

# 電子顕微鏡を用いた価電子（結合電子）状態分析技術の開発

## Valence Electron Spectroscopy Based on Electron Microscopy

寺 内 正 己

Masami Terauchi

東北大学多元物質科学研究所先端計測開発センター

**要 旨** 電子顕微鏡用の軟 X 線分光器開発の開発経緯および現状に関し報告した。これまで開発してきた分光器が、基本で 60–1200 eV、拡張タイプで 60–2300 eV であったのに対し、現在開発中の分光器においては 50–4000 eV の測定範囲を目指している。また、この装置による金属 Li からの Li-K 発光スペクトル測定にも成功した。また、以前作製した高分解能タイプの分光器で測定した六方晶 BN から得た N-K 発光スペクトルの異方性計測から、 $\pi$  結合軌道および  $\sigma$  結合軌道からの発光強度分布（ $\pi$  結合軌道および  $\sigma$  結合軌道の状態密度分布に比例する）を求め、バンド計算の結果とよい一致をしていることを確認した。

**キーワード**：軟 X 線発光分光法、価電子状態、電子顕微鏡

### 1. はじめに

近年、電子レンズ用の収差補正装置が実用化され、電子顕微鏡で物を拡大して見るという技術の精度がどんどん向上し、最先端の装置における空間分解能は 0.05 nm に達している<sup>1)</sup>。たとえ高価な収差補正装置がない場合でも、0.2 nm 程度の空間分解能を保證する透過型電子顕微鏡が巷にたくさんある。拡大して容易に細かな構造観察が可能となると、その領域の結晶構造や組成だけでなく物性もしくはその基である電子状態を知りたくなる。

構造に関しては、電子回折図形、明視野・暗視野像、高分解能電子顕微鏡像や走査透過電子顕微鏡像からその知見を得ることができる。組成に関しては、EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) や WDS (Wavelength-dispersive spectroscopy) として知られている X 線発光分光法 (X-ray emission spectroscopy: XES) により定量分析が行えるだけでなく、電子顕微鏡技術と組み合わせて元素分布像なども得ることができる。電子状態に関しては、電子エネルギー損失分光法 (Electron energy-loss spectroscopy: EELS) を用いるというのが一般的な考え方である。EELS の最大の特徴は、エネルギー分析すべき非弾性散乱電子の散乱角が小さい (小角散乱) ため、非弾性散乱電子の大半を容易に分析器に取り込むことができるので、極めて検出効率の高い手法であるという点である。このため、電流量の小さなナノメートルサイズのビームでも測定が可能である。また、1 eV 程度のエネルギー分解能は比較的容易に得ることができる。但し、近赤外領域まで

含めた光物性 (誘電物性) を測定しようとする、0.1 eV 程度のエネルギー分解能を有するモノクロメータ搭載の高分解能 EELS 電子顕微鏡が必要となる<sup>2,3)</sup>。

本稿の題目にある“価電子 (結合電子) 状態分析”を電子顕微鏡で行うためには、XES の高分解能測定を実現する必要がある。汎用 EDS は、エネルギー分解能が 120–130 eV 程度である上に発光 X 線は全方位に放出されるため、EELS に比べるとエネルギー分解能も検出効率も極めて悪い。EDS の高エネルギー分解能化の技術革新は現在進行中である<sup>4)</sup>。但し、EDS の高分解能化は元素分析の高精度化を目指しており、現時点では、価電子状態を分析するにはエネルギー分解能が不十分である。近年は、エネルギー分解能は変わらないが検出効率を飛躍的に向上させた Silicon Drift-Detector (SDD) と呼ばれるタイプの EDS 装置が普及し始めている。一方、軟 X 線領域での高分解能 XES 測定により、EELS では得ることのできない価電子 (結合電子) の状態密度分布が得られることが知られている<sup>5–7)</sup>。この実験技術を透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope: TEM) で実現したいと思い、装置開発に着手してから 11 年が経過している。初期の開発状況はすでに報告してあるので<sup>8,9)</sup>、本稿では、最近の TEM-XES の状況を中心に報告する。

