

最優秀賞

tDPC STEM による多結晶磁石中の
磁気ドメイン壁高分解能観察

①微分位相コントラスト走査透過電子顕微鏡 (DPC STEM) は細く絞った電子線を試料上で走査し、試料内部磁場による透過電子のローレンツ偏向を分割型検出器で捉え、試料内部磁場を可視化する手法である。DPC STEM は非常に高い空間分解能で磁場分布を得ることが可能であるが、多結晶試料のような結晶性変化が大きい試料の場合、回折条件変化に起因するコントラスト (回折コントラスト) がローレンツ偏向に重畳し、磁場の詳細な解析を困難にしていた。

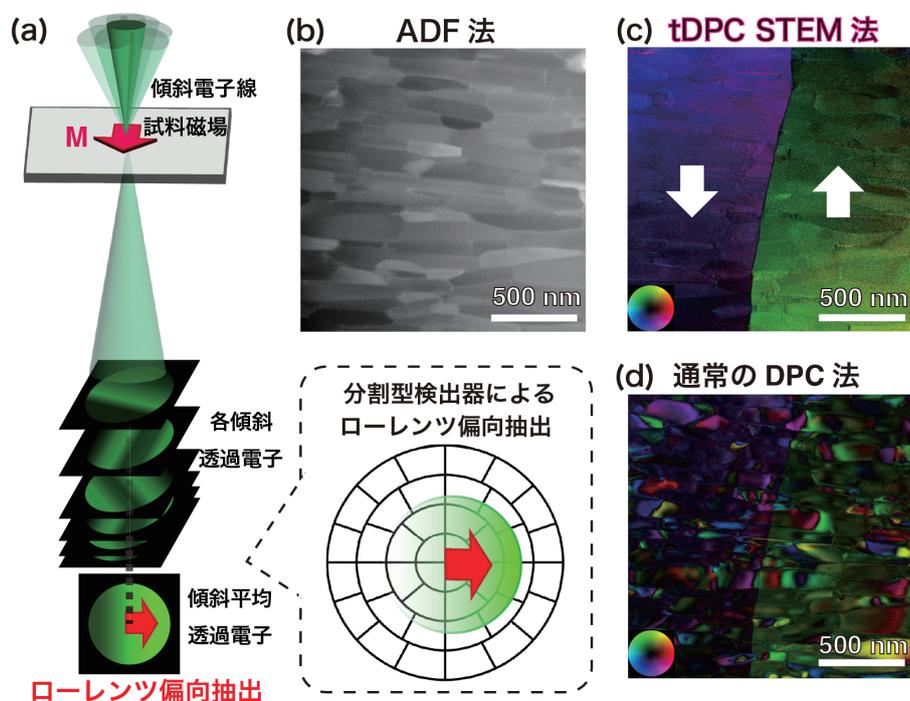
そこで、本研究では電子線をわずかに傾け、複数の傾斜条件の透過電子を平均化することで回折コントラストを低減する tilt-scan-averaged DPC (tDPC) 法を開発した。(a)に tDPC STEM 法の概略図を示す。回折コントラストはわずかな傾斜に鋭敏に変化するが、ローレンツ偏向はわずかな傾斜に対しては変化しないとみなせる。そこで多数の傾斜を重ね合わせることで、回折コントラストは打ち消され、ローレンツ偏向のみを抽出することが可能である。

本手法を多結晶 NdFeB 系磁石の磁気ドメイン壁観察に応用した結果を (b) (c) (d) に示す。(b)は環状暗視野 (ADF) 法による構造観察像であり、多結晶中の粒形状が明瞭に可視化されている。(c) (d)は本試料を tDPC 法および通常の DPC 法で観察した結果であり、色が磁場の方向を、彩度がその強度を示している。通常の DPC 像 (d) では、左側が下向き、右側が上向きの磁区構造を持っていることは確認できるが、結晶の歪みなどによる回折コントラストが重畳し、磁壁の明瞭な観察が困難であった。一方、tDPC STEM による (c) の像では、結晶粒のコントラストが消失し、磁壁の構造を明瞭に可視化することに成功した。その結果、像上部の磁壁において磁壁が歪曲しており、磁壁の運動を強く阻害していると示唆される粒界を特定することができた。本研究により、多結晶や薄膜など、結晶界面を多数含む磁性材料においても、局所磁気構造を詳細に解析することが可能となると期待される。

