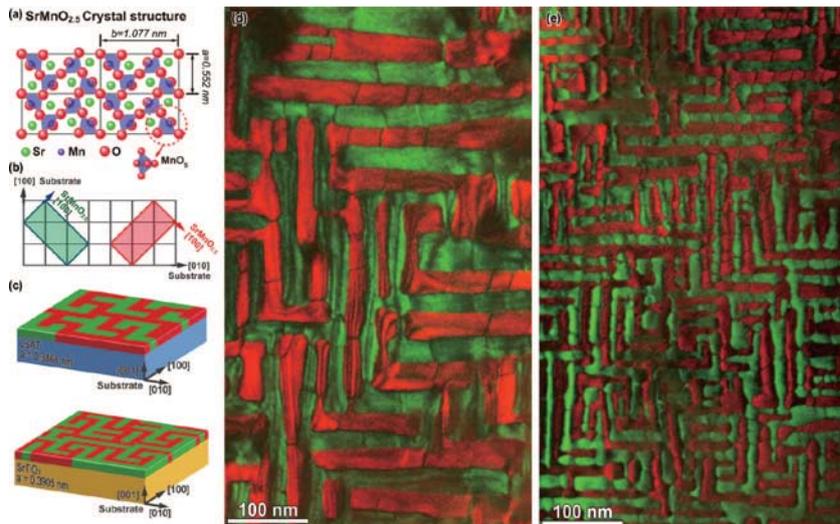


最優秀賞

ペロブスカイト型 Mn 酸化物における迷路型酸素欠損ドメイン構造

①ペロブスカイト型 Mn 酸化物 SrMnO₃ は LaMnO₃/SrMnO₃ 超格子に代表される Mn 酸化物界面の物性探索に用いられ、さらに薄膜単体においても基板との格子不整合に起因する歪により強誘電性及び強磁性発現が理論的に予測されているなど注目を集めている。しかしながら、SrMnO₃ 薄膜中の酸素含有量は作製条件により変化し、さらには格子不整合性による歪によっても変化する。その為、SrMnO₃ 薄膜の物性を理解する為にも、その酸素欠損量を正確に制御し、さらにその構造を明確にする事が重要となる。本研究ではパルスレーザー堆積 (PLD) 法によりエピタキシャル成長させた SrMnO_{2.5} 薄膜 (50nm) を格子定数の異なる基板上に成膜を行い、透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察を行った。試料薄片化は機械研磨のみで行った。通常の TEM 試料作製手法であるイオン研磨法では酸素欠損構造が破壊されてしまい観察する事が出来なかった。そこで機械研磨のみで数十 nm 以下に薄片化した TEM 試料を作製した結果、これまで観察する事が出来なかった酸素欠損ドメイン組織を明瞭に観察する事に成功した。SrMnO_{2.5} は図 (a) に示す様に酸素欠損が周期配列する事により斜方晶となる。この SrMnO_{2.5} が立方晶の基板に対して図 (b) に示す対称性を持って成長する為、ドメイン構造を形成する。この酸素欠損がつくるドメイン構造を Plan-view 方向から暗視野法で観察し、各々のドメイン構造を重ね合わせた組織像が図 (d) (LSAT 基板) 及び (e) (SrTiO₃ 基板) である。SrMnO_{2.5} の LSAT と SrTiO₃ 基板との格子不整合性はそれぞれ約 0.3% と 1.3% である。つまり、観察結果からドメインサイズは図 (c) に示す様に、格子不整合性が大きい程小さくなる。この結果から、この独特な迷路型ドメイン構造は基板との格子不整合を緩和する為に必然的に形成されると結論付けられる。また、今回の観察像から SrMnO_{2.5} 薄膜の組織が明らかとなっただけでなく、迷路型構造を有する事で不整合性を緩和しながら成長するという事実は基板からの応力を応用する酸化物薄膜、得に SrMnO_{2.5} と同様の斜方晶系酸化物においては非常に重要な知見を与える結果である。

