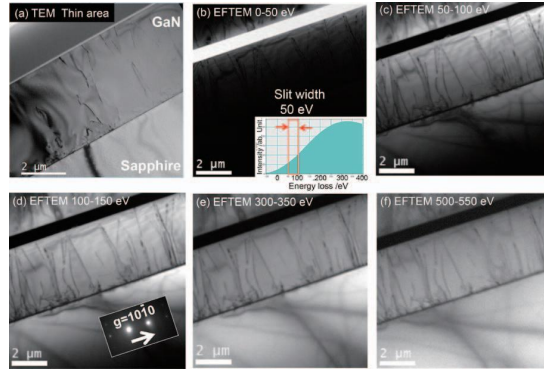


最優秀賞 非弾性散乱電子を利用した厚い GaN 結晶中の貫通転位の観察

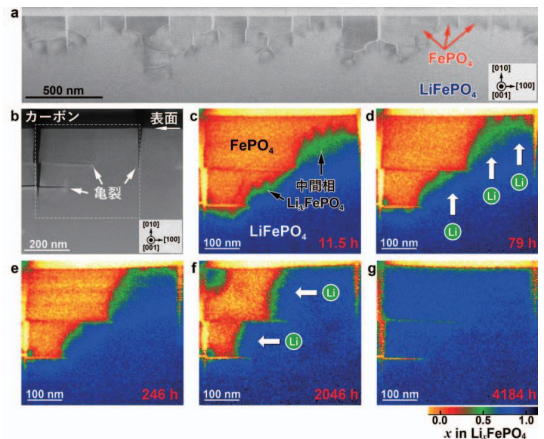
- ① GaN は、LED やレーザーダイオード等発光デバイスから HEMT のようなパワーデバイスに至るまで、次世代の電子・光学デバイスのキーマテリアルである。しかし、サファイア基板のように格子整合性の悪い基板上に結晶成長するため貫通転位は 10^6 - 10^{10} cm⁻² に達し半導体としては桁違いに高い。図 (a) は MOVPE 法による 2 段階成膜法によりサファイア基板 c 面上に堆積した GaN について、九州大学超顕微解析研究センターに設置の超高压電子顕微鏡を使用し、加速電圧 1.250kV において $g=10\cdot10$ を強く励起した条件下で観察したエネルギー選択なしの明視野像である。膜中の線状のコントラストが貫通転位に付随した歪み場を示しており、励起条件から a 転位 ($b=a/3[11\cdot20]$) もしくは a+c 転位 ($b=a/3[11\cdot23]$) である。一般に、GaN 中の c 転位 ($b=a[0002]$) は極めて少なく、本観察で主要な転位を検出できている。しかし、薄片の厚みを 200nm 程度にまで薄くしているため、結晶中で傾斜した転位線の断片しか観察できず、転位線の形状や転位密度等の評価は困難である。そこで、本観察では Ω 型エネルギーフィルターを用い、非弾性散乱電子によるおおよそ 1 μ m の薄片中の転位の明視野 EFTEM 像観察を試みた。 $g=10\cdot10$ を強く励起した条件下で EELS スペクトルを測定し (図 (b) 挿入図)、赤枠で示した 50eV 幅のエネルギースリット通過した電子線で明視野像 (EFTEM 像) を観察した。弾性散乱によるゼロロスピークが隠れるほど非弾性散乱強度が強い、エネルギースリットの位置を 0-50eV から 50-550eV まで変化しながら撮影した代表的な明視野 EFTEM 像を図 (b) - (f) に示す。比較的非弾性散乱強度の低い 0-50eV で結像した図 (b) ではほとんど組織が観察できないほど暗い。一方、図 (c) 50-100 eV および (d) 100-150eV では多くの貫通転位を基板直上から GaN の表面付近まで貫通している様子を観察できている。これ以上損失エネルギーが高い領域では図 (e) (f) のように、転位のコントラストは認められるものの、コントラストの低下や像のぼけが増加する。本観察により、転位密度が概算で 10^7 cm⁻² オーダーであること、直線的な転位と大きく湾曲した転位が GaN 結晶を貫通している様子を捉えることができた。このような観察例は 10 μ m 級の厚さの Si での報告があるが (Sadamatsu, Ultramicroscopy, 162, 10 (2016) .), 重金属イオンを含む GaN では透過可能な厚さが薄くなると考えられる。本手法は、弾性散乱電子では 1.250 kV の加速電圧でも観察が困難な厚さにも適用可能であり、低密度の格子欠陥の観察に有効である。
- ② JEOL 社製 JEM-1300NEF・加速電圧 1.250kV、 Ω 型エネルギーフィルター
- ③ (東北大学) 木口賢紀・兒玉裕美子・谷川智之・白石貴久・今野豊彦
- ④ (東北大学) 木口賢紀 (九州大学) 前野宏志・松村 晶



