

電子線ホログラフィーを用いたナノ・ヘテロ触媒の解析

Electron Holographic Characterization of Nano-Hetero Catalysts

市川 聡

Satoshi Ichikawa

大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター

要旨 AuをTiC上に真空プロセスで担持することによりAu/TiCナノヘテロ触媒を作製した。この界面に着目し、高分解能法および電子線ホログラフィーを用いた観察を行った。Au/TiCナノ粒子触媒における金の平均内部ポテンシャルは粒子サイズに依存して変化することがわかった。粒子サイズが3 nm以下になると平均内部ポテンシャルはサイズ減少に伴って徐々に増大する。さらに2 nm以下になると30 V以上の大きな値となる。サイズ依存性は、真空プロセスで作製したAu/TiO₂ナノ粒子触媒のものと類似していることがわかった。

キーワード：電子線ホログラフィー、平均内部ポテンシャル、金触媒、Au/TiC、高分解能法

1. はじめに

ナノスケール材料の本質は、その構造・結晶粒子サイズに依存して物性が変化することにある。その代表例が、近年エネルギー・環境問題でさらなる応用が期待される貴金属ナノ粒子触媒の一つである金触媒である。金はバルクでは化学的に最も安定な元素の一つであるが、特定の酸化物上にナノ粒子として高分散に担持すると、触媒特性を示す^{1,2)}。他の貴金属触媒と比べて、低温（室温）でも一酸化炭素（CO）の酸化反応において高活性を示す等、工業の見地からも重要なナノ機能性材料であるが、一方でその触媒特性はサイズ依存性、担体依存性を示す等の報告がなされており、基礎科学の見地からも大変興味深い^{1,2)}。析出沈殿法により金を二酸化チタン（TiO₂）粉末上に担持した触媒では、金粒子の平均サイズが10 nm以下になると触媒として機能し始める^{1,2)}。さらに金のサイズ減少とともに高活性になり、5 nm以下ではサイズ減少に伴うナノ粒子の表面積の増大では説明がつかないほど活性となる^{1,2)}。さらに平均粒径が2 nm以下になると異なる反応が進むマジックサイズ効果も報告されている^{1,2)}。また、担持する担体が変わると、触媒特性も変化する^{1,2)}。これらの現象より、触媒反応が単に金ナノ粒子の表面で進んでいるのではなく、微粒子の稜や酸化物担体との界面近傍で特異な電子状態が形成されることが要因の一つとして推測されているが³⁾、その具体的なメカニズムは解明されていない。

金ナノ粒子の触媒特性に影響を及ぼすと推測されている特異な電子状態は、ナノサイズの表面効果や界面での電荷移動

などが一因と考えられる。これらは触媒特性だけでなく、ナノ粒子の平均内部ポテンシャルにも影響を及ぼすことが推測される。先述のTiO₂上に析出沈殿法で担持した金ナノ粒子の平均内部ポテンシャルを測定した結果、触媒特性のサイズ依存性と類似して平均内部ポテンシャルも変化する結果が得られた⁴⁾。また、金ナノ粒子の平均内部ポテンシャルのサイズ依存性は、担体との界面ストイキオメトリに大きく影響されることも見いだされている⁵⁾。そこで、低指数面である(111)面がチタン（Ti）面と炭素（C）面が相互に配列する極性面、また(001)面がTiとCの双方が存在する非極性面となる炭化チタン（TiC）に着目した。本稿では、Au/TiCナノ・ヘテロモデル触媒を作製し、電子線ホログラフィーを用いてAu/TiCナノ・ヘテロ触媒をナノスケール解析した結果について報告する。Au/TiO₂、およびAu/Cでの結果と比較することで、ナノヘテロ界面のストイキオメトリが平均内部ポテンシャルに及ぼす影響について議論する。

