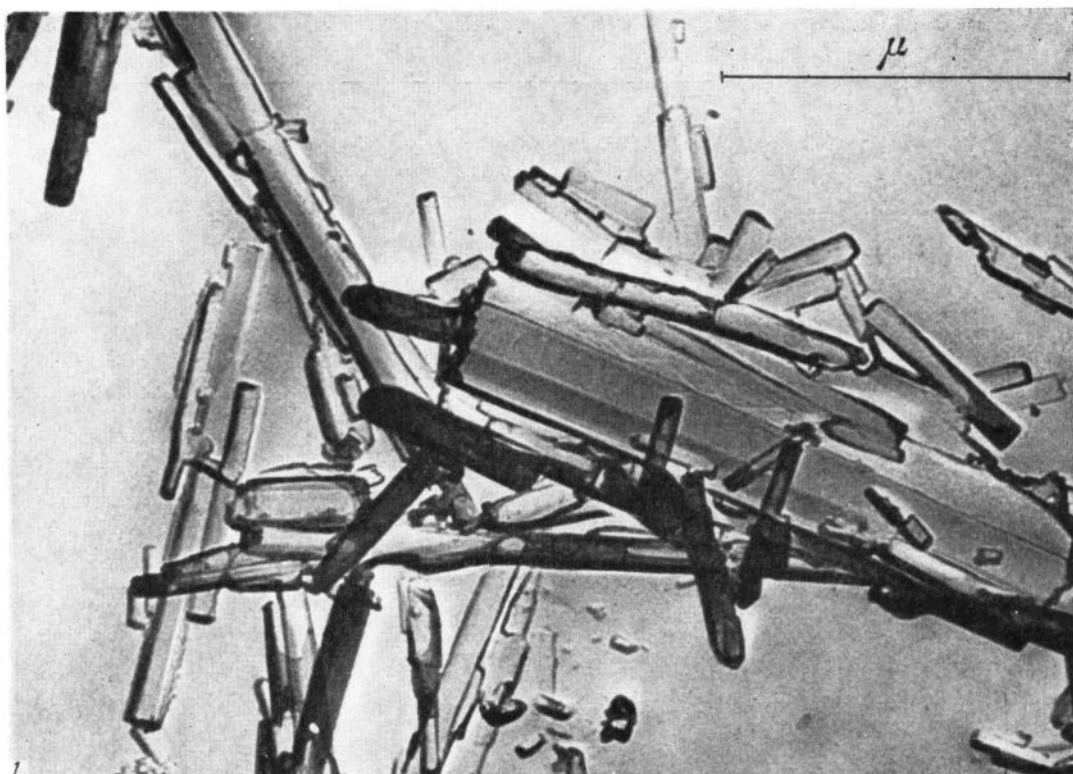
1. Каолинит на месторождения Мад. «Бензольная» реплика
2. Другой участок того же препарата



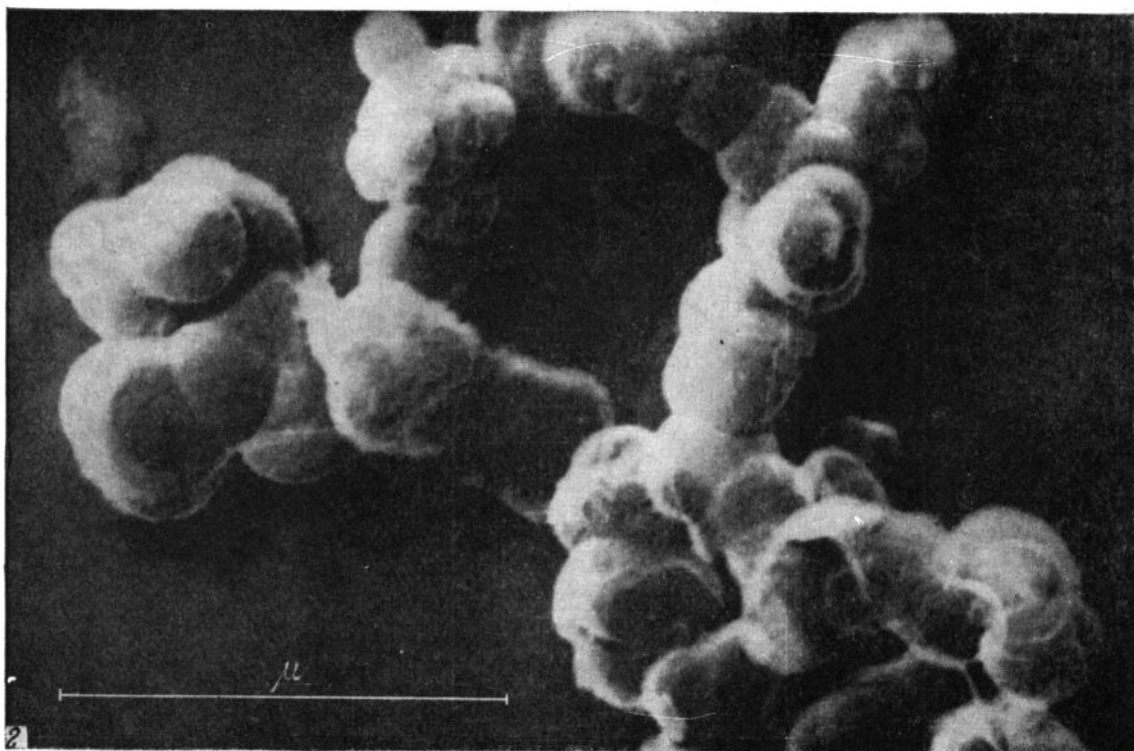
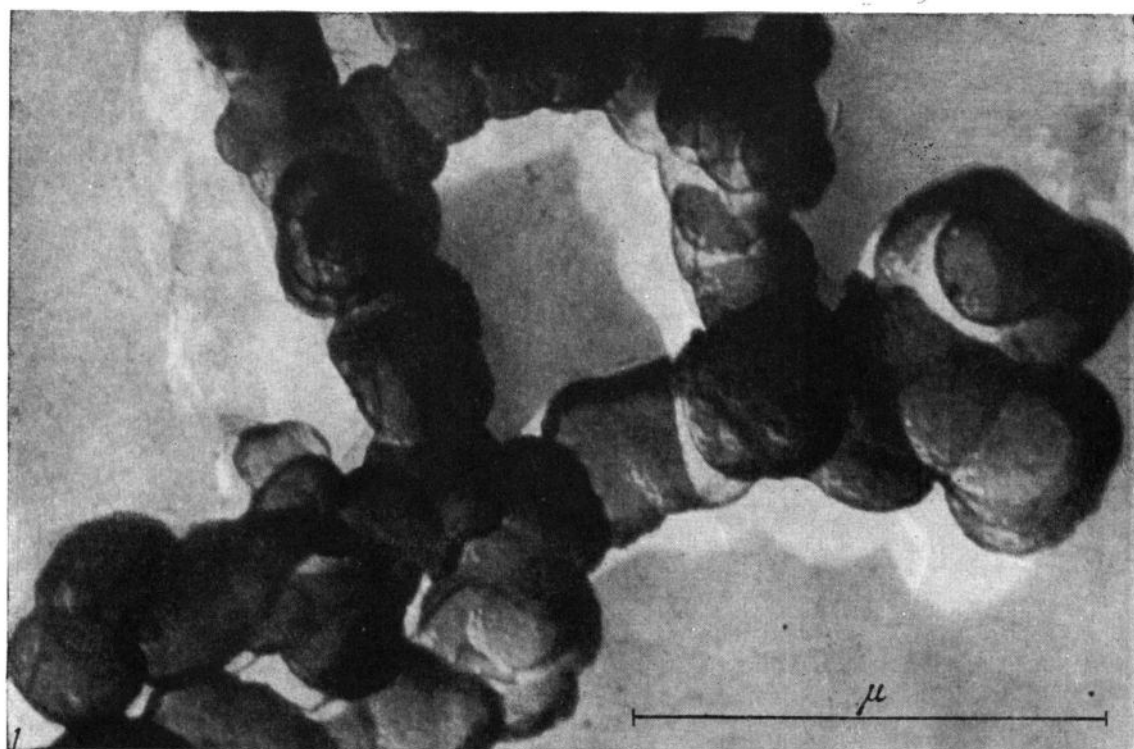
1. Скородит из Акчатау. «Бензольная» реплика
2. Другой участок того же препарата



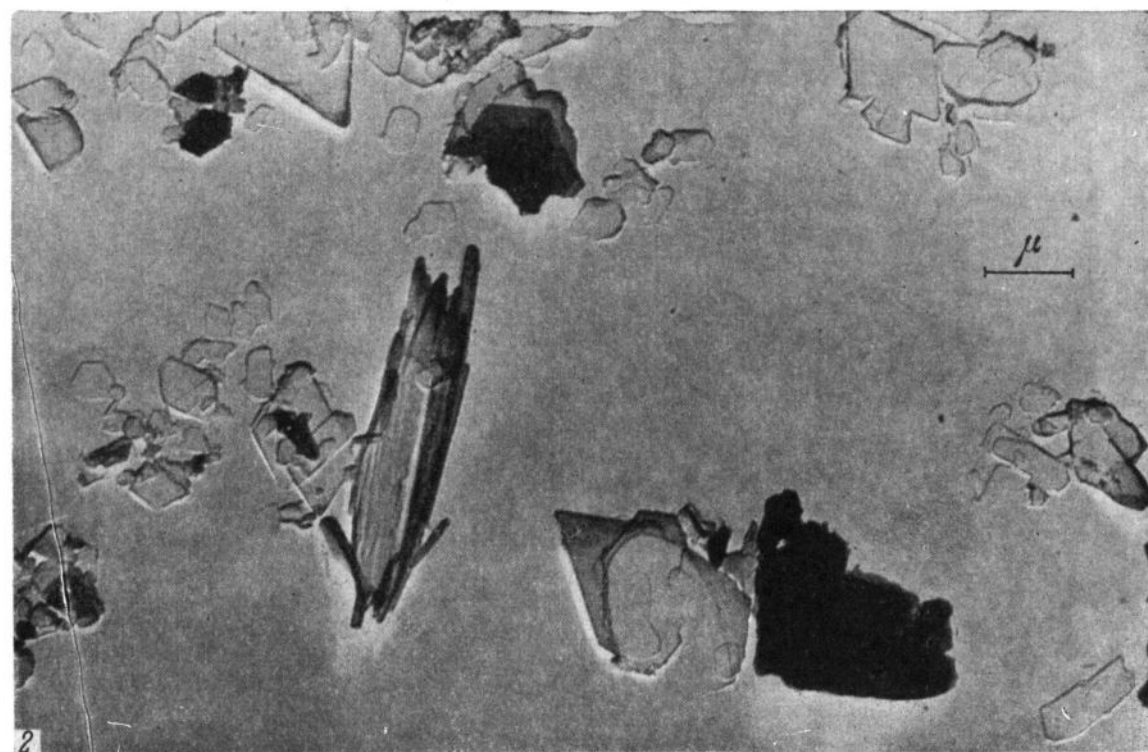
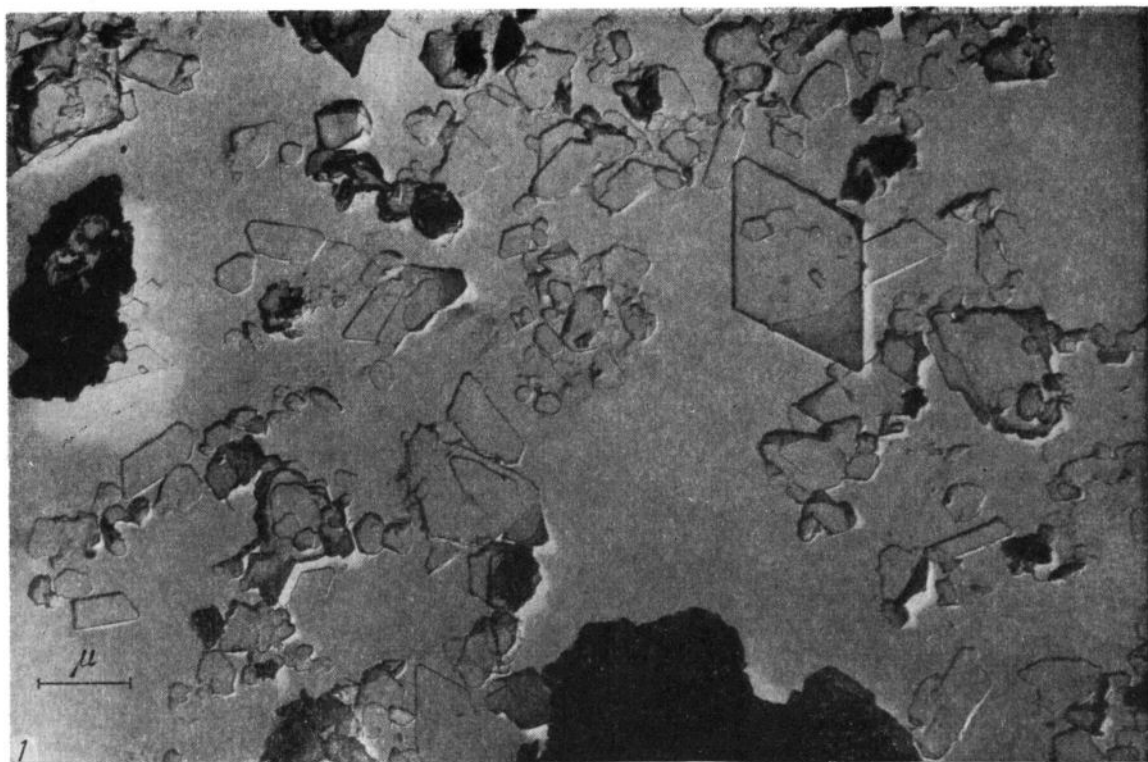
1. Скордит из Акчатау. Обволакивающая угольная реплика
2. Каолинит из месторождения Мад. Обволакивающая угольная реплика



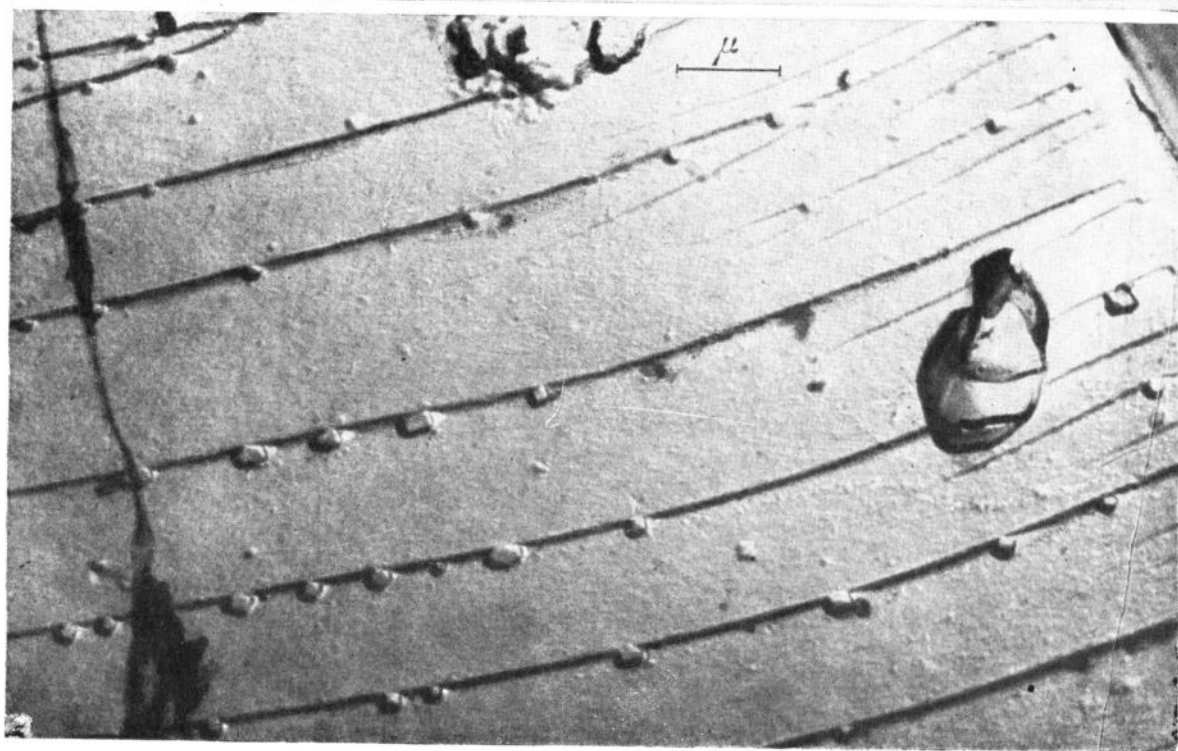
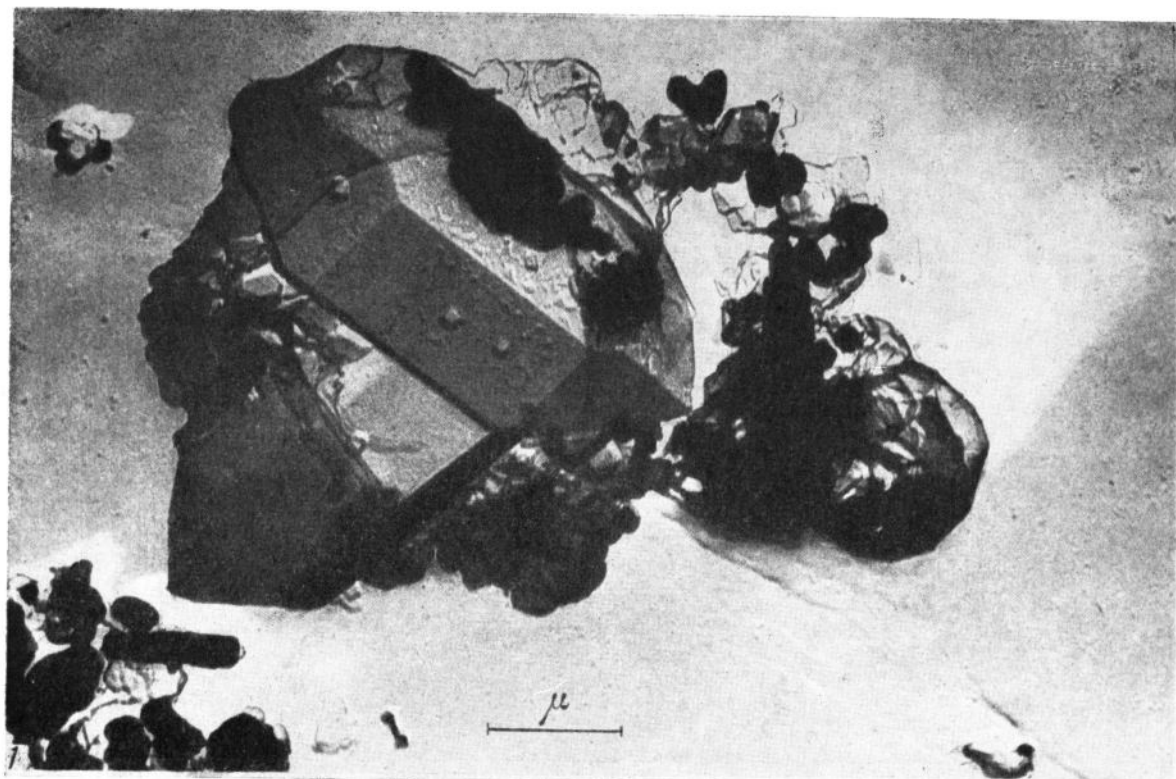
1. Метагаллуазит. Обволакивающая угольная реплика
2. Другой участок того же препарата