優秀賞

Li イオン二次電池オリビン正極材料 界面の緩和構造と移動過程

- ① Li イオン二次電池のオリビン正極 LiFePO_4 は良好な充放電特性から実製品に用いられ、さらに高速充放電可能な材料として期待されている。高速充放電の達成には、電極内部での Li イオン移動機構を解明し、材料設計指針を明確化する必要がある。一方で、 LiFePO_4 は従来の透過型電子顕微鏡法では電子線による損傷を受けやすく観察が困難であった。この課題を克服するため、本研究では低電子線量で取得可能な価電子 EEL スペクトルから Li 濃度情報を抽出する新たな分析手法を確立した。これにより、電極内部での Li イオン移動をナノメートルスケールで観察することに成功した。図 a に単結晶 LiFePO_4 の (010) 表面から化学的に Li イオンを抜くことによって得た LiFePO_4 と FePO_4 の界面の BF STEM 像を示す。 FePO_4 が形成したことで、 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 間の格子定数差によりき裂が生じている。しかしながら、この観察像からでは各相の識別は困難である。ここで、新たに確立した手法により図 b の点線領域から取得した Li 濃度マップを図 c (FePO_4 形成後 11.5 時間) に示す。 FePO_4 (オレンジ)、 LiFePO_4 (紺色) 領域に加えて、中間相 Li_xFePO_4 (緑色) 領域をも可視化することに成功した。この FePO_4 /中間相界面は急峻に変化し、ジグザグのファセット構造を形成する。これは大きな格子定数差を緩和するために形成された構造である。さらに、 FePO_4 形成後 79 ~ 4200 時間 (約半年間) において界面構造の変化・移動の様子を観察した結果を図 d-g に示す。Li 拡散が容易な $\langle 100 \rangle$ 方向へ優先して Li イオンが移動し (図 d)、その後、 $\langle 100 \rangle$ 方向にも緩やかに移動していく (図 f)。そして、最終的に FePO_4 領域が消失する (図 g)。本結果により、オリビン正極材料中の $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ 界面の緩和構造、さらには、中間相を伴いながら Li イオンが移動していく過程が明らかとなった。今後、本手法をさらに発展させ研究を進めることで、より詳細な Li イオン移動機構と電極構造の関係を解明し、高速充放電可能な材料の創出が可能となると結論づけられる。
- 本研究は NEDO 「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2)」 において実施されたものである。
- ② 日本電子社製 JEM-2400FCS・200 kV、Gatan 社製 GIF Tridiem ERS
- ③ (JFCC ナノ構造研究所) 小林俊介・桑原彰秀・Craig Fisher・右京良雄 (JFCC ナノ構造研究所, 東京大学) 幾原雄一
- ④ (JFCC ナノ構造研究所) 小林俊介

