

環状明視野 (ABF) STEM 法の理論と応用

Theory and Application of Atomic-Resolution Annular Bright-Field (ABF) STEM

柴田 直哉^{a, b}, フィンドレイ スコット^a, 幾原 雄一^{a, c}

Naoya Shibata, Scott D. Findlay and Yuichi Ikuhara

^a 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構^b 科学技術振興機構 さきがけ研究員^c ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所

要 旨 取差補正 STEM 法は、原子レベルの材料解析において極めて有力な手法である。STEM 法では主に高角度散乱された電子を選択的に検出する HAADF 法が用いられてきたが、HAADF 法は像コントラストが原子番号に強く依存するため、軽元素と重元素の同時観察には不向きであった。最近、低角度散乱された電子を環状検出器で検出する環状明視野 (ABF) 法により、結晶中の軽元素を極めて明瞭に観察できることが示され、材料解析への応用が期待されている。本稿では、ABF STEM 法の特徴と像形成理論を概説するとともに、最近のアプリケーション例についても紹介する。

キーワード：走査透過型電子顕微鏡 (STEM), ABF 法, 軽元素観察

1. はじめに

水素 (H), リチウム (Li), 炭素 (C), 窒素 (N), 酸素 (O) など軽元素は、様々な材料、デバイスの重要な構成元素であり、その構造や挙動を理解することは材料特性を理解する上で極めて重要である。例えば、O やその欠陥は酸化物の電子物性を支配する重要な元素であり、Li や H は次世代の電池材料、エネルギー材料において鍵となる元素である。また、炭素はフラーレン、ナノチューブ、グラフェンなど一連の炭素系ナノ材料の構成元素であり、そのナノレベルの構造が物性に決定的な影響を与えることが知られている。このように、次世代の材料開発には材料中の軽元素の構造を原子レベルで理解することが不可欠であり、電子顕微鏡分野において様々な方法による軽元素の原子直接観察が試みられてきた。しかし、電子の散乱能が極めて小さい軽元素を原子レベルで観察することは一般に容易ではなく、特に軽元素と重元素が混在する化合物中の軽元素観察は困難であった。

近年、取差補正技術の発展により分解能及び感度が著しく向上し、電子顕微鏡による原子レベルの軽元素構造観察が現実的となってきた。例えば、Urban らのグループは、負の球面取差 (negative Cs) を利用する高分解能電子顕微鏡法 (HRTEM) により、酸化物中の酸素原子構造を明瞭に観察する方法を提案している^{1,2)}。この方法を用いることにより、酸化物界面の酸素構造を解析することに成功している²⁾。しかし、本手法では非常に薄い試料 (<10 nm) を必要とし、

イメージシミュレーションによる像解析が不可欠となる。一方、取差補正機を利用した走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 法では、高角度に散乱された電子を選択的に検出し像を形成することにより (HAADF 法)、広範囲の試料厚において像コントラストから直接原子構造を決定することができる³⁾。これは界面などの局所的に乱れた原子構造を解析する上で大きな利点となるが、コントラストが原子番号に強く依存する ($\sim Z^2$ に比例) ため、軽元素と重元素が混在する場合、軽元素の情報を得ることは一般に困難である。最近では、STEM 法と電子エネルギー損失分光法 (EELS) を組み合わせることで、単原子カラムレベルの 2D EELS マッピングが実現し^{4~6)}、軽元素原子カラムの検出も可能になりつつある。しかし、現時点では単原子カラムレベルに絞った電子プローブからの EELS 信号は小さく、繰り返しスキャンによる信号積算や信号処理技術によるデータ処理が必要であり、界面などの欠陥構造における軽元素構造の観察は未だ困難を伴う。

最近、原子分解能 STEM において、明視野領域における低角度散乱された電子を環状検出器で検出する環状明視野 (annular bright-field: ABF) 法により (図 1)、酸化物や窒化物中の酸素サイトや窒素サイトを他の重元素サイトと同時に観察できる可能性が報告され^{7~9)}、材料中の軽元素原子構造を解析する手法として注目が集まっている。本手法は従来の HAADF 法や EELS 法とも併用することができ、一回のスキャンで材料中のすべての元素カラムの情報を取得できる可能性がある。本稿では、原子分解能 ABF STEM 法の理論を概説するとともに、ABF STEM 法を用いた最近のアプリケーション例について紹介する。

^a 〒 113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16
TEL: 03-5841-7756; FAX: 03-5841-7694
2010 年 12 月 13 日受付