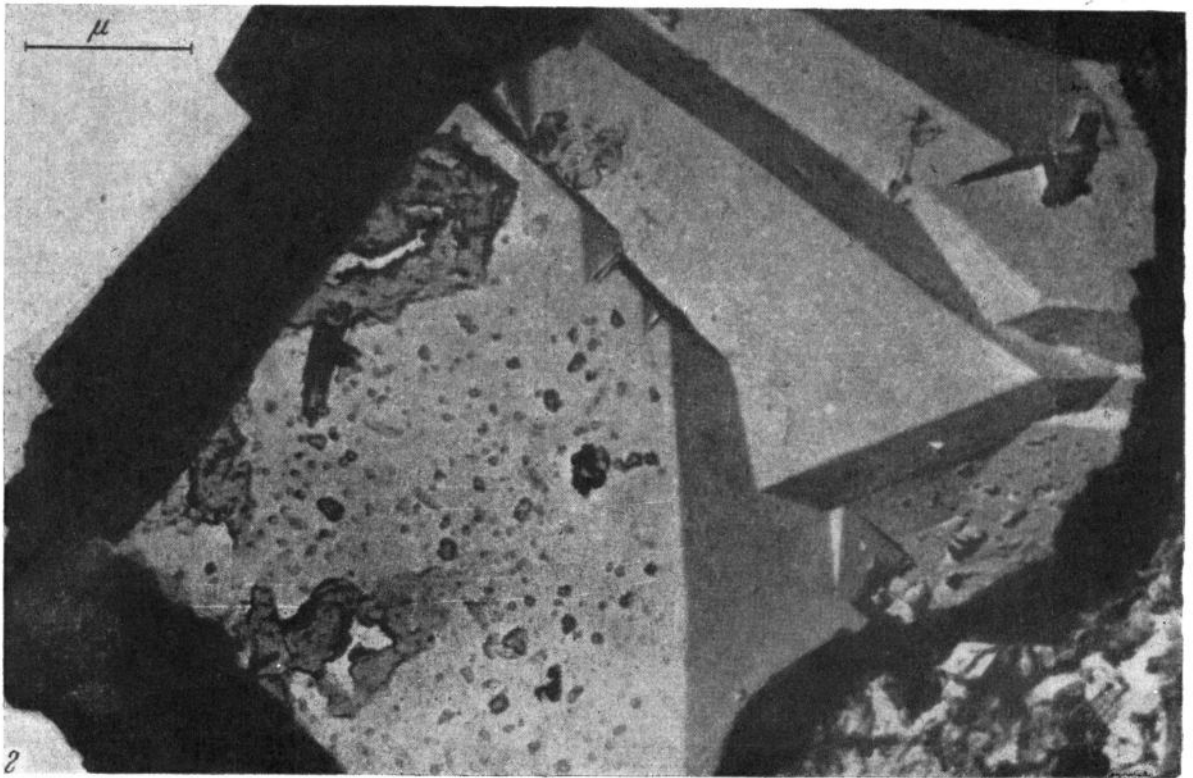
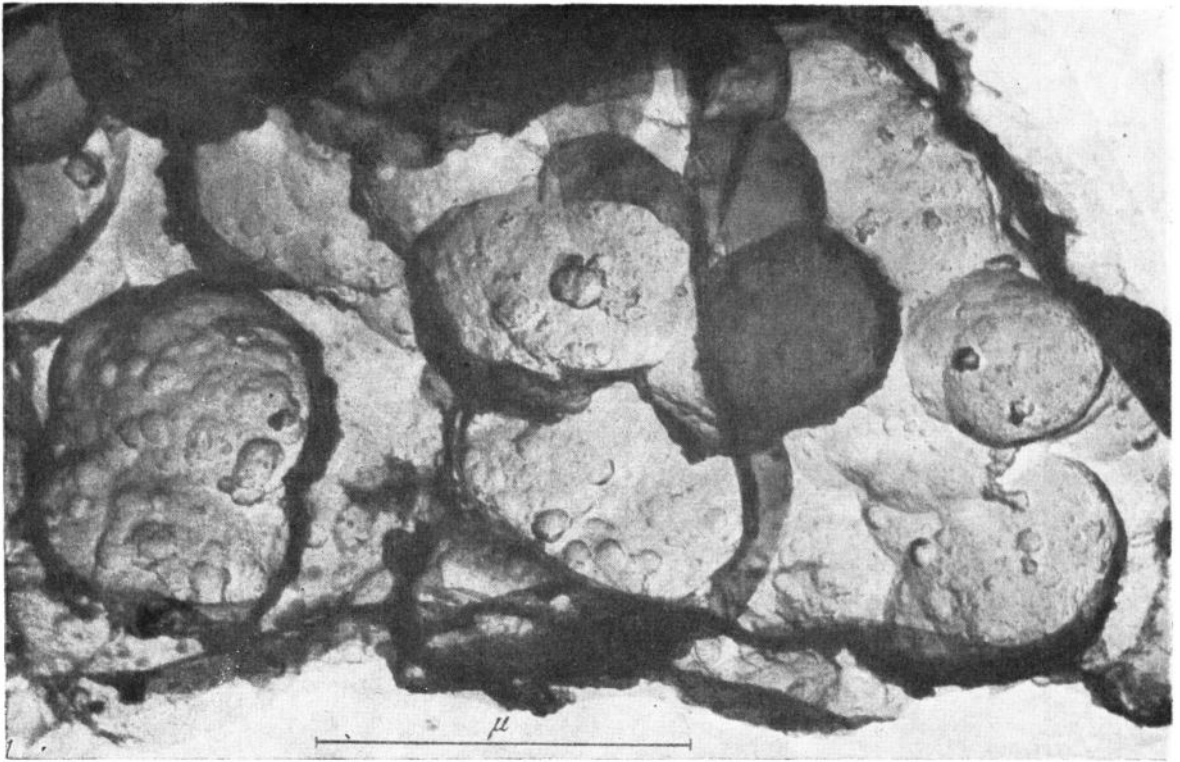
1. Аллофан из Подмосквья. Обволакивающая угольная реплика. Позитивное изображение
2. Тот же препарат. Негативное изображение



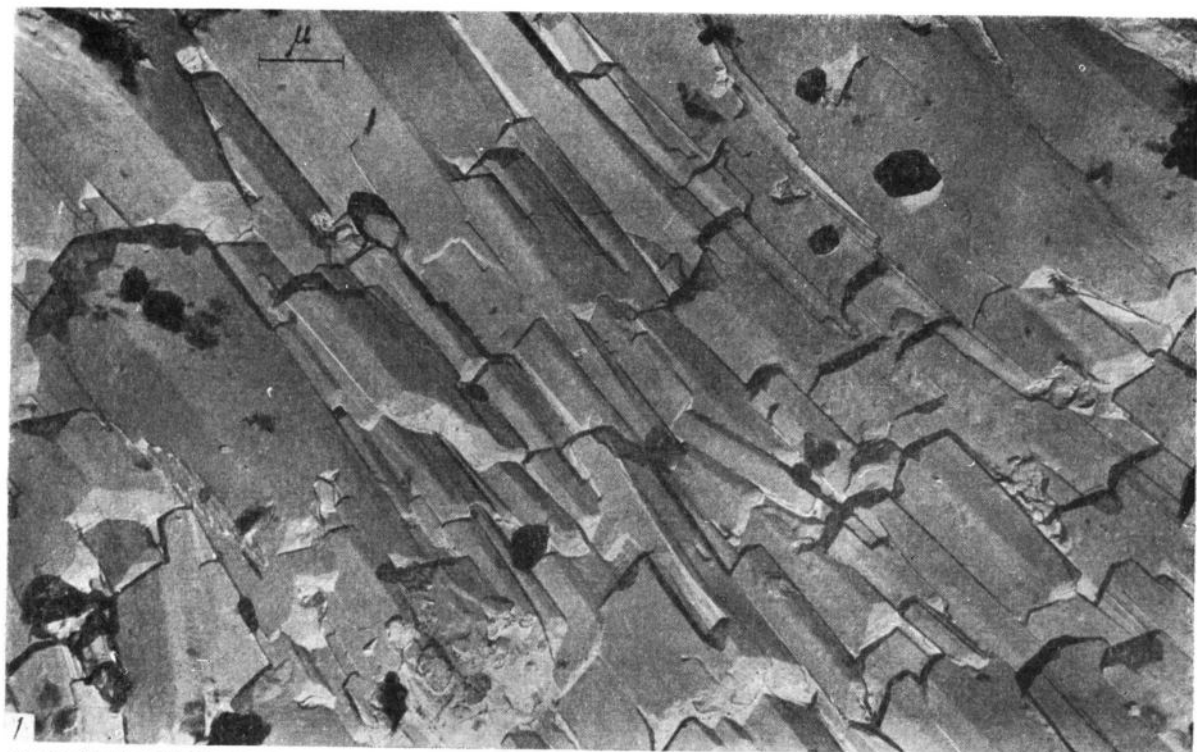
1. Синтетическая слюда (светло-серые пластинки) с примесью корунда (черное). Обволакивающая угольная реплика
2. Синтетическая слюда (пластинки), корунд (черные агрегаты) и сросток вытянутых кристаллов (предположительно силлиманит). Обволакивающая угольная реплика



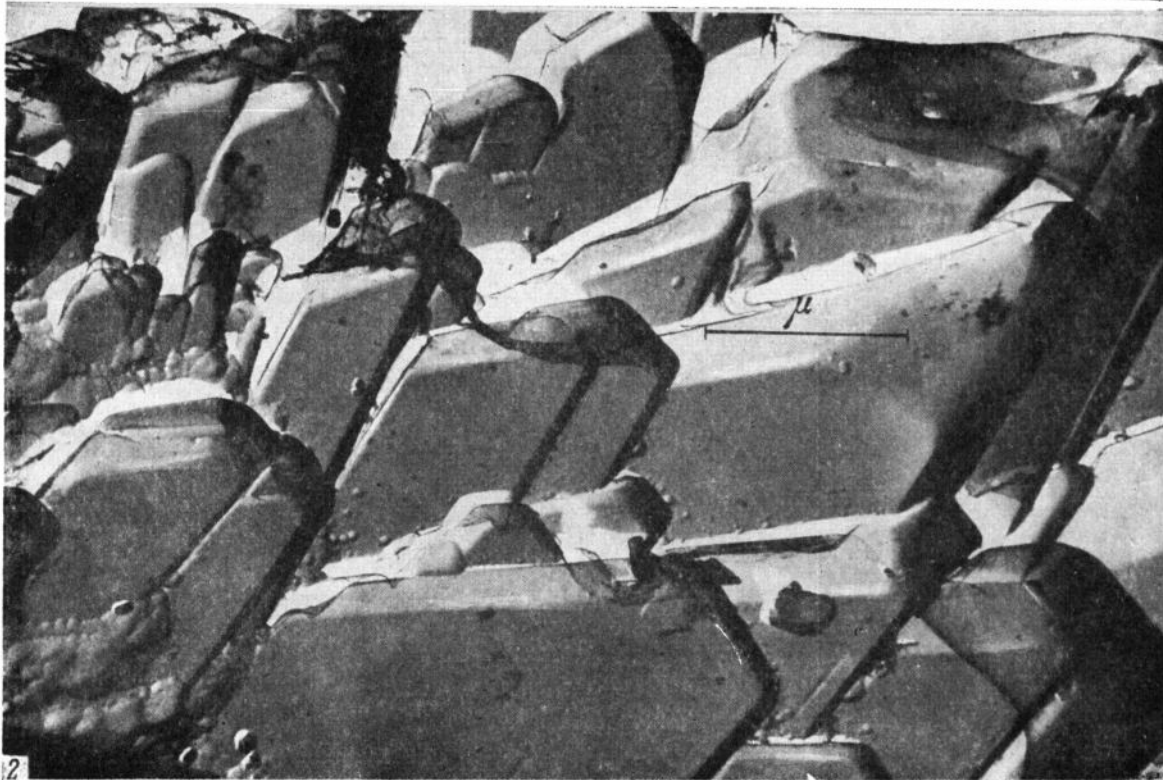
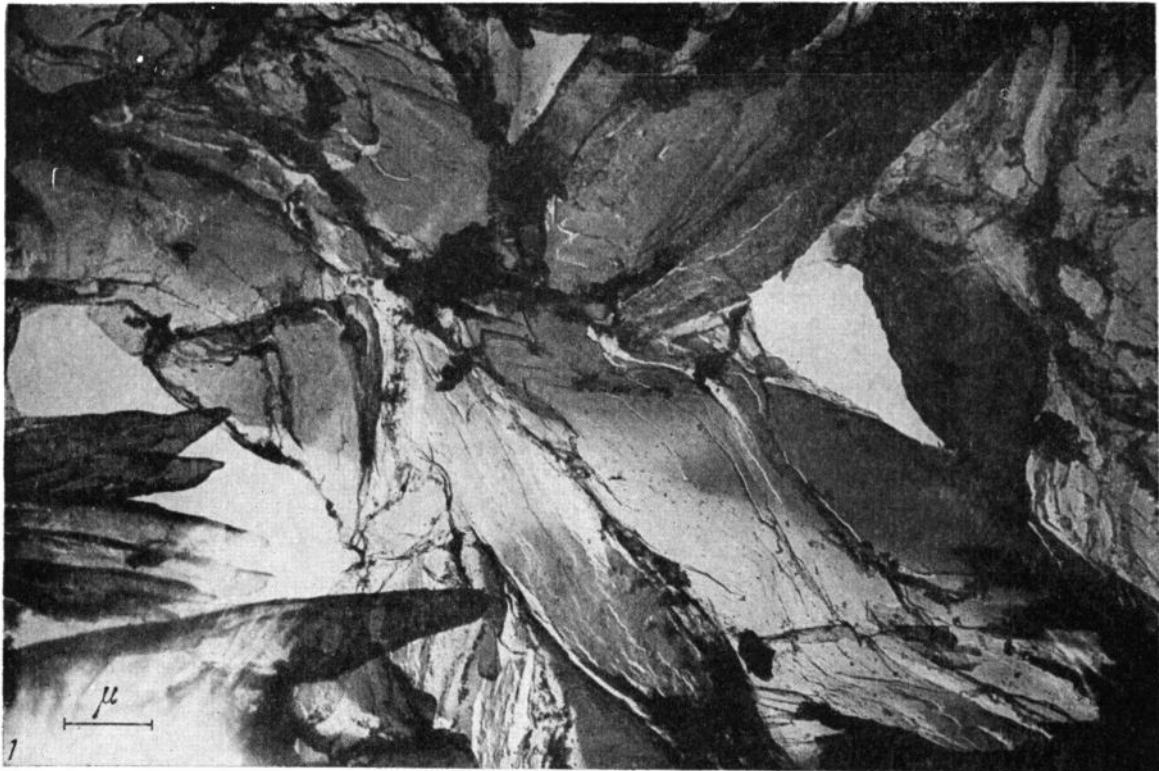
1. Синтетическая слюда (пластинки), корунд (черные зерна) и кварц (крупные кристаллы). Обволакивающая угольная реплика
2. Ступени роста на кристалле синтетического полевого шпата, декорированные мелкими кристаллами того же минерала. Обволакивающая угольная реплика



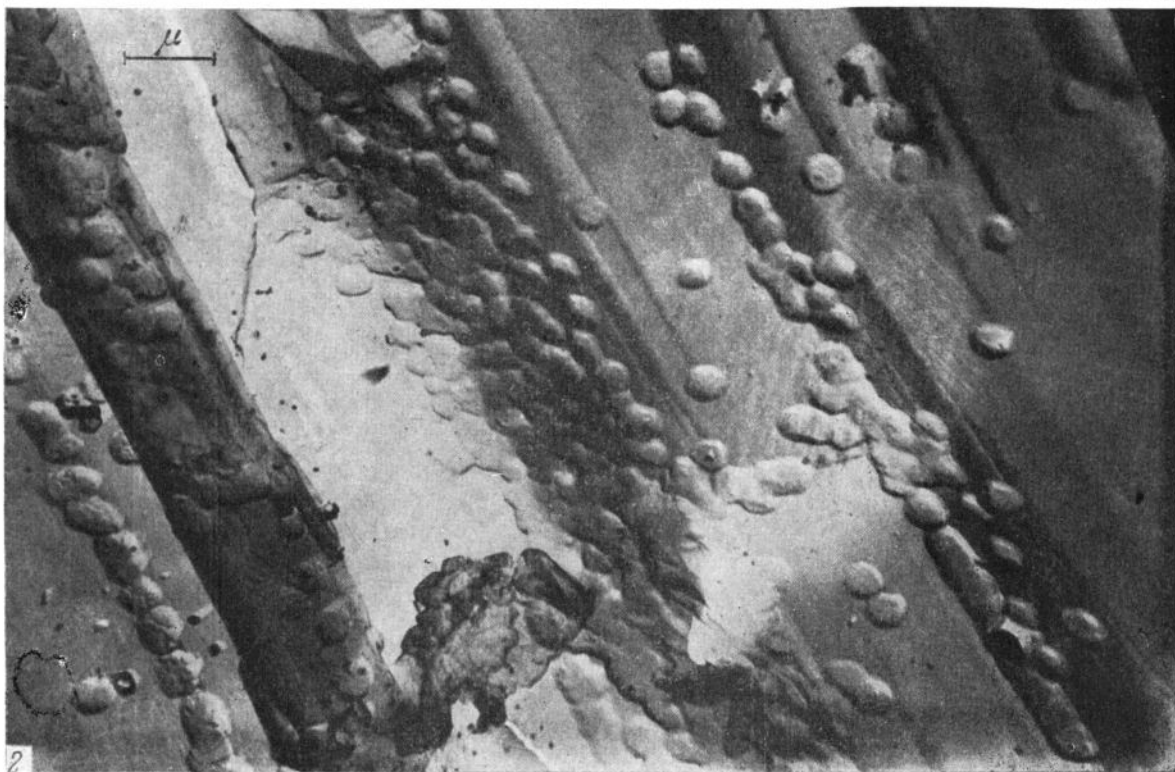
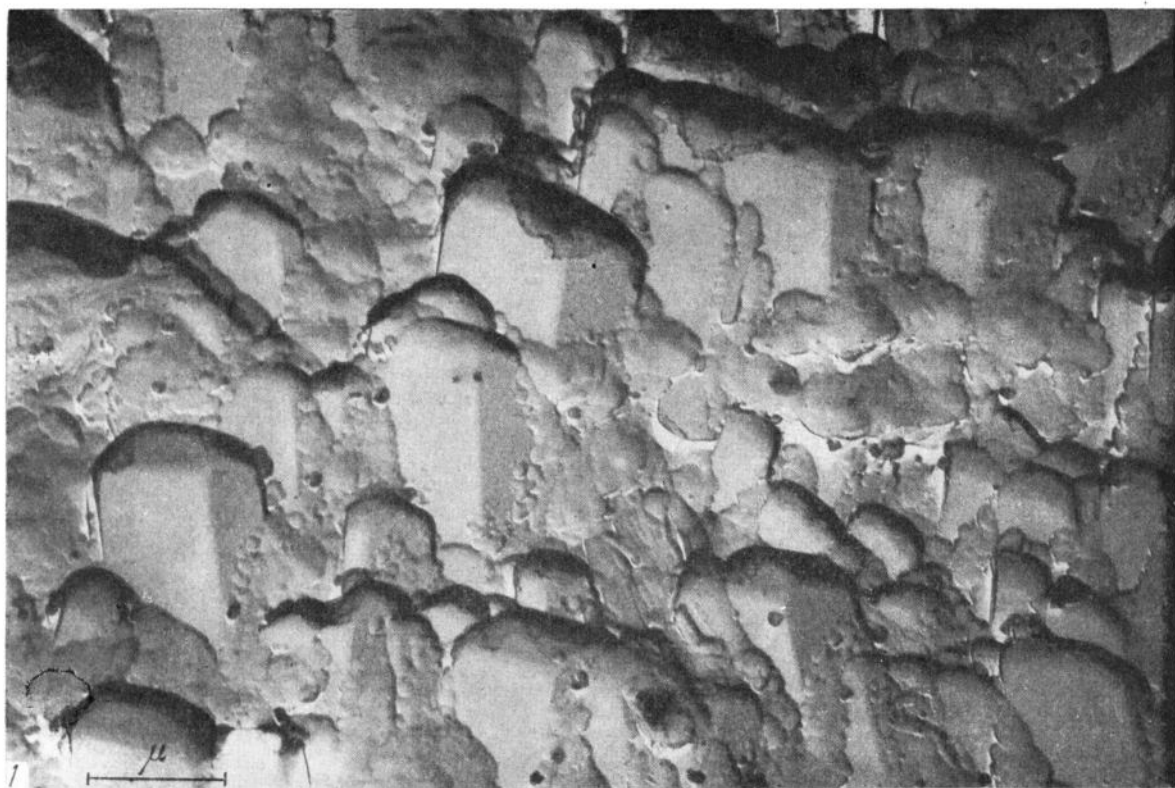
1. Коллоидные агрегаты синтетического ZnS. Обволакивающая угольная реплика
2. Кристаллы синтетического ZnS. Обволакивающая угольная реплика



1. Уранопилит. Угольная реплика, оттененная платиной
2. Вспучивание кристаллов уранопилита под влиянием нагрева при нанесении реплики



