創立80周年記念特集「材料科学の変遷と展望~社会からの要求に応えて~」

透過電子顕微鏡法の最新技術動向と 将来展望(電子分光)

武 藤 俊 介*

1. はじめに

透過電子顕微鏡(TEM)に付随する各種の分光技術は,収 差補正技術によって原子サイズにまで絞った電子プローブを 試料上で走査するデジタル技術(走査 TEM(STEM))の進展 とともに,さらに原子レベル分解能での材料物性可視化ツー ルへと変貌しつつある.

本稿では上記のような現状を踏まえ,高エネルギー電子を 利用した S/TEM-電子エネルギー損失分光法(EELS)による ナノ領域化学結合状態解析の基礎とともに,中でも最近進展 著しい磁気角運動量測定に焦点を絞って現状と未来展望を概 観する.

2. TEM-EELS 分析の現状

(1) X線吸収分光法との比較

EELSによる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. 次式で表されるXAFS吸収断面積⁽¹⁾:

$$\sigma_{\text{XAFS}} = 2\pi \hbar \alpha \omega \sum_{i,f} |\psi_f| \, \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{r} \, |\psi_i\rangle |^2 \, \delta(E_f - E_i - E) \quad (1)$$

に対し, EELS では小角散乱近似(*q*≪1 または双極子近似: *q*·*r*≪1)の範囲内で,非弾性散乱微分断面積⁽²⁾:

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

によってスペクトルプロファイルが表される.ここでは詳細 には触れないが、二つの式の電子遷移確率を表す行列要素は 同じ形をしていることに注目していただきたい.これは双極 子遷移選択則を表し、始状態と終状態の波動関数の軌道角運 動量が±1だけ異なる遷移のみが許される.デルタ関数部分 は特定のエネルギー準位のときのみ値を持つので,XAFS または EELS の内殻準位励起スペクトルは,選択則を満た す非占有軌道(伝導帯)状態密度(部分状態密度:PDOS)にほ ぼ対応し,励起元素の周囲の化学環境を敏感に反映した微細 構造を示す.またXAFSにおける入射X線の偏光ベクトル ε は EELS における運動量移送ベクトルq(回折面上におけ る透過波(逆格子点原点または入射波数ベクトル k_i)から検 出器位置(非弾性散乱電子の波数ベクトル k_i)から検 にる偏光を利用した各種電子状態測定(電子状態の異方性や 後で述べる磁気角運動量測定)をS/TEM-EELS を利用して サブナノメートル領域で行うための実験配置を設定できる⁽³⁾.

(2) STEM による原子コラム毎分析と動力学的電子回折 効果

本特集の次章で詳細に取り上げられると思われるが,収差 補正技術の開発によって電子プローブサイズが0.1 nm以下 にまで絞ることが可能になったため,原子コラム毎分析が可 能となった.ただし原子コラム像を取得できる低次晶帯軸入 射条件では動力学散乱に伴う電子波の広がり(デチャネリン グ)のために,ある程度以上(構成元素によるがおよそ20 nm 以上)の厚い試料から得られたスペクトルマップは,必ずし も各原子コラムの情報の直接投影となっていない⁽⁴⁾.EELS ではさらに損失エネルギーの大きさと検出器の張る取り込み 立体角に依存する電子状態の「非局在効果」⁽⁵⁾によって原子 レベル元素マップの解釈には注意が必要である.

電子波動関数がブロッホ波として試料中を伝播する様子 は、回折条件(電子入射方向)によって目まぐるしく変化す る.このような電子チャネリング現象を積極利用する定量分 析法は Atom Location by Channelling-Enhanced MIcroanaysis(ALCHEMI)法⁽⁶⁾と呼ばれ、その後装置の自動化に伴っ

* 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; 教授(〒464-8603 名古屋市千種区不老町) Current Technology Trends of Transmission Electron Microscopy and Their Future Perspective (Electron Spectroscopy); Shunsuke Muto(Advanced Measurement Technology Center, Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Nagoya) Keywords: *scanning/transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, spectral imaging, multivariate analysis, dynamical electron inelastic scattering, chemical state analysis, electron magnetic circular dichroism, electron channeling* 2016年3月24日受理[doi:10.2320/materia.56.249] てさらに洗練化された High Angular Resolution Electron Channeled X-ray Spectroscopy (HARECXS)法へと発展 し⁽⁷⁾, エネルギー分散 X 線分析(EDX)と組み合わせた置換 型格子欠陥の原子サイト占有率の正確な導出に威力を発揮し た⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾. この手法はさらに EELS 利用によるサイト選択的 電子状態分析に拡張されている⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾.原子コラム毎の元 素/状態マッピング法に比べ,収差補正機を必要とせず,比 較的厚い試料での定量分析に適している点で,目的に応じて それぞれ相補的に使い分けたい.