電子線ホログラフィーの最大の利点は、電子波の位相差を定量的に計測しイメージング出来ることである。試料内部の電磁場観察の際に問題となるのは、試料の平均内部ポテンシャルおよび試料厚みによる位相変化である。バルク材からの薄片試料においては、試料厚みを見積もることは難しいが、ナノ粒子では、粒子の形状を考慮することにより比較的容易である。それ故逆に、磁性を持たないナノ粒子の場合、再生位相像から各ナノ粒子の平均内部ポテンシャルを評価することが可能となる。

2. 平均内部ポテンシャル

試料を透過した電子波（物体波）は試料内の静電ポテンシャルの影響を受けて、真空中を進む電子波（参照波）に対して位相が変化する。外部電場・磁場の影響がない場合、位相変

〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3
TEL & FAX: 06-6850-6994
E-mail: ichikawa@insd.osaka-u.ac.jp
2010年6月28日受付

化量 $\Delta\phi$ (rad), 試料厚み t (nm), 平均内部ポテンシャル V_0 (V) には以下の式のような関係がある⁶⁾.

$$\Delta\phi = C_E V_0 t \quad (1)$$

λ は電子の波長, E を電子の運動エネルギー, E_0 を電子の静止エネルギーとすると, C_E は, 以下のように表現される. これらのパラメータは計測条件で決まるので, C_E は定数となる.

$$C_E = \frac{2\pi e(E_0 + E)}{\lambda E(2E_0 + E)} \quad (2)$$

試料厚み t を見積もることが出来れば, 位相変化量 $\Delta\phi$ から平均内部ポテンシャル V_0 が求められる. 金のバルクでの平均内部ポテンシャル V_0 は, 実験値では約 21–25 V となることが報告されている^{7,8)}.

理論的な解釈として, 平均内部ポテンシャルは, 無限大の完全結晶を仮定した結晶ポテンシャル $V(r)$ をフーリエ展開した際の第 0 項として以下のように定義されている⁹⁾.

$$V_0 = \frac{1}{\Omega} \cdot \int_{\Omega} V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3)$$

このポテンシャルは組成や結晶構造に依存し, 通常 5 V から 30 V 程度の値を示す. 平均内部ポテンシャルは原子半径の 2 乗平均に強く依存するため, 結合に起因する外殻の価電子の状態に非常にセンシティブである^{10,11)}. そのため, 平均内部ポテンシャルを計測することで, ナノ粒子における電子状態の変化を捉えることが出来ると考えられる. 平均内部ポテンシャルの差はナノ粒子の表面の活性点における反応分子の吸着エネルギーや脱離エネルギーへ影響を及ぼすと考えられる. 平均内部ポテンシャルを計算で求めるためには $V(r)$ を近似する必要がある. 金の場合, 25 V–30 V と計算される^{12,13)}.

3. 実験方法

TiC の商用ナノ粉末をエタノール中で分散させ, マイクログリッド上へ担持した後, 真空中で金を蒸着し, 観察試料とした. 蒸着時の真空度は 1×10^{-4} Pa の条件で行った.

観察には JEM-3000F 電界放射型電子顕微鏡を用いて, 加速電圧 300 kV, 電子線バイプリズムの印加電圧 140–150 V, 撮影倍率 60–100 万倍の条件で観察を行った. 140 V, 150 V 印加時の干渉縞の間隔はそれぞれ 0.096 nm, 0.088 nm であった. 得られたホログラムは, HIPS (JEOL) を用いて, フー

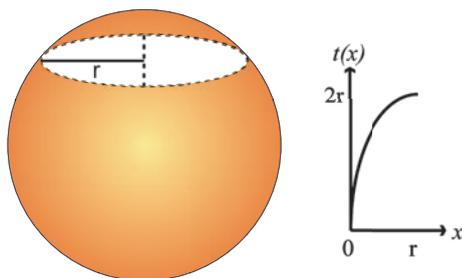


図 1 球近似モデルの模式図. 半径 r の断面の厚み t は表面からの距離 x の関数となる.