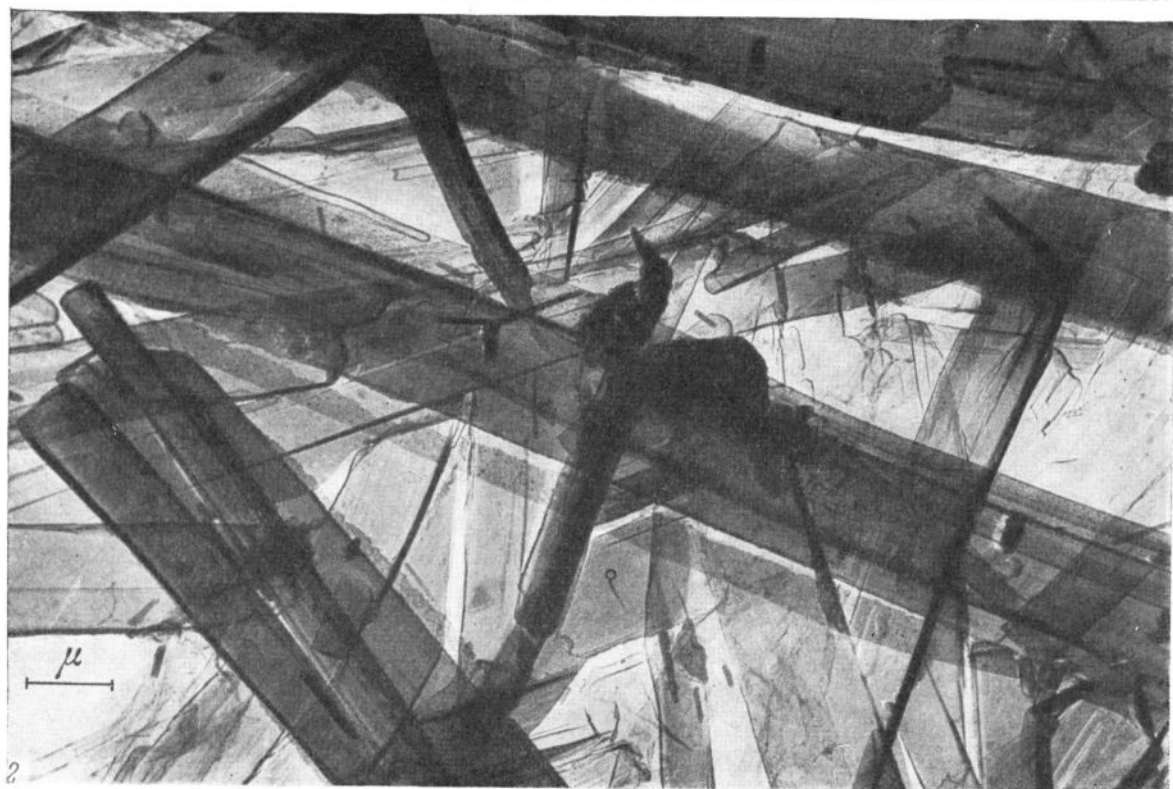
1. Циппеит. Угольная реплика. Оттенена платиной
2. Простые кристаллы поганнита. Угольная реплика. Оттенена платиной



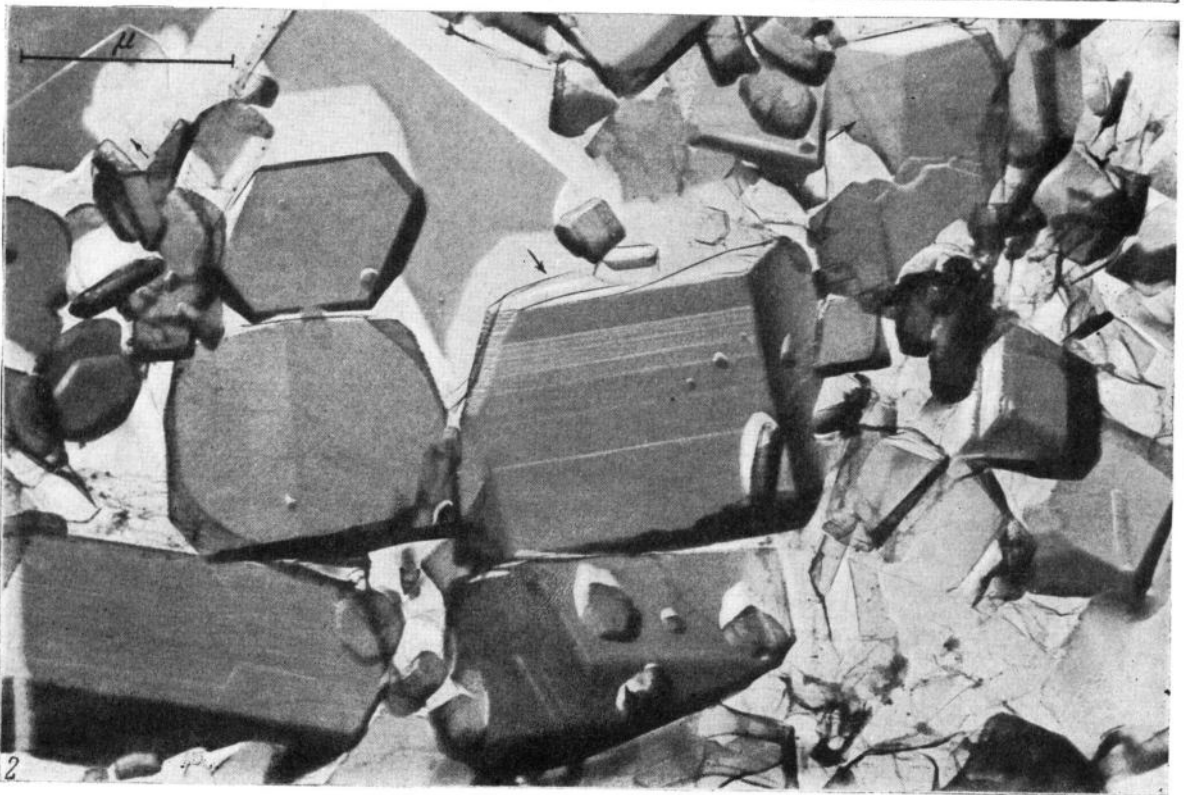
1. Сдвойникованные кристаллы иоганнита, замещающиеся близустановленным минералом.
Угольная реплика. Оттсена платиной
2. Декорирование ступенек роста на поверхности кристаллов иоганнита более мелкими кристалликами.
Угольная реплика. Оттсена платиной



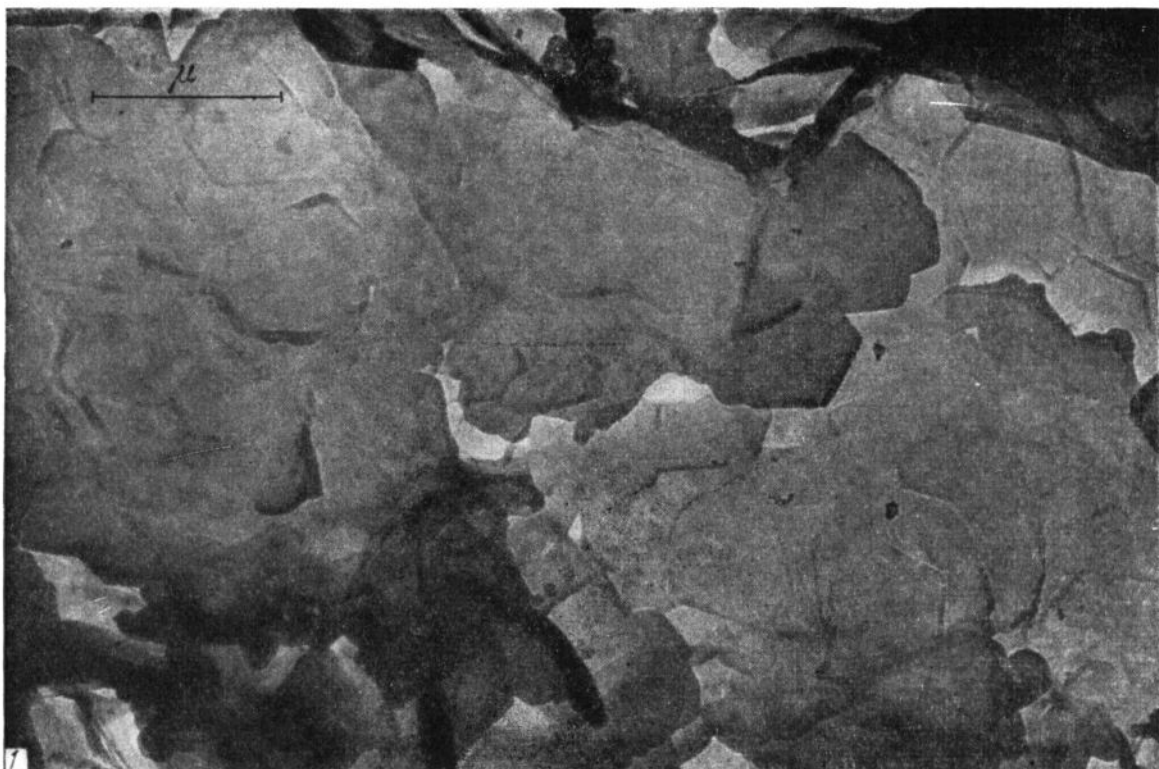
1. Индукционная поверхность кристаллов топаза. Угольная реплика. Оттенок платиной
2. Ураномолибдат. Угольная реплика. Оттенок платиной



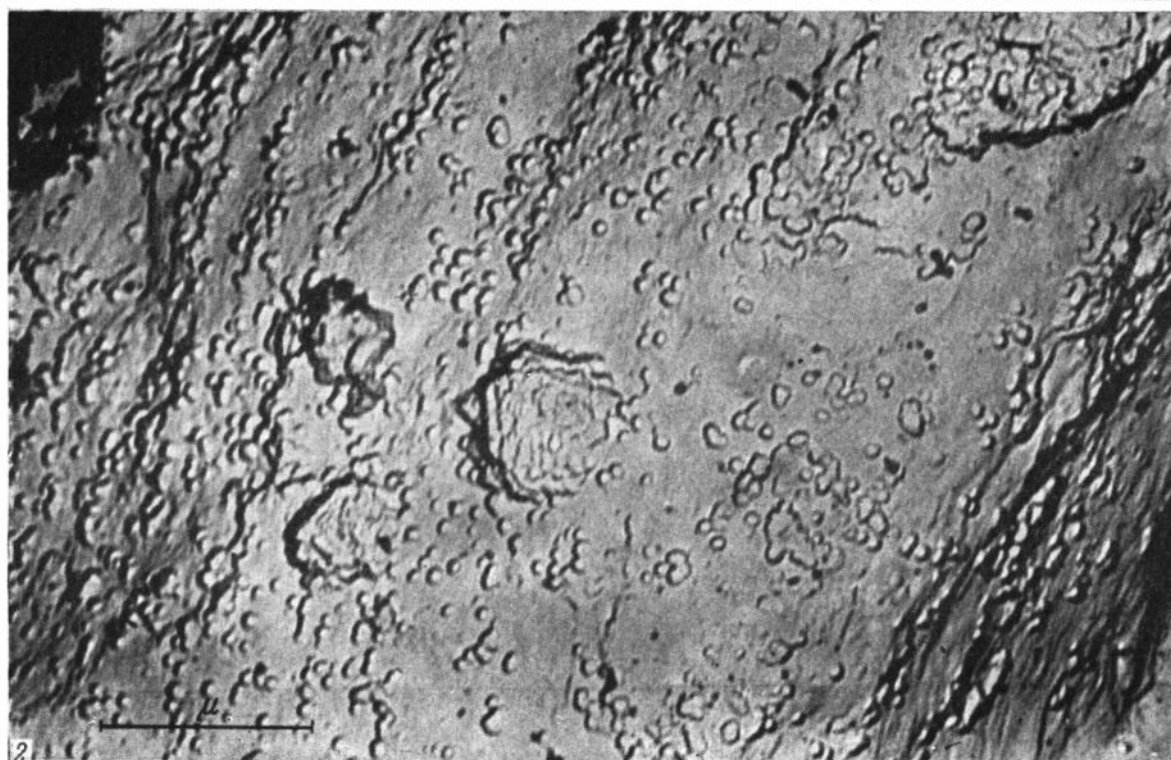
1. Фосфуранилит. Угольная реплика. Оттенена платиной
2. Арсенуранилит. Угольная реплика. Оттенена платиной



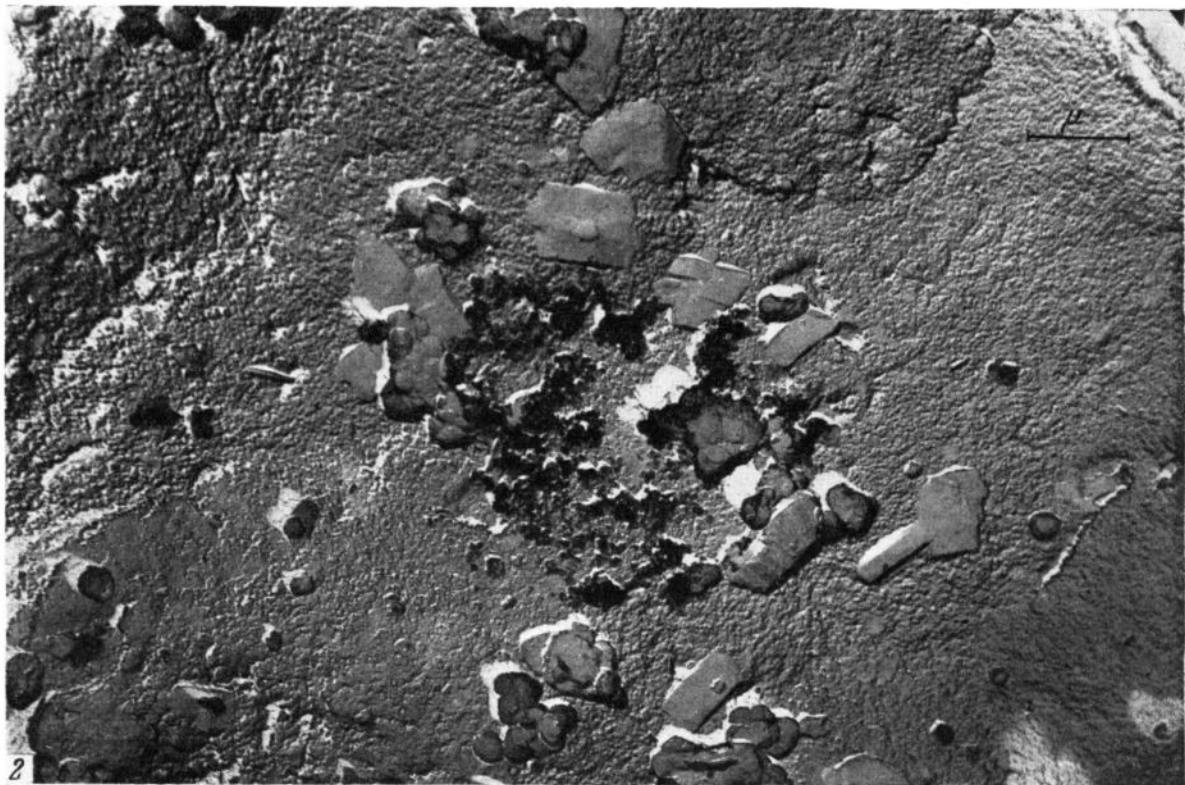
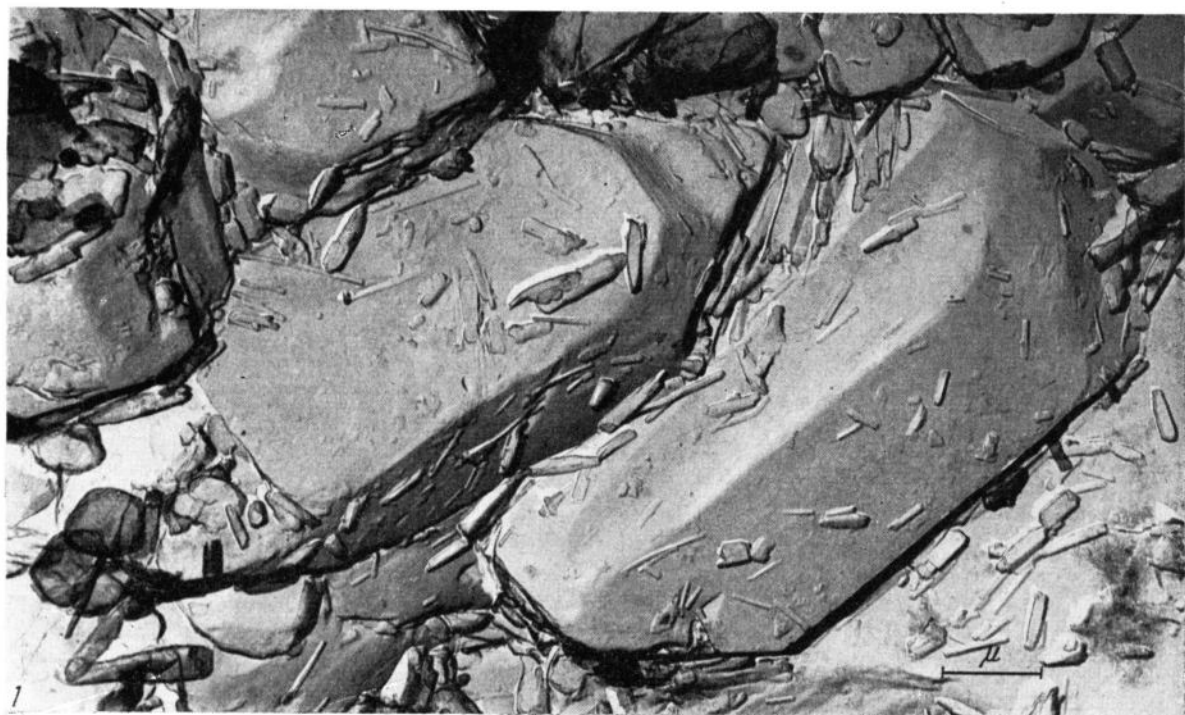
1. Волокнистый галлазит (Восточный Коунрад). Угольная реплика. Оттенена платиной
2. Диккит с Русской платформы из песчаников рифейского возраста, измененных в глубоком эпигенезе. Угольная реплика. Оттенена платиной



1. Иллит из месторождения Фюзерадвань (Венгрия). Угольная реплика. Оттенена платиной
2. Сапонит с Кольского полуострова. Угольная реплика. Оттенена платиной

