

電子顕微鏡法の高度化と、先端物質科学・材料工学への適用

先端電子顕微鏡グループ 松井 良夫

1. 研究背景

ナノ計測センター先端電子顕微鏡グループでは、電子顕微鏡の「高分解能化」(桜 SG)及び「高精度・高感度化(高識別化)」(並木 SG)を主要目的として、先端的ナノ構造解析手法の開発とその材料応用に取り組んできた。本稿ではプロジェクト4年目の平成21年度に得られた成果の概要を紹介する。

「高分解能化」研究(桜 SG)においては、下記の3点に重点をおいて研究を進めてきた。

- (1) 共焦点走査透過型電顕 (STEM) による三次元観察技術の高度化
- (2) 汎用透過型電顕用3次元トモグラフィホルダーの開発とその応用
- (3) 電顕内その場反応過程観察手法の高度化

前年度(平成20年度)までに(1)共焦点走査透過型電子顕微鏡による三次元観察の基本的手法をほぼ完成させたのを受けて、平成21年度は「収差補正 STEM」の共焦点三次元観察手法への適用に最大の重点をおいて研究を遂行した[1,2]。更に前年度に引き続き汎用200 kV電顕用の3次元トモグラフィホルダーの開発[3]と、ナノ材料や、生体材料への応用技術の開発[4]を精力的に展開した。

一方「高精度・高感度(高識別)化」研究(並木 SG)においては、下記の3点に重点を置いて研究を進めてきた。

- (1) 環状暗視野(ADF)STEMの高性能化と精密構造解析法への展開
- (2) ローレンツTEM観察法による、新規ナノ磁気構造の解明
- (3) 高エネルギー分解能EDX(TES-TEM)の高性能化とその材料への適用

前年(平成20年)度に引き続き、STEM-EELSの高性能化[5,6]と、マイクロカロリメーター型EDX技術の高性能化を実現し[7]、特に後者において約20 eVの高エネルギー分解能EDXの実現に成功したが、平成21年度は更なる高エネルギー分解能化に挑み、7 eVという驚異的な分解能を達成した。更にローレンツ電顕法の手法開発を進めた結果、縦方向への弱磁場印加法を確立、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ 系化合物にて、Skyrmion(スキルミオン)と呼ばれる渦巻状磁気構造(図1参照)を電子顕微鏡内部で生成せしめ、その直接観察に成功した。その結果は極めて注目されるべきものとして、Nature誌に発表された[8]。

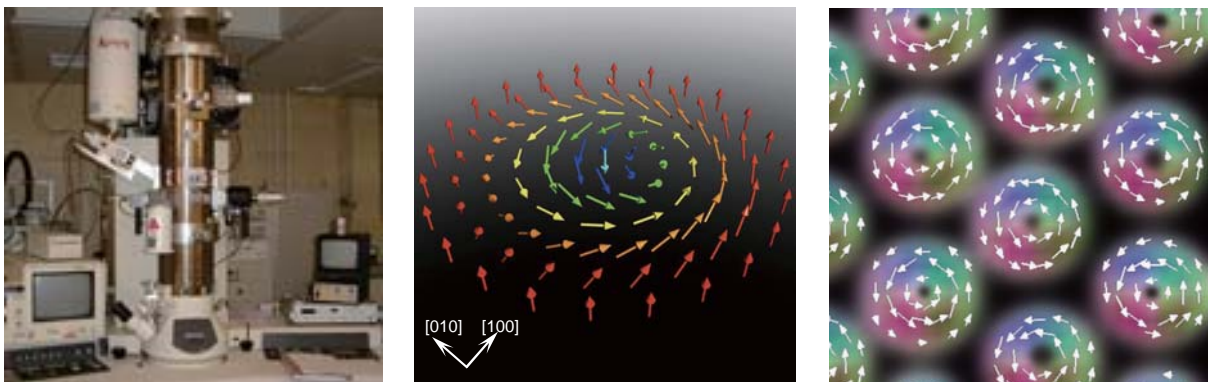


図1 (左)電界放出型電子顕微鏡(HF-3000)、(中)Skyrmionの渦巻状磁化分布、及び(右)Skyrmionが形成する三角格子の模式図。ローレンツ像の観察データ[8]は図6,7に示す。

2. 研究目的

本プロジェクト研究の基本的目的は、(1) 高分解能3次元観察手法と(2) 高元素識別能観察手法の2点を中心課題として、先端電子顕微鏡の開発とその材料応用研究を推進することである。

