

STEM-EELS による高分解能電子状態解析

High Resolution Electronic State Analysis Using STEM-EELS

治田 充 貴

Mitsutaka Haruta

京都大学化学研究所

要 旨 現在の電子顕微鏡技術は単に原子を見るだけではなく、元素の種類や状態をも原子分解能で区別できるようになっている。それを可能にするのが、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) と電子エネルギー損失分光法 (EELS) の組み合わせである。本稿では、球面収差補正器が装備された STEM を用いて、最近の遷移金属酸化物材料を対象とした高分解能電子状態解析について実験・解釈における注意点などに触れながら紹介する。

キーワード：走査型透過電子顕微鏡，電子エネルギー損失分光法

1. はじめに

透過型の電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS) は高速電子が試料内を透過する際に損失するエネルギーを測定することで、物質の組成や電子状態を分析する手法である。EELS における非弾性散乱の特性角 (ローレンツ型の角度分布で散乱する半値半幅) は相対論的に取り扱おうと以下の式で与えられる¹⁾。

$$\theta_E = \frac{\Delta E}{2\gamma T} = \frac{\Delta E}{E_0} \left(\frac{E_0 + m_0 c^2}{E_0 + 2m_0 c^2} \right) \quad (1)$$

(ΔE : 損失エネルギー, E_0 : 入射エネルギー, γ は相対論補正因子 $(1 - (v/c)^2)^{-1/2}$, T は有効運動エネルギー $m_0 v^2/2$)

通常 EELS では 0~2 keV 程度のエネルギー範囲で測定を行うが、特性角は非常に小さく小角散乱である。そのため、EELS は高分解能像研究で広く利用される走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) による高角円環暗視野法 (High-Angle Annular Dark-Field: HAADF) との相性が良く、STEM-EELS 法では結晶中の原子カラムが観察できることはもちろん、個々の原子の組成や電子状態をも分析することが出来る。特に近年ではこの技術を使って原子分解能での元素マッピング^{2~4)} やいくつかの電子状態マッピング^{5~7)} までも報告されており、今後さまざまな材料に対して益々応用研究が進展していくことと期待される。一方で、STEM-EELS の解釈は研究が進めば進む様々な問題が報告されており^{8~15)}、むしろ複雑化している。例えば本稿で紹介

する EELS の内殻電子励起スペクトルは X 線吸収分光 (XAS) と等価な情報を得ることができるが、STEM-EELS では電子線が試料中のどこを通ったかまで考慮する必要がある。本稿では『講座』という体裁を考慮し、STEM-EELS を行うにあたっての実験・解釈における注意点について触れながら、著者のこれまでの実験と計算を組み合わせた単結晶材料の高分解能電子状態解析について解説する。

2. EELS の空間分解能

EELS の空間分解能は電子顕微鏡像の空間分解能と等しくない。このことは必ずしも電子プローブを置いた位置の電子構造だけが単純にスペクトルに反映されるわけではないということの意味している。EELS 信号の空間的広がり損失エネルギー値に依存して変化する。これを非弾性散乱電子の非局在性因子と呼ぶ。非局在性因子は EELS 信号の空間的な広がりを意味しておりその半値全幅 d_{50} は以下の式で書き表される¹⁾。

$$d_{50} = \frac{\lambda}{2\theta_E^{3/4}} \quad (2)$$

ここで、 λ は入射電子の波長である。図 1 に非局在性因子の損失エネルギー依存性を示す。損失エネルギーが大きいほど EELS 信号が局在化していることが分かる。直感的には励起に高エネルギーを要する内殻の電子ほど EELS 信号は空間的に局在化しているということの意味している。つまり、EELS の空間分解能は元素や殻の違いによって異なる³⁾。

また、(1) 式から分かるように非局在性は加速電圧にも依存しており、低加速電圧であるほど EELS 信号が空間的に局在化する。このことは電子顕微鏡像の空間分解能とは Trade-off の関係にあるが、入射電子プローブがそもそも太ければ

〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
E-mail: haruta@eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp
2014 年 4 月 9 日受付