②日本電子社製電子顕微鏡 JEM-ARM200F (MARS)・200 kV

③(東京大学) 遠山慧子・村上善樹・関岳人 (東京大学・東京大学 JFCC) 柴田直哉

④(東京大学) 村上善樹

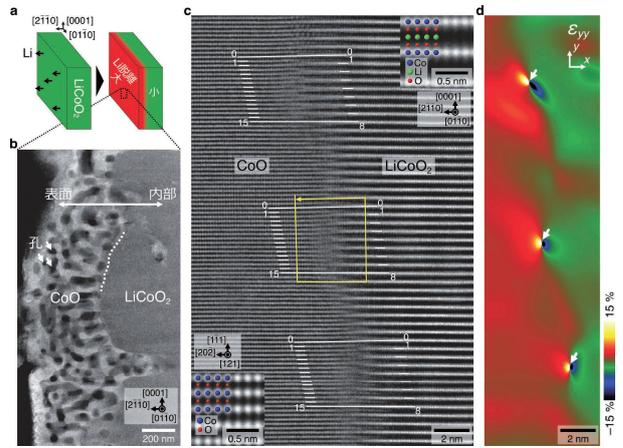


凡例：①説明、②装置・撮影条件、③出品者所属氏名、④撮影者所属氏名

優秀賞

不可逆的に Li 脱離した LiCoO₂ の劣化機構解析

① Li イオン電池の正極材料である LiCoO₂ は、実用範囲 (Li_{1-x}CoO₂ における $0 \leq x \leq 0.6$) を超えて Li 脱離すると可逆容量が著しく低下してしまう。電子状態の変化に由来する不可逆的な酸素放出が一因と指摘されているものの、具体的な劣化機構は不明であり、電池開発を妨げていた。本研究では、酸素放出に伴う微細構造変化に着目し、この視点から LiCoO₂ の劣化機構を解明するため、不可逆的に Li 脱離した LiCoO₂ に対して STEM 観察を実施した。ここで、単純に電池を分解して得られる粉末試料を使用すると、不純物（電解質、導電剤等）の重畳や、試料方位を晶帯軸方向に制御する困難さが解析を妨げる。そこで、本研究では、結晶方位が既知のミリメートルサイズの単結晶試料、酸化剤、および FIB 加工を利用して、不純物付着のない、方位制御された Li 脱離試料を作製し、STEM 観察に供した (図 a)。その結果、まず、図 b の低倍 ADF-STEM 像に示されるように、試料表面から数百 nm の範囲で、ナノスケールの孔を含む CoO 領域が形成されていることがわかった。CoO の形成は酸素放出に由来すると理解され (LiCoO₂ → Li + CoO + 1/2O₂)、また、孔形成については、CoO 形成に必要な Co の Li サイトへの移動に由来すると理解された。さらに、CoO 形成によって格子間隔が増大した結果、図 c の原子分解能 ADF-STEM 像における白線および Burgers ベクトル、および対応する図 d の ϵ_{yy} 歪みマップにおける矢印で示されるように、ミスフィット転位が導入されることが明らかになった。酸素放出に付随して協調的に起こる CoO 形成、孔形成、およびミスフィット転位形成は、すべて Li サイトの消失や Li 拡散経路の阻害という観点から電池性能に対して不利に働くと考えられるため、原子・ナノスケールの劣化因子として結論された。本成果は、電池材料の劣化に関する微視的描像の理解を前進させ、電池の長寿命化および高エネルギー密度化に資する新たな材料設計指針の獲得に貢献するものである。【謝辞】本研究は、JSPS 科研費 (JP23K13567, JP23H00241, JP24H00373)、JST さきがけ (JPMJPR23J9)、JST 創発的研究支援事業 (JPMJFR2033)、日本板硝子材料工学助成会、池谷科学技術振興財団 (0341198-A) の支援を受けて実施されました。



