

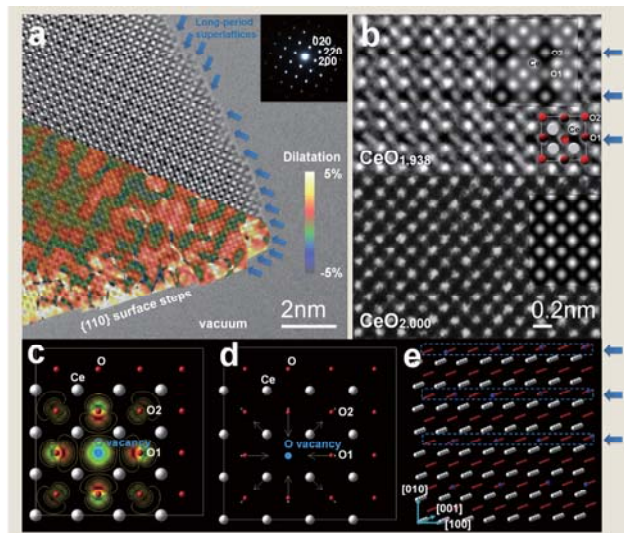
最優秀賞 CeO_{1.938} 模擬燃料中の酸素空孔規則化 の直視観察

①セリウム化合物は自動車の排ガス浄化触媒として工業的に重要な物質であるとともに、原子炉用燃料であるプルトニウム化合物の模擬物質として、希少資源であるウランを節約する MOX 燃料（モックスねりょう）の実用化研究において盛んに利用されている。今回、世界最高峰の空間分解能を有する球面収差補正透過電子顕微鏡（AC-TEM）を用いて、セリウム化合物（CeO_{1.938}）結晶中の酸素空孔および規則化秩序を発見した。AC-TEM が有する 0.12nm の点分解能と第一原理計算によって予測された 0.54nm 近傍の秩序化した酸素空孔間距離、以上 2 つの間隔を強調する特殊な対物レンズ伝達関数を設計することで、非化学量論組成セリア原料粉の酸素空孔直視観察が実現した。図 a は Ar-4%H₂ 雰囲気下 1400℃ 還元によって調製された CeO_{1.938} 粉末から取得した [001] 入射回折図形と AC-TEM 像、格子歪み分布である。青矢印で示される長周期構造に起因する強い格子縞とその超格子に沿って周期的に繰り返す 5% 程度の格子膨張と収縮が可視化された。顕微鏡像シミュレーション（図 b 中黒枠）および定比組成の CeO_{2.000}（図 b 下）との比較により、O1 サイト（最近接）および O2 サイト（第二近接）の占有率の規則的な減少が前述の格子縞に帰結されている。これらの AC-TEM 観察からの知見を活用して O1 サイトの中心に空孔を導入した構造モデル（図 c、差電子密度）を構造緩和することで O1 サイトの酸素原子の変位と四面体頂点方向へのセリウム原子および O2 サイトの酸素原子の変位が明らかになる（図 d）。非化学量論組成 CeO_{1.938} 近傍では、図 e に示されるように、O2 サイトの酸素原子の変位を打ち消すような秩序で酸素空孔が安定化することがわかった。本観察技法は、今後の高速炉やプルサーマル発電の実現に必要な MOX 燃料の酸素ポテンシャル制御に活用される。