リエー逆フーリエ変換のデジタルプロセスで位相像の再生を行った. 位相再生時の空間分解能は約 0.45 nm–0.55 nm の条件で行った.

平均内部ポテンシャルを算出するために, ナノ粒子の厚みを見積もる必要がある. 真空蒸着で担持した金ナノ粒子は比較的等方的な形状をしているため, ナノ粒子の形状を球の一部であると仮定した (球近似モデル). 図 1 のような球近似モデルの場合, 断面は円となるので, 断面の半径 r とすると, その断面において, 球の表面からの距離 x おける厚み $t(x)$ は以下の式で表される.

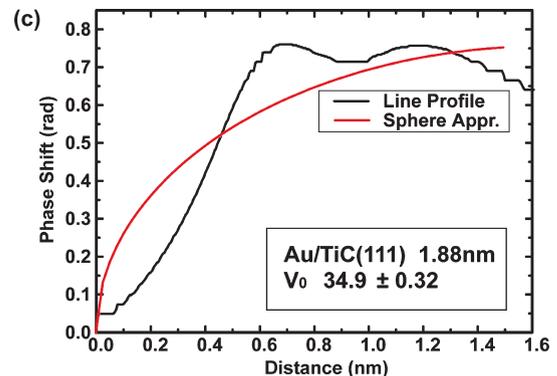
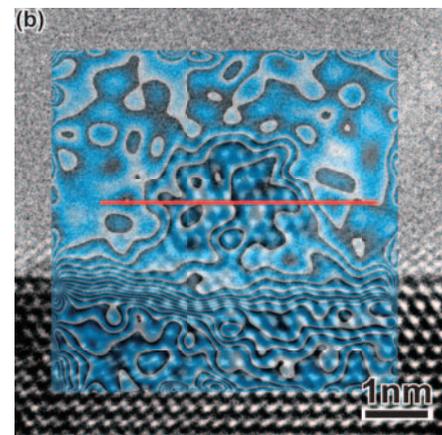
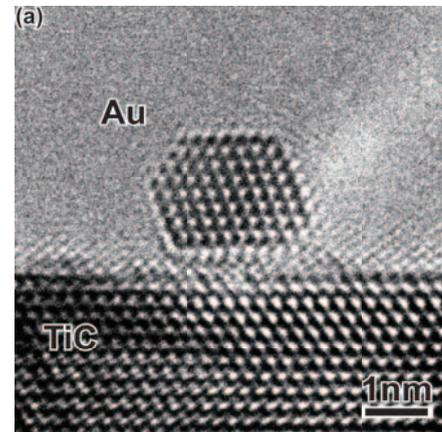


図 2 金の粒子サイズが 1.9 nm である Au/TiC ナノヘテロ触媒の高分解能像 (a), および高分解能像上に重ねた再生位相像 (30 倍位相差増幅) (b). (c) は位相像 (b) 上の赤線に沿ったラインプロファイルとそのフィッティング曲線.

$$t(x) = 2\sqrt{r^2 - (r-x)^2} \quad (4)$$

位相変化量 $\Delta\phi$ は、厚み t と平均内部ポテンシャル V_0 の積に比例するので、再生位相像のラインプロファイルを上記の式 4 および式 1 を用いて、最小二乗法でフィッティングを行い平均内部ポテンシャル V_0 を求めた。

4. 結果および考察

図 2 (a) は TiC(111) 面に担持された金ナノ粒子の高分解能像である。粒子サイズは界面からの高さ方向で 1.9 nm であった。金ナノ粒子と TiC 担体との方位関係は $(\bar{1}\bar{1}1)[110]\text{Au}/(\bar{1}\bar{1}1)$

