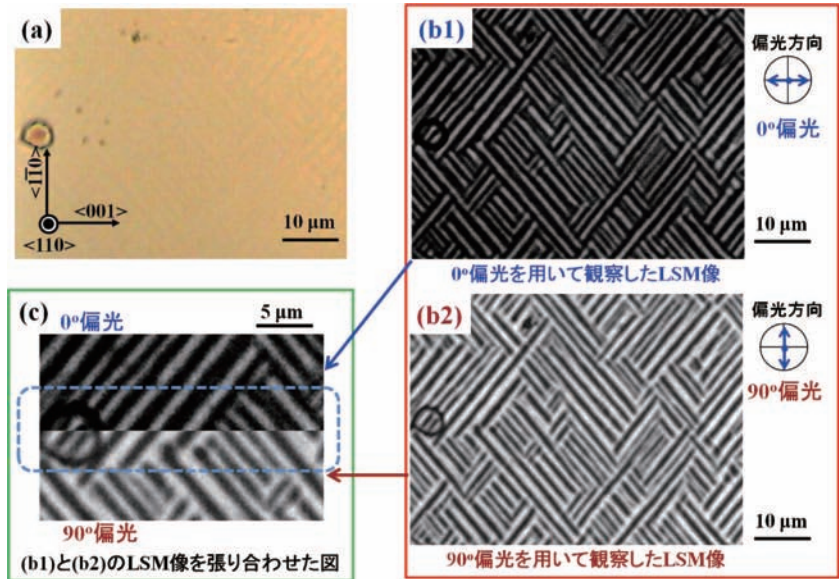


最優秀賞 共焦点レーザー顕微鏡による NaNbO₃ 薄膜のドメイン構造観察

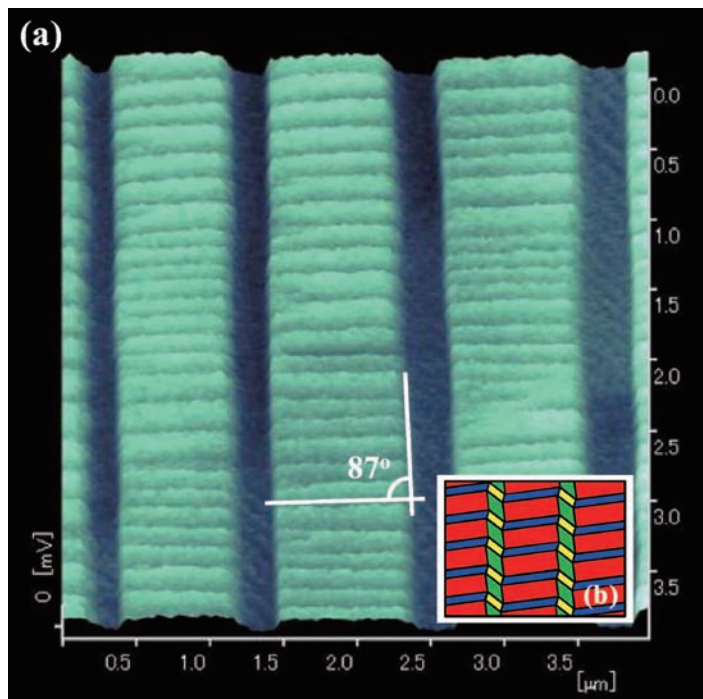
① 圧電・強誘電体薄膜の特性を向上させるためにはドメイン構造及びその動的挙動を観察・制御することが非常に重要となる。現在、圧電応答顕微鏡 (PFM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) 等によりドメイン観察が行われているが、試料の加工が必要であることや、測定に時間がかかるといった問題点がある。一方、共焦点レーザー顕微鏡 (LSM) は非接触・非破壊かつ短時間での観察が可能であるにもかかわらず、圧電・強誘電体薄膜のドメイン観察に応用された例はない。本観察では、LSM に偏光板を組み合わせることで偏光レーザーを作り出し、これにより LSM による圧電・強誘電体薄膜のドメイン構造の観察・解明を試みた。観察には、(110)SrTiO₃ 基板上にエピタキシャル成長させた NaNbO₃ (NN) 薄膜を用いた。偏光レーザーは LSM の対物レンズと NN 膜の間に偏光板を挿入することで作りだした。(a) には NN 薄膜の光学顕微鏡像及び基板の結晶軸方向を示す NN 膜は起伏の少ない平坦な膜であった。この膜を偏光レーザーで観察すると、細長い縞状構造が観察された (b1, 2)。0° 偏光 (基板の <001> 軸方向を基準) と 90° 偏光で観察した LSM 像 (b1) および (b2) は一見同じ LSM 像に見えるが、重ねると白黒の領域が反転していることがわかった (c)。これは (1-10) 方向に分極軸を持つドメインが 90° 偏光では白く観察されたが (b2)、0° 偏光では消光するために (b1) では黒く観察されたと考えられる。この様に偏光レーザーを用いることで圧電・強誘電体薄膜のドメイン構造を観察・解明できることを初めて見いだした。PFM や TEM では不可能であった電場印加時のドメインの動的挙動の追跡も LSM では観測可能であることがわかっており、ドメイン構造解明のための新しい観察手法として圧電・強誘電体の分野に貢献できると考えられる。