②日本電子社製 ARM 200F・200kV、CEOS 社製収差補正装置 CETCOR

③（東北大学）吉田健太・小無健司・八登唯夫・永井康介（日本原子力研究開発機構）加藤正人（伊藤忠テクノソリューションズ）森 一樹

④（東北大学）吉田健太



優秀賞

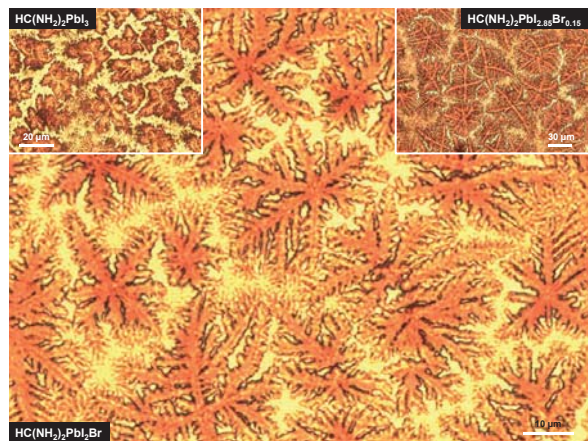
HC(NH₂)₂PbI_{3-x}Br_x ペロブスカイト系 太陽電池の微細構造

①ペロブスカイト系太陽電池は、可視光全域の光吸収と高い開放電圧により高い光電変換効率が得られ、次世代太陽電池材料として期待されている。本研究では、ペロブスカイト構造を有する CH₃NH₃PbI₃ の CH₃NH₃⁺ を HC(NH₂)₂⁺ に全置換した HC(NH₂)₂PbI₃ を作製し、さらに I 位置に Br⁻ の導入を試み、その太陽電池特性と微細構造評価を行うことを目的とした。FTO 透明電極上に、電子輸送層である TiO₂ 緻密薄膜を形成後、さらに多孔質 TiO₂ 薄膜を形成した。ペロブスカイト前駆体溶液は、HC(NH₂)₂PbI_{3-x}Br_x において x=0, 0.15, 1 の組成で調整し、多孔質 TiO₂ 薄膜上にスピコート後 100℃、20 分間熱処理を行った。その後、ホール輸送層である Spiro-OMeTAD、電極である金を製膜し、太陽電池デバイスとした。X 線回折の結果より、Br をドーピングするにしたがって格子定数が減少し、Br が I 位置に導入されていることが確認された。太陽電池の短絡電流密度は 4.6mAcm⁻² から 7mAcm⁻² 以上まで上昇し、その結果、光電変換効率が 1.8% から 4.2% まで向上した。写真は、HC(NH₂)₂PbI_{3-x}Br_x ペロブスカイト系太陽電池の光学顕微鏡観察結果である。HC(NH₂)₂PbI₃ では、濃いコントラストを示すペロブスカイト結晶が約 10 μm の距離を保ちながら分散している。Br を少量添加した HC(NH₂)₂PbI_{2.85}Br_{0.15} では、ペロブスカイト結晶がデンドライト状に緻密に成長し、太陽電池表面被覆率が向上していることがわかる。さらに Br を添加した HC(NH₂)₂PbI₂Br でも、同様のデンドライト構造が成長していることが確認された。本研究は、Br 添加により形成されたデンドライト構造による被覆率向上が、短絡電流密度・光電変換効率向上に大きく寄与し、ペロブスカイト系太陽電池の材料設計指針を示した点に学術的意義がある。