### 2. 価電子 (結合電子) 状態分析と XES

原子が集合体 (分子、固体) として存在するためには、原子同士の結合が安定である必要がある。そのため、新たな物質が合成されると、その結晶構造の解明だけでなく、価電子のエネルギー分布 (状態密度分布) 測定が行われる。価電子の状態密度分布を得るためには、光電子分光法 (Photoemission Electron Spectroscopy: PES) もしくは XES を用いる必要がある。PES は固体の価電子状態を解明するうえで優れ

〒 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1  
TEL: +81-(0)22-217-5372; FAX: +81-(0)22-217-5373  
E-mail: terauchi@tagen.tohoku.ac.jp  
2011 年 5 月 9 日受付

た実験手法であり広く使われている。しかしながら、測定する光電子の平均自由行程が1 nm程度以下と短いため超高真空下での清浄試料表面を必要とすることや、絶縁体では光電子放出に伴う試料の帯電を取り除く工夫が必要であるなど、実験上の制約が存在する。一方、XESは、測定するX線の平均自由行程が数十nm程度以上であるため、バルク敏感（表面状態に鈍感）な測定であり超高真空を必要しない。また、X線放出は物質内での電子遷移に起因するため、X線エネルギー測定における試料帯電の影響はなく、絶縁体でも測定が可能である。すなわち、EDSで測定している発光X線を高分解能測定できるようにすれば、電子顕微鏡観察で結晶性や組成を確認した特定の試料領域から、金属でも絶縁体へでも適応可能な価電子状態測定手法を実現できることになる。

価電子の状態密度分布を得るためには、そのエネルギー分布幅が5–10 eVであることを考慮すると、少なくとも1 eV程度以下のエネルギー分解能を実現する必要がある。11年前、最初の実験機を組上げてテストを始める直前、ある研究会でXESの必要性とエネルギー分解能に関して話をしたところ“そのような高分解能は不可能だ”とコメントされたのを今でも覚えている。確かに、当時知られていた電子顕微鏡用XES技術の延長線上に“1 eV程度以下のエネルギー分解能”を考えていたら不可能であったと思われる。我々が開発してきているXES装置はWDSタイプであるため、そのエネルギー分解能はX線のエネルギー（波長）に依存する。これまで開発してきた汎用型分光器を用いると、AlのL発光（73 eV）で0.2 eVの分解能が確認できているので、X線のエネルギーが400 eV以下であれば“1 eV程度以下”の分解能が実現できていることになる。ちなみに、高分解能タイプの分光器を用いた測定では、Al-L発光のフェルミ端において0.08 eVの分解能が確認されている<sup>10)</sup>。これまで開発してきたTEM用のほとんどの分光器（現在までに仕様の異なる6台を製作）は、試料位置から検出器まで50 cm程度とコンパクトであるにもかかわらず、このような高いエネルギー分解能を実現できている理由は、1) 検出器として画素の小さなCCD検出器（13.5  $\mu\text{m}^2$ ）を用いている事と、2) 試料上での電子ビームサイズ（X線発生源の大きさ）が検出器の画素サイズよりも十分小さい（1  $\mu\text{m}$ 程度以下）ことによる。この組み合わせにより、分光に用いている回折格子の性能が十二分に発揮できた結果、高いエネルギー分解能が実現できている。当然、用いている回折格子は収差補正が施された特殊なものである。一方、放射光施設でのXES装置は、試料上のスポットサイズが大きいため、分光器をメートル単位で大きくすることで高エネルギー分解能を実現している。だが、このような大きな分光器を電子顕微鏡へ装着するわけには行かない。

XESで価電子の状態密度分布測定をするためには、電子線照射により生じた内殻ホールへ価電子（結合電子）が遷移する際に放出されるX線を分光測定する必要がある（図1のd）。通常の元素分析に用いる1 keV程度以上のX線は、