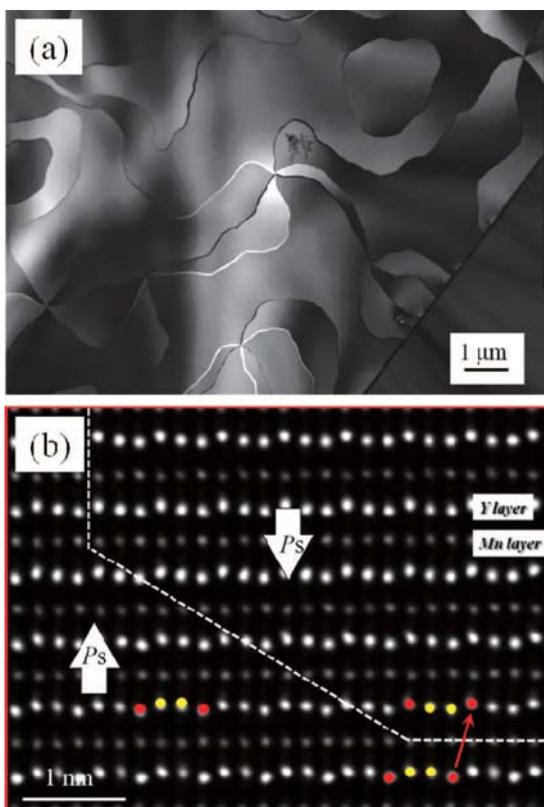


②日本電子製透過型電子顕微鏡 JEM-2010HC・200kV
 ③(東京大学) 小林俊介・溝口照康・柴田直哉・幾原雄一 (名古屋大学・東京大学) 山本剛久
 ④(東京大学) 小林俊介

最優秀賞

六方晶マンガン酸化物の特異なドメイン構造

①六方晶マンガン酸化物 RMnO₃ (R: 希土類元素) は、結晶構造中に存在する MnO₅ 酸素六面体の傾斜および Mn 三量体化を主秩序変数とする構造相転移を示す間接型強誘電体である。この物質系は六方晶構造 (空間群: P6₃cm) を有し、RO 層および MnO₅ 酸素六面体層から成る層状構造を示す。MnO₅ 酸素六面体は、Mn³⁺ イオンの三量体形成を促し、√3 × √3 型超構造を形成するように傾斜するとともに、R イオンを c 軸方向に変位させる。この際、R イオンの全体の 1/3 が +c 軸方向に、2/3 が -c 軸方向に変位し、強誘電性が出現する。このため本物質の強誘電分域は、180° 分域のみが存在する。図 (a) は、六方晶マンガン酸化物 YMnO₃ で見出された反位相/強誘電ドメイン構造である。MnO₅ 酸素六面体の傾斜に起因する√3 × √3 型超構造における 3 通りの原点の取り方に関係した 3 種類の反位相分域及び c 軸方向の強誘電分極方向に関係した 2 種類の強誘電分域から成る 6 種類のドメイン構造が、明暗のコントラストとして観察される。また、6 種類のドメインはボルテックス (渦心) 構造を形成している。図 (b) は、YMnO₃ の反位相/強誘電ドメイン構造での HAADF-STEM 像であり、Y 原子層および Mn 原子層が明るいコントラストとして観察される。ここで、Y 原子層に着目すると、図 (b) の右側では、Y 原子が + - - の配列で c 軸方向に変位しており、-c 軸方向に強誘電分極を持つドメインである。ここで、+ は +c 軸方向 (赤丸) に、- は -c 軸方向 (黄丸) に Y 原子が変位していることを示している。一方、図 (b) の左側では、Y 原子が - + + の配列で c 軸方向に変位しており、+c 軸方向に強誘電分極を持つドメインであり、head-to-head 型の 180° ドメイン構造が形成されている。また、図 (b) 中の破線で示すドメイン境界に着目すると、ほぼ 1 原子幅でドメイン境界が形成されている。このような特徴をもつ反位相/強誘電ドメイン構造の形成が、六方晶マンガン酸化物で見出されている特異な誘電特性や電気特性を示す起因となっていると考えられる。

