

材料の新しい評価方法 - 1

超高圧電子顕微鏡を用いた材料評価の進展

Advances in High Voltage Electron Microscopy for Materials Science

松村 晶 九州大学 大学院 工学研究院 教授
Syo Matsumura

東田賢二 同上
Kenji Higashida

1 はじめに ～超高圧電子顕微鏡の優位性

最高加速電圧が1 MV以上の超高圧透過型電子顕微鏡(HVEM)は、1970年代を中心に日本の主要な大学や研究機関に整備され、様々な側面において当時の透過電子顕微鏡解析技術の発展とそれに由来する材料研究の展開に大きく貢献した¹⁾。1980年代に入るとX線分析や電子エネルギー損失分光などの分析電子顕微鏡技術が急速に発展しかつ普及したために、電子顕微鏡法は単に微細な構造や組織を明らかにするだけでなく微小領域の状態解析をも手中にして、今では様々な材料研究になくはならない実験手法の一つになっている。このように電子顕微鏡技術が多様化しながら発達してきている中において、HVEMは以前と比較すると電子顕微鏡による最先端研究の唯一に近い牽引役ではなくなってきているが、近年でも大阪大学の世界最高加速電圧を誇る3 MVの装置を始めとして、国内では物質材料研究機構、北海道大学や日立基礎研に、国外では韓国のKBSI(韓国基礎科学研究所)などにそれぞれ特徴ある機能を有するHVEMが設置されており、着実に発展している。

通常の研究室で使われている200~300 kVよりさらに高い電圧で、粒子性と波動性の両面をもつ電子を加速することによって得られる特徴は、次のようにまとめることができる。

- (1) 電子の速度が増加することにより、試料や雰囲気中の透過能が高くなる。
- (2) 質量をもつ粒子として原子と衝突したときの力積が、速度の増加によって大きくなる。
- (3) 電荷をもつ粒子としての電離作用(電子励起効果)が、速度の増加によって弱まる。
- (4) 波としての波長が短くなる。
- (5) 電子の速度が光速に近くなるため、相対論的効果が顕著になる。

これらの中で、材料研究一般におけるHVEMの最大のメリットは(1)によるものであり、この効果のために汎用の装置では難しいかあるいは不可能な、1 μ mレベルあるいはそれ以上の厚い試料や雰囲気中で挙動の観察が可能になる。また、HVEMでは試料室の空間を大きくとることができるので、雰囲気制御などのその場観察の機能を試料室内に入れ込むことが容易になる。

(2)、(3)は主として電子照射による試料の損傷に関係する。(2)によって、原子の正規位置からはじき出しによる過剰の点欠陥を生成しやすくなり、後述するようにそれを目的とした研究には極めて有効な手段として広く使われている²⁾。もちろん、はじき出し損傷が増加することはHVEMのデメリットにもなり得る。一方、生体や高分子材料のような有機物質やイオン結合性の物質では、(3)の効果により原子間の結合を切る確率が弱まるために、逆に汎用機よりも試料の損傷が抑えられる場合がある。また、観察中の試料の温度上昇(ビーム加熱)や試料汚染も同様な理由により低減化して、それらの結果としての試料損傷も抑えられる。

従来、HVEMの優位性の一つとして、(4)の効果による空間分解能の向上が考えられていたが、近年、対物レンズの球面収差補正が実用化されたために、200~300 kVクラスの装置でも0.1 nmあるいはそれ以下の高い分解能が達成できるようになり³⁾、薄膜試料を原子分解能で観察する上においてのHVEMの利点は今日あまり重要視されていない。しかし、上記(1)の特徴から、厚い試料や膜厚の変化が著しい試料の構造像や回折コントラスト像を十分な分解能で観察しなければならない場合には、多波励起の効果も加わって依然としてHVEMは有利である。

(5)の相対性理論による効果によって入射電子の有効質量が速度に依存することとなり、電子回折の結晶構造因子にも加速電圧依存性が現れる。その結果として、図1に示すように、ある回折波の実効的な結晶構造因子が特定の加速電圧で

消滅する臨界電圧効果が現れたり、菊池線の分裂幅が加速電圧とともに拡大し、これらの現象を利用して精緻な結晶構造因子の測定とそれによる物性評価がHVEMを使って行われてきた⁴⁾。