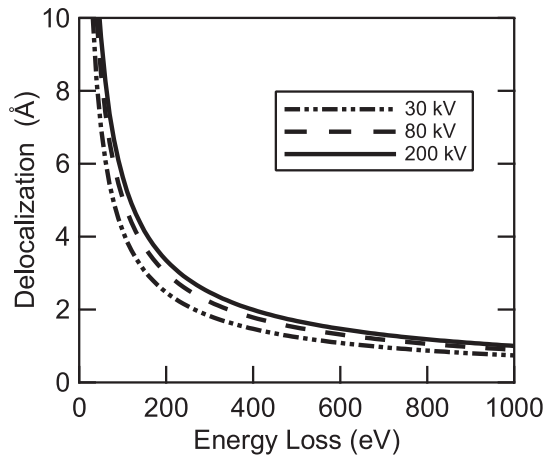


図1 各加速電圧における非弾性散乱電子の非局在性

当然 EELS の空間分解能は低下する¹¹⁾。最近では収差補正装置の発展によって低加速電子顕微鏡でも像の空間分解能は原子分解能が保持されており、非弾性散乱断面積やダメージの観点からも低加速での実験による利点は大きい¹⁶⁾。

さらに、EELS の空間分解能には電子のチャネリング現象も関わってくる。実際の試料は有限の厚さを持っているため、原子分解能でスペクトルを得るためには入射電子の波動関数が目的とする原子カラムに局在化続けている必要がある。こ

れは、マルチスライス等の理論計算によって確認することができる。この観点では重元素である程 EELS 信号は局在化しやすい。また結晶構造によってはチャネリング現象が複雑になり、隣接する原子カラムにホッピングしてしまう場合もある⁹⁾。

図2に SrTiO₃ の原子分解能元素マッピングの例を示す。球面収差補正器が装備された加速電圧 80 kV の電子顕微鏡 (FEI Titan Cubed) を使用し、試料厚さ 31 nm の領域から測定された結果である。原子分解能で Ti や O の元素マップ (図 2 (b, c)) が得られているが、Spectrum Imaging (SI) 法では励起確率強度の二次元分布を観察している為、各点のスペクトルをみると (図 2 (d, e)) 実際は目的の元素が存在しない場所からかなりの信号強度があることがわかる。二次元マッピングでは目的の元素が原子カラムに含まれる場合には二次元正規分布像が観察されるが、非局在性の効果により励起されている場合には単に強度が減衰し元素像とはならず元素の有無の判断が付き易い。このような理由から点分析や線分析で界面や欠陥における元素分布などを議論する際には十分な注意が必要であり、測定時間が大幅にかかる二次元マッピングによる測定がより信頼性のあるデータといえる。特に、スペクトルの微細構造 (Energy Loss Near Edge Structure: ELNES) を議論する際には隣接する結晶学的に非等価な同種元素の信号の混在に注意しなければならない。