浅い内殻の電子がより深い内殻のホールへ遷移する際に放出（図1のc）されるものがほとんどであり、価電子分布の情報は含まれてない（高分解能XESであれば価電子量に関する情報をケミカルシフトとして観測可能）。すなわち、価電子分布測定という目的のためには、1 keV程度以下の軟X線の分光が重要となる。このエネルギー領域でのXES測定（Soft-X-ray XES: SXES）の困難な点は、発光効率が極めて低い点にある。例えば、上で述べたAl-L発光の効率は $7.5 \times 10^{-4}$ と報告されている<sup>11)</sup>。これは、Al-L殻励起（73 eV）による非弾性散乱電子が約1300個生じた時に、1個の光子が放出されることに相当する。Cu-L殻励起（930 eV）では、約90個の非弾性散乱電子に対して1個の光子が放出される。すなわち、軟X線のエネルギー領域においては、生成された内殻ホール状態（原子の励起状態）の99%以上が発光を伴わないオージェ過程で基底状態へと緩和してしまう。この小さな確率で四方八方に放出されるX線を、比較的小さな立体角をもつ分光器で測定しなければならない。そこで、検出効率を少しでも良くするため、1) X線集光ミラーの設置による3倍程度の強度増強、および、2) 平面結像型の収差補正回折格子と2次元検出器CCDの組み合わせによる平行検出など採用による検出効率向上の対策を行ってきた。このように書くと、XESは絶望的に実験が難しい印象を与えるが、EELSで高分解能測定をするよりも実験が容易な面もある。上で述べたが、分光器のハード側の性能で分解能が決まるため、EELSのように高価なモノクロメータ付電子銃を必要とせず、LaB<sub>6</sub>でもタングステンでも高い分解能が得やすい点である。また、測定する発光強度は弱いものの、

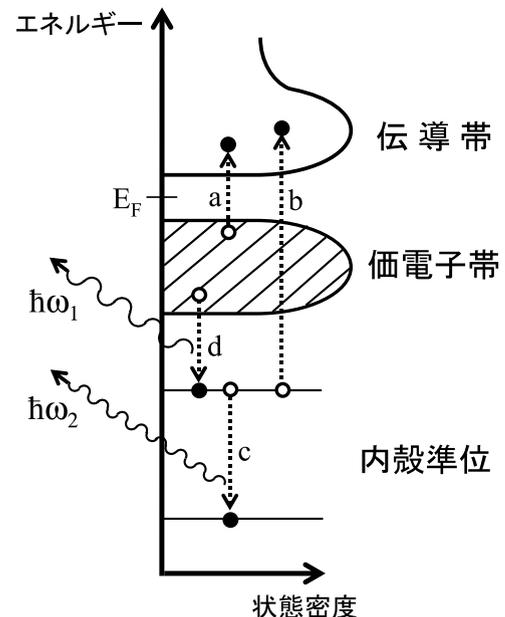


図1 電子構造の模式図と、EELS (a: 価電子励起とb: 内殻電子励起) およびXES (cとd) に対応した電子の遷移。遷移cに伴う発光X線を高分解能で分光すると、価電子のエネルギー分布（状態密度分布）を得ることができる。

電子顕微鏡の電気系（レンズ系や偏向系の電気回路）の安定度を気にすることなく、長時間測定しても分解能の低下がほとんどない点である。

### 3. 軟 X 線分光器の構成

分光器の構成部品は、集光ミラー、回折格子、検出器の3つである。また、電子顕微鏡本体の真空度を低下させないよう、分光器専用の排気系を用意している。

・集光ミラー：これまで数種類のミラーを設計・製作してきた。現在使用しているものは、X線の通路に沿った長さが約14 cmのものを、2枚が対となるように通路の両側に設置したものである。基本的には、回折格子へ入射する方向から少し脇へそれたX線をAuの平滑表面で反射させ、回折格子へ入射した後に検出器へ到達する方向へと導くというものである。Auは、1 keV以下に大きな吸収端がなく大気への暴露でも安定であり、かつ、密度が高いため軟X線領域での反射率が高い物質である。重要な点は、高い反射率を得るために、X線の入射角を3度程度以下に設定する事と、Auミラー表面の平滑度を極力良くすることである。現在使用している集光ミラーは、カットしたSiウエハの表面にAuを蒸着（専門家に蒸着を依頼）したミラーを用いたものと、AuメッキをしたNi板（市販品を購入）をカットして用いたものの2種類である。どちらも、強度を3倍程度増加させる役割をしている。