- ② KYENCE 社製レーザーマイクロスコープ (VK-8550)・半導体レーザー (685nm)
- ③ (龍谷大学) 山添誠司・小堀晃弘・和田隆博
- ④ (龍谷大学) 山添誠司・小堀晃弘

優秀賞 エピタキシャル PbTiO₃ 薄膜の圧電応答マッピング像

① Pb 系強誘電体は大きな圧電特性を示すことから、圧電アクチュエータやセンサなど幅広い用途で使用されている。大きな圧電特性は、主にドメイン境界に由来していると考えられており、詳細なドメイン構造を観察、理解することは、大きな圧電性の起源を明らかにするだけでなく、新規圧電体材料の設計のためにも非常に重要である。そこで我々は圧電応答顕微鏡 (PFM) を用いて数十ナノオーダーの非常に詳細なドメインの観察を行った。図 (a) は MOCVD 法によって (100)_cSrRuO₃//(100)SrTiO₃ 基板上に作製した膜厚約 1 μm の (100)_c/ (001) 配向したエピタキシャル PbTiO₃ 膜の圧電応答マッピング像であり、また図 (b) はそのドメイン構造のモデル図である。薄膜は膜面に垂直面方向に分極を有する 1 種のドメイン (*c-domain*, 図 2 の赤色の部分) と、膜面内方向に分極を有する 3 種のドメイン (*a1-domain*, *a2-domain*, *a3-domain*, それぞれ図 (b) の青色、緑色および黄色の部分) の計 4 種類のドメインによって構成されている。成膜後のキュリー温度において、常誘電相から強誘電相転移への相転移に伴い、膜内に蓄積された歪を緩和するために、規則的なドメイン配列が決定される。図 (a) の縦方向に見られる 2 種類の太さの帯は (*c-domain*)/ (*a1-domain*) (太い帯) および (*a2-domain*)/ (*a3-domain*) (細い帯) である。各ドメイン幅は *c-domain* および *a2-domain* で約 100-200nm, *a1-domain* および *a3-domain* でその 1/3 の約 30-60nm であることが確認された。また、また、太い帯内の (*c-domain*)/ (*a1-domain*) のドメイン境界と、太い帯細い帯のなす角度は約 87° であり、PbTiO₃ の *c* 軸と *a* 軸の長さの比率である正方晶性から予想される値 (86.4°) とよく一致した。さらにこの像より計算した *c-domain* 体積分率は約 55% であり、XRD 回折から求めたマクロ測定の約 60% と比較的良好一致する。以上の結果より、ナノオーダーのドメイン観察を行なう手法に PFM が非常に有効な手段で有ると考えられる。



- ② 走査型プローブ顕微鏡 (SII, SPI3800N+SPA400), 導電性カンチレバー (μ masch, NSC18/Pt/AIBS), ロックインアンプ (東陽テクニカ, 7280) および電圧発生器 (エヌエフ回路, WF1945A)・印加交流電圧 15Vpp, 交流周波数 23kHz
- ③ (東工大) 安井伸太郎・江原祥隆・舟窪 浩
- ④ (東工大) 安井伸太郎

