## 2022年度 修士論文

Silk Fibroin Filmの圧電性向上の研究

1521516 金木 進

2023年3月

東京理科大学 理学研究科 応用物理学専攻 中嶋研究室

# 目 次

第1章	序論	2
1.1	研究背景	2
	1.1.1 SDGs	2
	1.1.2 絹糸	3
1.2	研究の目的	3
第2章	原理	4
2.1	圧電性	4
	2.1.1 圧電基本式と電気機械結合係数	4
	2.1.2 生体材料の圧電性	6
	2.1.3 絹糸の圧電性	6
2.2	誘電率	6
	2.2.1 高分子の誘電率	6
第3章	実験手法	7
3.1	試料作製方法	7
3.2	評価方法	8
	$3.2.1$ X線回折 $(\theta - 2\theta$ 測定と Pole figure 測定 $)$	8
	3.2.2 原子間力顕微鏡 (AFM), 圧電応答顕微鏡 (PFM)	12
	3.2.3 誘電率測定と圧電共鳴法	16
	3.2.4 DSC	18
第4章	結果と考察	19
第5章	総括	20
笙6音	付録	91

### 第1章 序論

#### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 SDGs

2015年9月25日-27日、国連総会において「国連持続可能な開発サミット」が開催された。そして、2030年までに実現する国際目標として"Transforming Our World: 2030 Agenda for Sustainable Development"が採択された<sup>[1]</sup>。だれも取り残さなさい (leave no one behind) を基本理念とし、17の目標と169のターゲットから構成されている。まとめて「持続可能な開発目標(SDGs: Sustainable Development Goals)」と呼ばれる。図1.1の通り、17個の目標は貧困、紛争、健康などの人間的な活動の問題から気候変動、海洋環境など環境問題まで言及している。科学技術の向上により人類の生活は向上してきたが、今後は環境に対する負荷、発展途上国にも普及するか、なども考慮しなくてはならない。

# SUSTAINABLE GALS DEVELOPMENT GALS



図 1.1: 持続な開発目標 (SDGs) における 17 個の目標が記述されたポスター [2]

- 1.1.2 絹糸
- 1.2 研究の目的

### 第2章 原理

#### 2.1 圧電性

#### 2.1.1 圧電基本式と電気機械結合係数

圧電体には正圧電効果と逆圧電効果という性質が存在する。生じた歪みに対して、応力と電場の寄与がある。さらに生じた電束密度に対しても電場と歪みの二つの寄与がある。これらを式にまとめると

$$\begin{cases} \delta S = \frac{\partial S}{\partial T} \delta T + \frac{\partial S}{\partial E} \delta E = s^E \delta T + d\delta E \\ \delta D = \frac{\partial D}{\partial T} \delta T + \frac{\partial D}{\partial E} \delta E = d\delta T + \varepsilon^T \delta E \end{cases}$$
(2.1)

となる。実際の試料は1軸方向、2軸方向、3軸方向のみだけでなく、せん断歪みを考慮する必要があり、テンソル形式で記述される。ここで、 $\delta S \to S, \delta T \to T, \delta E \to E, \delta D \to D$  とし、テンソル行列を [ ] で表すと式 2.1 は

$$\begin{cases} [S] = [s^E] [T] + [d_t] [E] \\ [D] = [d] [T] + [\varepsilon^T] [E] \end{cases}$$
(2.2)