・回折格子：開発当初は、分光器をコンパクトにすることを念頭に平面結像型回折格子の使用を決めた。しかしながら、上でも述べたように、平面結像型回折格子は2次元検出器と組み合わせてパラレル検出をする上で適した分光素子である。このタイプの回折格子は、回折格子への入射角が小さい斜入射分光系（反射率を向上させるため入射角を3度程度以下にしている）における結像収差が補正されるように、回折格子の溝間隔が系統的に変化するようにした不等間隔回折格子として喜多らにより考案された<sup>12,13)</sup>。斜入射であることは検出立体角が小さいことを意味するので欠点である反面、電子顕微鏡へ装着する際はわずかな隙間があれば既存の電子顕微鏡技術と融合できるという長所にもなる。実際、これまでのTEM装着において、TEM本体の光学系（レンズ系、偏光系）には変更を加えていない。この最初に報告された回折格子を用いた分光器以外に、デザインの異なる不等間隔回折格子を用いた分光器の作製を行ってきている。新規の光学系を作る際は、日本原子力研究開発機構（関西光科学研究所）との共同研究として、同機構の小池雅人博士にお願いして設計や評価をしていただいた。回折格子の溝間隔は不等間隔ではあるが、平均の溝本数としては、1200本/mm（入射角3度程度）または2400本/mm（入射角1.5度程度）を使用している。回折格子のサイズは30×50 mmの長方形で、溝は短い辺と平行に形成されている。オリジナルな一品物の不等間隔回折格子の作製は高価であるため、現在進行中のプロジェクトでは、レプリカ法により作製したより廉価な不等

間隔回折格子を用いた汎用SXES分析システムの開発を進めている。

・検出器：軟X線に感度があり、かつ、画素がなるべく細かい2次元検出器ということで、反射防止膜等の表面構造のない背面照射型CCDチップ（画素13.5 μm<sup>2</sup>）を搭載したカメラを使用している。このタイプのCCDチップは、開発当初は海外製品しか存在しなかった。最近になり、国内製CCD素子（画素12 μm<sup>2</sup>）を搭載した軟X線用2次元検出器が手に入るようになり、現在テスト中である。これらのカメラは、微弱な信号を捕らえるため、暗電流によるバックグラウンドを極力下げるためにCCDチップを冷却して使用する。現在、液体窒素冷却CCD（-100度）を使用した分光器が1台とペルティエ冷却CCD（-80度）を用いた分光器が2台の、合計3台が稼動中である。軟X線用CCD検出器は高感度・高精細であるが、軟X線以外の電磁波に対しても高感度であるために問題が生じる場合がある。例えば、ダイヤモンドなどの絶縁体に電子線を照射すると、可視光を放出する（ルミネッセンス）ことが知られている。このルミネッセンスは、スペクトルのバックグラウンドとなるため注意が必要である。第一には、試料と回折格子の間にスリット等を配置して余計な光が分光器に入射しないようにすることが大事である。しかしながら、軟X線と同じ光学経路は開けざるを得ないので、CCD検出器を用いた実験で完全にルミネッセンスによるバックグラウンドを除くことは困難である。その場合の対策として、マルチチャンネルプレート（MCP）と可視光用CCDカメラを組み合わせた検出器をテストしている。MCPは、軟X線に対して高感度であるが、可視光に対して感度はない。これまでの実験では、ルミネッセンスの除去にある程度の効果があることが確認できている。MCPはCCDに比べ約2倍の画素サイズであるため検出器のエネルギー分解能が低下するが、Al-L発光では0.2-0.3 eVが得られており、低エネルギー領域（波長の長い領域）では有用であると考えている。

