

表面・界面分析 (9)

高分解能電子顕微鏡法

松井良夫

無機材質研究所 〒305 つくば市並木 1-1

(1989年7月7日 受理)

High-Resolution Transmission Electron Microscopy

Yoshio MATSUI

National Institute for Research in Inorganic Materials
1-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

(Received July 7, 1989)

最近 10 数年来の高分解能電子顕微鏡法の発展を、装置・応用の両面から振り返りまとめてみた。装置面では、①点分解能が 0.1 nm (1 Å) 台に入った、②高輝度の LaB₆ 電子銃が実用化した、③TV 観察システムやオンライン画像処理技術が発展した、④微小部分析と高分解能観察の併用が 1 台の装置で可能となってきた、等の点が特に重要なポイントとして挙げられた。高分解能電顕法はこれまで様々の材料へ応用され成果を挙げてきたが、最近では高温超伝導酸化物の表面・界面の解析にも有効に用いられ、有用な知見が得られていることが Bi 系及び Y 系超伝導体での実例をもって示された。

はじめに

高分解能電子顕微鏡法 (HRTEM) による材料の原子レベル解析は、この 10 数年の間に長足の進歩をとげ、今や X 線・中性子線回折法等と並んで材料研究に不可欠な構造解析手法として定着した^{1,2)}。筆者が電子顕微鏡の分野に足を踏み入れたのは 1973 年頃であるが、当時は Allpress 等³⁾や Iijima 等⁴⁾が、Nb や W の複合酸化物の構造解析に高分解能電顕法を応用した論文を数多く発表し、無機材料・セラミックス材料の構造研究における高分解能電顕法の有用性が強く印象付けられていた。しかし当時の最新装置 (100 kV) の点分解能は 0.3~0.4 nm であり、例えば Nb-O 系酸化物のブロック構造の輪郭を観察することは出来たものの、個々の金属原子を点として分離するには必ずしも至っていなかった。この様に高分解能電顕法の有用性は明らかであったが、構造解析装置としては分解能的にまだ不満足であったというのが 1970 年代始めの一般的状況であった様に思われる。それから 10 数年後の現在、我々は 0.1 nm 台の点分解能をもって、結晶内は勿論、表面・界面での個々の原子の配列を TV 画面上で見ることができ、またその動的過程をビデオに記録し、オンラインで画像処理する

ことが出来るようになっている。本稿では 1970 年代半ばから現在に至る高分解能電顕法の進歩を、①装置、②材料への応用にわけて振り返ってみたい。

1. 透過電子顕微鏡装置の進歩

透過電顕の進歩はめざましく、その全てを網羅するのは筆者の狭い知識では不可能である。ここでは特に筆者が重要と感じている、①点分解能の向上、②高輝度電子源の実用化、③TV 観察技術の発展、④高分解能と分析機能の両立、の 4 点について考察する。

1.1 0.1 nm 台に入った点分解能

結晶構造像を撮影する場合、いわゆる“シェルツァー条件”と呼ばれるフォーカス条件が採用されるが、その際電顕像に含まれる構造情報の限界値 (点分解能あるいは粒子分解能) は、

$$\delta = 0.65 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (1)$$

で与えられる⁷⁾。ここでは C_s は対物レンズの球面収差係数、 λ は入射電子線のド・ブローイ波長である。この式から点分解能の向上には、①加速電圧の増大と②レンズ収差の低減、が基本的に有効であることは明らかである。70 年代にまず指向されたのは前者で、超高分解能を目指した超高压電子顕微鏡が京大 (1974 年: 500 kV)⁸⁾や

無機材研 (1976 年: 1000 kV)⁵⁾に、一方海外でもケンブリッジ (1978 年: 600 kV)⁹⁾やパークレー (1980 年: 1000 kV)¹⁰⁾に建設され、0.2 nm 前後の点分解能が実現された。無機材研の装置⁵⁾の外観写真を Fig. 1 に示すが、その初期の応用例として希土類鉄系複合酸化物 ($\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$) の高分解能電顕像を Fig. 2 に示す⁶⁾。このデータはちょうど 10 年前に発表されたものであるが、個々の金属原子が黒点として観察されており、これ

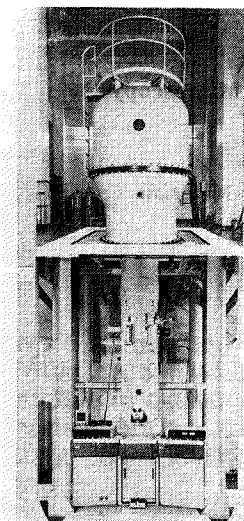


Fig. 1 High-resolution 1 MV electron microscope, with a point resolution of 0.2 nm, constructed in NIRIM in 1976.