このようにHVEMには、200～300kVクラスの透過電子顕微鏡では行えない研究の可能性があり、その特徴を生かした材料研究のさらなる展開が望まれる。ここでは、HVEMの現状とともに鉄鋼材料とも関係が深い格子欠陥研究への応用例を紹介したい。

2 最新の超高压電子顕微鏡事情

図2に、平成16年度からの事業として現在九州大学において設置と整備が進められている、最新鋭のHVEMの外観を示す。また、この装置の仕様の概略を表1にまとめる。九大の新HVEMが有する最大の特徴は、インコラム型のオメガ型電子エネルギーフィルターを鏡体の中に装着していることにある⁵⁾。鏡体の下に装着するポストコラム型の電子エネルギーフィルターを有するHVEMは既に存在していたが、インコラム型の場合には常に電子線がこの中を通過するために、装置全体の設計や操作の全てが電子エネルギーフィルターの使用を前提とすることとなり、その意味や位置づけは従来とは大きく異なる。HVEMは前述のような優位な特徴を持っているが、近年急速に発展してきた電子エネルギー損失分光やフィルタリングによる電子状態や元素分布の解析にはほとんど無縁であった。HVEMにおいてオメガ型電子エネルギーフィルターが実用化されたことにより、厚い試料やその場観察での組織や構造解析のみならず、図3に示すような状態分析も大きく拓かれることが期待される。さらに、電

子エネルギーフィルターでは、試料中で非弾性散乱して速度の一部を失った成分を除去したり、あるいは特定の速度成分の電子のみを使って結像することができるため、観察可能な試料厚さ範囲がさらに拡大されることも期待される。図4に約0.9 μ m厚さの加工した鉄鋼材料中の転位組織を観察した例を示す。電子エネルギーフィルターによる非弾性散乱成分の除去により、このように厚い試料であっても鮮明なコントラストで転位を観察することができており、転位間や析出物との相互作用など詳細な挙動に関する知見を得ることができている。

さらに新HVEMでは、試料前方磁界で入射電子線を試料に収束させることができる、いわゆるc/oタイプの対物レ

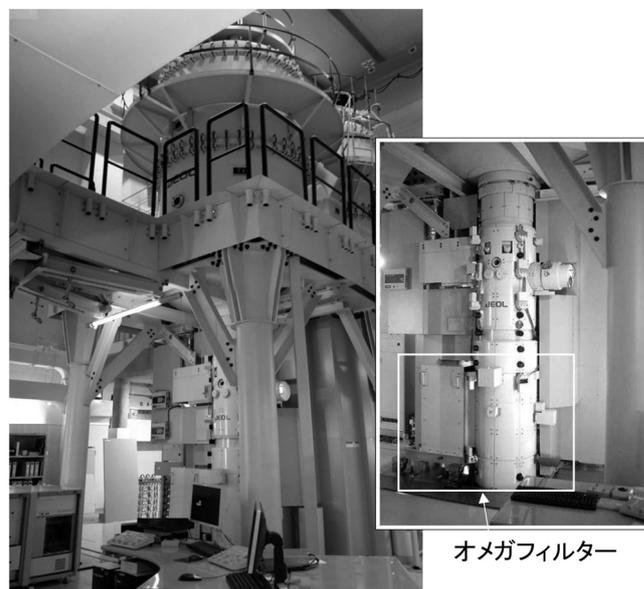


図2 九州大学に設置された超高压電子顕微鏡JEM-1300NEF。鏡体の中央部にオメガ型電子エネルギーフィルターを内蔵している

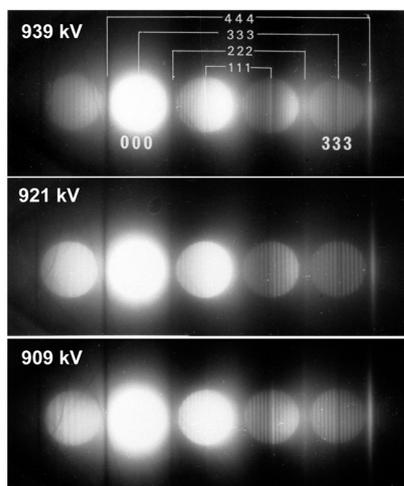


図1 Geの333反射で現れる臨界電圧効果。921kVにおいて333回折ディスクの中心部の強度が低下しており、その前後で菊池線の非対称コントラストが反転している。この結果から原子の熱振動に関する解析が行われた