②Nikon 製光学顕微鏡・ECLIPSE E600・対物レンズ 40 × /NA0.75

③（滋賀県立大学）梅本百合・鈴木厚志・奥 健夫

④（滋賀県立大学）梅本百合

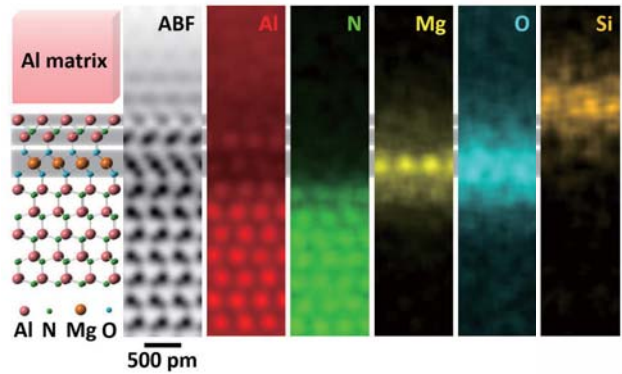


凡例：①説明、②装置・撮影条件、③出品者所属氏名、④撮影者所属氏名

優秀賞

AI 合金 -AlN 溶融接合界面の
原子分解能 STEM-EDS マッピング

①金属とセラミックスの溶融接合は、パワーモジュールや高機能デバイスの製造プロセスにおいて重要な接合技術である。このような接合技術は、プロセスの簡素化および低コスト化が要求されることから、接合界面に意図的に添加元素を添加する手法や、金属中の添加物／不純物の偏析現象を利用することなどにより、より強固かつ信頼性の高い異材界面接合を目指した開発が行われている。しかし、界面接合および界面構造に及ぼす添加／不純物元素の役割を本質的に理解するためには、原子レベルで異種元素の存在状態を解析できる顕微鏡技術が不可欠である。本研究では、AlN 単結晶と 1 原子%未満の添加元素 (Si, Mg) を含む JIS 規格 Al 合金



(A6063) を高温溶融接合した異材接合界面に対して、超高感度なエネルギー分散型 X 線検出器 (EDS) を搭載した収差補正走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて、原子レベルでの元素マッピング解析を行った。図は、STEM-EDS マッピングにより明らかになった Al 合金 / AlN 結晶界面の原子構造を示している。同時取得した環状明視野 (ABF) 像により、接合界面が AlN 結晶と整合する層状界面構造として数原子層だけ形成していることがわかる。しかし、ABF 像からはどの元素が層状構造のどこに存在するのかを判断することはできない。一方、同領域からの元素マップには、局所組成情報が原子レベルで明らかとなっている。Al および N のマップからは AlN のウルツァー構造の原子カラム位置に一致した位置に強度ピークが存在している。一方、Mg マップでは、Mg 原子は層状構造中の単原子層のみに偏析しており、その両サイドの原子層に O 原子が局在していることがわかった。これは局所的に MgO 的な構造の形成を示唆している。さらに、Si マップでは Al 合金側にその極大値が存在しており Si は界面の Al 合金側に偏析している様子が明らかとなった。このように、本結果は Al 合金 / AlN 結晶界面形成に添加元素が密接に関連しており、自己組織的に層状原子構造を形成することにより安定構造形成が実現していることを初めて明らかにする結果である。これらの知見は、より強固かつ信頼性の高い溶融界面接合を実現するための極めて重要な設計指針を与えるものである。

②日本電子社製電子顕微鏡 JEM-ARM200F (CFEG; dual-SDD), Thermo Fisher Scientific 社製 EDS アナライザ NORAN System7・200kV

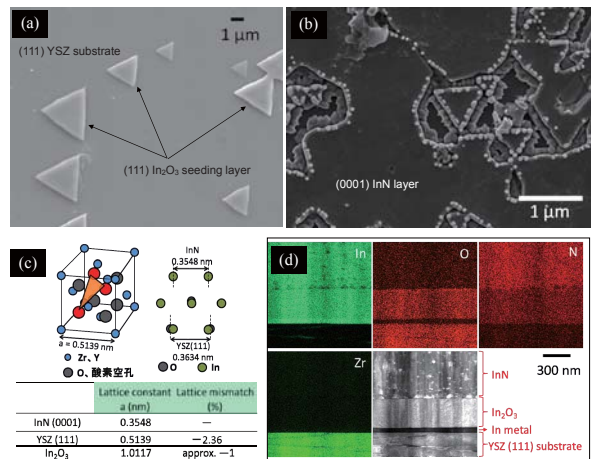
③ (東京大学) 熊本明仁・柴田直哉・名雪桂一郎・藤平哲也・幾原雄一 (三菱マテリアル (株)) 寺崎伸幸・長友義幸・長瀬敏之・秋山和裕・黒光祥郎