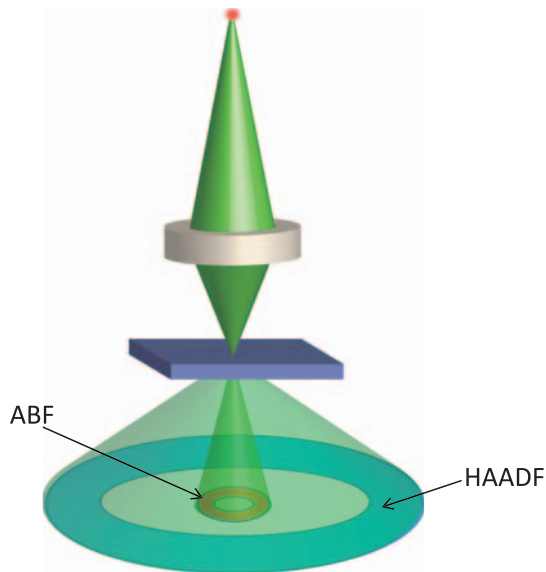


図1 STEMにおけるABF及びHAADF検出器ジオメトリの模式図

2. ABF STEM法の像形成理論

STEM法による検出器ジオメトリと像形成に関してはすでに多くの実験及び理論的検証がなされており、ABFに類似する方法に関してもコントラスト伝達関数の議論から、情報限界が向上することが示されている^{10,11}。しかし、原子分解能ABF STEM法の像形成に関する詳細な検討及び軽元素原子の結像性に関しては報告されておらず、筆者らのグループが中心となって計算機シミュレーション手法を用いた像形成理論に関する研究を行ってきた^{8,9}。本節ではその内容のエッセンスを概説し、本手法の特徴を議論する。

2.1 原子分解能STEMにおけるBF法、ABF法、HAADF法の比較

図2に、Bloch wave法に基づくシミュレーションにより得られた異なる検出角度領域におけるSTEM像の試料厚—デフォーカス依存性マップを示す。試料はSrTiO₃[110]であり、検出領域は(a) BF: 0–4 mrad, (b) ABF: 11–22 mrad, (c) HAADF: 81–228 mradである。プローブの収束半角は22 mrad, 加速電圧200 kVとして計算を行った。BF STEMでは、像コントラストが試料厚及びデフォーカス量に大きく依存し、条件によっては原子位置のコントラストが明暗反転することがわかる。これはSTEMとTEMの相反性から、BF STEMでは通常のHRTEMと同様の試料厚—デフォーカス依存性を示すことで理解できる。つまり、BF STEM像のみから原子位置を議論するためには、HRTEMと同様にスルーフォーカスによる系統的な像観察及びシミュレーションとの比較が不可欠となる。一方、HAADF STEMでは、広範囲の試料厚及びデフォーカス量に対して原子位置が常に明るいコントラストで結像される。つまり、明るいコントラストの位置から原子カラム位置を直接同定することが可能であ

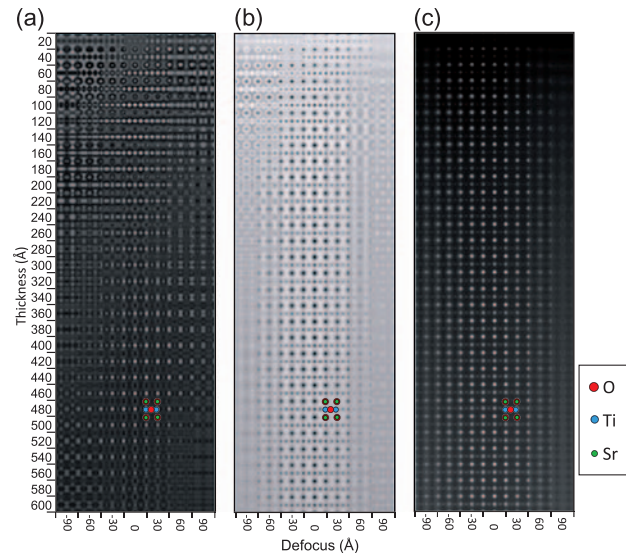


図2 原子分解能SrTiO₃[110]像の各検出角度による試料厚—デフォーカス依存性。(a) BF: 0–4 mrad, (b) ABF: 11–22 mrad, (c) HAADF: 81–228 mrad.