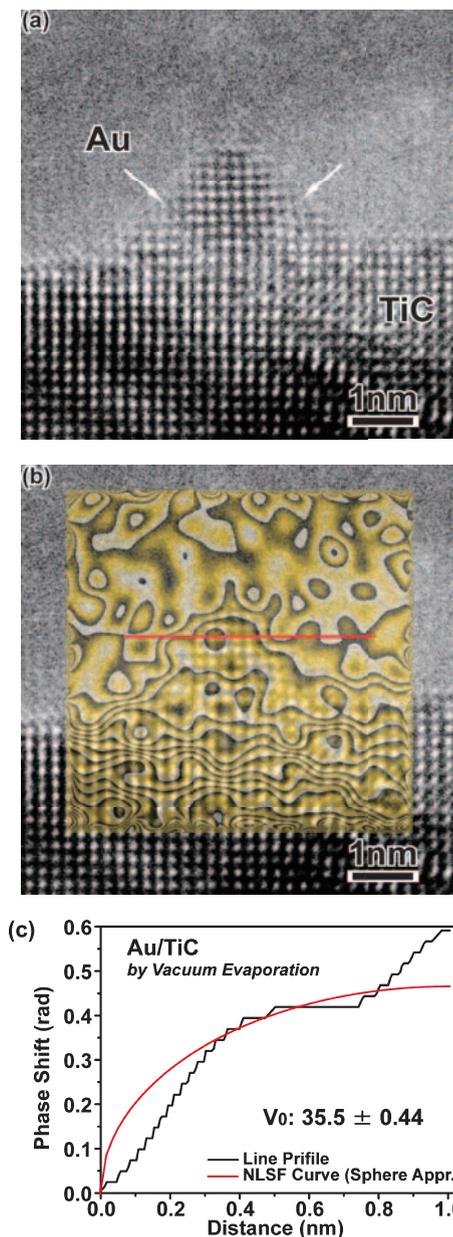


図 3 金の粒子サイズが 1.6 nm である Au/TiC ナノヘテロ触媒の高分解能像 (a), および高分解能像上に重ねた再生位相像 (30 倍位相差増幅) (b). (c) は位相像 (b) 上の赤線に沿ったラインプロファイルとそのフィッティング曲線。

$[110]\text{TiC}$ の関係にある。同一視野のホログラムから得られた再生位相像を 30 倍に位相差増幅し、図 2 (a) の高分解能像の上に重ねたものが図 2 (b) である。金ナノ粒子の形状を球の一部であると仮定し、再生位相像のラインプロファイルを球近似して平均内部ポテンシャルを求めた。その結果、約 35 V となった (図 2 (c))。この値は、バルクの金の実験値 (21–25 V) だけでなく、バルクでの計算値 (25 V–30 V) よりも大きな値である。

図 3 (a) に TiC 上に担持した Au ナノ粒子の高分解能像を示す。ナノ粒子の大きさは界面からの高さ方向で 1.6 nm であった。図 3 (b) に同一視野のホログラムから得られた再生位相像を示す。位相は 30 倍に増幅を行った。同様に球近似の手法で、平均内部ポテンシャルを求めると、36 V となった (図 3 (c))。この結果は、(111) 面上に担持された場合とよく似た値であり、バルクの金の実験値や計算値に比べて十分に大きな値である。金粒子と TiC 担体との方位関係は $(001)[010]\text{Au}/(001)[010]\text{TiC}$ で整合界面を形成している。金と TiC の格子定数は 6% ほど TiC の方が大きい。このミスマッチを緩和するために、金ナノ粒子の左右両サイドの格子が湾曲して粒子内部が歪んでいる。しかし、粒子内部の歪みの少ない (111) 面上に担持された金ナノ粒子の平均内部ポテンシャルとの差異は少ない。