2-1. 高分解能共焦点走査透過型電子顕微鏡技術の開発と応用

透過型電子顕微鏡(TEM)は、試料を透過した電子を用いて結像するため、基本的には投影像である。従って形状や構造、組成などを二次元的には原子レベルの分解能で解析可能であるが、三次元的な情報を得ることは困難である。しかしながら無機材料や生体材料の研究、細胞研究、デバイス研究などの分野においてその研究対象がナノメートルサイズになるにつれて、TEM/STEMの分解能レベルで三次元的な解析や立体形状観察が望まれるようになってきている。TEM/STEMにおける3次元トモグラフィー技法は既に実用化されているが、高分解能観察は困難である。一方、光学顕微鏡の分野において確立され実用化されている共焦点レーザー顕微鏡法の技術がTEM/STEMにおいて実現されれば、試料の断層像(3次元像)の高分解能観察の可能性が一気に広がる。本研究では、高分解能TEM/STEM技術開発の一環として、共焦点走査透過型電子顕微鏡法の開発と応用を行う。

材料応用に関しては、結晶粒界・粒内等への微量添加物質の偏析や照射イオン種の偏析の動的な振る舞いを原子レベルでHRTEM観察し、さらにその原子種を電子線エネルギー損失分光法(EELS)や、元素マッピング法によって調べ、準安定構造の解明を行い、添加物質の母相材料の物理・化学性質に影響するメカニズム解明に寄与することを目指す。

2-2. 高精度・高感度電子顕微鏡技術の開発と応用

これまでに開発してきた、超高分解能超高压電子顕微鏡、電界放出型分析電子顕微鏡、ローレンツ電子顕微鏡、走査透過型電子顕微鏡(STEM)の像分解能、位置分解能、エネルギー分解能の向上を目指して、材料物性と密接に絡んだ、高識別能観察技術を開発する。具体的には、

- (a) 走査透過型電子顕微鏡(電子分光型STEM)の高性能化を図り、特に環状暗視野(ADF)法やEELSを組み合わせた、原子種や元素濃度比などのナノレベルでの定量解析手法の実用化
- (b) ローレンツ電子顕微鏡法における、極低温下でのナノ磁気構造解析技術の開発
- (c) 分析電子顕微鏡における、EDX分析の飛躍的な高エネルギー分解能化(文科省プロジェクト)

を実現し、開発された先端電子顕微鏡技術をベースとして、強相関係材料等の磁区構造観察、耐熱鋼および非鉄先端金属材料の元素・結晶構造解析等を始めとする、先端物質・材料への適用を図る。

3. 研究の計画

3-1. 高分解能電子顕微鏡技術の開発

(a) 三次元観察手法の高度化

前年度に引き続き、レーザー顕微鏡で既に実用化されている「共焦点」法を、電子顕微鏡観察に適用することを試みる。理想的な共焦点条件を維持したまま断層像取得を行うためには、光学の共焦点顕微鏡と同様のビーム走査による像取得ではなく、ステージ走査による像取得が有利となる。前年度まで、そのようなステージ走査による共焦点走査型透過電子顕微鏡（共焦点 STEM）を実現するため、XYZ の 3 次元走査が可能な試料ホルダーとその制御系を試作し、動作確認、性能評価を行った。平成 21 年度は、これらの技術を更に実用的な手法へ発展させるべく、収差補正や環状暗視野（ADF）技術の適用を図る。

(b) 先端ナノ材料への電子顕微鏡の応用

高性能 TEM 及び STEM によるナノ構造の動的観察を行なう。特に電子やイオンの照射による特異構造の生成や、偏析現象の原子レベル解析に重点を置いて研究を行う。また、酸化鉄（ウスタイト）に焦点を当て、炭素との反応のその場観察など、ナノ構造の生成過程に関する研究を行う。

3-2. 高精度・高感度 TEM 技術の開発

(a) 高分解能 STEM による元素識別技術の開発

前年度に引き続き強相関電子系や、超鉄鋼材料に代表される金属・合金系への応用を念頭に、STEM の高精度化を目指す。特に装置関連基盤技術として、環状暗視野（ADF）走査透過電顕法（STEM）による、精密構造解析手法の要素技術を開発する。

(b) ローレンツ電顕観察法の高度化と磁性材料への適用

フレネル法とフーコー法にて極低温での磁区観察手法を実現すると共に、縦方向の磁場印加機構の整備を図る。またそれを、多様な磁性材料、特に遷移金属シリサイド等の磁気構造観察に適用する。

(c) 新しい EDX 分析手法の開発

TES（Transition Edge Sensor）法に基づく、新しい EDX 技術を開発し、エネルギー分解能の飛躍的向上を図る（文科省プロジェクト）。本年度は 10 eV より良い超高エネルギー分解能の実現を目指す。

4. 平成 21 年度の成果

4-1. 高分解能電子顕微鏡技術の開発

(a) 走査型共焦点電子顕微鏡法 (SCEM) の開発に関する研究

- 円環暗視野 SCEM による中空多孔質シリカ殻内部の構造の解析 -

走査型共焦点電子顕微鏡法 (SCEM) は、ダイレクトに任意のスライス面の断層構造を観察できる新しい手法である。これまで、我々は円環暗視野 (ADF) 共焦点光学系と 3D 試料走査ステージを開発し、ナノ構造の 3 次元観察やナノ粒子分布の 3D 観察によってこの ADF-SCEM の有用性を示してきた。この方法では得られる分解能はビームの 3 次元形状によってほぼ決まる。収差補正されていない電子顕微鏡では深さ分解能はおよそ 50 ~ 100 nm であっ