② 日本電子社製 JEM-2400FCS・200 kV

③ (JFCC) 仲山啓・小林俊介・桑原彰秀 (東京大学) 石川亮 (東京大学・JFCC) 幾原雄一

④ (JFCC) 仲山啓

特別賞

窒化ホウ素 (h-BN) 凝集フィラー内部の粒子ネットワーク構造

① 六方晶の窒化ホウ素 (h-BN) 粒子は優れた放熱特性が広く認知されており、半導体モジュールの放熱フィラーとしても利用されている。鱗片状の h-BN フィラーは熱伝導率に強い異方性を有するため、フィラーの形状、分散性、配向状態などが熱伝導性に大きく影響を与える。このため、材料設計時にフィラー微細構造を正しく知ることが極めて重要となる。最適な熱伝導経路を形成するためにさまざまな技術検討が行われており、h-BN 粒子で構成された凝集フィラーもその一つである。

凝集フィラー内部の粒子形状が放熱特性へ与える影響を把握するためには、断面観察が有効な手段の一つと考えられる。しかし、粒子のサイズや硬さ、さらには焼結部の構造的な脆弱性から、一般的な機械研磨による断面加工方法では加工時に凝集フィラーそのものを破壊してしまい、内部の粒子形状と放熱特性の関係性を明らかにすることは出来なかった。そこで今回、イオンミリングを用いたイオンビームによる加工方法に加えて、凝集フィラーの固定方法を工夫することで、エポキシ樹脂などを用いた包埋樹脂処理をせずに加工する方法を採用した。その結果、機械的な応力による破壊や樹脂含浸による空隙の充填などを無くし、素材そのものの形状を詳細に観察することに成功した。

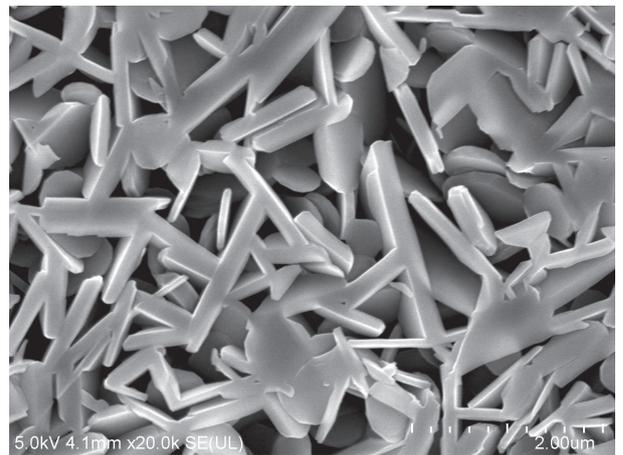
写真は上述の加工方法で凝集フィラーの断面加工を行い、走査型電子顕微鏡 (SEM) で内部粒子の様子を撮像した像である。熱伝導率の高い長辺が隣接する粒子と焼結し、ネットワークを形成している様子が確認できる。このネットワークが独立した粒子間での放熱経路を形成し、放熱特性の向上に寄与していると推測される。

今後、電子機器の高密度化を背景に、より高い放熱特性を持つ材料が求められる。このように、素材形状を詳細に観察することで材料特性の発現メカニズムを明らかにし、材料設計の明確な指針を得ることが期待される。

② 日立ハイテクノロジーズ社製走査電子顕微鏡・5 kV

③ (三菱電機株式会社) 田中政幸・西村隆

④ (三菱電機株式会社) 田中政幸



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50回学術写真賞 選評

今回はTEM/STEM部門4件、SEM部門3件、その他顕微鏡法部門1件と全体で8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件、優秀賞1件、特別賞1件が選出された。TEM/STEM部門から2件、SEM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）」を基準として行われた。今回受賞した作品は、像の美しさに加えて、新たな撮像技術の開発や試料調整の工夫により、材料の機能や特性、起源の解明に貢献する内容である点が高く評価された。今回惜しくも選外となった作品においても、学術面、観察技術、および芸術面において高く評価されるものもあった。