表1 九州大学の新HVEM (JEM-1300NEF) の仕様

加速電圧	400-1300 kV
高压安定度	$8 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$
対物レンズ	
焦点距離	5.7 mm
球面収差係数 C_s	2.2 mm
色収差係数 C_c	3.7 mm
電流安定度	$5 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$
点分解能	0.11 nm
最小プローブ径	1.0 nm
オメガフィルター	
エネルギー分散	1.35 $\mu\text{m}/\text{eV}$
試料傾斜角度	$\pm 45^\circ$

レンズを新たに開発して装備している。このレンズにより、TEM観察モードでも約1nm径の電子ビームを試料の選択部位に照射することができ、そこからの電子回折図形やシグナルを得ることが可能である。すなわち、この新しいHVEMを一言で特徴づけるとするならば、分析電子顕微鏡の機能をHVEMで実現した世界で最初の装置であり、丁度今から20年ほど前に分析電子顕微鏡が普及し始めたことによって、材料研究のフィールドが大きく拡大したのと同様に、HVEMが得意とする研究分野において新しい可能性を拓くものと期待している。

3 格子欠陥の生成と挙動

序説で述べたように、光速に近い電子が照射されると試料内部で原子のはじき出しが生じて、空孔と格子間原子が生成される場合がある。HVEMを用いた電子照射その場実験は、空孔や格子間原子の挙動や集合体の形成、材料の放射線損傷に関する研究などに古くから積極的に活用され、多くの成果を挙げてきた。その例は枚挙にいとまがない。このときの原子のはじき出される確率は、電子の加速電圧とともに原子の質量や原子の結合状態などに依存する。合金や化合物では構成元素の質量が異なるために、加速電圧の設定により原子のはじき出し環境を変化させることができ、それぞれの構成原子の点欠陥の挙動に関する情報を独立に抽出することが可能である。図5は、McKinley-Feshbachの式⁶⁾により計算した、蛍石型結晶構造を有する酸化セリウム CeO_2 における、OおよびCeイオンのはじき出し断面積の入射電子エネルギー依存性を示している。この図から入射電子のエネルギーが約1.3 MeV以下ではOイオンのみがはじき出され、それ以上になると両構成イオンがはじき出される環境が実現されると予想される。

図6に、300Kで0.2~1.25 MeVのエネルギー範囲にある電子を $3 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$ まで照射した CeO_2 の明視野像を示す。それぞれの写真にはアーク状の歪みコントラストが現れてい

るが、これらは電子照射によってはじき出された格子間原子が集合してできた転位ループによるものである。像コントラストの解析により、これらは $\{111\}$ 面上にあってその晶癖面に垂直なく $\langle 111 \rangle$ 方向にバーガースベクトルをもつことが明らかになった⁷⁾。すなわち、この入射電子エネルギーの範囲ではOイオンのみが選択的にはじき出される環境にあり、はじき出されたOイオンの格子間原子は $\{111\}$ 面に板状に集合して、局所的に不定比組成の積層不整構造が形成される。

