

Forschung, Wissenschaft

Entwicklung und neuere Ergebnisse der chemischen Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie

John R. Günter

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

The consequences of the increasingly better resolving power of transmission electron microscopes on chemical applications are reviewed. Special reference is made to the weak beam technique for the investigation of dislocations, the direct imaging of local structures, atomic resolution in crystal structure images, pictures of isolated atoms, beam sensitive specimens, elemental analysis in t. e. m., and observation of dynamic processes.

1. Einleitung

Chemiker und andere Naturwissenschaftler, welche sich mit festen Stoffen beschäftigen, interessierten sich seit jeher für die Form und Grösse der Teilchen, aus welchen die von ihnen untersuchten Materialien aufgebaut waren. Bereits sehr früh wurden zu diesem Zweck Lichtmikroskope eingesetzt, und auch das aus der Weiterentwicklung optischer Abbildungsverfahren hervorgegangene Elektronenmikroskop fand sehr bald nach seiner kommerziellen Einführung Eingang in das Instrumentarium der Chemiker. So wurde beispielsweise das erste Elektronenmikroskop der Schweiz in einem chemischen Institut (Anorganische Chemie der Universität Bern) in Betrieb genommen. Schon seit 1949 hat die amerikanische Zeitschrift «Analytical Chemistry» die Elektronenmikroskopie als Methode in ihre seither regelmässig erscheinenden «Annual Reviews on Fundamental Analysis» aufgenommen [1].

Während heute für rein morphologische Zwecke in vielen Fällen das Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop durch das zwar seit 1938 bekannte [2], aber erst viel später sich praktisch durchsetzende Raster-Elektronenmikroskop verdrängt worden ist, hat in Fragen der Zusammenhänge von chemischem oder physikalischem Verhalten und atomarer Struktur das Transmissionsgerät stark an Bedeutung gewonnen. Dies beruht u. a. darauf, dass dieses Gerät neben der eigentlichen Abbildung auch die Registrierung von Elektronenbeugungs-Diagrammen gestattet [3]. Allerdings liefern Elektronenbeugungen, ähnlich wie die Röntgenbeugung, nur über den ganzen untersuchten Kristall gemittelte strukturelle Information, der erfasste Bereich ist aber hier wesentlich kleiner. Leider sind die Möglichkeiten zur eigentlichen Kristall-

strukturbestimmung aus Elektronenbeugungs-Daten jedoch sehr begrenzt, einerseits wegen der Probleme der exakten Messung von Reflexintensitäten, andererseits aber vor allem deshalb, weil die rund 10^6 mal stärkere Wechselwirkung von Elektronen mit fester Materie im Vergleich zur Röntgenstrahlung die Anwendung der dynamischen Theorie zur rechnerischen Auswertung nötig macht [4]. Die grossen Fortschritte im Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops haben es mittlerweile ermöglicht, Strukturen nicht nur rechnerisch über Beugungsexperimente zu bestimmen, sondern sie direkt im Elektronenmikroskop abzubilden. Derartige Abbildungen geben die lokale, also nicht die über ein ganzes Teilchen gemittelte, Struktur wieder. Dadurch sind so auch Strukturdefekte erfassbar.

Der Stand derartiger Techniken wurde 1974 in dieser Zeitschrift durch R. Giovanoli ausführlich geschildert [5]. Ein neuerer Übersichtsartikel fasst speziell die direkte Strukturabbildung in ihrer historischen Entwicklung zusammen [6].

2. Abbildung von Versetzungen

Der entscheidende Schritt, auch nicht streng periodische Strukturen elektronenmikroskopisch zugänglich zu machen, gelang J. W. Menter [7] in den fünfziger Jahren. Am 4. Internationalen Kongress für Elektronenmikroskopie 1958 in Berlin zeigte er Bilder, welche nicht nur Gitterebenen in Phtalocyanin mit einer Periodizität von 12 Å und solche in Molybdäntrioxid in Abständen von nur 6,9 Å klar auflösten, sondern die auch belegten, dass durch Ausnützung des *Moiré*-Effekts an überlagerten dünnen Kristallplättchen Versetzungen sichtbar gemacht werden können [8]. Am gleichen Kongress wurde durch andere Autoren erstmals gezeigt, dass Versetzungen auf Grund der sie umgebenden lokalen Gitterdeformation auch an Einzelkristallen direkt beobachtbar sind [9]. Die Untersuchung von Versetzungs-Typen, deren Orientierung, Wechselwirkungen und Bewegungen stellt seither ein vielbearbeitetes Gebiet insbesondere der Metall- und

Werkstoffkunde dar. Die Möglichkeiten zur detaillierten Untersuchung von Versetzungen und anderen Gitterdefekten wurden stark erweitert durch die Einführung der «weak beam technique» durch *Cockayne* [10]. Diese Methode arbeitet mit nur schwach angeregten Bragg-Reflexen und ergibt um rund einen Faktor zehn schärfere Bilder von Versetzungen, als dies mit den normalerweise verwendeten starken Reflexen der Fall ist. Dadurch kann die apparative Auflösung auch zum Studium von Gitterdefekten voll ausgenützt werden.

