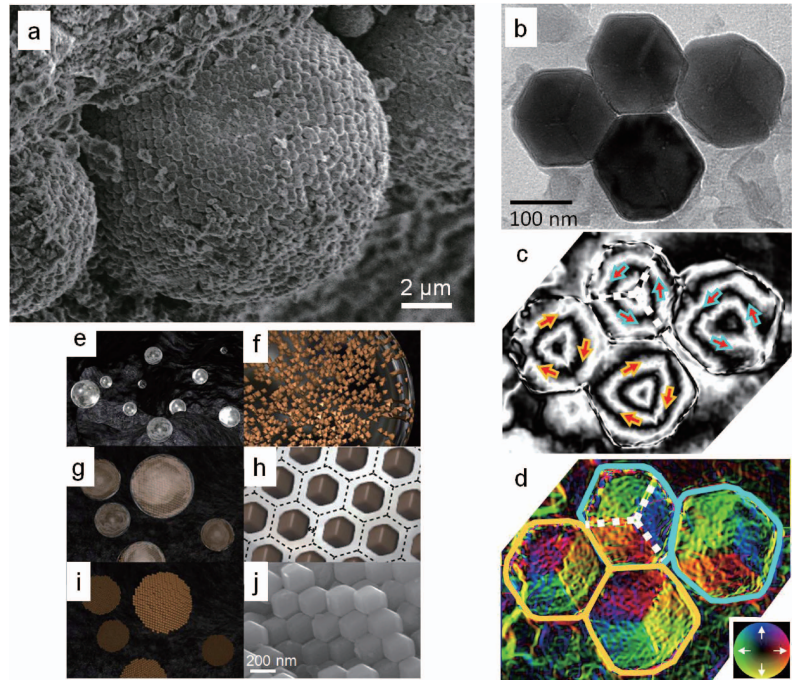


最優秀賞

隕石内部の SEM, Holography
観察からわかる
太陽系形成期の「水」の痕跡

① 46 億年前、太陽系が誕生したとき、宇宙物質の蒸発や凝縮、衝突合体のプロセスを経て惑星や小惑星などの天体も同時に作られた。小惑星の欠片である「隕石」には、大きな惑星ではすでに失われている太陽系形成期の環境を読み解くカギが残されている。隕石中には、写真 a のように、サイズの揃った磁鉄鉱ナノ粒子 (Fe_3O_4) が三次元的に整然と並んだコロイド結晶のような含水鉱物も一緒に存在していることがある。しかも、その形状はミクロンサイズの「球状」をしている。地球上に見られる一般的な磁性体粒子（例えば、砂鉄）は、通常、粒子外部に磁場が漏れて数珠状に集まるため、なぜ隕石中では球状に集合するのか不明であった。そこで、我々は電子線ホログラフィーを用いて隕石ナノ粒子内部の磁場を直接観察した。カーボン膜上に分散させた隕石ナノ粒子 (Tagish Lake 隕石) の TEM 像を写真 b に示す。写真 c は観察した粒子内部の磁力線分布、d は磁場の方向や強さを表すのによく用いられるカラーホイールマップである。各粒子の内部で綺麗な渦状磁区 (Vortex) が形成されていることが世界で初めてわかった。Tagish Lake 隕石には、磁鉄鉱だけでなくサボナイトのような含水鉱物も一緒に見つかったため、隕石中には「水」が存在していたと言われている。今回の磁場観察と球状コロイド結晶の様子から、隕石内部の水は「水滴」の状態が無重力かつ無磁場の空間に浮かんでおり（模式図 e）、極めて長い時間を経て徐々に水が蒸発した際、粒子が均一に液相成長し（模式図 f）磁場を粒子内部に閉じ込めたと考えられ、その結果、模式図 g~i、写真 j のように、各粒子の反発力によって球状に規則正しくと並んだと考えられる。隕石中には液体の水そのものは発見されていないが、上記の写真は、明らかに隕石内部に存在した「水滴」の痕跡を示しており、人類が発見した最古の（水）化石とも言えるであろう。



