

各種信号処理・統計的手法の電子顕微鏡データへの応用

Application of Signal Processing and Statistical Processing to

Electron Microscopic Datasets

武 藤 俊 介

Shunsuke Muto

名古屋大学大学院・工学研究科

要 旨 電子顕微鏡関連装置も近年デジタル化・自動化が進みつつある。このような状況下で電子顕微鏡像及び関連分光データに内在する情報を最大限利用（特にノイズ除去，分解能向上，統計的情報抽出）するためには，データの特性に即した数学的な処理を通して情報抽出することが極めて有効である。本稿では筆者がこれまで行ってきた各種の信号・画像処理法について，その特徴と応用例を紹介する。

キーワード：ウェーブレット，PIXON 法，多変量解析，電子エネルギー損失分光，スペクトラムイメージ

1. はじめに

電子顕微鏡とは電子を用いて物質を「見る」道具である。見るという行為は人間の視覚を通して直接的に脳に訴えるが故に，情報伝達手段として強力なものであるが，一方この行為は絵として情報が視覚に到達するまでに様々な物理プロセスを経る「測定」結果に他ならない。ここに介在する物理プロセスは，測定装置を通して多かれ少なかれ自然の真の姿を歪ませたりぼやけさせたりする。そこで通常測定装置は，物理的素性のよくわかったものを測定し，測定データが既知の情報を正しく再現するようにデータ較正（Calibration）される。本稿で取り扱う数値処理はこの延長上にあり，測定データに内在する真の情報を「できるだけ正しく」抽出することを目的としている。ここで「できるだけ正しく」とは，データ自体に含まれている情報以上の意味を結果に付け加えない（恣意的な拡大解釈をしない）ことを意味している。これらは一般に信号処理，画像処理などと呼ばれる分野であり，情報理論及び統計学に根ざしている。恐らく学会会員諸氏においても普段使用されている解析ソフトウェアにおいてこれらの諸原理に意識的／無意識的に触れておられると思われる。

さて限られた紙数で我々が行ってきた各種データ処理について一々詳細を述べることは到底できないので，個々の話題について興味のある読者は適宜参考文献¹⁾をご参照頂きたい。その代わりに本稿では各手法の持つ特徴，留意点，今後の見通しに主眼を置いた。各手法における共通のキーワードは「多変量空間」及び「局所処理」である。

2. ウェーブレット解析

信号処理及び画像処理分野において基本的な，かつ最も頻繁に用いられるフィルターはフーリエ変換を用いる手法であろう。数学的には，フーリエ変換は元の信号を様々な波長を持つ正弦波に分解することに他ならない。言い換えると元の信号を正弦波という周期関数の一次結合で表すことである。現在実際の処理は殆どデジタルデータで高速フーリエ変換（FFT）が用いられる。基底関数が無限な長さ（数学的には「台」という）を持つ正弦波であるので，端点で周期的な繰り返しのないデータでは，正弦波の打ち切りが生じる（Wrap-around 効果）。これを避けるために画像の周囲をぼかしたり，大きなスーパーセルに埋め込んだりすることはよく知られている。更に，周波数空間で特定の領域を選んで（マスキング）逆変換をするのがいわゆるフィルター処理であるが，同じ理由でデータの端に人工生成物（artifact）を生じ（Oozing-out 効果），かつ周波数打ち切りに伴う強度減少は再構成されたデータ全体に拡がっている。フーリエフィルタリングは高速且つ簡便であり，明確に周期的な構造を抽出するには極めて有効な手段であるが，データ空間にわたって不均一で非周期的な情報を含むデータへの適用には細心の注意を要する。

このような場合の一つの代替策としてウェーブレット解析を提案したい²⁾。ウェーブレット解析では，無限の台を持つ正弦関数の代わりに局在化した基底関数（ウェーブレット： $\psi(x)$ ）で次式のようなフーリエ変換と類似の展開をする。

$$(W_{\psi} f)(b, a) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{|a|}} \psi^* \left(\frac{x-b}{a} \right) f(x) dx \quad (1)$$

これに対し逆変換が定義でき，

〒464-8603 名古屋市千種区不老町
TEL: 052-789-5200; FAX: 052-789-5137
2010年10月21日受付

$$f(x) = \frac{1}{C_\psi} \iint_{\mathbf{R}^2} (W_\psi f)(b, a) \frac{1}{\sqrt{|a|}} \psi\left(\frac{x-b}{a}\right) \frac{da db}{a^2} \quad (2)$$