3. 混合動的構造因子とナノ領域磁性の測定

(1) 電子磁気円二色性による磁気角運動量測定の発展経緯

円偏光 X 線によって内殻電子遷移の磁気量子数に対する 選択則が生じることを利用した磁気角運動量(軌道角運動量 とスピン角運動量)測定は,右回りと左回りの二つの円偏光 による XAFS スペクトルの差をとることから X 線磁気円二 色性(XMCD)と呼ばれている⁽¹³⁾.2.(1)節で述べたように, TEM-EELS では等価な測定を二つの運動量移送ベクトルを もつ非弾性散乱電子を位相干渉させることによって実現でき る⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾(これを電子磁気円二色性または電子磁気カイラル 二色性(EMCD)と呼ぶ).収差補正 STEM プローブを利用 した測定によって結晶粒界,析出物界面などのサブナノ領域 での磁性測定が期待される.

フォトンの左右旋回円偏光ベクトル演算子は、大きさが等 しく互いに $\pi/2$ 位相のずれた二つの直交する偏光ベクトル を基底とする一次結合 $e_x \pm ie_y$ で表現される.これと等価な 状況を作り出すために、図1に示すように結晶試料を入射電 子に対して二波励起条件(一つのブラッグ反射が強く励起さ れる条件)に設定し、透過波とブラッグ反射スポットを直径 とする円(Thales 円)の上に EELS 検出器の入射絞りを置 く.運動学的近似では透過波に対してブラッグ回折波は位相 が $\pi/2$ ずれており、各反射から Thales 円上の検出器へ向か う運動量移送ベクトルは直交するので、 $q_x \pm iq_y$ (複号は図1 の q_1+q_1', q_2+q_2' に対応する)という運動量移送ベクトルの



図1 EMCD 測定のための実験配置模式図. *M*₂ は試料 の磁化方向を示す.二つの検出器位置 A, B から得られ たスペクトルの差を取る.

一次結合が実現し、まさしくXMCDと等価な状況となる⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾.このように複数の*q*がある場合、式(2)の動的構造因子*S*(*q*, *E*)は混合動的構造因子(MDFF)*S*(*q*, *q*', *E*)と呼ばれる⁽¹⁶⁾.*q*が小さいときに双極子近似⁽¹⁶⁾が成り立つことを利用すると、図1の配置でのMDFFは次式のように簡略化される⁽¹⁷⁾:

 $S(q, q', E) \propto q \cdot q' N(E) + i(q \times q')_z M_z(E)$ (3) ここで E は損失エネルギー, N(E)および $M_z(E)$ はそれぞれ 非磁性スペクトル(たとえば遷移金属の L_{2,3}ホワイトライ ン)および EMCD 信号である.ただし測定試料は TEM 内 の対物レンズ磁場(光軸方向, z 軸にとる)によって磁化飽和 していると仮定している.式(3)右辺第二項から図1のよ うな実験配置が EMCD 信号を最大化することがわかるが, 式(2)においてスペクトル強度自体は q^{-4} に比例し,検出 器位置が逆格子点(ブラッグ反射位置)から離れるにしたがい 急速に減衰する.このような実験配置を今では Intrinsic ま たは Classical EMCD 測定法と呼ぶ.