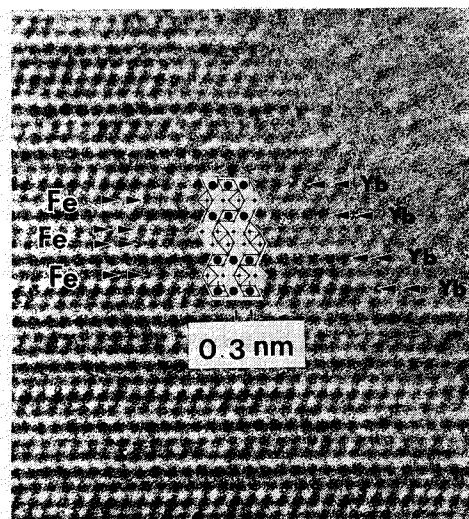


Fig. 2 High-resolution structure image of $\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ taken by 1 MV HRTEM. Both Yb and Fe atom sites are resolved as dark and gray dots⁶⁾.

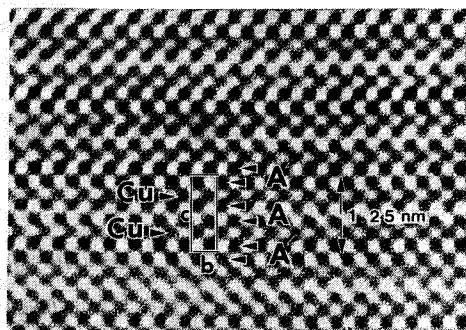


Fig. 3 High-resolution structure image of Nd-Ce-Sr-Cu-O superconducting oxide, taken by 200 kV HRTEM¹²⁾.

を基に結晶構造を解析することが出来た。こうして高分解能超高压電顕はめざましい成功を収めたが、その余りに高いコスト（最近では装置本体と専用建物で 10 億円近いと見積られる）故に広く一般に採用されるには至らなかった。これに対して汎用装置として 70 年代後半から 200 kV 電顕（分解能 0.25 nm 前後）が、更に 80 年代半ばからは 300~400 kV の装置（分解能 0.18 nm 前後）が急速に普及した¹¹⁾。こうした“中型装置”の分解能の大幅な向上の背景には、コンピューターによる最適レンズ設計手法が発展したことが大いに寄与している。極く最近では 200 kV 電顕でも 0.2 nm を切る高い分解能が得られている³⁹⁾。Fig. 3 は 200 kV 電顕で撮影した Nd-Ce-Sr-Cu-O 系超伝導体の高分解能電顕像である¹²⁾。ここで銅 (Cu) は比較的弱い黒点で、それ以外の Nd, Sr, Ce 等は比較的強い黒点 (A と A') として観測されている。

この様に 0.2 nm を切る分解能が市販の 200~400 kV 電顕でも充分達成されるようになったため、今後は 0.1 nm を新たな到達目標とした一層の性能向上が計られよう。無機材研では新しい超高压電顕（加速電圧: 1300 kV）により 0.1 nm の点分解能を実現すべく現在建設を進めている。

1.2 LaB₆ 電子銃の実用化

透過電顕の電子源に従来のタングステンに代りホウ化ランタン (LaB₆) が使用される様になったことは、70 年代のもう一つの画期的出来事であった。電子源から放出される熱電子のエネルギー幅が大きいと、像の分解能は (1) 式で与えられたものより悪くなってしまう（色収差の影響）。各電子源のエネルギー幅を Table 1 に示すが¹¹⁾、ホウ化ランタンはタングステンに比べて約 2 分の 1 のエネルギー幅であるため、その採用は高分解能電顕像の分解能の向上、あるいは後述の分析電顕における EELS の分解能向上等に多大の寄与をもたらした。更に

Table 1 Comparisons of various types of electron emitters.