となり、これを圧電 d 形式と呼ぶ。式 2.2 をテンソルの要素も含めて記述すると

$$\begin{cases}
\begin{pmatrix} S_{1} \\ S_{2} \\ S_{3} \\ S_{4} \\ S_{5} \\ S_{6} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix}
s_{11}^{E} & s_{12}^{E} & s_{13}^{E} & s_{14}^{E} & s_{15}^{E} & s_{16}^{E} \\ s_{21}^{E} & s_{22}^{E} & s_{23}^{E} & s_{24}^{E} & s_{25}^{E} & s_{26}^{E} \\ s_{31}^{E} & s_{32}^{E} & s_{33}^{E} & s_{34}^{E} & s_{35}^{E} & s_{36}^{E} \\ s_{41}^{E} & s_{42}^{E} & s_{43}^{E} & s_{44}^{E} & s_{45}^{E} & s_{46}^{E} \\ s_{51}^{E} & s_{52}^{E} & s_{53}^{E} & s_{54}^{E} & s_{55}^{E} & s_{56}^{E} \\ s_{61}^{E} & s_{62}^{E} & s_{63}^{E} & s_{64}^{E} & s_{65}^{E} & s_{66}^{E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix}
T_{1} \\ T_{2} \\ T_{3} \\ T_{4} \\ T_{5} \\ T_{6} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix}
d_{11} & d_{21} & d_{31} \\ d_{12} & d_{22} & d_{32} \\ d_{13} & d_{32} & d_{34} \\ d_{15} & d_{22} & d_{35} \\ d_{16} & d_{62} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix}
E_{1} \\ E_{2} \\ E_{3} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
D_{1} \\ D_{2} \\ D_{3}
\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}
d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix}
T_{1} \\ T_{2} \\ T_{3} \\ T_{4} \\ T_{5} \\ T_{6}
\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}
\varepsilon_{11}^{T} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11}^{T} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}^{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix}
E_{1} \\ E_{2} \\ E_{3}
\end{pmatrix}$$

となる。式 2.2 を式変形すると

$$\begin{cases}
[T] = [c^E] [S] - [e_t] [E] \\
[D] = [e] [S] + [\varepsilon^S] [E]
\end{cases}$$
(2.4)

$$\begin{cases} [S] = [s^D] [T] - [g_t] [D] \\ [E] = -[g] [T] + [\beta^T] [D] \end{cases}$$

$$(2.5)$$

$$\begin{cases}
[T] = [c^{D}] [S] - [h_{t}] [D] \\
[E] = -[h] [S] + [\beta^{s}] [D]
\end{cases}$$
(2.6)

の三式を導け、それぞれ式 2.4 を圧電 e 形式, 式 2.5 を圧電 g 形式, 式 2.6 を圧電 h 形式と呼ぶ。 応力 T. 電場 E. 歪み S. 電東密度 D の係数である [d],[e],[g],[h] ではそれぞれ、

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_j}\right)_E = \left(\frac{\partial S_j}{\partial E_i}\right)_T \tag{2.7}$$

$$e_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial S_j}\right)_E = -\left(\frac{\partial T_j}{\partial E_i}\right)_S \tag{2.8}$$

$$g_{ij} = -\left(\frac{\partial E_i}{\partial T_i}\right)_D = \left(\frac{\partial S_j}{\partial D_i}\right)_T \tag{2.9}$$

$$h_{ij} = -\left(\frac{\partial E_i}{\partial S_j}\right)_D = -\left(\frac{\partial T_j}{\partial D_i}\right)_S \tag{2.10}$$

で定義される。また、それぞれの圧電定数間には弾性コンプライアンスs、誘電率 $\epsilon$ を介して以下の関係がある。

$$d = es (2.11)$$

$$g = hs (2.12)$$

$$d = \varepsilon g \tag{2.13}$$

$$e = \varepsilon h \tag{2.14}$$

圧電定数と同様に、圧電効果を示す定数として電気機械結合係数kがある。電気機械結合係数kは電気的エネルギーと機械的エネルギーの変換を表す係数であり、式 2.15 のように与えた電気エネルギーと生じた機械エネルギー、あるいは与えた機械的エネルギーと生じた電気的エネルギーの比の平方根で定義される。

$$k^2 = \frac{\text{出力機械的エネルギー}}{\text{入力電気的エネルギー}} = \frac{\text{出力電気的エネルギー}}{\text{入力機械的エネルギー}}$$
 (2.15)

また、電気機械結合係数はkは $k_{31}$ , $k_{33}$ の様に、電場方向と機械入出力方向を示す二つの下付き文字で表現される。表 2.1 に代表的な圧電材料である PZT と PVDF の物性値をまとめた。

表 2.1: PZT と PVDF の物性値

材料	弾性率 [N/m²]	比誘電率 $arepsilon/arepsilon_0$	$d_{31}[\mathrm{pC/N}]$	$g_{31}[\mathrm{Vm/N}]$	電気機械結合係数 $k_{31}$			
PZT	83.3	1200	110	0.01	0.31			
PVDF	3.0	13	20	0.17	0.10			
水晶	77	4.5	2	0.05	0.09			
VDCN/VAc	4.5	5	6	0.13	0.06			
VDCN/MMA	4.5	5	0.3	0.007	0.003			