る。しかし、O原子カラムに関してはその強度が弱い、コントラストの強いSr及びTi-Oカラムによってマスクされてしまう。ABF STEMでは、Sr, Ti-O, O原子カラムがいずれもバックグラウンドに対して暗いコントラストを呈し、そのコントラストは概ねカラム元素の種類に依存する(但し、その依存性は常に一定ではない)。重要なことは、非常に広範囲の試料厚に亘って常に原子カラム位置が暗いコントラストで結像される点である。HAADFに比べてABF像はデフォーカス量に対する依存性はやや強いといえるが、それでも正焦点近傍±3 nmまでは試料厚が変化してもほぼ同様のコントラストを示すことがわかる。したがって、ABF像で正焦点近傍にフォーカスを合わせることができれば、像コントラストから原子カラム位置を直接同定できる。つまり、ABF法は軽元素原子カラムを明瞭に観察できるとともに、HAADF法と同様に像から直接原子構造を議論することができる手法であるといえる。以下に、このようなABF法の像形成メカニズムを理論的に検証する。

2.2 ABF STEM法による原子カラムの結像メカニズム^{8,9}

ABF検出器によるコントラスト形成メカニズムを理解するためには、検出器面上での散乱電子の振る舞いを理解することが重要である。つまり、ABF像の試料厚依存性やデフォーカス依存性とはABF検出器で検出する散乱電子の試料厚、デフォーカス依存性と等価である。実際の結晶中には軽元素及び重元素の原子カラムが混在し、ABF信号の依存性の理解には入射電子プローブの試料内部における非常に複雑な散乱現象を厳密に解析する必要がある。しかし、ここではABF像形成の主要因を明快にすることを目的として、仮想的な構造に対してs-stateモデル^{12,13}を適応した議論を展開する。s-stateモデルとは、入射電子の波動関数を原子カラムに局在した固有状態(電子軌道におけるs軌道とのアナ

ロジ) とそれ以外のバックグラウンドに分解できると近似して試料中の高速電子の伝播を取り扱う手法である. STEMプローブが原子カラム直上に入射したとき, そのカラムの s-state が強く励起され, 電子は原子カラムに沿ってチャネリングする. この s-state とバックグラウンドの挙動に着目することにより ABF STEM 像形成を定性的に理解することを目指す. しかし, 原子カラム同士が近すぎる (s-state 同士がオーバーラップする) 場合にはこのモデルが成り立たなくなるとの報告があり¹⁴⁾, したがって, s-state のオーバーラップの小さい場合との限定があることに注意して頂きたい.

入射電子プローブが原子カラム直上に存在するとき, 逆空間における波動関数は試料中の伝播距離 z の関数として以下のように近似できる¹²⁾.

$$\Psi_0(\mathbf{q}, z) \approx \alpha\Phi_{1s}(\mathbf{q})\exp\left[-i\pi\frac{E_{00}}{E_0}z/\lambda\right] + [A(\mathbf{q}) - \alpha\Phi_{1s}(\mathbf{q})]\exp[-i\pi\lambda q^2 z] \quad (1)$$

但し, Φ_{1s} は s-state の波動関数, α は s-state の励起振幅, E_{00} は s-state の固有エネルギー (負の値), E_0 は加速電圧, A は逆空間におけるプローブの振幅 (収差の無い場合は top-hat 関数になる), λ は電子線の波長, \mathbf{q} は逆空間における 2 次元座標を示す. (1) 式の第一項に示すように, s-state は z に依存した phase factor によって伝播し, 第二項に示す s-state 以外のバックグラウンドについては, その z 依存性を試料ポテンシャルからの影響が無く真空中を伝播する場合を仮定することとした. このような表現を用いることにより, 検出面上の強度を式 (1) の右辺の 2 つの項の干渉として考えることができる. 以下に示す理論計算では, O 原子カラムのみからなる仮想的な周期構造を仮定した計算を展開する. このモデルでは, 電子線入射方向の O 原子間隔及び O の平均二乗振幅を SrTiO₃[110] と等しい (それぞれ 2.8 Å と 0.0093 Å²) と仮定して計算を行った. また, 軽元素を対象とすることから熱散漫散乱による高角散乱は無視できると仮定した.

図 3 (a) に, O 原子カラム直上に電子プローブを置いた場合の検出面上に形成される電子回折図形の強度を, 光軸からの角度 β 及び試料厚に対してプロットしたグラフを示す. この結果は Bloch wave 法によって計算された結果 (b) とも良い一致を示しており, s-state モデルを用いた議論の妥当性を示している. 前節で示したように, ABF 像は原子カラム位置が暗いコントラストで結像されることから, ABF 検出器に用いた $\beta = 11\text{--}22$ mrad の範囲では強度が減少しているはずである. 一方, 入射した電子はトータルでは保存されるはずであり, 従ってその分だけ強度が上昇する角度領域が存在するはずである. 図から明らかのように, 広い試料厚さの範囲にわたって低角領域 ($\beta < 10$ mrad) で強度が増大する傾向にあることがわかる. つまり, 入射電子は原子カラム上をチャネリングし, ABF 検出器の内孔部に高い強度を与えることを示している.