たが、今年度、照射・結像レンズ系の球面収差が補正された電子顕微鏡(JEM-2200MCO)を用い、酸化鉄粒子を含んだ中空シリカ粒子の ADF-SCEM 観察を行った。この試料は DDS 材料として開発され、ハイパーサーミア効果を利用するために磁性を持たせていることが特徴である。これまでの構造モデルでは外殻がシリカ、内部コアが酸化鉄と考えられてきたものである。

ADF-SCEM 観察において、照射・結像レンズ系の球面収差により、深さ方向の分解能は 10 ~ 20nm 程度に向上したことが確認された。図 2(a) は試料の HAADF-STEM 像であり、内部にコア粒子の存在が見られるがそのコントラストは明瞭でない。一方、図 2(b),(c) は同じ中空シリカ粒子においてコア粒子の存在する位置での ADF-SCEM による XY スライス像および XZ スライス像であり、このような 3D 観察によってコア粒子もまた中空の殻状であることがわかった。検証のため TEM-CT 法による観察を行ったところ、この ADF-SCEM 観察を裏付ける結果が得られた。また組成の解析を行ったところ、シリカ殻は酸化鉄で覆われており、また、内部はシリカと酸化鉄のナノ粒子が集合して中空コアを形成していることが明らかとなった。

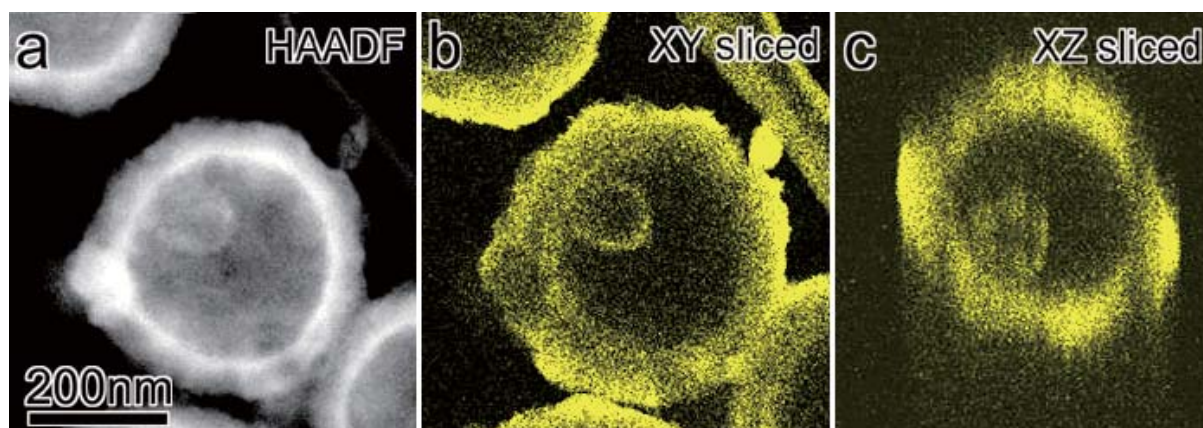


図2. 酸化鉄含有中空多孔質シリカ球の ADF-SCEM 観察結果。(a)HAADF-STEM 像、(b)ADF-SCEM による XY 断層像、(c)ADF-SCEM による XZ 断層像。

(b) 汎用透過電顕用トモグラフィー観察用試料ホルダーの試作と材料解析への応用

透過電子顕微鏡 (TEM, STEM) を用いた電子線トモグラフィーは材料の 3 次元 (3D) 組織・構造を高分解度観察することが可能なため、注目されている。多くの場合に、TEM 或いは STEM のゴニオメーターの回転機構を利用して試料を回転させる。殆どの場合ポールピースの上下幅の制限を受けるため、試料の回転角度は +/- 60 度或いは +/- 70 度程度までしかできず、3D 情報の欠落は不可避である。

当グループは加速電圧 1000 kV の超高压 TEM 用、 +/-90 度以上回転できるトモグラフィー観察試料ホルダーを開発した [3]。今回、加速電圧 200 kV の JEM-2100F 透過電顕用トモグラフィー試料ホルダーを試作したので、その詳細及び材料観察への適用を報告する (図 3)。試料回転機構はホルダー内にあるため、電顕のポールピースの制限を受けず、 +/-90 度以上回転できる。また、試料回転軸を補正するピエゾも備え、約 +/-30 μm までの軸ズレが補正できる。JEOL 製その他の 200 kV 及び 300 kV 透過電顕、FIB 試料作製装置の一部にも直接利用できる。時効 Al-Cu 合金中の G.P. zone 等試料の観察を行った。

