

## 収差補正 ABF-STEM 法による Li 原子の直接観察

## Direct Observation of Lithium Atoms Using Spherical Aberration Corrected STEM

大島 義文<sup>a</sup>, 李 少淵<sup>b</sup>, 高柳 邦夫<sup>b</sup>

Yoshifumi Oshima, Soyeon Lee and Kunio Takayanagi

<sup>a</sup>大阪大学超高压電子顕微鏡センター<sup>b</sup>東京工業大学大学院理工学研究科

**要旨** リチウムイオン電池高効率化を目指した研究の一つとして、原子スケールでの正極材料・電解質界面におけるリチウムイオン伝導の解明が挙げられている。最近、球面収差補正装置を搭載した 50 pm 分解能電子顕微鏡 (R005) を用いて透過ディスク内に環状検出器を置いた手法 (環状明視野法) により正極材料の候補であるスピネル結晶構造内リチウム原子カラムの観察に成功した。本稿では、この手法により、リチウムカラム強度がカラム内の原子数に比例していること、そして、リチウムイオンが抜けることによる構造変化を観察できることを紹介する。また、環状明視野像の特徴を簡単に紹介する。

**キーワード**: リチウム, 環状明視野法, 収差補正, 定量解析

## 1. はじめに

リチウムイオン電池の高効率化を目指した研究が精力的に進められている。この電池では正極材料内のリチウムイオン拡散が基本動作になっている<sup>1,2)</sup> ため、正極材料内における充電時のリチウムイオン放出過程と放電時のリチウムイオン吸収過程のヒステリシスが寿命を下げる要因に挙げられている。そのため、正極材料の形状を工夫すること (例えば、ワイヤ形状にする<sup>3)</sup>) や適当な化合物を添加することが試みられている。このような状況において、原子スケールでリチウムイオン伝導を解明できれば、長寿命化に対するより確かな解決策を見出せると思われる。しかしながら、リチウムイオンは X 線・粒子線などによって捉えることが難しいため、原子スケールでリチウムイオン伝導を捉えられていない。現在提案されている正極材料は不均一な組成分布をもつこともあり、原子スケールでリチウムを検出する必要性はますます高まっている<sup>4,5)</sup>。

透過電子顕微鏡は、原子スケールの空間分解能を有するため有望な手法である。ただし、リチウムのような軽元素を原子レベルで観察するには、1 Å 以下の高い空間分解能が必要条件である。これまでに、LiCoO<sub>2</sub> 結晶で -3300 Å のデフォーカスから焦点が合っている状態まで 24 Å ステップで得た多数の高分解能像から構築された位相再生像は、分解能が 1 Å より高くなるため、リチウム原子を識別できたことが報告されている<sup>6)</sup>。

## 2. 収差補正 ABF-STEM 法

Haidar らが球面収差補正装置の開発に成功して以来<sup>7,8)</sup>、収差補正電子顕微鏡の開発がイギリス、アメリカ、日本などで進められ、ここ 10 年くらい空間分解能競争が繰り広げられている。国内では、非対称収差補正装置を搭載した加速電圧 300 kV の電子顕微鏡 R005 が開発され<sup>9)</sup>、ゲルマニウム (114) 観察で 47 pm 離れた 2 つの原子カラムを分離した像の撮影に成功している<sup>10)</sup>。しかし、このような高い空間分解能を実現したにもかかわらず、高角環状暗視野 (HAADF) 法では、コントラスト比が高すぎるため、重い元素カラム近くにある軽い元素カラムを識別できない<sup>11)</sup>。

Cowley らは、薄い環状検出器を透過ディスクの内側に置くことにより明視野 (BF) 像に比べ実効的に空間分解能が高い像が得られることを指摘している<sup>12)</sup>。奥西らは、環状検出器を透過ディスクの内側に置く手法、環状明視野 (ABF) 法を試み、SrTiO<sub>3</sub> 結晶のストロンチウムカラムと同時にこれまでに検出できなかった酸素カラムを観察できたことを報告している<sup>13)</sup>。現在では、収差補正顕微鏡を用いた ABF 法で、リチウムや水素原子カラムの観察が行われている<sup>14-17)</sup>。