と表すことができる。フーリエ変換と比較すると新たに a , b の二つのパラメータが付け加わり、それぞれスケーリング及びトランスレーションと呼ばれる。図1にフーリエ変換とウェーブレット変換による信号分解の相互関係を示す。フーリエ分解に比べ、ウェーブレットは局所処理を行うので、もとの信号空間において各成分の干渉が少なく、フィルター処理によってある成分を除去したときに他の成分での強度ロスが少ないことがわかる。

ウェーブレット分解を使ってフィルターする場合、基底関数であるマザーウェーブレットは、逆変換が数学的に厳密に定義できる直交完全であることが望ましい。しかし厳密な意味で唯一の離散直交ウェーブレットである Daubechies (「ドベシー」と読む) ウェーブレットは形が非対称で、それ自体に物理的な意味を持たせづらく、デジタルフィルターに用いたときに位相特性が線形でないなどの欠点がある。そこで半直交基底やアナライジングウェーブレットと呼ばれる各種の関数が考案されている²⁾。特に信号の形状に応じて比較的自由に形を選ぶことのできるアナライジング(連続)ウェーブレットを使用するとデータに内在する定性的な特徴の把握に

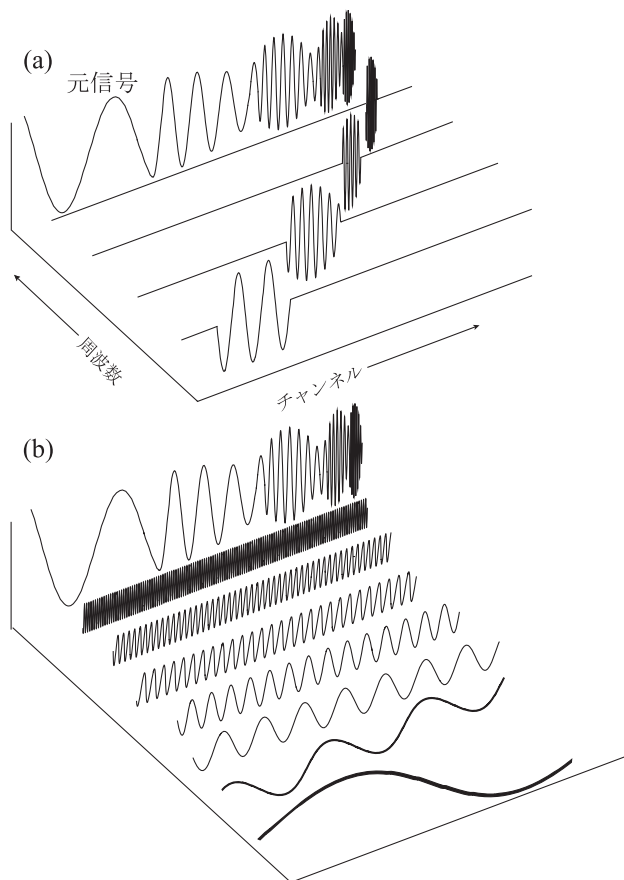


図1 一次元信号データに対するウェーブレット分解 (a) とフーリエ分解 (b) との比較。

は便利である一方、市販のソフトウェアを利用した単なる定性的議論に留まり、ウェーブレット分解結果の物理的な意味解釈にまで踏み込んだ例が未だ少ないのが実情である。

我々は形状が正弦波に近く、且つ半直交であるスプラインウェーブレットを採用し²⁾、EELS 内殻励起吸収端における広域微細構造 (EXELFS) の解析に応用した³⁾。このウェーブレットは基底として FFT と同様に離散かつ完全なので、デジタル処理に適している。EXELFS (EXAFS) 解析では、まず内殻励起吸収端スペクトルにおける振動成分 (干渉関数という) を取り出すために通常スプライン関数を使ってスペクトルの高エネルギー側における小数の標本点を選んでスムーズな曲線をつなぐ^{4,5)}。このスプライン関数は干渉関数の規格化にも用いられるため、これが低周波ノイズとして動径分布関数 (RDF) の短距離側に大きなピークを生じる。通常はカットオフ半径を設定してそれ以下の低周波成分をフーリエフィルタで取り除くが、前段で述べたようにデータ全体から短波長の正弦波を除くことで、スペクトル強度を変化 (パワーロス) させてしまう (図1参照)。図2に 6H-SiC 結晶の Si K 殻吸収端から取り出した EXELFS 干渉関数から求めた RDF を示す³⁾。ウェーブレット変換で低周波成分と高周波ノイズを取り除いた RDF とフーリエフィルタによる RDF を比較すると、短距離側のゴーストピークだけでなく、ピーク強度・半値幅および高次配位殻のピーク群位置にも違いが見られる。これらはフーリエ変換に伴う数値処理に起因する artifact と生のスペクトルに含まれる高周波統計ノイズによるものであり、ウェーブレット変換の有用性を示している。我々は更に進んで EXELFS 干渉関数に含まれる三体分布関数の抽出も試みている^{6~8)}。