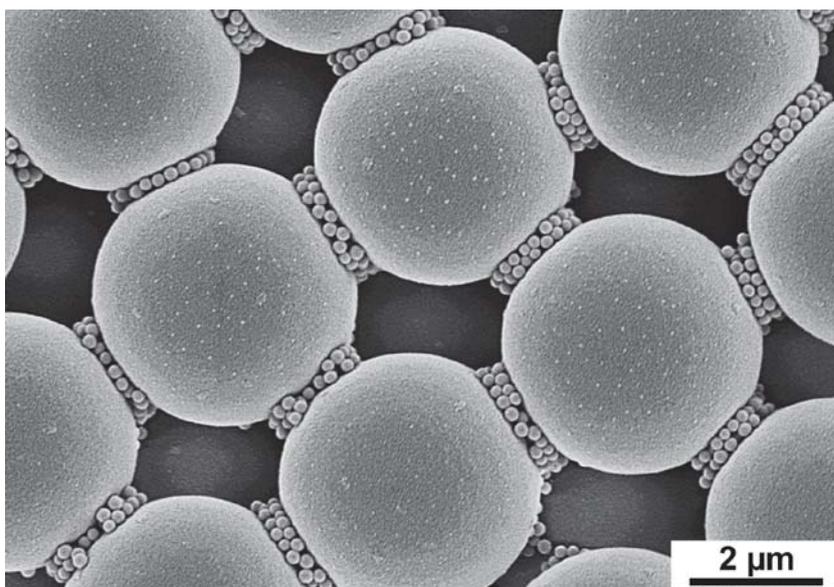


②日本電子製 JEM-2000FX (200KeV), 日本電子製 JEM-ARM200F (200KeV)
 ③(大阪府立大学) 森 茂生 (東レリサーチセンター) 久留島康輔 (Rutgers 大学) 堀部陽一 (大阪府立大学) 小林敬介 (大阪府立大学) 加茂秀基
 ④(大阪府立大学) 森 茂生 (東レリサーチセンター) 久留島康輔 (Rutgers 大学) 堀部陽一

凡例: ①説明, ②装置・撮影条件, ③出品者所属氏名, ④撮影者所属氏名

優秀賞

静電相互作用と液架橋力の
重畳作用による
微粒子集積構造の制御



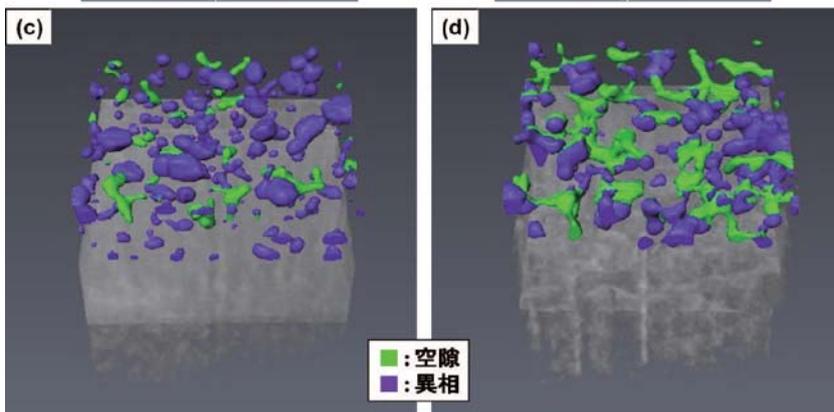
①溶液中で正、または、負の電荷を有する高分子電解質を粒子表面に吸着させることで、表面電荷を自由に制御でき、同時に粒子の表面の電荷密度を高めることができる。このようにして、正と負の相反する表面電荷を付与した大小の粒子を溶液中で混合することで、粒子間に生じた静電引力により複合粒子を得ることができる（静電吸着複合法）。この複合化プロセスは、材料の種類、原料粉末の大きさ・形状を選ばない汎用性の高いものであるが、吸着のメカニズムはまだまだ不明な部分が残されている。特に、表面電荷の調製のために用いる高分子電解質の種類（強電解質、弱電解質）や分子量、その結果生じる電荷密度の関係など、詳細に検討することで更なる活用範囲の拡大が期待できる。