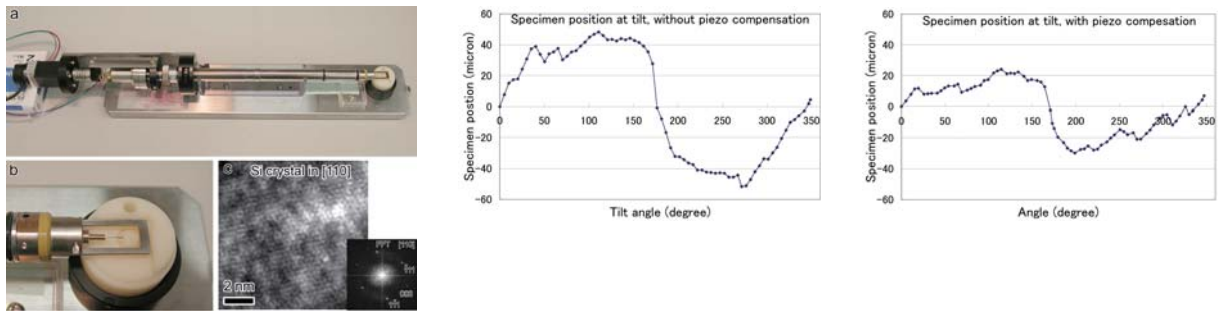


図3 Specimen position via the tilt angle of the tomography holder without piezo shift compensation (a) and with the piezo shift compensation (b). The piezo compensates the deviation range by about 50 μm .

2. 固体反応その場分析試料作製技術の開発

- 炭素によるウスタイトの被還元性に対するカルシウムの影響 -

本研究では TEM 内で固体炭素による酸化鉄還元反応を in-situ 観察する方法を開発してきた [4]。21 年度は、CaO (ライム) の添加効果に注目し、FeO (ウスタイト) と炭素の反応に対するライムの影響の解析を試みた。

ライムの添加量は 3 wt% と 6 wt% の試料を用いた。添加剤無しのウスタイトの場合 500 $^{\circ}\text{C}$ 未満でも炭素との反応が起き、鉄が析出して炭素側へ成長することを確認している。ライムを添加しても鉄が析出することは変わらないが、添加量が増えるほど反応開始温度が上昇し、6 wt% 添加試料では 600 $^{\circ}\text{C}$ を超すまで反応は起きなかった。バルク試料による実験ではライムは反応を促進する効果があるとされているが、本研究での実験結果ではむしろ抑制する結果となった。しかし一度反応が起きると急速に炭素側に鉄析出物が成長するので反応温度が上昇したことのみに反応抑制と判断可能かどうかは今後の検討課題である。図 4 にその観察結果の一例を示す。この写真で見られるように析出した鉄の母相側に隣接してもう 1 層再結晶が起こり、FeO 内部へ成長していく様子が観察された。加熱完了後分析を行った結果、反応領域が多層構造になっていることが判明した。すなわち図中の写真に示したとおり、もともとあった炭素相が浸食されて鉄の析出相と入れ替わりさらにその隣の再結晶領域はカルシウムを 20-30 wt% 含むカルシウムリッチ相であり、その奥が残留 FeO 相となった。この結果は、カルシウムが炭素相へ向かって移動しながら途中で鉄だけがさらに炭素側へ進入したことを示しており、今後はその移動メカニズム、およびこの物質の組成解明が課題となる。