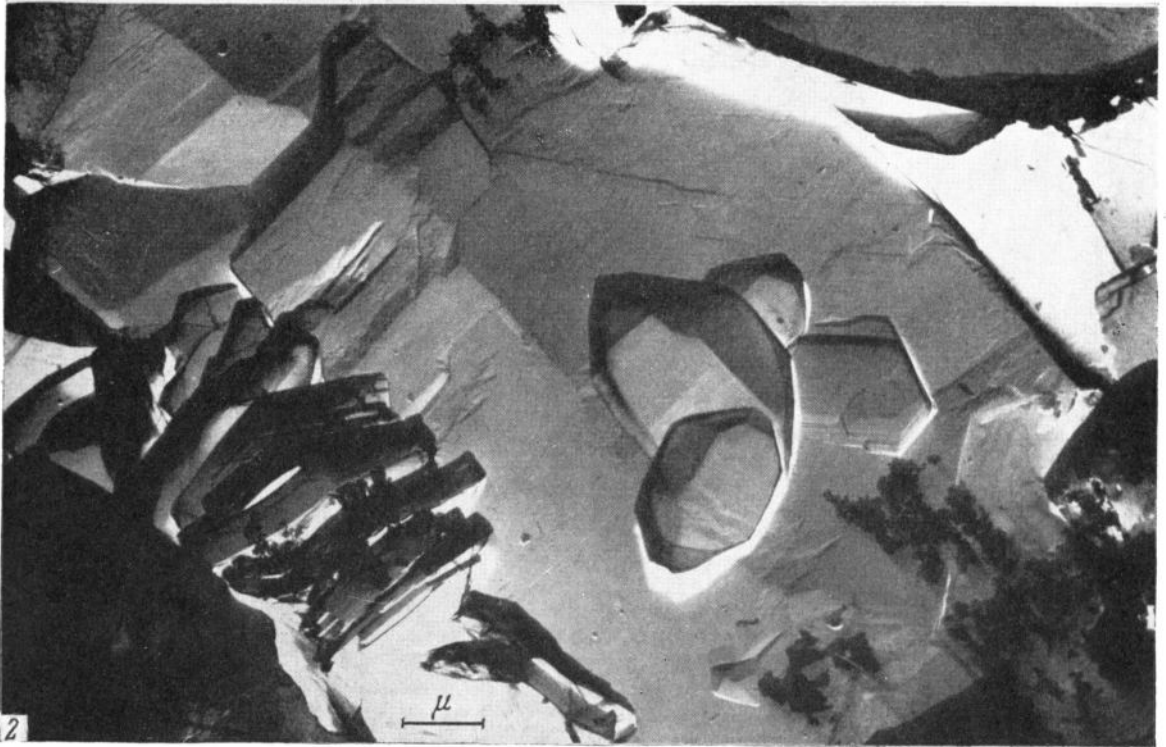
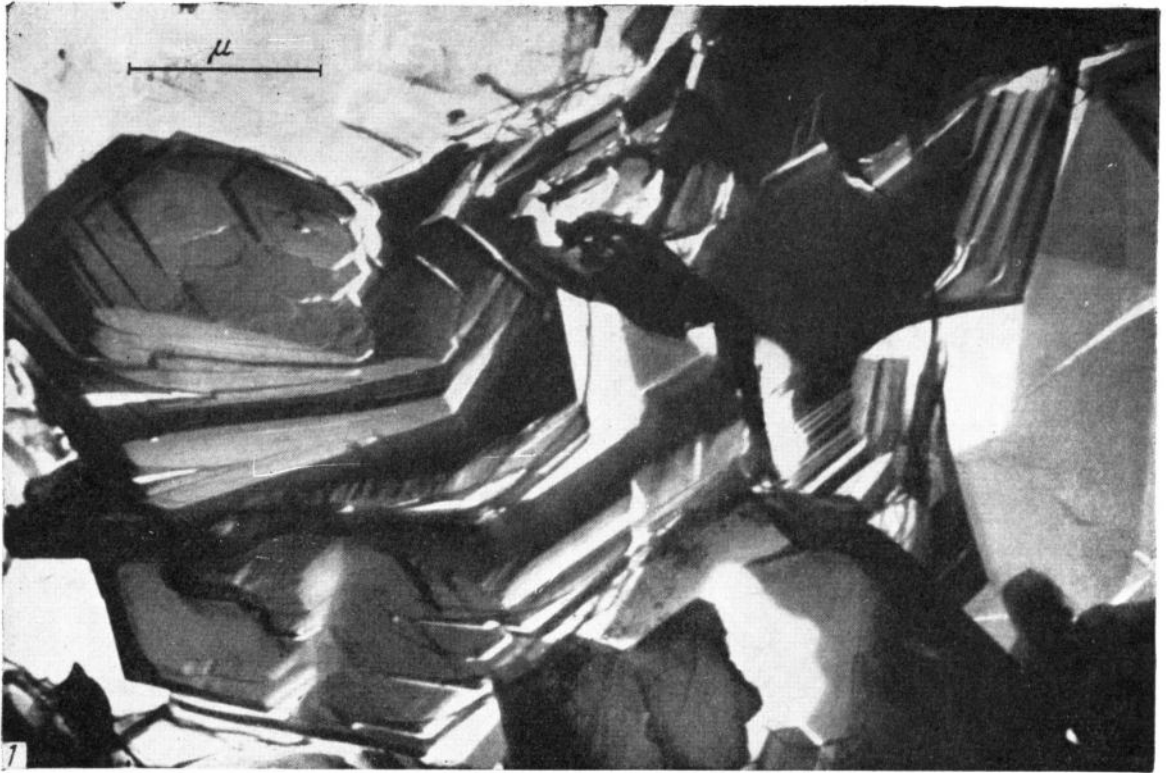


1. Нонтронит из зоны окисления Джескаганского месторождения. Угольная реплика. Оттенена платиной
2. Браннерит. Угольная реплика. Оттенена платиной

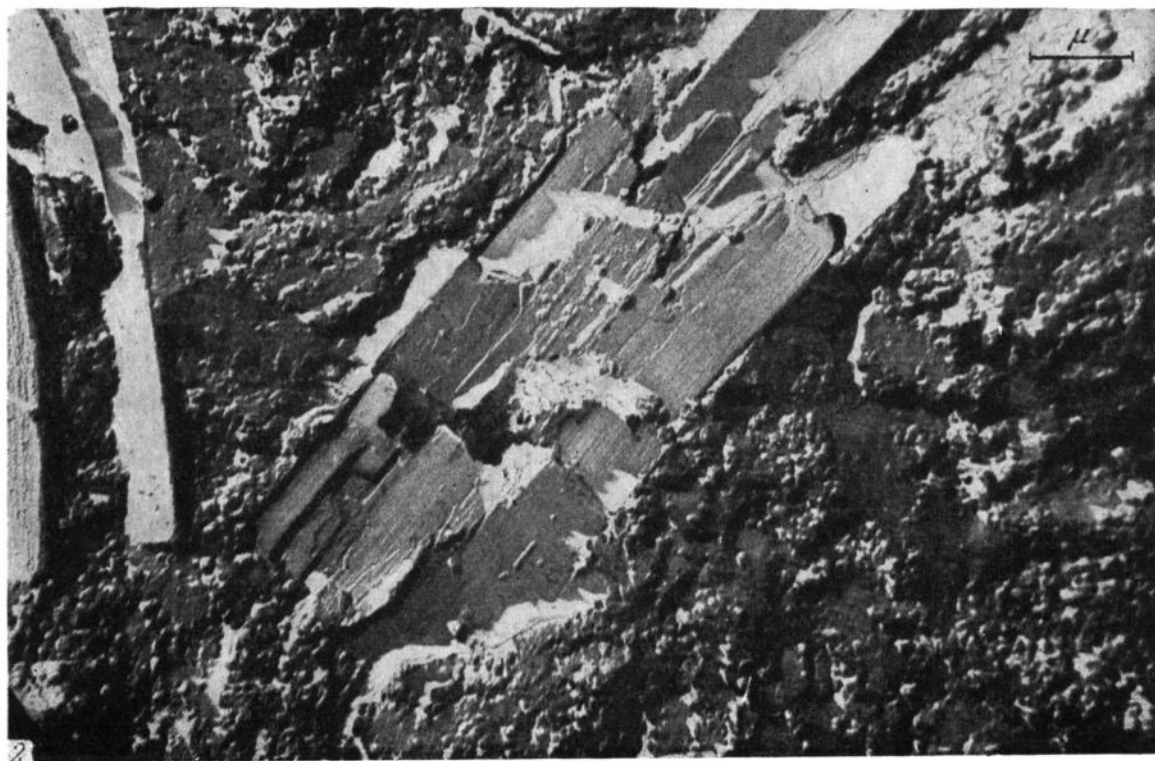


1. Кридит (крупные кристаллы) с приставшими частицами галлуазита (лейсты). Угольная реплика. Оттенена платиной

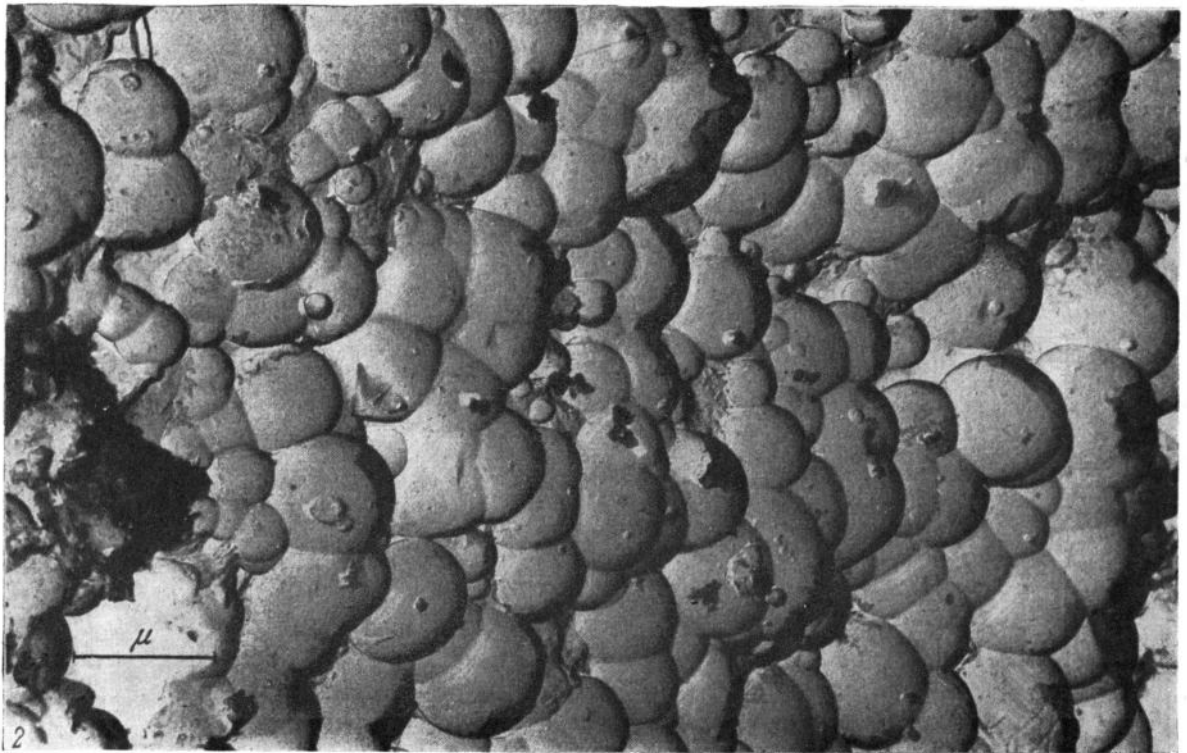
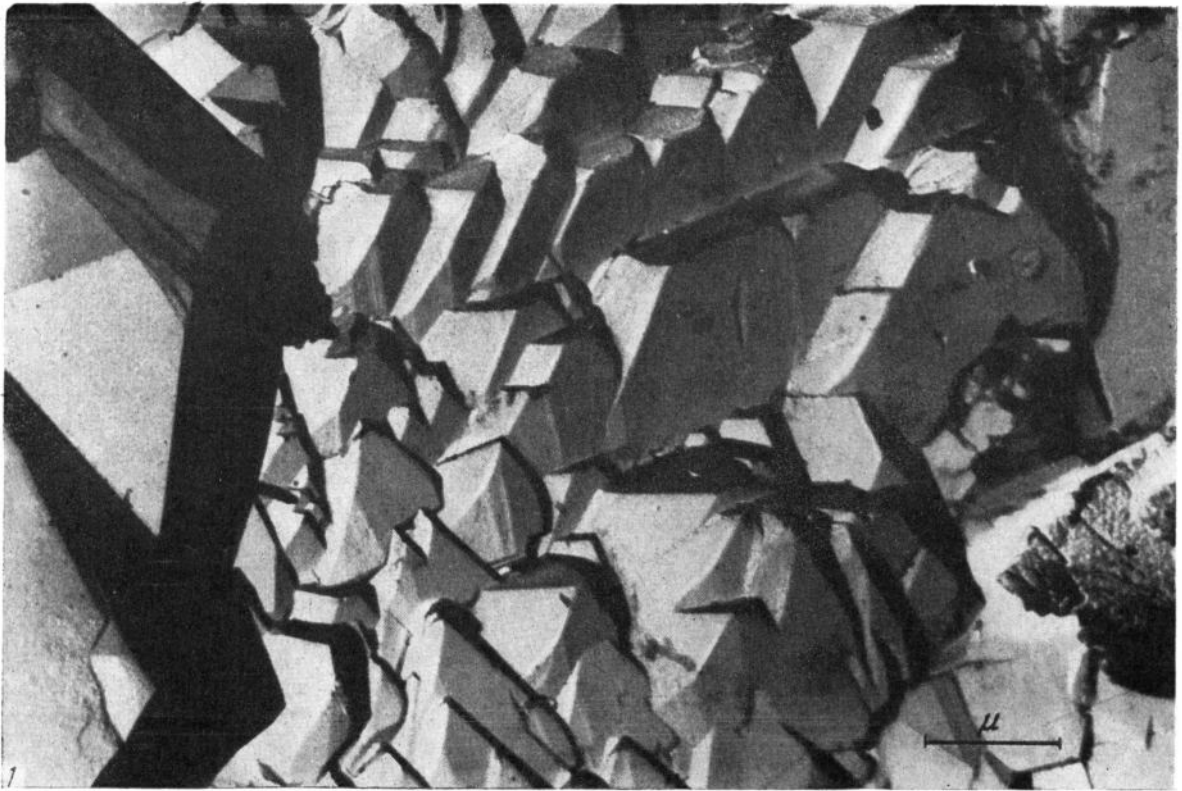
2. Гематит (листочки) на гидрогематите. Угольная реплика. Оттенена платиной



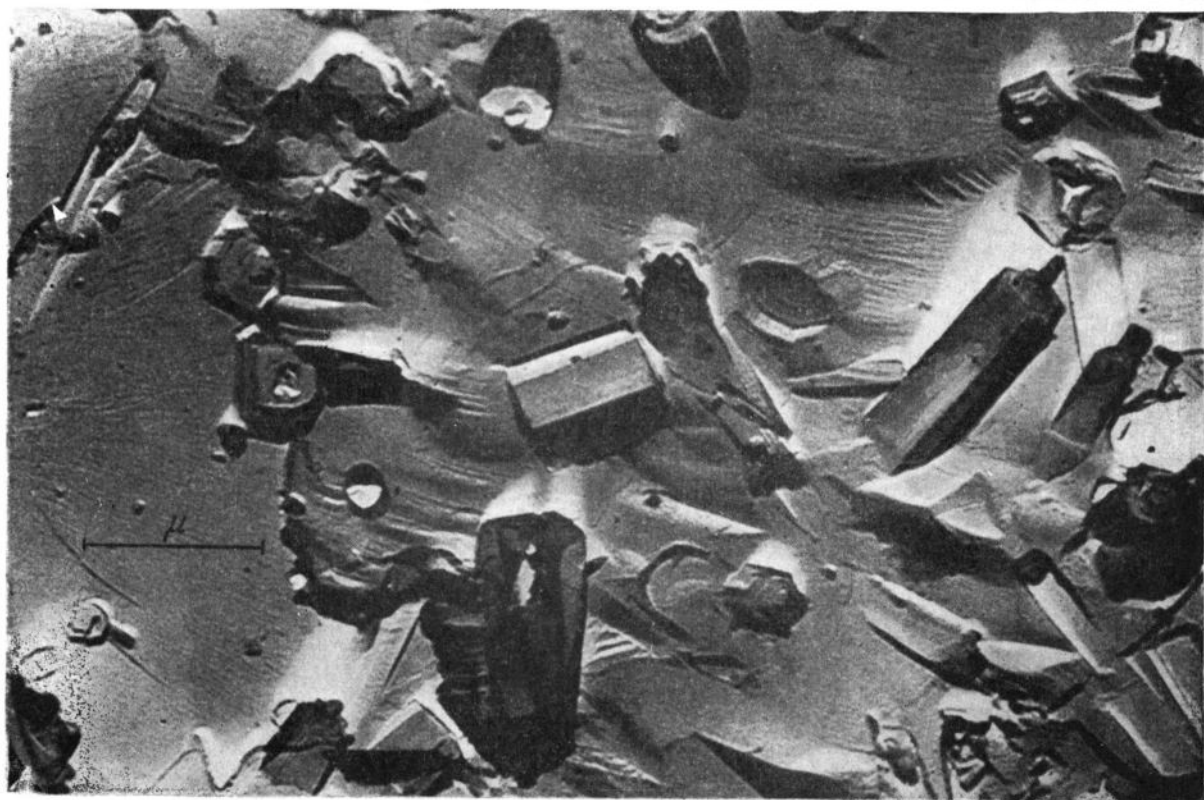
1. Каолинит из месторождения Шарашпато́к (Венгрия). Самооттененная угольная реплика
2. Включения кварца в каолините. Другой участок того же препарата



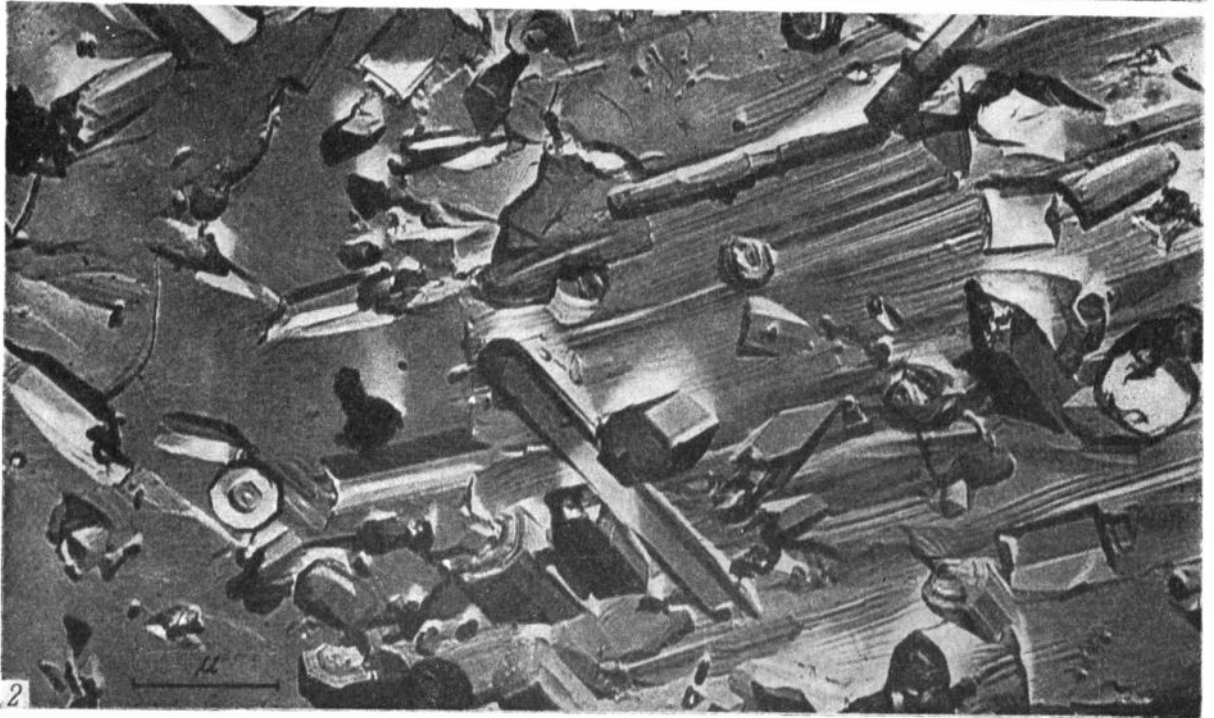
1. Включения хлорита в халцедоне. Самооттененная угольная реплика
2. Пластины хлорита, по трещинкам замещающиеся халцедоном. Другой участок того же образца