同様の手法で、様々な金粒子について平均内部ポテンシャルを調べ、粒子サイズとの関係を図 4 にまとめた。報告されているバルクでの実験値、計算値の範囲をそれぞれピンク色と黄色の帯で示した。また、真空蒸着法で作製した Au/TiO₂ および、Au/C における金の平均内部ポテンシャルと粒子サイズとの関係も比較のために併記した。TiO₂ 上とグラファイト上に担持した場合で、金ナノ粒子の平均内部ポテンシャルのサイズ依存性に差が出ることが知られている⁵⁾。さらに TiO₂ の場合、真空蒸着と析出沈殿法の作製方法によっても金の平均内部ポテンシャルのサイズ依存性が異なる⁵⁾。変化が現れる臨界サイズは、TiO₂ (析出沈殿) > TiO₂ (真空蒸

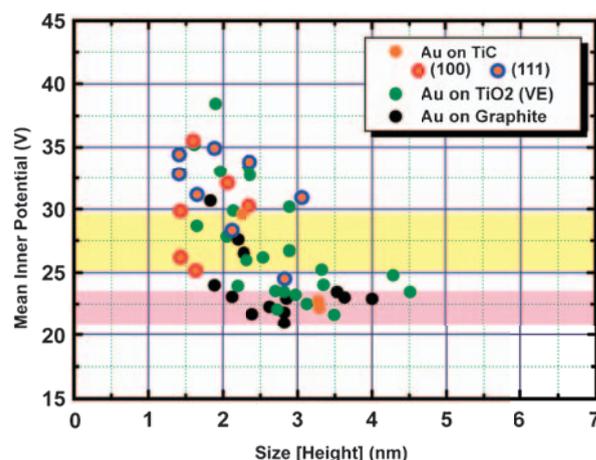


図 4 Au/TiC, Au/TiO₂ (真空蒸着 VE), Au/C ナノヘテロ触媒における金の粒子サイズと平均内部ポテンシャルの関係。ピンク色、黄色はバルクの実験値および計算値を示している。

着) > グラファイトであり、同じ粒子サイズで比べると、金の平均内部ポテンシャルは、 TiO_2 (析出沈殿) > TiO_2 (真空蒸着) > グラファイトの傾向にある。TiC 上の金粒子も TiO_2 上と同様に、平均内部ポテンシャルは粒子サイズに依存して変化する。粒子サイズが 3 nm よりも大きい範囲では、バルクの実験値と大きな変化は見られない。しかし、3 nm よりも小さくなると、平均内部ポテンシャルは変化し始める。また、平均内部ポテンシャルの変化し始める臨界サイズは、2 nm 程度まで小さくないと変化が見られない Au/C よりも大きく、3 nm 程度で変化が見られる真空蒸着法で作製した Au/ TiO_2 のものに近い。この臨界サイズよりも小さくなると、粒子サイズの減少とともに平均内部ポテンシャルは増大し、バルクの実験値だけでなく計算値よりも大きくなる傾向を示す。同じ粒子サイズで比べると、Au/TiC の平均内部ポテンシャルは、Au/ TiO_2 (真空蒸着) と近く、Au/C よりも大きい。

一方、TiC 上に担持した金ナノ粒子の平均内部ポテンシャルは、TiC の (111) や (001) 面の面方位依存性は見られず、平均内部ポテンシャルが変化し始める臨界サイズやサイズ依存性に差異は見られない。極性面である TiC の (111) 面の表面構造に関しては、様々な手法で調べられている。真空中では TiC(111) 面の最表面層は Ti の 1×1 構造の層となることが ICISS (Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy) 手法で明らかにされている¹⁴⁾。この Au/TiC ナノ粒子触媒は、真空中で金を蒸着しているため、TiC の (111) 面上の場合、Ti の 1×1 構造の表面上に金が担持されていると推測される。それ故、TiC(111) 面上の Au/TiC 界面ストイキオメトリは Au と Ti である可能性が高いと考えられる。一方、TiC は C 欠損を多く含み、 TiC_{1-x} となることはよく知られている。非極性面である (001) 面の表面は C 欠損を含み、 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 構造となることが走査トンネル顕微鏡から明らかにされている¹⁵⁾。TiC(001) 面上に担持された金粒子は、C 欠陥のある表面に担持されて TiC(111) 面と同様に Au/TiC 界面では、Au は Ti と結合していることが推測される。それ故、TiC(111) 面上でも (001) 面上においても、界面での Au と Ti との相互作用が平均内部ポテンシャルに影響を及ぼしており、面方位による差異が見られないと推測される。