写真は、平均粒径 $4\mu\text{m}$ （母粒子）、および、 $0.2\mu\text{m}$ 子粒子）の、大きさの異なる二種類の単分散球状 SiO_2 を用いて、集積構造を作製した一例である。母粒子表面に、静電吸着複合法を用いて、子粒子を吸着させ複合粒子を作製した。その後、複合粒子の懸濁液を基板上に滴下し、乾燥させることで、特徴のある集積構造が形成された。複合粒子作製において、母粒子表面への子粒子の吸着が強固である場合は、溶液乾燥過程でも均一に吸着したまま子粒子は形状を維持し固化するのに対して、今回は、子粒子の吸着強度を高分子電解質の種類、分子量などを調整することで、吸着強度を弱めた。これにより、溶媒の乾燥過程で生じる、液架橋力により母粒子に吸着した子粒子が、母粒子間のネック部分に引き寄せられ、母粒子間に子粒子が存在した特異な構造を形成することになった。以上より、静電吸着複合法を用いた新規複合粒子の作製に加え、規則的な構造体を作製できる可能性が見出された。

- ②高分解能電界放射型走査電子顕微鏡日立S-4800・10kV
- ③(豊橋技術科学大学) 吉川英世・羽切教雄・河村 剛・松田厚範・武藤浩行
- ④(豊橋技術科学大学) 吉川英世

優秀賞

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超電導層
内部構造の三次元
分布解析



①化学溶液（MOD）法を用いて $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ （YBCO）層を成膜した場合、内部に異相や空隙が形成される。これらの形成は臨界電流密度（ J_c ）の低下や剥離の原因となる。高性能な超電導線材を作製するためには、これらの分布状態を把握することが重要である。原料溶液の仕込み組成が $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:1.5:3$ （Ba欠損組成）と $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ （化学量論組成）のMOD-YBCO線材について、異相および空隙の三次元分布を解析した。FIBによるスライス加工は 20nm ステップに設定し、スライス加工とSEM像取得を連続的に自動で行い、合計150枚のSEM像を得た。得られたSEM像から、縦 $4.5\mu\text{m}$ ×横 $3\mu\text{m}$ ×奥行 $3\mu\text{m}$ の領域において、異相と空隙を三次元構築した。(a)はBa欠損組成試料の断面SEM像、(b)は化学量論組成試料の断面SEM像である。YBCO層内で最も暗いコントラストで観察されるものは空隙であり、YBCOの母相に比べ暗いコントラストで観察されるものが異相である。これらのSEM像のコントラストを元に三次元構築を行った。(c)はBa欠損組成試料の三次元構築結果、(d)は化学量論組成試料の三次元構築結果である。空隙を緑、異相を紫で表示している。空隙に関しては、Ba欠損組成試料では化学量論組成試料より空隙の粗大化が抑制されていることが分かった。異相に関しては、異相の体積割合に大きな変化はないが、Ba欠損組成試料の方が異相の粗大化が抑制されていることが分かった。 J_c 特性はBa欠損組成試料の方が高いことから、超電導特性の向上には仕込み組成を化学量論組成からBa欠損組成とし、空隙および異相の粗大化を抑制することが有効であるという指針が得られた。

謝辞 本研究は、イットリウム系超電導電力機器技術開発業務の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託により実施した。

- ②日立ハイテクノロジーズ社製NB5000FIB-SEM 加速電圧5kV、Avizo6.1
- ③(JFCC ナノ構造研究所) 吉田竜視・加藤丈晴・平山 司 (ISTEC-SRL) 吉積正晃・和泉輝郎・塩原 融 (現・成蹊大学) 三浦正志
- ④(JFCC ナノ構造研究所) 吉田竜視

優秀賞

A サイトカチオン配列
ペロブスカイトの転位
芯近傍における
局所元素分析

①ペロブスカイト酸化物 (ABO_3) は強誘電性や強磁性、イオン伝導性など多彩な物性を示す機能性材料であり、結晶構造におけるカチオンや欠陥の配列がこれらの物性に大きく影響を与える。したがって、局所的なカチオン種の配列や結晶の欠陥構造を直接的に可視化することにより、特性発現のためのメカニズムの解明や、材料設計の指針を得ることが可能になる。そこで、本研究では、 $LaTiO_3$ の A サイトに Li イオンが配列した $La_{2/3-x}Li_x$ \bullet TiO_3 (\bullet : A サイト空孔) の格子欠陥および転位芯を環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (ADF-STEM) により直接観察した。