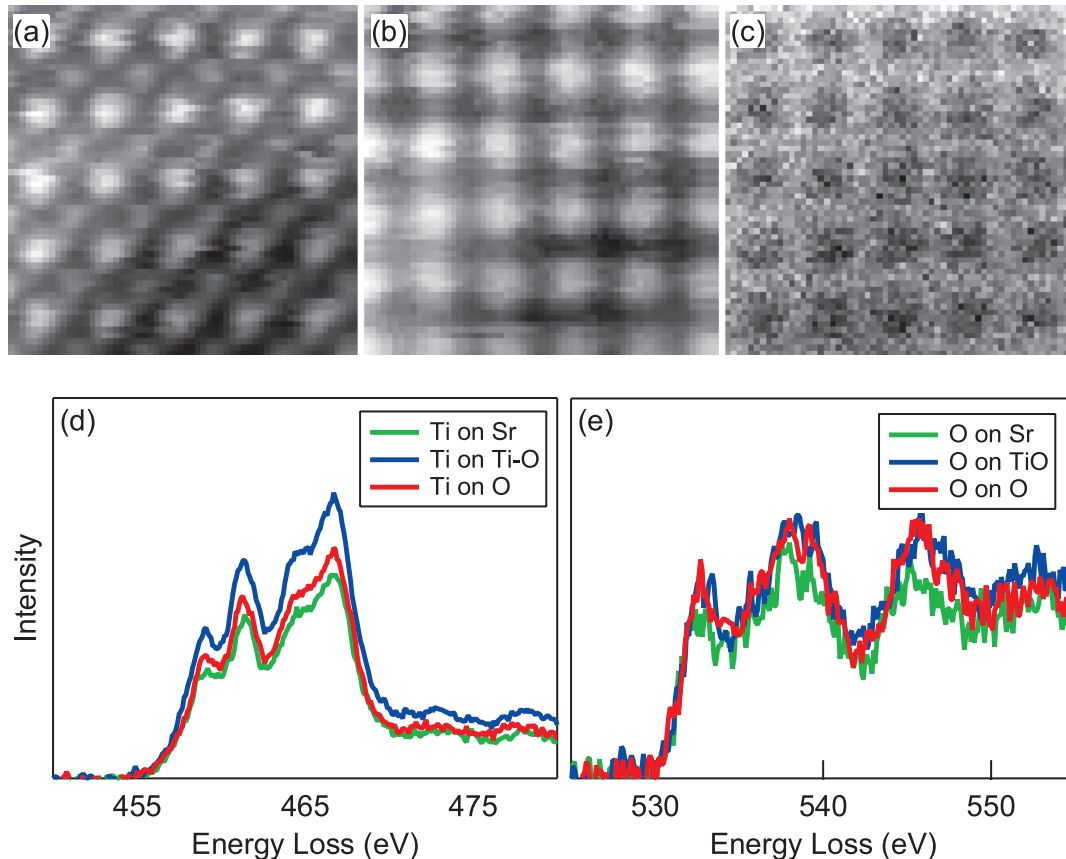


図2 (a) SrTiO₃ の [001] 入射の HAADF-STEM 像。 (b) Ti L_{2,3}-edge。 (c) O K-edge を用いた原子分解能元素マップ。各点から得られた。 (d) Ti L_{2,3}-edge。 (e) O K-edge。

また、SIによるマッピングは必ずしも直感的に解釈できる像が得られるわけではない点にも注意する必要がある。特に取束角や撮り込み角条件に依存して双極子以外の成分の影響で原子直上の強度が落ち込む現象や、重元素位置では強い熱散漫散乱 (Thermal Diffuse Scattering: TDS) によりの全EELS強度が減少するなど、実験をする上で以下の参考論文については是非知っておいて頂きたい^{12~15)}。

3. スペクトルの解釈

EELSの基本的な原理は和文誌や教科書的な本も出版されている為そちらを参照して頂きたい¹⁴⁾。ここでは内殻電子励起スペクトルの解釈について解説する。EELSスペクトルを解釈するには、良く知られているように参照スペクトルとの比較により議論する方法 (Finger Print) と第一原理計算による解釈がある。第一原理計算についてはいくつかのコードがあり、文献18)に詳しく使い分けなどがまとめられている。

ここでは特に、酸素のK-edgeスペクトルの解釈について解説する。酸素のK-edgeとは内殻1s軌道から双極子選択則を満足する ($\Delta l = \pm 1$) 非占有2p軌道への遷移に対応する。内殻軌道は化学結合の影響をほとんど受けずエネルギー的に広がりを持たないため、スペクトルには終状態である非占有2p軌道の部分状態密度 (PDOS) が反映されることになる。ここで酸化物結晶を完全なイオン結晶として考えた場合、酸素は通常2価の陰イオンとなるが、 O^{2-} の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6$ の閉殻構造であり、非占有2p軌道が存在しない。しかしながら、実際の材料ではイオン結合性と共有結合性が混在しており、酸素の2p軌道とカチオンの電子軌道間で共有結合的に混成軌道を形成することで非占有2p軌道が存在する。つまり酸素のK-edgeの吸収端微細構造 (ELNES) における各ピークはカチオンとの混成軌道として帰属を与えることができる。このことはWhite-lineと呼ばれる金属元素のL-edgeやM-edgeの解釈とは大きく異なる点である。つまり、酸素のK-edgeスペクトルにはカチオンとの化学結合に関する情報が豊富に含まれている。酸素のK-edgeを用いた具体的な応用例としては、例えば遷移金属3d軌道の結晶場分裂の大きさ¹⁹⁾、カチオンとの共有結合性の強さ²⁰⁾、軌道の異方性²¹⁾、遷移金属3d軌道のスピン状態²²⁾、バンドギャップ²³⁾などが過去に議論されている。

また内殻1s電子の励起の際には1s軌道に空孔 (core-hole) が形成される。このcore-holeのポテンシャルを遮蔽するために、価電子の再分配が生じ価電子帯および伝導帯の構造が変化する。そのためEELSスペクトルは基底状態の電子構造ではなく励起状態の電子構造が反映されることになる。Core-hole効果は化学結合状態の違い (イオン結合性か共有結合性) で同種元素でも様々であるが、一般的にアニオンのcore-hole効果はカチオンより小さく、酸素のK-edgeもcore-hole効果は比較的小さく²⁴⁾、基底状態の2p-DOSを大よそ反映したスペクトルが得られる。第一原理計算では各元素の