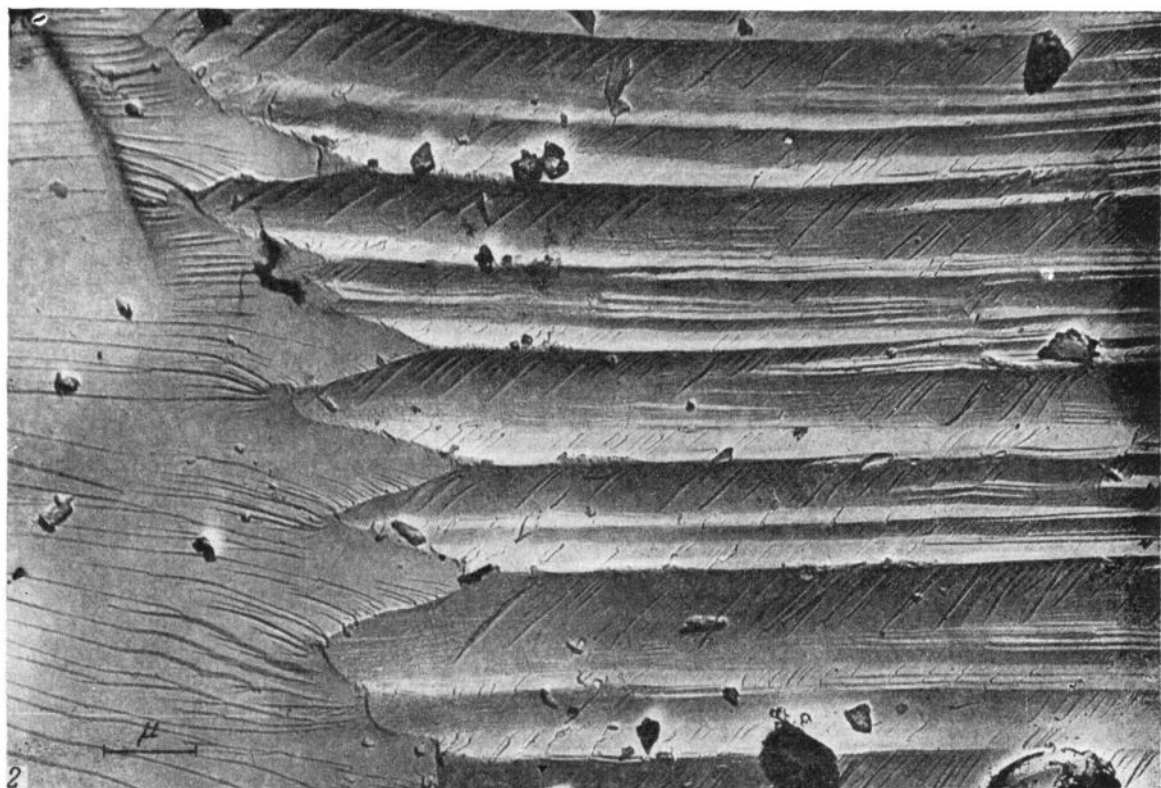
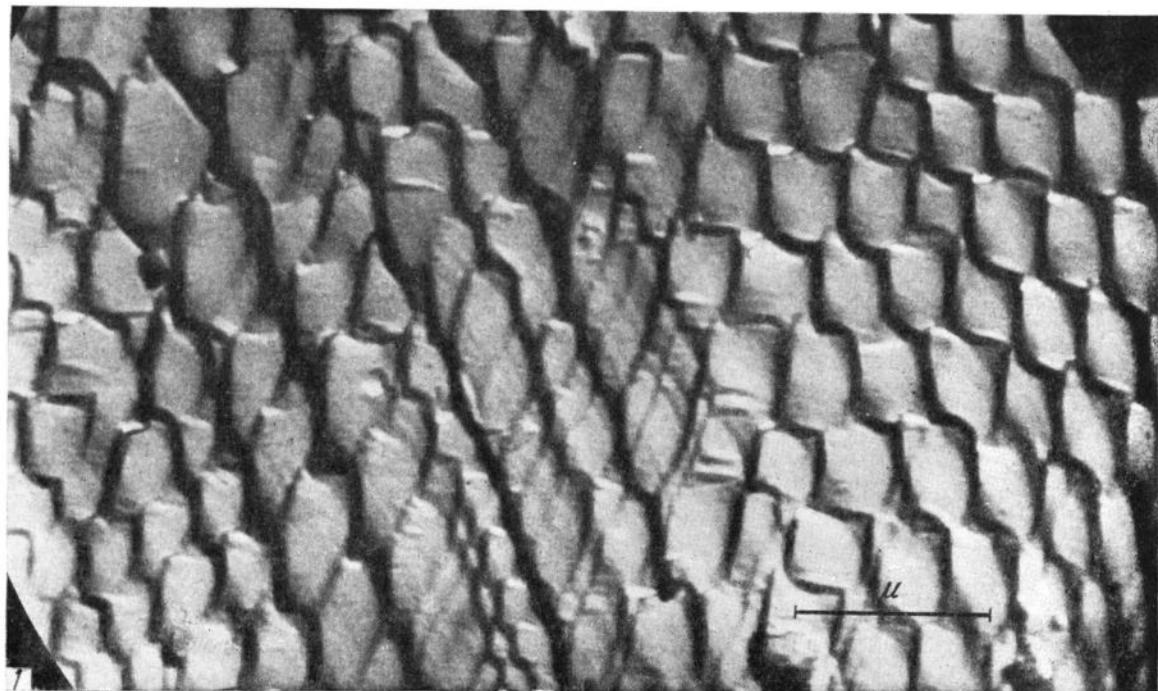
1. Землистый повеллит из месторождения Каджаран. Самооттененная угольная реплика
 2. Натечная поверхность гелевидных агрегатов α -керолита из Елизаветинского месторождения. Самооттененная угольная реплика



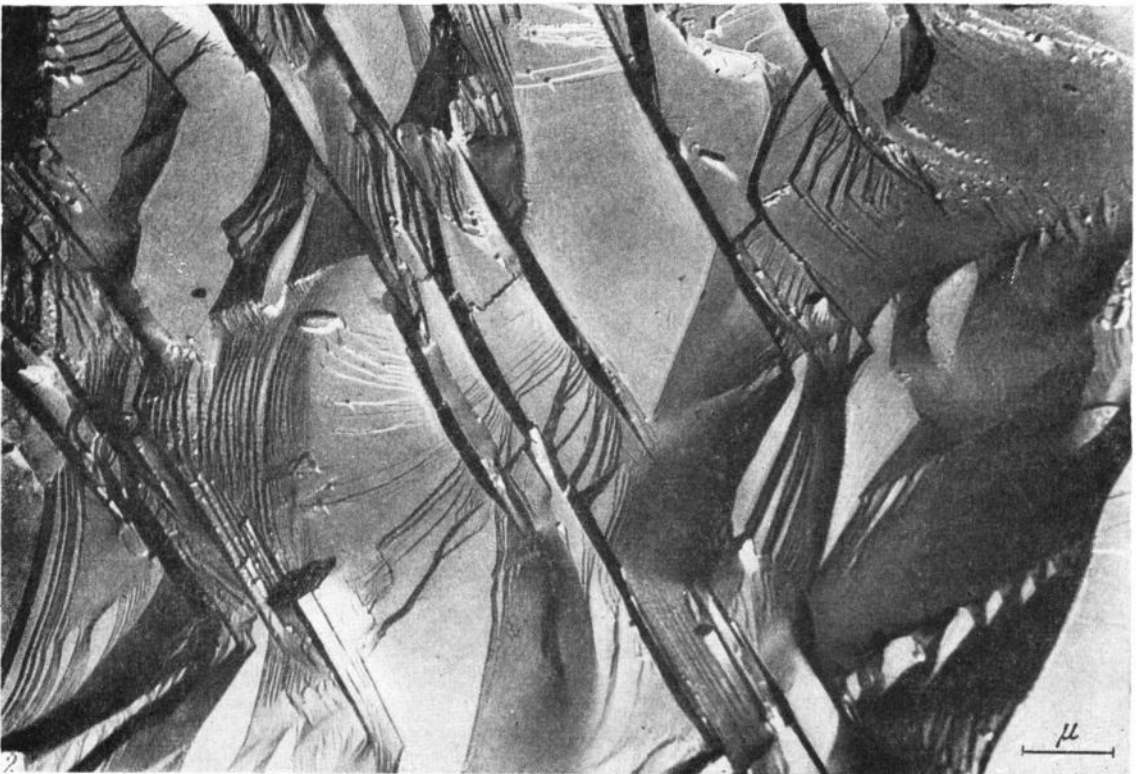
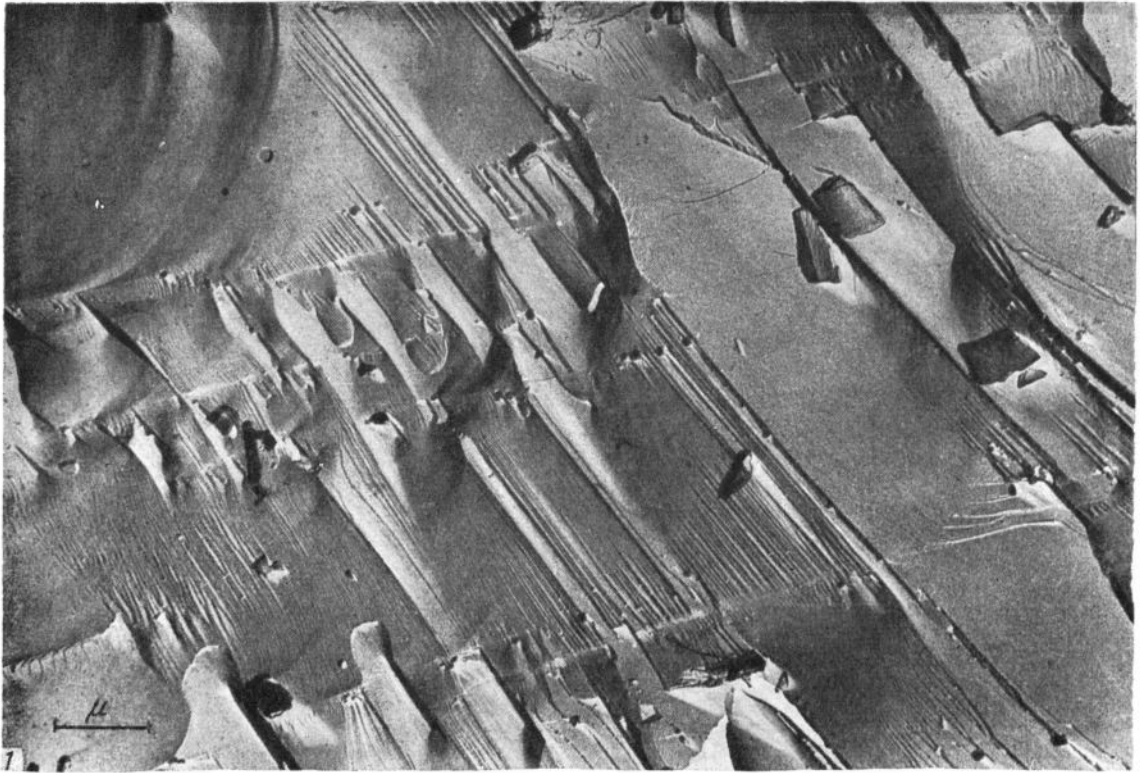
1. Метагаллаузит из Коунрадского месторождения. Самооттененная угольная реплика
2. Криптокристаллическая смесь метагаллаузита (трубки) и флюорита (основная масса). Самооттененная угольная реплика



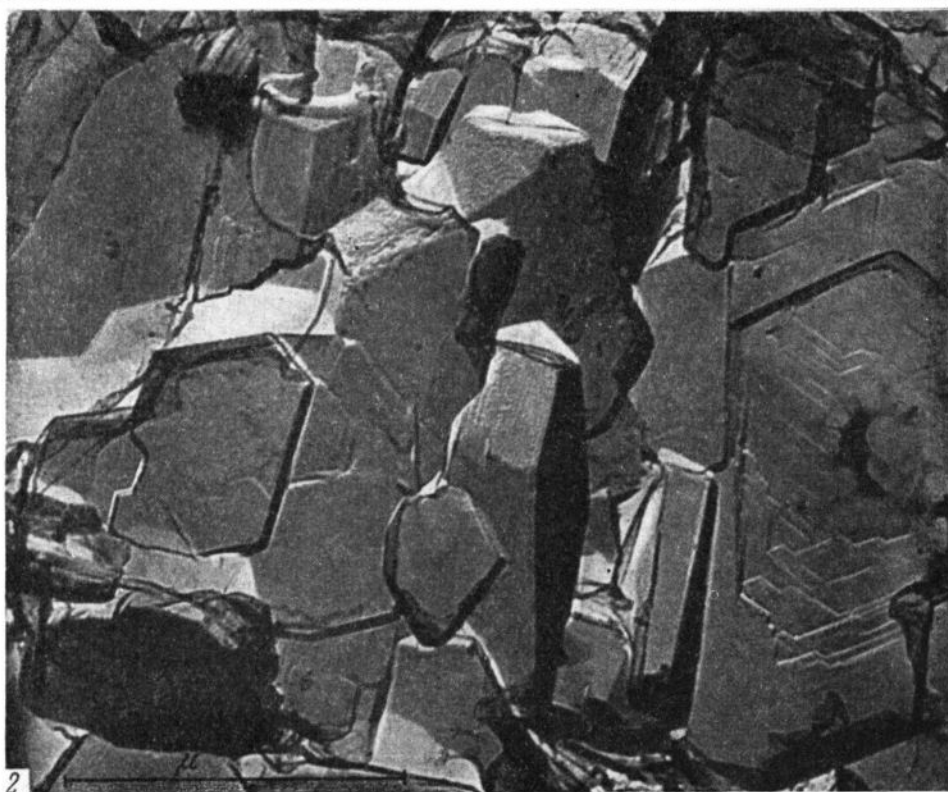
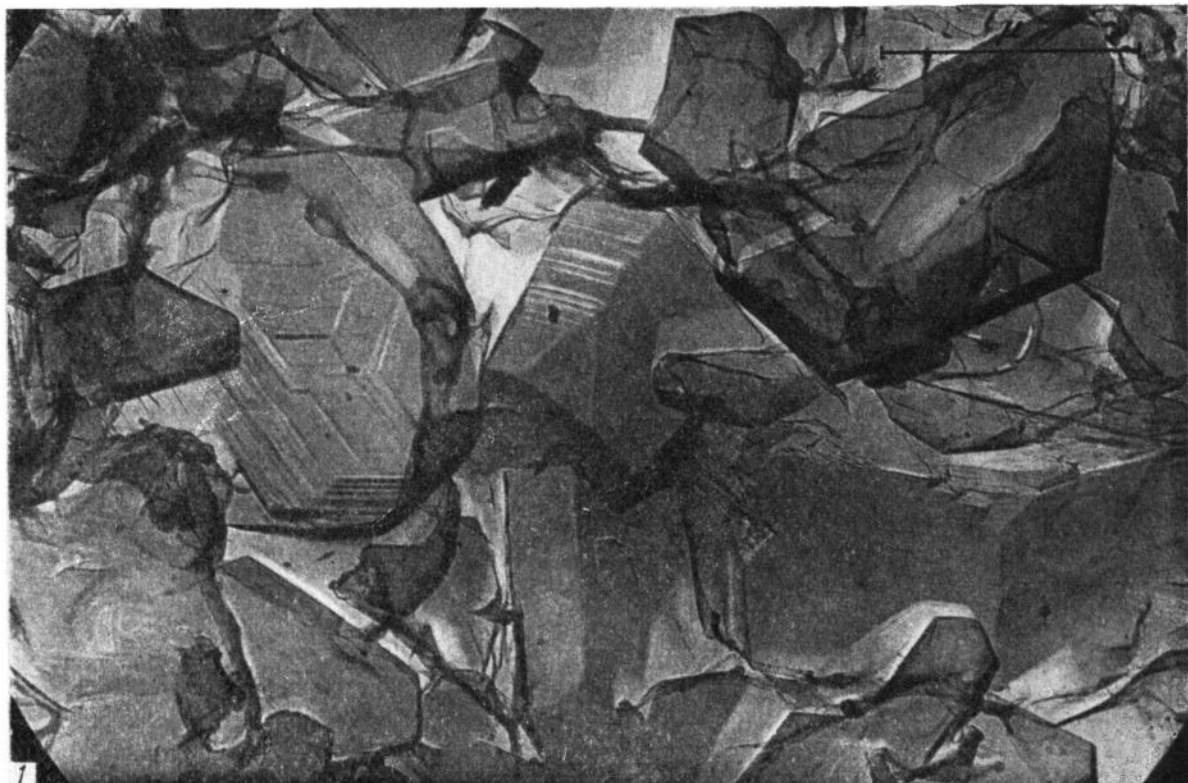
1. Криптокристаллическая смесь метагаллуазита (трубки) и флюорита (основная масса). Самооттененная угольная реплика
2. Другой участок того же образца



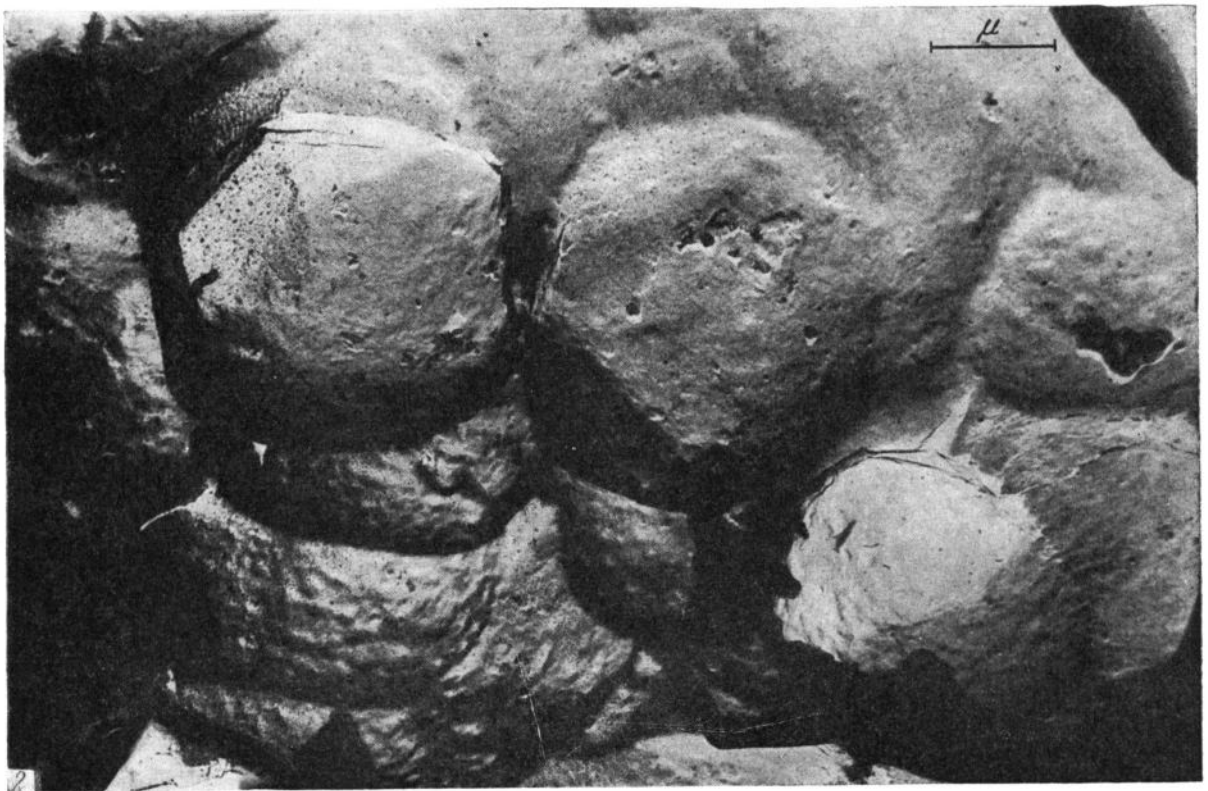
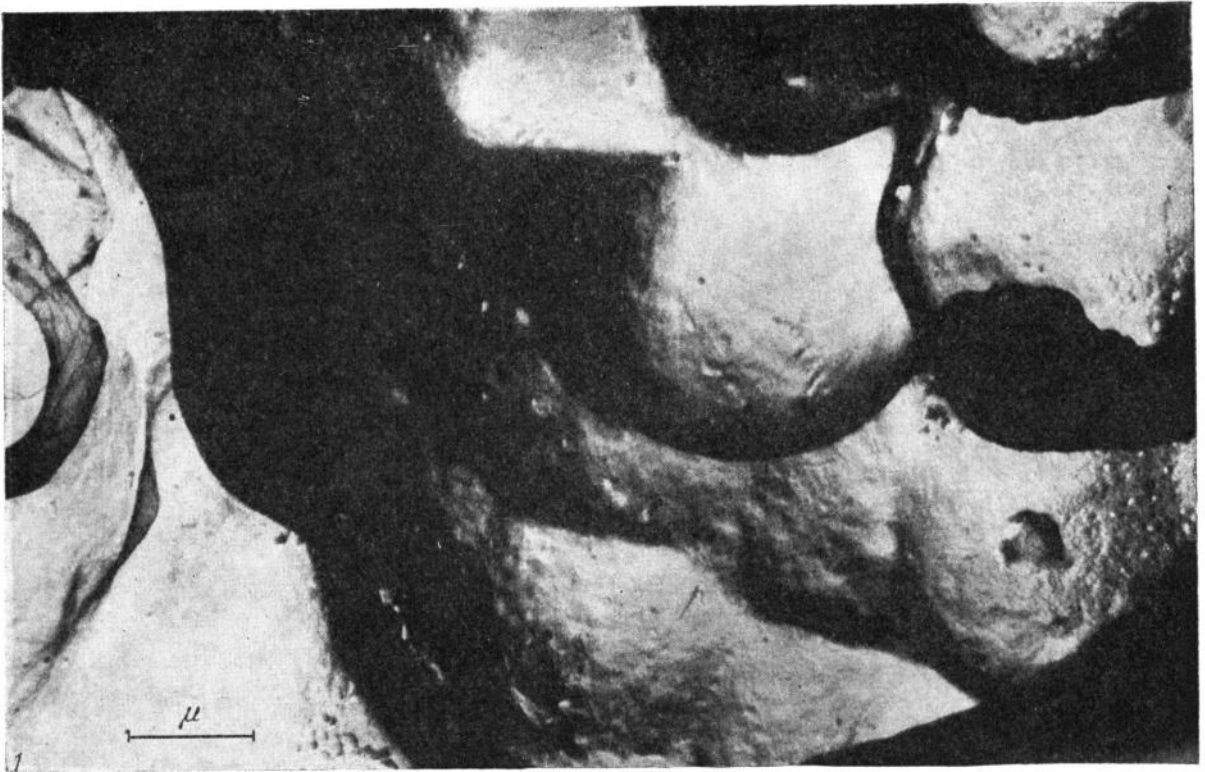
1. Поверхность близперпендикулярного оптической оси скола кварца. Самооттененная угольная реплика
2. Поверхность спайного скола кварца. Самооттененная угольная реплика