- 2.1.2 生体材料の圧電性
- 2.1.3 絹糸の圧電性
- 2.2 誘電率
- 2.2.1 高分子の誘電率

## 第3章 実験手法

### 3.1 試料作製方法

#### 3.2 評価方法

#### 3.2.1 X線回折 ( $\theta - 2\theta$ 測定と Pole figure 測定)

本研究では $\theta - 2\theta$ 測定にて結晶性を評価し、配向性の評価にはPole figure 測定を用いた。

#### $\theta - 2\theta$ 測定の原理

試料の結晶構造の解析のために XRD(X-Ray Diffraction) の  $\theta$  –  $2\theta$  測定を行った。測定には 図 3.1 に示した RINT-2000(Rigaku Corporation) を使用した。ある結晶粒における面間隔 d の格子面 (hkl) が入射 X 線に対し、式 3.1 の式を満たすとき回折が生じる。

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (n \in \mathbb{Z}) \tag{3.1}$$

このとき、回折線の方向は入射 X線の方向に対して図 3.2 の関係がある。よって測定時には図 3.3 のように X 線源と X 線検出器を走査させる。図 3.2 の赤い矢印は回折に寄与している格子面の法線方向を示している。格子面の法線方向、もしくは逆格子ベクトル  $g_{hkl}$  は測定時において入射角  $\theta$  を走査させても変動しない。よって  $\theta$   $-2\theta$  測定は測定対象の全ての結晶の格子面の法線方向が測定試料の法線方向に存在している状態が望ましい。また、この状態を多結晶という。結晶が配向している、あるいは単結晶の場合において  $\theta$   $-2\theta$  測定を行うとピークが小さくなる、見れないといった現象を生じる。よって本研究では  $\theta$   $-2\theta$  測定にて結晶性を評価し、配向性の評価には Pole figure 測定を用いた。



図 3.1: RINT-2000(Rigaku Corporation)

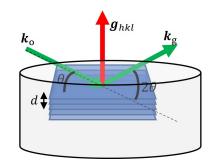


図 3.2:  $\theta - 2\theta$  測定における面間隔  $d \ge \theta$  の 関係。赤い矢印は回折に寄与している格子 面の法線方向。

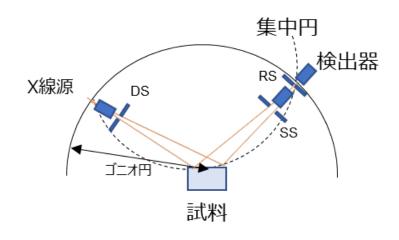


図 3.3: 集中法光学系

#### Pole figure 測定の原理

 $\theta-2\theta$  測定は試料表面に平行な格子面を測定するため、結晶面の逆格子ベクトル  $g_{hkl}$  は常に 試料の表面に垂直方向を向いている。逆格子ベクトル  $g_{hkl}$  の大きさは結晶面の間隔 d の逆数 1/d に対応しており、 $\theta-2\theta$  測定は結果的に様々な d 値の格子面を観測する。 $\theta-2\theta$  測定においても試料の配置を変更するなどによって配向の有無程度は判断可能である。しかし配向度などの定量な詳しい評価は Pole figure 測定などが必要になる。

Pole figure 測定 (別名:極点測定) は  $\theta$  –  $2\theta$  測定における回折角度  $2\theta$  を固定し、試料を回転、あおりを行い回折強度を測定する手法である。測定する回折面は固定されているため図 3.4 の 通り、 $\mathbf{g}_{hkl}$  の長さは一定となる。試料を  $\alpha$ (あおり) と  $\beta$ (面内回転) という 2 つの優先方位軸を用いて、回折角度一定の半球をスキャンする。計測結果は図 3.4(B) の通り、極図形を用いて表現する。配向度は図 3.4(C) の通り、得られた極座標を半径方向に積分し、以下の式 3.2 に基づいて計算される。

配向度 = 
$$\frac{360 - \sum \mathcal{C} - \rho$$
の半値幅  $\times 100$  (3.2)

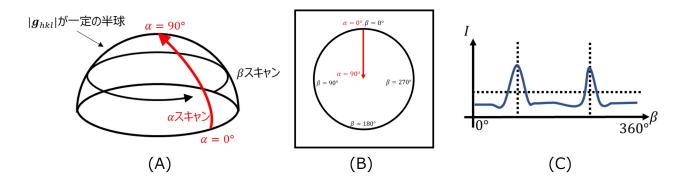


図 3.4: Pole figure 測定の概念図. (A) はスキャン方向. (B) は極図形. (C) は極図形の β 依存性.