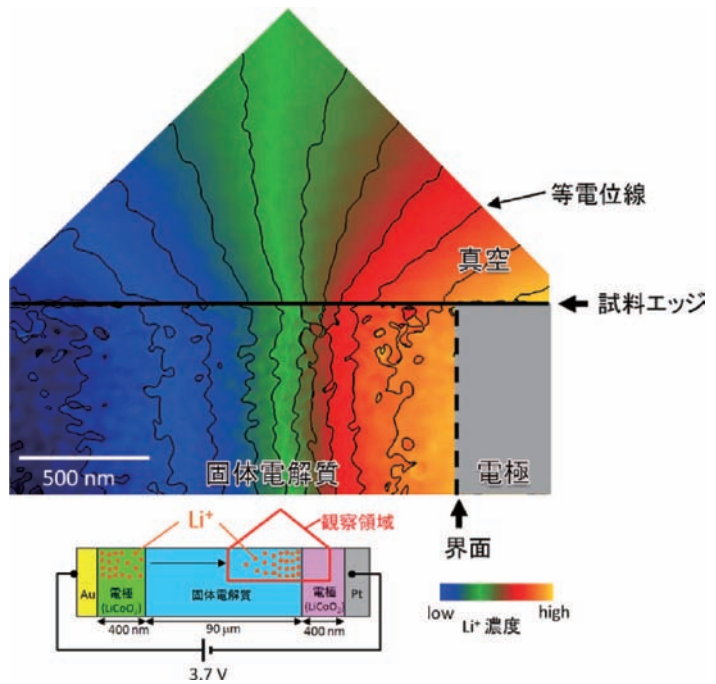
凡例：①説明, ②装置・撮影条件, ③出品者所属氏名, ④撮影者所属氏名

優秀賞

リチウムイオンによる
2次元電位分布の直接観察

①現在一般的に用いられているリチウムイオン電池 (LIB) は正負極間に可燃性の有機電解液が満たされているが、電解液の代わりに不燃性の無機固体電解質を用いた全固体型 LIB は、安全性や信頼性、コストの問題を克服できる「究極の電池」と言われ、世界中で研究が行われている。しかし、固体電解質-電極におけるイオンの界面抵抗が大きく実用化を阻害しているのが現状である。本研究では、固体電解質-電極界面近傍のイオンの振る舞いを直接その場で観察するため、TEM 内で電池反応させる技術を開発し、電子線ホログラフィーを用いてイオンがつくる電場の直接観察に世界で初めて成功した。

固体電解質 ($\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$) シートの両面に電極活物質として LiCoO_2 を PLD により積層させ、界面近傍を FIB で薄片化した (厚さ 80nm)。その後、TEM 内でサンプル中のリチウムイオンを脱離、移動させるために、電圧印加用の TEM ホルダーに固定し、図のように 3.7V の電圧をサンプルに印加した。写真は、そのときの電子線ホログラフィーで観察した電位分布像であり、細線は等電位線を表している。(電極内部は干渉性の良い電子線が十分透過せず、情報が無いためグレーで塗りつぶしている。) 左電極から脱離したリチウムイオンが、固体電解質-右電極界面付近に溜まり、電場が広がっている様子がはっきりとわかる。この状態で印加電圧を開放すると電位分布はほぼ維持され、負荷を接続すると電位分布は無くなりフラット (全体が濃い青色) になったため、電解質内の色はイオンの濃度にも相当する。



左電極から脱離したリチウムイオンが、固体電解質-右電極界面付近に溜まり、電場が広がっている様子がはっきりとわかる。この状態で印加電圧を開放すると電位分布はほぼ維持され、負荷を接続すると電位分布は無くなりフラット (全体が濃い青色) になったため、電解質内の色はイオンの濃度にも相当する。

② 300kV 電子線ホログラフィー電子顕微鏡 (JEOL 3000F)