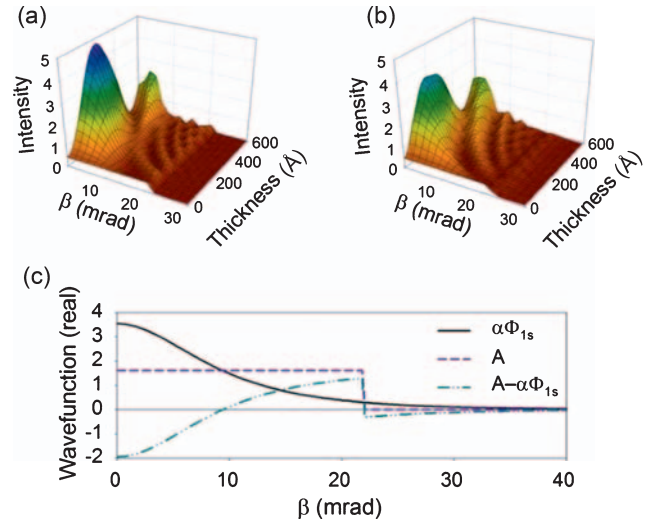


図 3 計算機シミュレーションによる ABF 領域への散乱強度と試料厚の関係. (a) s-state モデルによる計算, (b) Bloch wave 法による計算, (c) 式 (1) 中の $\alpha\Phi_{1s}$, A , $A-\alpha\Phi_{1s}$ を散乱角度に対してプロットしたグラフ.

図 3 (c) は原子カラム上にプローブを入射した際の式 (1) 中の $\alpha\Phi_{1s}$, A , $A-\alpha\Phi_{1s}$ を散乱角度に対してプロットした図を示す. 吸収効果及びプローブの収差を考慮しない場合, $\alpha\Phi_{1s}$, A , $A-\alpha\Phi_{1s}$ はいずれも実数の関数として表わされる. ここで, 各散乱角度領域で検出される像強度は式 (1) の第一項と第二項を足し合わせたものの絶対値の 2 乗で表わされる. $\alpha\Phi_{1s}$, $A-\alpha\Phi_{1s}$ には phase factor が掛け合わされているため, 第一項及び第二項は試料中を伝播する際の位相変化も含んでいるが, ここでは $\alpha\Phi_{1s}$, $A-\alpha\Phi_{1s}$ に着目して議論する. これは言い換えれば $z=0$ における第一項と第二項の関係を示している. まず, 散乱角度範囲を以下の 3 つに分けてそれぞれの特徴を示す. まず $\beta = 0\text{--}10$ mrad の範囲では, $\alpha\Phi_{1s}$ と $A-\alpha\Phi_{1s}$ の位相は π ずれており, $\alpha\Phi_{1s}$ と $A-\alpha\Phi_{1s}$ の干渉はその強度を弱め合う. しかし, 電子線が試料中を伝播する過程で, 各 phase factor による位相変化が生じることにより, 常に $\alpha\Phi_{1s}$ と $A-\alpha\Phi_{1s}$ の干渉は $z=0$ の場合に対してその強度を強め合うことになる. これが, 図 3 (a) に示した $\beta < 10$ mrad の領域で散乱強度が増加する理由である. 次に, $\beta = 10\text{--}22$ mrad の範囲では, $\alpha\Phi_{1s}$ と $A-\alpha\Phi_{1s}$ は共に正の値を取り, 同位相となるため強め合っている. しかし, 電子線が試料中を伝播する過程で位相変化を起こすことにより, $\alpha\Phi_{1s}$ と $A-\alpha\Phi_{1s}$ の干渉は $z=0$ の場合に対して常にその強度を弱め合うことになる. 最後に $\beta > 22$ mrad の範囲では, $\beta = 0\text{--}10$ mrad の範囲と同様に $\alpha\Phi_{1s}$ と $A-\alpha\Phi_{1s}$ の位相は π ずれており, 電子線が試料中を伝播する過程で $\alpha\Phi_{1s}$ と $A-\alpha\Phi_{1s}$ の干渉は $z=0$ の場合に対してその強度を強め合うことになる. 以上をまとめると, 試料中の電子線の伝播に伴って, $\beta = 0\text{--}10$ mrad 及び $\beta > 22$ mrad の範囲では, 常に $z=0$ の場合に対してその強度が増大するのに対して, $\beta = 10\text{--}22$ mrad の範囲では, その強度が減少する. もちろん散乱角度によって式 (1) の 2 つ