3. Abbildung lokaler Struktur-Einzelheiten

Die von *Menter* eingeführte Technik der Gitterebenenabbildung zeigte den Weg zu einer rasanten Entwicklung in Richtung der direkten Abbildung von Kristallstrukturen im atomaren Massstab. Erstaunlicherweise erfolgte diese Entwicklung längere Zeit fast ausschliesslich an Substanzen aus der gleichen strukturellen Familie, nämlich den sogenannten Blockstrukturen von Metalloxiden. Diese waren durch die bahnbrechenden Arbeiten von *A. D. Wadsley* [11] erschlossen worden. Sie enthalten als Bauelemente Koordinations-Oktaeder von Sauerstoffatomen um Metallatome, welche über Ecken zu Blöcken unterschiedlicher Grösse verknüpft sind. Die Blöcke ihrerseits können durch Kantenverknüpfung von Oktaedern oder über Tetraederplätze miteinander verbunden werden. Dadurch ergibt sich eine nahezu unendliche Vielfalt von möglichen (und auch beobachteten) Strukturen mit in der Regel recht grossen Elementarzellen, die schon in den sechziger Jahren im auflösbaren Dimensionsbereich der damaligen Elektronenmikroskope lagen.

Vom chemischen Standpunkt aus besonders interessant an dieser Strukturfamilie ist die Tatsache, dass sich Blöcke unterschiedlicher Grösse auch in nicht periodischer Art und Weise verknüpfen können, wodurch (im Gegensatz zu den klassischen Strukturdefekten wie Versetzungen) die stöchiometrische Zusammensetzung ändert. Es handelt sich also um eigentliche chemische Defekte, welche die lange Zeit bekannte, aber früher nicht verstandene Variationsbreite in der Zusammensetzung derartiger Oxide erklären. Solche aperiodische Strukturen sind einer Bestimmung durch Röntgenbeugung nicht zugänglich.

Während sich die ersten elektronenmikroskopischen Arbeiten auf diesem Gebiet noch mit der *Menter'schen* Methode der zweidimensional aufgelösten Gitterebenenabbildung begnügten und damit doch bereits das Auftreten von ganzen Strukturfamilien mit dazwischenliegenden nichtstöchiometrischen Phasen aufzeigten, z. B. [12], gelang es schon wenige Jahre später, die einzelnen Koordinationspolyeder und damit die Blöcke der eckenverknüpften Oktaeder als solche aufzulösen [13], ja sogar einzelne Punktdefekte sichtbar zu machen und zu interpretieren [14]. Durch den Einsatz von Elektronenmikroskopen mit höherer Beschleunigungsspannung (bis zu 1 MV) ist in den letzten Jahren die Auflösung nochmals

gesteigert worden, und neueste Resultate ergeben überraschend klare Bilder auch sehr komplexer oxidischer Strukturen [15].

Das Aussehen derartiger Aufnahmen ist jedoch stark von experimentellen Bedingungen, insbesondere den Linsenfehlern des Mikroskops, dem Wert der Defokussierung und auch von der Dicke des untersuchten Kristalls abhängig. Zur Sicherung der Interpretation höchst aufgelöster Bilder ist es deshalb unerlässlich, eine Computersimulation, basierend auf einer Modellstruktur, durchzuführen und berechnete mit beobachteten Bildern bei verschiedenen Defokussierungen zu vergleichen [16]. Ein Beispiel einer solchen Bildberechnung zeigt Abb. 3c. Bei den bisher beschriebenen Resultaten handelt es sich durchwegs um elektronenmikroskopische Strukturbilder im Auflösungsbereich von Koordinationspolyedern. Obschon also hier die einzelnen Atome als solche nicht wiedergegeben werden, besitzen derartige Aufnahmen genügend Aussagekraft, um auch unbekannte Strukturen so zu bestimmen. Dies ist erstmals an einem neuartigen Vanadiumoxid gelungen [17].