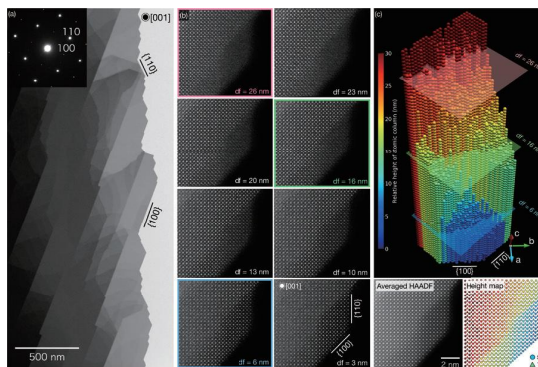


凡例：①説明、②装置・撮影条件、③出品者所属氏名、④撮影者所属氏名

優秀賞

深さセクションングによるチタン酸ストロンチウムの表面ステップ観察

①走査透過型電子顕微鏡 (STEM) は原子構造の直接観察に加え、各種分光法の組み合わせによりさまざまな材料の局所構造を明らかにしてきた。しかし、透過した電子を用いる STEM 法では、観察方向に平均化された二次元原子像として結像されるため、表面原子構造の観察は cross-section 方向に制限されていた。本研究では、チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃, STO) を熱処理することにより形成された原子レベルで平坦な表面ステップ構造を明らかにするため、plan-view 方向からの HAADF-STEM (環状暗視野) 法による深さセクションングを行った。熱処理時の不純物元素の混入を防ぐため STO 単結晶を金属メッシュなしで TEM ホルダーに搭載できるように円筒状に切り抜き、機械およびイオン研磨により薄片化した。薄片化した TEM 試料を大気中で 1050℃、10 時間の熱処理を施し、S/TEM による観察を行った。図 (a) に示す TEM 明視野像および電子回折パターンから、熱処理により試料端および内部が {100} および {110} 面に沿ってファセット構造を有していることがわかる。表面の三次元構造を原子レベルで明らかにするため、焦点位置を同一領域で系統的 (7.5Å ステップ, 60 枚) に変化させた原子分解能 HAADF-STEM 像を取得した。図 (b) に異なる焦点位置から得られた HAADF 像およびそれらの平均像を示すが、デフォーカスにより異なる深さ領域がフォーカスされていることがわかる。各原子コラムの表面高さを決定するため、各原子位置の像強度をデフォーカスの関数としてフィッティングし、入射側の表面高さを決定した。図 (c) に解析により得られた Sr コラムの表面高さの 3 次元モデルとその投影図を示す (右下図は 2 次元投影モデル)。熱処理により形成された表面は 4-12nm のステップを有しており、試料端と同様に {100} および {110} 面が原子レベルで平坦にファセットしていることがわかる。また、ステップで隔てられた領域はファセット面とは異なる高指数面であることが明らかとなった。このように HAADF-STEM 法による深さセクションングから得られた 3 次元データ・セットをフィッティングすることで、原子レベルで結晶表面の立体構造解析が可能であることがわかる。

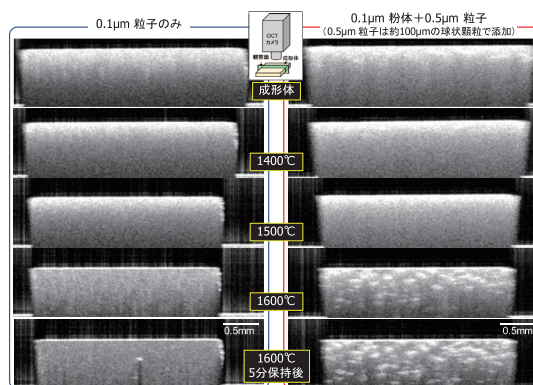


- ②日本電子社製 JEM-2010HC・200kV、日本電子社製 JEM-ARM300F・300kV
- ③(東京大学) 田中利空・石川 亮・柴田直哉・幾原雄一
- ④(東京大学) 田中利空・石川 亮

特別賞

OCT による焼結に伴う Al₂O₃ 成形体内
部構造変化のその場観察

①セラミックスの内部構造の不均質は信頼性を低下させる大きな要因であるため、その形成過程の解明と制御が強く求められてきた。セラミックス製造プロセスの中でも焼結過程での不均質構造形成過程は、内部構造を高温にて高分解能かつ高速に観察する手法がなく、十分な理解はなされていなかった。我々は、光の干渉を利用した内部構造観察法である光コヒーレンストモグラフィー (OCT) を用いて、焼結に伴う Al₂O₃ 成形体の内部構造の変化、特に、不均質構造の形成過程を世界で初めて直接観察することに成功した。Al₂O₃ の乾式成形体を高温電気炉内に設置し、毎分 100℃で 1600℃まで昇温しながら OCT 観察した。各写真は成形体中央付近の側断面であり、白色の箇所は多数の光が反射してきたことを意味しており、気孔等の屈折率の異なる領域に相当している。いずれの写真でも、高温での観察であるにもかかわらず輻射の影響を全く受けず、成形体の内部構造が室温と同様に明瞭に観察される。平均粒径 0.1 μm の Al₂O₃ 粒子を用いて作製した成形体 (図左列) では、昇温に伴って成形体全体が収縮していくとともに、1500℃ (寸法から得た相対密度 90%) までは比較的均質な内部構造を呈している様子が観察された。1600℃ (相対密度 99%) で気孔率差に起因したコントラストの異なる 100 ~ 200 μm 程度の島状の領域が現れた後、時間の経過とともに成長した気孔によるものと考えられる不均質も新たに発生した。一方、粒径 0.5 μm の Al₂O₃ 粒子からなる 100 μm 程度の球状顆粒を 10vol% 添加した場合 (図右列) には、1500℃ までは無添加と同様に全体の収縮が生じた後、添加した顆粒と同程度の白い領域が 1600℃ から現れ、これらが拡大していくこともわかった。これらの不均質は、成形体中に潜在していた不均質が焼結過程で気孔が成長して顕在化したものと考えられる。OCT による焼結過程の内部構造その場観察手法は、従来ブラックボックスとしてきたセラミックスの不均質構造形成過程の理解と制御に活用され、高信頼性セラミックスの開発に大きく貢献できる。



- ②santec (株) 社製 IVS-2000-WR・中心波長 1.3 μm
- ③(横浜国立大学) 坂本文香・多々見純一・飯島志行 (KISTEC) 高橋拓実
- ④(横浜国立大学) 坂本文香

