整合界面をもつ強誘電体薄膜のドメイン構造形成に及ぼす局所弾性場の影響

木口賢紀* 舟窪 浩** 今野豊彦***

1. はじめに

強誘電体は，強磁性体，強弾性体と並んで“ferroic”と呼ばれる一種の構造秩序をもち，強磁性体における自発磁化を自発分極に置き換えたアナロジーとして理解される．外部電界を印加しなくても，空間反転対称性の破れた結晶構造を持つ物質は極性を持ち，圧電性や焦電性を示す．結晶学的には32個の点群のうちの10個が極性を有する．この中で，さらに外部電場により極性を再配向できる物質が強誘電体である[1)–4)]．ペロブスカイト型強誘電体をはじめとする変位型強誘電体では，自発分極は原子変位に起因するので強弾性を伴う．したがって，強誘電性の分域(以下ドメインと呼ぶ)とその境界の構造および挙動は，結晶構造の対称性や弾性場の影響を強く受けることとなる．

強誘電体には，様々な結晶構造の化合物が報告されているが，現在代表的な強誘電体関連物質としてペロブスカイト型酸化物が挙げられる．1940年代に日本，米国，旧ソ連でほぼ同時に発見された$BaTiO_3$を筆頭に，1950年代に旧ソ連で発見された$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$を初めとする一連のリラクサー材料，我が国で発見された反強誘電体$PbZrO_3$など古くから研究されてきた物質であるにもかかわらず，ペロブスカイト型酸化物強誘電体物質は，今日でも物質合成，電気・機械特性，微細構造など多様な学術分野において興味が尽きない研究対象であり続けている[1)–4)]．この中でも実用的な強誘電体材料の筆頭として，$BaTiO_3$や$Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT)が挙げられる．これらの材料は，セラミックス，単結晶，薄膜，ナノ粒子・ナノロッドなどマルチスケールな形態で，メモリ，キャパシタ，センサ，医療用診断装置，ソナー，自動車の燃料噴射やインクジェットプリンタなどのインジェクタ，圧電モータ，圧電トランスといった多様な電子デバイスや微小電気機械システム(MEMS)に用いられている．RoHS指令により電子部品におけるPbなどの有害元素の使用が規制の対象とされたため，近年では$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$(BKT)，(K,Na)NbO_3(KNN)やビスマス層状構造強誘電体と呼ばれる$Bi_4Ti_3O_{12}$(BIT)，$SrBi_2Ta_2O_9$(SBT)などの非鉛系酸化物強誘電体材料の研究開発が注目されている[5)–9)]．しかしながら，$Pb(Zr,Ti)O_3$など鉛系の強誘電体の優れた誘電・圧電特性に匹敵する非鉛系材料は実用化にいたっておらず，圧電セラミックス中のPbは例外規定としてRoHS指令対象から除外されている．

ペロブスカイト型強誘電体における強誘電性の起源は，Ti^{4+}イオンなどd軌道に電子を持たないBサイトイオンに由来する2次Jahn–Teller効果によって空間反転対称性が破れることにある[10)]．特に，Pb系強誘電体では，さらに化学結合には寄与しないPb^{2+}イオンの$6s^2$孤立電子対による立体障害効果や，Pb6p–O2pの軌道間の混成が加わって，軸比$c/a = 1.065$という大きく歪んだ結晶構造が安定化される[11)12)]．このように，$PbTiO_3$は化学結合の特異性に起因した巨大な原子変位を持つことから，強誘電体におけるドメイン構造，格子欠陥，界面の弾性場や弾性相互作用の研究対象としたモデル材料として興味深い特徴をもつと言える．

ペロブスカイト型構造は，単位胞レベルで見る限り単純な結晶構造であるが，強誘電性は構造中の原子変位場(電気双極子)の協力現象であるため，この単位胞の集合体，すなわち組織としての理解と制御が不可欠である．言い換えれば，ドメイン構造，ドメイン境界，転位や積層欠陥などの格子欠陥や，ヘテロ界面，サイズ効果など微細組織の影響が強誘電性の発現に大きな影響を及ぼすこととなる．したがって，単結晶，多結晶，薄膜，ナノロッド，ナノ粒子など，試料形態や配向状態が微細組織を通じて自発分極の発現，ドメイン構造，スイッチング挙動に大きな影響を及ぼすのである．

* 東北大学金属材料研究所；准教授(〒980–8577 仙台市青葉区片平2–1–1)
** 東京工業大学物質理工学院 材料系；教授 *** 東北大学金属材料研究所；教授
Effect of Local Elastic Field on Domain Structure and Its Formation of Ferroelectric Thin Films with Coherent–Interface; Takanori Kiguchi*, Hiroshi Funakubo** and Toyohiko J. Konno***(*,***Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)
Keywords: *ferroelectrics, epitaxial thin films, $PbTiO_3$, 90° domain, dislocation, coherent interface, local strain field, electron microscopy*
2017年12月25日[doi:10.2320/materia.57.97]

一方，基本的な物性を知るためには，その物質の単結晶を作製することが理想であるが，Pb 系強誘電体の大型単結晶育成は困難であることが知られている．特に，$PbTiO_3$ は，キュリー温度において 1 次の構造相転移を起こし，2%もの軸比変化が生じるため，単結晶は言うまでもなく，セラミックスのようなバルク多結晶体においても，巨大な軸比変化に耐えきれず自発的に粉砕してしまう[1]．この意味において，$PbTiO_3$ や関連材料に関する研究にとってエピタキシャル薄膜は重要な意義を持つ[13]．この様な理由から，筆者らは，$PbTiO_3$ 薄膜の中でも最も代表的かつ結晶のクオリティーの高い薄膜が得られる $PbTiO_3/SrTiO_3$ エピタキシャル薄膜をモデル材料として選んだ．

薄膜は基板の上に結晶成長することで作製されるため，その結晶構造や微細組織は基板からの弾性的拘束を受ける．一般に，酸化物薄膜と基板の間の格子ミスマッチは数%と大きいため，ミスフィット転位を伴った半整合界面が形成されることが多い．このような界面・格子欠陥を介した弾性相互作用や，強誘電体が内包する反電場の影響によって，分極の優先的な配向が決まる．これらの因子がドメイン構造形成やその動的変化に影響を及ぼすこととなる[13]–[15]．特に，$PbTiO_3$ は，結晶構造の異方性が大きいために，基板である $SrTiO_3$ に対する $PbTiO_3$ の配向に依存して，室温における格子ミスマッチが−0.15%から6.4%まで変化する．すなわち，整合界面，半整合界面いずれも形成されうるため，薄膜に残留する弾性場が複雑に変化し，その変化はドメイン構造形成に強く影響を及ぼすと考えられる．

本稿では，収差補正電子顕微鏡を活用して，整合界面を有するペロブスカイト型強誘電体 $PbTiO_3/SrTiO_3$ エピタキシャル薄膜のドメイン構造形成の観点から調べた．ドメイン境界，転位，ヘテロ界面に付随した局所弾性場とその相互作用のイメージングから，$PbTiO_3/SrTiO_3$ エピタキシャル薄膜のドメイン構造形成メカニズムについて明らかになった知見について述べる．