図 1 に ABF 法における電子線、試料、検出器の関係を模式的に示す。球面収差補正装置を用いた場合、より広い角度から無収差で電子線を収束させることができるため、よりシャープな電子線プローブが得られる。基本的には、このプローブサイズが分解能を決めている。本稿では、50 pm 分解能を有する R005 を用いて ABF 法によるリチウムイオン観察を行った結果を紹介する。以下に観察条件を示す。電子線プローブの収束角は 30 mrad (半角)、加速電圧は 300 kV、プローブ電流は約 10 pA である。ABF 像は、環状検出器に

<sup>a</sup> 〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 7-1

E-mail: oshima@uhvem.osaka-u.ac.jp

2012 年 5 月 12 日受付

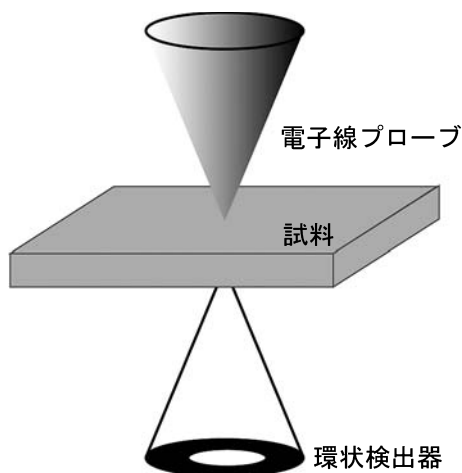


図1 環状明視野 (Annular Bright Field) 法の模式図. 細く収束した電子線を試料表面付近に照射し, 試料から散乱した電子を透過ディスプレイ内に置いた環状検出器で検出することで像を得ている.

より 20–30 mrad (半角) に散乱された電子を検出することで得, 同時に HAADF 像は, 75–200 mrad に散乱された電子を検出することで得ている. 1 ピクセル当たりの電子線プローブの滞留時間は, 38  $\mu\text{sec}$ . とした.

### 3. バナジウム酸リチウム結晶 ABF 観察

#### 3.1 リチウムカラムの観察

バナジウム酸リチウム結晶は, スピネル構造 (空間群  $F_{d-3m}$ , 格子定数 0.824 nm) である. スピネル構造は, 多数の空サイトをもっており, リチウムがその空サイトを利用して移動しやすいため正極材料の候補となっている. 観察に用いた単結晶は, あらかじめ X 線回折法により完全結晶であることを確認した<sup>18)</sup>. ABF 観察用試料は, この単結晶をエタノール溶剤中でクラッシュし, 穴の開いたカーボン膜に担持させることによって得た. 観察は, 図2 (a) に示すように  $[110]$  方位から行っている. この方位から観察した場合,  $[001]$  方位に沿って2つのリチウムカラムが2つの酸素カラム間に挟まれており, さらに, その2つの酸素カラムが2つのバナジウム  $\alpha$  カラムに挟まれている. バナジウムカラムには,  $\alpha$  カラムとその間に  $\beta$  カラムがある.  $\alpha$  カラムは,  $\beta$  カラムに対し2倍のバナジウム原子がカラム上に並んでいるため, コントラストが高い.

図2 (b) (c) は, それぞれ同じ領域から得た ABF と HAADF 像である<sup>14)</sup>. この像は, Radial filter<sup>19)</sup> と周波数フィルターによってノイズを除去した像である. 前者では, 逆格子 (フーリエ) 空間において回折スポットを除いた同心円に沿った強度分布を平均化してノイズを減らしている. 後者では,  $(80 \text{ pm})^{-1}$  から  $(67 \text{ pm})^{-1}$  まで滑らかに変化するフィルターによって高次の波数を完全にカットしている. 図2 (b) (c) にバナジウム  $\alpha$  カラムで囲まれたひし形ユニットを示す. HAADF 像ではバナジウム  $\alpha$  と  $\beta$  カラムの位置にコントラストを見ることが出来るが, 酸素カラムの位置ではわずかなコ