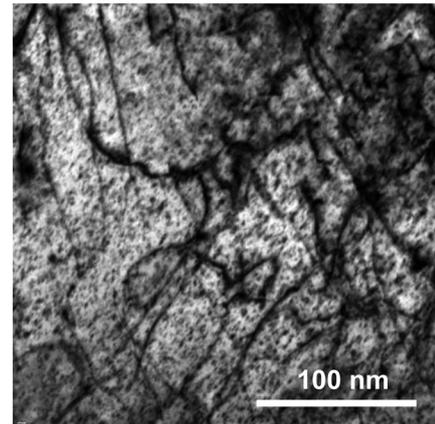


図4 加工歪みを与えたフェライト系鉄鋼材料の転位組織。試料厚さは $0.9 \mu\text{m}$

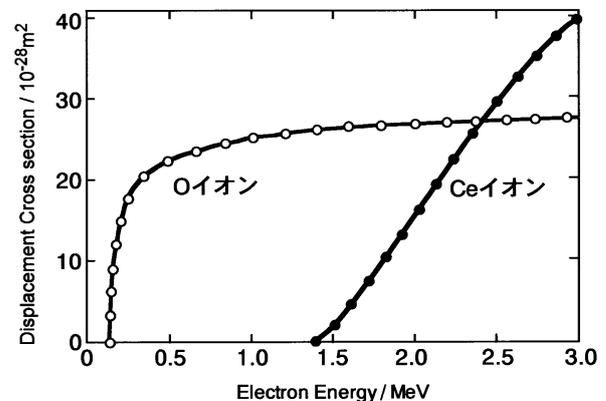


図5 OおよびCeイオンのはじき出し断面積の入射電子エネルギー依存性

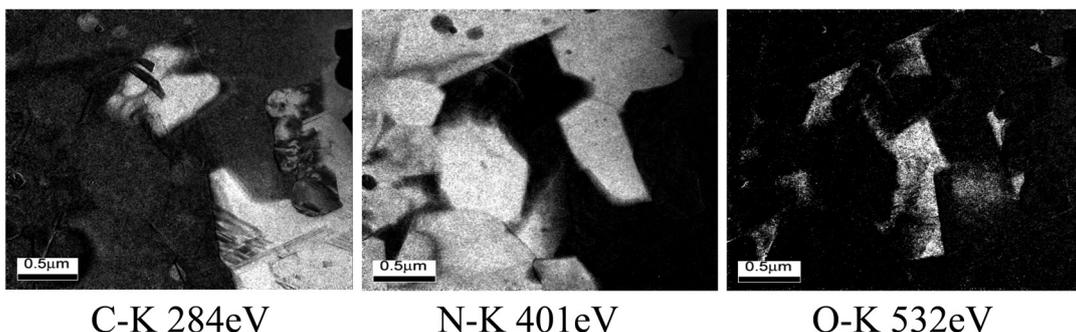


図3 新HVEMで得られた $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 混晶の元素マッピング像。加速電圧1.25MVで撮影

図6の転位ループを比較すると、入射電子エネルギーが低くなるほど、ループのサイズが増大している。各電子エネルギーにおける転位ループの直径 D の照射時間 t に対する依存性を調べると、 $D \propto t^\delta$ (δ :べき指数)に従い、 δ の値が0.5~1.25 MeVの電子エネルギーにおいては約0.33であるのに対して、0.2 MeVにおいては約0.85となることが明らかとなった。電子照射による格子間原子型の転位ループの成長則に関しては、空孔の跳躍頻度の違いがべき指数 δ の値の違いとして反映されることが、反応速度論を用いた解析⁸⁾により示されている。すなわち、空孔が十分な移動度をもたない場合は $\delta = 1/3$ となるが、空孔の移動度が増加して100~1000jumps/s以上に高くなると、 $\delta \approx 1$ となって照射時間に対して転位ループは一定速度で成長することが知られている。このことから、0.2 MeV電子の照射下ではそれより高いエネルギーの電子照射の場合と比較して、Oイオン空孔の移動が顕著になっていることが示唆される。Bethe⁹⁾の式により入射電子の電子励起密度を計算してみると、0.5 MeV以下において電子エネルギーの低下とともに著しく増大することが示される。一方、0.5~1.25 MeVの電子照射下では、試料を加熱しても転位ループの成長則に変化は見られなかった。したがって、0.2 MeVの電子照射においてOイオン空孔の移動が促進されるのは、ビーム加熱によるものではなく、より直接的な電子励起効果による可能性が高い¹⁰⁾。

一方、2および3 MeVの電子をCeO₂に照射して形成された微細組織を暗視野像で観察した結果を図7に示す。この実

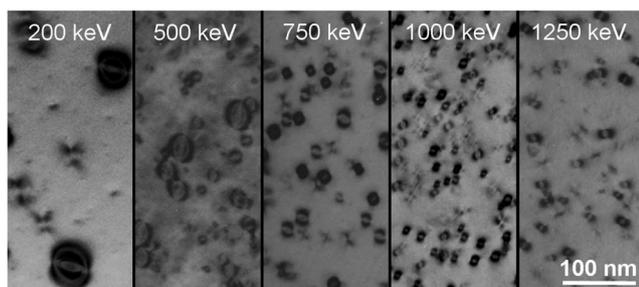


図6 1.25MeV以下のエネルギーの電子照射によりCeO₂中に形成された転位ループ。照射温度は300K、電子照射量は $3 \times 10^{26} \text{m}^{-2}$