② 日立製 SEM 3kV, 日立製ホログラフィー TEM 300kV (Lorentz stage)

③ (JFCC ナノ構造研究所) 佐藤岳志・山本和生 (東北大) 木村勇氣

④ (JFCC ナノ構造研究所) 佐藤岳志・山本和生 (東北大) 木村勇氣

優秀賞

緑色発光クリスタル
玉米の創製

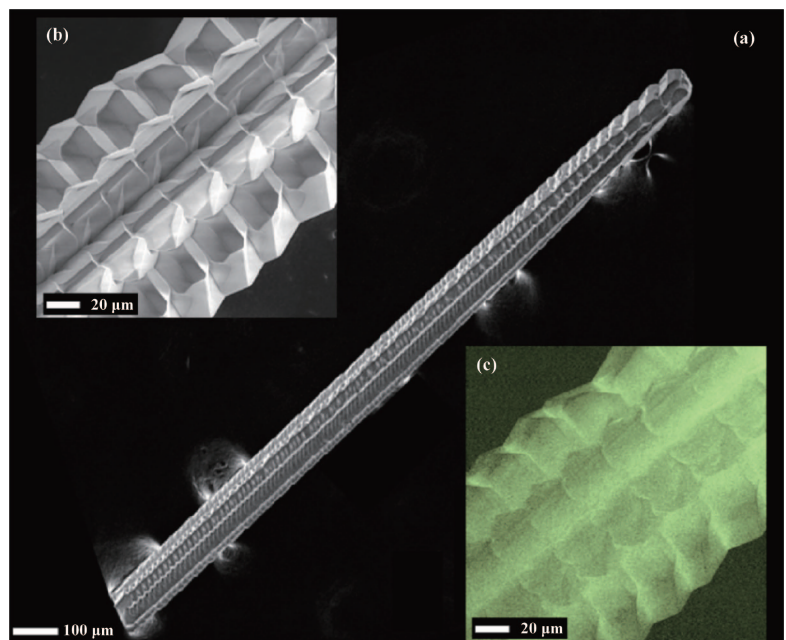
① 応力発光体は微小な力学的刺激により繰り返し発光する新規な発光材料で、社会インフラ等の異常診断システムとしての応用研究が盛んに行われている*1。これまでに応力発光強度の増強方法として、応力発光体の化学的組成の制御、共賦活元素の導入など多くの方法が報告されているが、我々は産業移転時に有利な固相反応法に高温昇華制御技術や低融点法、ナノ構造前駆体法等を組み合わせた独自の方法によって、応力発光粒子同士が密に隣接した高い機械的エネルギー伝達効率構造を有し、かつ高柔軟なモルフォロジの応力発光体の開発に成功した。

図(a), (b)は開発した Sr-Al-O 系玉米 (中国名: とうもろこし 態様の意) 応力発光体の全体像と拡大像の SEM 像を示している。開発した応力発光体は数十 μm の粒子が密接して単軸方向に粒子配列していることがわかる。また、図(c)はカソードルミネッセンス (CL) 像を示しており、すべての粒子において発光が観測され、その発光波長はヒトの分光視感効率率が最大となる 550nm 付近を中心としたブロードなピーク (Eu^{2+} の $4f-5d$ 許容遷移) を示した。このような特異的なモルフォロジの Sr-Al-O 系発光粒子は、従来の球状二次粒子の応力発光体とは異なる応力発光特性が期待され、応力発光を用いた構造体診断技術の高性能化に貢献できるものと考えられる。*1 徐超男ら、「応力発光による構造体診断技術」, (株)NTS 出版, (2012)。