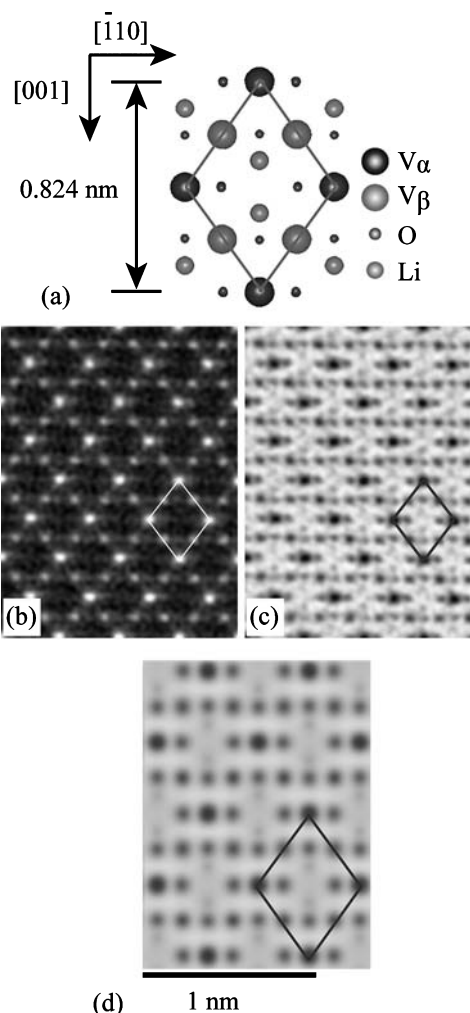


図2 (a) バナジウム酸リチウム ( $\text{LiV}_2\text{O}_4$ ) 結晶を  $\langle 110 \rangle$  方位から投影した構造モデル. リチウムカラムは, バナジウム  $\alpha$  カラムに囲まれたひし形ユニットの中央,  $[001]$  方位に沿って2つある. (b) 同じ視野から得た高角環状暗視野 (HAADF) 像. (c)  $\langle 110 \rangle$  方位から観察して得た環状明視野 (ABF) 像. (d) 実験と同じ観察条件でマルチスライス計算から得た ABF シミュレーション像.

ントラストしか見えず, リチウムカラムの位置にコントラストを見ることはできない. 一方, ABF 像では, 酸素やリチウムカラムにもコントラストを見ることが出来る. 図2 (d) に示したマルチスライスシミュレーションから得た ABF 像は, 実験像をよく説明している.

#### 3.2 原子数に比例したカラム強度

図3 は, くさび形状の観察用試料を模式的に示したものである. このような試料を用いることで, カラム内の原子数とその強度の関係がわかる. これまでに, HAADF 像のカラム強度は, カラム内の原子数にほぼ比例していることが明らかになっている<sup>20~22)</sup>. ABF 像と同時に観察した HAADF 像のカラム強度からカラム内の原子数を見積もった.

図4 は, くさび形状の試料から得た HAADF 像とそれに対応する HAADF シミュレーション像, および,  $[1-10]$  方向に沿った強度プロファイル (バナジウム  $\alpha$  カラムとその両

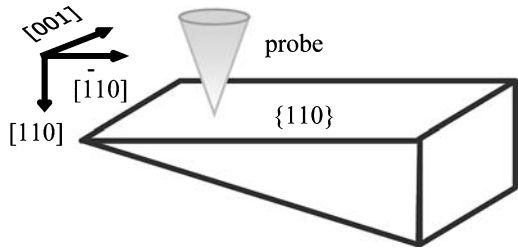


図3 バナジウム酸リチウム ( $\text{LiV}_2\text{O}_4$ ) 結晶くさび形試料の模式図。 $[\bar{1}10]$  方向に沿って一定の割合で厚くなっている。ABF 像は、この試料の端から得た。