	Brightness of source (Acm ⁻² sr ⁻¹)	Stability of current (%)	Energy spread (eV)
W	3×10 ⁵	1	3
LaB ₆	3×10 ⁶	2	1.5
FEG(C)*	10 ⁹	5	0.5
FEG(T)*	10 ⁹	5	1

* C: Cold field emission

T: Thermal field emission

LaB₆ 電子銃は高輝度であるため、その採用によって高倍率での像観察や記録が極めて容易となったことも、実際上のメリットとして重要である。タングステン電子銃の場合、倍率が 30~40 万倍以上では蛍光板上の像は暗く、ピント合わせや非点収差補正等も極めて困難であった。またフィルムへの露光時間も数秒程度を必要とした。これに対して LaB₆ 電子銃を採用した最近の装置では 80~100 万倍の像を蛍光板上で明瞭に観察することが可能で、またこれを 1 秒程度の露光時間でフィルム記録ができる。後述の TV 観察システムの発展も手伝って、高分解能電顕像の観察記録システムは 10 年前には想像もつかなかった程大きな進歩をとげたといえる。

電子源の発展の次のステップとして期待されるのが電界放射型電子銃 (FEG) である。FEG は既に電圧の低い走査型電顕 (SEM) では広く用いられているものの、透過電顕への応用は未だ限られている。FEG では極めて狭い領域からエネルギーのそろった電子ビームが得られるため、極微小プローブによる微小領域の分析 (EDX, EELS) には極めて有効であろうと期待されている。しかしトータルのビーム電流は必ずしも高くないため、高分解能電顕観察にはむしろ適さないとの見方もある。

1.3 TV 観察システムの普及

80 年代に入ってから大きな進歩として、高分解能電顕像を TV 画面で観察することができるようになったことが挙げられよう。その背景には電子線の強度分布を効率良く光に変換する蛍光スクリーンとして、Ce をドープした YAG (Yttrium Aluminum Garnet) が開発されたことがある。YAG から発光した画像は光ファイバーまたは光学レンズ系を通じて、TV カメラにより最終的に CRT 画面上に表示される。初期の TV システムでは生の画像はかなりノイズが大で、イメージプロセッサによる像処理が不可欠であったが、最近ではイメージプロセッサ無しでも通常の像観察は充分行えるようになってきた。TV 観察が最も威力を発揮するのは動的プロセスの研究であり、これを最初に示したのは

Bovin 等のグループである¹³⁾。彼等は金や銀等の微粒子の表面における原子配列が、電子線照射により変化する様子を動的に観察することに成功し世の中を驚かせた。その後我が国でも同様の表面過程の動的 TV 観察がなされている¹⁴⁾。

TV システムを更にコンピューターと結び、画像のオン・ライン処理を行なう試みも盛んになってきた。高分解能電顕像の画像処理ソフトとしてはケンブリッジ大学の Saxton 等が開発した SEMPER¹⁵⁾が有名で広く用いられている。オンライン画像処理の目的としては、

①高分解能電顕像を数値解析し、非点収差やフォーカス等の重要パラメーターを求め、これを電顕装置の制御系へフィードバックする。

②高分解能電顕像の像質改善、必要な構造情報の抽出。

③コンピューター・シミュレーションの実行と、実際の電顕像との定量的比較。

等であるが一般的な普及はこれからであろう。

なお画像記録手法の一つとして、イメージングプレートの使用が可能になってきている¹⁶⁾。イメージングプレートは電子線に対する感度が従来のフィルムに対し約千倍良いとされ、電子線照射に弱い材料の電顕像撮影に有効と考えられる。また専用の読み取り装置を用いるため暗室での湿式現像が不要で、またコンピューターへの画像取り込み等にも適しているが、その一方で大きな引き伸ばしが出来ない等の欠点もあり、今後高分解能電顕像の記録法として普及するか否かは微妙である。

