

ナノ電子プローブによる磁気カイラル二色性 (EMCD) 測定 Measurements of Magnetic Chiral Dichroism Using Nano-Electron Probe

武 藤 俊 介^{a*}, Ruzs Ján^b
Shunsuke Muto and Ján Ruzs

^a名古屋大学未来材料・システム研究所高度計測技術実践センター

^bウプサラ大学物理学・天文学部

要 旨 磁性元素に局在する磁気角運動量 (軌道/スピン角運動量) をナノ領域で測定するために, 試料を通過する高速電子のエネルギー損失分光 (EELS) によって磁気カイラル二色性 (MCD) 信号を検出する手法をエネルギー損失磁気カイラル二色性 (EMCD) 測定と呼ぶ. これは左右旋回円偏光 X 線を用いる X 線吸収分光 (XAFS) スペクトルの差を取る X 線磁気円二色性 (XMCD) の EELS 版と位置づけられる. 2003 年にウィーン工科大学の Schattschneider らによって原理提唱されてから 10 余年を経た今, 理論・実験両面において多様な試行錯誤の後に, 今や原子面分解能での磁気信号測定までが可能となり, 現実の材料での定量測定応用まであと一歩のところまで進展しつつある. 本稿では, 本主題の原理的基礎から始め, その後主として我々のグループが携わった成果を中心に, この分野の現在までの発展の経緯と将来展望を解説する.

キーワード: 強磁性体, 磁気角運動量, 磁気カイラル二色性, 電子エネルギー損失分光, 情報統計処理

1. はじめに

電子顕微鏡が単なる拡大鏡でなく, ナノ領域分光及び可視化による物性分析ツールとして認識されるようになって既に久しい. 特に収差補正技術がごく当たり前になりつつある現在, 原子コラム毎の元素分析・状態計測がこの分野の中心課題である一方, ソフトマテリアルや実用機能材料分析など既存技術の延長上で解決できる未開拓の問題はまだ残っている.

材料科学における走査/透過電子顕微鏡 (S/TEM) による構造解析及び化学分析の基礎は, 主として電荷を担った高エネルギー電子と固体ポテンシャルとの強いクーロン相互作用に基づいており, このことが S/TEM 分析の利点と欠点の双方を決定づけている. 固体に入射した単色電子が様々な弾性および非弾性散乱過程を経て固体の外へ出たときには, その強度・位相・速度の変化として, 固体中の空間・化学構造情報のほとんどを担っている. 特に非弾性散乱による速度 (運動エネルギー) 変化を測定する電子エネルギー損失分光法 (EELS) は, 固体の化学状態を高い空間分解能で測定する点においてこの 30 年間に急速に発展してきた.

本稿で解説する, TEM-EELS を用いて磁性元素に局在する磁気角運動量を定量的に測定する手法をエネルギー損失磁気カイラル二色性 (EMCD) と呼ぶ. この手法は, 非弾性散乱電子間の位相干渉を利用する点で, 特別な電子銃, 検出器を

必要とせず, 放射光/中性子回折が主な測定手段であった磁気構造情報をサブナノ分解能で, 更には原子サイト毎に取得しうる可能性を秘めている. まとまった紙数をいただいたこの機会に, 磁気円二色性の起源を丁寧に解きほぐし, 最近の理論的取り扱いまで一貫した記述を試みたい. さらに他の場所に書いた内容と一部重複するが^{1,2)}, EMCD のこれまで進展と今後の展望についても紙数の許す限り触れたいと思う.

2. 電子励起遷移のおさらい

EELS 分光を考察するに当たり, まず同じ固体内電子遷移を取り扱う X 線吸収分光法 (XAFS) と比較しよう. フェルミの黄金律に基づく次式で表される双極子近似の下での XAFS 吸収断面積³⁾:

$$\sigma_{\text{XAFS}} = 2\pi h a_0 \sum_{i,f} \left| \langle \psi_f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - E) \quad (1)$$

に対し, EELS では小角散乱近似 ($\mathbf{q} \ll 1$ または双極子近似: $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \ll 1$) の範囲内で, 二次微分散乱断面積 (DDSCS)^{4,5)}:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} &= \frac{4(1-\beta^2) k_f}{a_0^2 q^4} \frac{k_i}{k_i} \sum_{i,f} \left| \langle \psi_f | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - E) \\ &= \frac{4(1-\beta^2) k_f}{a_0^2 q^4} \frac{k_i}{k_i} S(\mathbf{q}, E) \end{aligned} \quad (2)$$

によって表される. 式 (1), (2) を比較すると, 電子遷移確率を表す行列要素は同じ形をしていることがわかる. ここで (1) 式の $h, a, \omega, \boldsymbol{\varepsilon}$ はそれぞれプランク定数, 微細構造定数,

^a 〒464-8603 名古屋市千種区不老町
TEL: 052-789-5200; FAX: 052-789-5137
* E-mail: smuto@imass.nagoya-u.ac.jp
2017 年 3 月 31 日受付, 2017 年 5 月 25 日受理

入射フォトン ϵ の角振動数及び偏光ベクトルを表し、(2)式の $a_0, \beta, \mathbf{q}, k_i, k_f$ はそれぞれボーア半径、 v/c (ただし v は入射電子の速度、 c は光速)、運動量移送ベクトル ($\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$)、入射及び散乱電子の波数ベクトルの大きさである。また(1)、(2)式共通の ψ_i, ψ_f はそれぞれ固体内電子遷移の始状態 i 及び終状態 f の波動関数、 \mathbf{r} は電子位置座標、 E_i, E_f はそれぞれ始状態及び終状態電子単位、そして E は遷移エネルギー(XAFS)または損失エネルギー(EELS)である。(2)式の右辺の $S(\mathbf{q}, E)$ は動的構造因子(DFF)と呼ばれる。両式においてXAFS分光における入射フォトン ϵ の偏光ベクトル $\boldsymbol{\epsilon}$ とEELSにおける運動量移送ベクトル \mathbf{q} が等価な関係にあることから、適当な実験配置を選ぶことによってXAFSとEELSは原理的にほぼ同様な情報を与えるとみて良い。

3. X線吸収分光における磁気円二色性(XMCD)

原理的な理解のために円偏光X線によるMCDの起源を導いてみよう。図1(a)に典型的な磁性元素(Mn, Fe, Co)である3d遷移金属の2p始状態から3d非占有状態へのバンド間遷移の模式図を示す。X線吸収分光法(XAFS)では軌道角運動量子数 l が ± 1 変化する双極子選択則によって、 $L_{2,3}$ ホワイトラインスペクトルを生じる。もし入射するX線が磁化方向に対して円偏光しているときには、以下に示すように新たに磁気量子数について選択則が課される。そのために図1(a)のようにdバンドのアップスピンとダウンスピンの数が異なるとき(正味の磁化を生じるとき)、軌道-スピン結合によって全角運動量 $j = 1/2, 3/2$ の二つに分裂した $2p_{1/2}$ 及び $2p_{3/2}$ 準位からdバンドの非占有状態への遷移確率(それぞれ L_3 及び L_2 吸収スペクトル強度に対応する)に、図1(b)に示すような入射フォトン ϵ のヘリシティ(偏光方向)の違いを反映する互い違いの変調を生じる。この2つのスペクトル差が後の磁気モーメント定量解析に使われるMCD信号である。