3. PIXON 法によるノイズ除去と分解能向上

実験データに内在する真の情報を予断なくできるだけ詳細に再現したいというのが実験家に共通する願いである。二次元検出器を使ったとき、測定という行為は多くの場合一般に

$$D(\vec{x}) = \int_{V_y} dV_y H(\vec{x} - \vec{y}) I(\vec{y}) + N(\vec{x}) \quad (3)$$

という形で記述される。ここで D , I , H , N はそれぞれ測定データ、(神のみが知りうる) 真のデータ、測定の点拡がり関数、ノイズまたは測定誤差を表し、すべて空間座標または検出器チャンネル座標 \vec{x} の関数である。ここで意図することはいわゆる「逆問題」と呼ばれ、測定データと既知または仮定された装置関数からノイズを推定・分離し、真のデータを推定することである。中でも最もよく知られた手法は最大エントロピー法 (MEM) であろう⁹⁾。PIXON 法も同様の手法のファミリーとして捉えられるが、PIXON 法の特徴をよく示す例を図3に示す。MEM では実験データを拘束条件として許す限り最も一様な (エントロピー最大) 解を導くが、PIXON 法はこれを信号空間の情報量に応じてこのスムージングの程度を変えていく¹⁰⁾。したがって信号量の多い場所ではより細かく、バックグラウンドのような情報が殆ど含まれ

ていない場所ではよりスムーズな解を選択する。図3に示すような周期性のない鋭いピークと情報の無いバックグラウンド領域が混在するデータに対して特にPIXON法は有効である。

ノイズ除去と分解能向上という点でPIXON法のTEM関連データへの適用範囲は広く、特にEELS及びSTEMデータは式(3)で表すことができる典型例であろう。データに含まれるノイズが真に統計的(ガウシアンノイズまたはポアソンノイズ)であるとき、標本点が十分に細かければ分解能を

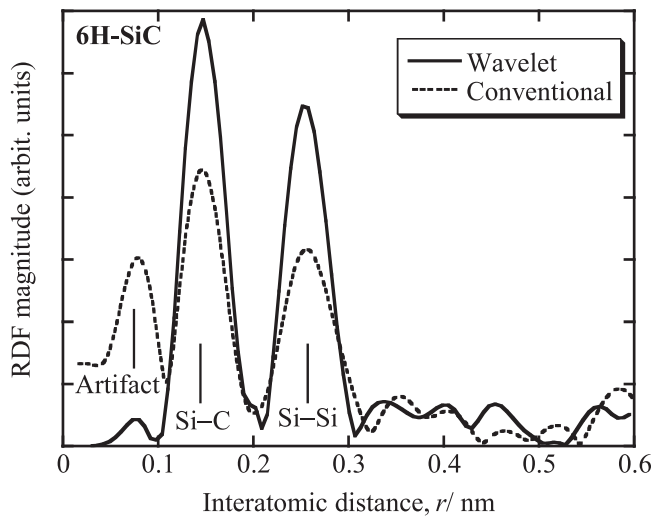


図2 α-SiC結晶のSi K殻吸収端より抽出した動径分布関数。通常のフーリエ解析に比べ、ウェーブレット分解を使ったフィルタリングによって低周波ノイズが取り除かれ、強度ロスも少ないのがわかる。