1.4 高分解能と分析機能の両立

70 年代後半からの透過電顕の進歩に関して、忘れてならないのが“分析電顕”の飛躍的發展であろう^{1,17)}。主な分析手法としては、①試料から発生する特性 X 線を分析する EDX (または EDS) 法と、②試料中でのエネルギー損失を測定する EELS 法が解析用ソフトも含め広く普及している。EDX 法は Si(Li) 半導体検出器の出現で大きく発展したが、標準型検出器は Be 保護膜の吸収効果のため Na 以下の軽元素からの低波長 X 線は当初検出が困難であった。これに対して保護膜を極端に薄くした UTW 型検出器等がその後開発され、酸素や窒素等の軽元素分析が可能となった。ただ UTW 検出器は反射電子等による損傷防止のため、水平方向から挿入する必要があり、このため分析時には試料を 30~45° 傾けるという不便がある。最近ようやく高角度タイプとして使える UTW 検出器が開発され、今後普及してゆくものと予想される。更に保護膜を完全に取り払ったウインドウレスタイプの検出器の開発も期待されている。

EELS に関しては従来のシリアル型に代って、パラレル型アナライザーが開発されたことが特筆されよう¹⁸⁾。

シリアル型ではある狭いエネルギー範囲の測定中、残りのエネルギー範囲にある電子線はカットされ捨てられていたが、パラレル型においては分光マグネットにフォトダイオード・アレイを組み合わせてすることによって、全てのエネルギー範囲を同時に測定することができる。このため従来のシリアル型では1回の測定に分オーダーを要したのに対し、新しいパラレル型では秒オーダーで測定が完了する。このことは例えば電子線によるダメージを受けやすい試料には大きなメリットである。EELSは軽元素の分析が出来ることで注目されてきたが、現実にはスペクトルが試料の厚みや方位に大きく依存してしまうため、定量分析法として定着しているとは言えない状況である。しかしEELSは試料の電子状態や特定元素の配位状態等についての情報をも含むため、極めて魅力的な実験手法であるといえる。例えば最近 Shindo 等は、超伝導酸化物の伝導を担うと考えられているホールの存在を、酸素ピークの微細構造から検出しようことを示唆している¹⁹⁾。こうしたEELSの高いポテンシャルを真に引き出すためには、データ解析のハード・ソフト両面での高度化が不可欠であろう。

従来こうした分析機能の付加は点分解能をある程度犠牲にされてきた。特にEDXの導入は対物レンズの設計に大きな制約をもたらすと共に、サイドエントリー試料ホルダーの微小震動の問題などもあって、高分解能との両立は困難であるとされてきた。しかし最近では極めて薄くかつ震動に強いサイドエントリーホルダーの開発、またこれに合わせた最適レンズ設計等がなされた結果、1 nmの微小電子プローブによるEDX分析が可能で、かつ0.2 nm前後の点分解能を有する高分解能分析電顕も市販されるようになってきた³⁹⁾。この様に“1台の電顕で高分解能も微小部分分析も!”というユーザーの要求に最近のTEMは充分応えられるようになってきている。

2. 高分解能電顕法の表面・界面への応用

高分解能電顕法は、電顕装置自体の技術的進歩と材料分野での新たな発見・展開の双方に依存して、様々の話題を提供してきた。70年代以降話題となったトピックスとしては、1) 電子線照射効果の研究^{20,21)}、2) 半導体積層界面の研究²²⁾、3) 準結晶構造の研究²³⁾、4) 表面構造の研究²⁴⁾、5) セラミックス粒界の研究²⁵⁾、6) 高温超伝導体の研究²⁶⁾等が挙げられよう。ここでは筆者が最近大きくかわっている高温超伝導体を取り上げ、材料の表面・界面へのTEMの応用の一端を紹介する。