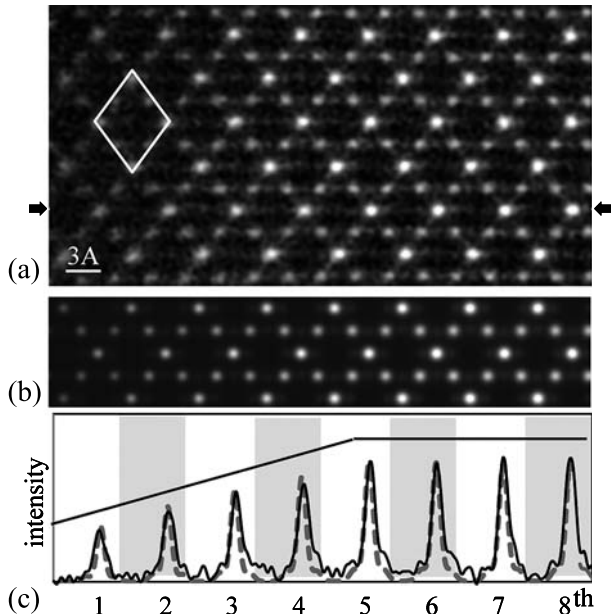


図4 (a) バナジウム酸リチウム ( $\text{LiV}_2\text{O}_4$ ) 結晶くさび形試料から得た HAADF 像とそのシミュレーション像。左側は真空である。下段は、矢印で示した直線に沿った強度プロファイルである。実線は、観察像から得たプロファイルであり、点線はシミュレーションから得たプロファイルである。左から5つ目のカラムまで、カラム強度が一定の割合で増加している。一方、5つ目より右側のカラム強度は一定である。

サイドに酸素カラムのピークを見ることができ) である。左から5番目のカラムまで強度はほぼ一定値で増加している。シミュレーション像との比較から、この試料は、 $[\bar{1}10]$  方向に沿って  $0.58 \text{ nm}$  進む毎に、厚さが  $0.58 \text{ nm}$  増加していることがわかった。また、最も薄い左先端の  $\alpha$  カラムにはバナジウム原子数が6個(厚さにして  $1.7 \text{ nm}$ ) があることがわかった<sup>23)</sup>。ただし、左から5番目以降のカラム強度はほぼ一定であるため、同じ厚さである。

図5は、図4と同じ領域から得た ABF 像とそれに対応する ABF シミュレーション像、および、 $[\bar{1}10]$  方向に沿った強度プロファイルである。HAADF 像から求めた構造モデルから得た ABF シミュレーション像は、観察した ABF 像をよく再現している。バナジウム  $\alpha$  カラムの強度プロファイルを見ると、バックグラウンドとカラム強度 (ABF 像では溝に対応する) の差 (ディップ・ハイト) は、 $[\bar{1}10]$  方向に沿

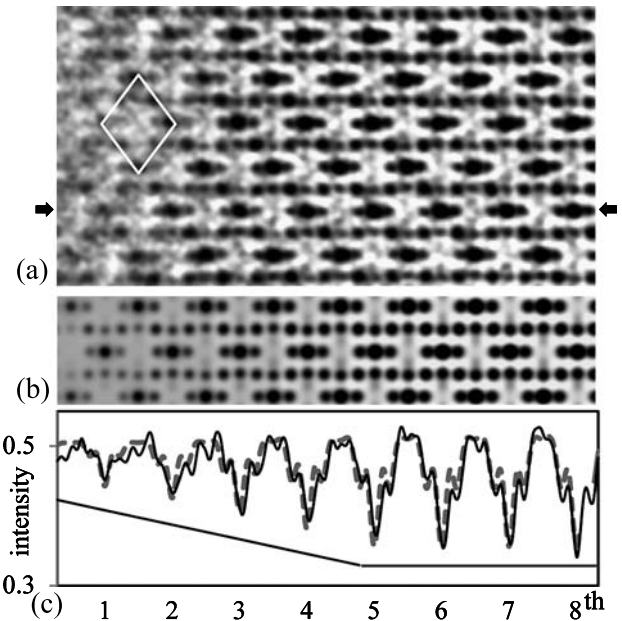


図5 (a) バナジウム酸リチウム ( $\text{LiV}_2\text{O}_4$ ) 結晶くさび形試料から得た ABF 像とそのシミュレーション像。左側は真空である。原子カラム位置の像強度は暗点となっている。下段は、矢印で示した直線にそって得た強度プロファイルである。実線は、観察像から得たプロファイルであり、点線はシミュレーションから得たプロファイルである。左から5つ目のカラムまで、カラム強度が一定の割合で減少している。一方、5つ目より右側のカラム強度は一定である。