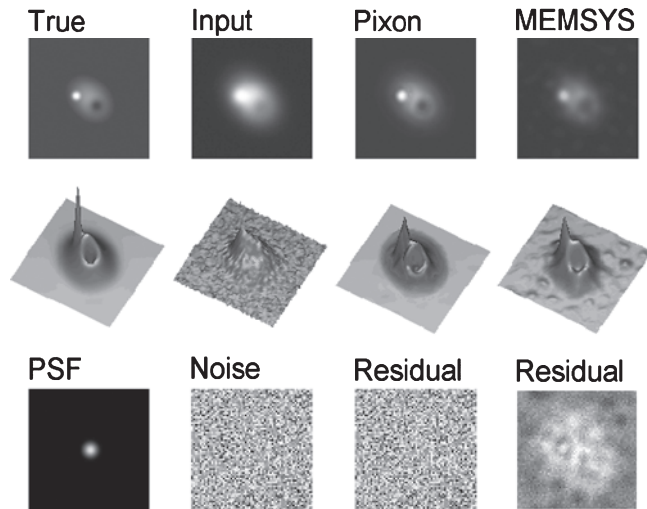


図3 PIXON法による二次元画像回復デモ及び最大エントロピー法(MEMSYS)による処理結果との比較(文献10)より許諾を得て転載)。モデル信号(True)に点拡がり関数(PSF)を装置関数として畳み込み、ランダムノイズ(Noise)を加えたものを入力(Input)信号とする。これをPIXON法と最大エントロピー法の一つであるMEMSYSの二つの方法で信号回復させたものとその残差(Residual)分布を右二つの列に示す。二行目の画像はそれぞれ直上の二次元濃淡図の鳥瞰図である。

四分の一程度にまで向上させることすら可能である¹⁰⁾。

最近のEELS分光器は磁気プリズムとして機能するものが殆どであり、図4に示すようにx方向へのエネルギー分散をCCDなどの二次元検出器で強度を計測し、これを分散方向に垂直なy方向へ投影・平均した一次元スペクトルを表示している。そこで我々は2Dスペクトル画像を次式のように分散垂直方向へのデータ相関を100%として取り扱い、ノイズ除去及びdeconvolutionによる分解能向上を試みた¹¹⁾。

$$D(x, y) = \int d\xi H(x - \xi, y) I(\xi) + N(x, y) \quad (4)$$

一例としてリチウムイオン二次電池正極活物質に約1.3at%添加されたMg(LiNi_{0.75}Co_{0.15}Al_{0.05}Mg_{0.05})のK殻吸収端スペクトルの処理を行った¹²⁾。詳細は省くが、図5に示すように通常ELNESでは化学状態分析の難しい濃度の元素において、同じ試料から取得したXANESスペクトル(公称分解能0.2 eV)とほぼ同等の微細構造を得ることができている。現在(4)式で表現できるデータとしてHAADF-STEM像への応用によるノイズ除去及び分解能向上に着手している。

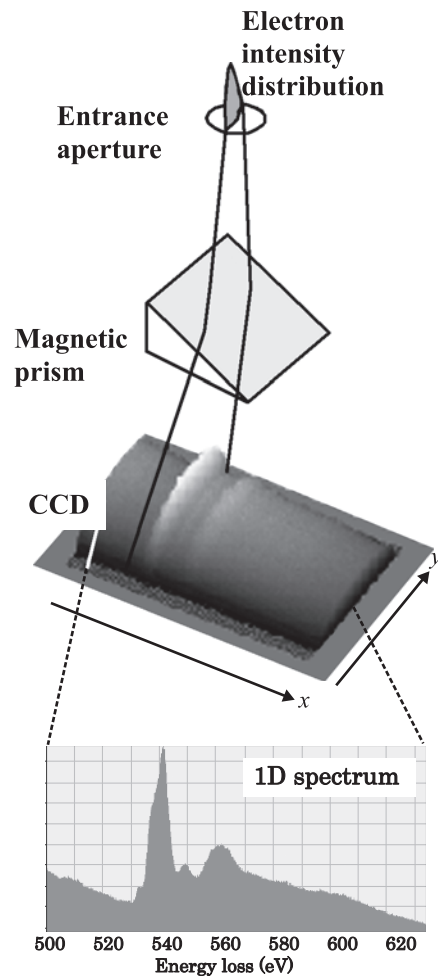


図4 磁気プリズムによるEELS分光・二次元検出の模式図。

4. MCR 法による混合スペクトルの分解及び各成分の空間分布可視化

電子顕微鏡の分野にも IT 化の波が押し寄せ、調整・測定・解析も装置のデジタル制御を通じて自動化されつつある。特に試料の任意の場所を電子ビームで走査し、各点における分光データを自動収集するスペクトラムイメージ (SI) 法によって、元素や化学状態の空間分布情報を表示することが可能になった。このようにして得られたデータセットは図 6 に示すようなデータキューブという構造を持つ。また従来の手動