2.1 表面構造の研究

透過型電子顕微鏡による表面研究法に関しては、東工

大の八木・高柳グループによる多くの先駆的仕事があり²⁴⁾、本特集でも高柳によるシリコンの 7×7 表面構造の解析例が紹介されている²⁷⁾。特に最近の電顕は、 10^{-10} Torr前後の超高真空の実現、試料予備加熱機構、その場蒸着機構等の大きな進歩により表面構造やその動的変化過程を原子レベルで解析することが可能となっている。透過電顕で表面を調べる手法としては、Fig. 4に模式的に示すように、(a)反射法、(b)Plan-view法及び(c)プロファイル法が挙げられる。(a)の反射法は電子線を表面にすれすれに入射させ、反射電子回折(RHEED)した電子をレンズで結像させるもので、表面の原子ステップ欠陥等を見るのに適しているが原子レベルの分解能を得るのは困難であり、また縦横の長さスケールが極端に異なる等の欠点がある。(b)のPlan-view法は表面を真上から投影するもので高い分解能が得られるが、結晶内部の像が重なること及び表と裏の2つの表面が重なる等の問題がある。この手法は主に薄い支持膜上の蒸着微粒子等の観察に用いられている²⁸⁾。また(c)のプロファイル法は表面構造を表面に沿ったある方向に投影して見るもので、Marks & Smithにより金や銀の金属微粒子表面の再配列あるいは表面超構造を調べるために始めて用いられた²⁹⁾。最近筆者等はビスマス系超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ の劈開表面のプロファイル像観察を行った³⁰⁾。本誌にも以前紹介したように²⁶⁾、本化合物は極めて特徴的な変調構造を有することが高分解能電顕観察により示されている[Fig. 5(a)]³¹⁾。変調構造のモデル図をFig. 5(b)に示すが、 $(\text{BiO})_2$ 層が一様ではなくビスマス原子が寄り集った領域(記号B)と離れ合った領域(D)がb軸方向に約2.6 nm周期で繰り返している。ここで注目すべき点は、領域Bでは2つの(BiO)面のc方向の距離がD領域に比べてやや長くなっている

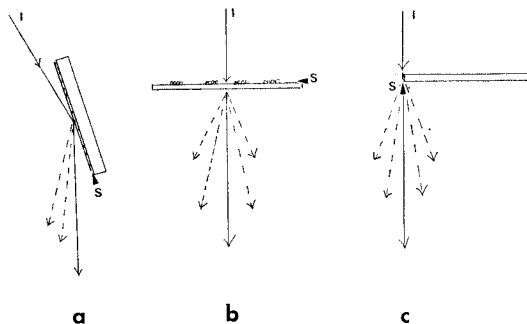
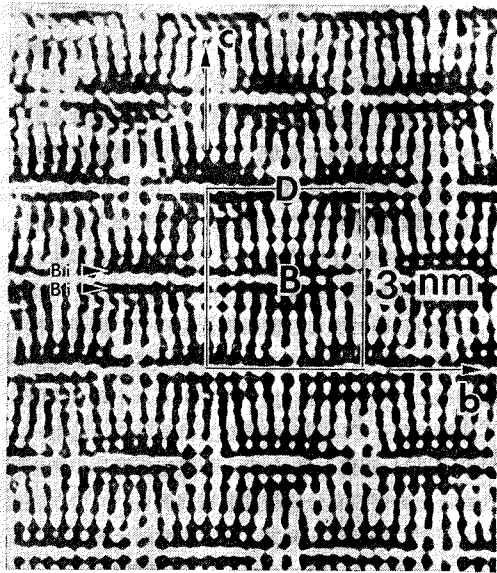
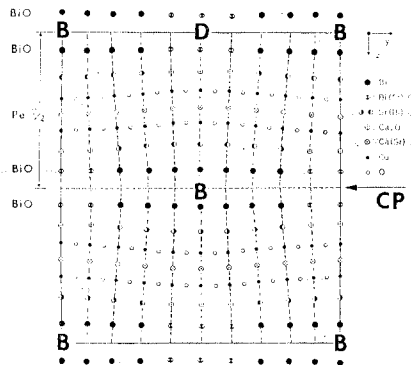


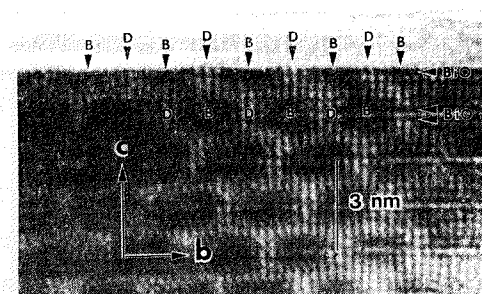
Fig. 4 Three modes for TEM observations of surface structure: (a) reflection mode, (b) plan-view mode and (c) profile-view mode. In each diagram, I stands for the incident beam and S for the surface to be examined.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5 (a) HRTEM image of the modulated structure in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ taken by 400 kV microscope³¹⁾ and (b) the possible model of the modulated structure. The profile image of the wavy cleavage surface is shown in (c)³⁰⁾.