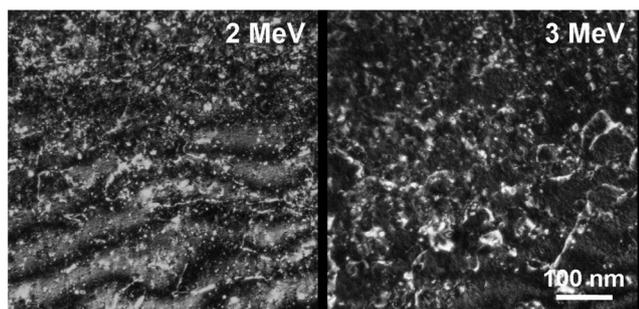


図7 2および3MeV電子照射によりCeO₂中に形成された転位組織

験には大阪大学超高压電子顕微鏡センターのHVEMを使用した。図5の結果から予想されるように、これらの高い入射エネルギーをもつ電子では、OイオンのみならずCeイオンも同時にはじき出される。そのため、格子間原子によって形成される転位ループは、それより低い電子エネルギーの照射下とは異なり、 $\{011\}$ 面に存在する完全転位型 $1/2\langle 011 \rangle \{011\}$ へと変化した。300Kと1073Kにおける転位ループの成長則を調べると、どちらの温度においても $D \propto t^{1/3}$ の依存性を示した。このときの成長則は、高い活性化エネルギーを有するCeイオンの空孔の移動度に支配されていると考えられ、この結果から1073Kに加熱してもCeイオン空孔の跳躍頻度は $10^2 \sim 10^3 \text{jumps/s}$ 以下に抑えられていることが示唆される。CeO₂結晶中のOイオン空孔の移動の活性化エネルギー E_m は0.9~1.2eVであることが報告されているが¹¹⁾、Ceイオン空孔の E_m は約2.2eV以上の高い値にあるものと考えられる¹⁰⁾。このようにHVEMの加速電圧の広い可変幅を利用して、格子間原子や空孔の挙動や移動に関する詳細な解析が可能である。

4 転位集合体の観察

4.1 材料の力学物性と転位組織

材料の力学物性は言うまでもなく、種々の結晶格子欠陥の挙動や分布・性格により支配される。中でもその中心的役割を果たすのが転位である。このため、転位の挙動や分布・性格について古くから多くの研究が電子顕微鏡法を用いてなされてきたが、この分野においても超高压電顕観察の果たす役割は極めて大きい。すなわち、前述のようにHVEMを用いることにより試片膜厚を大きくすることができるが、これは単に、鏡像力の影響を低減して、バルクに近い転位組織を観察することができるというだけでなく、もっと直接的に、転位セグメントをより沢山、試片薄膜中に含ませる事ができるという意味で重要である。以下に、いくつかの転位組織の観察例を示すが、いずれもHVEMの優位性が重要な役割を果たすと考えられるものである。

4.2 転位分布解析と個々の転位キャラクタリゼーション

転位増殖過程は、塑性変形のも最も基本的素過程のひとつであり、そのプロセスを直接観察することは、材料科学上、重要である。転位増殖は一般に付加外力を緩和するために起こる現象であり、何らかの応力集中の存在する場所で発生しやすい。その最も端的な例が、亀裂先端近傍での転位増殖である。

図8は、クラック先端近傍で増殖を開始した転位群のHVEM像である(材料はシリコン結晶)¹²⁾。試料膜面 $\{001\}$

でクラックは $\langle 110 \rangle$ 方向に進展している。クラック先端前方と 90° 右方向に転位列が形成されているが、これらは転位生成の比較的初期段階に放出された転位である(すべり面はいずれも $\{111\}$ 面)。さらにクラック先端近傍には、より複雑な転位タングルが形成されている。そこでは交叉すべりにより、元のすべり面から逸脱した転位セグメントが見られ、転位構造が複雑化していく過程が見て取れる。

