

## 最優秀賞 アルミナの粒界移動における 原子レベル直接観察

①粒界は材料の様々な特性と関連しており、材料特性の改善には粒界における原子構造の理解と制御が不可欠である。そのためには、材料合成時における粒界構造形成と粒界移動の関連性を明らかにすることが鍵となる。本研究では、代表的な構造材料であるアルミナセラミックス ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) を対象として、原子分解能走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いて原子レベルでの粒界移動現象の直接観察を試みた。

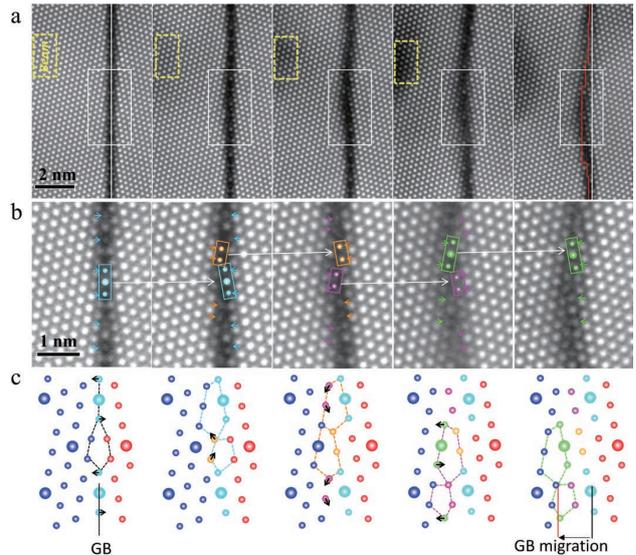
図 a にアルミナ  $\Sigma 7$  対称傾角粒界 (双結晶) から得られた原子分解能 HAADF-STEM 像を示す。本研究では、原子分解能 STEM 法と電子ビーム照射法を高度に融合し、粒界移動過程を原子レベルで明瞭に観察することに初めて成功した。図 a に本実験のセットアップを示すが、片側の結晶粒子 (黄色の枠) に電子ビームを照射すると、照射領域を含む結晶粒子のエネルギーが相対的に上昇し粒界移動が誘起される。また、電子ビームの照射時間を制御することで粒界の移動距離を原子レベルで制御することも可能となる。このように、精密に電子線照射を制御することにより、粒界がうねりながら移動する様子が観察された。さらに粒界移動前後での原子構造を比較し、原子レベルにて粒界移動の過程を解析した。図 b に粒界移動の先端部分 (図 a 中の白枠) の拡大像を示す。粒界移動は、粒界エッジにおける原子カラムが特定の方向にシャッフルすることにより (移動前後の同一原子カラムを同じ色で示す) 誘起されることが明らかになった。図 c に上記過程の原子レベル模式図を示す。これより粒界は、その周囲の原子から構成される多面体 (図 c 点線) を逐次変化させながら移動することが分かる。

今回の観察により、粒界移動は、原子コラムのシャッフルと多面体の逐次変化が連携して進行する過程であることが判明した。これら一連の結果は、材料科学分野において重要な基礎知見を与えるのみならず、粒界制御した高性能セラミックス材料の設計指針を与えるものである。

②日本電子社製 走査透過型電子顕微鏡 ARM200C

③(京都大学) 魏家科 (東京大学) 馮斌 (東京大学, JST-PRESTO) 石川亮 (名古屋大学) 横井達矢 (名古屋大学, JFCC) 松永克志 (東京大学, JFCC) 柴田直哉・幾原雄一

④(京都大学) 魏家科



## 優秀賞 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ における Fe/Co 分布の 原子分解能直接観察

①高活性な酸素発生反応触媒として近年見出された  $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$  は、熱処理温度に依存して活性度が増減する。 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$  の結晶構造には非等価な 2 種類の遷移金属サイト (4 配位 ( $T_d$ ), 6 配位 ( $O_h$ )) が存在し、Fe と Co で触媒能が異なるため、各遷移金属サイトでの Fe/Co 分布が活性度変化の因子となっている可能性がある。しかし、通常結晶構造解析に使用される X 線回折や中性子線回折では、それぞれ原子散乱因子の差が小さいことや磁気反射の重量により Fe/Co 分布の解析が困難であった。本研究では、Fe/Co の識別が可能な STEM-EDX を使用し、 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$  における Fe/Co 分布の原子分解能での直接観察を行った。