図2に具体的なスペクトル例を示す.二つの検出器位置から取得した鉄のL_{2,3} 端吸収スペクトル(2p内殻準位から3d 非占有状態への遷移)には、L₃ およびL₂ピークの相対強度 変化が生じている.この二つのスペクトルの差 $\Delta \sigma$ が EMCD信号である⁽¹⁵⁾.この二色性スペクトル $\Delta \sigma = \mu^+ - \mu^-$ に次のような総和則を適用して、軌道角運動量とスピン角運 動量を定量的に求めることができる⁽¹⁸⁾:

$$\int_{L_3} \Delta \sigma dE - 2 \int_{L_2} \Delta \sigma dE = K \left(\frac{2}{3} m_{\rm S} + \frac{7}{3} \langle T_Z \rangle \right) \qquad (4)$$

$$\int_{L_3+L_3} \Delta \sigma dE = K \frac{1}{2} m_{\rm L} \tag{5}$$

ここで m_L , m_s , $\langle T_z \rangle$ はそれぞれ軌道角運動量, スピン角運動量および磁気双極子モーメントの期待値の磁化軸方向の成分を表し,係数Kは動力学的電子回折を通じて試料厚さに依存する項である.立方対称性を持つ結晶では $\langle T_z \rangle$ は消失し,式(4)と式(5)の比をとって複雑な動力学項を相殺した軌道角運動量とスピン角運動量の比 m_L/m_s を実験スペクトルから定量的に求めることが通例である.

EMCD 測定の初めての原理検証実験以来⁽¹⁵⁾10年が経過す



図 2 図 1 の二つの検出器位置で得られた BCC 鉄の実験スペクトル(μ^+ , μ^-),およびその差をとって得られる EMCD 信号 $\Delta \sigma^{(20)}$.

るが、その歴史はノイズに埋もれた小さい信号強度を検出す るための戦いと言っても過言ではない、上記の EMCD 測定 原理は運動学的近似に基づいたコヒーレントな電子位相干渉 に拠っている.したがって実際の試料では動力学的電子回折 効果によって EMCD 信号強度およびその回折面上の分布は 複雑に変化する⁽¹⁷⁾.図3(a)に異なる試料厚さの BCC 鉄の 200反射二波励起条件における EMCD 信号の回折面上の分 布を示す⁽¹⁹⁾.また図3(b)には L_3 吸収端位置でのピーク強 度に対する EMCD 信号強度割合を試料厚さの関数として示 す⁽²⁰⁾.電子位相は動力学散乱(多重散乱)の影響を受けるた め、磁気信号強度は試料厚さに対して振動的振る舞いを示 す.実際に Classical EMCD 法で定量的な測定をするために は使用するブラッグ反射の消衰距離の半分以下の試料厚さが 望ましい.

このような厳しい制限の下でナノメートル領域の定量測定 のための理論・実験両面における様々な努力が続けられ、磁 性多層膜⁽²¹⁾および磁性微粒子の測定⁽²²⁾,エネルギーフィル ター電子回折データからの信号抽出⁽¹⁹⁾⁽²³⁾,高い加速電圧の 利用による動力学回折効果の抑制(図3(b)参照)⁽²⁴⁾などの結 果が報告された.しかし XMCD 測定に比べ未だ一般に普及 した技術といえるほどには定着していない.

(2) EMCD 測定の新たな展開

最近の洗練された統計的情報抽出法の進展(19)により,



図3 (a) BCC 鉄, G = 200の二波励起条件での回折面 上の EMCD 信号強度の試料厚さ依存性. 試料厚さは各 図の右上隅に表示. (b) 加速電圧 100 kV および 200 kV に対して理論計算された EMCD 信号強度の試料厚さに 対する変化のプロット⁽²⁰⁾. 各ラインは逆空間上の異な る位置に置かれた検出器に対応する. ただし(1,0)は逆 空間上の(G,0)位置を表す.

EMCD 測定は新たな展開を迎えつつある.式(3)に従って 分布している回折面(逆空間)の任意の場所でのスペクトル は,式(3)を非磁性信号強度(一般にはスペクトルの高エネ ルギー側バックグラウンド強度)で規格化することによって

 $S(q, q', E) \propto N(E) \pm f(q, q') M_{\epsilon}(E)$ (6) と単純化される.ただしfは回折面座標に依存する一価関数 である.そこで Classical 法で回折条件および検出器位置を 厳密に制御した一対のスペクトルから EMCD 信号を取り出 す代わりに,回折面上の任意の位置で取得した多数のスペク トルの差スペクトルを積算して磁気信号の S/N 比を上げる ことが発案された⁽²⁰⁾.