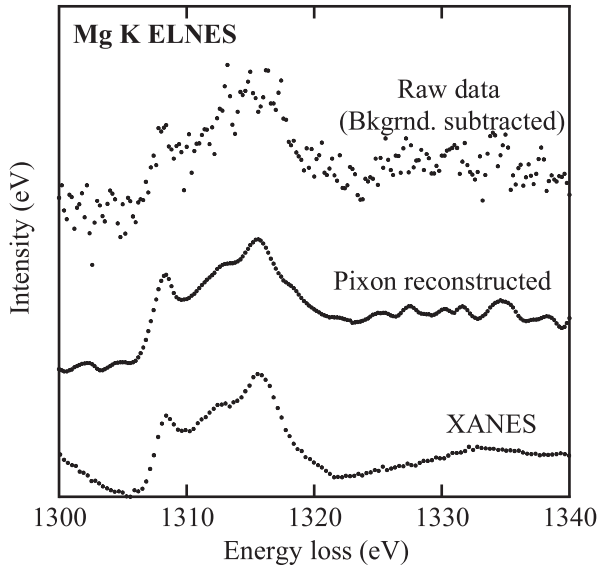


図 5 (上から) $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ から取得した Mg K ELNES (30 秒露光)、その PIXON 処理によるデータ回復・ノイズ除去結果、及び同じ試料で測定した XANES スペクトル。

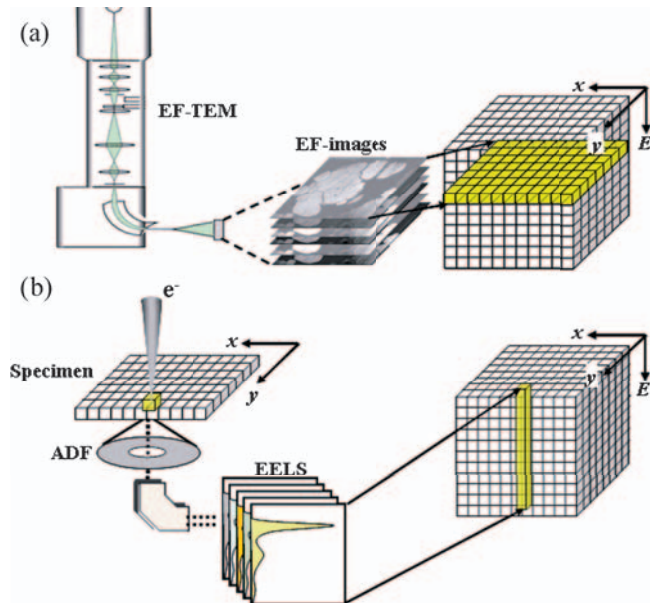


図 6 S/TEM-EELS によるデータキューブの構造と取得のための二つの方法。(a) エネルギーフィルター TEM (EF-TEM) 法。(b) STEM-EELS 法。

による点分析と異なり、広い範囲を自動的に網羅したデータとなるので、データ容量は膨大となり、そこに含まれる未知情報を余すところなく抽出するような統計処理が有効であることは容易に想像できよう。

もし各点から得たスペクトル (EDX, EELS など) が異なる組成、化学状態を持つ相の混合 (一次結合) スペクトルであれば、これらの測定データをそのままずらりと各行に並べた行列 \mathbf{X} は

$$\mathbf{X} = \mathbf{CS}^T \quad (5)$$

と表すことができる。行列 \mathbf{S} 及び \mathbf{C} はそれぞれデータに含まれる成分スペクトルと各成分の各測定点における相対濃度 (一次結合係数) を表し、標本点数を N 、検出器チャンネル数を M 、成分数を K とするとそれぞれ $M \times K$ 行列、 $N \times K$ 行列である。また上付き T は転置行列を表す。適当な拘束条件の下、上式を最小二乗フィットで行列 \mathbf{S} 、 \mathbf{C} を求める一連の手順は、ALS (alternating least-square) — MCR (multivariate curve resolution) または SMCR (self-modeling curve resolution) と呼ばれる¹³⁾。一般にデータ点数は数百から数万点あり、一スペクトル当たりのチャンネル数は 1000–2000 なので、行列 \mathbf{X} 、 \mathbf{S} 、 \mathbf{C} は正方行列ではなく、例えばまず (5) 式から \mathbf{C} を解きたくてもそのままでは逆行列 $(\mathbf{S}^T)^{-1}$ は計算できない。そこで (5) 式の右から行列 \mathbf{S} を掛けて

$$\mathbf{XS} = \mathbf{CS}^T\mathbf{S} \quad (6)$$

とすると $\mathbf{S}^T\mathbf{S}$ は正方行列となって逆行列が計算できるようになる。従って

$$\mathbf{C} = (\mathbf{XS})(\mathbf{S}^T\mathbf{S})^{-1} \quad (7)$$

のように \mathbf{C} 行列について解くことができる。同様に \mathbf{C} 行列から \mathbf{S} 行列が計算でき、

$$\mathbf{S}^T = (\mathbf{C}^T\mathbf{C})^{-1}(\mathbf{C}^T\mathbf{X}) \quad (8)$$