④ (東京大学) 熊本明仁

優秀賞

三角平板状 In₂O₃ シード層による
YSZ 上 InN のエピタキシャル成長

① III 族窒化物の一種である窒化インジウム (InN) は熱分解温度が低く、格子マッチングの良い基板が存在しないことなどから、高品質な結晶の成長が困難な材料であることが知られている。図は InCl₃ と NH₃ を原料とした大気圧ライド CVD 法によって YSZ (111) 基板上に成長した InN の成長過程を SEM により観察したものである。900℃ でシード層を成長させたところ (a) のように明らかに YSZ (111) 面の原子配列を反映していると考えられる三角平板状の In₂O₃ の結晶成長が起こり、その後 650℃ で InN を成長させることにより (b) のように InN が成長した。In₂O₃ 結晶は基板上的結晶核を起点として沿面成長しており、その表面は段差のない平坦な面となっている。その上に成長した InN も端部を除き比較的平坦な表面を有する沿面成長となっている様子が観察された。このように明瞭な晶癖の現れる結晶核は InN 結晶の成長メカニズムを理解する上でも意義深く、また応用上においても InN 薄膜の平坦な薄膜作製技術へと発展することが期待される。(c) に示すように YSZ (111) と InN (0001) の格子ミスマッチは -2.36% と比較的大きいが、格子ミスマッチが約 -1% である立方晶 Bixbyite 型 In₂O₃ が存在することにより YSZ (111) 上での InN (0001) エピタキシャル成長が起こったものと推察できる。(d) に示す断面 STEM-EDS 観察から、In₂O₃ 層と YSZ 基板との界面には金属 In 層と考えられる中間層が存在していることが示唆された。この金属 In 層の形成メカニズムならびにエピタキシャル成長との関連については未だ明らかとなっておらず、更なる調査が必要である。



②日本電子社製走査型電子顕微鏡 JSM-7001F・15kV, 日本電子社製透過型電子顕微鏡 JEM2100F・200kV

③ (静岡大学) 坂元尚紀・小金達也・川口昂彦・脇谷尚樹・鈴木久男

④ (静岡大学) 小金達也

優秀賞

(La,Li)TiO₃ 多結晶体における
Σ 5[001]/(130) 傾角粒界の原子構造

① 次世代蓄電池である全固体リチウムイオン電池の実現に向けて、高性能無機固体電解質の開発が急速に進展している。ペロブスカイト (ABO₃ 構造) 酸化物 (Li_{3x}La_(2-3-x)□_(1/3-2x)TiO₃ (LLTO, □: 空孔) は結晶粒内において液体電解質と同程度の高いイオン伝導度を示す一方、多結晶体全体では2桁もの伝導度の低下が見られ、結晶粒界の高抵抗がその原因であると考えられている。本研究では、LLTO 多結晶体中の粒界構造を原子スケールで直接観察し、イオン伝導の阻害要因を明らかにすることを目的とする。固相法により作製した Li_{0.28}La_{0.53}TiO₃ 多結晶体の対応粒界分布を、電子線後方散乱回折 (EBSD) を用いて計測した。図 (a) に示す結晶方位マップより、Σ 5 対応粒界の形成頻度が最も高いことがわかる。