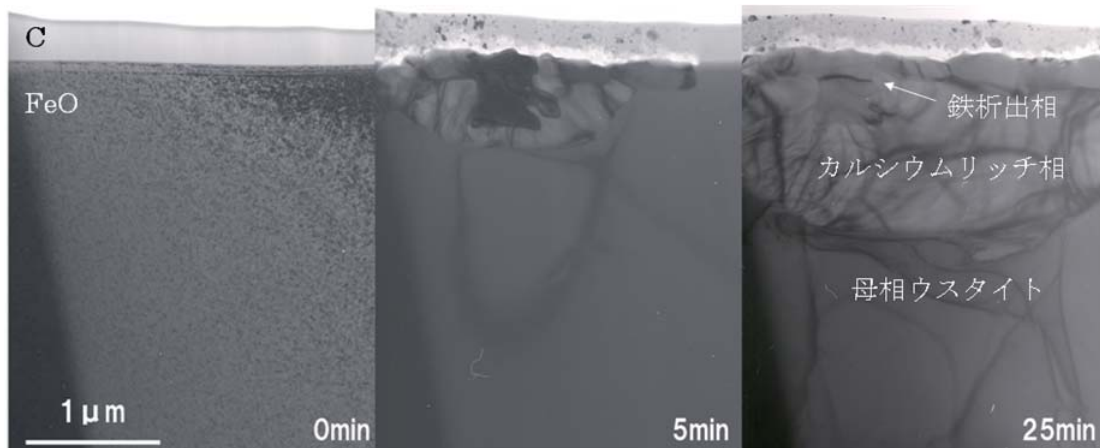


図4 725 度に保持した 6wt% ライム入りウスタイトと炭素との界面の反応

4-2. 高精度・高感度電子顕微鏡技術の開発

(a) 環状暗視野 (ADF) -STEM 像による結晶構造解析手法の開発

走査透過電子顕微鏡 (STEM) による環状暗視野 (ADF) 像観察は、構造の直視性に優れている。ADF 像は、装置関数と物体関数とのコンボリューションであらわされる (incoherent imaging 近似) とされ、この近似は広く受け入れられている。我々は ADF imaging による結晶構造解析を目標として、(Tb,Ba)MnO₃ [5] や Eu をドープした β -SiAlON [6] に適用してきた。Deconvolution 法などを用いることにより、原子コラム位置の検出精度は、5 pm 程度にまで改善している。加えて従来の TDS 散乱吸収ポテンシャル近似よりも、より良い Frozen Phonon model を用いた ADF 像シミュレーションを検討してきた。しかし最近の我々の研究では、侵入型ドーパントの検出や原子配列の対称性によっては、convolution model が破綻してしまうことが明らかとなった。ここでは、ADF 像観察においても HRTEM 像同様、薄膜を用いなければいけない観察例と、Diffraction imaging を用いた新しい解析手法につき TmFeO₃ を例にとって紹介する。(図 5 参照)

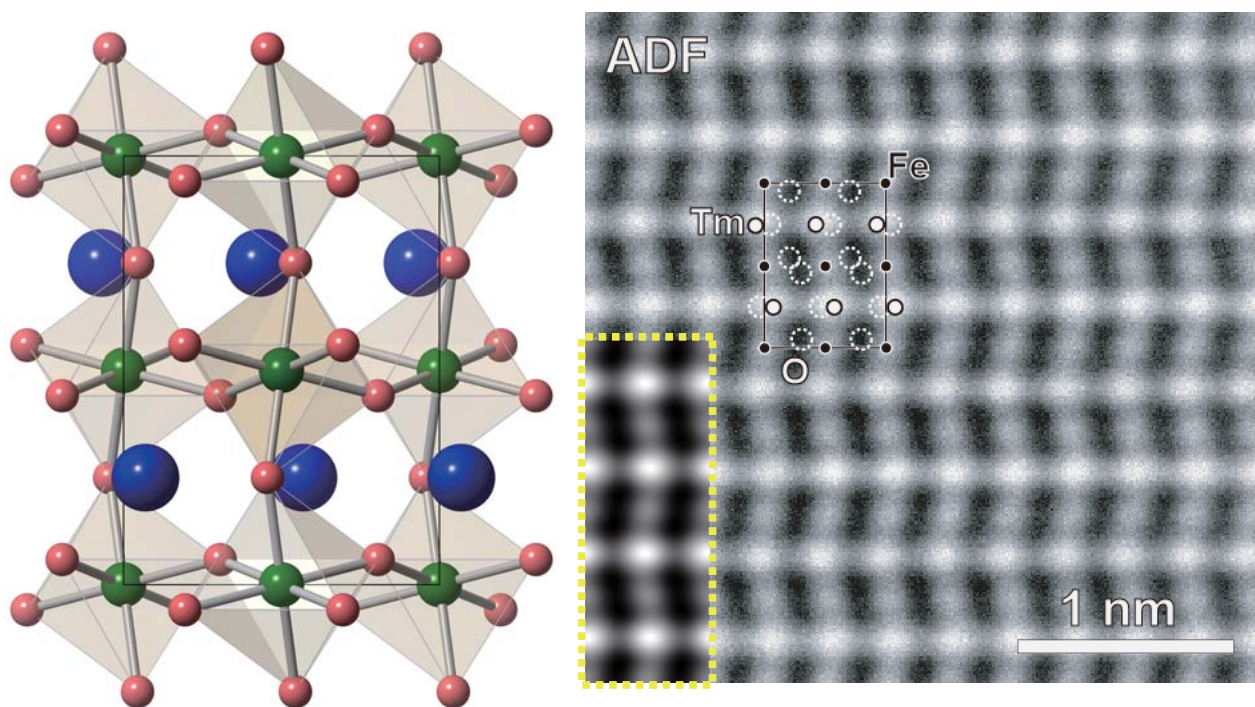


図 5. ADF-STEM による、TmFeO₃ の A-site (Tm) 変調の観察例

(b) 磁区構造観察技法の高度化とその応用

極低温でらせんスピン構造を持つ Fe_{0.5}Co_{0.5}Si に磁場を印加することにより生成する、スキルミオン (Skyrmion) と呼ばれる渦巻状のスピン構造を、極低温ローレンツ電顕法で初めて観察することに成功した [8]。このスキルミオンは二次元的な周期性を有し、最密な六方晶構造を有することが判明した。さらに、スキルミオン結晶は、外部磁場や温度に依存して複雑に変化することが見出された。固体中では原子が規則配列しているが、それ以外にも、電子、軌道およびスピンの秩序状態がしばしば観察される。これらの秩序を制御することによ