て左から一定の値で増加しており、カラムに含まれる原子数に比例していることがわかる<sup>23)</sup>。

そこで、リチウムカラムに対して、ディップ・ハイトとカラム内原子数の関係を詳しく調べた。上述の HAADF 像定量解析から見積もった厚さより各リチウムカラム中のリチウムサイト数は、 $[\bar{1}10]$  方向に沿って最も薄い領域から 3, 4, 5, 6, 7 個と1個ずつ増加している。カラム内のリチウム占有率を100%と仮定し、ABF 像のおよそ100個のリチウムカラムについて、各リチウム原子数に対するディップ・ハイトのヒストグラムを求めた (図6)。図6の挿入図は、リチウムイオン数と平均ディップ・ハイトの関係を示す。この結果は、リチウムカラムにおいてもディップ・ハイトがリチウムイオン数に比例しており、ほぼリチウムイオン1個の違いを ABF 像のカラム強度から識別できる可能性を示している。

### 3.3 リチウム拡散による構造変化の観察

スピネル構造であるバナジウム酸リチウム結晶は、四面体サイトに配置した酸素イオンのネットワークを骨格としている。この骨格に対して、リチウムイオンが四面体中心 (8a サイト) に入ると、バナジウムイオンはリチウムイオンに隣接しない八面体中心 (16d サイト) に入る。一方、リチウムイオンに隣接した八面体中心 (16c サイト) やバナジウムイオンに隣接した四面体中心 (8b サイト) は空のサイトである。理論計算<sup>24)</sup>より、リチウムイオンが 8a サイトから抜けると、空のサイトであるべき 16c サイトにバナジウムが入ることが報告されている。図7は、バナジウム酸リチウム結晶にや

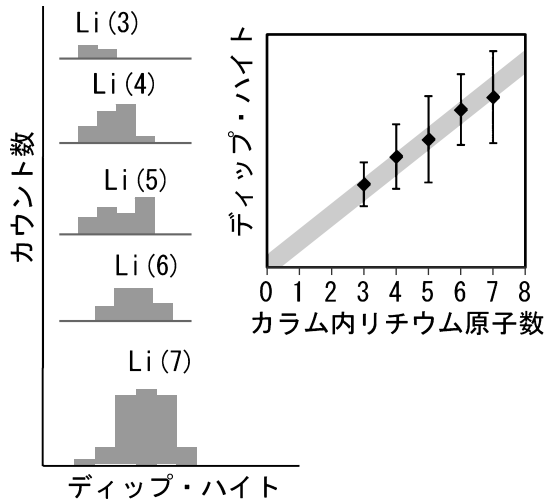


図6 リチウムカラム内の各原子数に対するディップ・ハイト（カラムとバックグラウンド強度の差）のヒストグラム。各元素のカラム内の数値は、カラム内の原子数を示す（カラム内の占有率が100%と仮定する）。挿入図は、リチウムイオン数と平均ディップ・ハイトの関係を示す。この関係は、原点を通る直線で近似できる。

や強い電子プローブを照射することによって構造変化する様子を捉えた連続ABF像である<sup>25)</sup>。図7でバナジウム $\alpha$ サイトに囲まれたひし形ユニット（白線で示す）の中央付近にある2つの弱いコントラストがリチウムカラムである。このリチウムカラム強度は、40秒くらいまではあまり変化しないが、50秒以降は急速に下がる。これに応じて、バナジウム $\alpha$ サイトの強度も下がり、最終的にはバナジウム $\beta$ サイトとほぼ同じ強度になる。さらに、ひし形ユニットの中心に新たなコントラストが現れ、その強度は90秒でバナジウム $\alpha$ や $\beta$ サイトとほぼ同程度になる。この観察結果は、16dサイトにいたリチウムイオンが電子線照射によって抜けたことに応じて、バナジウムがその隣の八面体中心（16cサイト）に入ったことを示唆する。バナジウムは16cや16dサイトのそれぞれ半分をランダムに占有しているため、欠損したNaCl構造と考えられる<sup>25)</sup>。