一方、Au/ TiO_2 系における、作製手法による平均内部ポテンシャルの変化は界面ストイキオメトリ変化に起因することが推測されている⁵⁾。大きな変化が見られる析出沈殿法では、液層中で TiO_2 の表面に金の水酸化物が析出し、大気中で焼成することで、金属の Au ナノ粒子が静的に析出するため、Au/ TiO_2 界面は酸素リッチになっていると考えられる。一方、真空蒸着法で作製した場合、 TiO_2 の表面近傍に酸素欠陥が導入されることはよく知られており¹⁶⁾、それ故、真空蒸着で担持した場合、酸素欠陥のため Ti リッチな界面が金ナノ粒子との間に形成されていることが推測されている。真空蒸着法で作製した TiO_2 上に担持したものと TiC に担持したものが似た挙動を示すのも、共に Ti リッチな表面上に Au ナノ粒子が担持されて、Au と Ti の結合が平均内部ポテンシャルに

影響を及ぼしているのではないかと考えられる。

Okazaki らは密度汎関数理論に基づく第一原理計算によって、Au 原子をストイキオメトリックな表面、酸素欠陥を含むチタンリッチな表面、 TiO 欠陥を含む酸素リッチな表面など様々な TiO_2 表面上に担持したときの原子位置の安定構造および電子状態を調べている¹⁷⁾。その結果、ストイキオメトリックな界面や、酸素欠陥に Au 原子が、吸着する場合、Au 原子との相互作用は非常に弱い。しかし、 TiO 欠陥に吸着する場合は、ブリッジ酸素原子と吸着した Au 原子との軌道混成が生じ、強い相互作用を有し、低エネルギーで原子位置が安定構造となる結果が報告されている¹⁷⁾。この結果は、酸素リッチな表面に担持された Au ナノ粒子の方が、チタンリッチな表面に担持された Au ナノ粒子よりも平均内部ポテンシャルの変化が大きいという結果と合致する。

金の粒子サイズが減少すると、表面に位置する原子、界面に位置する原子、周縁部に位置する原子の割合は大きくなる。半球モデルにおいて、表面、界面領域、周縁部の体積率を計算した結果、粒子サイズが 4 nm の場合、約 70% の原子が、粒子内部に存在し、表面が 20%、界面が 10%、周縁部は 1% 以下で無視できるほど少ない⁵⁾。一方で、平均内部ポテンシャルの変化が生じている 2.5 nm の場合、半数以上の原子が表面、界面、周縁部に位置することとなる⁵⁾。それ故、バルクの物性である平均内部ポテンシャルにおいても、表面、界面、周縁部に位置する原子の影響が強く反映されると考えられる。界面近傍で、チタン原子、もしくは酸素原子と金原子との間で生じた電荷移動に起因する界面ダイポールや金粒子表面から真空中への電荷移動に起因する表面ダイポールが、平均内部ポテンシャルのサイズ依存性に大きく影響しているのではないかと考えられる。また、同サイズの金ナノ粒子でも担持する物質によってその特性が変化すること、さらに、形成する界面の状態 (界面ストイキオメトリ) によってその挙動が変化することから、サイズ依存性の差は、界面の寄与の差に起因すると考えられる。