の項の相対的な位相変化量は変化するため、伝播過程で干渉による強度の振動が観察されるが、 $z=0$ を基準にすれば、上述の議論は常に成り立つことになる。これが、 $\beta \sim 10\text{--}22$ mrad 範囲の信号を用いて結像する ABF 像の原子カラムが常に暗いコントラストを示す理由であり、試料厚が変化してもコントラストに反転現象が起こらない要因であると考えられる。一般に、s-state の波動関数は原子番号依存性が小さいため¹³⁾、このモデルによる説明は多くの原子に対して基本的に成り立つものであるが、以下の場合については必ずしも主要因とはならない点に注意が必要である。まず、重元素の場合、今回のモデルでは取り入れなかった熱散漫散乱により高角側への散乱が顕著になる。この結果、明視野領域の強度を著しく弱めることが ABF の暗いコントラストの主要因となる⁹⁾。また、原子番号が非常に小さい H や Li の場合、s-state のオーバーラップが顕著になるため、今回のモデルを用いた単純な解釈は必ずしも当てはまらない可能性がある。

2.3 ABF STEM 法の特徴とまとめ

以上の内容を基に、原子分解能 ABF STEM 法における像形成メカニズムを以下にわかりやすく説明する。図 4 に軽元素及び重元素原子カラムからの散乱電子と ABF 検出器の関係を模式的に示す。まず、(a) に示す原子カラム間に電子プローブを入射した場合、電子プローブは試料下面に向かって伝播し、特定の原子カラム上をチャンネルせず ABF 検出器で検出されることになる。一方 (b) に示す軽元素原子カラム上に電子プローブを入射した場合、入射電子は原子カラム上を鋭くチャネリングしながら試料下面へと伝播する。しかし、原子番号が小さいため高角度散乱される電子の割合が少なく、入射電子の大部分が低角散乱領域に存在する。しかし、その大部分は ABF 検出器の内孔を通過してしまうため、先程の原子カラム間に電子プローブを入射した場合に比べて ABF 信号は弱くなり、原子カラム位置が暗いコントラストで結像されることになる。また、(c) に示す重元素原子カラム上に電子プローブを入射した場合、入射電子は原子カラム

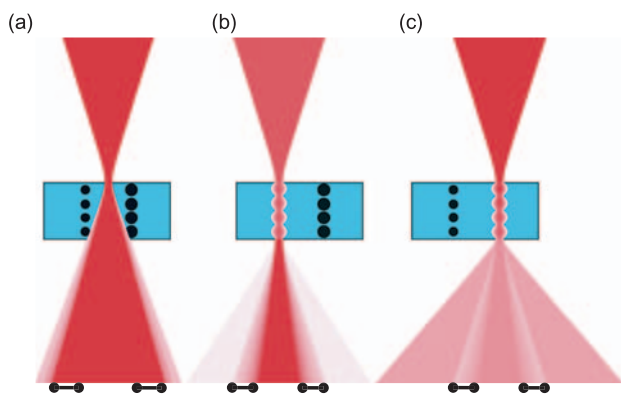


図 4 電子プローブを試料に入射した際の挙動及び ABF 検出器上で検出される散乱電子を示す模式図。(a) 電子プローブを原子カラムの間に入射した場合、(b) 電子プローブを軽元素カラム直上に入射した場合、(c) 電子プローブを重原子カラム上に入射した場合。

上を伝播する過程で高角度領域に強く散乱される。重元素ではこのような広角散乱電子の寄与のために ABF 検出器に到達する信号が弱まり、原子カラム位置がバックグラウンドに対して暗いコントラストで結像される主要因となる。このように ABF 法では像コントラストの主要因が軽元素、重元素で異なる点が大きな特徴であり、軽元素と重元素の同時観察を可能にする要因であると考えられる。反面、このような特徴は HAADF のような原子番号に対する像コントラストの簡単なスケーリング則を成り立たせない原因ともなりうるが、詳細な理論計算による試算では、特殊な条件下においては広範な元素に対して像コントラストが約 $Z^{1.3}$ の原子番号依存性を有する可能性が示めされている⁹⁾。