ことである。すなわち各 (BiO) 面は上下にわずかに波打っているのである。ところで2つの (BiO) 層間の化学結合は極めて弱く、このため結晶は (BiO) 層の間 (CP) で劈開すると一般に予想されている。この場合最外面の (BiO) 面は相変わらず波打つであろうか? この点を確認するために劈開表面を *a* 軸に沿ってプロファイル観察した結果が Fig. 5(c) である。この写真から表面最外層が確かに1枚の (BiO) 面であることがわかる。さらにこの (BiO) 面は、ビスマスが横に広いD部で高く、逆にビスマスが密なB部で低くなっており、これは Fig. 5(b) の構造をそのまま劈開面 (CP) で切り離すことから期待されるものと基本的に一致する。こうした Bi 系超伝導体の劈開面の波状性は最近走査トンネル顕微鏡 (STM) によっても観察されている³²⁾。なお高温超伝導ではまだ反射電顕法 (REM) の報告はないが、今後薄膜生成機構等の解析に有用ではないかと予想される。

超伝導酸化物の実用上の大きな問題は様々な使用環境下での構造安定性であろう。我々は電子顕微鏡内で種々の超伝導体を意識的に強い電子ビームで照射し、その際主として結晶表面で引き起こされる構造変化過程を調べている。**Fig. 6** は強い電子照射のため、ビスマス系超伝導体の表面がほとんど非晶質へ構造変化してしまった例である³³⁾。こうした非晶質化はアルゴンイオンによるイオン研磨過程でも起こることが知られている。

2.2 界面構造の研究

透過電顕による金属やセラミックス界面の研究については本特集でも石田により紹介されている³⁴⁾。超伝導酸化物に着目すると、これを今後実用化してゆく上で界面の問題は臨界電流 (J_c) や磁束のピン止め機構等と関連して重要視されている。超伝導体の界面は多様であるが、あえて分類すると、①結晶粒内の比較的整合性の良

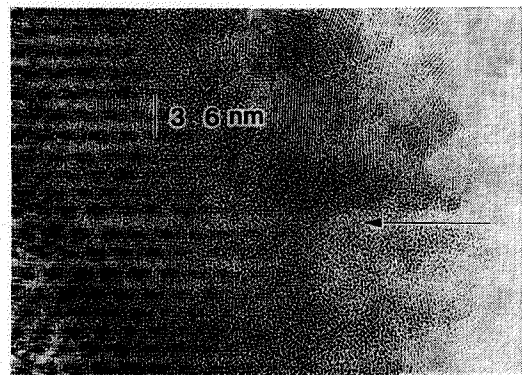


Fig. 6 Degradation of the crystal structure in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ induced by intense electron irradiation³³⁾.

い界面, ②超伝導体粒子間の粒界, ③超伝導体と不純物相の界面・粒界, ④超伝導体薄膜と基板との界面等が挙げられよう。ここで①の結晶粒内の界面の例として最も良く知られているのは, Y系超伝導体における双晶であろう²⁶⁾。すでに紹介した様にY系超伝導体 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ は $a \sim b$ の斜方晶であり, その b 軸方向に Cu-O-Cu-O-Cu の一次元鎖が伸びている。双晶面を境として一次元鎖の方向が 90° 折れ曲り, a 軸と b 軸が互いに入れ替わることになる。Y系超伝導体とその関連化合物では双晶の他にも, 直交ドメイン, 反位相境界等の界面組織が電顕観察により知られている²⁶⁾。Fig. 7 には一例として

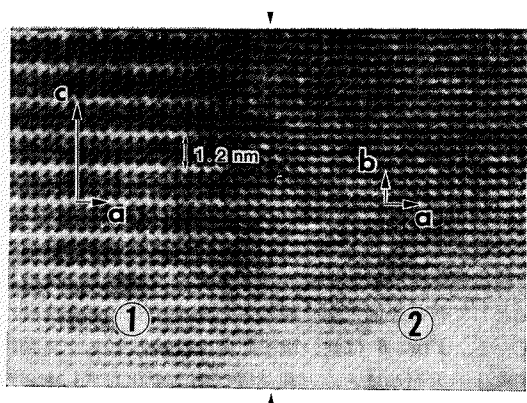


Fig. 7 HRTEM image of 90-degree domain structure in Ba-La-Cu-O superconductor³⁵⁾.