のようになる。(7)、(8) 式を妥協解といい、厳密解を持たない連立方程式の一般解法である¹⁴⁾。実際の測定スペクトルは測定誤差やノイズを含むため、一般的には (5) 式ではなく

$$\mathbf{X} = \mathbf{CS}^T + \mathbf{E} \quad (9)$$

の形で書かれる。 \mathbf{E} が誤差やノイズを表す行列で、このとき適当な \mathbf{C} 行列をまず仮定して (7)、(8) 式を繰り返し適用することによって実験データ \mathbf{X} に最もよくフィットする行列 \mathbf{S} 、 \mathbf{C} を求める手順は最小二乗フィッティングと等価である。詳細なアルゴリズムについては参考文献¹⁵⁾ を参照いただくこととして、ここでは最近同様の手法として注目されている主成分解析 (PCA) を基礎とした多変量スペクトル解析 (MSA)¹⁶⁾ との違いを簡単に述べておきたい¹⁴⁾。

PCA ではまずデータ行列 \mathbf{X} を特異値分解する：

$$\mathbf{X} = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda}^{1/2}\mathbf{V}^T = \mathbf{R}\mathbf{V}^T \quad (10)$$

行列 $\Lambda^{1/2}$ は \mathbf{X} の固有値の平方根 (特異値行列と呼ばれる), \mathbf{U} , \mathbf{V} は規格化された固有ベクトルである. また $\mathbf{R} (= \mathbf{U}\Lambda^{1/2})$ はしばしばスコア (scores) 行列, \mathbf{V} はローディング (loadings) と呼ばれる. ここで特異値の大きい順番に上から K 個の成分を残し, (10) 式を再構成すると次式のような (5) 式と同じ形の行列方程式になり

$$\hat{\mathbf{X}} = \hat{\mathbf{U}}\hat{\Lambda}^{1/2}\hat{\mathbf{V}}^T = \hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{V}}^T \quad (11)$$

\mathbf{R} と \mathbf{C} , \mathbf{V} と \mathbf{S} がそれぞれ K 行 K 列の正則正方行列 \mathbf{T} によって次の関係で対応づけられる:

$$\mathbf{S} = \mathbf{V}\mathbf{T}, \mathbf{C} = \mathbf{R}\mathbf{T}^{-1} \quad (12)$$

PCA では分離された各成分スペクトル (ローディング) は互いに直交 (無相関であることと等価) し, またその全データへの寄与の割合が対応する特異値 (固有値) の大きさ (スコア) として分離される. 幾何学的には, 測定データ一つ一つを M 次元空間の点と見なすとき, ローディングの成分はこの点の集まりの重心ベクトルを原点として点の集合を楕円体で近似したときの主軸ベクトルと一致する. すなわち, PCA 解は測定点の分布を特徴付ける互いに直交した M 次元空間の主軸方向 (固有ベクトル) を主軸の長さ (スコアまたは固有値の大きさ) の順に分離する. このため PCA による成分分離は数学的に明快な意味を持つが, 広義の座標変換 \mathbf{T} を施しているため, 各成分は必ずしも物理的な意味を持たない (負のスペクトル強度値も許される). 例えばそのスペクトルだけを用いて組成分析や状態解析などの「解釈」を行うことは一般にはできない.

一方 MCR では (12) 式で示唆されるとおり, その成分分解は一意的ではない. 任意の正則正方行列を導入して

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}\mathbf{S}^T = (\mathbf{C}\mathbf{T}^{-1})(\mathbf{T}\mathbf{S}^T) \quad (13)$$

という無限の解が存在する. そこでデータの物理的な要請から幾つかの拘束条件を (7), (8) 式の繰り返しの際に課すことによって, 解の範囲は非常に限られたものとなる. 通常濃度及びスペクトル強度が非負 (non-negative) であることに加え, 状況に応じて適切な拘束条件を加えることが MCR 法の成否を分ける¹⁷⁾. また MCR, PCA はいずれももとの一次結合の各成分に分解することを保証するわけではなく, 互いにより無相関な別の一次結合へ変換している可能性がある. 実際ある条件下では, MCR 解の一つが二つの成分スペクトルの差スペクトルになる場合がある¹⁸⁾. 最近になって更に成分スペクトル間関係が互いに統計的に独立 (無相関よりも強い条件になる) になるような成分へ分離する「独立成分解析 (ICA)」と呼ばれる手法¹⁹⁾ を TEM 分光データへ応用する試みも出て来た. いずれこれらを比較検討したい.