今正味の磁化の方向(またはスピン量子化軸の方向)を z 軸に取り、この軸に対して時計方向(+)及び反時計方向(-)の円偏光ベクトル $\boldsymbol{\epsilon}_\pm$ は、大きさが等しく互いに直交する2

つのベクトル \mathbf{X}, \mathbf{Y} を使って $\boldsymbol{\epsilon}_\pm = \mathbf{X} \pm i\mathbf{Y}$ (複合同順)と表しても一般性を失わない。虚数単位 i は2つの偏光ベクトルの位相が常に $\pi/2$ 異なること(複素数表示で円偏光を保証する)を表す。さてある3d遷移金属原子一個について一電子近似の枠内で $L_{2,3}$ 吸収ピークの円偏光フォトンによる電子遷移確率を求めてみよう。円偏光遷移オペレータ $\boldsymbol{\epsilon}_\pm$ は球面調和関数 Y_l^m を使って、

$$\boldsymbol{\epsilon}_\pm = 2r\sqrt{\frac{2\pi}{3}}Y_1^{\pm 1} \quad (3)$$

と表しておくとの計算が楽になる。電子の原子軌道関数を使って電子遷移行列要素を書き下したとき、その角度部分

$$\left\langle Y_{l'}^{m'} | Y_1^h | Y_l^m \right\rangle^2 \quad (4)$$

を見ると、球面調和関数の性質から(4)式がゼロにならない条件、すなわち軌道角運動量子数 l と磁気量子数 m に対して次の選択則:

$$l' = l \pm 1, \quad m' = m + h \quad (5)$$

が導かれる⁵⁾。 h はヘリシティで、 $\boldsymbol{\epsilon}_\pm$ に対して ± 1 の値をとる。これによって2p($l = 1$)から3d($l = 2$)への遷移において以下の場合:

$$\left\langle Y_2^{\pm 1} | \boldsymbol{\epsilon}_\pm | Y_1^0 \right\rangle^2 = \frac{2}{5}, \quad \left\langle Y_2^{\pm 3} | \boldsymbol{\epsilon}_\pm | Y_1^{\pm 1} \right\rangle^2 = \frac{4}{5} \quad (\text{複合同順}) \quad (6)$$

以外の遷移確率はすべてゼロとなる^{6,7)}。ただしここでは $L_{2,3}$ スペクトルのピーク強度比を議論するので、簡単のために原子軌道関数の動径部分を考慮しないことにする。

次に2p始状態の固有状態 $|j, m_j\rangle$ は上で述べたように全角運動量子数 $j = (l + m_s) = 3/2$ と $j = 1/2$ の2つに分裂し、それぞれスピン波動関数 $\langle m_s |$ と球面調和関数の直積 $\langle m_s | \langle Y_l^m |$ で表される以下のような6つの固有状態を作っている:

$$\left| j = \frac{3}{2}, m_j = \frac{3}{2} \right\rangle = \left\langle m_s = \frac{1}{2} \left| \langle Y_1^1 \right| \right. \quad (7)$$

$$\left| j = \frac{3}{2}, m_j = \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{3}}{3} \left(\sqrt{2} \left\langle m_s = \frac{1}{2} \left| \langle Y_1^0 \right| + \left\langle m_s = -\frac{1}{2} \left| \langle Y_1^1 \right| \right) \right. \quad (8)$$

$$\left| j = \frac{3}{2}, m_j = -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{3}}{3} \left(\left\langle m_s = \frac{1}{2} \left| \langle Y_1^{-1} \right| + \sqrt{2} \left\langle m_s = -\frac{1}{2} \left| \langle Y_1^0 \right| \right) \right. \quad (9)$$

$$\left| j = \frac{3}{2}, m_j = -\frac{3}{2} \right\rangle = \left\langle m_s = -\frac{1}{2} \left| \langle Y_1^{-1} \right| \right. \quad (10)$$

$$\left| j = \frac{1}{2}, m_j = \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{3}}{3} \left(\left\langle m_s = \frac{1}{2} \left| \langle Y_1^0 \right| - \sqrt{2} \left\langle m_s = -\frac{1}{2} \left| \langle Y_1^1 \right| \right) \right. \quad (11)$$

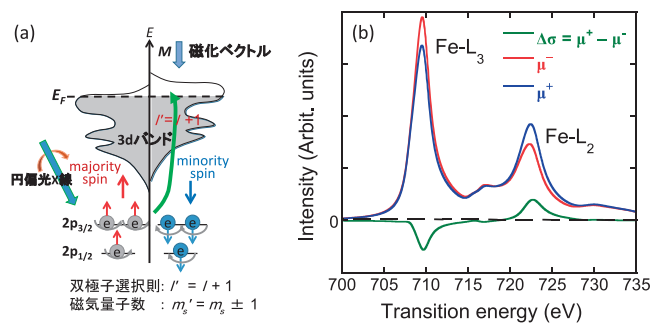


図1 (a) 3dバンドに非占有状態のある遷移金属に円偏光フォトンが入射した際の2p→3d電子遷移模式図。(b)円偏光の±ヘリシティに対応するBCC鉄の $L_{2,3}$ 吸収スペクトル μ^+ 、 μ^- 及びその差スペクトル $\Delta\sigma$ 。

$$\left\langle j = \frac{1}{2}, m_j = -\frac{1}{2} \right| = \frac{\sqrt{3}}{3} \left(\sqrt{2} \left\langle m_s = \frac{1}{2} \right| \left\langle Y_1^{-1} \right| - \left\langle m_s = -\frac{1}{2} \right| \left\langle Y_1^0 \right| \right). \quad (12)$$

(8), (9), (11), (12) 式の右辺の数係数は (学生時代ディラックやランダウの量子力学教科書で苦しめられた方も多いかと思う) Clebsch-Gordan 係数である⁷⁾. これだけの準備をして, (6)-(12) 式とスピン波動関数の直交性 $\langle m_s | m'_s \rangle = \delta_{m_s, m'_s}$ を使って, ϵ_{\pm} フォトン入射のときの 2p 始状態から 3d 終状態の各スピン状態 $|Y_2^{m'_r}\rangle |m'_s\rangle$ への遷移行列要素が計算でき, 図 2 (a) のようなダイアグラムにまとめられる. 3d 軌道 $|Y_2^{m'_r}\rangle |m'_s\rangle$ の空準位数 $N_{m'_r, m'_s}$ を考慮すると, 最終的にスペクトル強度を表す 2p から 3d 空準位への相対遷移確率は

$$\sum_{m, m'_i, m'_s} N_{m'_r, m'_s} \left| \left\langle j, m | \epsilon_{\pm} | Y_2^{m'_r} \right\rangle |m'_s\rangle \right|^2 \quad (13)$$