Da die Dimensionen der Koordinationspolyeder in der gleichen Grössenordnung liegen wie diejenigen vieler organischer Moleküle, sollten auch solche in ihren Umrissen auf elektronenmikroskopischen Bildern zu erken-

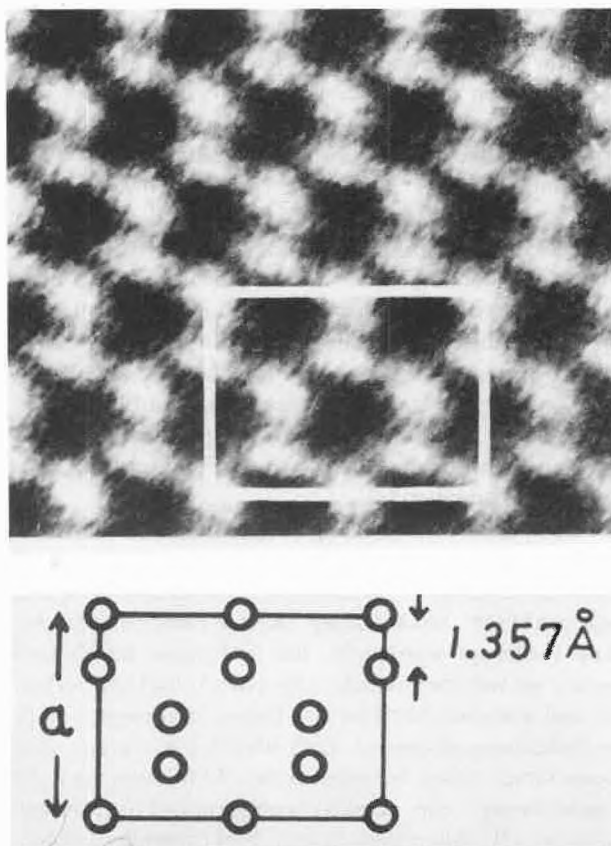


Abb. 1: Abbildung der Kristallstruktur von elementarem Silicium mit atomarer Auflösung, Projektion [110]. Aufnahme *K. Izui et al.* [20].

nen sein, falls sie unter dem Einfluss des Elektronenstrahls nicht zerstört werden. An einem der stabilsten organischen Moleküle überhaupt, dem perchlorierten Kupfer-Phtalocyanin, gelang dies erstmals einer japanischen Arbeitsgruppe [18]. Elektronenmikroskopie in diesem Auflösungsbereich findet heute auch ausgedehnte Anwendungen im Gebiet der Mineralogie, wie dies aus einem kürzlich erschienenen Lehrbuch zu ersehen ist [19].

4. Abbildung von Kristallstrukturen mit atomarer Auflösung

Soll die Auflösung eines elektronenmikroskopischen Bildes ausreichen, einzelne Atome und nicht nur Atomgruppen getrennt wiederzugeben, muss auf entsprechend einfache Kristallgitter als Objekte zurückgegriffen werden. Solche weisen vor allem Metalle und andere einfach kristallisierende Elemente auf. Neben Aufnahmen von Gold, auf die unten noch eingegangen werden soll, sind auf diesem Gebiet vor allem die Resultate von *Izui* an elementarem Silicium erwähnenswert, welche Atome in einem Abstand von nur 1,357 Å noch klar getrennt erkennen lassen [20] (Abb. 1).

Aber auch in molekularen Substanzen scheint eine echt atomare Auflösung, zumindest was die schwereren Atome betrifft, in greifbarer Nähe zu sein. Die neuesten Ergebnisse der Arbeitsgruppe um *Uyeda* zeigen am bereits oben erwähnten perchlorierten Kupfer-Phtalocyanin die Chlor- und Kupferatome individuell aufgelöst,