・排気系：集光ミラーと回折格子の部分は電子顕微鏡本体の真空ポンプで排気されている。回折格子のすぐ後ろにゲートバルブを設け、そのバルブ以降の検出器までの空間を排気するための専用の真空排気装置を設置している。基本的には、除震ダンパー付ターボ分子ポンプとロータリーポンプの組み合わせである。電子顕微鏡周辺の設置条件によっては、イオンポンプを追加した排気装置も作製した。その場合には、イオンポンプの光がCCDに届かないような工夫が必要である。我々の場合は、一部の排気管の内側をメッキで黒くすることで対応している。この分光器専用の排気装置により、電子顕微鏡本体の真空度を下げることなく実験が行えている。

図2に、JEM2200FSに装着した分光器の外観写真(a)と、その分光系(b)を示す。この分光器は3つの不等間隔回折格子を装着しており、60-2300 eVをカバーできる<sup>10)</sup>。この分光器は、文科省リーディングプロジェクト（H16-H18）において、実用化を目指し、我々が開発してきた分光器の構造

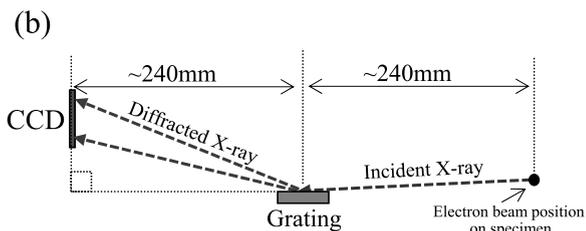
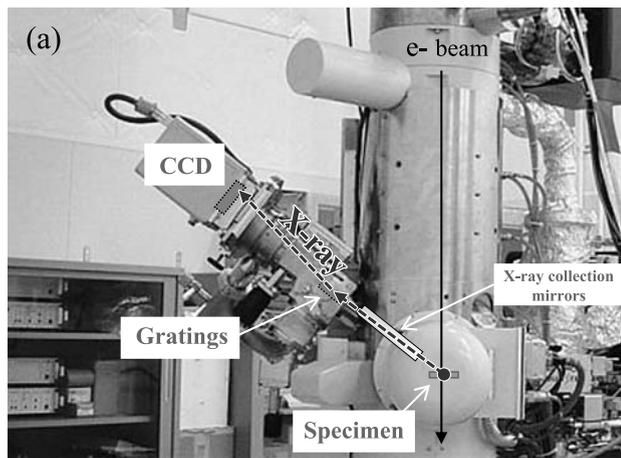


図2 (a) 実用化を目指したSXES装置 (ver.5) を汎用TEM (JEM2200FS) に装着した外観写真. 60–2300 eV が測定可能. (b) この分光器の光学系の模式図.

をもとに企業で図面を引いて製作したものである. この後、測定領域をさらに広げられないかというニーズがあることが分かり、JST 産学共同シーズイノベーション化事業で産官学の共同研究として新たな分光器の開発 (H20–H23) を行っている最中である<sup>14,15</sup>. 今回の目的は、低エネルギー側の Li-K 発光 (54 eV) から高エネルギー側は Te-La 発光 (3.7 keV) までカバーできるようにし、かつ、ピーク同定などできるソフトウェアを完備した分析システムを構築して製品化することである. また、これまででは TEM だけに装着してきたが、TEM よりプローブ電流の大きな Electron Probe Microanalyzer (EPMA) に装着することで測定時間の短縮を目指している. EPMA の大電流と分光器の高い分解能を生かすことで、EPMA による化学状態マッピング技術の汎用化を考えている. 図3に、今回新たに作製して TEM に装着した実験用分光器の外観写真 (a) と、それを用いて測定した金属 Li の K 発光スペクトル (b) を示す<sup>15</sup>. スペクトル強度が非対称なのは、価電子帯の状態密度分布を反映しているからであり、右側の急峻に強度変化している部分がフェルミエネルギー位置に対応する. この実験機は、4つの不等間隔回折格子を装着しており、50–4000 eV をカバーできることが確認できている. さらに、二つの検出器 (CCD と MCP) の特性テストを行うため、真空を保持したまま検出器を交換する機構を備えている.