2. 走査透過電子顕微鏡(STEM)による結像

強誘電体薄膜における局所構造評価には原子からナノメートルオーダーの空間分解能が要求されるため，透過型電子顕微鏡の利用が不可欠である．この点において，近年著しい進歩を遂げている収差補正電子顕微鏡の恩恵は非常に大きい[16]．そこで，本題に入る前に，本稿において使用している手法について簡単に触れておきたい．非干渉性結像法である High-Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscope (HAADF-STEM)法は，干渉性結像法である HRTEM 法における大きな課題である像コントラストの反転といった問題を回避でき，原子分解能像の直観的解釈を可能にした点で我々に大きなインパクトを与えた[16]–[21]．しかし，HAADF-STEM 像のコントラストは，主に mass-thickness を強く反映して組成や密度の変化が強調され，回折コントラストの寄与は弱い．したがって，ドメイン構造や格子欠陥などの局所弾性場を伴う構造を解析するためには，回折条件の局所的変動を検出する必要があるため，HAADF-STEM 法だけでは得られる情報が不足する．そこで，筆者らは，HAADF-STEM 法以前から使用されていた暗視野 STEM 法，Low－Angle Annular Dark Field (LAADF)-STEM 法[22]，そして近年 Okunishi らにより提案され，Findlay らによって定式化された Annular Bright Field (ABF)-STEM 法[16][23]–[27]を併用することを着想した．この方法により，弾性場を伴った強誘電体ドメイン構造，ドメイン境界における歪み状態や分極構造・原子変位場など局所的な特異構造を軽元素も含めて詳細に観察解析することが可能になったのである．これらの手法は，TEM と同様に干渉性の結像法であるため，HAADF の特徴である原子の直視性は担保されていないが，HAADF 像との同時撮影やイメージシミュレーションにより原子カラム位置を大きく見誤るリスクは回避できる．HAADF, LAADF, ABF-STEM 法における散乱角の比較を**図 1** に示す．HAADF-STEM 法では，特に高角に散乱された電子波を円環状検出器で収集する．本研究では，90 mrad 以上の散乱波を取り込んでいるが，この取り込み角度では弾性散乱の寄与は小さくなり，主に熱散漫散乱の寄与が大きくなる．これに対し，LAADF-STEM 法では弾性散乱の寄与が大きく，回折コントラストが強調される．一般的に 20–60 mrad 程度の散乱波が用いられるが，本研究では 40 mrad 以上の散乱波を使用した．ABF-STEM 法は，円板状の BF 検出器に対し前方にあるビームストッパーなどで中心部分のみを遮蔽し，円錐状に広がったダイレクトビームの広角側の成分のみで結像する手法であり，従来の明視野(BF)-STEM 法と比較してコントラストの反転が抑制されるとともに，酸素など軽元素を原子分解能で結像できる特徴を持つ．本研究では透過波乱波のうち 11–22 mrad の部分を使用した．

3. LAADF-STEM 像による歪み状態の観察

はじめに，$PbTiO_3$ におけるドメイン構造について説明する．**図 2** に $PbTiO_3$ および $SrTiO_3$ の結晶構造モデルを，**図 3** に $PbTiO_3$ と $SrTiO_3$ における格子定数(a)と $PbTiO_3$/

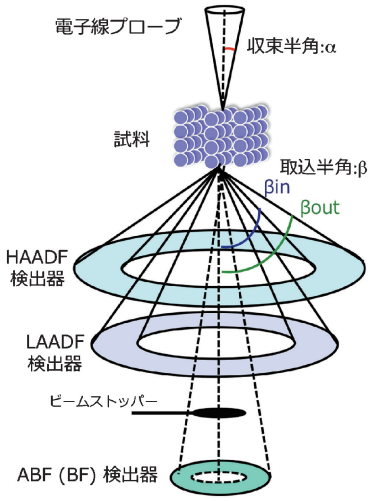

図 1　HAADF, LAADF, ABF-STEM 法における散乱波の取込半角の比較．(オンラインカラー)

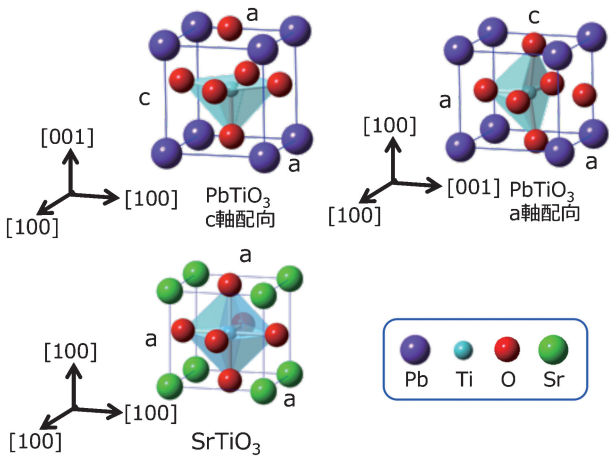

図 2　$PbTiO_3$, $SrTiO_3$ の結晶構造.

$SrTiO_3$ 間の格子ミスマッチの温度変化を示す．$PbTiO_3$ は，高温では対称性の高い立方晶($Pm\bar{3}m$)が安定相であるが，キュリー温度 490℃付近で構造相転移を起こし，c 軸方向に空間反転対称性を失った正方晶($P4mm$)が安定相となる．格子定数は，室温において $a = 0.3899$ nm, $c = 0.4153$ nm をとり，軸比が $c/a = 1.065$ と大きく歪んだ結晶構造が安定化される[28]．このため基板である $SrTiO_3$($a = 0.3905$ nm)との格子ミスマッチや熱的ミスマッチによって $PbTiO_3$ の結晶配向性，つまり面外方向に c 軸配向した c-ドメインと a 軸配向した a-ドメインの体積分率が大きく変化する．ここでは，格子定数が $PbTiO_3$ の a 軸と近い $SrTiO_3$(001)単結晶基板上での $PbTiO_3$ のドメイン構造形成メカニズムについて明らかになった知見について述べる．

図 4 に Pulsed-MOCVD 法で堆積した $PbTiO_3/SrTiO_3$ 薄膜断面の(a)制限視野電子回折図形と(b)LAADF-STEM 像を示す[29][30]．図 4(a)の200および002基本反射に着目すると，面内方向である $[h00]_{PTO}/[h00]_{STO}$ 方向には薄膜と基板の $200_{PTO}/200_{STO}$ 回折斑点が一致することから，整合界面が形成されていることが分かる．また，$200_{PTO}/200_{STO}$ 回折斑点の近傍では c-ドメインに対応する $002_{PTO}/00\bar{2}_{PTO}$ 回折斑点が分離している．同様に 002_{STO} 回折斑点の左右対象に約 3.6°傾斜した方位に $\pm 200_{PTO}$ 回折斑点が観察され像面内に c 軸方向が約90°傾斜した a-ドメインが存在していることを示す．**図 5** は，$(001)_{PTO}$ 面(c-ドメイン)と $(100)_{PTO}$ 面(a-ドメイン)の場合の $PbTiO_3/SrTiO_3$ 界面内の原子配列の比較を示している．薄膜と基板の方位関係は，面内の(a) $[100]_{PTO}$, $[010]_{PTO}$ の2方向ともに基板と整合する $(001)_{PTO}//(100)_{STO}$, $[100]_{PTO}//[100]_{STO}$ という cube-on-cube なエピタキシャル構造が支配的であることが分かり，これは，c-ドメインに対応する．一方，(b)面内に $[001]_{PTO}$ 方向が配向する a-ドメインついては $(100)_{PTO}//(100)_{STO}$, $[001]_{PTO}//[100]_{STO}$ かつ $(100)_{STO}//(100)_{PTO}$, $[100]_{PTO}//[100]_{STO}$ という方位関係をとり，$[001]_{PTO}$ 軸と $[100]_{STO}$ 軸が 6%もの格子ミスマッチを示すため，$[001]_{PTO}$ 方向に不整合な半整合界面が形成されていると考えられる．また，a-ドメインの場合，後述する図 8(c)のように a-, c-ドメイン間の境界における原子位置の適合性のため格子の回転が起こるが，その