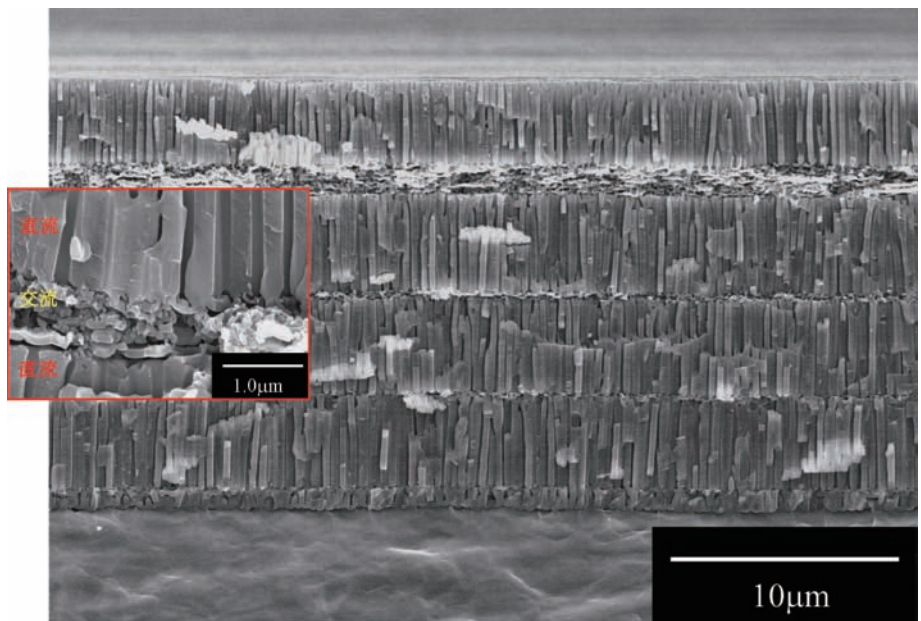
③ (JFCCナノ構造研究所) 山本和生・浅香 透・金 基紘・田辺衣加・藤田秀紀・加藤丈晴・平山 司 (静岡大学) 入山恭寿 (京都大学) 小久見善八 (中部電力) 杉田雄二・野中克雅・宮原幸二

④ (JFCCナノ構造研究所) 山本和生

優秀賞

竹垣構造を有する
アルミナ皮膜

①アルミニウムを酸溶液中で直流電解する陽極酸化処理により、大面積にナノ細孔が配列した構造を持つアルミナ皮膜が得られることがよく知られている。一方、酸溶液中で交流電解すると 100~200nm のアルミナ膜による積層ナノ構造を持つ皮膜が得られることがわかった。直流電解と交流電解をリン酸中で交互に行うことで、写真のようにナノ細孔による空隙と積層ナノ構造による空隙が周期的に形成されたアルミナ皮膜が作製できることが明らかになった。積層ナノ構造部分を竹の節と見立てると、竹垣の断面のような構造であると言える。拡大像に示すように、直流電解によるナノ細孔構造層の間に交流電解による積層ナノ構造層が積層した構造が観察される。直流電解時間の増減で、ナノ細孔層の膜厚が増減し、また直流・交流電解の繰り返し回数を増減させると、細孔構造層・積層ナノ構造層の繰り返し数が増減することもわかった。また、交流電解時間の増減で積層ナノ構造層の膜厚も増減すると考えられる。このアルミナ皮膜は光の波長程度の周期性を有し、細孔中にイオンや微粒子等を導入することで、反射防止膜や光学センサ材料などへの応用が期待できる。