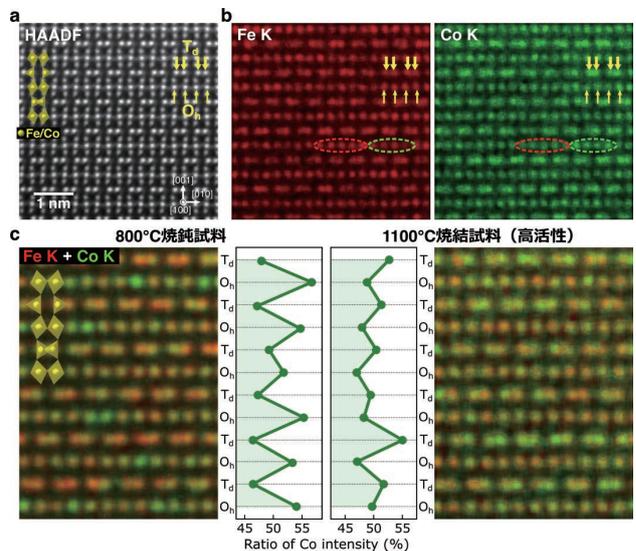
STEM-EDX マップの取得には同一領域で 30 分以上電子線を走査する必要があるため、観察中の試料汚染が問題となる。そこで、粉碎法により清潔な試料を準備し、予め真空中で加熱し脱ガス処理した試料ホルダに速やかに搬送することにより試料汚染を抑えた。また、試料を破壊しない程度に電子線照射量を抑え、試料ドリフトに注意しながらマップを取得した。

図 a に 1100 °C で焼結した試料から得られた HAADF-STEM 像を示す。黄矢印で示す輝点が遷移金属サイト ( $T_d$ ,  $O_h$ ) であるが、Fe と Co の原子番号が 1 つしか異なるため Fe/Co 分布に関する情報は得られない。一方、図 b の Fe および Co マップにおいては、点線で示したように、Fe/Co の不規則分布を反映した原子コラム毎の濃度揺らぎが見られ、従来指摘されていた明確な規則配列が存在しないことが分かった。更に、図 c に示したように、紙面横方向に強度を積算することにより、熱処理温度に依存して Co の  $T_d/O_h$  サイト占有率が変化することが明らかになった。 $T_d$  サイトにより多くの Co を含む 1100 °C 焼結試料の方が高活性を示すことから、Co の  $T_d$  サイト占有が活性度向上に重要な因子である可能性が示唆される。本研究は NEDO の RISING2 プロジェクト (JPNP16001) の助成を受け実施した。

②日本電子社製 走査透過型電子顕微鏡 ARM200 CF・200 kV

③(東京大学, JFCC) 仲山啓 (東京大学, JST-PRESTO) 石川亮 (JFCC) 桑原彰秀・小林俊介 (神奈川大学) 本橋輝樹 (東京大学, JFCC) 柴田直哉・幾原雄一

④(東京大学, JFCC) 仲山啓



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

多光子励起 PL による GaN 結晶中の  
転位挙動の 3 次元可視化

①脱炭素社会の実現に向けて、GaN 等の先進パワー半導体を利用した高効率な電力制御が必要不可欠である。デバイスの高性能と高信頼性を確保するためには、結晶中の格子欠陥、特に耐圧不良とリーク電流増大の原因とされる転位の低減が重要な課題となっている。本研究では、結晶中の転位の分布、伸展方向、転位同士の反応等を非破壊でかつ直観的に把握する技術の確立を目的とし、多光子励起 PL を用いた転位の 3D 可視化に成功した。

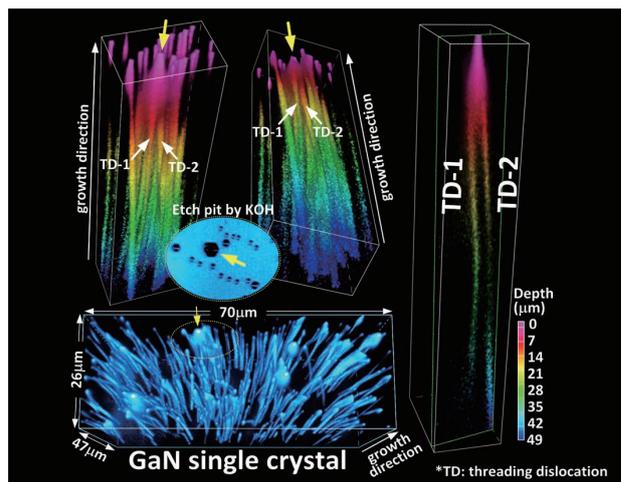
図は GaN 結晶の表面から深さ 47  $\mu\text{m}$  まで取得した 200 枚の多光子励起 PL 像で再構成した転位の 3D 像である。GaN にほとんど吸収されない低い光子エネルギーの赤外線を用いて励起することにより、結晶内部の励起が可能となる。対物レンズ焦点面でのみ高光子密度を実現する光学系をとることにより、自然界では稀にしか起こりえない多光子吸収過程を誘起し、3D 走査を制御することでサブミクロンの空間分解能で断層 PL 像が得られた。非輻射再結合中心である転位は暗点として観察されるが、画像の明暗を反転して転位を明線として強調した。深さ方向に異なる転位コントラストを得るため、200 枚の各 PL 像取得時の励起強度と検出感度を最適化したうえで、取得した全画像のコントラストを統一した。その結果、転位の 3D 分布を忠実に再現する転位像が得られた。この 3D 転位像を同一場所の表面エッチピット像と比べることで、各種転位の特徴的な伸展方向が明らかになった。更に、転位挙動に関する重要な情報が得られた。一例を挙げると、TEM で特定した巨大なバーガスベクトルをもつ混合型貫通転位は複数の転位 (TD-1,2) の反応でできたものであることが解明された。エネルギー的に不安定である巨大なバーガスベクトルの存在は、結晶成長中の動力学的な転位形成機構が関与することを示唆した。