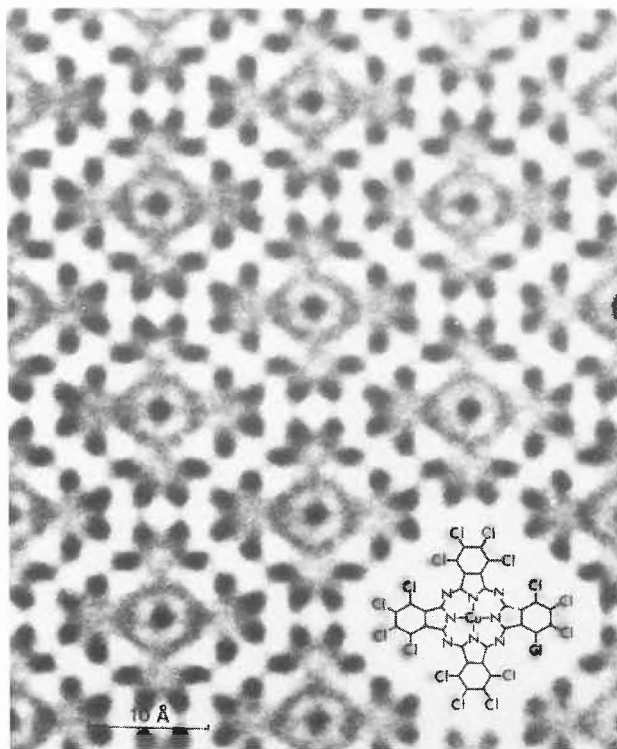


Abb. 2: Abbildung der Struktur von perchloriertem Kupfer-Phtalocyanin. Aufnahme *N. Uyeda* et al. [21].

während die Kohlenstoff- und Stickstoffatome erst als graue verschmierte Zone, die allerdings die Ringform erahnen lässt, in Erscheinung treten [21] (Abb. 2).

In analoger Weise aufgenommene Bilder an «amorphem» Material [22] zeigen in vielen Fällen, z. B. an dünnen Germanium-Aufdampfschichten [23], dass auch hier in Wirklichkeit Mikrokrystallite mit Durchmessern von 10–15 Å vorliegen.

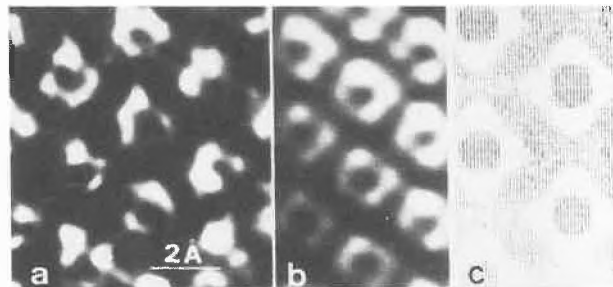


Abb. 3: Ringförmige Feinstruktur in der Abbildung von Goldatomen.

a) elektronenmikroskopisches Bild,
b) optisch gefiltertes Bild,
c) computer-berechnetes Bild.

Aufnahmen und Bildsimulation *H. Hashimoto* et al. [24].

Schliesslich ist in diesem Abschnitt unbedingt auf die von *Hashimoto* veröffentlichten Bilder hinzuweisen, welche sozusagen sub-atomare Details wiedergeben [24]. Die Aufnahmen, auf denen Goldatome nicht als Punkte, sondern ringförmig erscheinen (Abb. 3), fanden seinerzeit sogar Eingang in die Tagespresse. Sie stehen zwar in Übereinstimmung mit computersimulierten Rechenresultaten, aber der Autor betont selber, dass es sich dabei nicht um eine direkt interpretierbare Projektion der Atome bzw. deren Elektronenhülle handelt, sondern vielmehr um einen Beweis dafür, dass das heutige Transmissions-Elektronenmikroskop im Prinzip ein Auflösungsvermögen besitzt, welches unter den interatomaren Abständen in Goldkristallen liegt. Neueste Resultate von *Hashimoto* zeigen sogar, dass die Feinstruktur der Bilder von der Art, bzw. der Ordnungszahl der abgebildeten Atome abhängig ist und damit eine Identifizierung gestattet [25]. Damit wäre eine direkte Brücke von der Morphologie zur Analytik geschlagen, wenn auch derartige Arbeiten bis jetzt auf einfache Metallgitter beschränkt sind.

Wenn in diesem Abschnitt wiederholt von atomarer Auflösung die Rede war, ist, um Missverständnissen vorzubeugen, darauf hinzuweisen, dass zwar zwischenatomare Abstände in den Bildern aufgelöst wurden, dass es sich aber dennoch nicht um die Sichtbarmachung von einzelnen Atomen handelt. Bei den untersuchten Präparaten handelt es sich nämlich immer um sehr dünne (vorzugsweise weniger als 100 Å dicke) Kristallite, und damit stellen die Bilder zweidimensionale Projektionen einer dreidimensionalen, wenn auch sehr dünnen Probe dar. Der einzelne Bildpunkt entspricht damit nicht einem

Einzelatom, sondern einer Kolonne exakt übereinander und parallel zum einfallenden Elektronenstrahl angeordneter Atome.

5. Abbildung von isolierten Einzelatomen

Auch dieses extreme Ziel, die Abbildung wirklich isolierter Einzelatome, ist für den Fall eines schweren Elements auf einer sehr dünnen Trägerfolie aus leichtem Material bereits vor einigen Jahren realisiert worden [26]. Etwa gleichzeitig gelang ein ähnliches Resultat der Arbeitsgruppe von *Crewe* [27] mit Hilfe des Raster-Durchstrahlungs-Elektronenmikroskops, einer auf der Idee von *v. Ardenne* [2] aufbauenden Weiterentwicklung (zu deren Funktionsweise vgl. auch [5]).