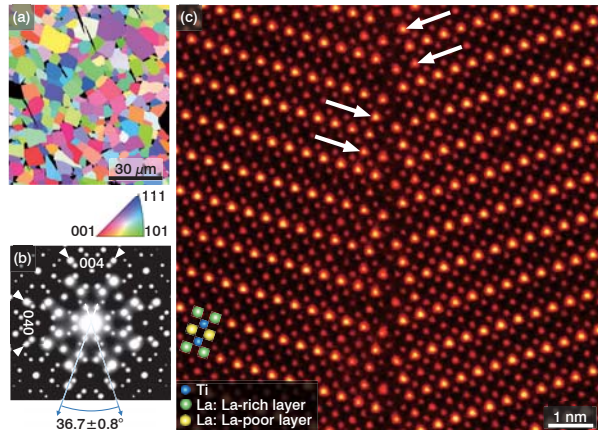


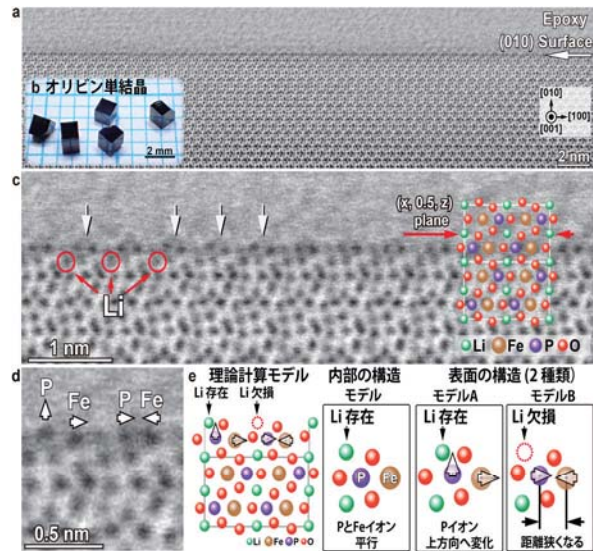
図 (b) は粒界直上から得た電子回折図形であり、[001] 軸周りに 36.7° の回転角を持つ Σ 5 対応粒界であることがわかる。この領域から得られた原子分解能 ADF-STEM 像を図 (c) に示す。原子分解能での直接観察により、映進対称を持つ Σ 5 [001]/(130) 対称傾角粒界であることがわかる。ADF-STEM 像の強度分布からもわかるように、A サイトは La-rich 層と La-poor 層が c 軸方向に沿って交互に積層しており、Li イオンは La-poor 層面内を2次元的に拡散する。しかしながら、矢印で示す粒界直近では、La-poor 層に La が濃化しており、粒界を横切る方向への Li 拡散を阻害していると考えられる。このように、局所的な粒界原子構造を直接観察することにより、粒界が Li イオン伝導を阻害する原子レベルのメカニズムが明らかとなった。本研究は NEDO の RISING2 プロジェクトで行われた。

- ② 日本電子社製 JSM-7000 F · 15kV, 日本電子社製 JEM-2010HC · 200kV, 日本電子社製 JEM-ARM300CF · 300kV
- ③ (東京大学) 東 拓磨 · 石川 亮 · 柴田直哉 · 幾原雄一 (JFCC) · 木村禎一 · 幾原裕美
- ④ (東京大学) 東 拓磨 · 石川 亮

優秀賞

リチウムイオン二次電池
オリビン正極材料の最表面再構成構造

① リチウムイオン二次電池の正極材料オリビン (LiFePO₄) はその良好な充放電特性から実製品化され、更なる性能向上を目指した研究開発が行われている。LiFePO₄ の Li イオンは [010] 方向に拡散する。すなわち、電極と電解質間での Li イオン移動を考えると (010) 表面が最も重要となる。この (010) 表面構造を原子レベルで観察するには [001] 方位から観察する必要がある。しかしながら、(001) 面の形成エネルギーが高いことに起因して [001] 方向から観察可能な粒子がほとんど存在せず、(010) 表面構造の決定は困難であった。この課題を克服し、(010) 表面の本質的な構造を観察するため、本研究では、電池材料分野においてはほとんど用いられてこなかった単結晶を使う新たな研究手法を確立した。数ミリサイズの単結晶を方位制御加工した結晶の写真を図 b に示す。さらに、研磨や表面処理による外的要因を除外するため、劈開面を形成させ清浄表面を作製した。その劈開面を FIB により TEM 試料化し、ABF STEM 法により観察を実施した。ABF STEM 法は LiFePO₄ の軽元素 Li イオンを含む全元素が観察可能な手法である。劈開面から取得した (010) 最表面は原子レベルで平滑であり (図 a)、さらに最表面近傍まで Li イオンが存在し (図 c の赤丸)、また、y=0.5 面が最安定面であることを見いだした。着目すべきは、最表面においては P と Fe イオンの変位が 2 種類存在することである (図 c 白矢印: P イオン変位大, 図 d 拡大像)。この変位観察は TEM 試料を冷却 Ar イオンミリングによりアモルファス層を除去し、10 ~ 15nm の厚さまで薄片化することで初めて観察することに成功した。さらに、第一原理計算で得られた安定構造モデル (図 e) より、この最表面の変化は Li イオンの有無に対応していることを明らかにした。単結晶の劈開面を使用する新たな試みである本手法は、電池材料の Li 脱挿入挙動理解を促進させるだけでなく、理想的な結晶モデルである第一原理計算をも再現が可能であることから、幅広い分野で応用可能であると結論付けられる。本研究は NEDO 「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING II)」において実施されたものである。