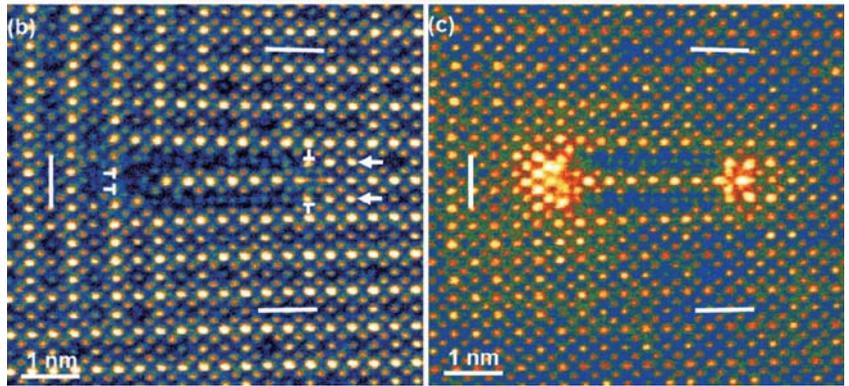
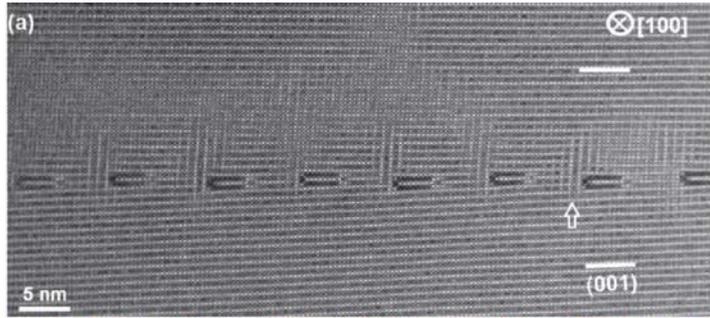
試料は、固相法により作製した $La_{0.62}Li_{0.16}TiO_3$ で、c 軸方向に Larich 層と Lapoor 層が交互に積層し、HAADF-STEM 像では、図 a に示すように、Larich 層 (001) の原子列のコントラストが明るく観察できる。また、図より分かるように隣接したドメインの (001) 面が小傾角 (2θ) で接合した転位粒界が多数観察された。

この転位部分を拡大した高分解能 HAADF 像 (図 b) より、この転位は、部分転位に分解しており、矢印で示す転位近傍の Lapoor 層において La が偏析するコア領域とその近傍のコントラストの低い La 欠損相が形成されていることが分かる。また、同一視野における低角度環状暗視野 (LAADF) 像 (図 c) では、局所歪み分布が観察できるが、これは La カチオンの偏析配列の挙動によるものと解釈できる。

②取差補正装置付走査透過電子顕微鏡 (日本電子 JEM-2400FCS) ・200kV

③(JFCC) 高 翔・幾原裕美・木村禎一・桑原彰秀・クレイグ・フィッシャー・森分博紀 (トヨタ自動車(株)) 大木栄幹・小浜恵一 (JFCC・東京大学) 幾原雄一

④(JFCC ナノ構造研究所) 高 翔



優秀賞

有機・無機ハイブリッド
材料の非破壊内部
構造観察

①有機・無機ハイブリッド材料の特性は有機マトリックス内の無機フィラーの微細構造に大きく左右される。その微細構造の観察手法としては顕微鏡による断面観察が一般的であるが、観察面の損傷により本来の姿を観察することは非常に困難である。一方、非破壊で試料の内部構造を観察可能な手法として、医療分野や半導体分野において X 線 CT スキャンが用いられている。従来の X 線 CT スキャンでは μm オーダーの構造観察が行われていたが、近年ではマイクロフォーカス X 線線の進歩により焦点サイズが減少し、サブミクロンレベルの空間分解能での観察が可能になったため、有機マトリックス内の無機フィラーの微細構造観察に極めて有効な手法であると考えられる。