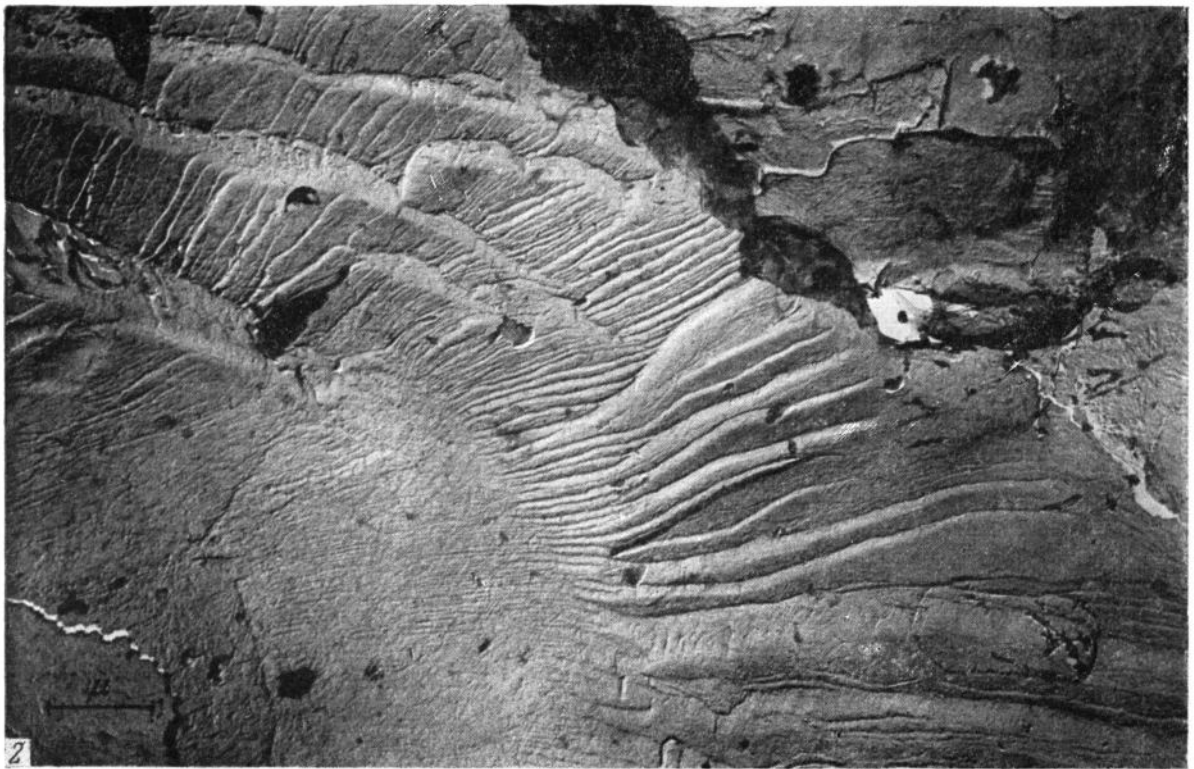
1. Спайная поверхность (001) бариевого полевого шпата. Самооттененная угольная реплика
2. Другой участок той же поверхности. Самооттененная угольная реплика



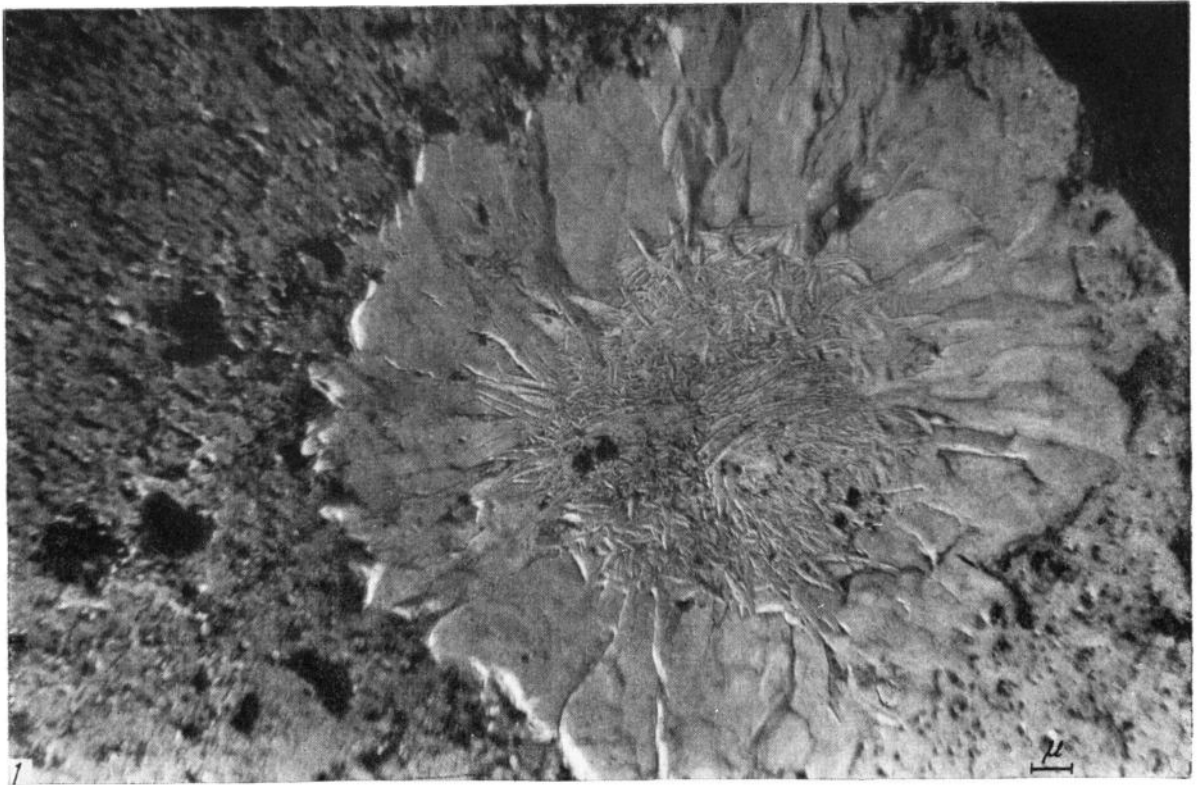
1. Каолинит из месторождения Вегардо (Венгрия). Двухэтапная угольная реплика
2. Другой участок того же образца



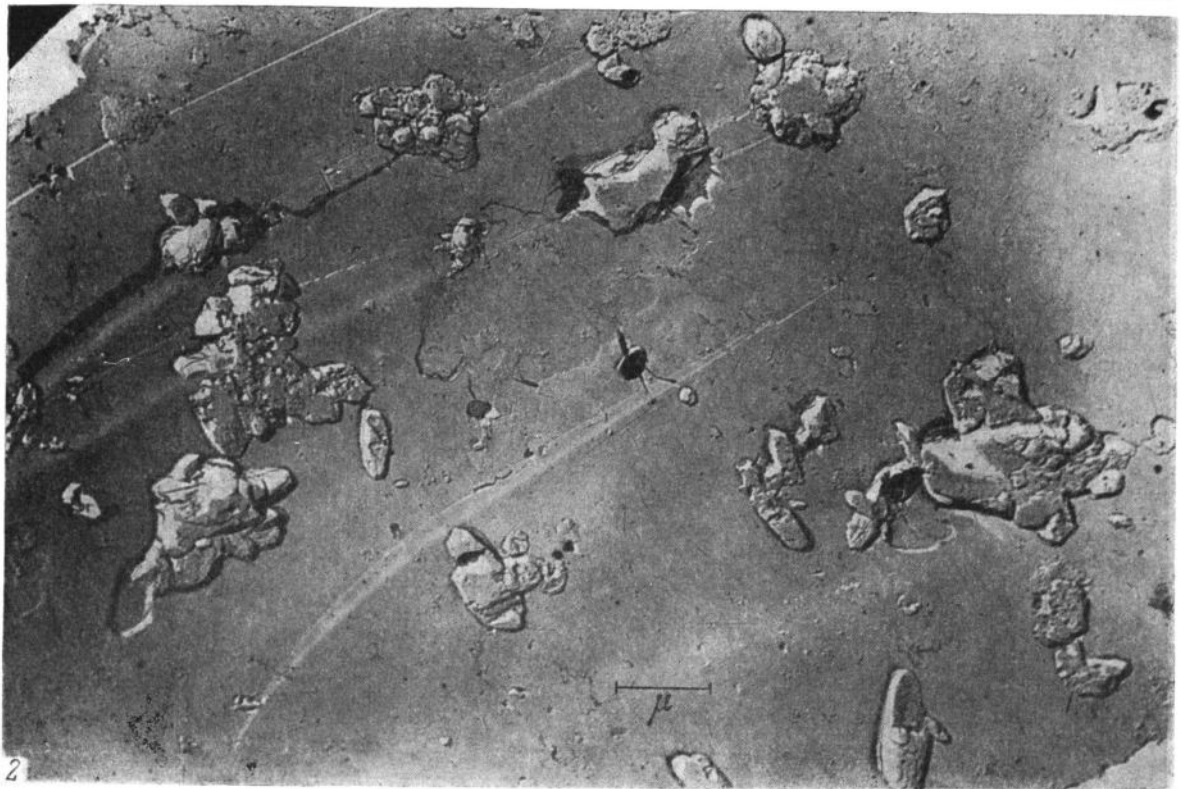
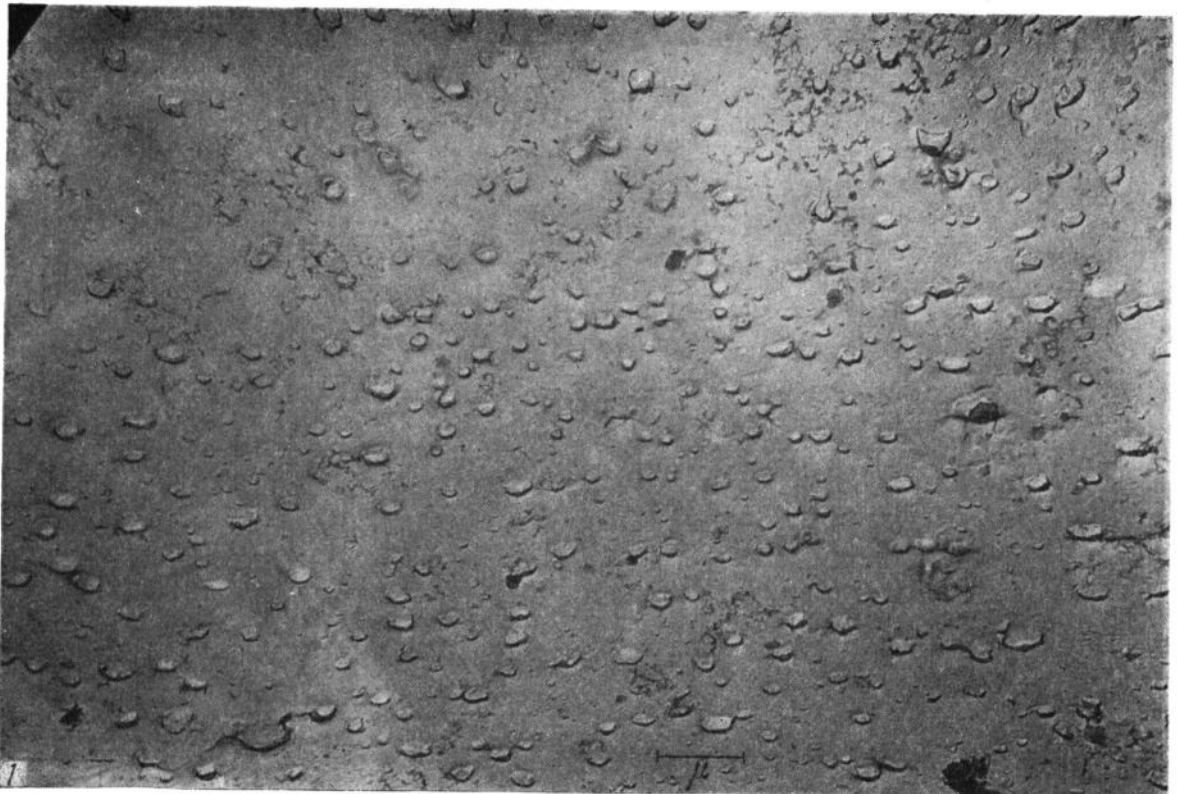
1. Натечная поверхность микроагрегатов урановой смолки. Целлюлозо-угольная реплика
2. Смолка с намечающимися кристаллографическими ограничениями отдельных микропечек.
Целлюлозо-угольная реплика



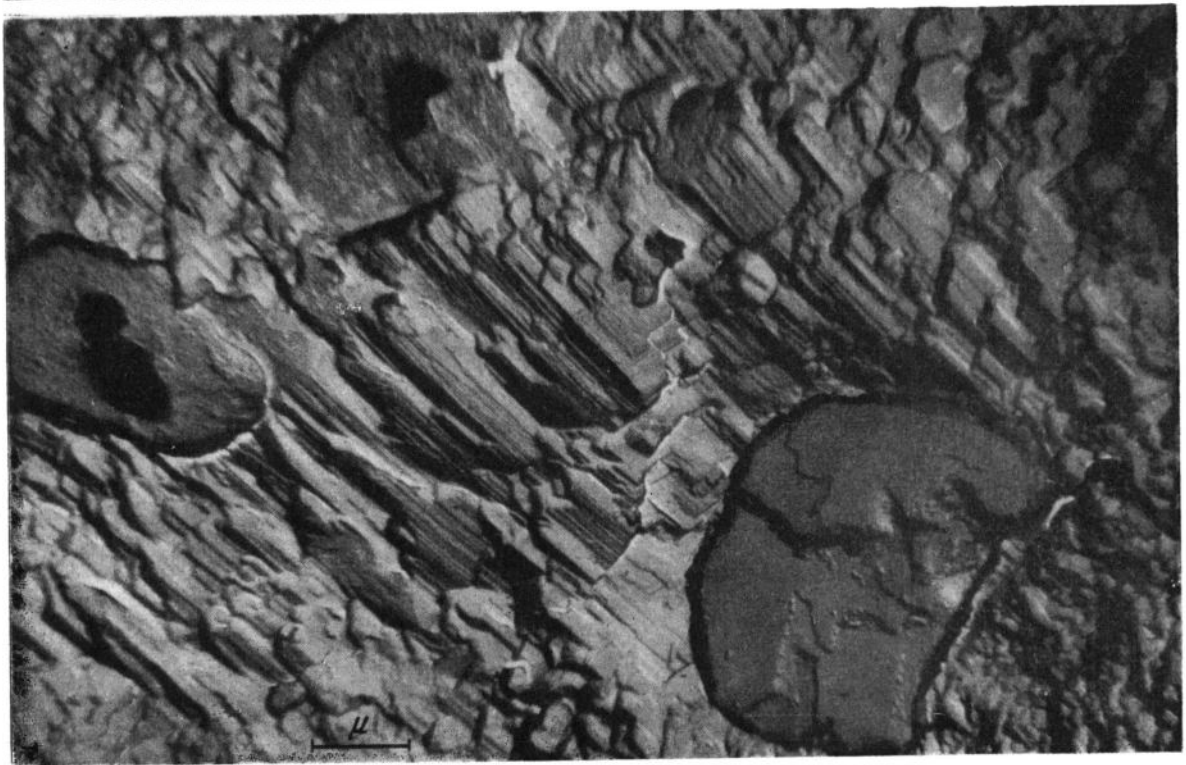
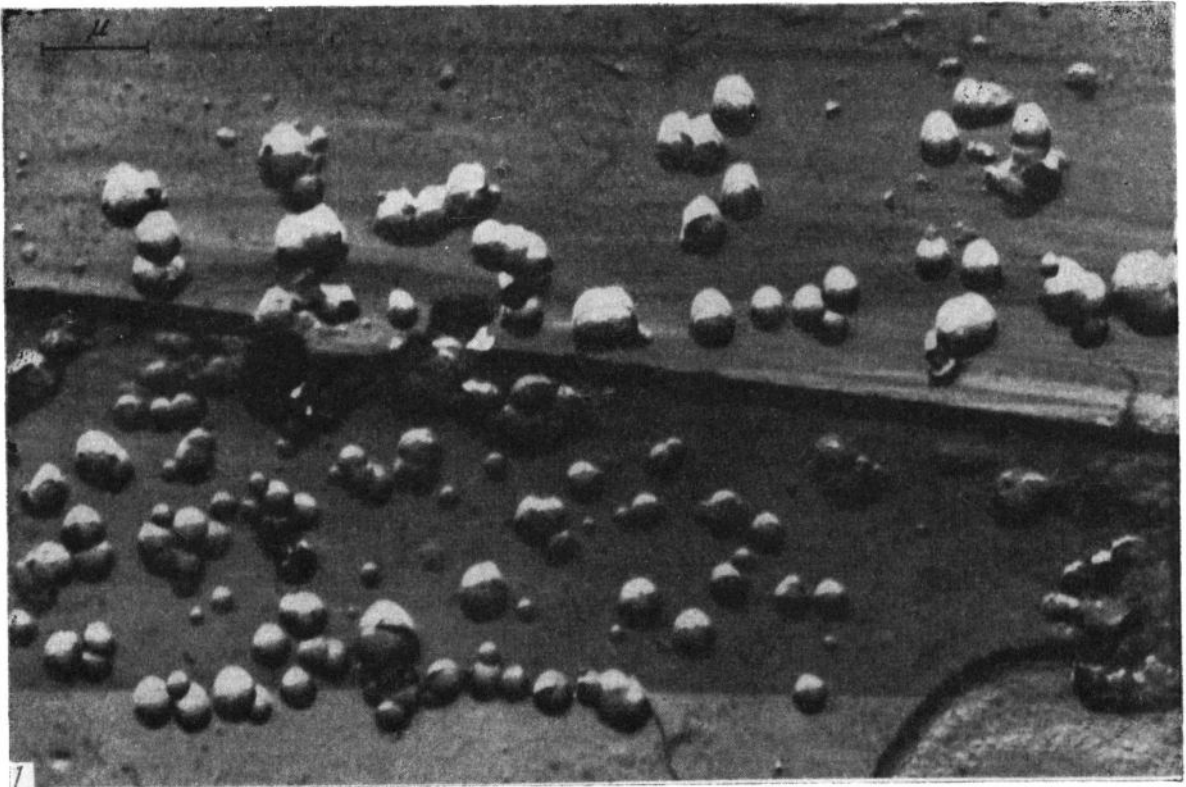
1. Урановая смолка, частично перешедшая в урановую чернь. Целлюлозо-угольная реплика
2. Поперечное сечение микропочки смолки. Целлюлозо-угольная реплика