Heute kann die Markierung von Molekülen mit schweren Elementen wie Iod oder Quecksilber und die Abbildung dieser Markierungsatome sogar bereits als Hilfsmittel zur Strukturaufklärung von Makromolekülen herangezogen werden [28]. Immerhin ist zu beachten, dass für solche Anwendungen nicht nur die Mikroskopie an sich, sondern vor allem auch die Probenvorbereitung sehr hohe experimentelle Anforderungen stellt.

6. Untersuchung von elektronenstrahlempfindlichen Proben

Es ist kein Zufall, dass die oben beschriebenen Resultate höchster Auflösung an Oxiden, Elementen oder besonders stabilen organischen Molekülen erzielt wurden. Es sind dies nämlich diejenigen Stoffe, welche besonders beständig sind gegenüber dem Einfluss hochenergetischer Elektronen im Vakuum. Der Chemiker hat selbstverständlich oft Probleme, bei denen auch detaillierte strukturell-morphologische Untersuchungen an nicht sehr stabilen Substanzen wünschenswert erscheinen. Der einzige Weg, diese Stoffe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie zugänglich zu machen, liegt in einer Reduzierung der für die Herstellung eines Bildes benötigten Dosis von Elektronen auf einer bestimmten Probenstelle. Dazu gibt es grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten:

nur punktwises Abtasten der Probe mit dem Elektronenstrahl; Reduktion der Bestrahlungsdauer durch Fokussierung an einer anderen, benachbarten Objektstelle; Reduktion der Belichtungszeit; nachträgliche Verarbeitung der Information aus verrauschten Bildern. Alle vier Wege wurden in den letzten Jahren beschrritten und haben zumindest zu Teilerfolgen geführt.

Die punktwise Objektastastung ist im bereits erwähnten Raster-Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) realisiert [27]. In diesem Gerät wird durch das Abrastern der Probe mit dem Elektronenstrahl die zur Erzeugung der Bildinformation von jeder Probenstelle benötigte Anzahl Elektronen pro Flächeneinheit sozusagen portionenweise, in zeitlichen Abständen, zugeführt. Die Objektstellen können sich in der Zwischenzeit «erholen», d. h. lokale Erhitzungen können wieder abgebaut und even-

tuell sogar gebrochene Bindungen wieder neu geknüpft werden. Ein derartiges STEM wurde in den letzten Jahren am Biozentrum der Universität Basel aufgebaut und steht grundsätzlich auch einem weiteren Benutzerkreis offen [29].

STEM-Zusatzgeräte werden heute zudem zu den meisten kommerziellen Transmissions-Elektronenmikroskopen angeboten, erbringen aber, da es sich nicht um Ultra-hochvakuum-Geräte handelt, nicht ganz die gleichen Ergebnisse wie ausschliesslich für den STEM-Betrieb konzipierte Geräte.

Im konventionellen Elektronenmikroskop wird normalerweise eine Probenstelle nicht nur während der photographischen Aufnahme bestrahlt, sondern eine oft erheblich längere Zeit während der Suche eines passenden Bildausschnittes und vor allem während der Astigmatismus-Korrektur und der Fokussierung. In Japan wurde vor kurzem ein Zusatzgerät entwickelt, welches es gestattet, unmittelbar neben der interessierenden Stelle die vorbereitenden Schritte durchzuführen und erst für die eigentliche Aufnahme auf die wichtige Probenstelle überzugehen. Dies erfolgt durch elektromagnetische Strahlableitung [30]. Mit dieser Methode gelang es erstmals, auch Bilder mit molekularer Auflösung an nicht mit Chlor substituiertem Phthalocyanin zu registrieren [31]. Eine weitere Reduktion der für die Bilderzeugung benötigten Strahlendosis wird möglich, wenn die Information nicht auf photographischem Film, sondern über einen Bildwandler und eine Fernsehkette auf Magnetband gespeichert wird. Diese Möglichkeit, welche zudem die Verfolgung dynamischer Vorgänge erlaubt (s. unten), wurde ebenfalls in den letzten Jahren zur vollständigen Praxisreife entwickelt [32].

Über die Möglichkeiten zur nachträglichen Bildverarbeitung durch optisches Filtern wurde bereits in [5] berichtet, und auch die Arbeit von *Murata* [31] geht näher darauf ein. Abb. 3 b zeigt ein Anwendungsbeispiel. Ausführlich besprochen werden Bildverarbeitungstechniken in einem Buch von *Misell* [33].