PDOSやELNESを計算することができるため、core-holeを含んだ励起状態の計算において計算スペクトルと実験スペクトルがよい一致を示す場合にその計算結果を信用し、酸素2p-DOSとカチオンの各PDOSを比較することによって軌道の混成を判断しピークの帰属を行う。ここで注意しておかなければいけないことは、実際の物性には基底状態の電子構造が反映されるが、残念ながらEELSで測定されるのは励起状態の電子構造である。つまり、正確には実験的に励起状態の電子構造を知ることによって基底状態の電子構造を類推していることになる。一方で金属のL-edgeなどは始状態と終状態の軌道の重なりが大きいので、スペクトル形状は状態密度をあまり反映しない。

4. 実験手法

STEM-EELSは原理的に原子カラム一つ一つからスペクトルを得ることが可能であるが、これを実験的に行うのはそれほど簡単ではない。HAADF像では重元素位置は容易に観察できるが酸素原子のような軽元素は重元素位置から結晶構造を考えて推定するしかない。原子分解能でEELSスペクトルを得るために電子線を特定の場所に置いてしまうと当然HAADF像は観察できず、オペレーターの操作時間を考慮すると、測定時間中に原子レベルで試料ドリフトしなかった保証はどこにもない。また線分析の場合はEELSスペクトルと同時にHAADF強度のラインプロファイルが得られるが、例えば図2の $SrTiO_3$ のようなペロブスカイト酸化物を[100]方向に分析する場合、実際に得られたデータがAサイト上を線分析したのかBサイト上を線分析したのかの判断は難しい。

そこで我々は高分解能でSTEM-EELSを行う際には2通りの方法で位置の確証を得ている。1つ目は、スキャン領域を原子1個程度の大きさにすることで目的とする原子カラムを観察し続けながらEELSを得る方法である。この場合、原子直上ほどの位置の精度は無いが目的の場所から確実にスペクトルを得ることが出来る。またビエゾ駆動機構が装備されている装置の場合は測定中にドリフトの補正をマニュアルで行える。2つ目は、SI法によって原子分解能でHAADF像とEELSを取得し、実験後に目的の位置からEELSスペクトルをピックアップする方法である。この場合、原子直上だけからのスペクトルを抽出することが可能で位置の精度は高いがS/N比の良いELNESを各点から得るにはかなりの測定時間が必要になるため、安定した装置が必要となる。

5. 金属-酸素多面体を分解したELNES測定

金属酸化物は多様な物性を示すことから研究が盛んに行われている分野の一つである。また、興味深い物性を示すものは結晶構造が複雑な場合が多く、単結晶でも結晶学的に非等価な同種元素がユニットセル中に複数存在し、それぞれが異なる電子状態を持つことになる。特に酸素は元々数が多いので結晶の僅かな歪みによって結晶学的に非等価なサイトになりやすい。材料の物性を正しく理解するためにはこれら結晶

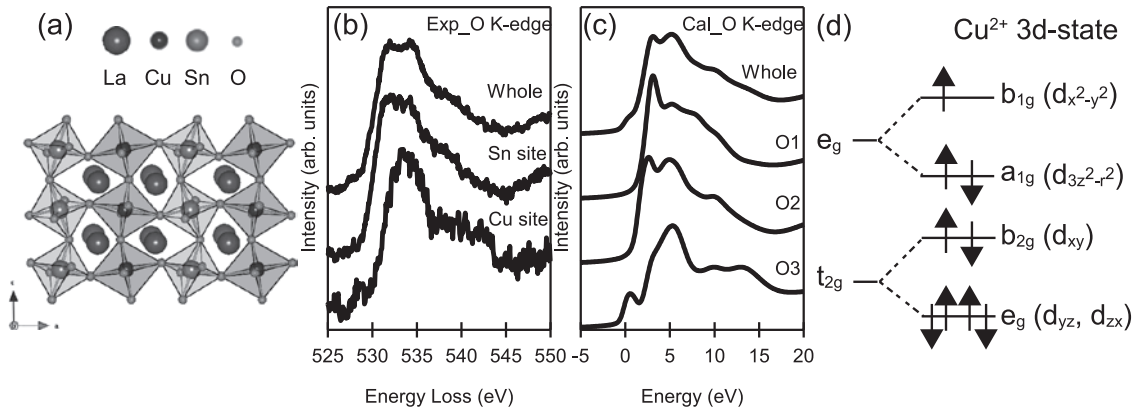


図3 (a) 層状 $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ の b 軸投影結晶構造モデル. (b) 実験と, (c) 第一原理計算による O K-edge. (d) Jahn-Teller 効果による Cu 3d 軌道の結晶場分裂.