に比例する. このダイアグラムを使って 3d 遷移金属の $L_{2,3}$ ピークの相対強度比を求めてみよう. まず 3d 軌道の $m'_s = 1/2$ (アップスピン \uparrow) と $m'_s = -1/2$ (ダウンスピン \downarrow) がすべて空いている場合もしくは同じ数だけ占められている場合 ($N_{m'_r, 1/2} = N_{m'_r, -1/2}$) は L_3/L_2 ピーク強度比は偏光にかかわらず

$$\frac{\sum_{m, m'_i, m'_s} N_{m'_i, m'_s} \left| \left\langle j = \frac{3}{2}, m | \epsilon_{\pm} | Y_2^{m'_i} \right\rangle |m'_s\rangle \right|^2}{\sum_{m, m'_i, m'_s} N_{m'_i, m'_s} \left| \left\langle j = \frac{1}{2}, m | \epsilon_{\pm} | Y_2^{m'_i} \right\rangle |m'_s\rangle \right|^2} = \frac{\frac{16}{15} + \frac{8}{15}}{\frac{2}{15} + \frac{10}{15}} = \frac{2}{1} \quad (14)$$

となる. しかし 3d 軌道の \uparrow スピン数と \downarrow スピン数が異なる場合, すなわち正味の磁気モーメントを生じるとき, 例えば 3d 軌道の \uparrow スピン状態がすべて占有され, \downarrow スピン状態がすべて空いている場合 ($N_{m'_r, 1/2} = 1, N_{m'_r, -1/2} = 0$) に $h = \pm 1$ 偏光入射の L_3/L_2 ピーク強度比をそれぞれ計算してみると,

$$h = +1: \frac{\sum_{m, m'_i, m'_s} N_{m'_i, m'_s} \left| \left\langle j = \frac{3}{2}, m | \epsilon_{+} | Y_2^{m'_i} \right\rangle |m'_s\rangle \right|^2}{\sum_{m, m'_i, m'_s} N_{m'_i, m'_s} \left| \left\langle j = \frac{1}{2}, m | \epsilon_{+} | Y_2^{m'_i} \right\rangle |m'_s\rangle \right|^2} = \frac{\frac{8}{15}}{\frac{10}{15}} = \frac{4}{5} \quad (15)$$

$$h = -1: \frac{\sum_{m, m'_i, m'_s} N_{m'_i, m'_s} \left| \left\langle j = \frac{3}{2}, m | \epsilon_{-} | Y_2^{m'_i} \right\rangle |m'_s\rangle \right|^2}{\sum_{m, m'_i, m'_s} N_{m'_i, m'_s} \left| \left\langle j = \frac{1}{2}, m | \epsilon_{-} | Y_2^{m'_i} \right\rangle |m'_s\rangle \right|^2} = \frac{\frac{16}{15}}{\frac{2}{15}} = \frac{8}{1} \quad (16)$$

となり, 図 2 (b) に示すような $L_{2,3}$ スペクトルの強度に特徴的な二色性が現れる. 以上から MCD の起源は \uparrow スピン状態と \downarrow スピン状態の占有率の差であることがわかる.

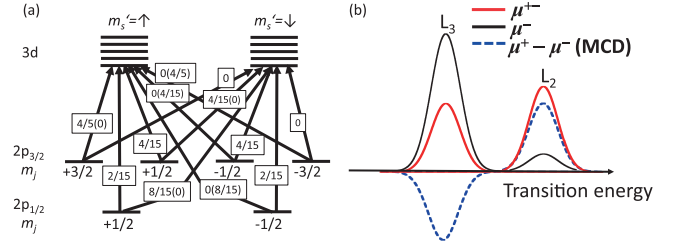


図 2 (a) $h = +1$ ($h = -1$) のときの 2p \rightarrow 3d 電子遷移における $\left| \left\langle j, m | \epsilon_{\pm} | Y_2^{m'_r} \right\rangle |m'_s\rangle \right|^2$ の値のダイアグラム. (b) (a) の値に基づいて $h = \pm 1$ に対する $L_{2,3}$ スペクトル $\mu^{\pm}(E)$ とその差スペクトル (MCD 信号) の模式図.

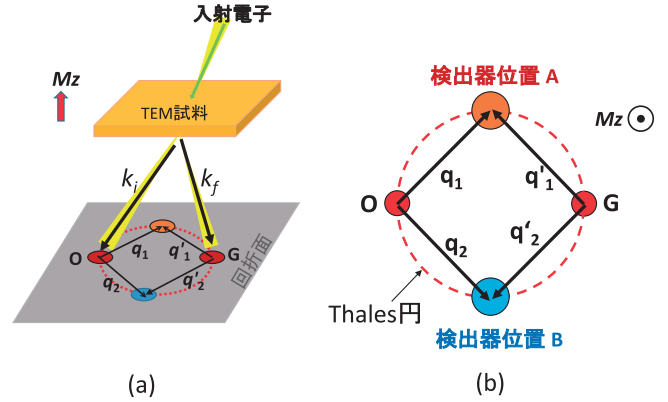


図 3 (a) Classical EMCD 実験配置. 結晶試料が位相シフトを伴うビーム分割器としての役割を果たす. (b) 回折面における EMCD カイラル配置 (EELS 検出器位置 A, B).

4. EMCD 測定の基礎

4.1 Classical EMCD 測定のための実験配置とその測定原理

前節までの議論を踏まえると, MCD 測定を EELS によって可能にするためには, フォトンの円偏光ベクトルの代わりに 2つの互いに直交する運動量移送ベクトル \mathbf{q}, \mathbf{q}' を使って $\mathbf{q} \pm i\mathbf{q}'$ と表される実験配置をとればよい⁸⁾ (図 3). 二波励起運動学的回折条件の下で, ブラッグ反射した波は透過波に対して位相が $\pi/2$ 異なるので, 図 3 に示した 2つの EELS 検出器の位置がまさしくそのような一組の条件を満たしている. この場合の透過波, 反射波及び一組の検出器位置は幾何学的に Thales 円と呼ばれる 1つの円上に載る. 2つの逆格子点を始状態とし, それぞれから検出器へと張るベクトル \mathbf{q}, \mathbf{q}' の方向に非弾性散乱された電子の波動関数を終状態とすると, (2) 式は

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} = \frac{4(1-\beta^2)}{a_0^2} \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E)}{q^4} + \frac{S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E)}{q'^4} \mp 2 \frac{\Im[S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E)]}{q^2 q'^2} \right) \quad (17)$$

のように, 2つの直接散乱項と 1つの干渉項で表される^{9,10)}. ただし $\Im[*]$ は関数 * の虚部を表す. ここでは (2) 式の DFF は混合動的構造因子 (MDFF):

$$S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E) = \sum_{i,j} \langle \psi_f | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \mathbf{q}' \cdot \mathbf{r} | \psi_f \rangle \delta(E_f - E_i - E) \quad (18)$$

に置き換えられている。図3の検出器A, B位置でそれぞれ取得したスペクトルを μ^+, μ^- とするとEMCD信号 $\Delta\sigma$ は、

$$\Delta\sigma = \mu^+(E) - \mu^-(E) \quad (19)$$

で与えられる(図1(b)及び2(b)参照)。すなわち(17)式の直接項は相殺され、結局磁気信号は(17)式の第三項(干渉項)の虚部に比例することになる。さらにTEMの場合対物レンズの強い外部磁場が光軸に平行にかかっているため、多くの場合試料の正味の磁化方向 \mathbf{M} は、試料表面の法線に平行と見て良く、双極子近似の範囲で、