7. Elementspezifische Analytik im Elektronenmikroskop

Mit Ausnahme der einen Arbeit von *Hashimoto* et al. [25] liefern alle bisher besprochenen Abbildungsarten ausschliesslich strukturspezifische Informationen, geben aber keine Hinweise auf die chemische Zusammensetzung der Proben. Die Unterscheidung von Elementen auf Grund der Feinstruktur des Bildes erfordert extrem hohes Auflösungsvermögen und grossen Rechenaufwand, so dass sie zur Zeit sicher nicht als allgemein zugängliche Routinemethode bezeichnet werden kann.

Anders verhält es sich mit der energiedispersiven Spektroskopie der unter dem Einfluss des Elektronenstrahls im Präparat entstehenden Röntgenstrahlung (EDS). Zusätze zu Elektronenmikroskopen, welche diese elementspezifische Analysenmethode ermöglichen, wurden zwar schon in den sechziger Jahren angeboten, doch erst durch die Verfügbarkeit der STEM-Einrichtungen zu

Transmissions-Mikroskopen konnte ein genügend gebündelter und intensiver Elektronenstrahl auf eine kleine Probenstelle fokussiert und damit quantitative Analysen durchgeführt werden.

Eine ideale Ergänzung, besonders für die Analyse leichter Elemente, welche mit EDS nicht erfasst werden können, verspricht die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie zu werden (EELS). Da diesen analytischen Techniken am letzten europäischen Elektronenmikroskopie-Kongress 1980 in Den Haag ein ganzer Band der Proceedings gewidmet wurde [34], sei hier auf die Aufführung einzelner Arbeiten verzichtet.

8. Direkte Beobachtung dynamischer Vorgänge

Ein Wunschziel des chemisch interessierten Elektronenmikroskopikers ist sicher seit langem die direkte Beobachtung chemischer Reaktionen im Präparat, wenn möglich mit atomarer Auflösung. Im Grenzfall würde dies einen direkten Zugang zu Reaktionsmechanismen erschliessen. Obschon dieses Ziel heute noch nicht erreichbar ist, ist seine Realisierung in den letzten Jahren doch in den Bereich des Möglichen gerückt.

Der erste Bericht über die in-situ Beobachtung einer Reaktion zwischen einem festen Stoff und einem Gas stammt bereits aus dem Jahre 1958 von Hashimoto [35]. Naturgemäss erfolgte sie jedoch noch im konventionellen Auflösungsbereich. In den folgenden Jahren wurden wohl zahlreiche Probenhalter beschrieben, welche die Verfolgung dynamischer Vorgänge beim Aufheizen oder Abkühlen des Präparats, bei seiner Reaktion mit Gasen oder bei mechanischer Beanspruchung erlaubten, doch gestatteten die Bildaufzeichnungs-Möglichkeiten lange Zeit nicht, diese Techniken mit Hochauflösung zu kombinieren. Erst die Entwicklung von Vakuumfilmkameras mit hochempfindlichen Filmen und vor allem von Bildwandler/Bildverstärker-Fernsehkettens [32] reduzierten die «Belichtungszeit» für ein Einzelbild soweit, dass diese Kombination realisierbar wurde. Erste Berichte über die Registrierung von Objektveränderungen auf kontinuierliche Art und Weise mit einer Auflösung im Gitterebenenbereich erfolgten Mitte der siebziger Jahre. So berichteten *Dexpert et al.* [36] über eine durch den Elektronenbeschuss induzierte Zersetzungsreaktion von Hydroxidsalzen, die durch Gitterebenenabbildung kontinuierlich verfolgt werden konnte, und *Maas* [37] beobachtete direkt das Wachstum von Whiskers und anderen Kristallen unter Kombination von kontinuierlichen Aufnahmen und statischen Höchstauflösungsbildern.

Das eigentliche Ziel, die direkte Registrierung eines dynamischen Prozesses mit atomarer Auflösung, wurde zwar noch nicht für den Fall einer chemischen Reaktion realisiert, jedoch für das Wandern von Stapelfehlern und Zwillingsgrenzen in dünnen Goldschichten. Der dies aufzeichnende Film von Hashimoto, aus dem Abb. 4 eine Momentaufnahme wiedergibt, stellte in der Tat den Höhepunkt des letzten europäischen Elektronenmikroskopie-Kongresses dar [38].