学的に非等価な同種元素の電子構造の違いを正確に理解することが重要となり空間分解能の高いSTEM-EELSによる分析が有効な手段となる. ここでは, 層状金属酸化物 $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ (図3(a)) に対して, 金属一酸素多面体を分解した酸素 K-edge の分析例²⁵⁾ について紹介する. $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ は CuO_6 八面体と SnO_6 八面体が層状に積層した B サイト秩序型ダブルペロブスカイト酸化物である. この結晶は Cu^{2+} が Jahn-Teller 効果を引き起こすことで, CuO_6 八面体が層状方向に引き伸ばされ, 各八面体が大きくバックリングしている. このことにより $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ 中には結晶学的に非等価な酸素が 8 種類存在するが, ここでは B サイト原子との結合の違いから 3 種類に分けて考える. すなわち, Sn とだけ結合している酸素 (O1) と Cu とだけ結合している酸素 (O3) と Sn と Cu の間にある酸素 (O2) である. この研究では加速電圧 200 kV の取差補正器付き STEM (JEOL9980TKP1) を使用し前章 1 つ目の手法を用いた測定を行った. ここでは目的とする元素は酸素であるが, B サイト原子を局所スキャンによって観察しながらスペクトルを得ることで非局在性の効果をうまく利用して隣接する酸素原子を励起させるという方法を採用している. 得られた実験スペクトル (図3(b)) は局所電子構造を反映して微細構造が異なっていることがわかる. また全領域から得られたスペクトルは第一原理計算の結果 (図3(c)) と比較的良い一致を示していることがわかり, 実験スペクトルにおける各非等価な酸素の寄与を計算と比較すると, 本手法では八面体分解能で酸素 K-edge が取得できていることが分かった. すなわち Sn と Cu の間の酸素 (O2) 成分はどちらのスペクトルにも含まれている. PDOS を比較すると, ピーク A から D はそれぞれ Cu-3d, Sn-5s, La5d/4f バンドと混成した非占有酸素 2p 軌道への遷移と帰属を与えることが出来る. ここで, Cu の 3d バンドとの混成由来のプレピーク A に注目すると, このピークは Cu サイトからの実験スペクトルだけに観測されていることが分かる. O2 成分が両方の実験スペクトルに含まれるということは, この実験結果は O3 にだけこのプレピークが存在することを意味している. 確かに計算スペクトルを見ると O3 にだけプレピークがあることが確認できる.

このことは Cu^{2+} の Jahn-Teller 効果により 3d 軌道の結晶場が図5のようにさらに分裂し, bc 面に広がる $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ 軌道にのみ hole が存在していることを示している. このようにサイトを分離して酸素の K-edge を取得する方法では空間分解能として多面体分解能を有している. 一方で同じ手法でカチオンを分析する場合には元素によってはほぼ原子分解能での分析が可能である. これはペロブスカイト型酸化物の場合, カチオンの原子間距離が比較的離れていることと, edge も比較的高エネルギー損失であるためである. サイト分解した分析例については文献 20) にも詳しく解説されているのでそちらも参照していただきたい.

6. 原子分解能電子状態マッピング

ここでは 4 章で紹介した SI 法を用いた測定例について紹介する. 2 章で説明した EELS の空間分解能を酸素について考えると, 八面体中のある酸素原子直上に電子プローブを置いたとしても, 測定されるスペクトルには隣接する酸素原子の成分がどうしても含まれてしまう. 一方で SI 法は励起確率強度の二次元分布を得ることが出来る為, 二次元マップにすることで特定ピークの空間的な起源が原子分解能で特定することが出来ると考えられる.