このような貴金属ナノ粒子の平均内部ポテンシャルのサイズ依存性については、Pt/ TiO_2 系、Pd/ TiO_2 系でも見いだされており、変化し始めるスレッショールドなどの特性は系によって異なっている^{18,19)}。また、他の研究グループにおいても同種の平均内部ポテンシャルの粒子サイズ依存性が見いだされている。Ortolani らは、カーボン薄膜上にスパッタリングで堆積させた Au ナノ粒子を、プランビューでホログラフィー観察を行い、3 nm 径の金ナノ粒子で、 38 ± 4 V、1.5 nm 径で 55 ± 10 V となったことを報告している²⁰⁾。Popescu らは、厚さ 10 nm のアモルファスカーボン膜状に金クラスターを堆積させて、プランビューでホログラフィー観察を行い、0.5 nm のサイズで、85 V となるサイズ依存性の結果を報告している²¹⁾。彼らは、このクラスターの構造が Marks-Decaheron 構造を有し、その形状に起因した表面原子の圧縮ひずみによるものであると考察している。ナノ粒子と担体との濡れ角は、その組み合わせに依存して大きく変化すること

はよく知られている。また同種の組み合わせでも、ナノ粒子のサイズによって変化することも電子線ホログラフィーで明らかにされている。それ故、これらのようなプランビューで位相変化を計測する場合、その粒子の濡れ角の状態を十分に考慮する必要があると考えられる。一方で、平均内部ポテンシャルのサイズ依存性に関しては貴金属ナノ粒子だけでなくアモルファス膜においても見いだされている。Wannerらは、アモルファスカーボン膜の平均内部ポテンシャルの膜厚依存性を見いだした²²⁾。電子エネルギー損失分光法で膜厚を測定し、各膜厚での平均内部ポテンシャルを求めた結果、バルクでは約9.86 Vと計算されるのに対して、1 nm前後の膜厚では65 V以上になることを報告している。このアモルファスカーボンの平均内部ポテンシャルの変化の要因の一因として、膜状に吸着している炭化水素や水の分子に起因するダイポールの影響を挙げている。

計測される位相変化は、結晶の動力学的効果による影響を受ける。Yadaらによって、計測される平均内部ポテンシャルの値が、ブラッグ条件からのずれによって大きく変化（振動）することが、MgO結晶を用いて報告されている²³⁾。ブラッグ条件から前後に少しずれた入射条件で平均内部ポテンシャルの動力学的効果による増減が最も大きく、大きくブラッグ条件から外れた場合と、ジャストブラッグ条件を満たす場合は動力学的効果の影響は少ない。それ故、ジャストブラッグもしくはオフブラッグの条件で計測する必要がある。また、Gajdardziskajosifovskaらによっても、GaAs[100], Si[100], Si[111]の単結晶試料のエッジを用いて、平均内部ポテンシャルに動力学的効果の影響について報告している²⁴⁾。それ故、粒子サイズが大きくなると動力学的効果の影響を考慮する必要があると考えられる。

この金ナノ粒子の平均内部ポテンシャルのサイズ依存性については、粒子サイズが数 nm 以下の消衰距離と比べて十分に小さい領域のみで起きていること、動力学的効果の影響がより大きくなると考えられる5 nm以上の大きな粒子の範囲では、逆にバルクの実験値と大きな変化は見られないこと、動力学的効果が現れた場合、ブラッグ条件からのずれに応じて、“正しい”平均内部ポテンシャルの値を中心に増減するはずであるが、平均内部ポテンシャルに変化が生じている領域では、一方的に高くなる結果であることにより、粒子サイズ減少に伴う平均内部ポテンシャルの増加に及ぼす、動力学的効果による影響は少ないと考えられる。

5. まとめ

電子線ホログラフィーを貴金属ナノ粒子触媒に応用し、ナノ粒子の平均内部ポテンシャルを評価した。その結果、粒子サイズに依存して平均内部ポテンシャルが変化する結果が得られた。この平均内部ポテンシャルのサイズ依存性については、その発現機構について完全に明らかにされているわけではない。今後、実験結果と理論計算の双方向でのさらなる議論が機構解明のために必要である。また、その平均内部ポテ