上記のような転位分布に関する解析が、力学物性研究のなかで重要であることは言うまでもないが、さらにそれを構成する個々の転位のキャラクタリゼーションもまた重要な意味を持つ。図9(a)はMgO薄膜中の亀裂から発生した転位群のHVEM像(明視野)である。これらの転位はいずれも図右

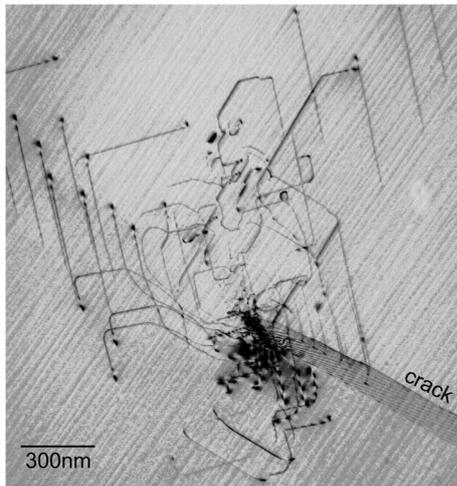


図8 結晶中の亀裂先端近傍で増殖した転位群のHVEM明視野像(シリコン結晶)

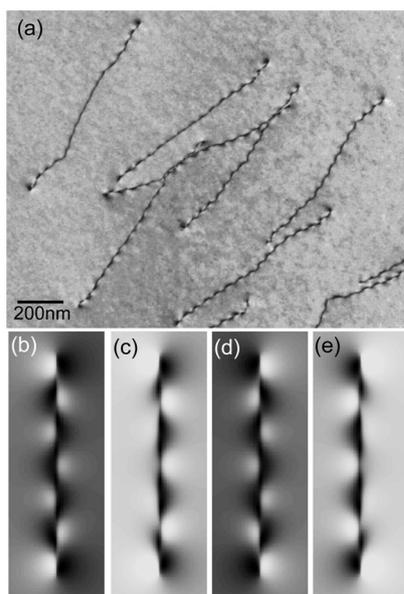


図9 亀裂先端(図外右下に位置)から生成された転位群のキャラクタリゼーション:(a) HVEM明視野像(MgO単結晶)、(b)-(e):膜面に傾斜したラセン転位計算機像(明視野)。(b)右巻(RH), $w=0$ 、(c)RH, $w=0.3$ 、(d)左巻(LH), $w=0$ 、(e) LH, $w=0.3$

下から左上に向かって移動中の $\langle 011 \rangle \{011\}$ 系のラセン成分の大きな転位である(像の消滅条件より決定)。さらに、これら転位の役割を明らかにするため、個々の像の特徴からバーガースベクトル b の符号を決定した。図8(b)-(e)は膜面に $(\pi/4)$ rad傾斜したラセン転位の計算機像(明視野、 $gb=\pm 1$ 、 g :回折ベクトル)で、白黒のコントラストを有するジグザグ像となる¹³⁾。ラセン転位が右巻(RH)か左巻(LH)かにより、像は転位線方向に関して対称に逆転する(図8(b)と(d)を比較)。またブラッグ条件からのずれ w ¹³⁾の増加により像のシフトが起こるが(図8(c)(e))、この場合も白黒コントラストの向きに変化はない。これを用いて b の符号を決定した。その結果、図8(a)中のクラック先端の転位は、すべて平行な $\{011\}$ 面上に乗った左巻ラセン転位であることが分かった。これらの転位の内部応力はクラック先端近傍の応力状態に大きな影響を与える。そしてこの符号の転位の場合、主にクラックのモードIとII成分に対応した内部応力を生じ、それは外部応力集中を遮蔽(緩和)するため破壊靱性値の上昇に寄与する¹⁴⁾(もし転位の符号が逆ならば反遮蔽転位となって逆の効果を生み出してしまう)。

4.3 その場観察

超高压電顕法では、試料室の空間的な大きさから、その場観察も比較的容易に行う事ができる。引張、圧縮(インデント)など力学的刺激を与えるためのホルダー、昇温ホルダー、冷却ホルダー、イオン照射、レーザー照射、環境セルホルダー、さらには、それらの機能を組み合わせたホルダーなど多種多様なものがある。