以上、収差補正ABF-STEM法により、リチウムカラムを直接観察できること、そして、そのカラム強度（厳密には、バックグラウンドとカラム強度の差）からカラム内のリチウムイオン数を見積もれることがわかる。また、ABF像による動的観察から、リチウムイオンの拡散による構造変化を観察できることがわかる。

#### 4. ABF像の定量解釈

原子数層という薄い試料のABF像は、オーバーフォーカスで原子カラム位置のコントラストが暗点となるが、アンダーフォーカスでは明点になる<sup>26)</sup>。つまり、ABF像は、基本的には位相コントラストである。このABF像を理解する上で、弱位相近似を仮定したCowleyの考え方がシンプルなので紹介する<sup>12)</sup>。

レンズ伝達関数  $T(u)$  を

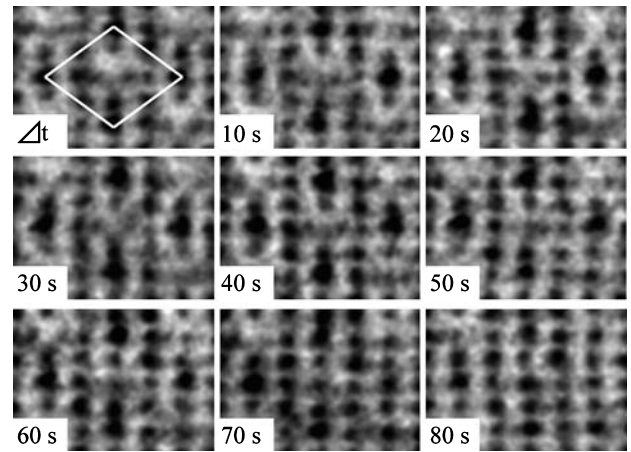


図7 電子線照射によるバナジウム酸リチウム ( $\text{LiV}_2\text{O}_4$ ) 結晶の構造変化。1フレーム10秒のレートで撮影している。プローブ電流は10 pA, 1ピクセルの滞留時間は38  $\mu$ 秒である。1ピクセルは6.0 pm  $\times$  6.0 pmの正方形である。図中、バナジウム $\alpha$ カラムに囲まれたひし形ユニットを白い線で示す。

$$T(u) = A(u) \exp[i\chi(u)]$$

とする。ここで、 $A(u)$  は絞関数、 $\chi(u)$  は収差関数である。試料面上に収束した電子線、つまり、プローブ関数  $t(x)$  は、

$$t(x) = F(T(u))$$

となる。 $F$  は、フーリエ変換である。試料面上  $X$  の位置に電子線プローブがあるとすると、試料の出射面における波動関数  $\psi(x)$  は、

$$\psi(x) = t(x - X)q(x)$$

となる。 $q(x)$  は、物体の透過関数である。検出器面上での振幅 ( $\Psi(x)$  のフーリエ変換で与えられる) は、

$$\psi(u) = Q(u) \otimes T(u) \exp[2\pi i u X]$$

となる。 $Q(u)$  は、 $q(x)$  のフーリエ変換である。したがって、プローブ位置  $X$  における強度  $I(X)$  は、

$$I(X) = \int du \cdot D(u) |Q(u) \otimes T(u) \exp[2\pi i u X]|^2$$

となる。 $D(u)$  は、検出器の関数である。

ここで、弱位相物体近似を仮定すると、 $I(X)$  は、

$$\begin{aligned} I(X) &= B.G. + 2\sigma\varphi(X) \otimes \xi_{im}(X) \\ &\quad + \int du \cdot D(u) |i\sigma\varphi(X) \otimes t(X) \exp[-2\pi i u X]|^2 \\ \xi(X) &= t(X) \int du D(u) T^*(u) \exp[-2\pi i u X] \\ &= \xi_{re}(X) + i\xi_{im}(X) \end{aligned}$$