「静的」転位分布だけでなく、転位の発生、消滅、反応等「動的」挙動に関する情報も提供できる転位 3D 可視化技術の確立により、次世代のパワーデバイスに必要な高品質 GaN 結晶の開発が加速することが期待される。

② Nikon 社製多光子励起顕微鏡 A1 MP<sup>+</sup>、室温、励起波長 700 nm、検出波長 370 nm、面内解像度 0.2  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 、深さ方向の 200 枚 (0.236  $\mu\text{m}/\text{枚}$ ) PL 像による 3D 再構成

③ (JFCC) 姚永昭・石川由加里・菅原義弘・佐藤功二・横江大作

④ (JFCC) 姚永昭



## 特別賞

発光するナノ・テクスチャー構造の  
Multi-piezo 体の創製

①応力発光体は、力学的刺激に対してそのエネルギーに関連した発光現象を示す材料であり、見えない力を可視化し、構造物安全管理、モノづくり、エネルギー・環境、IT、インフラなど多岐に渡り幅広い応用が期待される<sup>[1]</sup>。最近、優れた電気光学特性と高いキュリー温度を持つ強誘電体の LiNbO<sub>3</sub> について、圧電性と応力発光性を示す Multi-piezo 体の合成に成功し<sup>[2,3]</sup>、カー電気-光の多元変換の展開が注目されている。本研究では、直近に見出した圧電と応力発光の同時向上が可能な LiNaNbO<sub>3</sub> について、多相境界の結晶構造を、相図データベースと熱力学計算を活用して、精密反応制御することによって、強く応力発光するナノ・テクスチャー構造の Multi-piezo 体の創製に成功した。

開発した Multi-piezo 体は LiNaNbO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> であり、気相・液相・固相の相境界の反応を精密制御して得られた。図(a)のカソードルミネッセンス (CL) 像を示すように、結晶全体から強い CL を放出し、発光の中心波長は 610 nm の赤色であることを明らかにしている。成形したペレット体に 100 N を掛けた際、図(b)の応力発光像に示すように、応力分布を反映した強い赤色発光が観測されたことがわかる。ナノステップテクスチャー構造は変形しやすく、力の伝搬しやすい構造となり、応力発光強度の向上につながったと推察されている。図(c)は開発した Multi-piezo 体の SEM 像を示し、三角形や六角形の模様は、三方相が形成されたことを示し、XRD 回折と電子回折で確認された三方晶系 R3c と一致している。また、表面全体は、ナノステップのダイナミック波模様のようなナノ・テクスチャー構造をしている。このような特異なナノステップ波構造をもった応力発光体は、発光性能向上を実現し、新たな構造体診断技術の確立に貢献できるだけでなく、電磁制御可能な多元エネルギー変換機能体としての展開が期待されている。

[1] 徐超男ら、「応力発光による構造体の診断技術」、NTS 出版、2012。

[2] *Adv Mater*, 29,22 (2017)。

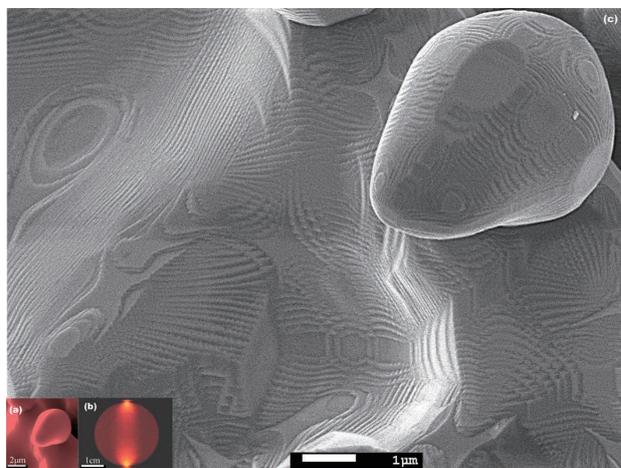
[3] *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 128, 518 (2020)。