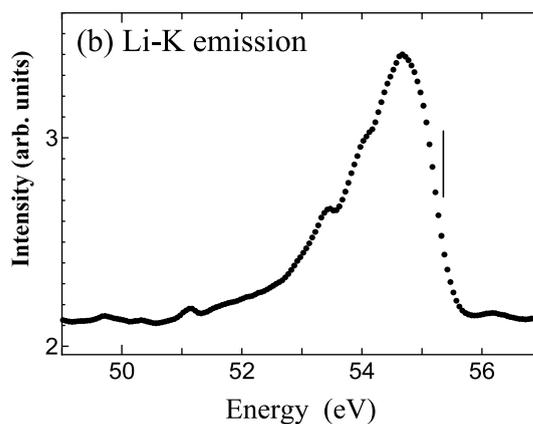
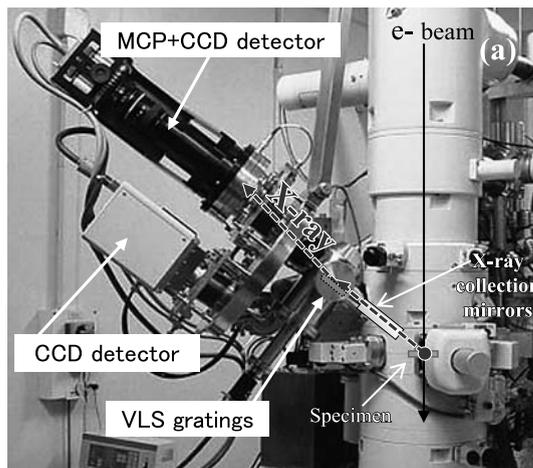


図3 (a) 汎用化のため、検出器や各種回折格子テストのために作製した SXES 実験装置 (ver.6) を汎用TEM (JEM2010) に装着した外観写真. 50–4000 eV が測定可能. (b) この分光器を用いて測定した、金属 Li の K 発光スペクトル.

#### 4. 電子顕微鏡を用いた SXES のメリット

電子顕微鏡での X 線発光分光技術が高分解能・高感度化され EPMA や TEM に装着されると、電子顕微鏡観察で結晶性や組成を確認した特定の試料領域から価電子状態測定ができるようになる. エネルギー分解能では放射光施設での高分解能装置に及ばないが、それに近い実験が実験室に納まるサイズの装置で可能となる意義は大きいと考えている. ただ、これだけでは単なる汎用化に過ぎない. 電子顕微鏡を使うメリットは、試料の結晶性とその方位を確認した上での測定ができる点にあると考えている. SXES の異方性発光強度分布は、価電子の空間分布の情報を与える<sup>16</sup>) と同時に、発光軟 X 線の偏光状態とも密接に関連している. これを測定するためには、良質な単結晶とその正確な結晶方位のコントロールが必要である. まさしく、電子顕微鏡にうってつけ的手法ではないかと考えている. 以下には、異方性発光測定の例として、六角晶窒化ホウ素 (hexagonal Boron nitride; h-BN) 単結晶の窒素 K 発光スペクトルについて示す.