図4に $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ における酸素 K-edge の ELNES を使った原子分解能電子状態マッピングを示す⁷⁾. この実験では非局在性の向上を考え加速電圧 80 kV の電子顕微鏡 (FEI Titan Cubed) により測定を行った. エネルギー幅 50 eV の積分強度で作成したマップ (図4(b)) では HAADF 像では観察することが困難な酸素が原子分解能で可視化されているが, エネルギー幅を 1 eV とし図3(b)のピーク A, B についてマッピングをすると, 同じ酸素でもカチオンとの混成軌道の違いを反映して異なるコントラストが得られていることが分かる. 特に Cu-3d との混成由来のプレピークのみを用いたマッピングでは CuO_2 面の O3 が特に明るくなり異方的なコントラストを示していることがわかる. このように酸素を用いた電子状態マッピングでは, 酸素の位置や結合の相手に関する情報だけでなく, カチオンのホールの異方性をも反映した像

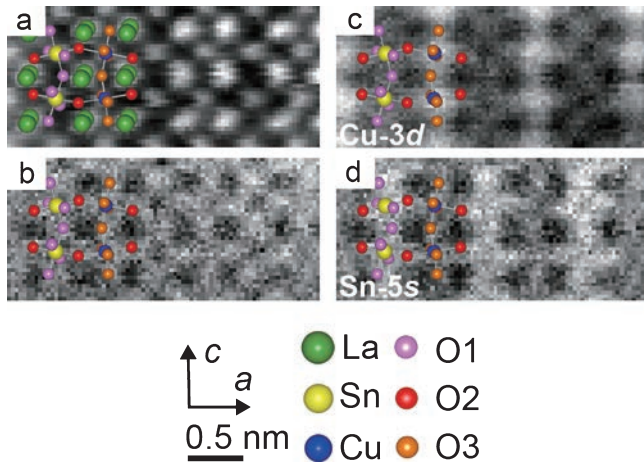


図4 (a) HAADF 像, (b) O K-edge マップ (積分幅 50 eV), 積分幅 1 eV による (c) Cu 3d と, (d) Sn 5s との混成ピークによる酸素マップ.

を得ることができる.

電子状態のマッピングで重要なことは物理的に意味のあるものを可視化することである. 例えば金属の『価数』を可視化したい場合, L, M-edge などでは別の材料の参照スペクトルを用いた成分分離法で原子分解能での価数マッピングが得られるなどの結果が得られている⁵⁾. これはスペクトル全体として『価数』という物理的情報を持っているためである. 一方で, 酸素の K-edge は微細構造から様々な情報が抽出できるが, スペクトル全体に対して上述のような特定の物理的意味を与えることは難しい. 特に, 酸素の K-edge スペクトルは局所構造を反映した多彩な形状を示すことが特徴である為, スペクトル全体ではなく微細構造における各ピーク強度等を比較することに物理的意味があると著者は考えている.

7. 原子分解能電子状態解析

近年, 試料中の電子線の散乱や伝播を理論的に計算することで, 実験データから隣接するカラムからの信号の混在を取り除く処理が, オーストラリアの L.J. Allen らのグループにより提案されている²⁶⁾. 実験で得られる SI データ $\frac{\partial\sigma}{\partial E}|_{\mathbf{R}}$ は点 \mathbf{R} における電子プローブの波動関数 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_{\perp}, z)$ の二乗に内殻電子の励起を表す非弾性散乱ポテンシャル $V(\mathbf{r}_{\perp}, E)$ を掛けたものを, 試料厚さ t と測定領域 A に渡って積分したものととして以下のように書き表される.

$$\frac{\partial\sigma}{\partial E}|_{\mathbf{R}} = \frac{4\pi m}{h^2 k} \int_A \int_0^t |\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_{\perp}, z)|^2 V(\mathbf{r}_{\perp}, E) dz d\mathbf{r}_{\perp} \quad (3)$$

m は相対論的な電子の質量, h はプランク定数, k は入射電子の波数である. 試料構造が既知の場合, 入射電子の試料内での波動関数 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_{\perp}, z)$ は理論的に計算することができる為, 実験によって $\frac{\partial\sigma}{\partial E}|_{\mathbf{R}}$ を得ることで上式を解き, 非弾性散乱ポテンシャル $V(\mathbf{r}_{\perp}, E)$ を抽出すること (inversion 処理) が出来る. 結果, 多重散乱の効果や TDS 波の効果を実験ス