3. ABF STEM 法の応用例

本節では実際の収差補正 STEM を用いて実験的に観察された各種化合物の原子分解能 ABF STEM 像を示す。図 5 には同時計測された各種結晶の HAADF 像及び ABF 像を示す^{8,9)}。また対応するシミュレーション像及び原子構造モデルも示す。まず、酸化物である (a) (b) TiO_2 、(c) (d) SrTiO_3 、(e) (f) Al_2O_3 において、ABF 像では O 原子カラム

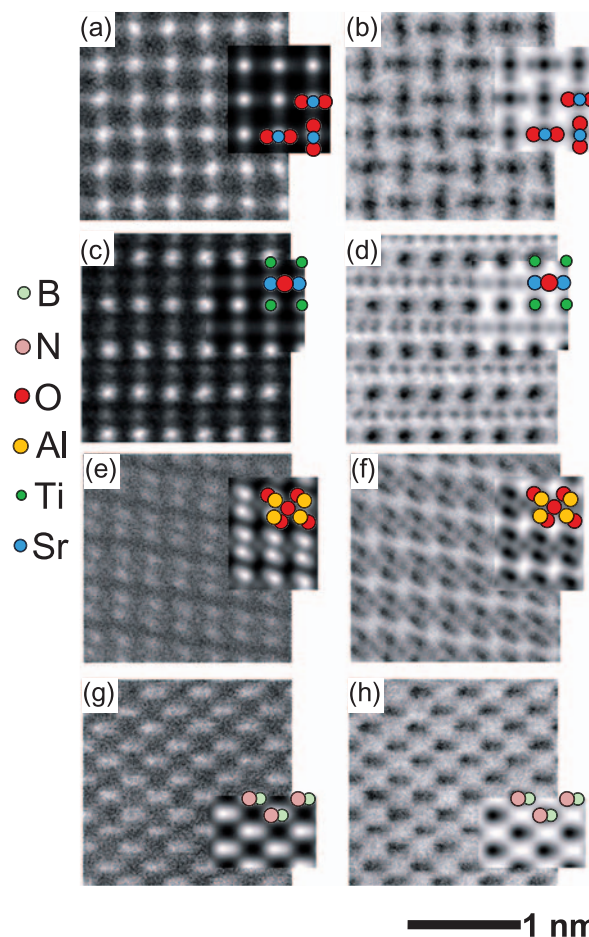


図 5 各種化合物結晶の原子分解能 HAADF 及び ABF STEM 観察例。(a) (b) TiO_2 [001]、(c) (d) SrTiO_3 [110]、(e) (f) Al_2O_3 [1-210]、(g) (h) c-BN[110]。

が明瞭に観察できていることがわかる。これに比べて HAADF 像では重い元素のカラムは観察できるものの、O 原子カラムについては信号が弱すぎるため観察できていない。次に B と N からなる c-BN の観察結果を (g) (h) 示す。HAADF 及び ABF 像ともに軽元素原子カラムが直接観察されているが、ABF 像のほうがより明瞭なコントラストで軽元素原子カラムを結像している。これは、ABF は HAADF に比べて高い S/N で軽元素原子カラムを観察できることを示唆している。

このような ABF STEM 法の優れた軽元素観察能により、更に原子番号の小さい元素観察への応用が期待される。2009 年来 Li 電池開発に必須の Li 系電極材料中の Li 原子の ABF STEM 直接観察が相次いで報告され^{15,16)}、理論計算による理論的検証と合わせて Li 原子カラムの直接観察が可能であることが示されている。そして、最も軽い元素である H 原子カラムの直接観察が次の焦点であったが、最近、水素化物中の水素原子カラムの直接観察が報告された^{17,18)}。水素化バナジウム (VH₂) は水素吸蔵材料としての応用が期待されており、材料内部における H 原子の吸放出挙動が極めて重要な材料学的問題である。VH₂ の結晶構造は V 原子による副格子が面心立方構造を有しており、その四面体空隙を H が占有する構造となる。この結晶を [001] 方向から観察した HAADF 像及び ABF 像 (共にフィルター処理を施している¹⁷⁾) を図 6 に示す。HAADF 像中の明るいコントラストは V 原子の存在位置に対応しており、ABF 像ではその間に存在する H 原子カラムの存在位置に弱い暗コントラストが観察されていることがわかる。つまり、H 原子位置には暗いコントラストが存在していることがわかる。このコントラストが H 原子カラムの存在に起因する信号なのかを検証するために、Bloch wave 法による理論解析を行った。図 7 に、(a) VH₂ 及び (b) VH₂ 中の H 原子をすべて抜きとった V 結晶を [001] 方向から ABF STEM 観察した際の試料厚—デフォーカス依存性マップを示す。いずれのモデル構造においても V 原子カラム位置には明瞭な暗コントラストが生じており、これは V 原子カラムの存在に起因すると解釈できる。一方、VH₂ においては試料厚さ 100 Å 以下の領域において H 原子位置に弱い暗コントラストが発生しているが、H 原子を意図