さらに EMCD の利点を最大化するためには高い空間分解 能での磁気角運動量の定量的空間マッピングを実現させるこ とが重要である.我々のグループでは磁気トンネル接合 (MTI)を模擬した MgO(100) 基板 上 BCC 鉄エピタキシャル 蒸着膜の断面試料のナノビーム STEM-EMCD 法による磁 気角運動量空間マッピングを試みた⁽²⁵⁾.図4にその測定配 置の模式図を示す.詳細は刊行論文に譲るが⁽²⁶⁾,1nm径の 電子プローブを2nm 間隔で試料上を走査し, Robust Principal Component Analysis (RPCA)⁽²⁷⁾と呼ばれる統計解析法 によって二つの検出器位置で得た Fe-L23 ホワイトラインデ ータのノイズ除去および信号抽出を行った.最終的に総和則 式(4), (5)を適用して求めた $m_{\rm L}/m_{\rm S}$ 値の空間分布を図5に 示す. ここで重要なのは Fe/MgO 界面付近で m_L/m_S 値が有 意に上昇していることである.密度汎関数理論(DFT)を拡 張した Dynamical Mean Field Theory (DFT-DMFT)⁽²⁸⁾に基 づく Fe/MgO 界面での磁気角運動量のシミュレーションと 比較すると、鉄原子と酸化物基板の界面での相互原子混合の 無いシャープな界面のみが実験結果をうまく説明することが 示された(25).



図4 BCC-Fe/MgO 基板エピタキシャル多層膜の断面 のナノビーム STEM-EELS スペクトラムイメージによ る EMCD 測定の模式図. 二つの EELS 検出器位置 (Chiral plus/minus)において同じ場所を二回走査する ことで μ^+ および μ^- スペクトルのデータキューブが得 られる.

(3) 原子面分解能 EMCD 測定法の開発

Classical EMCD 測定法は, XMCD法の測定原理を TEM-EELS 法に焼き直したものと捉えることができるが, 現実の試料で図1に示したような回折条件,検出器位置な どを正確に設定することは,平行電子照射および検出器取り 込み角の制限を意味しており,空間分解能と信号強度に対し てトレードオフの関係にある.しかし TEM/STEM の利点 を生かしたサブナノメートル分解能 EMCD 測定のために は,小さく収束させた高輝度電子プローブを使うことが必須 となる.

図6(a)のような三波対称励起収束電子回折条件を考える.ここでも詳細は省くが,収束電子による回折ディスクの 重なり合いによる位相干渉を利用する.このときのEELS



図5 試料断面模式図(左),最終的に得られた軌道角 運動量 m_L/スピン角運動量 m_Sの比の空間分布図(中)お よび m_L/m_S値のカラースケール(右). MgO 基板との 界面付近の値上昇に注目されたい.



図6 (a) 収束電子による G, O, -G 対称三波励起条件 での回折ディスクの模式図. 領域 Ω_2 は透過波ディスク と回折波 Gまたは-G ディスクと透過波ディスクとの重 なり部分,領域 Ω_1 は透過波ディスクの重なりの無い部 分. (b)-(e)ナノ電子プローブの原子面に対する相対位 置に依存して変化する回折面上の理論 EMCD 信号強度 分布. 各図における実空間ナノプローブ位置は図(f)中 の各座標位置と対応.

微分散乱断面積の磁気信号成分は MDFF を使って

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \bigg|_{\text{magnetic}} = C^2 \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_1 \cup \Omega_2} [2T_{\mathbf{G}} \operatorname{Im}[S(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q} - \mathbf{G}, E)]] \\ + \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_2} C^2 [2\sin(\Delta \phi_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}) \\ \times \operatorname{Im}[S(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q} - \mathbf{G}, E)]] \\ + (\text{higher order terms})$$
(7)

と表すことができる⁽²⁹⁾. T_{G} は回折波ディスクGの透過係数, Im[*]は*の虚数部を表す.右辺第一項はClassic EMCDに対応する.一方右辺第二項はディスクの重なり部分の任意の点における二波干渉(位相差 $\Delta \phi_{k\cdot G}$)によって生じる磁気信号成分で,双極子近似のもとで

$$\sum_{\mathbf{k}\in\Omega_2} 2C^2 \sin\left(G\Delta x\right) \frac{GM_z q_y}{q^2(q^2+G^2-2q_x G)} \tag{8}$$