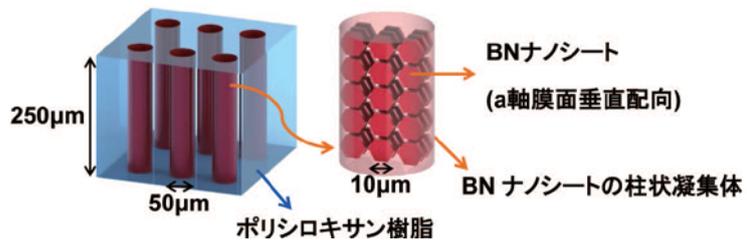
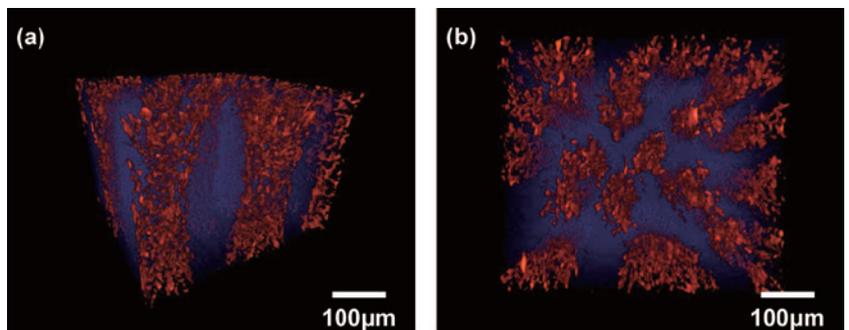
本結果は、ポリシロキサン樹脂内の六方晶窒化ホウ素 (BN) ナノシートに対し、正負スイッチング電場 (直流電場の極性を一定周期で切り替える手法) を印加し作製された複合体の 3D-CT 画像である。それぞれ (a) は膜面水平方向、(b) は膜面垂直方向からの視野の画像である。ポリシロキサンと BN は X 線吸収度の差が小さく比較的観察が困難な組み合わせであるが、低エネルギーの X 線を使用し低速かつ最高空間分解能 800nm における観察により、その X 線吸収度の差を十分に観察することに成功した。通常の直流電場の印加では BN は表面の微小なマイナスの帯電によりプラス極側へ電気泳動してしまうが、正負スイッチング電場により片側に偏らず均一で膜の表裏を貫通した柱状凝集体が形成されることが確認された。この構造は電気泳動の過程で近接した BN 同士がクーロン力により接合し、形成されたものと考えられ、異種材料の CNT、ダイヤモンド、ジルコニアにおいても同様の構造が形成可能である。

この構造を持つポリシロキサン/BN 複合体はポリシロキサンの易成形性を損なうことなく絶縁性と高い熱伝導性の相反機能の兼備を実現可能であり、サーマルマネジメント材料への応用が期待される。

② Bruker microCT 社製 X 線 CT スキャナ (SkyScan 1172)

③ (長岡技術科学大学) 藤原健志

④ (長岡技術科学大学) 藤原健志・趙洪栢・中山忠親・末松久幸・新原皓一



優秀賞

液体窒素冷却下での
PMN 薄膜の原子分解能
その場観察

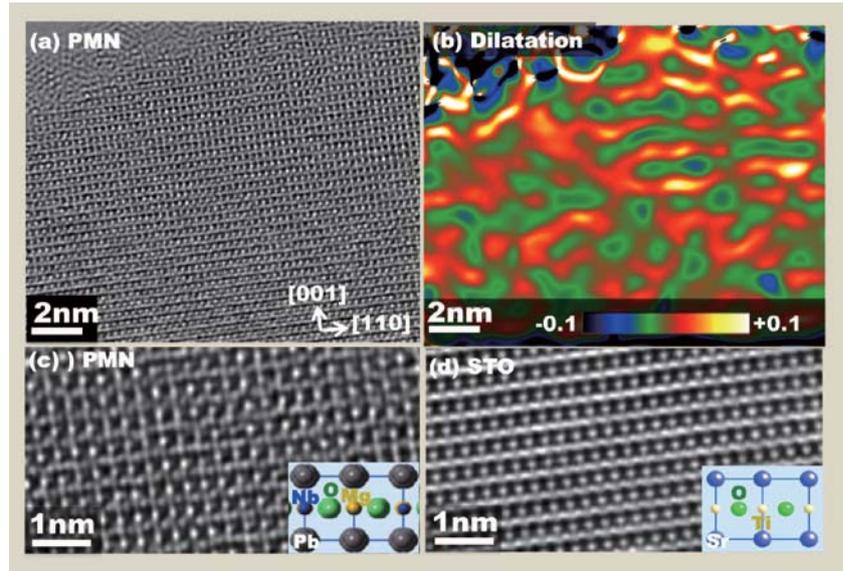
① $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) は、巨大圧電・誘電特性を示す代表的なリラクサーである。画像(a)は $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ (PMN/STO) エピタキシャル薄膜のPMN層の断面構造について、液体窒素冷却下 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向から投影した収差補正 HRTEM 像である。画像は2次元 WienerFilter 処理を行った。試料酸素を含め全ての原子カラムが分解できている。計測温度は103Kであったが、熱伝導ロスや電子線照射による加熱のため試料温度はこれよりも高い。球面収差係数は $-2\mu\text{m}$ で、アンダーフォーカス側で原子カラム位置が白いコントラストを示す。撮影は -4nm 付近のデフォーカスで行った。(c)(d)に $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向から投影したPMN及びSTOの拡大したHRTEM