て、特異な物理現象、たとえば、巨大磁気抵抗効果や電・磁場相互作用（ME）効果が現れることはよく知られている。とりわけ外場でスピンを制御すること、いわゆる「スピントロニクス」の研究が盛んであり、スピン秩序状態とその外部磁場依存性を知ることは重要な課題である。スキルミオンと呼ばれるナノスケールの磁気構造は、外部磁場によって、スピンの集団励起で形成されたトポロジカルスピントクスチャーを指す。近年の中性子散乱実験によって、B20型立方晶構造を持つらせん磁性体において、スキルミオン格子が確認されて以来、この分野が注目を集めている。スキルミオンの密度を制御することによって、異常ホール効果を生じることが期待されており、スキルミオン結晶の特性、形成や融解条件等の知見は非常に重要である。本研究では、異常ホール効果を示すらせん磁性体 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ に着目し、外部磁場の制御によって、2次元スキルミオン結晶を生成させ、極低温ローレンツ顕微鏡法を用いて、スキルミオンの可視化に初めて成功した。同時に、スキルミオン結晶の生成や融解過程も観察された。これらの結果は、B20型立方晶構造を持つらせん磁性体における、新規物性の発見や異常ホール効果のメカニズム解明に極めて重要である。

TEM 観察法：デーフォカス型ローレンツ電子顕微鏡法を用いて、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ の磁区構造を観察した。試料面に垂直な磁場を印加するため、電子顕微鏡の対物電流を変化させ、試料に 0 ~ 0.1 mT の磁場を印加した。外部磁場ゼロ、 T_c 以下において、(001) $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ 磁区構造は図 6(a) に示すような、ストライプ磁区構造で、ストライプの周期はおよそ 90 nm であった。また矢印に示すような刃状転位的な磁区欠陥を持つ、試料面に微小な (20 mT) 垂直磁場を印加すると、図 6(b) に示すように、ストライプ磁区の崩れと、局所的なスキルミオン格子（六角形リングに示されている）の生成が観察された。さらに磁場を 50 mT まで増やすと、ストライプは完全に消失する共に、六方晶構造を持つスキルミオン結晶（図 6(c)）が形成された。印加磁場の値をさらに 70 mT 付近まで増やすと、スキルミオンの密度が減りはじめ、80 mT 付近で完全に消失した（図 6(d)）。

以上の観察結果から、図 6(c) に示すような六方晶構造をもつスキルミオン結晶は、5 K から T_c 付近までの温度領域において、約 50 mT の垂直な外部磁場によって励起され、80 mT の磁場によって融解することが明らかになった。なお、TIE 解析法による磁化分布を図 7 に示す。

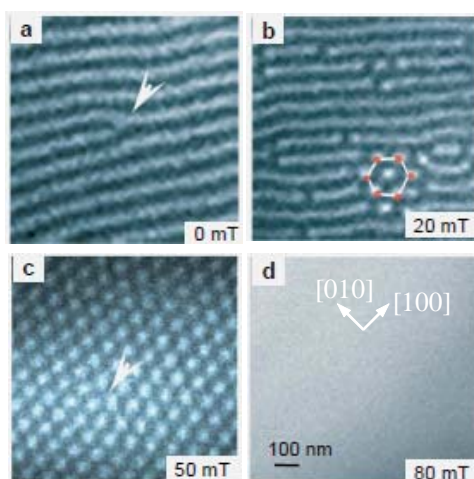


図 6. らせん磁性体 (a) への磁場印加の影響。(c) 約 20 mT でスキルミオンが始め、50 mT で六方格子を形成するが、更に磁場を強めると 80 mT で消失