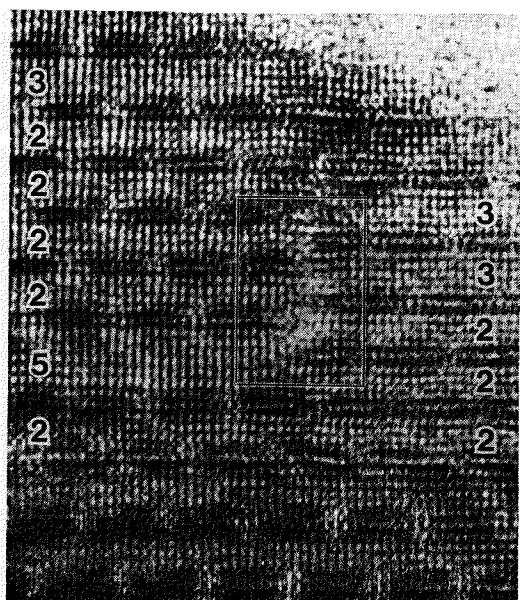


Fig. 8 HRTEM image of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor containing interface which is non-parallel to the c plane³⁷⁾.

Ba-La-Cu-O 系超伝導体の直交ドメイン構造の高分解能電顕像を示す³⁵⁾。矢印の面を境として, ①と②の領域は c 軸が互に 90° 直交の関係にある。

一方 Bi 系には組成とそれに伴う T_c の異なるいくつかの超伝導相が存在するが, 現実の Bi 系超伝導材料ではこれら複数の相が互いに共存する“インターグロス”がしばしば観察される³⁶⁾。多くの場合相境界は c 面と平行で, 2つの相は比較的スムーズにつながるがまれに例外も見いだされる。Fig. 8 はその一例で³⁷⁾, 写真の左側と右側は互いに異なる積層構造を持ち, 両者の接合界面は c 面と 90° 近い角度をもって導入されている。図中実線で囲んだ部分では, 黒いコントラストの $(\text{BiO})_2$ 層が不連続になっているのが観察される。こうしたバルク試料の TEM 観察と並んで, 薄膜超伝導体の微細組織や基板との界面の高分解能電顕観察例もいくつか報告されており³⁸⁾, 今後ジョセフソン素子や超伝導トランジスター等を開発する上で, こうした透過電顕のデータが重要な役割を果たすものと期待される。薄膜の場合断面観察が主な手法となるが, イオン研磨時のダメージの導入を如何に防ぐかが問題であろう。

おわりに

以上高分解能電顕法の最近 10 年余りの進歩を装置, 応用の両面から振り返ってみた。当初主に酸化物の欠陥構造等の観察に用いられてきた HRTEM は, 80 年代に入り, 表面・界面の有力な解析手法として更に発展した。その背景には超高真空技術, TEM 内でのその場蒸着技術, TV 観察技術, イオン研磨等の試料技術を始めとする装置面の進歩, あるいはコンピューター・シミュレーションやデジタル画像処理等ソフト面の進歩がある。更に超微粒子, 触媒, 半導体超格子, セラミックス耐熱材料等, 表面・界面の解析・制御が本質的に重要な材料がタイムリーに出現し, 電顕による表面・界面研究を大いに促進した。80 年代後半には高温超伝導体という新たなスーパースターも登場したが, 薄膜・線材共に表面・界面の制御が超伝導材料の実用化の鍵と考えられており, 今後も HRTEM 法は表面・界面研究の第一線で活躍し続けるものと確信する。

文 献

- 1) 松井良夫: エレクトロニクス・セラミクス 18, 5 (1987).
- 2) 松井良夫: 日本結晶学会誌 31, 58 (1989).
- 3) J. G. Allpress, J. V. Sanders and A. D. Wadsley: Acta Cryst. B 25, 1156 (1969).
- 4) S. Iijima: Acta Cryst. A 29, 18 (1973).
- 5) S. Horiuchi, Y. Matsui and Y. Bando: Jpn.