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= \mu^+(E) - \mu^-(E) \\ &= \frac{16(1-\beta^2)k_f}{a_0^2 q^2 q'^2} \frac{k_f}{k_i} \Im[S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E)] \propto (\mathbf{q} \times \mathbf{q}') \cdot \mathbf{M} \end{aligned} \quad (20)$$

のように簡略化される^{9,10}。(20)式を最大化するのは2つの運動量位相ベクトル \mathbf{q}, \mathbf{q}' の大きさが同じで互いに直交する図3(b)の配置であることが分かる。このときXMCDの円偏光入射光子の±ヘリシティに対して、EMCDでは磁化軸に対する \mathbf{q}, \mathbf{q}' の関係が互いに左手系と右手系の関係にあるために対応する磁気信号について正負のカイラリティ(あるいはカイラル±)と呼ぶことにする。

(17)式及び(20)式はEMCDにおけるいわば運動学的回折条件下の二波近似式と言って良からう。さらに系統反射列励起条件にまで拡張して展開すると、dバンドの軌道角運動量 m_L とスピン角運動量 m_S に対して以下のような総和則が導かれる^{11,12}：

$$\int_{L_3} \Delta\sigma dE - 2 \int_{L_2} \Delta\sigma dE = K \left(\frac{1}{3} m_S + \frac{7}{3} \langle T_z \rangle \right) (= 3p - 2q) \quad (21)$$

$$\int_{L_3+L_2} \Delta\sigma dE = K \frac{1}{2} m_L (= q), \quad (22)$$

ここで $\int_{L_n} \Delta\sigma dE$ ($n=2,3$)は得られたEMCD信号スペクトルの L_3 または L_2 ピーク領域での積分を表し、 p, q はそれぞれEMCD信号の L_3 ピーク領域だけ、及びスペクトル全域にわたる積分の値である¹³。また K は試料厚みに依存する動力学散乱効果に関連するすべての情報を含む係数、 $\langle T_z \rangle$ はMDFを展開する際に現れるdバンドの磁気双極子演算子の期待値である¹¹。EMCD実験では係数 K の値を決めることは簡単ではないので、通例(21)、(22)式の比をとって¹²、

$$\frac{\int_{L_3} \Delta\sigma dE - 2 \int_{L_2} \Delta\sigma dE}{\int_{L_3+L_2} \Delta\sigma dE} = \frac{3p - 2q}{q} = \frac{4m_S + 14 \langle T_z \rangle}{3m_L}, \quad (23)$$

立方対称構造の試料では $\langle T_z \rangle$ を無視することができるので、

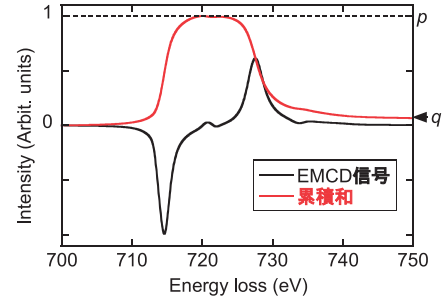


図4 EMCD信号(実践)に総和則を適用して m_L/m_S を算出するための模式図。点線はEMCD信号の累積積分(符号反転している)を表す。

(23)式が実験スペクトルから軌道/スピン角運動量比 m_L/m_S を定量的に与える式となる。図4に示すように、実験スペクトルの累積積分の最大値(= p)を1に規格化したときの最終値(= q)を次式

$$\frac{m_L}{m_S + 7 \langle T_z \rangle} = \frac{2q}{9 - 6q} \quad (24)$$

に代入することで即座に m_L/m_S を計算できる¹³。

4.2 EMCD信号の動力学散乱効果・チャネリング効果

前項までの議論で、定性的にEMCD測定原理が示されたが、現実にはS/TEM関連分析に宿命とも言える動力学散乱効果(多重散乱・多重ロス)を考慮に入れた考察が必須である。非弾性散乱を含めた動力学散乱理論は、吉岡による最初の定式化の後¹⁴、Schattschneiderら¹⁵、Allenら¹⁶によって現代的な形に定式化された。以下、Schattschneiderらによる取り扱い¹⁵に従おう。

固体中での弾性/非弾性散乱過程において高速電子の波動関数は、入射波・散乱波は双方ともブロッホ波の重ね合わせでそれぞれ表され：

$$\psi_{in}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \sum_j \epsilon^{(j)} C_{\mathbf{g}}^{(j)} e^{i(\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (25)$$

$$\psi_{out}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} \sum_i \epsilon^{(i)} D_{\mathbf{h}}^{(i)} e^{i(\mathbf{k}^{(i)} + \mathbf{h}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (26)$$

ただし $C_{\mathbf{g}}^{(j)}$ および $D_{\mathbf{h}}^{(i)}$ はそれぞれ入射波および散乱波のブロッホ波の成分重みで、次の固有値方程式(ブロッホ波で展開した結晶中のシュレディンガー方程式)：

$$\sum_{\mathbf{g}} \left[K^2 - (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g})^2 + \sum_{\mathbf{h}=0} U_{\mathbf{h}} C_{\mathbf{g}-\mathbf{h}}^{(j)} \right] e^{i(\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} = 0 \quad (27)$$

の解($U_{\mathbf{h}}$ は結晶ポテンシャルの逆格子に対するフーリエ展開係数)として与えられる。 $\epsilon^{(j)}$ は境界条件で決まるブロッホ波分枝の励起パラメータである。このとき電子の全波動関数は、非弾性散乱に伴う始状態及び終状態の固体内電子の波動関数にそれぞれ(25)、(26)式の形を持つ入射電子の波動関数を直積した形になる。それらを再び(2)式に代入して展開するとDDSCSは次式のようにになる：

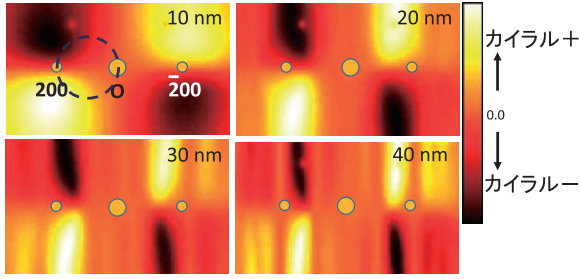


図5 動力的非弾性散乱理論によって予測されるBCC鉄の $G = 200$ 二波励起条件での磁気信号強度の回折面上分布の試料厚さ依存性. 左上図内の点線円はThales円を示す. 磁気信号の強度・符号は L_3 ピーク位置での非磁気信号に対する相対強度で示す.