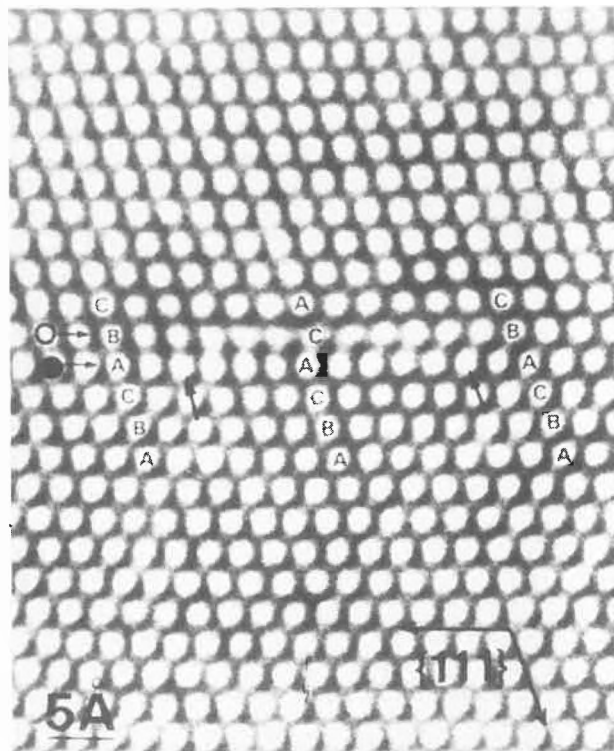


Abb. 4: Stapelfehler in einem Goldkristall. Aufnahme H. Hashimoto et al. [38].

9. Schlussbemerkungen

Die Auswahl der in diesem Übersichtsartikel als Beispiele zitierten Arbeiten ist naturgemäss stark persönlich gefärbt und kann keine auch nur annähernde Vollständigkeit anstreben. Einen vertiefenden Überblick über den heutigen Stand der Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie ermöglichen die in zweijährlichem Rhythmus erscheinenden Kongressbände der internationalen und europäischen Tagungen [39–42], sowie insbesondere das ausschnittsweise bereits mehrfach zitierte Nobel Symposium 47 [43]. Speziell den chemischen Anwendungen ist erstmals auch ein neueres Lehrbuch gewidmet [44]. Entwicklung und Zukunftsaussichten der Elektronenmikroskopie bilden das Thema des Jubiläumshäftes der Japanischen Elektronenmikroskopischen Gesellschaft von 1979 [45].

In Anbetracht der raschen Fortschritte auf dem Gebiet darf man bestimmt mit Spannung dem 10. Internationalen Kongress für Elektronenmikroskopie in Hamburg entgegensehen, der 1982, im Jahre des fünfzigsten Jahrestags der Erfindung des Elektronenmikroskops, stattfindet.

Den Herren Hashimoto, Izui und Uyeda sei herzlich für die Bewilligung zur Wiedergabe der Figuren gedankt.

Das Literaturverzeichnis finden Sie auf der folgenden Seite.