図4 (a) に、取束電子回折法で単結晶性を確認した h-BN

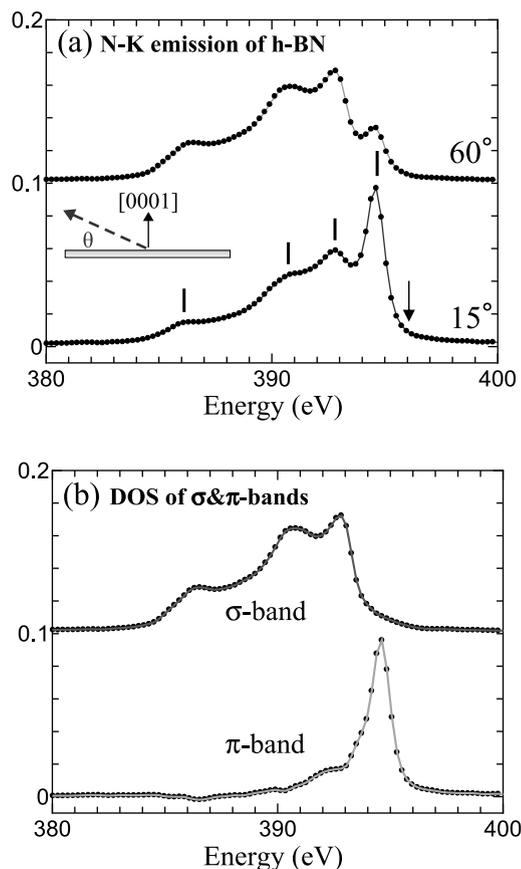


図4 (a) 高分解能タイプのSXES装置(ver.4)を用いて測定した、六方晶BNの異なる結晶方位で測定したN-K発光スペクトル。(b) 二つのスペクトルの演算により求めた、 $\pi$ 結合軌道および $\sigma$ 結合軌道からの発光強度分布( $\pi$ 結合軌道および $\sigma$ 結合軌道の状態密度分布に比例する)。

から、異なるX線放出方向(挿入図参照:(0001)面と成す角度 $\theta$ で表示)で測定したN-K発光を示す。測定装置は、高分解能SXES装置ver.4である<sup>10)</sup>。このスペクトル強度分布は、価電子帯のN-2p成分を強く反映したものである。強度分布の右端に矢印で示した付近が価電子帯の上端に対応する。60度と15度で測定したスペクトルは、共に縦線で示した4つ位置に構造を示すが、価電子帯上端のピーク強度に大きな違いがあることがわかる。これは、価電子帯上端を占有する $\pi$ 結合軌道と、それ以外の $\sigma$ 結合軌道からの発光強度が、共に異方的であると同時にそれぞれの結合軌道のエネルギーが異なることに起因する。また、h-BNの価電子帯の上端はN原子の軌道成分が支配的であるため、発光強度の異方性は、B-K発光よりもN-K発光スペクトルで顕著に観察される<sup>10)</sup>。 $\pi$ 結合軌道と $\sigma$ 結合軌道の発光強度の角度依存性は、それぞれ、 $\cos^2\theta$ 、 $(1 + \sin^2\theta)/2$ に依存する<sup>17)</sup>。このことから、この2つのスペクトルを用いて、図4(b)に示す $\pi$ 結合軌道および $\sigma$ 結合軌道からの発光強度分布( $\pi$ 結合軌道および $\sigma$ 結合軌道の状態密度分布に比例する)を求めることができる。 $\pi$ 軌道が価電子帯上部(右側)に位置すること、また、 $\sigma$ 結合軌道の状態密度に3つのピークが存在することが分かる。理

論計算<sup>18)</sup>と比較すると、 $\pi$ 軌道のピークと $\sigma$ 軌道の最もエネルギーの低いピークに対応する波動関数の波数がブリルアンゾーン境界に位置すること、また、残り2つの $\sigma$ 軌道のピークに対応する波動関数の波数がブリルアンゾーンの中心付近に位置する事などが分かる。放射光施設を用いたh-BNに対する異方性発光の測定はすでに報告されているが<sup>17)</sup>、多結晶試料での測定結果である。

この異方性SXESを用いれば、強相関電子系物質で言われている価電子の軌道整列などの情報を、特定の単結晶領域から得られる可能性がある。課題としては、結晶方位のコントロールの自由度を増やした電子顕微鏡用試料ステージが必要なことである。X線4軸回折計のような試料ステージが実現できれば、放射光では扱えない微小な結晶や多結晶試料などでも、電子顕微鏡を用いた単結晶のSXES異方測定ができるようになる。