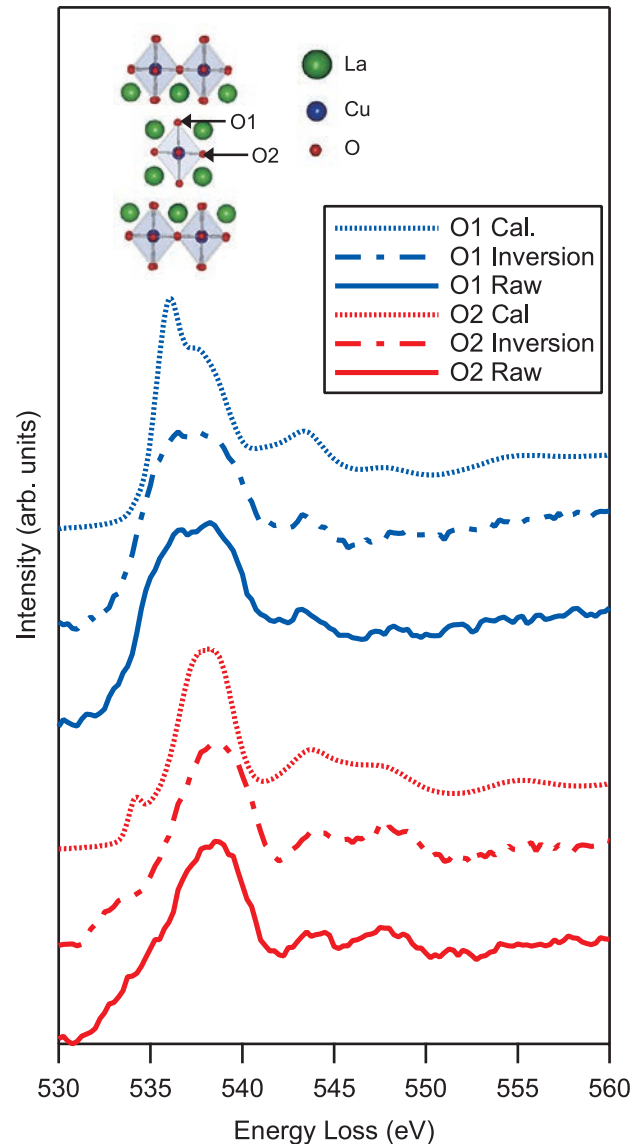


図5 La_2CuO_4 の O1 と O2 サイトから得られた実験, inversion 処理後ならびに第一原理計算による O K-edge スペクトル.

ペクトルから除去することができるため, 隣接する非等価な原子カラムからの ELNES 信号の混在を取り除くことが可能になる.

図5に加速電圧 80 kV の STEM を用いて, La_2CuO_4 中に存在する結晶学的に非等価な酸素サイト O1 と O2 から得られた実験スペクトルと inversion 処理後のスペクトルならびに第一原理計算による計算スペクトルを示す. 加速電圧が 80 kV でかつ 11 nm という非常に薄い領域からスペクトルを得ているため, raw データでも八面体内の酸素を分離したスペクトルが得られている. 一方で, Inversion 処理後のスペクトルを見ると, 例えば O2 のピーク A がより明瞭になり計算結果に近いスペクトルが得られていることがわかる. 詳しいスペクトルの解析は文献 27) を参照いただきたいが, この手法は原子分解能で異方性を検出することも可能であり²⁸⁾, 今後より細かい情報が抽出でき得ると考えている.

8. まとめ

STEM-EELS 法による高分解能電子状態解析法について、特に実験するにあたり実用的な事柄と、著者らが行った実際の測定結果について紹介した。元素分析の点では EDS も非常に良くなってきておりむしろそちらの方が使いやすいかもしれないが、EELS の醍醐味は電子状態解析にあり、今後モノクロメーターを装備した電子顕微鏡によって空間分解能だけでなくエネルギー分解能も向上した結果が期待される。