一旦正しく行列 \mathbf{S} , \mathbf{C} が求められると, 純スペクトルはそのまま通常の化学状態分析 (指紋法による同定, 理論スペクトルとの比較など) に供される. また濃度行列 \mathbf{C} は, 各測定データにおける成分スペクトルの相対割合を示すので, 例

えば SI データであれば元の空間座標に強度プロットをすると, 各スペクトル成分の空間分布マップを作製することができる. これが我々の提唱する「物性画像診断」の基本原理である¹³⁾. MCR の応用として, 既に電子チャネリング EELS によるサイト選択的電子状態測定^{20,21)}, エネルギーフィルター TEM による窒素添加チタニアにおける可視光応答活性種の空間分布マッピング²²⁾, リチウムイオン二次電池正極の劣化解析^{18,23,24)} を行って来た. 図 7 にその一例を示す. Li K 殻吸収端はおよそ 60 eV 付近と低エネルギー側に位置し, 回折コントラストの影響を強く受けるので, 結晶粒の方位によって異なるコントラストを生じている. 図 7 (e) に示すように元の活物質スペクトル (Li K, Co M_{2,3}, Ni M_{2,3} 吸収端が 60–80 eV の領域に重畳している) 以外の特徴的なスペクトル成分が分離され, 粒子表面に局在している. フッ素のエネルギーフィルター像及び様々な Li 化合物の理論スペクトル

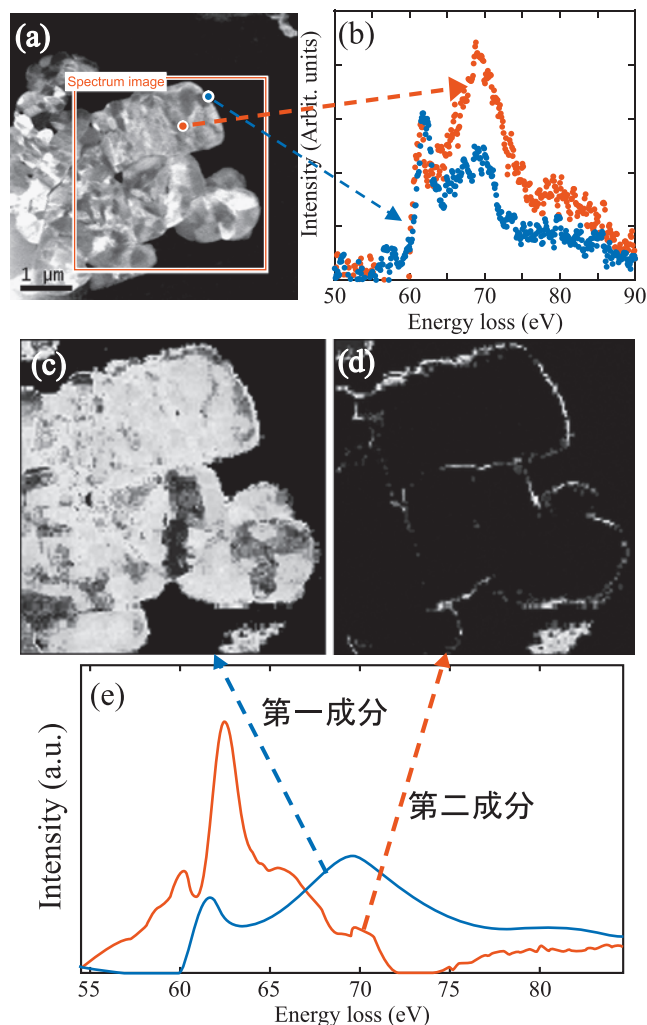


図 7 STEM-EELS データキューブに ALS-MCR 法を適用した例. (a) リチウムイオン電池 LNCA 正極の ADF-STEM 像. (b) (a) において赤丸及び青丸で示した場所の EELS スペクトル. (c) MCR によって分離された正常相 (第一成分) の空間分布の疑似カラー表示. (d) 生成物 (第二成分) の空間分布. (e) 分離成分のスペクトルプロファイル.