## 5. おわりに

軟X線領域でのXESは、物理分野での固体のバンド構造を調べる手段として、1930年代に海外で始まった<sup>6)</sup>。日本では、1950年代末に東北大学の林・佐川先生により始められ<sup>19)</sup>、1960年代には佐川先生が精力的に研究をされている<sup>7)</sup>。これらの研究は、固体の励起源としてX線を用いている。電子線励起でのXESとしては、1950年のCastaing&Guinier先生によるAl-Cu合金の研究報告が最初ではなからうか<sup>20)</sup>。この研究は、現在のEPMAに発展している。このようにみると、私のやってきた事は、回折格子や検出器の最新の物づくり技術を活用して、SXESという物理計測手法を電子顕微鏡に(遅ればせながら)持ち込もうとしてきた過程と位置づけることができる。

X線分光に関しては全くの素人であった私が10年以上も開発を続けてこれたのは、幸いにも、所属する東北大学多元物質科学研究所に、実験装置を試作できるしっかりとした機械工場やそれを支える技術職員組織があったからである。新規の分光系開発に関しては、原研の小池雅人博士に全面的にご協力いただいていた。また、検出器に関しては、浜松ホトニクスの方々に色々と相談させていただいた。他にも多くの方々にご協力、ご支援いただいていた。この場をかりて感謝申し上げたい。現在進行中のJSTプロジェクトでは、日本電子(株)、(株)島津製作所、原子力研究開発機構、東北大学の産官学の研究協力体制の下、SXES技術の汎用化を目指した装置開発を行っている。なるべく多くの方に使っていただけるような装置となるよう努力したい。

最後に、SXES装置を作り始めてある程度たってから分かった事がある。私が最初の試作分光器をTEMに装着して実験を始めた部屋が、どうも、上で挙げた日本のSXESの草分けである林・佐川先生が使っていた実験室のようだという事である。何かの因縁を感じざるを得ない。

文 献

- 1) Sawada, H. *et al.*: *J. Electron Microscopy*, **58**, 357–361 (2009)
- 2) Terauchi, M. *et al.*: *J. Microscopy*, **194**, 203–209 (1999)
- 3) Sato, Y. *et al.*: Abstract of the 9<sup>th</sup> Asia-Pacific Microscopy Conference, 394–395 (2008)
- 4) Hara, T. *et al.*: *J. Microscopy*, **59**, 17–26 (2010)
- 5) Parratt, L.G.: *Rev. Mod. Phys.*, **31**, 616–645 (1959)
- 6) Fabian, D.J. *et al.*: *Rep. Prog. Phys.*, **34**, 601–696 (1972)
- 7) Aita, O. and Sagawa, T.: *J. Phys. Soc. Japan*, **27**, 164–175 (1969)
- 8) Terauchi, M. *et al.*: *J. Electron Microscopy*, **50**, 101–104 (2001)
- 9) Terauchi, M. and Kawana, M.: *Ultramicroscopy*, **106**, 1069–1075 (2006)
- 10) Terauchi, M. *et al.*: *J. Electron Microscopy*, **59**, 251–261 (2010)
- 11) Krause, M.O.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**, 307–327 (1979)
- 12) Kita, T. *et al.*: *Applied Optics*, **22**, 512–513 (1983)
- 13) Harada, T. and Kita, T.: *Applied Optics*, **19**, 3987–3993 (1980)
- 14) Takahashi, H. *et al.*: *Microscopy & Microanalysis*, **16**(supple. 2), 34–35 (2010)
- 15) Terauchi, M. *et al.*: *Microscopy & Microanalysis*, **16**(supple. 2), 1308–1309 (2010)
- 16) Heitler, W.: *THE QUANTUM THEORY OF RADIATION 3<sup>rd</sup> edition*, Dover, New York, 175–179 (1954)
- 17) Tegeler, E. *et al.*: *phys. stat. sol. (b)*, **84**, 561–567 (1977)
- 18) Xu, Y.N. and Ching, W.Y.: *Phys. Rev. B*, **44**, 7787–7798 (1991)
- 19) 林 威, 佐川 敬: 日本物理学会予稿集, **14**, 343 (1959)
- 20) Castaing, R. and Guinier, A.: Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Electron Microscopy, 60 (1950)