と書き換えることができる. 式(8)から,回折面において 系統反射列 G-O-G の両側に符号の異なる強い磁気信号が広 がり、その振幅は空間座標(*Ax*)に伴う正弦関数の形で正負 に振動することがわかる. BCC 鉄の G=110対称励起条件で 収束角を最適化した場合について,図6(f)に示した各電子 プローブの実空間位置に対する理論磁気信号強度の回折面上 分布を(b)-(e)に示す. これらから図7(b)に枠線で示した位 置に矩形の検出器絞りを挿入してサブナノ電子プローブを走 査すると, STEM 像(図7(a))の一次元格子像に垂直な方向 に正負の磁気信号を含むスペクトル(μ^+, μ^-)が順次現れ, STEM 像のコントラスト極大位置から格子間隔の四分の一 ずれて磁気信号強度が正弦波振動することが予測される(図 7(c)). このことは実験によって検証され、原子面分解能で EMCD が定量的に測定可能であることを示した⁽²⁹⁾.従来法 では検出器位置を変えた二回の測定が必要であったが、この 手法では微小領域の一回の電子走査によって正負の磁気信号



図7 (a) 厚さ20 nm の BCC 鉄試料において **G**=110の 三波条件で得られた ADF-STEM 像.(b) 電子回折図 形.赤枠部分に EELS 検出器の矩形絞りを挿入する. (c)式(8)から予測される ADF-STEM 像プロファイル と EMCD 信号の実空間にける分布.

スペクトルが同時に取得できる利点を持ち,将来は原子サイト選択的な磁気角運動量測定へと発展する可能性を秘めている.今後さらに洗練された測定技術と統計情報処理との組み合わせによって EMCD の実用材への応用が進むであろう.

この他にも2.(2)節で触れた電子チャネリング効果と組み 合わせたスピネルフェライト材料の元素/サイト選択的 EMCD 測定が注目される⁽³⁰⁾.また内田・外村⁽³¹⁾によって 初めて実験的に生成された軌道角運動量を運ぶ新しい電子プ ローブ「電子螺旋波」には大きな可能性が期待されている. 当初多くの EMCD 研究者がこの新しい電子プローブを STEM-EELS に応用して高空間分解能 EMCD 測定を目指 したが⁽³²⁾,残念ながら未だ真の意味で電子螺旋波による EMCD 測定は成功していない.その理由は再び電子の試料 中での動力学散乱効果にある⁽³³⁾.

4. 今後の展望

この分野はハードウェアおよびソフトウェアの技術革新が 速く,次々と新たな試みが開拓されていくために未来予測は きわめて難しい.2.(2)節で触れたように,原子コラム分解能 での定量分析ではいわゆる弱位相物体近似を超えることは難 しく,実用的な厚さを持った材料へ広く適用するには動力学 的非弾性散乱理論による計算との比較検討を免れないであろ う.すでに EELS/EDX の動力学回折条件下での散乱断面積 計算理論の枠組みはできあがっている^{(34) (35)}.

紙数の制限上触れることができなかったが,装置のPC制 御機能を最大限活用し,スクリプトプログラムによる洗練さ れた自動データ収集法,およびそれらによってもたらされる 膨大なサイズのデータから情報統計学・機械学習法を用いて ノイズ除去と信号抽出することが最近注目され始めてい る⁽³⁶⁾⁻⁽³⁸⁾.これらは従来の測定限界を超えて,微量元素の 分析や高エネルギー電子線照射に耐性の弱い試料に対する低 ドーズ分析への応用などにおいて本稿の主題である顕微分光 法の将来に新たな可能性をもたらすものと期待している.ま た今やほぼ我が国の独壇場である超高圧電子顕微鏡による分 析が欧米諸国でも今一度見直される兆しも垣間見える.

本稿で紹介した当研究グループの EMCD 測定法の開発研 究は,日本学術振興会・日本-スウェーデン二国間交流事業 (共同研究)の援助を受けた.

文 献

- (1)太田俊明編:X線吸収分光法-XAFSとその応用,アイピーシー, (2002),7-18.
- (2) 倉田博基,小林隆史:電子顕微鏡,30(1995),53-58.
- (3) R. D. Leapman, P. L. Fejes and J. Silcox: Phys. Rev. B, 28 (1983), 2361–2373.
- (4) N. R. Lugg, G. Kothleitner, N. Shibata and Y. Ikuhara: Ultramicrosc., 151 (2015), 150–159.
- (5) D. A. Muller and J. Silcox: Ultramicrosc., **59**(1995), 195–213.
- (6) J. Tafto and J. C. H. Spence: Science, **218**(1983), 49–51.
- (7) T. Soeda, S. Matsumura, C. Kinosita and N. Zaluzec: J. Nucl.