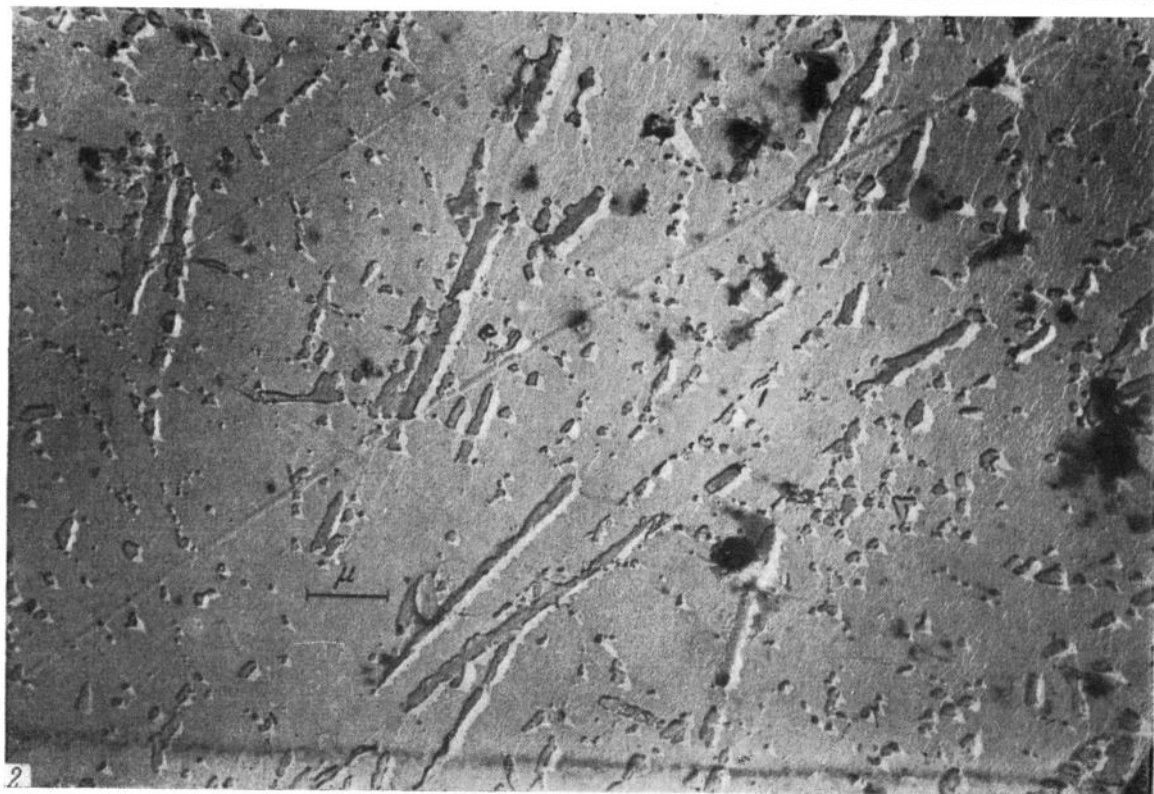
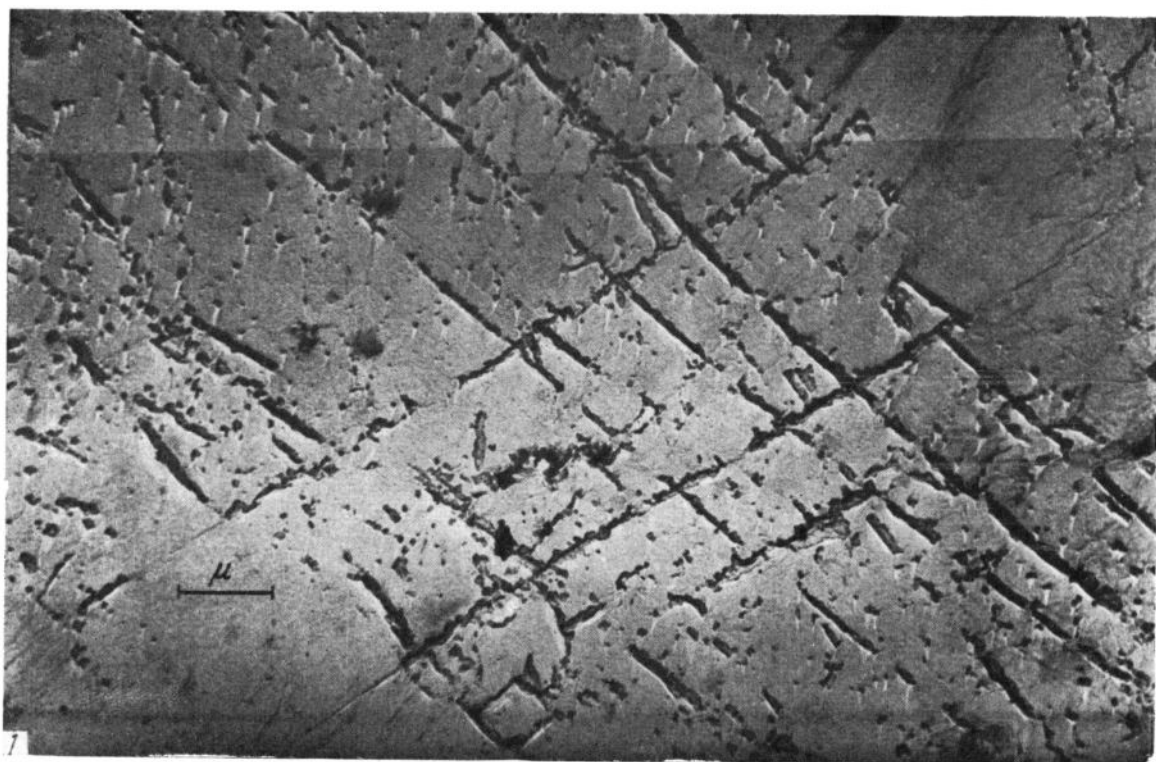
1. Поперечное сечение микропочки смолки. Целлюлозо-угольная реплика
2. Контакт смолки с вмещающей жильной массой. Целлюлозо-угольная реплика



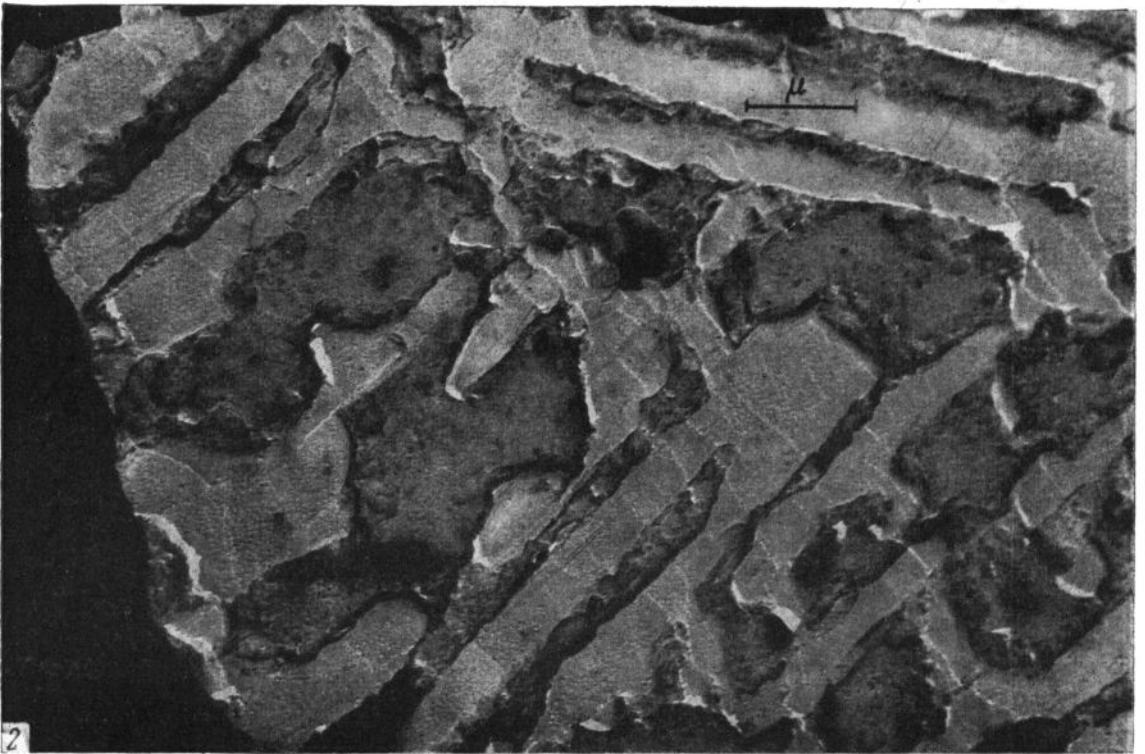
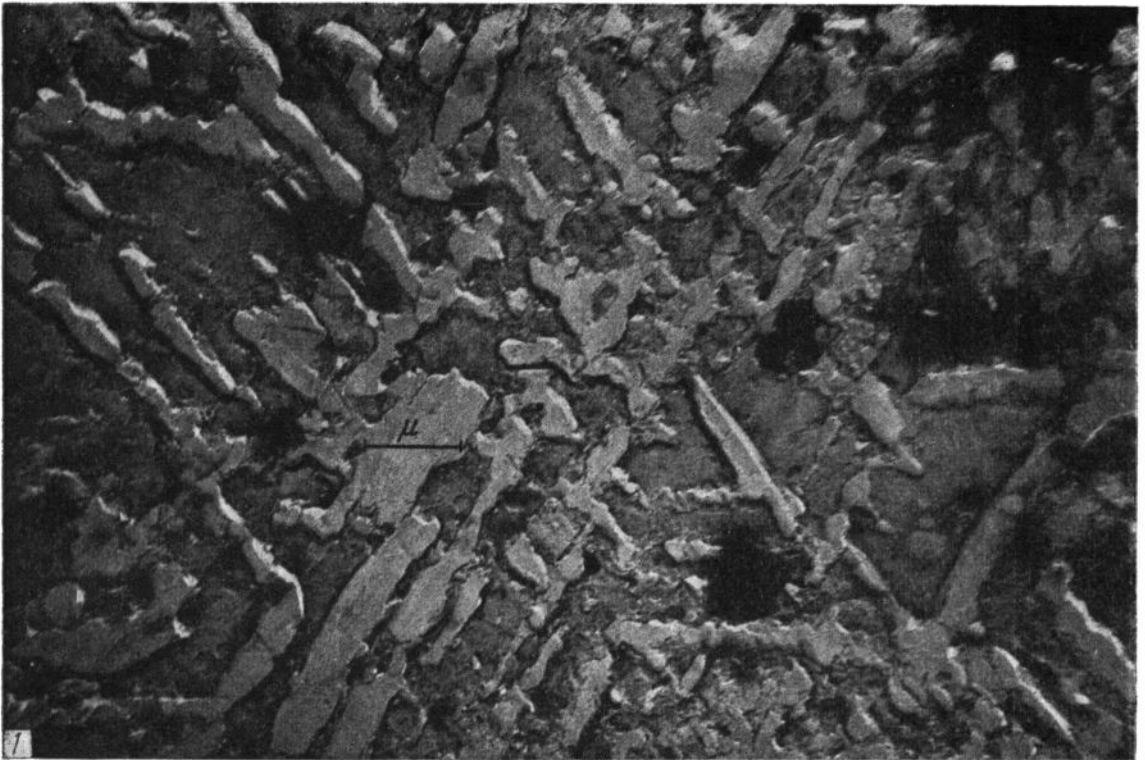
1. Черный титановый гранат. Целлюлозо-угольная реплика
2. Другой участок того же образца



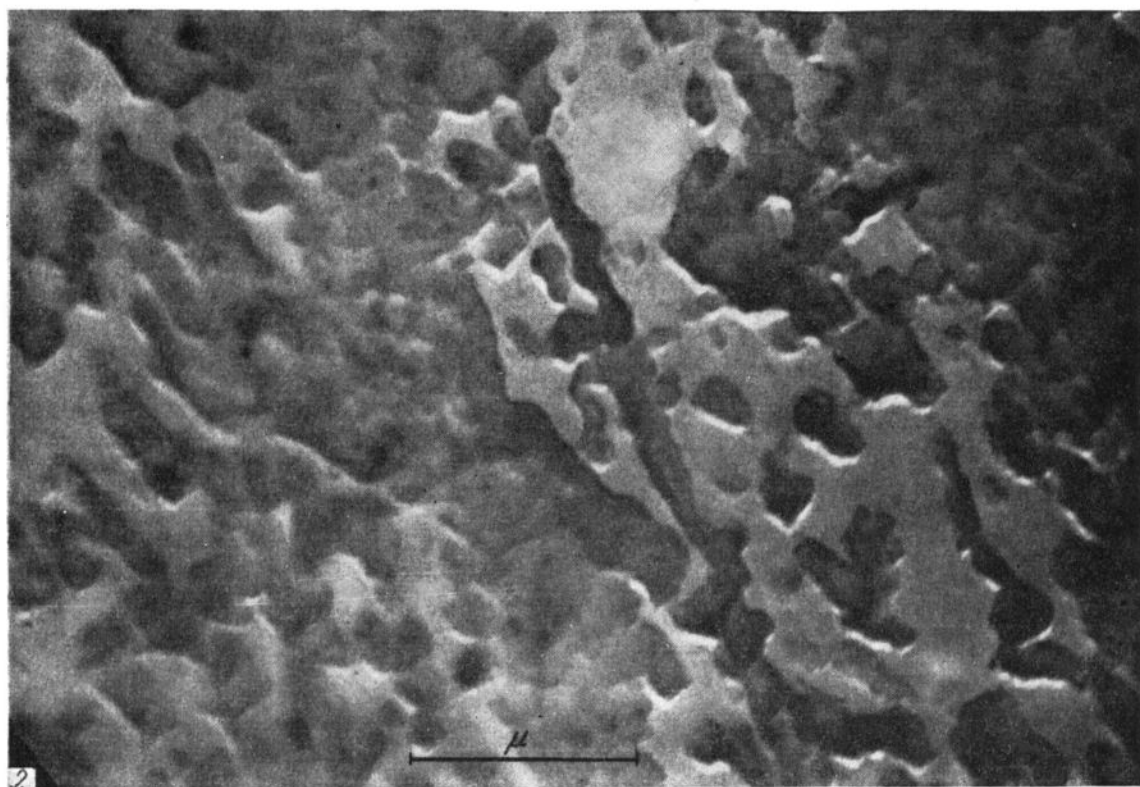
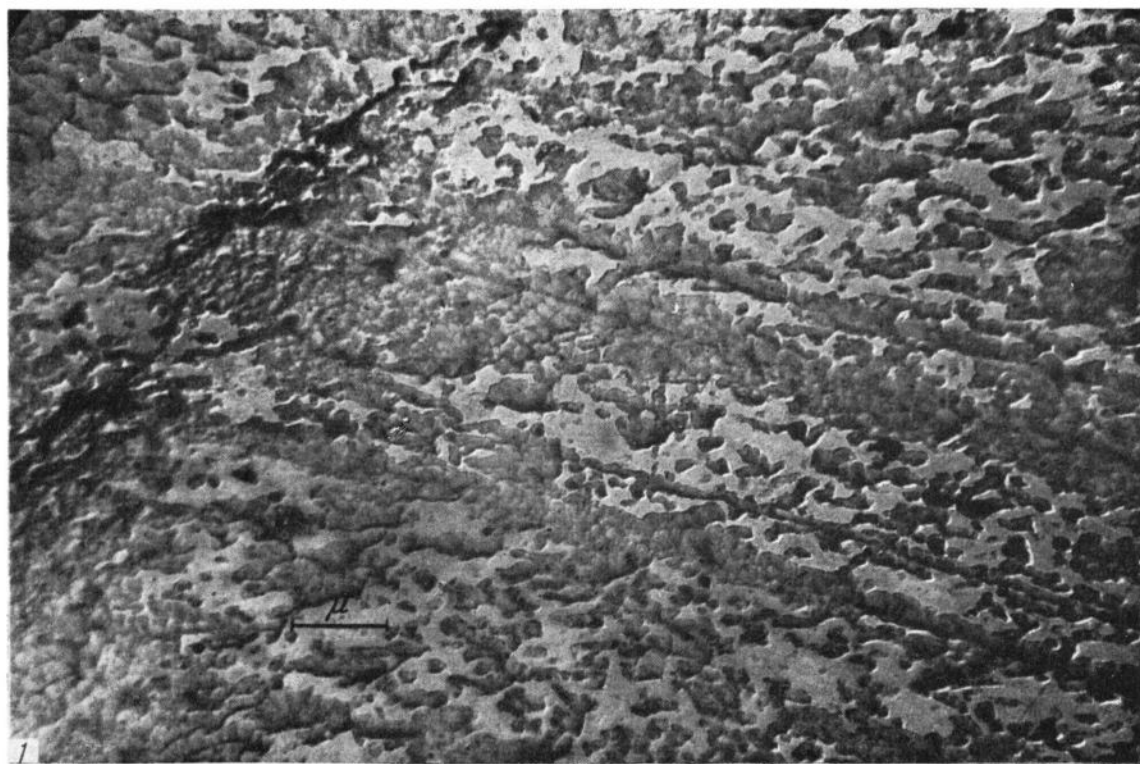
1. Кианит (основное поле) с включениями графита (шарики). Целлюлозо-угольная реплика
2. Микроклин с включениями графита (?). Целлюлозо-угольная реплика



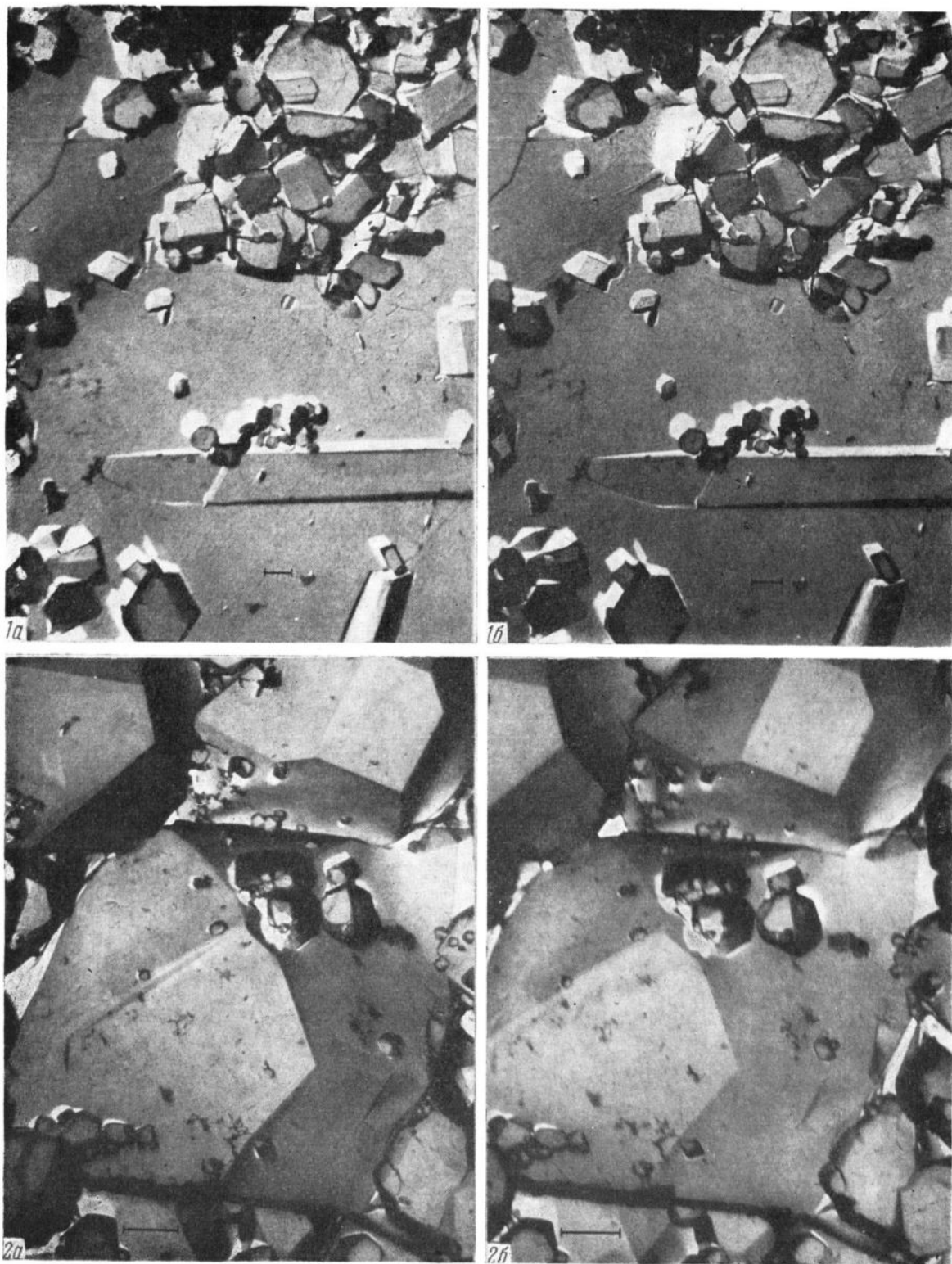
1. Шпинель (темно-серое) в магнетите (светло-серое). Травление 5 сек HCl. Коллодиевая реплика, оттененная хромом. $< 20^\circ$.
2. Другой участок того же аншлифа