Pole figure 測定には図 3.5 のアウトプレーンの測定と図 3.6 のインプレーンの測定が存在する。アウトプレーンは試料に対するあおりを試料台を傾けて実現する。よって、 $\alpha=0^\circ$  近傍においては試料の側面に入射されてしまうため測定が困難になる。結果的にアウトプレーンの想定では  $\alpha=0^\circ\sim 90^\circ$  の全極点測定は実質不可能である。インプレーンの Pole figure 測定は図 3.6 の通り、試料台を傾けず受光部を傾けてあおり  $\alpha$  を実現する。光学系においては図 3.7 の  $2\theta$  軸に直行する軸である  $2\theta_\chi$  軸を利用する。インプレーンの Pole figure 測定で  $\alpha=0$  は低角で測定する薄膜法を同様の状況であるため、薄膜法で使用する光学素子を使用する。例えば、集中光学法では集中発散ビーム (BB) を使用するが Pole figure 測定では薄膜法で使用される平行ビーム (PB) を使用する。本研究においては Pole figure 測定が可能である Smart lab(Rigaku Corporation) を使用した。

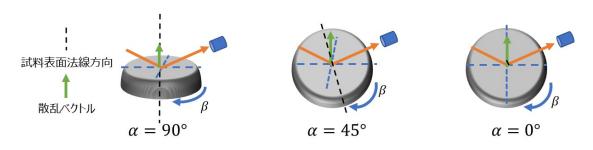


図 3.5: アウトプレーンの Pole figure 測定

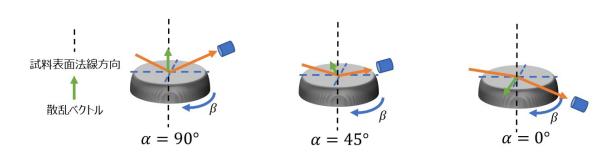


図 3.6: インプレーンの Pole figure 測定

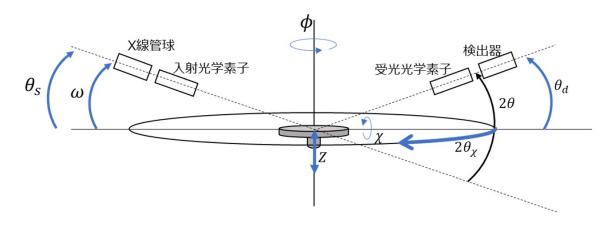


図 3.7: XRD の測定系



図 3.8: Pole figure 測定に用いた XRD(Rigaku corportaion)

#### 3.2.2 原子間力顕微鏡 (AFM), 圧電応答顕微鏡 (PFM)

原子間力顕微鏡 (AFM)、圧電応答顕微鏡 (PFM) はどちらも走査型プローブ顕微鏡 (SPM) に属する。走査型プローブ顕微鏡 (SPM) とは、微小な深針 (カンチレバー) で試料をなぞり、その形状や物性を観察、計測する顕微鏡の総称である。図 3.9, 3.10 に SPM の基本構成を示す。 SPM に属する顕微鏡は図 3.9 のようにカンチレバーを試料表面に接触または接近させて、走査中に生じる試料のある物理量の変化を検出する。本研究にて用いる SPM は原子間力顕微鏡 (AFM) と圧電応答顕微鏡 (PFM) のみである。この二つにおいては、図 3.10 のようにそれぞれの物理量変化によってカンチレバーがたわみ、そのカンチレバーに照射したレーザーの変位をフォトディテクターで計測し、測定対象の物理量変化を測定する。つまり、レーザーの変位から物質表面の物性変化をみる。原子間力顕微鏡 (AFM) はカンチレバーと試料間に生じる原子間力を検出し試料表面画像を取得する。圧電応答顕微鏡 (PFM) は試料の逆圧電効果による表面の歪みをカンチレバーの変位として取得し画像化する。