と展開できる（式の展開については文献12）を参照のこと）。 $\xi(x)$  は、実効プローブ関数である。B.G. は、バックグラウンド、第2項はポテンシャル  $\varphi$  の1次の項である。弱位相物体近似 ( $\varphi \ll 1$ ) により、ポテンシャル  $\varphi$  の2次の項である第3

項は無視できる。以上、ABF像の強度は、実効プローブ関数の虚数項 $\xi_{\text{im}}(X)$ とポテンシャルのコンボリューションで表されていることがわかる。

実効プローブ関数の虚数項 $\xi_{\text{im}}(X)$ は、オーバーフォーカスでは原点で正の値をとるが、アンダーフォーカスでは負の値をとるように、デフォーカスに依存したコントラストの反転を示す<sup>26)</sup>。これは、TEM像において位相コントラスト伝達関数がフォーカスによって反転することに対応しており、ABF像が位相コントラストであることを示している。この $\xi_{\text{im}}(X)$ は、透過ディスク内のできるだけ外側に幅の薄い環状検出器 $D(u)$ を置くことで、回折収差から得られるプローブ関数 $t(X)$ をよりシャープな関数とさせる。つまり、この環状検出器の条件が空間分解能を向上させている。実効プローブ関数 $\xi_{\text{im}}(X)$ は、より明瞭にリチウムカラムを観察するための最適な環状検出器 $D(u)$ 条件を探索する上で重要な関数である。

ABF法の結像に関して、Findlayらは、ABF像における原子カラムコントラストがフォーカスによらず暗点であることを報告している<sup>27~29)</sup>。このことは、実験的にも示されている<sup>30)</sup>。これらは、試料が厚い場合、つまり、弱位相近似が成り立たない条件におけるABF像を議論している点で今回と異なる結果が得られたと思われる。

## 5. 結 言

収差補正電子顕微鏡を用いて環状明視野 (ABF) 法によりバナジウム酸リチウム結晶内のリチウムカラムを観察できることを示した。試料が薄い場合、リチウムカラムに対してもカラム強度とバックグラウンドの差 (ディップ・ハイト) がカラム内の原子数に比例していることを紹介した。ABF像による動的観察からリチウムイオンが抜けると同時にバナジウム原子が移動する様子、つまり、スピネル構造から欠損したNaCl構造へ変化する様子を捉えたことを紹介した。試料が薄い場合、ABF像のカラム強度は、Cowleyが主張したように、透過ディスクに置いた環状検出器によってよりシャープになった有効プローブ関数と投影ポテンシャルのコンボリューションで表されことを示した。

本研究は、谷城康真博士 (東京工業大学大学院理工学研究科)、高木英典博士、新高誠司博士 (以上、理化学研究所)、近藤行人博士、金山俊克博士、澤田英敬博士 (以上、日本電子 (株)) との共同研究によって行われました。また、本研究は、科学技術振興機構CRESTプロジェクトの助成を受けて実施されました。

## 文 献

- 1) Thackeray, M.M., de Kock, A., Rossouw, M.H., Liles, D., Bittihn, R. and Hoge, D.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 363 (1992)
- 2) Tarascon, J.M. and Armand, M.: *Nature*, **414**, 359 (2001)
- 3) Hosono, E., Kudo, T., Honma, I., Matsuda, H. and Zhou, H.: *Nano*