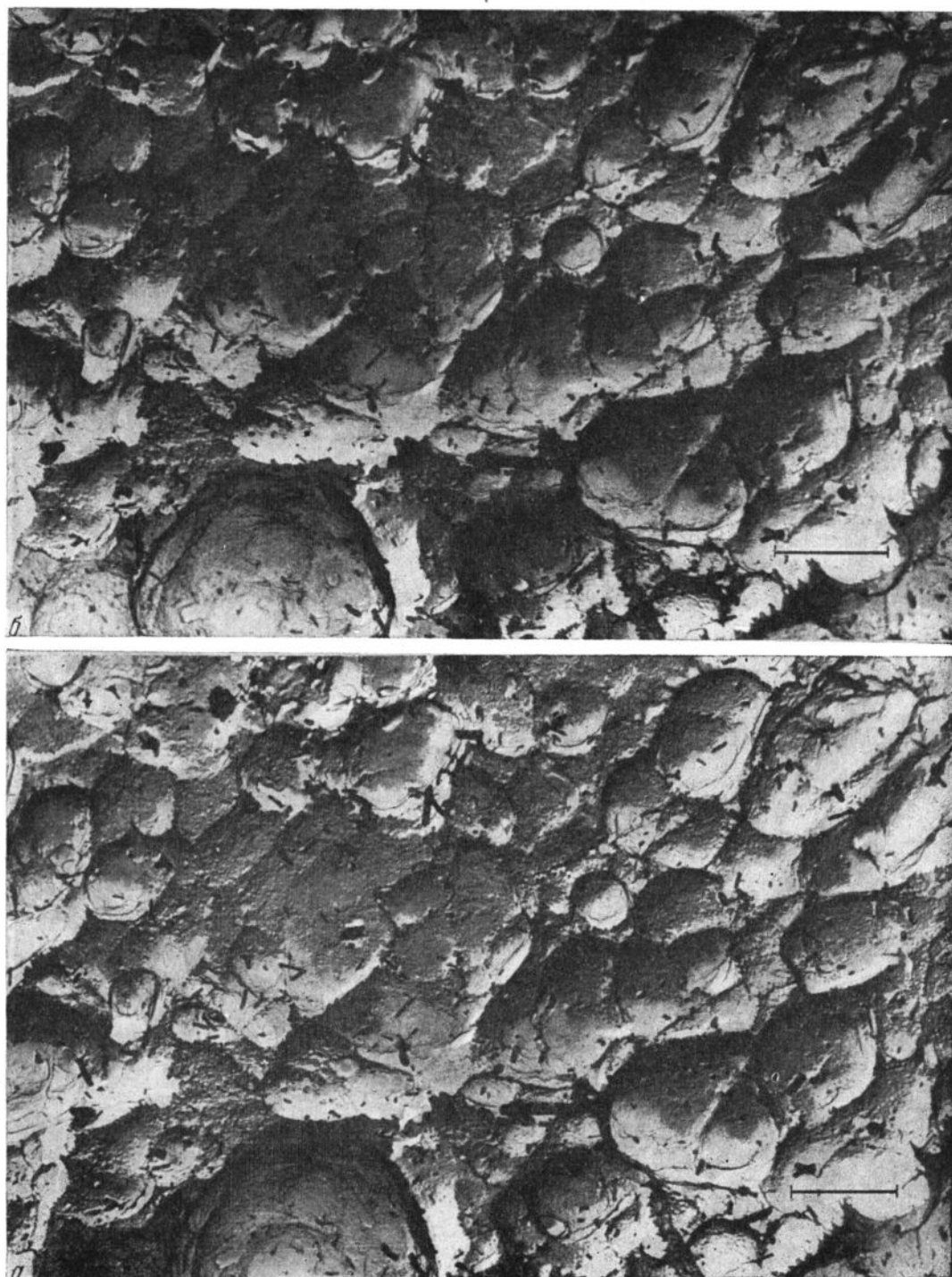
1. Ильменит (светло-серое) в магнетите (темно-серое). Травление 10 мин. HCl. Коллодиевая реплика, оттененная хромом, $<20^\circ$.
2. Другой участок того же шлифа



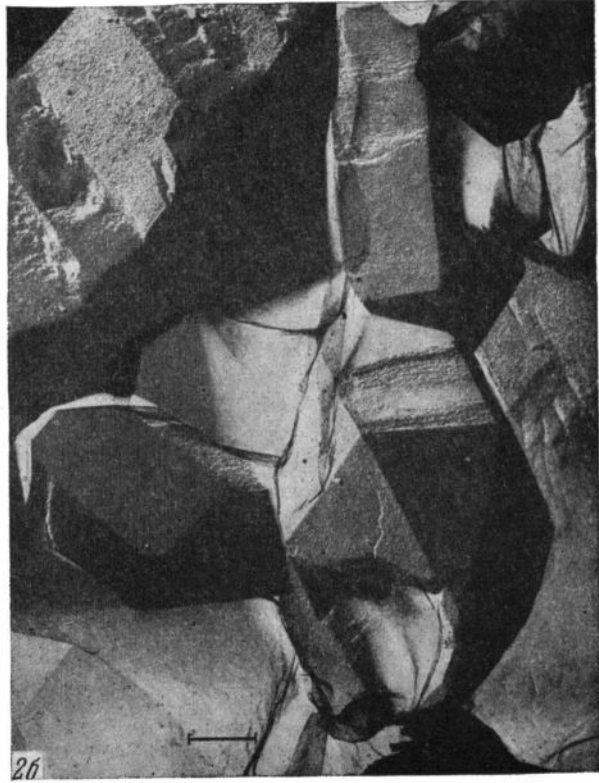
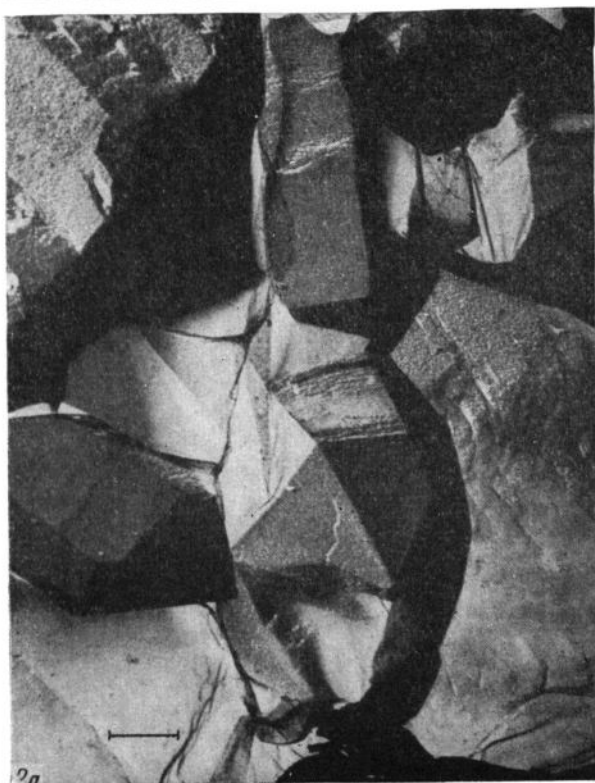
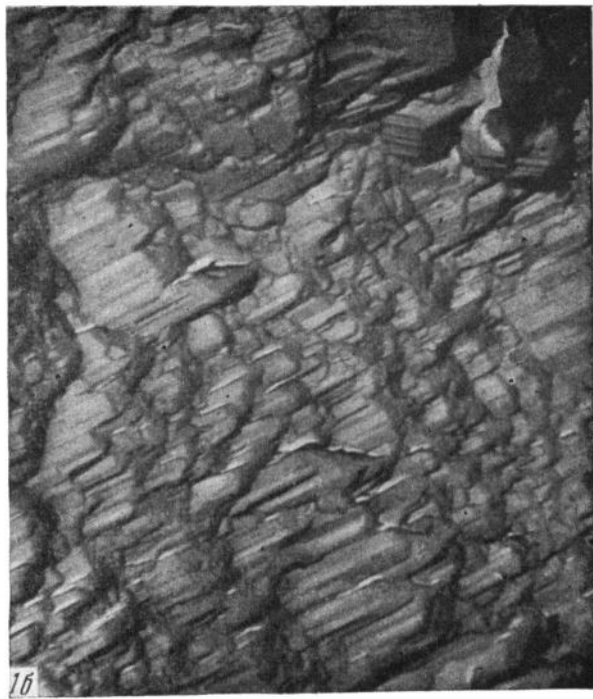
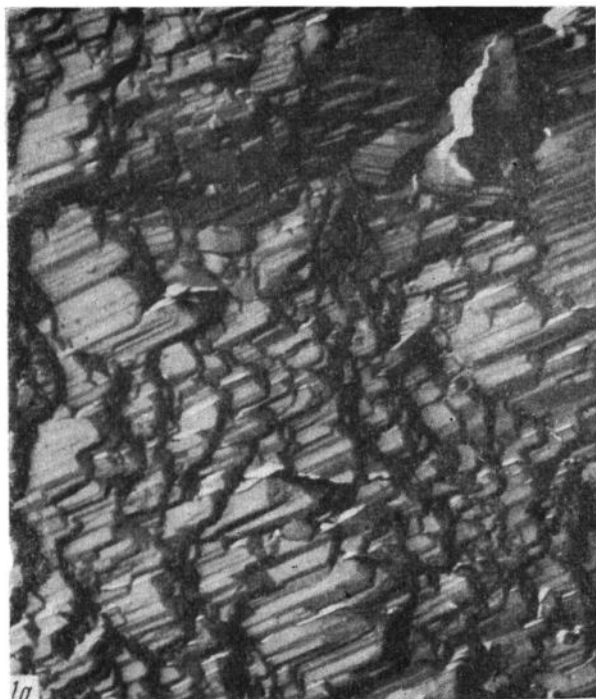
1. Ульвошинель (?) (светло-серое) в магнетите (темно-серое). Травление 5 мин. HCl. Коллодиевая реплика, оттененная хромом. $<20^\circ$.
2. Участок того же шлифа с большим увеличением



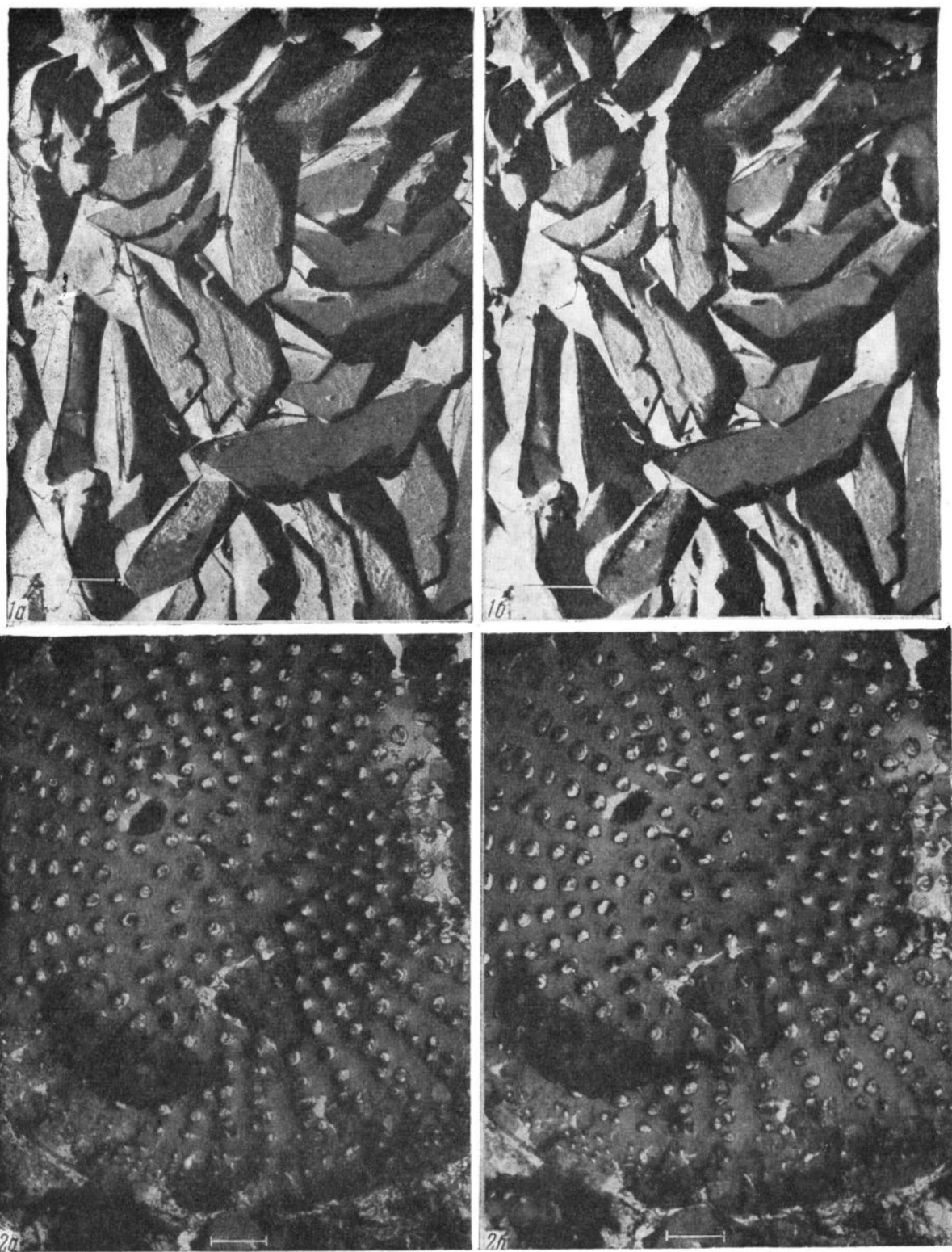
1. Диккит (кристаллы) и гидрослюда (вытянутая пластинка). Стереопара с одноступенчатой угольной реплики (ELM-D2): 1а — левая; 1б — правая
 2. Скородит. Стереопара с двухступенчатой угольной реплики (ELMI-D2): 2а — левая; 2б — правая



1. Смолка. Стереопара с двухступенчатой целлюлозо-угольной реплики (ELMI-D2):
а — левая; б — правая



1. Черный микроклин. Стереопара с одноступенчатой угольной реплики (ELMI-D2): 1a—левая; 1б—правая
 2. Кварц из каолинитовой глины. Стереопара с одноступенчатой угольной реплики (ELMID-2):
 2a—левая; 2б—правая



1. Ярозит. Стереопара с угольной реплики (ELMI-D2): 1а — левая; 1б — правая
 2. Диатомит. Стереопара с одноступенчатой угольной реплики (ELMI-D2): 2а — левая; 2б — правая

О Г Л А В Л Е Н И Е

<p>Введение (Г. С. Грицаенко) 3</p> <p>Глава 1. Элементарные сведения по электронной оптике (Е. С. Рудницкая) 7</p> <p style="padding-left: 20px;">Предмет электронной оптики 7</p> <p style="padding-left: 20px;">Движение электрона в электрическом и магнитном поле 7</p> <p style="padding-left: 20px;">Электронные линзы 9</p> <p style="padding-left: 20px;">Недостатки электронных линз 12</p> <p>Глава 2. Типы и классы электронных микроскопов (Е. С. Рудницкая) 16</p> <p style="padding-left: 20px;">Микроскопы просвечивающего типа 16</p> <p style="padding-left: 40px;">Магнитные электронные микроскопы 20</p> <p style="padding-left: 60px;">Электронный микроскоп ЭМ-3 22</p> <p style="padding-left: 60px;">Электронный микроскоп ЭМ-5 23</p> <p style="padding-left: 40px;">Универсальный электронный микроскоп УЭМ-100 24</p> <p style="padding-left: 60px;">Электронный микроскоп УЭМБ-100 26</p> <p style="padding-left: 60px;">Электронный микроскоп УЭМВ-100 26</p> <p style="padding-left: 60px;">Электронный микроскоп BS-242 29</p> <p style="padding-left: 60px;">Электронный микроскоп JEM-5g 30</p> <p style="padding-left: 20px;">Электростатические электронные микроскопы 31</p> <p style="padding-left: 40px;">Электростатический электронный микроскоп МЭСМ-45 32</p> <p style="padding-left: 40px;">Электронный микроскоп ELMI-D2 33</p> <p style="padding-left: 20px;">Микроскопы для прямого исследования твердых тел 34</p> <p style="padding-left: 40px;">Эмиссионный электронный микроскоп 34</p> <p style="padding-left: 40px;">Микроскоп-проектор 35</p> <p style="padding-left: 40px;">Отражательный электронный микроскоп 36</p> <p style="padding-left: 20px;">Зеркальный электронный микроскоп 38</p> <p style="padding-left: 20px;">Растровый электронный микроскоп 38</p> <p style="padding-left: 20px;">Теневые электронные микроскопы 40</p> <p>Глава 3. Исследования в микроскопе просвечивающего типа (Е. С. Рудницкая) 41</p> <p style="padding-left: 20px;">Формирование изображения в электронном микроскопе 41</p>	<p>Светлопольное изображение 42</p> <p>Темнопольное изображение 44</p> <p>Увеличение и разрешающая способность электронных микроскопов 47</p> <p>Определение увеличений электронного микроскопа 48</p> <p>Определение разрешающей способности 52</p> <p>Стереоскопическая съемка в электронном микроскопе 55</p> <p>Определение пространственных размеров объекта 55</p> <p>Получение стереоскопического изображения 55</p> <p>Измерение и расчет глубины на стереоскопических снимках 58</p> <p>Явления, наблюдаемые в кристаллических препаратах 59</p> <p>Дифракция электронов в электронной микроскопии 61</p> <p>Глава 4. Методы исследования и техника препарирования в электронной микроскопии (общий обзор по литературным данным) (Г. С. Грицаенко) 66</p> <p>Прямые методы исследования 66</p> <p style="padding-left: 20px;">Ультратонкие срезы 66</p> <p style="padding-left: 20px;">Препарирование дымов и пыли 67</p> <p style="padding-left: 20px;">Суспензирование в жидких средах 68</p> <p style="padding-left: 40px;">Поддерживающие пленки 68</p> <p style="padding-left: 40px;">Поддерживающие сетки 72</p> <p style="padding-left: 40px;">Диспергация образцов 74</p> <p style="padding-left: 40px;">Нанесение суспензий на пленку-подложку 76</p> <p>Наблюдение кристаллических решеток и их дефектов в электронном микроскопе 76</p> <p style="padding-left: 20px;">Наблюдение прямым просвечиванием 76</p> <p style="padding-left: 20px;">Разрешение кристаллических решеток с помощью муаровых полос 78</p> <p>Действие электронного пучка на препарат 81</p>
---	--

Общие сведения	82	Оттенивание тяжелыми металлами препаратов, полученных методом суспензий	103
Реплики, получаемые путем окисления исследуемой поверхности (оксидные)	85	Съемка препаратов в электронном микроскопе	104
Одноступенчатые оксидные реплики	85	Фотоматериалы	105
Двухступенчатые оксидные реплики	85	Способы изображения	106
Реплики, получаемые нанесением на исследуемую поверхность пластических пленок из растворов органических веществ (лаковые реплики)	85	Псевдореплики с суспензий	108
Одноступенчатые лаковые реплики	85	Глава 6. Изучение минералов методом реплик (Г. С. Грицаенко, А. И. Горшков)	110
Двухступенчатые лаковые реплики	86	Реплики с отдельных частиц	110
Реплики, получаемые испарением в вакууме	87	«Бензолные» реплики	110
Кварцевые реплики	87	Угольные реплики	112
Металлические реплики	88	Реплики с естественных сколов минералов и минеральных агрегатов	113
Угольные реплики	89	Одноступенчатые угольные реплики	113
Реплики с экстракцией	93	Реплики, оттененные металлом	113
Псевдореплики	94	Самооттененные угольные реплики	118
Усиление контрастности путем оттенения тяжелыми металлами	94	Двухэтапный способ получения угольных реплик	120
Глава 5. Изучение минералов методом суспензий (Г. С. Грицаенко, А. И. Горшков)	99	Двухступенчатые целлюлозоугольные реплики	120
Оборудование рабочего места	99	Реплики с полированных шлифов (одноступенчатые коллоидные)	122
Приготовление поддерживающих пленок	100	Стереопары с реплик	124
Монтирование пленки на сетке	101	Заключение (Г. С. Грицаенко)	125
Приготовление суспензий	101	Литература	127
Нанесение суспензий на пленку	103	Таблицы	130

Г. С. Грицаенко, В. С. Рудницкая, А. И. Горшков

Электронная микроскопия минералов

Аппаратура, методы исследования и техника препарирования

Утверждено к печати Институтом геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР - Редактор Издательства Г. Г. Мергасов. Переплет художника К. Г. Митрохина. Технический редактор Г. Н. Шевченко. Корректоры Н. Н. Шкуратова, В. Т. Макаров

РИСО АН СССР № 30/31. Сдано в набор 16/VI 1961 г. Подписано к печати 9/Х 1961 г.
Формат 84×108^{1/16}. Печ. л. 8,25 + 29 вкл. Усл. печ. л. 13,63. Уч.-издат. л. 18,9. Тираж 2400 экз. Т-11809.
Изд. № 5367. Тип. зан. № 2027.

Цена 1 руб. 50 коп.

Издательство Академии наук СССР. Москва, Б-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография Издательства. Москва, Г-99, Шубинский пер., 10