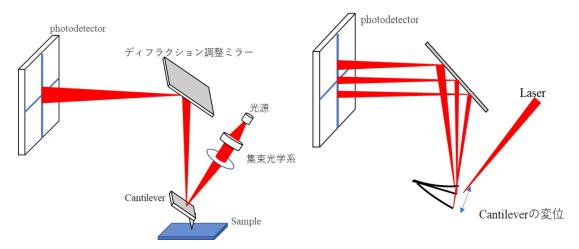


図 3.9: 走査型顕微鏡 (SPM) の光学系

図 3.10: Cantilever と Photodetector の関係

#### AFM (Atomic Force Microscopy)

図3.11はAFMの信号模式図である。AFMの測定手法にはタッピングモード(ACモード)とコンタクトモード(DCモード)がある。タッピングモードは、カンチレバーを内部に存在する圧電素子を用いて共振周波数で振動させ、試料表面を断続的に接触させながら走査する。測定対象の表面形状からカンチレバーの振動振幅が変動し、画像化する。正確にはカンチレバーを試料表面に近づけると原子間力を検出し、この瞬間カンチレバーの振動振幅は小さくなる。この振動振幅の変位をレーザーの変位として取得し、この変位分だけ元に戻すようにフィードバックをかけ、Z軸方向を Z ピエゾで調整する。この Z ピエゾの変位を画像化し、表面像を得る。コンタクトモードはタッピングモードと異なり、カンチレバーを振動させずに静的な状態で試料に常に接触させながら試料表面を走査し、表面の凹凸に対応したカンチレバーのたわみをレーザーの変位としてフォトディテクターから検出する。このレーザーの変位を一定にするように Z ピエゾを用いて、フィードバック制御を行う。その Z ピエゾの変位を表面形状として画像化する。本研究において、AFMを用いた計測はカンチレバーの消耗の観点からタッピングモードで行った。

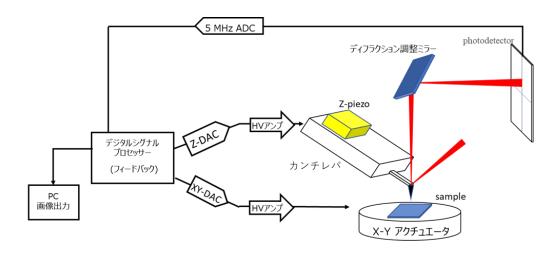


図 3.11: AFM の信号模式図

#### PFM (Piezoresponse Force Microscopy)

走査型プローブ顕微鏡(Scanning Prob Microscope, SPM)の一種として圧電応答顕微鏡(Piezoresponse Force Microscopy, PFM)がある。圧電応答顕微鏡(PFM)は試料の逆圧電効果による表面の歪みをカンチレバーの変位として取得し画像化する顕微鏡である。図 3.12 のように試料片面基板からカンチレバー間で交流電場を印加する。このとき試料の分極方向に依存して、電場の変化に対応した歪みが試料に生じる。その歪の大きさはカンチレバーの変位の大きさとして現れ、Amplitude 像として取得できる。

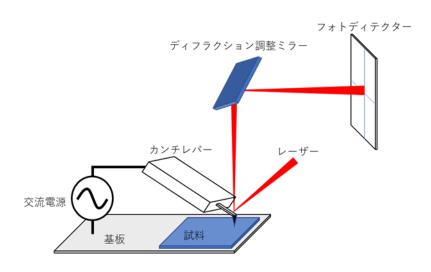


図 3.12: PFM の概念図

また、図3.13のように交流電場に対応した試料の歪み方向は試料中の分極方向に依存しているため、この分極方向を交流電場と歪みの位相差から解析し、Phase 像として取得できる。PFMはカンチレバーを試料上に接触させ走査するコンタクトモードで行われる。カンチレバーと試料からの相互作用を加味した共振周波数、コンタクト周波数でカンチレバーを振動させることで、その振動振幅の変化から、より高精度に圧電応答を観察できるようになっている。しかし、そのコンタクト周波数は走査中一定に保たれているわけではない。なぜならば、走査中の試料表面の形状変化によるカンチレバーの接触面積の違いがコンタクト周波数をシフトさせる要因になる。コンタクト周波数のシフトにより、圧電応答によるカンチレバーのたわみ変化の大き