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

③ (九州大学大学院) 塗 東・上村 直 (産業技術総合研究所) 藤尾侑輝・藤原理賀・寺澤佑仁・川崎悦子・徐 超男

④ (九州大学大学院) 塗 東 (産業技術総合研究所) 川崎悦子・藤尾侑輝

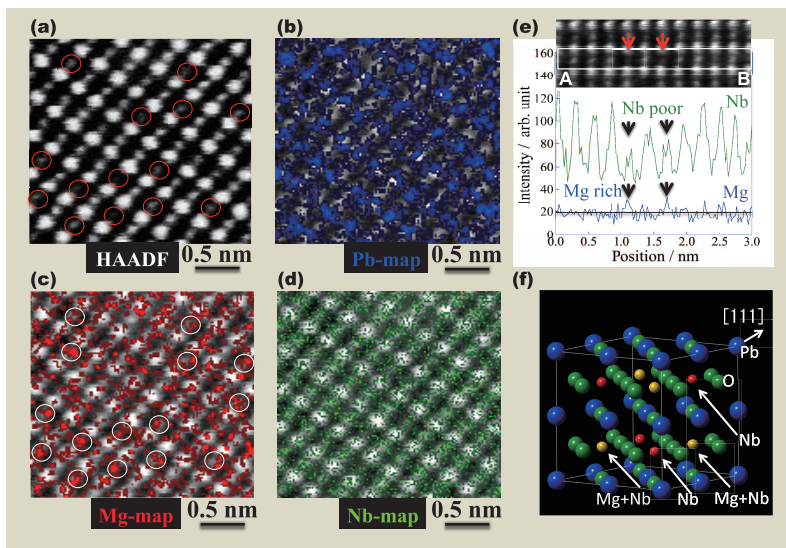


凡例：①説明, ②装置・撮影条件, ③出品者所属氏名, ④撮影者所属氏名

優秀賞

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 規則構造の原子分解能組成分析

① Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN) は、巨大圧電・誘電特性を示す代表的なリラクサーであり、Mg/Nb が〈111〉方向に1:1に規則化した数nmサイズの化学的規則構造を持つが、1:1型規則構造ではMg²⁺とNb⁵⁺の電荷中性条件(平均+4価)を満足せず、その構造は長年の謎であった。近年HAADF-STEM観察による像コントラストから、Charge-balanced random-layered modelと呼ばれる(Mg_{2/3}Nb_{1/3}):Nb=1:1規則構造が提案されたが、ドーパントを含まないPMNにおいて、組成分析による直接的な解析はなされていない。画像(a)はCSD法で作製したPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃/SrTiO₃(001)(PMN/STO)エピタキシャル薄膜のPMN層断面を[110]方向から投影したHAADF-STEM像、(b)-(d)はそれぞれPb-L線(青)、Nb-L線(緑)、Mg-K線(赤)のEDS元素マップを(a)に重ねた像である。本測定では、0.1msecのdwell timeで高速スキャンして積算したが、試料ダメージが激しく3分間の積算が限界であったためS/Nが低い。また、一般に、Mg-K線の強度は微弱であるため、1原子カラムからのMgの検出は困難である。本観察では、収差補正STEMと大面積SDD型EDS検出器の併用により初めて原子分解能でMgの分布を捉えることに成功した。PbとNbは各々の原子カラム上にほぼ均等に分布するのに対し、MgはBサイト原子カラムのうち、主にHAADF像の像強度が低い白丸で囲んだ原子カラム上に検出された。そこで、Bサイト原子カラムの濃度が規則化した原子面に沿って線分析を行った(図(e))。HAADF像のコントラストが低下した原子カラム(矢印の位置)ではNb-L線の強度が低下し、Mg-K線の強度は微弱ではあるが他のカラムよりも増加している。本測定では、収束角を30mrad以上にとっているため、収束電子ビームの焦点深度は5nm未満であり、厚さ方向の重なり効果は抑制されている。従って、本測定結果は、原子分解能組成分析の観点からMgが規則化した(111)面上にNbが共存する上記規則構造モデルを支持する結果であると言える。