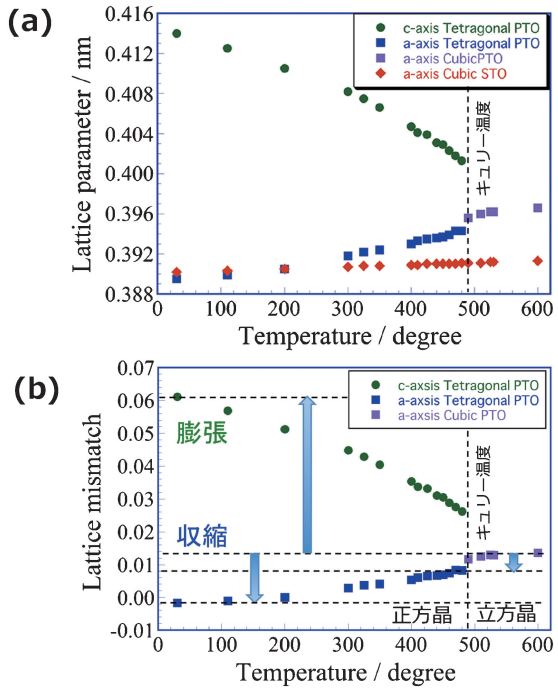

図 3　$PbTiO_3$, $SrTiO_3$ の(a)(100)(001)面間隔と(b)薄膜基板間の格子ミスマッチの温度変化(文献(19)のデータを用いて作製).

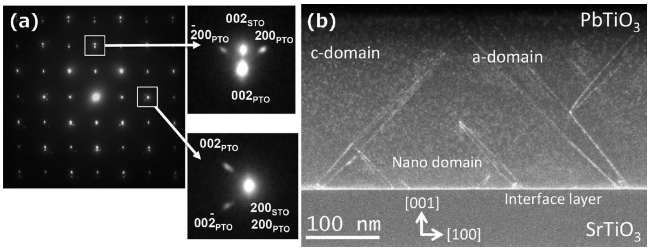

図 4　$PbTiO_3/SrTiO_3$ のエピタキシャル薄膜断面の(a)制限視野電子回折図形と(b) LAADF-STEM 像.

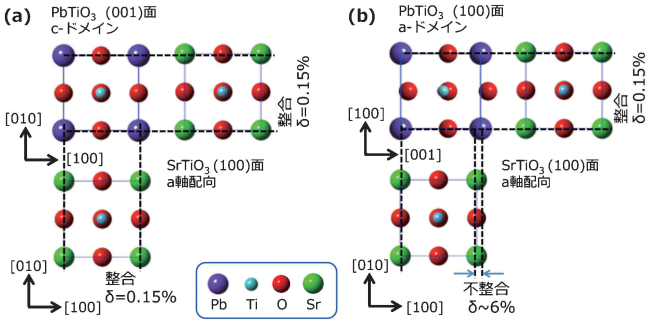

図 5　(a) $PbTiO_3$ c-ドメインと $SrTiO_3$, (b) $PbTiO_3$ a-ドメインと $SrTiO_3$ の接合界面における原子位置の対応関係.

回転方向によって2通りのドメインが生じる．そのため，図 4(a)では，縦に垂直な方向を含めて4種類の配向の a ドメインのうち(101)面と $(\bar{1}01)$ 面を境界とする2種類の a-ドメインが観察されている．

図 4(b)の LAADF 像は2つの特徴的なコントラストを示している．1点目は LAADF 像(b)では薄膜基板界面に強いコントラストを示す層の存在である．2点目は薄膜内部に

$\{101\}_{PTO}$面にほぼ平行に走っている線状のコントラストで，HAADF像と比較してLAADF像には回折コントラストが反映される．よって，これらの特徴的なコントラストは，回折条件が基板や薄膜と異なる格子欠陥や界面層の存在を示唆している．この様なコントラストは，ドメインの形成されていない$PbTiO_3/SrTiO_3$薄膜でも報告されている[31][32]．図4は，90°ドメイン構造形成により整合界面の弾性場は緩和されず，整合界面の弾性場がドメイン形成に弾性的な影響を及ぼすことを示唆している．

4. 整合界面における弾性場

この回折コントラストの起源を詳細に調べるため，**図6**に$PbTiO_3/SrTiO_3$のc-ドメインの基板界面近傍の(a) ABF-STEM像とラインプロファイルおよび同一視野の(b) LAADF－STEM像と(c) HAADF－STEM像を示す．LAADF像には界面直上6原子層(ML)の領域に強いコントラストが現れているがHAADF像にはそのような回折コントラストはほぼ見られない．したがって，組成や密度に起因したコントラストではなく，局所的な回折条件の変化に対応した回折コントラストであると判断して良い．同時測定したABF像およびラインプロファイルをみると，この界面層では$PbTiO_3$内部と比較して酸素原子の位置が明確に異なっており，c軸方向の原子変位量が小さく軸比が$c/a = 1.07$から1.02–1.04程度まで減少している．よって，この界面層では，a軸は$SrTiO_3$基板と整合したままc軸方向に収縮した弾性歪み状態にあり，その結果は，図5(a)の制限視野電子回折図形と矛盾しない．

図2に示した結晶構造に基づいて考えると，$PbTiO_3$ではPb6p–O2p間の軌道の混成によって，他のペロブスカイト型強誘電体と比べて軸比c/aが大きく歪んだ構造が安定化する[10]．さらに，Pbは化学結合に寄与しない$6s^2$孤立電子対をもち，その立体障害効果もc軸方向の面間隔を広げる働きをする．その結果，図2の結晶構造モデルに示したように，Ti–O配位多面体が$SrTiO_3$のような6配位の八面体配位ではなく，5配位のピラミッド型配位構造を取る．つまり，Tiはc軸方向に2つあるOのうちの一方のみが配位している．以上の理由から，$PbTiO_3$はc軸方向に原子間の結合が弱く，整合歪みによってc軸方向に容易に伸縮すると考えられる．

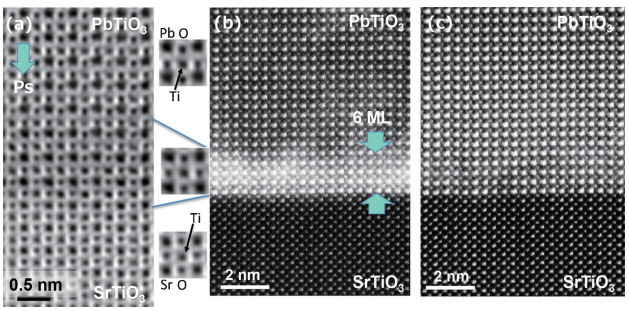

図6　(a) $PbTiO_3$ c-ドメインと$SrTiO_3$, (b) $PbTiO_3$ a-ドメインと$SrTiO_3$の接合面における原子位置の対応関係．(オンラインカラー)

ここで，整合歪みの起源は薄膜基板間の格子ミスマッチであるが，室温における格子ミスマッチの絶対値は高々0.15%であり，これだけではc軸方向に観察されるおよそ2%の大きな歪み量にはならない．すなわち，格子ミスマッチとして，室温ではなく結晶成長が起こる成膜温度，ここでは600℃から室温に冷却する過程における格子ミスマッチの温度変化による残留歪み，つまり熱歪みを考慮しなければならない．図2に基づけば，成膜温度600℃で$PbTiO_3$は$SrTiO_3$よりもa軸に沿って約1.3%大きいため[28]，計算上では約80単位胞に1つの割合で基板側にextra half planeをもつ刃状転位($b_1 = a[\bar{1}00]$)が入ることになる．しかし，この様なミスフィット転位は実験では観察されていない．ミスフィット転位が導入された場合，転位芯近傍では転位線に平行な(100)面が大きく湾曲し塑性変形することから，局所的に大きな歪みエネルギーが蓄積される．従って，ミスフィット転位の間隔が広くなる1%程度の格子ミスマッチでは，刃状転位を導入して局所的に塑性変形させるよりも，整合歪みとして弾性歪みエネルギーを界面全体にわたって分散して蓄積する方がエネルギー的に有利であることを示唆している．