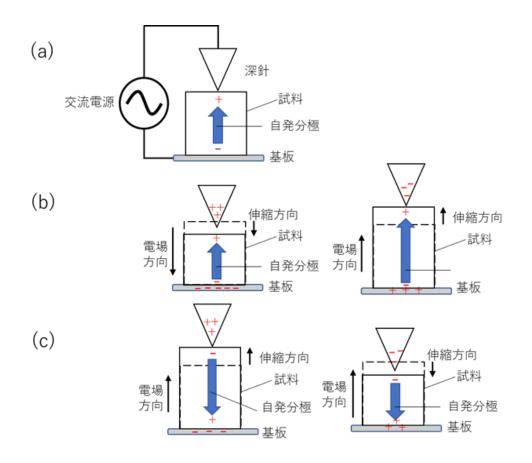


図 3.13: PFM の Phase 像概念図。(a):電場 E=0,(b):交流電場と試料の伸縮方向が同位相であるときの自発分極方向,(c):交流電場と試料の伸縮方向が逆位相であるときの自発分極方向

さと走査中における試料表面の形状変化によるカンチレバーのたわみ変化がクロストークして しまい、正確な圧電応答や表面像を取得できなくなる。よって測定材料は測定前に表面を平ら にする必要がある。

図 3.13 は垂直方向のみでの議論である。しかし、図 3.12 におけるフォトディテクターから分かる通り、図 3.14 の様に試料の面内方向の圧電性の評価も可能である。本研究においてはずり圧電の評価にて使用した。

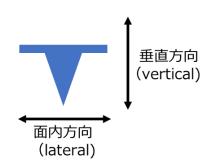


図 3.14: カンチレバーにおける面内方向 (Lateral) と垂直方向 (Vertical) の関係

生体材料の一つであるコラーゲンの圧電行列は以下の通りである。

$$\begin{pmatrix}
0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\
0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\
d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0
\end{pmatrix}$$
(3.3)

コラーゲン繊維の側面において面内 PFM、コラーゲン繊維の断面において垂直 PFM を行った報告がある  $^{[3]}$ 。このように生体材料の圧電測定において PFM は頻繁に利用されている。

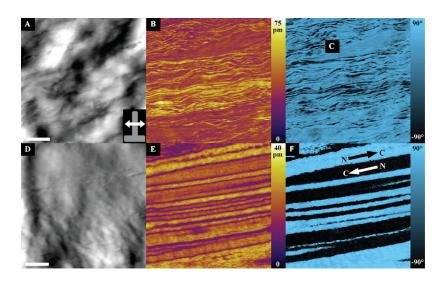


図 3.15: コラーゲン繊維(側面)での面内 PFM<sup>[3]</sup>. (A)AFM topology(B) 面内 PFM(C) 面内 PFM の Phase (D)AFM topology(E) 面内 PFM(F) 面内 PFM の Phase. (A)-(C) のスケールバーは 2 µm, (D)-(F) のスケールバーは 200 nm.

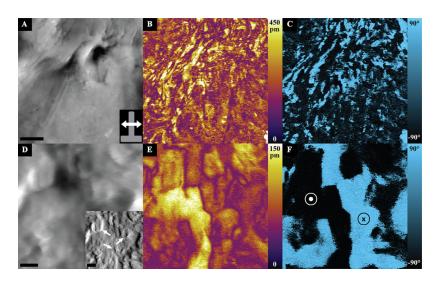


図 3.16: コラーゲン繊維(断面)での垂直 PFM<sup>[3]</sup>. (A)AFM topology(B) 垂直 PFM(C) 垂直 PFMの Phase (D)AFM topology(E) 垂直 PFM(F) 垂直 PFMの Phase. (A)-(C)のスケールバーは 2 μm, (D)-(F)のスケールバーは 200 nm.