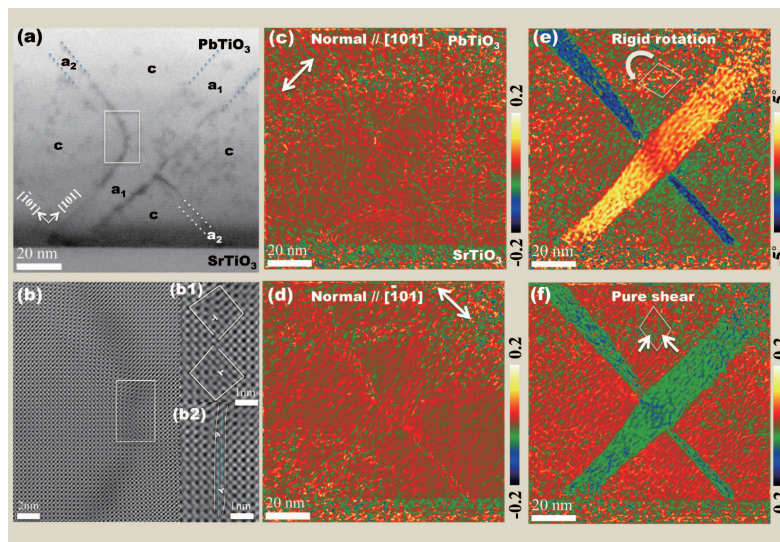


②日本電子製 JEM-ARM200F Cold-FEG, 200kV, HAADF-EDS マップ, SDD 型検出器
 ③(東北大学) 木口賢紀・範 滄宇・赤間章裕・今野豊彦
 ④(東北大学) 木口賢紀 (日本電子) 安原 聡

優秀賞

PbTiO₃ 薄膜の90°ドメイン交差に伴う格子変形

①正方晶系のPbTiO₃は90°ドメイン境界での格子整合のために、90°ドメイン境界は幅1.5nm程度の歪み領域を伴う。従って、90°ドメイン(以下aドメイン)の交差領域ではドメイン境界間の弾力的な相互作用が考えられる。図(a)は、MOCVD法で成膜されたPbTiO₃/SrTiO₃薄膜において2本のaドメイン(a₁, a₂)が交差した領域の環状視野(ABF)-STEM像(収束半角23mrad, 取り込み半角11-22mrad)であり、ドメイン境界に沿って歪みコントラストが現れている。HAADF像との対比から黒点と原子位置との対応を確認済みである。図(b)は(a)のドメイン交差領域(□)の拡大像である。ドメインの交差領域ではa₁, a₂, cの3種のドメインが互いに(101)及び(101)面上で整合しなければならない。図(b)の三重点(□)の拡大図(b1)(b2)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欠陥を生じている。2つの部分転位は互いに逆向きのBurgersベクトルb=1/2[101], b=1/2[101]をもち、(101)面上で逆向きのすべりによって局所的に2層の(100)Ti-O面からなる積層不整(青線)を形成し、格子の湾曲に伴う歪みを緩和している。図(c)-(f)は図(a)の幾何学的位相解析から算出した歪みマップで、(c)[101]方向の垂直歪み、(d)[101]方向の垂直歪み、(e)純粋剪断歪み、(f)剛体回転を表す(歪みの基準はSrTiO₃基板)。主な変形は純粋剪断と剛体回転であり、a₁, a₂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、a₁, a₂ドメインの交差領域では、a₂ドメインはa₁ドメインに切断されている。ただし、a₁ドメインの内部でもa₂ドメインに沿って3.4°(黄)から1.7°(赤)へ1.7°減少、純粋剪断歪みは両ドメイン共に同程度であるが、交差領域で-2%から-3%(緑)へ1%減少している。本結果から、(1)2つのaドメインの交差によりa₂ドメインが寸断されるが、交差領域ではa₂ドメインの影響がa₁ドメイン交差領域の歪みの変化として現れること、(2)ドメインの三重点では積層不整を伴う部分転位形成による格子変形を起し、応力緩和することが明らかになった。