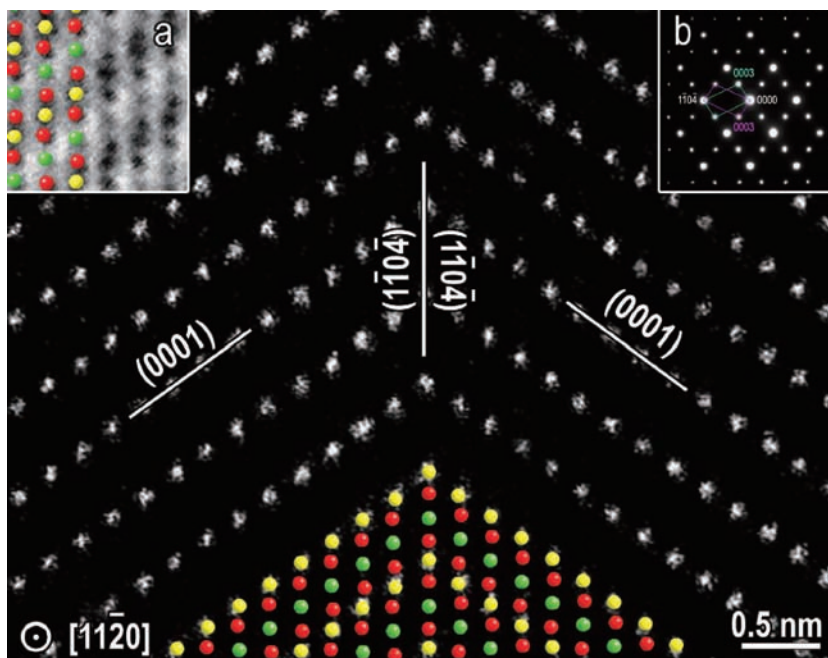
② 走査型電子顕微鏡日立 S-5000・10kV

③ (物質・材料研究機構) 岡野弘長・瀬川浩代・井上 悟

④ (物質・材料研究機構) 岡野弘長

優秀賞

リチウムイオン二次電池用
電極材料 LiCoO_2 の
双晶境界における
各イオンの原子配列



①リチウムイオン電池材料の特性はその粒界構造と密接に関係することが知られており、粒界近傍における原子配列の解析とその理解が必要とされている。一方、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて作製された LiCoO_2 の薄膜中には双晶が多数存在し、その原子構造が薄膜特性を決定づけているものと考えられている。ここでは、PLD 法で作製された LiCoO_2 の薄膜から集束イオンビーム法を用いて走査透過電子顕微鏡法 (STEM) 観察用試料を作製し、膜中の双晶の原子構造を高角度環状暗視野 (HAADF) および環状明視野 (ABF) STEM により直接観察するとともに理論計算を併用して定量的に解析した。双晶構造の HAADF 像の左上に ABF 像(a)、右上に制限視野電子回折パターン(b)を示している。HAADF-STEM より本双晶は、Co イオン原子列が鏡対象に折り返す構造であり、図 b からこの境界が $\Sigma 2_{(1104)/[400]}$ ねじり粒界と一致することがわかった。また、ABF 像より軽元素である酸素やリチウムのサイトも明瞭に観察でき、リチウムイオン列が酸素イオン列に挟まれた層間に存在することが明確にわかる。HAADF 像の下には理論計算で得られた本双晶の最安定原子配列を挿入しているが、実験像と完全に一致していることがわかる。

(●: 酸素, ●: リチウム, ●: コバルト)

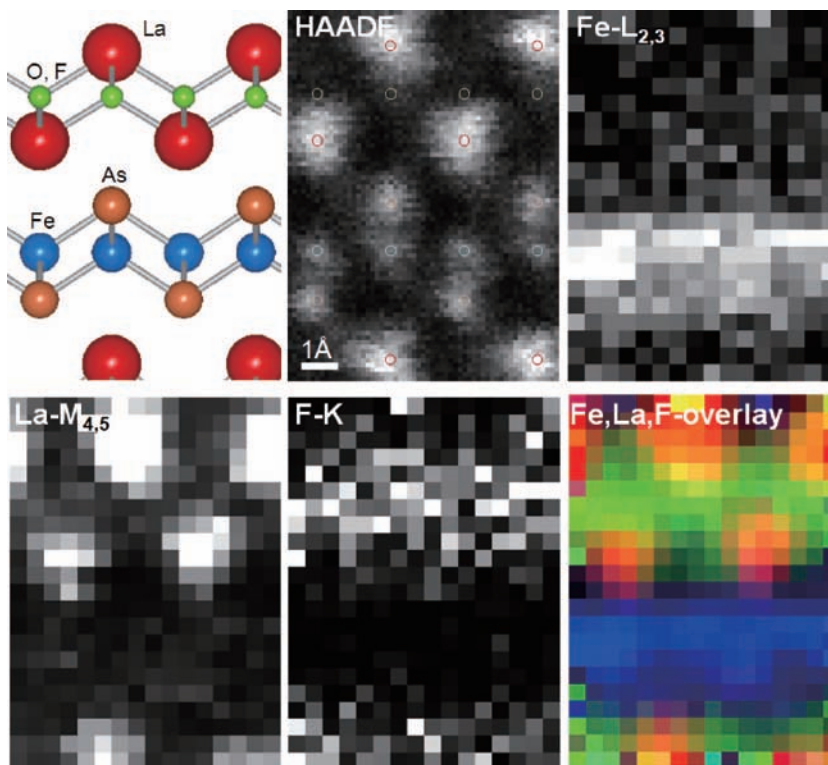
②収差補正装置付走査透過電子顕微鏡 (日本電子 JEM-2400FCS) 200kV