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} = \sum_{\mathbf{g}, \mathbf{h}, \mathbf{g}', \mathbf{h}'} \frac{1}{N_{\mathbf{u}}} \sum_{\mathbf{u}} \frac{S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E)}{q^2 q'^2} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}') \cdot \mathbf{u}} \sum_{j, l, j', l'} Y_{\mathbf{g}\mathbf{h}\mathbf{g}'\mathbf{h}'}^{jj' ll'} T_{jj' ll'}(t) \quad (28)$$

$$Y_{\mathbf{g}\mathbf{h}\mathbf{g}'\mathbf{h}'}^{jj' ll'} = C_0^{(j)*} C_{\mathbf{g}}^{(j)} D_0^{(l)*} D_{\mathbf{h}}^{(l)} C_0^{(j')} C_{\mathbf{g}'}^{(j')} D_0^{(l')*} D_{\mathbf{h}'}^{(l')} \quad (29)$$

$$T_{jj' ll'}(t) = e^{i\left[\left(\gamma^{(j)} - \gamma^{(j')}\right) + \left(\gamma^{(l)} - \gamma^{(l')}\right)\right] \left(\frac{t}{2}\right)} \frac{\sin \Delta \left(\frac{t}{2}\right)}{\Delta \left(\frac{t}{2}\right)} \quad (30)$$

$$\Delta = \left(\gamma^{(j)} - \gamma^{(j')}\right) - \left(\gamma^{(l)} - \gamma^{(l')}\right) \quad (31)$$

$$\mathbf{k}^{(j)} = \boldsymbol{\chi} + \gamma^{(j)} \mathbf{n} \quad (32)$$

ただし、 $\boldsymbol{\chi}$ は入射電子の真空中の波数ベクトル、 \mathbf{n} は試料表面の単位法線ベクトルである。(25)–(32)式によって実際の試料方位・厚さに対する磁気信号の強度が計算される。一例を図5に示す^{13,17}。弾性/非弾性散乱電子がチャネリング効果を伴って試料中を伝播するこの計算は計算機負荷が非常に大きく、様々な効率化を図っている^{17,18}。

図5を見ると試料厚さに従い、回折面上のカイラル±の磁気信号強度分布が多重散乱効果によって複雑に変化していることがわかる。最も薄い厚さ10 nmの場合でも、磁気信号強度が最も強い位置は運動学的理論((20)式)で予測されるThales円上ではないことに注目して欲しい。このことは実験的にEMCD測定が難しい1つの理由となっている。一般的に最適な検出器位置はThales円上よりブラッグ回折斑点側にずれた位置にある。

5. EMCD測定 of これまでの発展経緯

2003年にTEM-EELSによる磁気二色性測定の可能性を提案したのがウィーン工科大学のShattschneiderらである¹⁹。その後2006年に同じグループによって初めて実験的に原理検証された⁸。これを契機に理論・実験の両面における進展によってナノメートル分解能を達成する⁹と同時期に m_l/m_s の最初の定量測定が行われた¹²。XMCDに対するEMCDの利

点は空間分解能であり、STEM-EELSを利用した原子レベル定量測定が究極の目標となる。しかしながらClassical EMCD配置では内殻電子励起スペクトルの強度は通常の逆格子点を検出器位置に含む測定に比べ一桁以上小さいこと、及びカイラル±位置に検出器を配する測定を試料の同じ場所で二回繰り返さなくてはならないために装置の安定性や試料の照射損傷による変質など様々な現実的問題に直面することになる。

また低いS/N比のデータから磁気信号を抽出するために、エネルギーフィルター回折(EF-DIF)スペクトラムイメージ(SI)の各象限から対称性を考慮したデータ折りたたみを行って統計を改善することが提案されたが²⁰、EF-DIF-SIではスペクトルのエネルギー分解能が検出器のエネルギーリット幅で制限され、各スリット位置でのデータ取得時間も長いために実用的ではない。いずれにしても実空間あるいは逆空間でのデータ点数を稼ぎ、さらに洗練された統計・情報処理法によって磁気信号を抽出することがEMCD実用化にとって不可欠である¹³。この話題に関して筆者らのグループによる最新の動きについては別のところで紹介した^{1,2,21,22}。

そのほかに筆者らによる超高圧電子顕微鏡を利用した加速電圧効果²³及びナノ多結晶の測定²⁴、また中国のグループによるALCHEMI法を応用したサイト選択的EMCD測定^{25,26}、欧州のいくつかのグループによる磁性金属微粒子^{27~29}への応用が特筆されるが、これらも紙面の都合上ここでは詳しくは触れない。残念ながらこれらの多くの実験では得られたEMCD信号強度は非常に小さく、そのS/N比から考えると、定量評価に耐えうるものはほとんど無く、厳しい目で見ると本当の磁気信号かノイズの数値処理による偶然のEMCD様スペクトルか判別の難しい場合すら散見される。そのため、データの統計・情報学的な検討の重要性は増す一方である^{22,24}。

6. ナノビームによる位置敏感EMCD測定

6.1 金属/酸化物磁気トンネル接合界面³⁰

EMCDの最大の利点は、サブナノメートル空間分解能を持つことであろう。そこでClassical EMCDの二波励起条件の実験配置でナノプローブを使った位置敏感測定を試みた^{2,30}。金属/酸化物界面の磁気トンネル接合のモデル試料MgO単結晶(100)表面上にBCC鉄を分子ビームエピタキシャル成長させた多層膜断面を厚さ50 nmでFIBサンプリングした。測定にはTecnai F30 S/TEM及びGIF Trididemを用い、加速電圧300 kV、走査ステップ幅0.8 nm、入射取束角2.5 mradで200励起二波条件の下、EELS検出器の分散0.2 eV/ch、収集角3.2 mradにセットし、回折面上のカイラル±位置から図6(a)の範囲において約4,000点から成るFe- $L_{2,3}$ SIデータキューブを取得した。

統計処理の詳細は文献に譲るが、図6(b)に示すように、主成分解析の最初の4成分から再構成したスペクトルと(23)式によって、 m_l/\tilde{m}_s (この場合、界面歪みのため厳密には $\langle T_z \rangle$ 項を無視できないので、 $\tilde{m}_s = m_s + 7\langle T_z \rangle$)値の空間分布マップが得られる。Fe/MgO界面で m_l/\tilde{m}_s が有意に増大し

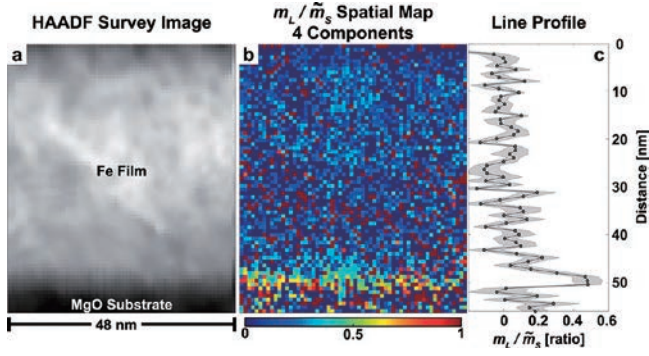


図6 (a) Fe/MgO エピタキシャル界面の断面 ADF-STEM 像。 (b) ナノプローブ走査による EMCD 測定から求められた m_L/\tilde{m}_S 値の分布。 (c) (b) の界面に平行な方向への投影平均で得られた m_L/\tilde{m}_S 値の変化。

ていることがわかる。この m_L/\tilde{m}_S 値増大の起源を明らかにするために、第一原理理論計算によっていくつかの可能な界面構造に対する m_L/\tilde{m}_S 値をシミュレーションした結果を図7に示す。これらの比較から、Fe/MgO 界面での m_L/\tilde{m}_S 値の増大を生むためには、図7 (a) のような相互拡散の無いシャープな界面構造であることが予測される。