謝 辞

本研究を行うにあたり、ご指導ご協力をいただきました先生方に感謝いたします。(順不同、敬称略) 大塚祐二, 川崎直彦, 島川祐一, 小松寛, 井上暁, 松本和也, 長井拓郎, 倉嶋敬次, 長尾全寛, 佐藤晃, 溝口照康, 木本浩司, 倉田博基, N.R. Lugg, M. Neish, S.D. Findlay, L.J. Allen. また本研究の遂行にあたり日本學術振興会特別研究員奨励費 (20-145), 科研費学術創成 (19GS0207) および JST-CREST 「異常原子価および特異配位構造を有する新物質の探索と新機能の探求」の援助を受けた。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) Egerton, R.F.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 3rd ed. Plenum Press, New York (2011)
- 2) Bosman, M., Keast, V., García-Muñoz, J., D'Alfonso, A., Findlay, S. and Allen, L.J.: *Phys. Rev. Lett.*, **99**(8), 086102 (2007)
- 3) Kimoto, K., Asaka, T., Nagai, T., Saito, M., Matsui, Y. and Ishizuka, K.: *Nature*, **450**, 702–704 (2007)
- 4) Muller, D.A., Kourkoutis, L.F., Murfitt, M., Song, J.H., Hwang, H.Y., Silcox, J., Dellby, N. and Krivanek, O.L.: *Science*, **319**, 1073–1076 (2008)
- 5) Tan, H., Turner, S., Yücelen, E., Verbeeck, J. and Van Tendeloo, G.: *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 107602 (2011)
- 6) Turner, S., Verbeeck, J., Ramezanipour, F., Greedan, J.E., Van Tendeloo, G. and Botton, G.A.: *Chem. Mater.*, **24**, 1904–1909 (2012)
- 7) Haruta, M., Kurashima, K., Nagai, T., Komatsu, H., Shimakawa, Y., Kurata, H. and Kimoto, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 163107 (2012)
- 8) Wang, P., D'Alfonso, A., Findlay, S., Allen, L.J. and Bleloch, A.: *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 236102 (2008)
- 9) Kimoto, K., Ishizuka, K. and Matsui, Y.: *Micron*, **39**, 257–262 (2008)
- 10) Prange, M.P., Oxley, M.P., Varela, M., Pennycook, S.J. and Pantelides, S.T.: *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 246101 (2012)
- 11) Shah, A.B., Ramasse, Q.M., Wen, J.G., Bhattacharya, A. and Zuo, J.M.: *Micron*, **42**, 539–546 (2011)
- 12) Cosgriff, E.C., Oxley, M.P., Allen, L.J. and Pennycook, S.J.: *Ultramicroscopy*, **102**, 317–326 (2005)
- 13) D'Alfonso, A.J., Findlay, S.D., Oxley, M.P. and Allen, L.J.: *Ultramicroscopy*, **108**, 677–687 (2008)
- 14) Oxley, M., Varela, M., Pennycook, T., van Benthem, K., Findlay, S., D'Alfonso, A., Allen, L.J. and Pennycook, S.J.: *Phys. Rev. B*, **76**, 064303 (2007)
- 15) Rafferty, B. and Pennycook, S.J.: *Ultramicroscopy*, **78**, 141–151 (1999)
- 16) Botton, G.A., Lazar, S. and Dwyer, C.: *Ultramicroscopy*, **110**, 926–934 (2010)
- 17) 倉田博基, 小林隆史: *電子顕微鏡*, **30**, 53–59 (1995)
- 18) 武藤俊介, 巽一敏: *顕微鏡*, **44**, 191–198 (2009)
- 19) Gloter, A., Ingrin, J., Bouchet, D. and Colliex, C.: *Phys. Rev. B*, **61**, 2587–2594 (2000)
- 20) Haruta, M., Kurata, H., Matsumoto, K., Inoue, S., Shimakawa, Y. and Isoda, S.: *J. Appl. Phys.*, **110**, 033708 (2011)
- 21) Batson, P.E. and Chisholm, M.F.: *Phys. Rev. B*, **37**, 635–637 (1988)
- 22) Klie, R., Zheng, J., Zhu, Y., Varela, M., Wu, J. and Leighton, C.: *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 047203 (2007)
- 23) Muller, D.A., Sorsch, T., Moccio, S., Baumann, F.H., Evans-Lutterodt, K., and Timp, G.: *Nature*, **399**, 758–761 (1999)
- 24) Rez, P. and Muller, D.A.: *Annual Review of Materials Research*, **38**, 535–558 (2008)
- 25) Haruta, M., Kurata, H., Komatsu, H., Shimakawa, Y. and Isoda, S.: *Phys. Rev. B*, **80**, 165123 (2009)
- 26) Lugg, N.R., Haruta, M., Neish, M.J., Findlay, S.D., Mizoguchi, T., Kimoto, K. and Allen, L.J.: *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 183112 (2012)
- 27) Haruta, M., Nagai, T., Lugg, N.R., Neish, M.J., Nagao, M., Kurashima, K., Allen, L.J., Mizoguchi, T. and Kimoto, K.: *J. Appl. Phys.*, **114**, 083712 (2013)
- 28) Neish, M.J., Lugg, N.R., Findlay, S.D., Haruta, M., Kimoto, K. and Allen, L.J.: *Phys. Rev. B*, **88**, 115120 (2013)