なお、審査においては、写真の見せ方（適切なコントラスト調整や組写真の使用等）および説明文の内容（募集要領記載の選考の観点に対応する文章が記載されているか等）が影響し得ることを付記しておきたい。

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「tDPC STEMによる多結晶磁石中の磁気ドメイン壁高分解能観察」

新たに開発した撮像技術により、多結晶試料の内部磁場の可視化に成功した作品である。

微分位相コントラスト（DPC）STEMは、透過電子のローレンツ偏向を検出することで試料内部の磁場を可視化する手法であるが、結晶性の試料へ適用する際には回折コントラストの重畳に注意しなくてはならない。特に多結晶試料の場合は、それぞれの結晶粒に対して異なる回折コントラストが複雑に重畳することで、内部磁場の可視化が著しく妨げられてしまうという問題があった。応募者らは、回折コントラストが入射電子の僅かな傾斜によって鋭敏に変化することに着目し、複数の傾斜条件の透過電子を平均化することで回折コントラストの影響を低減する tilt-scan-averaged DPC (tDPC) 法を開発した。その結果、多結晶 NdFeB 系磁石における磁壁の構造の明瞭な可視化に成功した。本手法の新規性や取得された像の質は高く、さらに今後のさまざまな磁性材料への応用可能性が高く評価され、最優秀賞に選出された。

(TEM/STEM 部門)

2. 優秀賞「不可逆的に Li 脱離した LiCoO₂ の劣化機構解析」

Li イオン電池の電極材料に起こる不可逆的な微細構造変化を捉えた作品である。

代表的な正極材料の1つである LiCoO₂ は、実用範囲 (Li_{1-x}CoO₂ における $0 \leq x \leq 0.6$) を超えて Li 脱離すると可逆容量が著しく劣化する。しかし、具体的な劣化機構は不明であった。応募者らは、微細構造の変化に着目し、この視点から劣化機構を解明するため、不可逆的に Li 脱離した LiCoO₂ に対して STEM 観察を実施した。単純な粉末試料の観察では生じてしまう課題を回避するため、ミリメートルサイズの単結晶試料を利用して、不純物付着のない、方位制御された Li 脱離試料を作製し、観察に供した。その結果、CoO 形成、孔形成、およびミスフィット転位形成といった、協調的に導入される原子・ナノスケールの劣化因子が見出された。本作品は、電池材料の劣化機構の具体的な解明によって材料開発に貢献している点や、試料調整の工夫によって界面構造の原子スケール観察を達成している点が評価され、優秀賞に選出された。

(TEM/STEM 部門)

3. 特別賞「窒化ホウ素 (h-BN) 凝集フィラー内部の粒子ネットワーク構造」

優れた放熱特性を有する半導体用凝集フィラーの微細構造を捉えた作品である。

六方晶の窒化ホウ素 (h-BN) は、優れた放熱特性を示すことから放熱フィラーとして利用される。熱伝導率に強い異方性があるため、粒子形状、分散性、配向状態等の微細構造を解明することが材料設計において重要である。微細構造の解明に有効な手段として期待されるのが断面観察であるが、一般的な機械研磨による断面加工ではフィラーが破壊されてしまう問題があった。応募者らは、イオンミリングの利用やフィラーの固定方法の工夫による注意深い試料調整によってこの問題を克服し、フィラーの微細構造の断面観察に成功した。その結果、熱伝導率の高い粒子長辺が隣接する粒子と焼結した、放熱特性の向上への寄与が示唆されるネットワーク構造が見出された。本作品は、材料の特性と微細構造との具体的な関連を示唆する顕微鏡像の取得に成功した点、また、同様の断面観察が更なる特性向上に貢献する期待が高い評価を受け、特別賞に選出された。

(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。一方で材料組織が作る美しい構造を捉えた作品はいつの時代も普遍的な価値がある。今後もさまざま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)