- Letters*, **9**, 1045 (2009)
- 4) Delmas, C., Maccario, M., Croguennec, L., Le Cras, F. and Weill, F.: *Nat. Mater.*, **7**, 665 (2008)
- 5) Nishimura, S., Kobayashi, G., Ohoyama, K., Kanno, R., Yashima, M. and Yamada, A.: *Nat. Mater.*, **7**, 707 (2008)
- 6) Shao-Horn, Y., Croguennec, L., Delmas, C., Nelson, E.C. and O'Keefe, M.A.: *Nat Mater*, **2**, 464 (2003)
- 7) Haider, M., Uhlemann, S., Schwan, E., Rose, H., Kabius, B. and Urban, K.: *Nature*, **392**, 768 (1998)
- 8) Krivanek, O.L., Dellby, N. and Lupini, A.R.: *Ultramicro.*, **78**, 1 (1999)
- 9) Sawada, H., Hosokawa, F., Kaneyama, T., Ishizawa, T., Terao, M., Kawazoe, M., Sannomiya, T., Tomita, T., Kondo, Y., Tanaka, T., Oshima, Y., Tanishiro, Y., Yamamoto, N. and Takayanagi, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L568 (2007)
- 10) Sawada, H., Tanishiro, Y., Ohashi, N., Tomita, T., Hosokawa, F., Kaneyama, T., Kondo, Y. and Takayanagi, K.: *J. Electron Microsc.*, **58**, 357 (2009)
- 11) Chung, S.-Y., Choi, S.-Y., Yamamoto, T. and Ikuhara, Y.: *Phys. Rev. Lett.*, **100**(12), 125502–125504 (2008)
- 12) Cowley, J.M.: *Ultramicro.*, **49**, 4 (1993)
- 13) Okunishi, E., Ishikawa, I., Sawada, H., Hosokawa, F., Hori, M. and Kondo, Y.: *Microsc. Microanal.*, **15**, 164 (2009)
- 14) Oshima, Y., Sawada, H., Hosokawa, F., Okunishi, E., Kaneyama, T., Kondo, Y., Niitaka, S., Takagi, H., Tanishiro, Y. and Takayanagi, K.: *J. Electron Microsc.*, **59**, 457 (2010)
- 15) Findlay, S.D., Saito, T., Shibata, N., Sato, Y., Matsuda, J., Asano, K., Akiba, E., Hirayama, T. and Ikuhara, Y.: *Appl. Phys. Express*, **3**, 116603 (2010)
- 16) Ishikawa, R., Okunishi, E., Sawada, H., Kondo, Y., Hosokawa, F. and Abe, E.: *Nat. Mater.*, **10**, 278 (2011)
- 17) Huang, R., Hitosugi, T., Findlay, S.D., Fisher, C.A.J., Ikuhara, Y.H., Moriwake, H., Oki, H. and Ikuhara, Y.: *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 051913 (2011)
- 18) Matsushita, Y., Yamaura, J. and Ueda, Y.: *Acta Cryst. E.*, **61**, 137 (2005)
- 19) Kilaas, R.: *J. Microsc.*, **190**, 45–51 (1998)
- 20) Li, Z.-Y., Young, N.P., Vece, M.D., Palomba, S., Palmer, R.E., Bleloch, A.L., Curley, B.C., Johnston, R.L., Jiang, J. and Yuan, J.: *Nature*, **451**, 46 (2008)
- 21) LeBeau, J.M., Findlay, S.D., Allen, L.J. and Stemmer, S.: *Nano Lett.*, **10**, 4405 (2010)
- 22) Kim, S., Oshima, Y., Sawada, H., Kaneyama, T., Kondo, Y., Takeguchi, M., Nakayama, Y., Tanishiro, Y. and Takayanagi, K.: *J. Electron Microsc.*, **60**, 109 (2011)
- 23) Lee, S., Oshima, Y., Sawada, H., Hosokawa, F., Okunishi, E., Kaneyama, T., Kondo, Y., Niitaka, S., Takagi, H., Tanishiro, Y. and Takayanagi, K.: *J. Appl. Phys.*, **109**, 113530 (2011)
- 24) Yamamoto, T., Chartier, A., Yasuda, K., Meis, C., Shiyama, K. and Matsumura, S.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **266**, 2676 (2008)
- 25) Lee, S., Oshima, Y., Niitaka, S., Takagi, H., Tanishiro, Y. and Takayanagi, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 020202 (2012)
- 26) Lee, S., Oshima, Y., Tanishiro, Y. and Takayanagi, K.: to be submitted
- 27) Findlay, S.D. et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **95**(19), 191913 (2009)
- 28) Findlay, S.D. et al.: *Ultramicroscopy*, **110**(7), 903–923 (2010)
- 29) Findlay, S.D. et al.: *Ultramicroscopy*, **111**(8), 1144–1154 (2011)
- 30) Okunishi, E., Sawada, H. and Kondo, Y.: *Micron*, **43**, 538 (2012)