$PbTiO_3$は490℃で立方晶から正方晶へ構造相転移を起こし，90°ドメイン構造を形成する．この際，成膜温度から相転移温度までに蓄積された弾性歪みエネルギーがドメイン形成によって緩和される．図3(b)によれば，c-ドメインについては$PbTiO_3$と$SrTiO_3$のa軸の間の格子ミスマッチが対応するが，相転移温度から室温までの格子ミスマッチは小さく，特に200℃付近で，薄膜/基板間の格子定数の大小関係が逆転する．以上の理由で，界面層は基板と整合界面を保ったまま基板から2次元の引っ張り応力を受けた状態で冷却されたと考えられる．

5. 整合界面における電子チャネリング挙動

ここで，一旦本題から離れてヘテロ界面の結像に関して触れる．図6のようなSTEMによる界面近傍の結像では，界面に平行入射した電子線プローブが結晶内における伝播挙動を理解することが重要となる．そこで，本節ではヘテロエピタキシャル界面の像コントラスト形成に及ぼす電子チャネリング挙動について検討する．ここでは，界面モデルとして原子レベルで急峻な$PbTiO_3/SrTiO_3$界面について考える．モデル構造は，$SrTiO_3$(100)のSr–O面上に$PbTiO_3$(100)Ti–O層を第一層として接合して作製した．像シミュレーションはMultislice法(xHREM, HREM Research)を用いて行った[33]．入射電子エネルギー：200 kV，収束半角：20 mrad，入射方向：[100]晶帯軸入射，焦点はずし量：0 nm，スライス厚さ：1単位胞/スライス，最大試料厚さ：100 nm，散乱波の取り込み半角：90–175 mradの条件で行った．

図7に，$PbTiO_3/SrTiO_3$界面近傍における電子チャネリング挙動のシミュレーション結果を示す．(a)のモデル界面構造に対し界面上のTi–Oを挟むSr原子カラム($SrTiO_3$内)とPb原子カラム($PbTiO_3$内)の各位置で界面に平行に電子

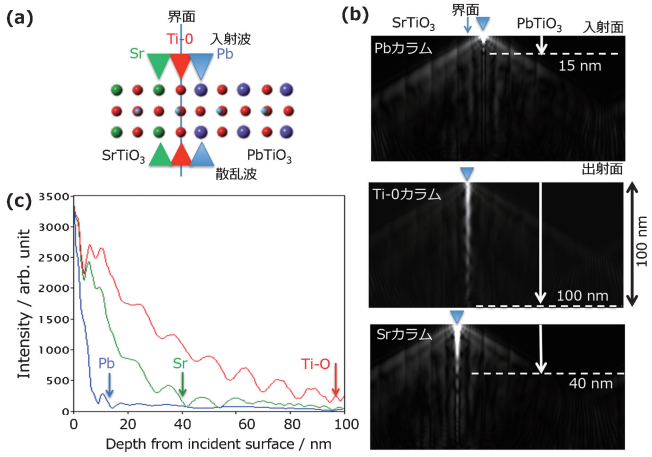

図 7　マルチスライス法による界面近傍の電子チャネリング挙動のシミュレーション．(a) 界面構造モデル，(b) (a)に対応する面内における各原子カラム上での電子強度分布，(c) (b)の各原子カラム上におけるラインプロファイル．

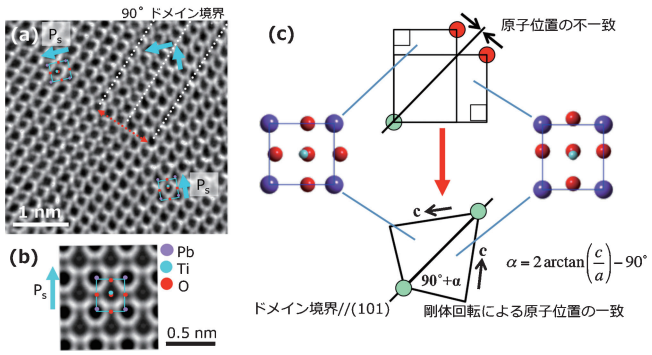

図 8　90°ドメイン境界の(a) HRTEM像，(b) $PbTiO_3$ のマルチスライスシミュレーション像，(c) 90°ドメイン境界における原子位置の適合性の模式図．

線プローブを入射した．ここで，Sr や Pb の原子カラムには酸素原子が隣接しているように見えるが，紙面奥行き方向に半周期分変位しているため，Sr や Pb 原子カラム上には存在しない．各原子カラム位置に電子線プローブを置いたときの結晶中の強度分布を(b)に，各原子カラム上のラインプロファイルを(c)に示す．いずれの原子カラム上でも強度が動力学的に振動しながら減衰するが，チャネリングの深度に大きな違いが見られる．Ti–O 原子カラム上では 100 nm 以上まで有意な強度を持ってチャネリングしている．これに対し，Sr 原子カラムでは 40 nm, Pb 原子カラムでは 15 nm で入射表面の10分の 1 程度にまで急激に減衰する．従って，重元素の占める原子カラムほどチャネリングの深度が浅く，このことは，観察している情報は主に表面近傍の情報であることを意味する．近接する原子カラムへの電子線の広がりやカラム間での飛び移りは見られないことから，回り込みなどの影響は無視でき，原子レベルの急峻性での界面構造を観察していると考えられる．

6.　90°ドメイン境界における分極回転と弾性場

ここで本題に戻って，ドメイン境界の構造について説明する．図 4 の LAADF 像における $PbTiO_3$ 薄膜の 90°ドメインおよびドメイン境界の構造を弾性場の観点から調べた結果について述べる．**図 8** は，90°ドメイン境界近傍の収差補正 TEM 像である．マルチスライス法によるシミュレーション結果図 8(b)と比較し，特に酸化物イオンの変位方向から右下のドメインが上向きに自発分極 Ps が配向，左上のドメインが左下に自発分極 Ps が配向したドメインであり，その左下から右上に向かってドメイン境界が走っている．ここで，90°ドメイン境界近傍の結晶面に注目すると，ドメイン間で約 1.5 nm の幅に渡って(101)面が約3.6°湾曲している．ドメイン境界上で両側のドメインの原子位置が一致する条件から，P4 mm の点群に属する $PbTiO_3$ の90°ドメイン境界は {101} 面に平行なければならない[34]．また，$PbTiO_3$ は軸比 c/a = 1.065のために単位胞が大きく歪んでおり，単純に90°ドメインを{101}面で接合しただけでは原子位置が一致しない．この自発歪みに起因した原子位置の不一致を解消するために，90°ドメイン境界を挟んで単位胞が$[100]_{PTO}$ 軸に関して $\alpha = 2arctan(c/a) - 90°$ の角度，3.6°だけ相対的に回転しなければならない[35]．この局所的な格子回転の緩和がドメイン境界が有限の厚さを持つ理由である．