②日本電子社製 JSM-7001F・5 kV、Gatan, Inc. 社製 MONO CL3+・10 kV

③(産業技術総合研究所/九州大学) 任銘昭・劉劍橋・岩田隆正・濱淳一郎・温昊・徐超男

④(産業技術総合研究所/九州大学大学院) 任銘昭・劉劍橋

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



## 日本セラミックス協会 第46回学術写真賞 選評

今回はTEM/STEM部門2件、SEM部門3件、3D部門2件、その他部門3件と、全体で10件の応募があった。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。TEM/STEM部門から2件、SEM部門1件、その他部門から1件の受賞となった。

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。今回の応募作品は、電子顕微鏡法、CL法、多光子PL法、X線タルボ・ロー干渉法など、多様な観察手法がもちいられていた。これは、最新の分析技術を複合的に利用して材料の機能や特性をより精緻に解明しようとする最近の傾向を反映したものと考えられる。また、各観察手法に対する試料調整技術の進展もうかがえ、まさに、顕微鏡技術の時代を反映した作品が揃ったといえる。今回受賞した作品は、像の美しさや構図の美しさだけでなく、学術的価値についても高い評価を受けた。今回惜しくも選外となった作品においても芸術面および学術面で高く評価されるものもあった。

最優秀賞の受賞者については、セラミックス誌 Grain Boundary において撮影の苦勞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一読をおすすめしたい。

以下では受賞作品について紹介する。

### 1. 最優秀賞「アルミナの粒界移動における原子レベル直接観察」

走査透過型電子顕微鏡（STEM）法を用いてアルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）の粒界が移動していく様子を原子レベルで直接観察した作品である。アルミナ  $\Sigma 7$  対称傾角粒界の近傍に電子ビームを照射することでエネルギーが相対的に上昇し粒界移動を誘起する。応募者らは、この粒界移動の距離を電子ビームの照射時間により制御した。原子レベルでの粒界移動の観察結果から、粒界移動は原子 **コラー** のシャッフルと多面体の逐次変化が連携して進行することを見出した。原子レベルで粒界移動を観察した新規性とその学術的価値の高さが高く評価された。

(TEM/STEM 部門)

### 2. 優秀賞「 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ における Fe/Co 分布の原子分解能直接観察」

酸素発生反応触媒  $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$  の Fe と Co の遷移金属サイトの分布を STEM EDX 法により原子分解能レベルで明らかにした作品である。

結晶内部の Fe と Co は原子番号の差が一つであることから、原子散乱因子の差が小さく、また、磁気反射の重量により、X線回折や中性子回折では決定することが難しい。この問題を解決するため、応募者らは STEM EDX 法により原子分解能レベルで Fe と Co の遷移金属サイトの分布を直接観察し、Fe/Co 分布の定量評価に成功した。この学術的な価値に加えて、STEM EDX マップ取得時の試料汚染や電子線ダメージの克服方法など、観察技術においても高い評価を受けた。

(TEM/STEM 部門)

### 3. 優秀賞「多光子励起 PL による GaN 結晶中の転位挙動の3次元可視化」

パワー半導体に使用される GaN 結晶中の複数転位による複合型貫通転位を多光子励起フォトルミネッセンス（PL）を用いて3次元的に可視化した作品である。

多光子励起 PL 像では、GaN 結晶内部を励起した箇所は明るく、非輻射再結合中心である転位では暗点として観察される。この特性を利用し、深さ方向に200枚の多光子励起 PL 像を取得し、転位の3次元分布像を構築したものである。この3次元構築像から、混合型貫通転位が複数の転位の反応により形成されることを見出した。従来のエッチピット法や電子顕微鏡法では解明できない転位の形成挙動を3次元的に明らかにしたものであり、その学術的価値と作品の構図が高く評価された。

(その他顕微鏡法部門)

### 4. 特別賞「発光するナノ・テクスチャー構造の Multi-piezo 体の創製」

圧電性と応力発光性を示す  $\text{LiNaNbO}_3$  をベースとした Multi-piezo 体の SEM によるナノステップテクスチャー構造とカソードルミネッセンスによる発光を観察した作品である。

$\text{LiNaNbO}_3$  の表面全体はナノステップの波模様のようなナノ・テクスチャー構造を形成している。この特徴的な構造が力の伝搬しやすい構造となり、応力発光強度の向上に寄与していると推察される。Multi-piezo 体における、ナノ・テクスチャー構造と発光特性に関する知見に対する学術的な価値と、美しい表面構造から「教科書に載せたい」例として高い評価を得て特別賞となった。

(SEM 部門)

学術写真賞は時代と共に移り変わっていく観察技術・手法・装置・材料のトレンドを次の世代に目に見える形で残していく役割も担っている。今後も様々な観察手法や材料を扱った作品の応募を期待している。

(学術写真賞 選考委員会)