- ② 日本電子社製 JEM-2100F · 200kV
- ③ (JFCC ナノ構造研究所) 小林俊介 · Craig Fisher · 加藤丈晴 · 平山 司 (京都大学) 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

第42回日本セラミックス協会学術写真賞選評

今回は計17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5点が選出された。第40回から本賞を日本顕微鏡学会との協賛にしており、今年も日本顕微鏡学会員からの応募が複数あった。原子分解能TEM/STEM写真、光学顕微鏡、SEM、AFMなど複数の顕微鏡を組み合わせた作品の応募があった。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、今年は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9件、SEM部門4件、3D部門1件、その他部門3件の合計17件の応募があり、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。SEMや光学顕微鏡など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6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。

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」、「新規性・応用性」を選考基準として各賞を選出した。今回受賞した作品は、学術性や試料の前処理・観察手法はさることながら、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、学術写真賞として性格を反映していると考えられる。

また、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。

最優秀賞

「CeO_{1.938} 模擬燃料中の酸素空孔規則化の直視観察」

自動車の排ガス浄化触媒や原子炉燃料の模擬物質として利用される工学的に重要な材料である。本作品の特筆すべき点は、収差補正TEMの負の球面収差係数と位相コントラスト伝達関数を活用して、規則配列した酸素空孔の直視に成功している点である。材料の工学的な重要性や美的水準の高さに加えて、収差補正装置の制御やHRTEMで動力学的効果を抑制できる薄い薄片の作製技術、空孔に伴う原子変位の定量的解析などを美しく作品としてまとめ、学術的・技術的に非常に高い評価を得て最優秀賞に選出された。

①優秀賞

「HC(NH₂)₂PbI_{3-x}Br_x ペロブスカイト系太陽電池の微細構造」

太陽電池材料の微細構造を光学顕微鏡により観察し、デンドライト状に成長した微細組織を明らかにした作品である。従来、SEMによる観察が多かった本材料において、光学顕微鏡を活用することによって、形成されたデンドライト構造が明瞭に判別されている。Br添加による被覆率の向上が認められ、太陽電池の特性向上に重要な組織学的知見をもたらした。以上の学術的重要性に加え、美的水準の高さも高く評価され、本作品は光学顕微鏡観察の重要性を示す一例であるといえる。

②優秀賞

「Al合金-AIN溶融接合界面の原子分解能STEM-EDSマッピング」

軽元素から構成されるAl合金-AIN溶融接合界面における元素分布を、STEM-EDS元素マッピングにより原子分解能で明らかにした作品である。AlNとAl合金の間の1nm程度の極薄界面層がN-O-Mg-O-Al-Siの単原子層の積層構造を持つことを直視しており、特性X線の放出割合の低い

軽元素について原子分解能EDSでマッピングしたことは、最先端の装置を用いた上で撮影者の相当な努力の跡が伺える。局所的にMgO構造を形成していることやSiがAl合金側に偏析していることを明瞭に示しており、学術的に優れた知見を見いだしている。以上の点が高く評価された。

③優秀賞

「三角平板状In₂O₃シード層によるYSZ上InNのエピタキシャル成長」

三角平板状In₂O₃シード層の使用によってYSZ基板上にIII-V族化合物半導体InNのエピタキシャル成長挙動をSEMとTEMを組み合わせで明らかにした作品である。YSZ基板上に三角平板状の自形を持ったIn₂O₃シード層がエピタキシャル成長する様子が明瞭に観察され、その上のInN層も平坦に成長していることを明らかにした。また、薄膜断面のSTEM-EDSマッピングからIn₂O₃シード層とYSZ基板界面に金属In層の存在が明らかにされ、結晶成長機構の解明が待たれる。以上のように、本作品は、薄膜成長に関する学術性に加え、自形を持ったシード層の得られた結果の学術的高さが評価された。