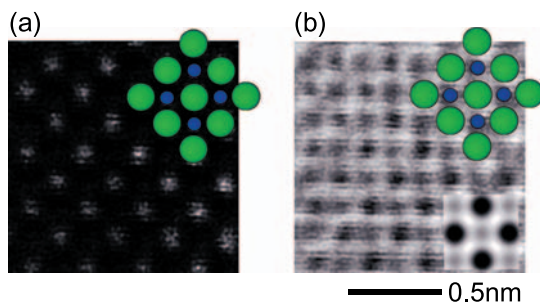


図 6 [001] 方向から同時観察した VH₂ の (a) HAADF 像及び (b) ABF 像。どちらの像もノイズを低減するためフィルタリング処理を施している。緑丸が V、青丸が H を示す。

的に抜きとった構造においては、ここで計算した全ての試料厚領域にわたって H 原子位置には暗コントラストが生じていない。この結果は、H 原子位置に弱い暗コントラストが発生している原因が、H 原子カラムの存在に起因することを示しており、本研究で観察されたコントラストは H 原子カラムの存在を直接示すものであると解釈できる。つまり、ABF STEM 法を用いることにより、H 原子カラムを直接観察できたことと結論できる。

近年、低炭素化社会を目指した材料開発にますます拍車がかかり、これまで観察が不可能であった H や Li 原子の直接観察を可能にする ABF STEM を用いることにより、軽元素原子を高度に制御した新しい電池材料、エネルギー材料開発が可能になることが期待される。また、ABF STEM 法を積極的に材料解析に利用する試みが既に報告され始めており、界面などの局所的に構造が乱れた領域においても軽元素構造を決定できる可能性が報告されている^{19,20)}。本稿で示したように、ABF STEM では HAADF と同様に原子カラム位置を直接決定できるため、様々な材料分野への応用が期待できる。

4. おわりに

原子分解能 ABF STEM 法は、軽元素原子カラムと重元素原子カラムを同時に観察することを可能にし、これまで困難であった材料内部の軽元素構造を直接決定する新しいツールになることが期待される。また、ABF STEM 法により H 原子カラムの直接観察が実験的に示されたことは、顕微鏡学者の長年の夢であった全元素対応型原子分解能電子顕微鏡の実現を意味しており、大変意義深い。ABF STEM 法をはじめ STEM における多種多様な検出器ジオメトリの探索と新しいイメージング法の開拓は、過去に精力的に行われており、ABF 以外にもユニークな検出器ジオメトリによる新奇な情報抽出の可能性が予測されている^{10,11,21)}。しかし、このよ

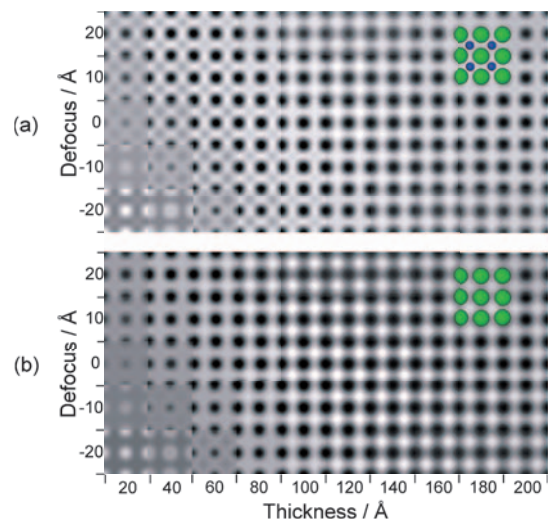


図 7 Bloch wave 法に基づく ABF STEM 像シミュレーション結果。(a) VH₂ 及び (b) VH₂ から H を完全に取除いた結晶モデルを用いた試料厚—デフォーカス依存性。