次に，ドメイン間の自発分極，つまり酸化物イオンの変位方向に注目すると，自発分極の向きはドメイン境界の中心に至るまで90°の回転は起きていないことが分かる．このことから，自発分極の回転はドメイン境界中心の酸素原子面 1 原子面を介して急峻に起こっていることが分かる．この結果は，磁壁のように連続的に分極が回転するのではなく，$(10\bar{1})$面を境にして$(10\bar{1})$面上の原子がせん断的に集団変位することによって発生する直接的な証拠を示している．ここで重要な点は，ドメイン境界が有限の厚さを持つことと分極の回転とは等価ではないことである．この点は，収差補正 TEM により酸素原子をも含めた原子分解能でのイメージングによって明らかにすることができた．ドメイン境界の有限の厚みは，ドメイン間の原子位置が整合するために正方晶から対称性が低下した単斜晶に類似した状態にあると言える．この結果は，90°ドメインはドメイン境界の近傍にせん断的な弾性場を伴いながら成長，運動することを意味している．ヘテロ界面の整合歪み場，転位などの格子欠陥，ドメイン境界間に弾性相互作用が，ドメイン構造の形成挙動やドメインスイッチングの挙動に影響を及ぼしうることを示唆している．

7.　90°ドメインと整合界面との弾性相互作用

ここまで，$PbTiO_3$ / $SrTiO_3$ エピタキシャル薄膜の LAADF 像観察から，90°ドメイン境界と薄膜/基板界面にナノメータースケールの厚みで弾性場を伴った界面層が存在し，原子分解能観察 ABF–STEM, HRTEM 観察によって，酸素原子の変位を直視することで分極構造や歪み構造を明らかにできることを述べた．では，この様な弾性場を伴ったドメイン境界と整合界面，転位，ドメイン境界間の弾性相互作用を定量的に表すことはできないだろうか．本節では，幾何学的位相解析(GPA)[36]と呼ばれる原子分解能 STEM 像の

画像解析によって，これらの局所弾性場を定量化されたイメージとして表し，弾性相互作用を解析した結果について述べる．

図9は，粗大化した90°ドメイン底面の(a)ABF–STEM像と(b)$[101]_{PTO}$，$[\bar{1}01]_{PTO}$軸を基準座標にとった歪みマップである．図9(a)の挿入図に示すように，90°ドメインのうちa軸が面外方向を向いた*a*–ドメインは，基板界面と完全に接触するのではなく，ドメインのエッジ部分で点接触に近い様相を呈している．薄膜内部におけるドメインの終端は図4(b)に示すようにレンズ状であり，転位の形成を伴わないのに対し，基板側の底面では$\{101\}_{PTO}$面をファセットとする矩形型の形状をしている．基板と接する位置には，複数の刃状転位の存在が認められる．**図10**に，図9の界面近傍の歪みマップのうちドメイン形成に重要となる純粋せん断場を現す歪みマップ(a)と位置A, B, Cにおける ABF–STEM像の拡大像を示す．図4(b)のLAADF–STEM像のコントラストと比較すると，LAADF像で見えている回折コントラストは面間隔の変化する境界層，ここでは90°ドメイン境界と薄膜基板界面を強く反映していることになる．

図10(b)–(d)には特徴的な3つのパターンが観察されている[37)–40)]．はじめに，せん断歪みマップにおける位置Aに着目する．*a*–ドメイン底面位置に刃状転位のせん断歪み転分布に対応した2本の刃状転位が存在している．ABF–STEM像から，$[100]_{PTO}$方向のextra half planeとBurgersベクトル$b_0=1/2\,a[\bar{1}0\bar{1}]$を持った2本の転位が小傾角粒界のような配列をしている．$BaTiO_3$セラミックスの小傾角粒界類似の構造である[41)]．簡単のため弾性的等方性を仮定して刃状転位が作り出すせん断場を計算すると**図11**に示すように，刃状転位のすべり方向に張り出した弾性場が形成され，この様な2本の刃状転位のせん断場と90°ドメインのせん断場が相互作用していることが分かる．

位置Bでは$[00\bar{1}]_{PTO}$方向のextra half planeとBurgersベクトル$b_1=a[\bar{1}00]$を持った刃状転位と$[100]_{PTO}$方向のextra half planeとBurgersベクトル$b_2=a[00\bar{1}]$を持った刃状転位が存在している．すなわち，位置Aとは異なる転位が導入されていることが分かる．いずれのケースも1組の転位によって$2b_0=a[\bar{1}0\bar{1}]$という転位として機能し，図中の白線で囲んだBurgers回路は等価になる．これは，

$$\begin{aligned} b_1+b_2 &= a[\bar{1}00]+a[00\bar{1}] \\ &= \left(\frac{1}{2}a[\bar{1}00]+\frac{1}{2}a[\bar{1}00]\right)+\left(\frac{1}{2}a[00\bar{1}]\right. \\ &\quad \left.+\frac{1}{2}a[00\bar{1}]\right) \\ &= \frac{1}{2}a[\bar{1}0\bar{1}]+\frac{1}{2}a[\bar{1}0\bar{1}]=b_0+b_0 \end{aligned}$$

のように転位の分解・合成反応を考えると説明できる．また，単位長さの転位線の弾性エネルギーは転位芯を除くとBurgersベクトルの2乗に比例することから，この反応によって，$b_1^2+b_2^2=2a^2$から$b_0^2+b_0^2=a^2$へ弾性歪みエネルギーが半減することになる．よって，薄膜堆積後冷却過程で起こるドメインの形成において，Burgersベクトルb_1およびb_2を持つ転位がBurgersベクトルb_0をもつ2本の転位に変化することで，弾性エネルギー的にはより安定な構造に変化したと考えられる．

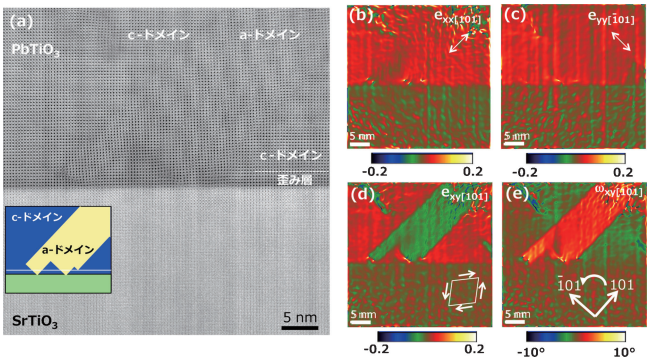

図9　粗大化した90°ドメインの底面の(a) ABF–STEM像，と$[101]$, $[\bar{1}01]$軸を基準座標にとった歪みマップ：(b)垂直成分($[101]$)，(c) 垂直成分($[10\bar{1}]$)，(d) 純粋せん断成分，(e) 剛体回転．

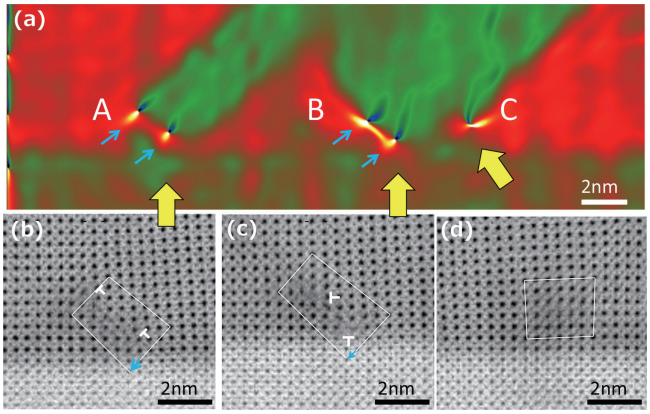

図10　粗大化した90°ドメインの底部の純粋せん断歪みマップとABF–STEM像．

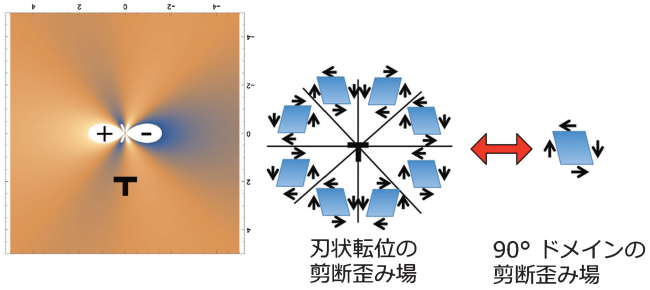

図11　刃状転位と90°ドメインのせん断歪み場．（オンラインカラー）

位置Cにおいては基板界面から離れた位置でドメインの底面が存在している．この位置には，位置A, Bの様な刃状転位は観察されず，代わりに面外方向に格子の湾曲，面間隔の膨張が見られ，この状態は，刃状転位導入の前駆状態にあると考えられる．この結果は，整合界面上における90°ドメインの核生成は，既往の論文で報告されているような転位やステップ[42)43)]などの格子欠陥が90°ドメインの核生成サイトになるのではなく，ドメインの核生成による格子変形が先行し，弾性限界を超えた段階で刃状転位が導入されることを示唆している．