④優秀賞

「(LaLi)TiO₃多結晶体におけるΣ5[001]/(130)傾角粒界の原子構造」

次世代蓄電池として有望な全固体リチウムイオン電池材料である(LaLi)TiO₃多結晶体における粒界構造を原子分解能で明らかにし、電気伝導度低下のメカニズム解明に繋がる知見を見いだした作品である。特に、La-rich層とLa-poor層が交互に積層している様子や、粒界におけるLaのイレギュラーな配置が明確に得られており、Liイオンの伝導を阻害する要因の可能性が示されている。また、特定の粒界構造をedge-onで観察できる粒界を探る努力や画像を美しく作品としてまとめたことが高く評価された。

⑤優秀賞

「リチウムイオン二次電池オリビン正極材料の最表面再構成構造」

リチウムイオン二次電池の正極材料として使用されるオリビンの最表面再構成構造を原子分解能で明らかにした作品である。本作品では、オリビンの再表面原子配列を調べるため、劈開面をFIB法により薄片化し、冷却Arイオンミリング法によってダメージ層を除去する試みにより清浄な最表面を持つ薄片試料を作製する工夫によって、原子分解能観察を行っている。また、理論計算と併せて最表面のLiイオンの有無によってPとFeイオンの変位に2種類のパターンが存在することを明らかにし、電池材料のLi脱挿入挙動の理解に繋がる知見を明らかにしている。これらの点が高く評価された。

(学術写真賞 選考委員会)

第43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、2018年年会の予稿原稿締切日(2018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で参照できます。

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

2017 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。

2017年年会(3月14日～16日、日本大学)におきまして、全231件のポスター発表のうち発表者が35歳以下で第一著者であるポスター発表176件を対象として、2017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。

No.	賞	講演番号	タイトル	研究者
1	最優秀賞	1P099	CeO ₂ 修飾 TiO ₂ を用いた水中でのナフトール分解	(東京工業大学) ○塩原 美守・磯部 敏宏・松下 祥子・中島 章
2	優秀賞	1P166	反応拡散法とイオン交換法を併用した一軸配向チタノガリウム酸リチウム多結晶体の作製	(名古屋工業大学) ○長谷川 栄生・長谷川 諒・坂野 広樹・浅香 透・福田 功一郎
3	優秀賞	1P154	Li ₄ PS ₃ Br 硫化物固体電解質の液相合成とバルク型全固体電池への応用	(大阪府立大学) ○由淵 想・林 晃敏・辰巳砂 昌弘
4	優秀賞	1P093	生体温度センサーを指向した残光体開発: ZrO ₂ における光物性の温度依存性	(東北大学) ○大橋 昌立・寺門 信明・高橋 儀宏・(仙台医療センター) 尾上 紀子・篠崎 毅・(東北大学) 藤原 巧
5	優秀賞	1P196	含水ゲル原料を用いた Y ドープ BaZrO ₃ の合成	(産業技術総合研究所) ○山口 祐貴・島田 寛之・鷲見 裕史・濱本 孝一・山口 十志明・野村 勝裕
6	優秀賞	1P159	セラミックバインダを用いたリチウムイオン電池用 Si 負極の開発	(ATTACCATO 合同会社) ○山下 直人・坂本 太地・(ティエムシー(株)) 岩成 大地・(ATTACCATO 合同会社) 池内 勇太・(ティエムシー(株)) 吉田 一馬・田中 一誠・(ATTACCATO 合同会社) 向井 孝志
7	優秀賞	1P216	高分子モノリスを鋳型とした TiN 多孔体の作製	(横浜国立大学) ○宇賀 厚志・飯島 志行・多々見 純一