うな多様な検出器ジオメトリの原子分解能 STEM への応用は全くの未開拓領域であり、収差補正 STEM の導入により空間分解能および感度が著しく向上した今こそ取り組むべき新しいフィールドであると考えられる。筆者らのグループでは最近原子分解能観察対応の多分割 STEM 検出器を開発し、検出器上での位置・角度に依存した複数の原子分解能 STEM 像を 1 回のスキャンにより同時計測することに成功している²²⁾。このような新しい検出器システムにより特定の透過散乱電子を意図的に選択し原子分解能 STEM 像を形成することで、これまで抽出が困難であった局所的な電磁場の情報や結晶異方性に関する情報の抽出が期待できる。収差補正 STEM により極めて高い空間分解能が達成され、H 原子カラムまでもが直接観察できるようになった今、検出器ジオメトリの再検討による STEM の更なる可能性に期待したい。

謝 辞

本稿で紹介した研究の一部は、東京大学の山本剛久博士、日本電子株式会社の沢田英敬氏、奥西栄治氏、近藤行人氏との共同研究により遂行されました。また、水素原子の直接観察につきましては、(財) ファインセラミックスセンターナノ構造研究所および産業技術総合研究所との共同研究成果であります。本研究の一部は最先端研究開発支援プログラム「高性能蓄電デバイス創製に向けた革新的基盤研究」(中心研究者 水野哲孝東大教授) 及び新エネルギー・産業技術総合開発機構平成 19 年度産業技術研究助成事業の助成の下遂行されました。ここに合わせて謝意を表します。

文 献

- 1) Jia, C.L. and Urban, K.: *Science*, **303**, 2001 (2004)
- 2) Jia, C.-L., Mi, S.-B., Urban, K., Vrejoiu, I., Alexe, M. and Hesse, D.: *Nature Mater.*, **7**, 57 (2008)
- 3) Pennycook, S.J. and Jesson, D.E.: *Ultramicroscopy*, **37**, 14 (1991)
- 4) Bosman, M., Keast, V.J., García-Muñoz, J.L., D'Alfonso, A.J., Findlay,

- S.D. and Allen, L.J.: *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 086102 (2007)
- 5) Kimoto, K., Asaka, T., Nagai, T., Saito, M., Matsui, Y. and Ishizuka, K.: *Nature*, **450**, 702 (2007)
- 6) Muller, D.A., Kourkoutis, L. Fitting, Murfitt, M., Song, J.H., Hwang, H.Y., Silcox, J., Dellby, N. and Krivanek, O.L.: *Science*, **319**, 1073 (2008)
- 7) Okunishi, E., Ishikawa, I., Sawada, H., Hosokawa, F., Hori, M. and Kondo, Y.: *Microsc. Microanal.*, **15** Suppl. 2, 164 (2009)
- 8) Findlay, S.D., Shibata, N., Sawada, H., Okunishi, E., Kondo, Y., Yamamoto, T. and Ikuhara, Y.: *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 191913 (2009)
- 9) Findlay, S.D., Shibata, N., Sawada, H., Okunishi, E., Kondo, Y. and Ikuhara, Y.: *Ultramicroscopy*, **110**, 903 (2010)
- 10) Rose, H.: *Optik*, **39**, 416 (1974)
- 11) Cowley, J.M.: *Ultramicroscopy*, **49**, 4 (1993)
- 12) Van Dyck, D. and Op de Beeck, M.: *Ultramicroscopy*, **64**, 99 (1996)
- 13) Geuens, P. and Van Dyck, D.: *Adv. Imaging Electron Phys.*, **136**, 111 (2005)
- 14) Anstis, G.R., Cai, D.Q. and Cockayne, D.J.H.: *Ultramicroscopy*, **94**, 309 (2003)
- 15) Huang, R., Ikuhara, Y.H., Moriwake, H., Kuwabara, A., Fisher, C.A.J., Ikuhara, Y., Mizoguchi, T. and Oki, H.: Proc. 22nd Fall Meet. Ceram. Soc. Jpn., 300 (2009)
- 16) 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)
- 17) 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)
- 18) Ishikawa, R., Okunishi, E., Sawada, H., Kondo, Y., Hosokawa, F. and Abe, E.: *Nature Mater.*, DOI: 10.1038/NMAT2957 (2011)
- 19) Hojo, H., Mizoguchi, T., Ohta, H., Findlay, S.D., Shibata, N., Yamamoto, T. and Ikuhara, Y.: *Nano Lett.*, **10**, 4668 (2010)
- 20) Findlay, S.D., Azuma, S., Shibata, N., Okunishi, E. and Ikuhara, Y.: *Ultramicroscopy*, **111**, 285–289 (2011)
- 21) Rose, H.: *Ultramicroscopy*, **2**, 251 (1977)
- 22) Shibata, N., Kohno, Y., Findlay, S.D., Sawada, H., Kondo, Y. and Ikuhara, Y.: *J. Electron Microsc.*, **59**, 473 (2010)