③(JFCC) 鄭 士建・グレイグ フィッシャー・森分博紀 (東北大学)一杉太郎 (トヨタ自動車(株))大木栄幹 (JFCC・東北大学・東京大学) 幾原雄一

④(JFCCナノ構造研究所) 鄭 士建

優秀賞

STEM-EELS による
鉄系超伝導体中
フッ素ドーパントの
原子レベル可視化



①2008年にフッ素をドーパした LaFeAsO 化合物における $T_c=26\text{K}$ の超伝導が発見されて以降、新規高温超伝導体群として一連の鉄ヒ素系化合物が精力的に研究されている。これらの化合物では微量の異価元素添加によるキャリアのドーピングが物性に決定的な影響を与えるが、ドーパントの微視的状态に関する研究はこれまでほとんどなされてない。本研究では、球面収差補正装置を備えた走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用い、電子エネルギー損失分光 (EELS) に基づくスペクトラムイメージング法によるフッ素ドーパントの直接可視化を試みた。図は固相反応法により作製した $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ 焼結体試料を電子線入射方位 $[100]$ で観察した高角度散乱暗視野 (HAADF) 像および $\text{Fe-L}_{2,3}$, $\text{La-M}_{4,5}$, F-K 各吸収端による EELS マッピング像である。HAADF 像において、重元素である La のジグザグ層および FeAs ダンベル層が明瞭に観察されているが、軽元素の酸素サイトおよびフッ素ドーパントの存在は確認できない。一方、 F-K 端マッピング像において、La 層の中央部分において強度が大きくなるのが観測され、フッ素が酸素サイトに存在している様子を初めて原子レベルで直接観察することに成功した。HAADF を含む従来の結像法では観察が困難な軽元素ドーパントの観察において、本研究で用いた STEM-EELS に基づく方法が非常に有効であることが示された。

②球面収差補正装置付 STEM JEOL JEM-2100F (200kV), EELS Gatan Enfina

③(東京大学) 藤平哲也・溝口照康・幾原雄一 (東京工業大学) 平松秀典・神原陽一・細野秀雄

④(東京大学) 藤平哲也・溝口照康

第 36 回日本セラミックス協会学術写真賞選評

第 36 回を迎えた学術写真賞には 25 作品の応募があり、第一次、第二次審査を経て受賞作品を選定した。選考に際しては、「学術的な価値（新規性・応用性）」、「撮影技術や試料作成技術」および「写真の質（既に開示されている関連データと比べて写真の質が優れていること、例えば、空間分解能が高い、情報抽出が鮮明、信頼性が高い、美的水準が高いなど）」の観点から、最優秀賞 1 件、優秀賞 5 件を選出した。

第一次審査においては、上位 9 位を選出し、二次審査においてはこれらの作品から審査委員からの意見を戴きながら、総合的な観点からの評価を行ったが、これら上位 9 作品は何れも甲乙付けがたい拮抗した作品であった。本年度の応募作品を手法により分析すると、透過電子顕微鏡 (STEM, 高分解能などを含む) 写真 15 作品、走査型電子顕微鏡写真 5 作品、透過型電子顕微鏡と走査型電子顕微鏡を組み合わせた写真 1 作品、光学顕微鏡写真 1 作品、プローブ顕微鏡 1 作品に加え、本年はナノ秒露光高速度カメラによる作品も 1 作品と、多様な作品が寄せられた。特に、本年は単に構造をとらえただけでなく、物性や速度論などを加味した多角的な作品に仕上げられているものが多く見受けられた。このことにより、顕微鏡が有する構造解析を物性評価に巧みに結びつけることによって、実用展開を支援する事が可能となっている。また、本年の傾向として、撮影技術のレベルが極めて高い事に加え、材料の合成技術および、これを観察するための試料調整技術の面で優れている作品が多かった。このように、本年の作品は構造をとらえるという観点だけでなく、材料の調整プロセスに始まり、写真によって得られる情報から生み出される実用展開に至る一連のストーリーを感じる事のできる力作が多く見受けられ、審査委員からもその点を評価する意見が多く出された。