Mater., 283–287 (2000), 952–956.

- (8) K. Yasuda, T. Yamamoto, M. Shimada, S. Matsumura, Y. Chimi and N. Ishikawa: Nucl. Inst. Meth. B, 250(2006), 238– 244.
- (9) M. Ohtsuka, S. Muto, K. Tatsumi, Y. Kobayashi and T. Kawata: Microscopy, 65 (2016), 127–137.
- (10) J. Tafto and O. L. Krivanek: Phys. Rev. Lett., 48(1982), 560– 563.
- (11) K. Tatsumi and S. Muto: J. Phys. Condens. Matter, **21**(2009), 104213.
- (12) K. Tatsumi, S. Muto, I. Nishida and J. Rusz: Appl. Phys. Lett., **96**(2010), 201911.
- (13) G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm and P. Kienle: Phys. Rev. Lett., 58(1987), 737–740.
- (14) C. Hébert and P. Schattschneider: Ultramicrosc., 96(2003), 463–468.
- (15) P. Schattschneider, C. Hébert, S. Rubino, M. Stoeger–Pollach, J. Rusz and P. Novák: Ultramicrosc., 108 (2008), 433–438.
- (16) H. Kohl and H. Rose: Adv. Electron. Electron Phys. 65 (1985), 173–227.
- (17) J. Rusz, S. Rubino and P. Schattschneider: Phys. Rev. B, 75 (2007), 214425.
- (18) J. Rusz, O. Eriksson, P. Novàk and P. M. Oppeneer: Phys. Rev. B, **76**(2007), 060408(R).
- (19) S. Muto, K. Tatsumi and J. Rusz: Ultramicrosc., **125**(2013), 89–96.
- (20) S. Muto, et al.: Nature Commun., 5(2014), 3138.
- (21) P. Schattschneider, M. Stoeger-Pollach, S. Rubino, M. Sperl, Ch. Hurm, J. Zweck and J. Rusz: Phys. Rev. B, 78(2008), 104413.
- (22) M. Stöger–Pollach, C. D. Treiber, G. P. Resch, D. A. Keays and I. Ennen: Micron, 42(2011), 456–460.
- (23) H. Lidbaum, et al.: Phys. Rev. Lett., 102(2009), 037201.
- (24) K. Tatsumi, S. Muto, J. Rusz, T. Kudo and S. Arai: Microscopy, 63 (2014), 243.
- (25) T. Thersleff, et al.: Sci. Rep., (2017), accepted.
- (26) T. Thersleff, et al.: Sci. Rep., 5(2015), 13012.
- (27) M. Hubert, P. J. Rousseeuw and K. V. Branden: Technometrics, 47 (2005), 64–79.
- (28) G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, C. A. Marianetti: Rev. Mod. Phys., 78(2006), 865– 951.
- (29) J. Rusz, S. Muto, J. Spiegelberg, R. Adam, D. Bürgler and C. M. Schneider: Nature Commun., 7(2016), 12672.
- (30) D. Song, G. Li, J. Cai and J. Zhu: Sci. Rep., 6(2016), 18489.
- (31) M. Uchida and A. Tonomura: Nature, 464 (2010), 737-739.
- (32) O. L. Krivanek, J. Rusz, J–C. Idrobo, T. J. Lovejoy and N. Delby: Microsc. Microanal., 20 (2014), 832–836.
- (33) J. Rusz and S. Bhowmick: Phys. Rev. Lett., 111(2013), 105504.
- (34) L. J. Allen, A. J. D'Alfonso and S. D. Findlay: Ultramicrosc., 151 (2015), 11–22.
- (35) J. Rusz, S. Muto and K. Tatsumi: Ultramicrosc., **125** (2013), 81–88.
- (36) 武藤俊介,志賀元紀,巽 一厳,津田宏治:セラミックス, 50(2015),527-530.
- (37) M. Shiga, K. Tatsumi, S. Muto and K. Tsuda: Ultramicroscopy, **170** (2016), 43–59.

情報抽出に傾注.

(38) http://www.nims.go.jp/research/MII-I/



武藤俊介