ドメインの核生成によって結晶構造の変形，特に剛体回転と面間隔の伸張（c 軸→a 軸，a 軸→c 軸）が弾性的に起こるが，何が核生成の起点となっているのであろうか．図4(a)のLAADF像の界面付近に注目すると，界面直上に数ナノメートル程度の微細な90°ドメインが存在する．この様なナノサイズのドメインが成長して薄膜を貫通する様なドメインに成長したと考えると，界面層に核生成の起点となる要因が存在するはずである．図5で述べたように，基板直上の $PbTiO_3$ は6原子層の厚さにわたり c 軸が収縮していることから面内の2軸引っ張り状態にあると考えられる．よって，c 軸が面内方向に配向した a-ドメインの核生成に有利となる．つまり，整合界面に付随した歪んだ界面層が90°ドメイン核生成の起点になっていると考えられる．実際，ドメイン底部の転位は整合界面から6原子層程度離れた位置に観察され，ミスフィット転位のようにドメイン形成以前から存在していたのではなく，ドメイン形成過程において導入されたことを示唆する．この点が，半整合界面における90°ドメイン核生成とは異なる点である．

以上の知見に基づいて，**図12**にドメインの核生成・成長メカニズムのモデルを示す．a-ドメインの核生成に伴い面間隔が広がるとともに原子面の湾曲が弾性的に起こる．ドメインの成長に伴い，局所的に弾性限界を超えた段階で刃状転位が導入される．$(100)_{PTO}$，$(001)_{PTO}$ 面に沿ってドメイン間で a, c 軸の間に格子ミスマッチが生じるために2つの直交した刃状転位 $b_1 = a[\bar{1}00]$，$b_2 = a[00\bar{1}]$ の導入が必要となる．さらに，これら転位芯近傍の原子面の湾曲を利用した剛体回転により90°ドメイン間の原子位置の整合を取る．最終的には前述した転位反応によって，弾性歪みエネルギーの低い2本の刃状転位 $b_0 = 1/2\,a[\bar{1}0\bar{1}]$ が形成され，a-ドメインの底面は小傾角粒界のような境界構造を形成する．つまり，a-ドメインの底面構造は，90°ドメインの側面に当たる整合的なドメイン境界とは異なり，刃状転位列を伴った小傾角粒界様の構造を形成する．この様な小傾角粒界様の界面構造形成には，格子回転により生じる原子位置と不一致を緩和するために回位が導入されると見なすことも可能であり，1対の刃状転位はくさび形回位双極子として格子回転を生じていると見なすことができる[44)-46)]．この様に，a-ドメインの底面の近傍では，$PbTiO_3$ の a 軸，c 軸および $SrTiO_3$ の a 軸の3つの格子ミスマッチを半整合的に接合するために複雑な構造を形成し，a-ドメインは底面において刃状転位との弾性相互作用を通じてピン止めされているものと考えられる．

次に，90°ドメインの粗大化過程について考える．図9の90°ドメインは，底面側の形状から3つの a-ドメインが合体した構造をしている．粗大化したドメインの底面構造は1対の刃状転位をともなった(101)面上の小傾角粒界様の界面と直交する$(10\bar{1})$面の組み合わせから形成されている[38)]．この1対の転位のすべり方向は90°ドメインの長手方向に向いているので，それと直交する横幅方向にはこれらの転位は滑ることができず，上昇運動をしない限りドメインは横方向に成長できない．よって，1つのドメインの幅はこの転位の間隔に相当する数ナノメートル程度が限界であると考えられる．一方，粗大化途中の90°ドメインとして**図13**(a)のTEM像Aのような二股のものが観察されている．これらの観察結果に基づいて，90°ドメインの粗大化のメカニズムとして図13(b)の様な成長モデルが考えられる．ナノサイズの幅を持ったドメインが近接して成長した場合，自由表面付近まで成長した後両者が合一し，表面側から基板に向かって成長する．この様に，基板界面近傍で転位にピニングされた90°ドメインを単位として，そのすき間を埋める形で横方向に成長するものと考えられる．このようにして，90°ドメインは界面近傍でファセット状の形状となり，基板界面とは接触しない．従って，結晶の異方性が大きい場合，基板界面直上には，格子ミスマッチの小さな配向，つまり c-ドメインが形成され，ミスマッチの大きな a-ドメインはできるだけ基板との接触を避けた点接触の形で成長することが明らかになった．また，詳細は省くが，図13(a)のBは自発分極が膜厚方向に反転した180°ドメインを表している．回折コントラストを伴っていることから，180°ドメイン境界においても回折条件が変化する歪みの存在を示唆している．

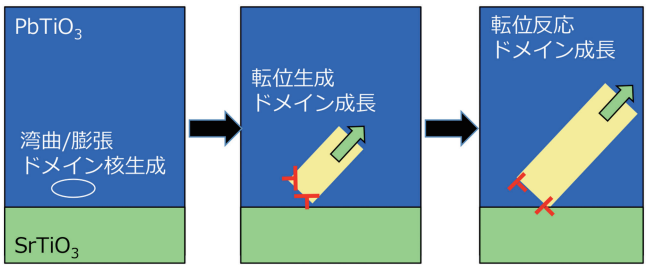

図12　ドメイン核生成・成長過程のモデル．（オンラインカラー）

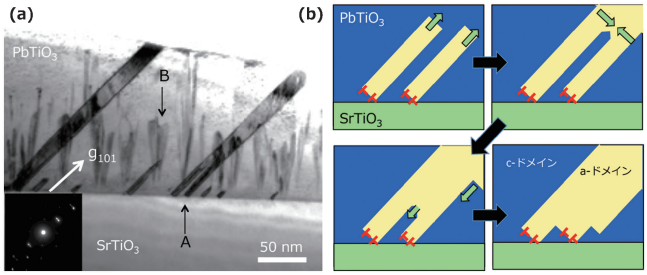

図13　(a) 粗大化したドメインの TEM 像と (b) 転位にピニングされたドメインの粗大化モデル．（オンラインカラー）

8.　90°ドメインの交差における弾性相互作用

ここまでは，90°ドメインと薄膜/基板界面の弾性場との相互作用，a-ドメインの成長メカニズムについて述べた．本節では，a-ドメインどうしの弾性相互作用について述べる．**図14**に2つの a-ドメインが接触した交差領域のABF像を示す．図8で述べたように，$PbTiO_3$ は90°ドメイン境界に境界層を伴い，軸比 c/a によって歪んでいる．従って，90°ドメイン(a-ドメイン)の交差領域ではドメイン境界間の弾性的な相互作用が起こる．図14(a)は，$PbTiO_3/SrTiO_3$ 薄膜において2本の a ドメイン（a_1, a_2）が交差した領域のABF-STEM像であり，交差領域のドメイン境界が大きく変形していることが分かる．図(b)は，(a)の四角で囲んだドメイ