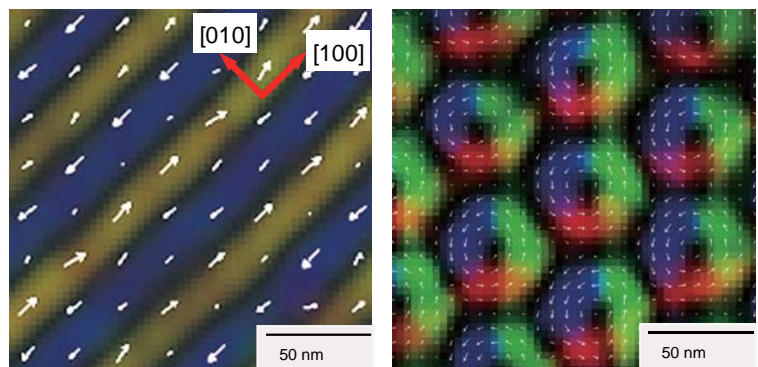


図 7. TIE 解析法によって得られた、らせんスピン構造（左）とスキルミオン（右）の 2次元磁化分布。

(c) TEM- マイクロカロリメータ EDS の開発の概要と現状

我々は、平成 18 年度から 20 年度にかけて、文部科学省リーディングプロジェクトにて、「TEM 用マイクロカロリメータ型 EDX の開発」を試みた。本プロジェクトでは、従来の半導体検出器 (SSD) のエネルギー分解能を一気に一桁向上させ、ほぼ全ての元素の特性 X 線を分離して測定することを目的として、超伝導遷移端センサ (TES) 型マイクロカロリメータを TEM に応用する研究開発を実施したものである。前年度はプロジェクトの最終年度として、動作実証のための単素子の検出器を持つ実験機の組み立てを完了し [7]、この実験機において X 線スペクトルの測定に成功し、「21 eV」のエネルギー分解能を達成した。この装置を用いて、TEM で種々の試料からの X 線スペクトルを取得することに成功した。その例として BaTiO₃ のスペクトルを図 8 に示す。図中実線が TES によるもの、破線が従来の SSD によって取得したものである。SSD では分離できないチタン K 線とバリウム L 線が TES では明瞭に分離できている。この図におけるチタン K 線 (K α 1 と α 2 のオーバーラップ) の半値幅は 7 eV で、プロジェクトの目標値 10 eV エネルギー分解能を超えることに成功した。

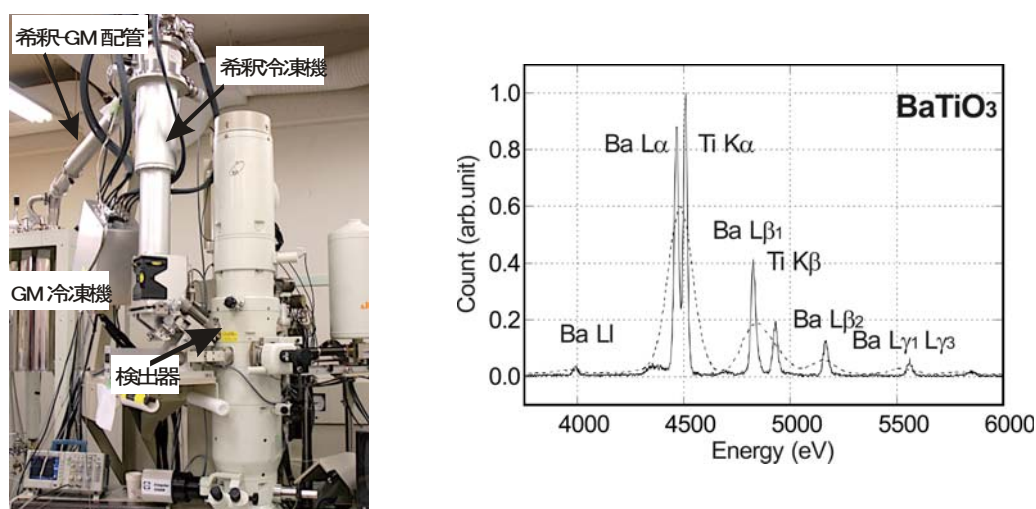


図 8 開発した TES-TEM の外観 (左) と、BaTiO₃ の測定例 (右)。

Ba の L α 線と Ti の K α 線が見事に分離された。

5. 今後の方針

5-1. 高分解能電子顕微鏡技術の開発

平成 22 年度は、高分解能化の要素技術および先端物質・材料の応用研究として、断層像取得技術をより一層発展させるとともに、厚い半導体デバイス試料の評価や支持膜上触媒ナノ粒子・クラスターの高感度可視化、有機・生体材料試料における高コントラスト観察への応用研究を発展させる予定である。

(1) 収差補正型共焦点 STEM 法、特に ADF 法による三次元観察のための技術開発を更に推進するとともに、ナノ材料やバイオ材料等の原子レベル断層観察を行う。

(2) 汎用の 200 kV 電子顕微鏡用の三次元トモグラフィーホルダーの実用化を完了し、先端材料の三次元観察に適用する。

(3) 電子ビーム等を用いた、ナノ磁気構造の構築と、電顕内その場反応、観察技法をさらに発展させ、酸化反応などの原子レベル解析を行う。

5-2. 高精度・高感度電子顕微鏡技術の開発

平成 22 年度は、強相関電子系酸化物（特にマルチフェロイックス系）や、次世代高機能金属材料に代表される金属・合金系への応用を念頭に下記の研究を遂行する予定である。