との比較によって、これは電解質との反応で生成された Li フッ化物層と同定されている²⁴⁾。図 7 (a), (b) を見るとわかるように、このような成分分離は従来の点分析では得られない情報である。

5. 結 び

本稿では受賞対象となった幾つかの代表的な信号処理法の特徴を概観した。これらは得られたデータに含まれている情報を何とか余すことなく抽出しようという思いから案出したものである。ここで紹介した手法はそれぞれ未だに多くの可能性を秘めており、今後各種の像や回折図形の解析へも順次拡張していく予定である。

これまで走査／透過電子顕微鏡 (S/TEM) 及びその周辺分析機器の操作は熟練を要求し、ある種の「職人芸」が良いデータを取得するためには重要であるような「伝説」を生んでいた。しかし近年のハードウェア及び装置制御ソフトウェアの進展はめざましく、煩雑な機器操作も自動化されつつある。今後は道具として成熟した測定装置によってもたらされる大量のデータからどのように有益な情報を引き出すかという視点も徐々に受け入れられていくであろう。本稿がその一助となれば幸いである。

文 献

- 1) 武藤俊介：TEM 関連スペクトロスコーピーにおける情報抽出法，金属学会セミナーテキスト「機能元素のナノ材料科学」，金属学会，12-21 (2009)
- 2) 榊原 進：数理科学セミナー ウェーブレット ビギナーズガイド，東京電機大学出版局 (1995)
- 3) Muto, S.: *J. Electron Microsc.*, **49**, 525-529 (2000)
- 4) Kobayashi, Y., Muto, S., Exher, C. and Tanabe, T.: *J. Electron Microsc.*, **48**, 525-529 (1999)
- 5) 武藤俊介：日本結晶学会誌，**471**, 61-66 (2005)
- 6) 武藤俊介，田邊哲朗：日本金属学会誌，**65**, 332-337 (2001)
- 7) 武藤俊介，田邊哲朗：表面科学，**23**, 381-388 (2002)
- 8) 武藤俊介：顕微鏡，**41**, 26-31 (2006)
- 9) Wu, N.: *The Maximum Entropy Method*, Springer, Berlin (1997)
- 10) Puetter, R.C. and Yahil, A.: in Mehninger, D.M., Plante, R.L. and Roberts, D.A. (Eds.) ASP Conf. Ser., Vol. 172, Astronomical Data Analysis Software and Systems VIII, ASP, San Francisco, 314 (1999)
- 11) Muto, S., Puetter, R.C. and Tatsumi, K.: *J. Electron Microsc.*, **55**, 215-223 (2006)
- 12) Muto, S., Tatsumi, K., Puetter, R.C., Yoshida, T., Yamamoto, Y. and Sasano, Y.: *J. Electron Microsc.*, **55**, 225-230 (2006)
- 13) Muto, S., Yoshida, T. and Tatsumi, T.: *Mater. Trans.*, **50**, 964-969 (2009)
- 14) 尾崎幸洋，宇田明史，赤井俊雄：化学者のための多変量解析—ケモメトリックス入門—，講談社サイエンティフィク (2002)
- 15) Wang, J-H., Hopke, P.K., Hancewicz, T.M. and Zhang, S.L.: *Anal. Chim. Acta*, **476**, 93-109 (2003)
- 16) 渡辺万三志：顕微鏡，**44**, 139-144 (2009)，<http://www.hremresearch.com/Eng/plugin/MSAEng.html>
- 17) Tauler, R.: *J. Chemometrics*, **15**, 627-649 (2001)
- 18) Kojima, Y., Muto, S., Tatsumi, K., Kondo, H., Horibuchi, K. and Ukyo, Y.: *J. Power Sources*, submitted (2010)
- 19) Stone, J.V.: Independent Component Analysis, A Tutorial, MIT Press, Cambridge (2004)
- 20) Tatsumi, K. and Muto, S.: *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 104213_1-14 (2009)
- 21) Tatsumi, K., Muto, S., Nishida, I. and Rusz, J.: *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 201911_1-3 (2010)
- 22) Yoshida, T., Muto, S. and Wakabayashi, J.: *Mater. Trans.*, **48**, 2580-2584 (2007)
- 23) Muto, S., Sasano, Y., Tatsumi, K., Sasaki, T., Horibuchi, K., Takeuchi, Y. and Ukyo, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A371-A377 (2009)
- 24) Muto, S., Tatsumi, K., Sasaki, T., Kondo, H., Ohsuna, T., Horibuchi, K. and Takeuchi, Y.: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13**, A115-A117 (2010)