ンシャル変化と、触媒特性、光学特性などのナノ粒子の物性との相関についてもさらなる議論が必要と思われる。

6. 謝 辞

有意義な議論を賜りました産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門秋田知樹博士、田中孝治博士、田中真悟博士、香山正憲博士、大阪大学理学研究科岡崎一行博士、竹田精治教授、河野日出夫准教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Haruta, M.: *The Chemical Record*, 3, 75–87 (2003)
- 2) Haruta, M.: *Catal. Today*, 36, 153–166 (1997)
- 3) Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Gent, M.J. and Delmon, B.: *J. Catal.*, 144, 175–192 (1993)
- 4) Ichikawa, S., Akita, T., Okazaki, K., Okumura, M., Tanaka, K. and Kohyama, M.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 738, 257–262 (2004)
- 5) Ichikawa, S., Akita, T., Okazaki, K., Tanaka, K. and Kohyama, M.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 839, 43–48 (2005)
- 6) Smith, D.J. and McCartney, M.R.: in Völkl, E., Allard, L.F. and Joy, D.C. (Eds.), *Introduction to Electron Holography*, Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, 87–124 (1999)
- 7) Buhl, R.: *Zeitschrift für Physik*, 155, 395–412 (1959)
- 8) Keller, M.: *Zeitschrift für Physik*, 164, 274–291 (1961)
- 9) Spence, J.C.H.: *Acta Cryst.*, A49, 231–260 (1993)
- 10) Okeeffe, M. and Spence, J.C.H.: *Acta Crystallographica Section A*, 50, 33–45 (1994)
- 11) Saldin, D.K. and Spence, J.C.H.: *Ultramicroscopy*, 55, 397 (1994)
- 12) Gajdardziska-Jpsifovska, M. and Carim, A.H.: in Völkl, E., Allard, L.F. and Joy, D.C. (Eds.), *Introduction to Electron Holography*, Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, 267–293 (1999)
- 13) Radi, G.: *Acta Cryst.*, A26, 41–56 (1970)
- 14) Aono, M., Oshima, C., Zaima, S., Otani, S. and Ishizawa, Y.: *J. J. Appl. Phys.*, 20, L829 (1981)
- 15) Kuramochi, H., Takami, K., Saito, A., Kuwahara, Y., Mori, Y., Otani, S. and Aono, M.: *Appl. Phys. Lett.*, 75, 3784 (1999)
- 16) Diebold, U.: *Suf. Sci. Reports*, 48, 53–229 (2003)
- 17) Okazaki, K., Morikawa, Y., Tanaka, S., Tanaka, K. and Kohyama, M.: *Phys. Rev.*, B69, 235404 (2004)
- 18) Ichikawa, S., Akita, T., Okazaki, K., Okumura, M., Tanaka, K. and Kohyama, M.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 788, 443–448 (2004)
- 19) Ichikawa, S., Akita, T., Okazaki, K., Tanaka, K. and Kohyama, M.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 900E, 0900-009-31 (2006)
- 20) Ortolani, L., Comini, E., Fazzini, P.F., Ferroni, M., Guidi, V., Merli, P.G., Morandi, V., Pozzi, G., Sberveglieri, G. and Vomiero, A.: *J. European Ceramic Soc.*, 27, 4131–4134 (2007)
- 21) Popescu, R., Müller, E., Wanner, M., Gerthsen, D., Schowalter, M., Rosenauer, A., Bottcher, A., Löffler, D. and Weis, P.: *Phys Rev B.*, 76, 235411 (2007)
- 22) Wanner, M., Bach, D., Gerthsen, D., Werner, R. and Tesche, B.: *Ultramicroscopy*, 106, 341–345 (2006)
- 23) Yada, K., Shibata, K. and Hibi, T.: *J. Electron Microscopy*, 22, 223–230 (1970)
- 24) Gajdardziskajosifovska, M., McCartney, M.R., Deruijter, W.J., Smith, D.J., Weiss, J.K. and Zuo, J.M.: *Ultramicroscopy*, 50, 285–299 (1993)