#### 3.2.3 誘電率測定と圧電共鳴法

作成したシルクフィブロインフィルムの誘電率はインピーダンスアナライザ図3.17(KEYSIGHT 4294A) を用いて測定した。圧電性の評価においては誘電率に現れる圧電性による効果を圧電共鳴法に基づいて評価した。

#### 誘電率測定の原理

インピーダンスアナライザは自動平衡ブリッジ回路で構成されており図 3.18 の通りである。自動平衡ブリッジ回路は試料に印加される電圧を計測する交流電圧計  $V_1$  と、試料を流れる電流を算出するために用いる交流電圧計  $V_2$  から構成されている。また、交流電圧計  $V_1$  は四端子測定が行われている。図 3.18 における  $L_C$  はオペアンプの仮想短絡により 0 V である。オペアンプの高インピーダンス特性により、試料を流れる電流  $i_x$  と  $i_r$  は等価とみなせる。 $i_r$  は以下の式の通り、交流電圧計  $V_2$  を用いて計算できる。

$$i_r = i_x = -\frac{V_2}{R_r} \tag{3.4}$$

試料に印加される電圧  $V_1$  と試料を流れる電流  $i_x$  を用いて以下の式のように、試料のインピーダンス Z を算出できる。また、式 3.5 における R はレジスタンス、X はリアクタンスである。

$$Z = \frac{V_1}{i_x} = \frac{V_1}{i_r} = -\frac{V_1}{V_2} R_r = R + jX \tag{3.5}$$

式 3.5 より基準抵抗  $R_r$  と交流電圧比  $V_1/V_2$  から求まる。また、アドミッタンスはインピーダンスの逆数であるため式 3.6 のように決まる。式 3.6 における G はコンダクタンス、B はサセプタンスである。

$$Y = \frac{1}{Z} = -\frac{V_2}{V_1} \frac{1}{R_r} = G + jB \tag{3.6}$$



図 3.17: KEYSIGHT 4294A

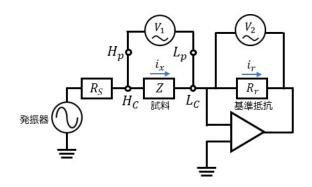


図 3.18: 自動平衡ブリッジ回路

測定試料が高インピーダンスな誘電体であり、測定する周波数区間が  $40~\mathrm{Hz}$  - $110~\mathrm{MHz}$  であるため、測定試料の等価回路として抵抗 R とコンデンサ C の並列モデルを採用する。このとき、アドミッタンス  $Y_s$  は以下のように記述できる。

$$Y_s = \frac{1}{R} + j\omega C \tag{3.7}$$

一方、測定試料を理想的なコンデンサとみなすとき、そのアドミッタンスは試料の寸法 (厚さd, 電極面積 S) を用いて以下のように求められる。

$$Y_p = j\omega C_p = j\omega \varepsilon^* \frac{S}{d} = j\omega (\varepsilon' - j\varepsilon'') \frac{S}{d} = \omega \varepsilon'' \frac{S}{d} + j\omega \varepsilon' \frac{S}{d}$$
(3.8)

式 3.7 の  $Y_s$  と式 3.8 の  $Y_p$  は等価であるため、誘電率の実部  $\varepsilon'$  と虚部  $\varepsilon''$  は以下のように記述できる。

$$\varepsilon' = C\frac{d}{S} \tag{3.9}$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{\omega RS} \tag{3.10}$$

これより、インピーダンスアナライザを用いてアドミッタンスYを計測しその実部虚部から、抵抗RとコンデンサCの値を求めて、式 3.9 と式 3.10 から誘電率の実部虚部を計算出来る。圧電性の評価においては誘電率を測定し圧電共鳴法を用いて評価した。

#### 圧電共鳴法

### 3.2.4 DSC

## 第4章 結果と考察

## 第5章 総括

## 第6章 付録

### 参考文献

- [1] UN Desa, et al. Transforming our world: The 2030 agenda for sustainable development. 2016.
- [2] 国際連合広報センター. Sdgs のポスター・ロゴ・アイコンおよびガイドライン, アクセス日 (2022年11月5日). https://www.unic.or.jp/activities/economic\_social\_development/sustainable\_development/2030agenda/sdgs\_logo/.
- [3] Denise Denning, Sofiane Alilat, Stefan Habelitz, Andrzej Fertala, and Brian J Rodriguez. Visualizing molecular polar order in tissues via electromechanical coupling. *J. Struct. Biol.*, Vol. 180, No. 3, pp. 409–419, 2012.

## 謝辞