図10は、その一例として、シリコン結晶試片をホルダー中に固定して、 700°C 程度まで昇温した際の転位運動を、その場観察した結果である。図中(a)-(c)はビデオ映像から静止画を取り込んだものである。まず図(b)は(a)の7秒後の映像で、図の左上端から右下端に向かって転位が運動しており、新たなすべり帯の先端が白矢印の位置まで伸びてきていることが分かる。図(c)は、図(a)の像からさらに10分以上経過したときの像で、白矢印で示す領域に多数の転位線が見られる。これらの転位は、図中、陰影を施したもう1つの矢印で示す位置に存在したフランクリード源から発生したもので、障害に遭遇して堆積した様子が見て取れる。このように、転位の運動・増殖過程をリアルタイムで場観察することにより、現実の転位運動速度や転位構造の連続的変化を的確に捉えることができる。

4.4 3次元トモグラフへの展開

電子線トモグラフィーの普及に伴い、結晶性材料における3次元組織解析が多く試み始められている。従来は困難とさ



図10 転位移動・増殖のHVEMその場観察結果(シリコン結晶)。(a) (b) (c) はビデオ取り込み像。(b) (c) はそれぞれ、(a) の7秒後、10分20秒後の同一視野における像

れてきた回折コントラストによる規則格子ドメイン構造¹⁵⁾や電子回折トモグラフィー¹⁶⁾の試みなどがその例である。転位については、ウィークビーム法を用いた3次元観察がGaAs中の極めて単純な転位配列を用いてなされた¹⁷⁾。図11は、汎用の200 kV電子顕微鏡によるAnnular-Dark-Field (ADF)-STEM法を用いて、シリコン結晶中のクラック先端転位群を3-D観察した結果である。 $g=220$ で一定に保った状態で連続傾斜像を撮影し、simultaneous-iterative-reconstruction-technique法¹⁸⁾で像の再構成を施すことにより3次元像を得た。なお、この図の観察に際しては、回折コントラストを用いたトモグラフィ観察に適した高傾斜三軸試料 (high-angle triple-axis holder : HATA) ホルダーを用いている¹⁹⁾。複雑に絡み合った転位組織が立体的に可視化されており、転位の3D観察技術が実用段階にあることが分かる。九大の新HVEMでは走査透過像観察装置の整備を計画しており、それが実現すればこの手法により、厚い試料膜中の複雑に絡まった3次元転位タングルを透視できることになり、従来手の付けられなかったバルクに近い結晶中の複雑な転位増殖過程の解析などに大きな飛躍をもたらすと期待できる。

5 おわりに

この拙稿では、HVEMの特徴や現状を改めて見直すとともに、HVEMによる材料研究の可能性について考えた。HVEMには汎用機にはない様々な特徴があり、材料科学分野においてもそれらを生かした研究は今後とも発展させていく必要がある。しかし、一方でHVEMは装置そのものが大きく、設置や運転、維持に必要な費用は汎用の電子顕微鏡と比べて桁違いに大きい。そのため、特定の研究目的のみに特化したり少人数の研究グループに専有する形で設置したり運用することは、これからの時代は適切とは言えず、共同利用体制を作り上げていく必要がある。九大の新HVEMはインターネットを介して、学外からの操作やデータ取得を可能にするテレプレゼンス機能を整備した。この機能を活用すれば、単に遠隔地からの操作のみならず、複数の遠隔地研

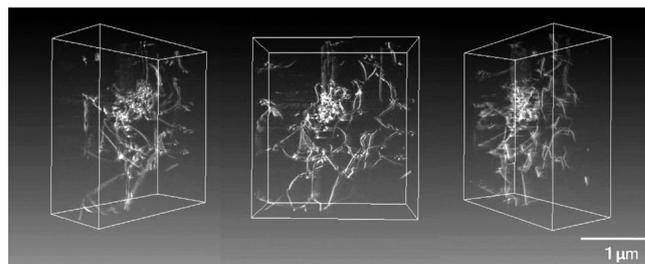


図11 亀裂先端近傍の転位群の3次元電子線トモグラフ像(シリコン結晶)。回転軸 $\langle 110 \rangle$ 、回転角度：(a) $(-\pi/4)$ rad、(b) 0 rad、(c) $(\pi/4)$ rad