像と構造モデルを示す。STOと比較してPMNの各原子位置はペロブスカイト型構造の格子点より大きく変位し、原子が不規則に変位している。これらの原子変位はリラクサーに特有な構造と考えられ、構造モデルにあるように特にPbの $\langle 111 \rangle$ 方向への0.03nm程度の不規則な原子変位に対応しているものと考えられる。この原子変位の分布を定量化するため、画像(a)の幾何学的位相解析により求めた膨張(垂直歪み成分の対角和)マップを(c)に示す。PMNの平均的な原子カラム位置を基準として5-10%程度の格子の膨張・収縮が0.5-2nm程度の領域で生じている。この原子変位がナノスケールでの局所的な膨張・収縮をもたらし、極性ナノ領域などリラクサーを特徴付ける不均一ナノ組織形成の一因であると推察される。本観察結果は、液体窒素冷却化にもかかわらず原子分解能で結晶構造像が撮影されたこと、そして、リラクサー特有のランダムな原子変位は液体窒素冷却下でも存在することを定量的に示す直接的な証拠である。

② FEI社 TEMTITAN80-300・300kV, Gatan社2軸傾斜液体窒素冷却ホルダー

③(東北大学) 木口賢紀・三坂好央・塚本倫一人・今野豊彦

④(東北大学) 木口賢紀



第 38 回日本セラミックス協会学術写真賞選評

本年度は18件の応募があり、審査の結果、最優秀賞2点、優秀賞5点が選出された。本年の特徴として、三次元構造をとらえるためのユニークな試料作成方法や測定方法の開発が進んでいることが見受けられた。また、その撮影を行うためにいかに多くの苦労や試行錯誤があったかを感じさせる力作が揃った。今回選出された7作品はもちろんのこと、選外の作品にも優れた内容を持った多くの作品が揃った。応募された作品について、「学術的価値の高さ」「撮影技術、試料作製技術および美的水準の高さ」を選考基準として、先ず最優秀賞と優秀賞を選出した。本年から、最優秀賞の受賞者にセラミックス誌 Grain Boundary において、最優秀賞撮影者の苦労話を掲載することとした(5月号 p.413 参照)。受賞者がどのような思いで、どのような努力を重ねて作品を作りあげたかが感じられる内容となっておりますので、今後の応募の際にご参考いただきたい。以下に、これら受賞作品について以下に紹介する。

①最優秀賞「ペロブスカイト型 Mn 酸化物における迷路型酸素欠損ドメイン構造」

本作品においては、酸素欠損をとらえるために通常の TEM 試料作成法であるイオン研磨法などの高エネルギー手法を取らず、機械的な研磨法のみで薄片化に成功しているという面で、試料作成技術の高さが際立っていることが評価された。また、得られた像の意図を示すための模式図も効果的に添えられており、像の解釈を容易にしている。これらの点が総合的に評価された。

②最優秀賞「六方晶マンガン酸化物の特異なドメイン構造」

本作品においては、TEM 試料としては低倍率で広い視野での観察が必要な渦状分域構造の撮影と、原子レベルの超高分解能格子像とを同時に達成しているという点において、試料作成技術の高さが評価された。得られた像においては、渦状分域構造の特徴がよく映し出されて居ると共に、誘電特性の起因となる180度ドメイン構造を的確に捉えられており、学術的にも高い評価が与えられた。

③優秀賞「静電相互作用と液架橋力の重畳作用による微粒子集積構造の制御」

本作品は、巧みな試料作成手法により、人為的に微粒子集積構造を制御することに成功したものであり、先ず試料作成技術におけるオリジナルな科学的知見に対して、高い評価が与えられた。また、撮影視野の選定においても、学術写真としての芸術性に優れている点が評価された。