Literatur

- 1 C. J. Burton: *Analyt. Chem.* 21 (1949) 36.
- 2 M. v. Ardenne: *Z. f. Physik* 109 (1938) 553.
- 3 P. Goodman (editor): *Fifty Years of Electron Diffraction*, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1981.
- 4 J. M. Cowley: *Crystal Structure Determination by Electron Diffraction*, Pergamon Press Ltd., London, 1968.
- 5 R. Giovanoli: *Chimia* 28 (1974) 132.
- 6 J. R. Günter: *Neue Zürcher Zeitung*, Nr. 290, Beilage «Forschung und Technik», 13. Dezember 1978.
- 7 J. W. Menter: *Proc. Roy. Soc. A* 236 (1956) 119.
- 8 J. W. Menter: 4. Intern. Kongr. f. Elektronenmikr., Verhandlg. Bd. I, Springer Verlag, Berlin, 1960, p. 320.
- 9 P. B. Hirsch, A. Howie und M. J. Whelan: 4. Intern. Kongr. f. Elektronenmikr., Verhandlg. Bd. I, Springer Verlag, Berlin, 1960, p. 527.
- 10 Proc. Symp. on Weak-Beam Microscopy, *J. of Microsc.* 98/2 (1973).
- 11 A. D. Wadsley: *Helv. Chim. Acta*, Fasc. Extraord. A. Werner, (1967) 207.
- 12 J. G. Allpress: *J. Solid State Chem.* 1 (1969) 66.
- 13 J. G. Allpress und J. V. Sanders: *J. Appl. Crystallogr.* 6 (1973) 165.
- 14 S. Iijima, S. Kimura und M. Goto: *Acta Crystallogr. A* 29 (1973) 632.
- 15 S. Horiuchi, in: [43], p. 75.
- 16 E. J. Kirkland, B. M. Siegel, N. Uyeda und Y. Fujiyoshi: *Ultramicrosc.* 5 (1980) 479.
- 17 Y. Fujiyoshi, K. Ishizuka und N. Uyeda: *J. Electron Microsc.* 26 (1977) 47.
- 18 N. Uyeda, T. Kobayashi, E. Suito, Y. Harada und M. Watanabe: *Microscopie Electronique 1970 Grenoble*, Vol. I, Soc. Franç. Micr. Electr. Paris, 1970, p. 23; *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 5181.
- 19 H. R. Wenk (editor), *Electron Microscopy in Mineralogy*, Springer Verlag, Berlin, 1976.
- 20 K. Izui, S. Furuno und H. Otsu: *J. Electron Microsc.* 26 (1977) 129.
- 21 N. Uyeda, T. Kobayashi, K. Ishizuka und Y. Fujiyoshi: in: [43], p. 47.
- 22 V. E. Cosslett und D. J. Smith, in: [43], p. 39.
- 23 Y. Saito und M. Shiojiri: *Proc. 8th Intern. Vacuum Congress Cannes 1980*, Vol. I, Soc. Franç. du Vide, Paris, 1980.
- 24 H. Hashimoto, H. Endoh, T. Tanji, A. Ono und E. Watanabe: *J. Phys. Soc. Japan* 42 (1977) 1073.
- 25 H. Hashimoto, H. Endoh, Y. Takai, H. Tomioka und Y. Yokota, in: [43], p. 23.
- 26 H. Hashimoto, A. Kumao, K. Hino, H. Yotsumoto und A. Ono: *Jap. J. Appl. Phys.* 10 (1971) 1115.
- 27 A. V. Crewe: *Proc. 5th Intern. Congr. Electron Microsc.* Manchester 1972, The Institute of Physics, London, 1972, p. 640.
- 28 F. P. Ottensmeyer, D. P. Bazett-Jones, R. M. Henkelman, A. P. Korn und R. F. Whiting, in: [43], p. 257.
- 29 A. Engel, J. Dubochet und E. Kellenberger: *Scanning Electron Microscopy 1977*, Vol. I. IIT Research Inst. Chicago, 1977, p. 371.
- 30 Y. Fujiyoshi, T. Kobayashi, K. Ishizuka, N. Uyeda, Y. Ishida und Y. Harada: *Ultramicrosc.* 5 (1980) 459.
- 31 Y. Murata, J. R. Fryer und T. Baird: *J. of Microsc.* 108 (1976) 261.
- 32 K.-H. Herrmann, D. Krahl und H.-P. Rust: *Kristall u. Technik* 14 (1979) 1255.
- 33 D. L. Misell: *Image Analysis, Enhancement and Interpretation*, in: *Practical Methods in Electron Microsc.* Vol. 7, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1978.
- 34 [42], Vol. III.
- 35 H. Hashimoto, K. Tanaka und E. Yoda: *J. Electron Microsc.* 6 (1958) 8.
- 36 H. Dexpert, G. Schiffmaker und P. Caro: *J. Solid State Chem.* 15 (1975) 301.
- 37 A. Maas, in: [39], p. 524.
- 38 H. Hashimoto, T. Yokota, Y. Takai, M. Tomita, T. Kori, M. Fujino und H. Endoh, in: [42], Vol. I, p. 118.
- 39 *Electron Microscopy 1974*, 8th Intern. Congr. Electron Microsc. Canberra, Vols. I & II, The Australian Academy of Science, Canberra, 1974.
- 40 *Electron Microscopy 1976*, 6th Europ. Congr. Electron Microsc. Jerusalem, Vols. I & II, TAL Intern. Publ. Comp., Israel, 1976.
- 41 *Electron Microscopy 1978*, 9th Intern. Congr. Electron Microsc. Toronto, Vols. I, II & III, Microsc. Soc. Canada, Toronto, 1978.
- 42 *Electron Microscopy 1980*, 7th Europ. Congr. Electron Microsc. The Hague, Vols. I, II, III & IV, 7 Eur. Congr. E. M. Foundation, Leiden, 1980.
- 43 *Nobel Symposium 47: Direct Imaging of Atoms in Crystals and Molecules*, (editor: E. Kihlborg), *Chemica Scripta* 14 (1978/79).
- 44 J. R. Fryer: *The Chemical Applications of Transmission Electron Microscopy*, Academic Press, London, 1979.
- 45 *Development of Electron Microscopy and its Future*, *J. Electron Microsc.* 28, Supplement (1979).