究グループが同時に参画する共同実験の実施も可能になる。さらに九大では、文部科学省の「先端研究施設共用イノベーション創出事業」に参画して²⁰⁾、学外の研究者に対しても施設の共同利用を進めている。また、同省の「超高压電子顕微鏡連携ステーション」事業により、国内の超高压電子顕微鏡施設の有機的な連携と共同利用体制の構築も進めている。HVEMのような大型実験装置については、装置や実験手法の進歩と同時に、それを研究社会の中でどのように活用していくかの組織作りも重要になってきている。

謝辞

九州大学の新HVEMの整備と基礎データの取得にあたっては、日本電子(株)の大崎光明氏、応本和也博士、大田繁正博士ら開発グループに多大なご尽力をいただいた。ここで紹介したCeO₂の電子照射実験は、原子力委員会の評価に基づき、原子力新クロスオーバー研究として文部科学省原子力試験研究費により実施されたものであり、九州大学の安田和弘准教授、安永和史博士と共同で遂行した。また、大阪大学の超高压電子顕微鏡の利用は、文部科学省の「超高压電子顕微鏡連携ステーション」事業として実施した。装置の利用にあたり、大阪大学の森博太郎教授、荒河一渡助教にご協力頂いた。トモグラフ観察は田中将己博士、金子賢治准教授、波多聰准教授らの協力のもとと科学研究費補助金(#18360305)により行われたものである。これらの方々に謝意を表したい。

参考文献

- 1) H. Fujita : J. Electron Microsc. Tech., 3 (1986) , 243.
- 2) K. Arakawa, K. Ono, M. Isshiki, K. Mimura, M. Uchikoshi and H. Mori : Science, 318 (2007), 956.
- 3) M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, B. Kabius and K. Urban : J. Electron Microsc., 47 (1998), 395.
- 4) S. Matsumura, Y. Tomokiyo and K. Oki : J. Electron Microsc. Tech., 12 (1989), 262.
- 5) K. Oomoto, et al. : Proc. 16th Int'l. Microscopy Congress, 2 (2006), 1131.
- 6) W.A. McKinley and H.Feshbach : Phys. Rev., 74 (1948), 1759.
- 7) K. Yasunaga, K. Yasuda, S. Matsumura and T. Sonoda : Nucl. Instr. and Meth. B, 250 (2006), 114.
- 8) M. Kiritani, N. Yoshida, H. Tanaka and Y. Maehara : J. Phys. Soc. Japan, 38 (1975), 1677.
- 9) H. Bethe and J. Askin : Experimental Physics Vol.1, ed.by E. Sinre, Willy, New York, (1953), 166.
- 10) K. Yasunaga, K. Yasuda, S. Matsumura and T. Sonoda : Nucl. Instr. and Meth. B, (2008), 印刷中.
- 11) 唐戸俊一郎, 鳥海光弘編: 固体と地球のレオロジー, 東海大学出版会, 80.
- 12) K. Higashida, N. Narita, M. Tanaka, T. Morikawa, Y. Miura and R. Onodera : Philos. Mag., A82 (2002), 3263.
- 13) K. Higashida, S. Okazaki, T. Morikawa and R. Onodera : Mater. Trans. Japan Inst. Metals, 39 (1998), 967.
- 14) K. Higashida, N.Narita, S. Asano and R. Onodera : Mater. Sci. Engng, A285 (2000), 111.
- 15) K. Kimura, S. Hata, S. Matsumura and T. Horiuchi : J. Electron Microscopy, 54 (2005), 373.
- 16) U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M.T. Otten and D. Hubert : Ultramicroscopy, 107 (2007), 507.
- 17) J.S. Barnard, J. Sharp, J.R. Tong and P.A. Midgley : Science, 313 (2006), 319.
- 18) R. Gordon, R. Bender and G.T. Herman : J. Theor : Biol., 29 (1970), 471.
- 19) 波多聡, 宮崎裕也, 田中将己, 東田賢二: まてりあ, 46 (2007), 785.
- 20) 九州大学超高压電子顕微鏡室web サイト
http://www.zaiko.kyushu-u.ac.jp/hvem/nanotech/

(2008年5月15日受付)