(1) 今年度までに開発した、高分解能 STEM-EELS による、世界トップレベルの原子コラム分解能の元素識別技術をより一層発展させ、サイアロン系発光材料などの、広範な先端機能性材料の機能発現機構の解明への適用を試みる。

(2) 今年度までに文科省リーディングプロジェクトにより、世界初 TEM 搭載マイクロカロリメーターで 7 eV のエネルギー分解能を達成したが、この手法をより一層発展させる。

(3) 今年度は、ローレンツ電顕法と磁場印加法を組み合わせることによる、金属シリサイド系のナノレベル磁気構造（スキルミオン）の観察に成功し、Nature 誌に発表した。これをさらに発展させて、電場や磁場印加効果について研究を発展させる。

6. まとめ

平成 21 年度、先端電子顕微鏡グループでは、主に下記の成果を挙げた。

(1) 共焦点 STEM における 3 次元観察法の開発

光学顕微鏡（レーザー顕微鏡）における共焦点顕微観察法の原理を適用して、共焦点型 STEM の開発を試み、三次元観察データの取得に成功した。特に平成 21 年度は、収差補正技術の STEM への適用を図り、ADF-STEM による XY- 及び XZ- 断層像の取得方法を確立し、中空多孔質シリカの三次元構造の解析に成功するなどの成果を挙げた。

(2) 高分解能 STEM による原子識別観察法の開発

これまで、収差補正レンズを持たない標準的な電界放出型 STEM をベースとして、これに電子エネルギー損失分光法（EELS）を組み合わせ、更に試料ドリフト補正等の各種技法を開発することによって、収差補正を搭載する上位機種をも上回る、原子識別能を実現してきた。平成 21 年度は ADF-STEM 法による精密構造解析の可能性を追求し、 TbFeO_3 の変調構造の解析等に成功した。

(3) 新しい EDX 手法の高機能化

従来行なってきた EDX 元素マッピングの制度を大幅に向上させるべく、超伝導体を用いた新しい計測手法である、マクロカロリメーター法を適用する計画を引き続いて遂行し、TES 型検出器の極低温冷却手法に関して多大な進展を見た（文部科学省リーディングプロジェクト）。平成 21 年度はついに 7 eV という驚異的なエネルギー分解能を達成し、プロジェクトの当初目標（10 eV 分解能）をクリアした。

(4) ローレンツ電顕の高度化と磁性材料への応用

強相関電子系に着目して、ローレンツ電顕の高機能化を進めた。今年度は試料上の縦方向

の磁場制御により、渦巻状のスピン配列（スキルミオン）を捉えることに成功し、Nature 誌に発表された。今後はさらに「電場」による効果を捉えることが重要な課題である。長期的には、収差補正装置や分割ディテクターなどによる新しい磁気構造観察装置の開発へ繋がることが期待される。

(5) 各種材料への電子顕微鏡技法の適用

強相関電子系酸化物材料、合金等の、多様な材料や物質系について、高性能電子顕微鏡を適用して、例えばマンガン酸化物の原子変位の精密解析 [9] など、いくつかの重要な成果を挙げた。

参考文献

- [1] M.Takeguchi, A.Hashimoto, K.Mitsuishi, and M.Shimojo, “Development of annular dark field confocal scanning transmission electron microscopy” , MICROSC. MICROANAL.15 Suppl. 2612-613 (2009).
- [2] A. Hashimoto, M. Shimojo, K. Mitsuishi and M. Takeguchi, “Three-dimensional Imaging of Carbon Nanostructures by Scanning Confocal Electron Microscopy” , J. Appl. Phys.106, 0861011 (2009).
- [3] 古屋一夫、長谷川明他、「超高压電顕用トモグラフィーホルダーの開発」、日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会発表要旨集、p.122 (2008).
- [4] N. Ishikawa, K. Furuya, N. Mitsuoka and T. Inami : ISIJ Int. 46, 1106 (2006)
- [5] M. Saito, K. Kimoto, et al., “Local crystal structure analysis with 10-pm accuracy using scanning transmission electron microscopy” , J. Electron Microsc. 58, 131 (2009).
- [6] K. Kimoto, N. Hirosaki, et al., “Direct observation of single dopant atom in light-emitting phosphor of β -SiAlON: Eu²⁺” , Appl. Phys. Lett. 94, 041908 (2009).
- [7] T. Hara, K. Tanaka, K. Maehata, N. Yamasaki, M. Ohsaki, K. Watanabe, X.Z. Yu, T. Ito and Y. Yamanaka, “Microcalorimeter-Type Energy Dispersive X-ray Spectrometer for Transmission Electron Microscope” , J. Electron Microsc., 95, 17-26 (2010)
- [8] X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa & Y. Tokura, “Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal” , Nature 465, 901-904 (2010).
- [9] M. Nagao, K. Kimoto & Y. Matsui, “Transverse modulation and uniform period in Bi_{1-x}Sr_xMnO₃” , Physica B 405, 1686-1689 (2010).