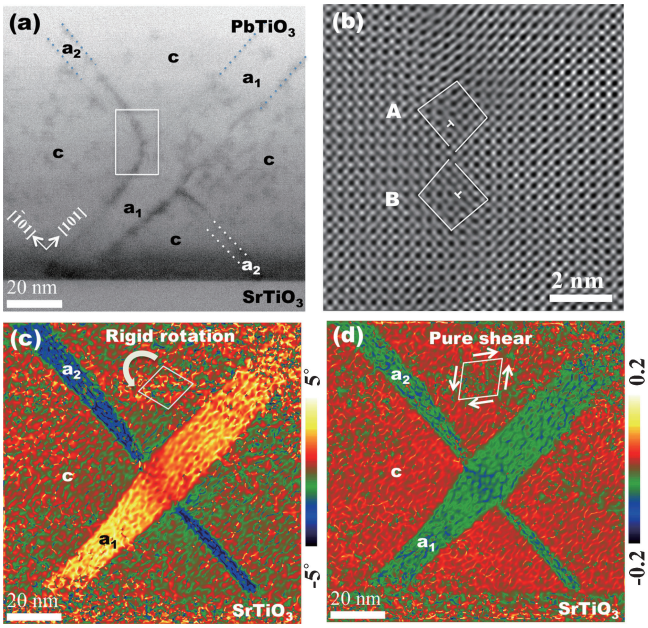

図14　90°ドメイン交差領域の ABF–STEM 像と歪みマップ．

ン交差領域の拡大像である．ドメインの交差領域では 2 方向の a–ドメイン a_1, a_2 と c–ドメインの 3 種のドメインが互いに $(101)_{PTO}$ および $(10\bar{1})_{PTO}$ 面上で整合しなければならない．図(b)の領域 A, B に着目すると，両ドメイン境界の格子が大きく湾曲しており，投影方向の構造の重なりではなく面内で交差し，2 種類の a–ドメインが相互に干渉していると考えて良い．その中心部では 2 つの部分転位と積層不整を生じている．2 つの部分転位は互いに逆向きの Burgers ベクトル $b=1/2a[10\bar{1}]$, $b=1/2a[\bar{1}01]$をもち，$(101)_{PTO}$ 面上で逆向きのすべりによって局所的に TiO_6 八面体が稜共有した結晶学的せん断構造を形成し，格子の湾曲に伴う歪みを緩和している．構造の再編を伴うことから，この様なドメイン間の交差はドメイン境界の運動をピニングし，スイッチングに寄与しないドメインとなる．これらの転位は，基板界面近傍における a–ドメイン形成にも関与する転位と同型である．$\{101\}\langle 10\bar{1}\rangle$がペロブスカイト型構造における転位のすべり系であり，ミスフィット転位の導入にも重要な役割を果たしている[15]．図14(c)(d)は(a)の幾何学的位相解析から算出した歪みマップで，それぞれ(c)剛体回転(d)純粋せん断歪みを表す(歪みの基準は $SrTiO_3$ 基板)．a_1, a_2 ドメインの違いは回転方向のみである．剛体回転に着目すると，a_1, a_2 ドメインの交差領域では，a_2 ドメインは a_1 ドメインに切断されている．ただし，a_1 ドメインの内部でも剛体回転が a_2 ドメインに沿っておおよそ 2°減少している．純粋せん断歪みは両ドメイン共に同程度であるが，交差領域でおおよそ 1%減少している．よって，2 つの a ドメインの交差により a_2 ドメインが寸断されるが，交差領域では a_2 ドメインの影響が a_1 ドメイン交差領域の変形として現れること，ドメインの交差領域では積層不整を伴う部分転位形成による格子変形を起こし，塑性変形することが明らかになった．

9. おわりに

本稿では，筆者が従事してきた強誘電体薄膜における組織形成の研究において，$PbTiO_3/SrTiO_3$ エピタキシャル薄膜における，ドメイン構造，特に弾性場を伴った90°ドメインと整合界面，転位，ドメイン間の弾性的な相互作用を収差補正電子顕微鏡，特に LAADF/ABF–STEM 法を中心に歪みコントラストを活用した局所的な構造や弾性場の評価の観点から強誘電体薄膜のドメイン構造形成に及ぼす局所的な弾性場の影響ついて研究の一端を紹介した．具体的には，(1)基板との格子ミスマッチが小さな c–ドメインが優先的に配向して整合界面が選択的に形成されること，(2) 90°ドメイン境界は歪みを伴って有限の幅を持つが，せん断変形によって自発分極が 1 原子面で急峻に回転していること，(3)基板界面とのミスマッチの大きな a–ドメインは，半整合界面とは異なり，刃状転位対の導入により小傾角粒界様のドメイン境界を形成することによって界面との整合性を維持すること，(4)整合界面の弾性場がドメイン核生成の駆動力になっていること，(5) a–ドメインどうしの接触・交差の場合にも転位が導入され結晶学的せん断構造が形成されることが示唆された．この様に，格子ミスマッチの大きな基板界面やドメイン境界間では，刃状転位の導入によって面間隔と格子回転のミスマッチを解消している．

強誘電体材料自体は，古くから研究されてきた材料であるが，昨今の評価分析技術の著しい進展によって，従来評価が困難だった知見が得られるようになった．筆者らは $PbTiO_3$ 以外にも，リラクサー材料における微細構造，組成相境界 MPB[47)–50)]や近年注目されている非ペロブスカイト型強誘電体の特異なドメイン構造や新しいメカニズムの強誘電体である直方晶 HfO_2[51)–53)]，新奇なマルチフェロイック材料である ε 相 $(Ga, Fe)_2O_3$[54)]などの解析を進めており，様々な新奇強誘電体材料におけるドメイン構造や格子欠陥などの局所構造とその形成メカニズムを明らかにしていきたいと考えている．格子欠陥や界面などに付随する局所弾性場を原子解能でイメージングすることは，強誘電体材料に限らず広く金属材料[55)56)]や半導体材料[57)–59)]など周期構造を持つあらゆる材料において機能発現や組織制御に展開できる．本稿がその一助となれば幸甚である．

本研究の一部は，科学研究費補助金17H05327, 17K18970, 15H04118, 23360283, 21760524，フジクラ財団，加藤科学振興会，コニカミノルタ科学技術振興財団の支援の一環で実施しました．電子顕微鏡の実験は，東北大学金属材料研究所青柳健大助教，同長迫実助手，東北大学先端電子顕微鏡センター早坂祐一郎氏，同青柳英二氏，東北大学大学院工学研究科小林恒誠博士，東北大学ナノテク融合技術支援センター赤間章裕氏，日本電子安原聡氏の協力の下で実施しました．ここに特記して深甚な感謝の意を表します．