①最優秀賞「共焦点レーザ顕微鏡による NaNbO_3 薄膜のドメイン構造観察」

本作品は、共焦点レーザ顕微鏡に偏光板を組み合わせることで偏向レーザを作り出し、これにより、圧電・強誘電体薄膜のドメイン構造およびその動的挙動を解析した作品である。本手法を展開すれば、電場印加時等のドメインの動的挙動の解析が可能となり、誘電体セラミックスの物性解明に対して学術的な貢献が期待できる。写真の構成も非常に明快であり、試料作成技術と撮影技術が高い次元で両立した作品であり、全審査委員から高い評価が得られた。

②優秀賞「エピタキシャル PbTiO_3 薄膜の圧電応答マッピング像」

Pb 系強誘電体が有する大きな圧電特性が主としてドメイン境界に由来するという予測を実証するために、走査プローブ顕微鏡に導電性カンチレバーを適用することによって圧電応答マッピング像を撮影した作品である。ナノオーダーの極めて空間分解能の高い良好な像が得られており、4 種類のド

メイン構造を明察に観察することに成功していることが高く評価された。

③優秀賞「リチウムイオンによる二次元電位分布の直接観察」

リチウムイオン電池における固体電解質と電極界面近傍のイオンの振る舞いを、電子線ホログラフィーを用いることで直接その場で観察することに世界で初めて成功した作品である。リチウムイオンの分布を直接観察することに成功しており、二次電池特性の発現機構の解析と、これに基づく機能向上に対して極めて有益な知見を得るものであり、学術的な見地だけでなく、実用化の見地からも高い評価が得られた。

④ 優秀賞「竹垣構造を有するアルミナ皮膜」

直流電界と交流電界を交互に印加するという新規陽酸化処理によって得られた竹垣構造というユニークな構造を極めて明瞭な観察によりとらえた作品である。構造中のマクロな領域とミクロな領域の双方からの構造を巧みにとらえる構図も素晴らしく、意匠的にも興味深い作品となっている。

⑤優秀賞「リチウムイオン二次電池用電極材料 LiCoO_2 の双晶境界における各イオンの原子配列」

近年急速に装置面での進化が進んでいる収差補正装置付き走査透過電子顕微鏡の性能を最大限に発揮した作品である。このような像を得るための収束イオンビーム法による試料調整の技術も高く評価された。軽元素である酸素やリチウムの原子配列が直接的に観察されており、セラミックスの構造解析に対して広く適用出来る手法であり、学術的な波及効果の高さが評価された。

⑥優秀賞「STEM-EELS による鉄系超伝導体中フッ素ドーパントの原子レベル可視化」

新規超伝導体であるフッ素ドーパされた LaFeAsO 焼結体試料におけるフッ素ドーパントを直接観察することに成功した作品である。HAADF 像だけでは捉えきれなかった軽元素の酸素やフッ素ドーパントの位置を、フッ素の K 端マッピング像を解析することにより原子レベルで直接解析することに成功しており、鉄系超伝導体におけるドーパントの役割を解析するために必要不可欠な知見が得られている。

(学術写真賞選考委員会)

第 37 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。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ますよう、お願い申し上げます。なお、過去の入賞作品は、以下の URL から参照できます。

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

2011 年年会優秀ポスター発表賞は中止いたしました

2011 年年会では、震災の影響により発表者および審査者の方の参加が困難な状況となりましたので、協議の上、今年度優秀ポスター発表賞の選考を中止いたしました。関係者の皆様には、誠に申し訳ございませんが、何とぞご了承の程よろしくお願い申し上げます。