日本セラミックス協会 第 43 回学術写真賞 選評

今回は 11 件の応募があり、厳正なる審査および議論の結果、最優秀賞 1 点、優秀賞 2 点、特別賞 1 点が選出された。各賞の選考は「学術的観点(新規性、応用性)」および「技術的観点(撮影・試料作製技術、写真の質)」を選考基準として行われた。今回受賞した作品は、学術性や試料の前処理・観察手法もさることながら、像の美しさや作品としての構図に優れた作品が結果として高い評価となり、学術写真賞としての性格を反映していると考えられる。回折コントラストを用いた TEM 観察や光学顕微鏡等の作品も総合的な観点から高い評価を受けていることは注目に値する。今回選出された 4 作品はもちろんのこと、選外の作品の多くも優れた内容の作品であった。

近年、応募件数が低迷していた走査型電子顕微鏡(SEM)や光学顕微鏡、プローブ顕微鏡に加え、近年注目されている 3D 観察に関する応募の促進を期待し、前回第 42 回学術写真賞より新たな試みとして部門制の応募システムを導入した。結果として、TEM/STEM 部門 6 件、SEM 部門 2 件、3D 部門 1 件、その他部門 2 件の応募があり、前回同様 TEM/STEM 部門とそれ以外の部門でおおよそ半々の割合となった。

最優秀賞の受賞者については、セラミックス誌 Grain Boundary において撮影の苦労話が掲載される予定であり、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上げたかが語られる。今後の応募の際の参考として是非ご一読いただきたい。以下にこれら受賞作品について紹介する。

1. 最優秀賞「非弾性散乱を利用した厚い GaN 結晶中の貫通転位の観察」

超高压電子顕微鏡で非弾性散乱電子により GaN の貫通転位を観察した作品である。エネルギーフィルターにより 100 eV 程度の非弾性散乱電子を選択的に用いることにより、1250 kV の加速電圧でも弾性散乱では観察できない μm オーダーの厚い試料の透過観察を、GaN 結晶中の貫通転位観察に適用した。エネルギーフィルターを搭載した超高压電子顕微鏡という特殊な装置の特性を生かして、通常の厚さの薄膜試料では困難な、貫通転位全体の形状の観察および転位密度の評価を可能にした点が非常に高い評価を得て最優秀賞に選出された。

(TEM/STEM 部門)

2. 優秀賞「Li イオン二次電池オリビン正極材料界面の緩和構造と移動過程」

電子エネルギー損失スペクトル (EELS) を用いて、Li イオン二次電池正極材料であるオリビン LiFePO_4 の Li 濃度マッピングを行った作品である。 FePO_4 と Li_xFePO_4 界面で、大きな格子定数差を緩和するためジグザクのフェセット構造を形成することを見いだした。低電子線量で電子線による損傷を避け、電極内部での Li イオン移動過程をナノメートルスケールで可視化に成功した点が、応用の観点からも高く評価された。

(TEM/STEM 部門)

3. 優秀賞「深さセクションングによるチタン酸ストロンチウムの表面ステップ観察」

取差補正 HAADF-STEM 法を用いた深さセクションングにより、チタン酸ストロンチウム SrTiO_3 の表面ステップ構造を観察し、3 次元モデルを構築した作品である。異なる深さ領域を結像するためデフォーカス量を変えて 60 枚の HAADF-STEM 像を同一位置から取得し、各原子位置の像強度をデフォーカスの関数としてフィッティングすることで、入射側の表面高さを決定した。ドリフト補正等を含め多数の STEM 像を用いた解析を可能にする高度な撮影技術と、原子レベルで結晶表面の立体構造解析モデルを得た点が高く評価された。

(3D 観察部門)

4. 特別賞「OCT による焼結に伴う Al_2O_3 成形体内部構造変化のその場観察」

光の干渉を利用した内部構造観察法である OCT (光コヒーレンストモグラフィー) 法を用いて、セラミックス Al_2O_3 の焼結過程の内部構造変化を高温電気炉内で観察した作品である。セラミックス焼結過程の内部構造を 1600°C の高温に至るまで観察するという困難な課題に挑戦し、内部の不均質構造として気孔の成長過程を明瞭に撮影した点が高く評価された。

(その他顕微鏡法部門)

なお、今回から学術写真賞の応募時期が変更された。周知が十分でなかったためか、応募総数は例年に比べ少なめで、残念ながら SEM 部門からの受賞は無かった。今後の周知活動により、さまざまな顕微鏡法を用いた作品の応募が増えることを期待している。

※来年(2019年)は Pacrim13 の会場での展示となります。

(学術写真賞 選考委員会)