文　　献

（1）上江洲由晃：強誘電体，内田老鶴圃，(2016).
（2）R. D. Tilley: Perovskites, Structure–Property Relationships, WILEY, (2016).
（3）高重正明：物質構造と誘電体入門，裳華房，(2003).
（4）中村輝太郎：強誘電体と構造相転移，裳華房，(1995).
（5）Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata and T. Takenaka: Jpn. J of Appl. Phys, **44**(2005), 5040–5044.
（6）T. Shiraishi, N. Kaneko, H. Einishi, T. Shimizu, M. Kurosawa, H. Uchida, T. Kobayashi, T. Kiguchi, T. J. Konno and H. Funakubo: Jpn. J. Appl. Phys. **52**(2013), 09KA11.
（7）C. Asujo, D. Cuchiaro, L. Mcmillan, M. Scott and J. Scott: Nature, **374**(1995), 627–629.
（8）B. Park, B. Kang, S. Bu, T. Noh and J. Jo: Nature, **401**(1999), 682–684.
（9）Y. Kojima, T. Sasaki, T. Watanabe, H. Funakubo, K. Saito and M. Osada: Appl. Phys. Lett., **80**(2002), 2746–2748.
(10) R. E. Cohen: Nature, **358**(1992), 136–138.
(11) H. Miyazawa, E. Natori, S. Miyashita, T. Shimoda, F. Ishii and T. Oguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **39**(2000), 5679–5682.
(12) 黒岩芳弘：日本結晶学会誌，**47**(2005), 147–153.
(13) Y. Ehara, T. Oikawa, T. Yamada and H. Funakubo: Jpn. J. Appl. Phys., **52**(2013), 09KA02.
(14) A. Yu. Emelyanov and N. A. Pertsev: Phys. Rev. B, **68**(2003), 214103.
(15) J. S. Speck and W. Pompe: J. Appl. Phys., **76**(1994), 466–476.
(16) Nobuo Tanaka: Scanning Transmission Electron Microscopy of Nanomaterials, Imperial College Press (2015).
(17) A Howie: Journal of Microscopy–Oxford, **117**(1979), 11–23.
(18) S. J. Pennycook and D. E. Jesson: Ultramicroscopy, **37**(1991), 14–38.
(19) 木本浩司：顕微鏡，**47**(2012), 98–103.
(20) 齋藤　晃：日本結晶学会誌，**47**(2005), 9–14.
(21) 阿部英司：日本結晶学会誌，**47**(2005), 26–31.
(22) R. Ishikawa, N. R. Lugg, K. Inoue, H. Sawada, T. Taniguchi, N. Shibata and Y. Ikuhara: Sci. Rep. **6**(2016), 21273.
(23) S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Appl. Phys. Lett., **95**(2009), 19191.
(24) S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo and Y. Ikuhara: Ultramicroscopy, **110**(2010), 903–923.
(25) 柴田直哉，フィンドレイ　スコット，幾原雄一：顕微鏡，**46**(2011), 55–60.
(26) 柴田直哉，フィンドレイ　スコット，幾原雄一：日本結晶学会誌，**55**(2013), 362–368.
(27) 阿部英司，石川　亮：顕微鏡，**47**(2012), 211–215.
(28) S. Stemmer, S. K. Streiffer, F. Ernst and M. Rühle: Phys. Stat. Sol. (a) **147**(1995), 135–154.
(29) K. Nagashima, M. Aratani and H. Funakubo: Jpn. J. Appl. Phys., **39**(2000), L996–998.
(30) K. Nagashima and H. Funakubo: Jpn. J. Appl. Phys., **39**(2000), 212–216.
(31) A. T J. van Helvoort, O. Dahl, B. G. Soleim, R. Holmestad and T. Tybell: Appl. Phys. Lett., **86**(2005), 092907.
(32) E. Eberg, A. T J. van Helvoort, R. Takahashi, M. Gass, B. Mendis, A. Bleloch, R. Holmestad and T. Tybell: J. Appl. Phys., **109**(2011), 034104.
(33) K. Ishizuka: J. Electron Microsc., **50**(2001), 291–305.
(34) J. Sapriel: Phys. Rev. B, **12**(1975), 5128–5140.
(35) M. Foeth, A. Sfera, P. Stadelmann and P.–A. Buffat: J. Elec. Microsc., **48**(1999), 717–723.
(36) M. J. Hÿtch, E. Snoeck and R. Kilaas: Ultramicroscopy, **74**(1998), 131–146.
(37) T. Kiguchi, K. Aoyagi, Y. Ehara, H. Funakubo, T. Yamada, N. Usami and T. J. Konno: Sci. Technol. Adv. Mater., **12**(2011), 034413.
(38) T. Kiguchi, K. Aoyagi, Y. Ehara, H. Funakubo, T. Yamada, N. Usami and T. J. Konno: Key Eng. Mater., **566**(2013), 167–170.
(39) T. Kiguchi, T. J. Konno, Y. Ehara, T. Yamada and H. Funakubo: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **1515**(2013), mrsf12–1515–II05–02.
(40) T. Kiguchi, K. Aoyagi, T. J. Konno, S. Utsugi, T. Yamada and H. Funakubo: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **1199** (2010), 1199–F09–08.
(41) M. Igarashi, Y. Sato, N. Shibata, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: J. Mater. Sci., **41** (2006), 5146–5150.
(42) S. Y. Hu, Y. L. Li and L. Q. Chen: J. Appl. Phys., **94**(2003), 2542–2547.
(43) C. D. Theis and D. G. Schlom: J. Mater. Res., **12**(1997), 1297–1305.
(44) J. S. Speck, A. C. Daykin, A. Seifert, A. E. Romanov and W. Pompe: J. Appl. Phys., **78**(1995), 1696–1706.
(45) C. M. Foster, W. Pompe, A. C. Daykin and J. S. Speck: J. Appl. Phys., **79**(1996), 1405–1415.
(46) 北野保行：電子顕微鏡，**25**(1990), 2–10.
(47) T. Kiguchi, C. Fan, T. Shiraishi and T. J. Konno: Jpn. J. Appl. Phys., **56**(2017), 10PB12.
(48) T. Kiguchi, Y. Misaka, M. Nishijima, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki and T. J. Konno: J. Ceram. Soc. Jpn., **121**(2013), 236–241.
(49) C. Fan, T. Kiguchi, A. Akama and T. J. Konno: J. Ceram. Soc. Jpn., **123**(2015), 565–569.
(50) C. Fan, T. Kiguchi, A. Akama and T. J. Konno: J. Ceram. Soc. Jpn., **124**, (2016), 697–701.
(51) T. Shimizu, K. Katayama, T. Kiguchi, A. Akama, T. J. Konno and H. Funakubo: Appl. Phys. Lett., **106**(2015), 077139.
(52) T. Kiguchi, S. Nakamura, A. Akama and T. Shiraishi: J. Ceram. Soc. Jpn., **124**(2016), 689–693.
(53) T. Shimizu, K. Katayama, T. Kiguchi, A. Akama, T. J Konno, O. Sakata and H. Funakubo: Sci. Rep., **6**(2016), 32931.
(54) T. Katayama, S. Yasui, Y. Hamasaki, T. Shiraishi, A. Akama, T. Kiguchi and M. Itoh: Adv. Funct. Mater., **27**(2017), 1704789.
(55) T. Kiguchi, Y. Ninomiya, K. Shimmi, K. Sato and T. J. Konno: Mater. Trans., **54**(2013), 668–674.
(56) S. Matsunaga, T. Kiguchi, K. Sato and T. J. Konno: Mater. Trans., **56**(2015), 923–927.
(57) M. Sennor, S. L.–Korinek, Y. Championand and M. J. Hytch: Mater. Sci., **43**(2008), 3806–3811.
(58) T. D. Young J. Kioseoglou, G. P Dimitrakopulos, P. Dluzewski and P. Komninou: J. Phys. D: Appl. Phys., **40**(2007), 4084–4091.
(59) M. J. Hÿtch, J.–L. Putaux and J.–M. Pénisson: Nature, **423**(2003), 270–273.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

木口賢紀

1997年12月　東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了
1998年１月–2007年11月　東京工業大学工学部助手(総合分析支援センター)
2007年12月– 現職
専門分野：材料工学・電子顕微鏡・結晶工学
◎酸化物薄膜・単結晶，軽金属，半導体の結晶成長，組織解析に従事．電子線やＸ線を用いた構造解析技術や分析技術を中心に活動．

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

木口賢紀

舟窪　浩

今野豊彦