6.2 収束電子による原子面分解能 EMCD—究極の EMCD 測定へ

EMCD 測定の原理的アイデアは非弾性散乱電子間の位相干渉によって選択則を操る点にある。そのために回折条件を正確に定めたい（入射ビームの平行化）要請とノイズに対する信号強度を稼ぎたい（入射ビームを絞りたい）要求が互いにトレードオフの関係にあり、当初から如何にして良い S/N 比のデータを得ることができるかが鍵となった。高い空間分解能で信号強度を稼ぐためには、収差補正 STEM によるサブナノメートルサイズの収束電子の使用が望ましい。

そこで図8に示すような回折ディスクが重なり合うような収束電子による対称三波入射条件を考える³¹⁾。このとき収差補正のためディスク内の電子位相はほぼ揃っているため、固体内入射電子の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ のすべての寄与は、図8に黒丸で示したような特定の波数ベクトルを参照しながら、

$$\begin{aligned} \psi_i(\mathbf{r}) = & \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_1 \cup \Omega_2} C e^{i\phi_{\mathbf{k}}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left[1 + iT_G e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} + iT_{-G} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \right] \\ & + \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_2} C \left\{ e^{i\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \left[1 + iT_G e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \right] \right. \\ & \left. + e^{i\phi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \left[1 + iT_{-G} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (33)$$

と表すことができる³²⁾。ここで T_G は透過波ディスク強度に対するブラッグ反射ディスクの相対強度で、図のような三波対称励起条件では $T_{\pm G}$ は 1 より小さい。したがって反射波である $\pm \mathbf{G}$ ディスクの外側 (Ω_3 領域) からの寄与は無視できる。これに対し非弾性散乱後の出射波 $\psi_f(\mathbf{r})$ を単純に平面波

$$\psi_f(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} \quad (34)$$

として（非弾性散乱後の弾性散乱を無視し、検出器は十分に

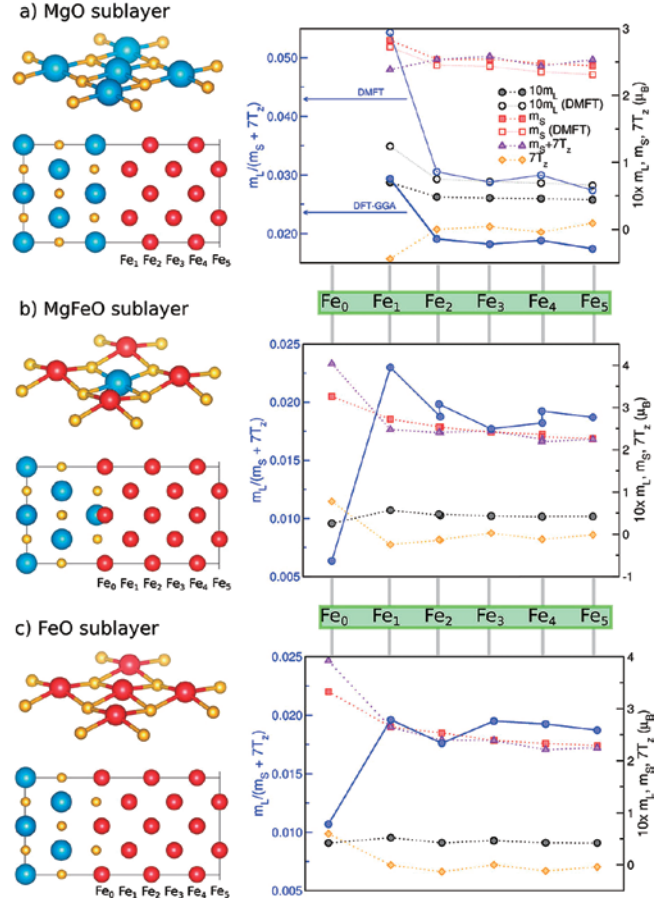


図7 Fe/MgO 界面モデル構造における局在磁気角運動量の位置依存性の理論計算結果。計算の詳細は文献30)を参照されたい。

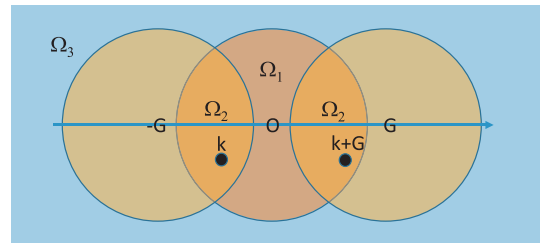


図8 サブナノサイズ収束電子による EMCD 測定のための対称三波励起回折条件の模式図。

遠い位置に置いたとする), (17) 式を導いたときと同様に, (33), (34) 式を (2) 式に代入して式展開すると, T_G^2 の項を無視して結局,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = & C^2 \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_1 \cup \Omega_2} \left\{ S(\mathbf{q}, \mathbf{q}, E) + 2T_G \Im[S(\mathbf{q}, \mathbf{q} - \mathbf{G}, E)] \right\} \\ & + \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_2} C^2 \left\{ \left[1 + 2T_G \sin(\Delta\phi_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}) S(\mathbf{q} - \mathbf{G}, \mathbf{q} - \mathbf{G}, E) \right] \right. \\ & + 2 \cos(\Delta\phi_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}) \text{Re}[S(\mathbf{q}, \mathbf{q} - \mathbf{G}, E)] \\ & \left. + 2 \sin(\Delta\phi_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}) \Im[S(\mathbf{q}, \mathbf{q} - \mathbf{G}, E)] \right\} \end{aligned} \quad (35)$$

を得る³¹⁾。ただし $\Delta\phi_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} = \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} - \phi_{\mathbf{k}}$ である。(20) 式を得たときと同様にして磁気信号成分（虚数部）だけを取り出すと

$$\left. \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right|_{\text{magnetic}} = C^2 \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_1 \cup \Omega_2} 2T_G \mathcal{J}[S(\mathbf{q}, \mathbf{q} - \mathbf{G}, E)] + \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_2} 2C^2 \sin(\Delta\phi_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}) \mathcal{J}[S(\mathbf{q}, \mathbf{q} - \mathbf{G}, E)] \quad (36)$$

が得られる。右辺第一項は Classical EMCD の項であり、回折面上で図 5 と同様の強度分布を持ち、プローブ位置に依らない。注目すべきは右辺第二項で、収差補正のためディスクの内位相差 $\Delta\phi_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}$ はゼロであるが、プローブ位置を原子面直上から順次原子面に垂直方向 (x 軸方向) に Δx だけずらすと、フーリエの定理³³⁾ によって位相が $\phi_{\mathbf{k}} = k_x \Delta x$ ずれるため、 $\Delta\phi_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} = G \Delta x$ となる。再び正味の磁化方向が光学軸 (z 軸) に平行であると仮定すると、(36) 式右辺第二項は双極子近似の下で

$$\sum_{\mathbf{k} \in \Omega_2} 2C^2 \sin(G \Delta x) \frac{GM_z q_y}{q^2 (q^2 + G^2 - 2q_x G)} \quad (37)$$