④優秀賞「 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超電導層内部構造の三次元分布解析」

FIB 法により、三次元 SEM 像を得るという手法が近年一般的に用いられるようになってきている。しかしながら、本作品においては、FIB のスライス加工を 20nm ステップで行い、150 枚もの画像を重ねることにより精緻な三次元画像を得ている。これは試料のドリフトの影響を考えると、非常に困難で根気のいる撮影である。しかも得られた像に基づき、超伝導特性の向上に資する知見を得ることに成功しており、技術的のみならず学術的にも高く評価される作品である。

⑤優秀賞「A サイトカチオン配列ペロブスカイトの転位芯近傍における局所元素分析」

本作品は、低角度環状暗視野 (LAADF) 像を巧みに用いることにより、単なる格子像のみならず、「局所ひずみを見える化」することに成功している。本作品は、LAADF 像の特性を十分知る事によって、当該手法の新たな応用を提案し、具現化したと言う点において高い評価が与えられた。

⑥優秀賞「有機・無機ハイブリッド材料の非破壊内部構造観察」

近年飛躍的な高解像度を達成している X 線 CT スキャン法の性能を最大限に発揮した点が評価を受けた。特に、マトリックスとセラミックスのコントラストが付きにくい材料系であるにもかかわらず、明瞭な写真となっている点に高い評価が与えられた。

⑦優秀賞「液体窒素冷却下での PMN 薄膜の原子分解能 その場観察」

液体窒素冷却条件における HRTEM 像の撮影は、冷却時に液体窒素の蒸発によって生じた振動の影響を受けやすく、格子像の撮影は極めて困難であることが知られている。その中で、本作品は原子分解能で結晶構造像を撮影しており、撮影時の苦労が伝わる作品となっている。

(学術写真賞選考委員会)

第 39 回セラミックスに関する顕微鏡写真展

～今年度も作品を募集します！～

今年度も、年会において開催される「セラミックスに関する顕微鏡写真展」の作品を募集します。募集要項は、セラミックス誌 10 月号に掲載予定です。応募締切は、2014 年年会の予稿原稿締切日(2014 年 1 月中旬～下旬頃)を予定しています。多くのセラミストが顕微鏡写真を撮影していると思いますので、是非とも応募ください。ようお願い申し上げます。なお、過去の入賞作品は、以下の URL で参照できます。

http://www.ceramic.or.jp/ig-nenkai/shashin_sho/index.htm

2013 年年会優秀ポスター発表賞受賞者

行事企画委員会

将来を担う若手会員の研究を奨励するとともに、論文内容および発表技術の向上に寄与することを願ひまして、年会において優れたポスター発表を行った若手会員を年会優秀ポスター発表賞として表彰しています。

2013 年年会(3 月 17 日～19 日、東京工業大学)におきまして、発表者が 35 歳以下で第一著者であるポスター発表(157 件)を対象として、2013 年年会優秀ポスター発表賞を選考した結果、以下の方々への授賞が決定いたしました。

最優秀賞 早瀬元氏(京 都 大 学)「マシユマロゲルの簡易合成と応用」

優 秀 賞 鈴木真也氏(東 京 大 学)「積層したナノシートからなる薄膜インターカレーション電極中の膜面垂直方向へのリチウムイオン拡散挙動」

村井一喜氏(名古屋工業大学)「物質変換能および結晶構造制御能を有する多機能性ペプチドテンプレートを用いた炭酸カルシウムのバイオミネラリゼーション」

市川裕樹氏(東 京 大 学)「Mn ドープによる BaTiO_3 欠陥制御」

清水荘雄氏(東京工業大学)「 SrTiO_3 (110) 基板上に堆積した BaTiO_3 薄膜における擬正方晶構造」

高野和也氏(東 北 大 学)「 $\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系結晶化ガラスの失透要因」

池田圭氏(東京工業大学)「層状複水酸化物の二酸化炭素光還元における助触媒ドープ効果」

漆原大典氏(名古屋工業大学)「過剰酸化物イオンを格子間を含むアパタイト型ケイ酸ランタンの結晶構造と酸化物イオン伝導」