- J. Appl. Phys. **15**, 2483 (1976).
- 6) Y. Matsui, K. Kato, N. Kimizuka and S. Horiuchi: *Acta Cryst.* **B 35**, 561 (1979).
- 7) O. Scherzer: *J. Appl. Phys.* **20**, 20 (1949).
- 8) N. Uyeda, T. Kobayashi, K. Ishizuka and Y. Fujiyoshi: *Chemica Scripta* **14**, 47 (1979).
- 9) V. E. Cosslett and D. J. Smith: *Chemica Scripta* **14**, 39 (1979).
- 10) R. Gronsky and G. Thomas: *JEOL News* **22 E**, 2 (1984).
- 11) 橋本初次郎: *電子顕微鏡* **20**, 173 (1986).
- 12) E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui, Y. Uchida, F. Izumi, M. Onoda and K. Kato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 2283 (1988).
- 13) J. O. Bovin, L. R. Wallenberg and D. J. Smith: *Nature* **317**, 47 (1985).
- 14) S. Iijima: *J. Electron Microsc.* **34**, 249 (1985).
- 15) W. O. Saxton, T. J. Pitt and M. Horner: *Ultramicroscopy* **4**, 343 (1979).
- 16) N. Mori, T. Oikawa, T. Katoh, J. Miyahara and Y. Harada: *Ultramicroscopy* **25**, 195 (1988).
- 17) 板東義雄, 松井良夫: *応用物理* **53**, 199 (1984).
- 18) O. L. Krivanek and R. B. Keeney: *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 93, EUREM 88*, vol. 1, 87 (1988).
- 19) D. Shindo, K. Hiraga, M. Hirabayashi, M. Kikuchi, Y. Syono, S. Furuno, K. Houjou, T. Soga and H. Otsu: *J. Electron Microsc.* **38**, 155 (1989).
- 20) Y. Matsui and S. Horiuchi: *Acta Cryst.* **A 37**, 51 (1981).
- 21) 松井良夫: *日本結晶学会誌* **24**, 165 (1982).
- 22) 横田康広: *電子顕微鏡* **21**, 133 (1986).
- 23) 平賀賢二: *日本結晶学会誌* **29**, 279 (1987).
- 24) 八木克道: *電子顕微鏡* **23**, 45 (1988).
- 25) 石田洋一, 市野瀬英喜: *日本結晶学会誌* **30**, 322 (1988).
- 26) 松井良夫: *表面科学* **9**, 500 (1988); *日本結晶学会誌* **3**, 8 (1989).
- 27) 高柳邦夫: *表面科学* **10**, 833 (1989).
- 28) 美浜和弘, 田中信夫: *電子顕微鏡* **18**, 52 (1983).
- 29) L. D. Marks and D. J. Smith: *Nature* **303**, 316 (1983).
- 30) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka and S. Horiuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L 946 (1989).
- 31) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka and S. Horiuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 361 (1988); **27**, L 372 (1988).
- 32) M. D. Kirk, J. Nogami, A. A. Baski, D. B. Mitzi, A. Kapitulnik, T. H. Geballe and C. F. Quate: *Science* **242**, 1673 (1988).
- 33) 松井良夫, 前田 弘, 田中吉秋, 福富勝夫, 竹川俊二, 室町英治, 堀内繁雄: *表面技術* **40**, 74 (1989).
- 34) 石田洋一, 高橋 裕: *表面科学* **10**, 856 (1989).
- 35) Y. Matsui, Y. Kitami, M. Yokoyama, N. Iyi, E. Takayama-Muromachi and S. Takekawa: *J. Electron Microsc.* **36**, 246 (1987).
- 36) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, E. Takayama-Muromachi, S. Takekawa and S. Horiuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 827 (1988).
- 37) S. Horiuchi, K. Shoda, H. Nozaki, Y. Onoda and Y. Matsui: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L 621 (1989).
- 38) 富田雅人: *表面科学* **10**, 303 (1989).
- 39) 成瀬幹夫, 金山俊克, 大井公郎, 石橋 有, 中島実, 河西 亨, 石田征久: *日本電子顕微鏡学会第45回学術講演会予稿集*, p. 187 (1989).