の様に書き直すことができる。このプローブ位置に依存する新たな磁気信号成分は、Classical EMCD による信号成分より強い強度を持つ。(37) 式はプローブ位置によって正弦波的な振る舞いをし、単純な立方晶結晶 (面間隔 d , $G = \frac{2\pi}{d}$, 座標原点を原子面上にとる) では、 $\Delta x = 0$ (原子面直上) にプローブがあるときゼロ、また $G \Delta x = \pm \frac{\pi}{2}$, すなわち $\Delta x = \pm \frac{d}{4}$ のときに正負の最大値をとる。また回折面上 $\mathbf{G} - \mathbf{O} - \mathbf{G}$ 軸の両側で磁気信号のカイラリティーの符号が異なることがわかる。

以上の運動学的考察の意義をもう少し具体的に見るために、4.2 節で述べた動力学散乱理論で、回折面上の EMCD 信号分布のプローブ位置に対する変化をシミュレーションしてみよう。加速電圧 200 kV, 収束半角 10 mrad, プローブサイズ 0.1 nm の入射電子を厚さ 10 nm の BCC 鉄に $\mathbf{G} = 110$ 三波対称励起条件 (Bragg 角 $2\theta = 12.4$ mrad) で入射させた (低次晶帯軸からずらすため結晶方位を $[1\bar{1}4]$ 入射にセット)。図 9 に入射電子プローブの原子面に対する相対位置に依存して回折面上の磁気信号の分布変化を示す。運動学的議論と定性的に一致するが、図 9 (b) に点線枠で示すような位置に矩形の検出器絞りを配することで、比較的強い磁気信号を取得できるのみならず、一回の走査で順次カイラル ± 信号を得ることができるために、5 節で述べた実験の問題点がほぼ解決される。

上記理論予測を実験的に検証した例を図 10 に示す。試料として約 10 nm 厚の BCC 鉄多結晶膜を用いた。表面酸化を防ぐために 5 nm 厚の非晶質 Si_3N_4 膜上に鉄を蒸着後厚さ 3 nm のアルミキャップ層を蒸着した。JEM-ARM200F (加速電圧 200 kV) を用い図 10 (a) のように 110 三波対称励起条件の下、収束角 13 mrad のプローブを図 10 (b) の点線枠内をステップ幅 0.02 nm で走査して GIF Quantum で Fe- $L_{2,3}$ スペクトルを取得した。得られた SI データは、同時に取得

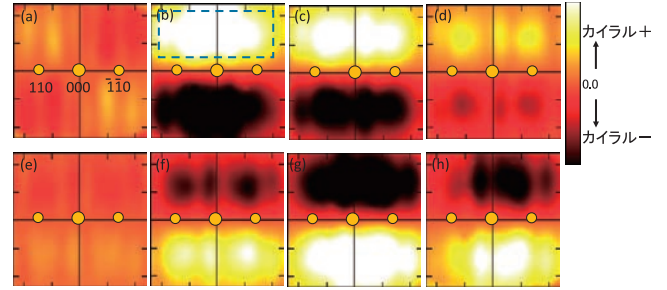


図 9 厚さ 10 nm の BCC 鉄 $\mathbf{G} = 110$ 対称三波励起条件下で収束電子 (収束角 10 mrad) プローブを 110 格子面 (面間隔 $d = 0.20$ nm) に垂直方向に順次移動させたときの回折面上の Fe- L_3 ピーク位置での磁気信号強度分布の変化。図中の丸印は逆格子点位置を示す。プローブ位置は、ある 110 面直上 (a) から順次、 $d/8$ 間隔で移動。

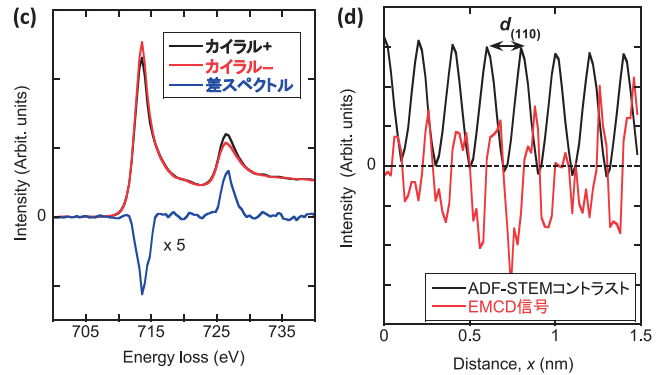
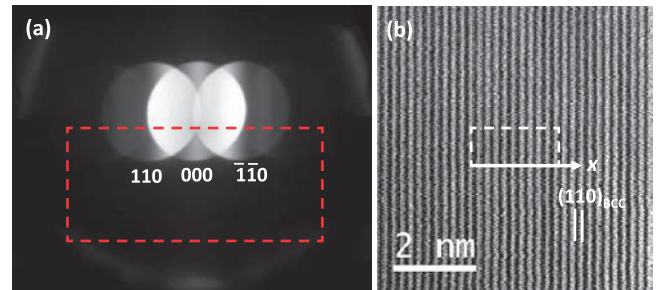


図 10 (a) 110 三波対称励起条件での回折図形と検出器絞り位置 (赤破線枠)。 (b) ADF-STEM 像。白枠の領域から SI データを取得した。 (c) 抽出されたカイラル ± スペクトルと EMCD 信号。 (d) ADF-STEM 像コントラストプロファイルと L_3 ピーク位置での EMCD 信号強度分布。

した ADF 像コントラストを使ってドリフト補正を行い、主成分解析でノイズ除去をした後に統計処理によって抽出した成分スペクトルとその平均分布プロファイルを図 10 (c), (d) に示す³¹⁾。EMCD 信号から (24) 式によって求めた m_L/m_S は 0.05 で、XMCD による 0.043 をほぼ再現する。また格子面に対して確かに $d/4$ だけずれた位置にカイラル ± 信号ピークが交互に現れている。

最新の理論的検討によると、この磁気信号は各格子面にきわめてよく局在しており、二重チャネリング効果による隣接原子面からの寄与は、試料厚さに依存して数 ~ 10% にすぎない³⁴⁾。すなわち近い将来適当な結晶方位を選ぶことによっ

て、磁気信号の相対符号（原子の持つ正味のスピンの \uparrow/\downarrow ）を含め磁性元素/サイト毎に測定できることが期待される。

7. むすび

S/TEM-EELS を使った EMCD の測定原理とその応用に関する理論・実験的進展の経緯は、高エネルギー電子の回折理論における歴史的発展のすべてを継承した延長上にある。2006 年に最初に報告された EMCD 信号に比べ、その後の理論・実験両面の地道な努力の積み重ねによって格段にデータの質が改善し、ようやくこの手法の実材料への応用可能性が見えてきた。

最後に日本の研究者によって見いだされ³⁵⁾、近年注目を浴びている電子螺旋波 (EVW) による EMCD 検出について触れる必要がある。軌道角運動量を持つ EVW を入射波に使って磁気信号を得るというアイデアは大変魅力的である。しかし高エネルギー電子において $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ 相互作用は、直接検出するには非常に小さく、結局 EVW による EMCD 検出の原理的な起源は本稿で考察したものと同じ位相干渉に帰着される。理論的検討によると^{36,37)}、EVW を磁性原子コラム直上において非常に強い磁気信号が得られることがわかっているが、未だに EVW による EMCD 検出は確認されていない（最初に報告されたデータ³⁸⁾ は最近ようやく再検討され³⁹⁾、新たな提案がなされた）。6.2 節の収束ビームの位相干渉のアイデアは、実は収差補正 STEM のサブナノプローブに故意に収差を導入して二色性信号を取得する巧妙な位相操作（走査ではない）法から連想された^{32,40)}。これらの試みの今後のさらなる進展を待ちたい。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、ウプサラ大学(スウェーデン)、ユーリッヒ自然科学研究機構(ドイツ)の共同研究者たちとのたゆまない共同作業に感謝をしたい。また日本-スウェーデン二国間共同研究 (JSPS-STINT)、科学研究費補助金(基盤研究 A、新学術領域研究、挑戦的萌芽研究)から財政的援助を受けた。心からの謝意を表したい。

文 献

- 1) 武藤俊介, 巽 一哉, Ján Ruzs: 日本結晶学会誌, **56**, 387–392 (2014)
- 2) 武藤俊介: 日本金属学会報 までりあ, **56**, 787–792 (2017)
- 3) 太田俊明 (編): X 線吸収分光法—XAFS とその応用, アイピーシー, 東京, 7–9 (2002)
- 4) 倉田博基, 小林隆史: 電子顕微鏡, **30**, 53–59 (1995)
- 5) Schattschneider, P.: *Linear and Chiral Dichroism in the Electron Microscope*, Pan Standard Publishing, Singapore, 181–190 (2012)
- 6) 寺澤寛一: 自然科学者のための数学概論, 岩波書店, 東京, 403–443 (1954)
- 7) A. メシア (小出昭一郎, 田村次郎 訳): メシア量子力学 2, 東京図書, 東京, 253–282 (1972)
- 8) Schattschneider, P. et al.: *Nature*, **441**, 486–488 (2006)
- 9) Schattschneider, P., Stöger-Pollach, M., Rubino, S., Sperl, M., Hurn, C., Zweck, J. and Ruzs, J.: *Phys. Rev. B*, **78**, 104413 (2008)
- 10) Kohl, H. and Rose, H.: *Adv. Electron. Electron Phys.*, **65**, 173–226 (1985)
- 11) Ruzs, J., Eriksson, O., Novák, P. and Oppeneer, P.M.: *Phys. Rev. B*, **76**, 060408(R) (2007)
- 12) Calmels, L., Houdellier, F., Warot-Fonrose, B., Gatel, C., Hÿtch, M.J., Serin V. and Snoeck, E.: *Phys. Rev. B*, **76**, 060409(R) (2007)
- 13) Muto, S., Tatsumi, K. and Ruzs, J.: *Ultramicrosc.*, **125**, 89–96 (2013)
- 14) Yoshioka, H.: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **12**, 618–628 (1957)
- 15) Schattschneider, P., Héber, C., Franco, H. and Jouffrey, B.: *Phys. Rev. B*, **72**, 045142 (2005)
- 16) Allen, L.J., D'Alfonso, A.J. and Findlay, S.D.: *Ultramicrosc.*, **151**, 11–22 (2015)
- 17) Ruzs, J., Muto, S. and Tatsumi, S.: *Ultramicrosc.*, **125**, 81–88 (2013)
- 18) Ruzs, J.: *Ultramicrosc.*, **177**, 20–25 (2017)
- 19) Hebert, C. and Schattschneider, P.: *Ultramicrosc.*, **96**, 463–468 (2003)
- 20) Lidbaum, H., Ruzs, J., Rubino, S., Leibig, A., Hjørvarsson, B., Oppeneer, P.M., Eriksson, O. and Leifer, K.: *Ultramicrosc.*, **110**, 1380–1389 (2010)
- 21) 武藤俊介, 志賀元紀: 表面科学, **37**, 610–615 (2016)
- 22) Spiegelberg, J., Ruzs, J. and Pelckmanns, K.: *Ultramicrosc.*, **175**, 36–45 (2017)
- 23) Tatsumi, K., Muto, S., Ruzs, J., Kudo, T. and Arai, S.: *Microscopy*, **63**, 243–247 (2014)
- 24) Muto, S., Ruzs, J., Tatsumi, K., Adam, R., Arai, S., Kocovski, V., Oppeneer, P.M., Bürgler, D.E. and Schneider, C.M.: *Nature Commun.*, **5**, 3138 (2016)
- 25) Wang, Z., Zhong, X., Yu, R., Cheng, Z. and Zhu, J.: *Nature Commun.*, **4**, 1395 (2013)
- 26) Song, D., Ruzs, J., Cai, J. and Zhu, J.: *Ultramicrosc.*, **169**, 44–54 (2016)
- 27) Schattschneider, P., Ennen, I., Löffler, S., Stöger-Pollach, M. and Verbeeck, J.: *J. Appl. Phys.*, **107**, 09D311 (2010)
- 28) Stöger-Pollach, M., Treiber, C.D., Resch, G.P., Keays, D.A. and Ennen, I.: *Micron*, **42**, 456–460 (2011)
- 29) Salafranca, J., Gazquez, J., Pérez, N., Labarta, A., Pantelides, S.T., Pennycook, S.J., Batlle, X. and Varela, M.: *Nano Lett.*, **12**, 2499–2503 (2012)
- 30) Thersleff, T., Muto, S., Werwinski, M., Spiegelberg, J., Kvashnin, Y., Hjørvarsson, B., Eriksson, O., Ruzs, J. and Leifer, K.: *Sci. Rep.*, **7**, 44802 (2017)
- 31) Ruzs, J., Muto, S., Spiegelberg, J., Adam, R., Tatsumi, K., Bürgler, D.E., Oppeneer, P.M. and Schneider, C.M.: *Nature Commun.*, **7**, 12672 (2016)
- 32) Ruzs, J., Idrobo, J.C. and Bhowmick, S.: *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 145501 (2014).
- 33) Cowley, J.H.: *Diffraction Physics* (3rd Edition), Elsevier, Amsterdam, 35–48 (1995)
- 34) Ruzs, J., Spiegelberg, J., Muto, S., Thersleff, T., Ohtsuka, M., Leifer, K. and Oppeneer, P.M.: *Phys. Rev. B*, **95**, 174412 (2017)
- 35) Uchida, M. and Tonomura, A.: *Nature*, **464**, 737–739 (2010)
- 36) Ruzs, J. and Bhowmick, S.: *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 105504 (2013)
- 37) Schattschneider, P., Löffler, S., Stöger-Pollach, M. and Verbeeck, J.: *Ultramicrosc.*, **136**, 81–85 (2014)
- 38) Verbeeck, J., Tian, H. and Schattschneider, P.: *Nature*, **467**, 301–304 (2010)
- 39) Schachinger, T., Löffler, S., Steiger-Thirsfeld, A., Stöger-Pollach, M., Schneider, S., Pohl, D., Rellinghaus, B. and Schattschneider, P.: *Ultramicrosc.*, **179**, 15–23 (2017)
- 40) Idrobo, J.C., Ruzs, J., Spiegelberg, J., McGuire, M.A., Symons, C.T., Vatsavai, R.R., Cantoni, C. and Lupini, A.R.: *Adv. Struct. Chem. Imag.*, **2**, 5 (2016)