②日本電子製 JEM-ARM200F・200kV, ABF-STEM 観察, 幾何学的位相解析
 ③(東北大学) 木口賢紀・範 滄宇・赤間章裕・今野豊彦 (東京工業大学) 舟窪 浩
 ④(東北大学) 木口賢紀

優秀賞

ガラスファイバーの中の
エルビウム

①現代の高度情報化社会は光ファイバーを用いた光通信によって支えられています。光通信網の中継地点には光増幅器が設置されており、エルビウムを添加したガラスファイバーが用いられています。ガラスファイバーにおけるエルビウムの存在状態はその光学特性に大きく影響しますが、ファイバー内部のエルビウム原子を直接観測することはこれまで出来ませんでした。本研究では球面収差補正走査透過型電子顕微鏡環状暗視野法（Cs-corrected HAADF-STEM法）を用いてガラスファイバーの中のエルビウム単原子を観察しました。

Cs-corrected HAADF-STEM法では原子番号の約2乗に比例した明るさで原子を可視化することができます。ガラスファイバーはSiO₂で主に構成されており、その中にエルビウムという重元素が添加されています。今回の研究では原子番号が大きく異なることに着目しました。本研究ではTEM試料作製にも配慮しました。通常のイオン研磨法ではイオン照射によりガラス構造が変化する可能性があります。そこで粉砕法によりTEM試料を作成しました。

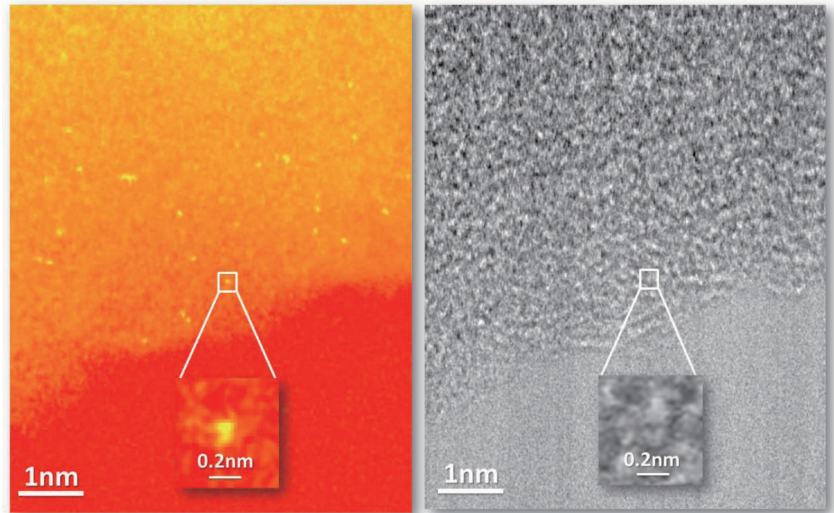
右図のように、通常の高分解能像ではアモルファスのランダムな構造を反映したコントラストが得られ、エルビウムの存在を確認することは困難です。一方でCs-corrected HAADF-STEM法を用いることにより、ガラスファイバーの中のエルビウムを優先的に可視化することに成功しました（左図）。また分子動力学計算とSTEM像シミュレーションを系統的に行うことでガラスの中のエルビウムが可視化される結像原理を明らかにし、アモルファス構造の中に取り込まれた重原子を可視化するための最適条件を突き止めることができました。

今回観察したエルビウム添加ガラスファイバーのように、ガラスの光学特性は添加するドーパントの存在状態に強く依存します。本研究ではガラスの中に存在するドーパント単原子を直接観察することに成功しただけでなく、可視化の原理や最適条件を明らかにしており、今後の高性能な光学材料の開発に大きく役立つ知見を得ることができました。

②日本電子社製 透過型電子顕微鏡 ARM-200CF・200kV

③(東京大学) 溝口照康・増野敦信・井上博之 (東京大学・JFCC) 幾原雄一 (Monash University) Scott D. Findlay (住友電気工業) 斎藤吉広・山口浩司

④(東京大学) 溝口照康



優秀賞

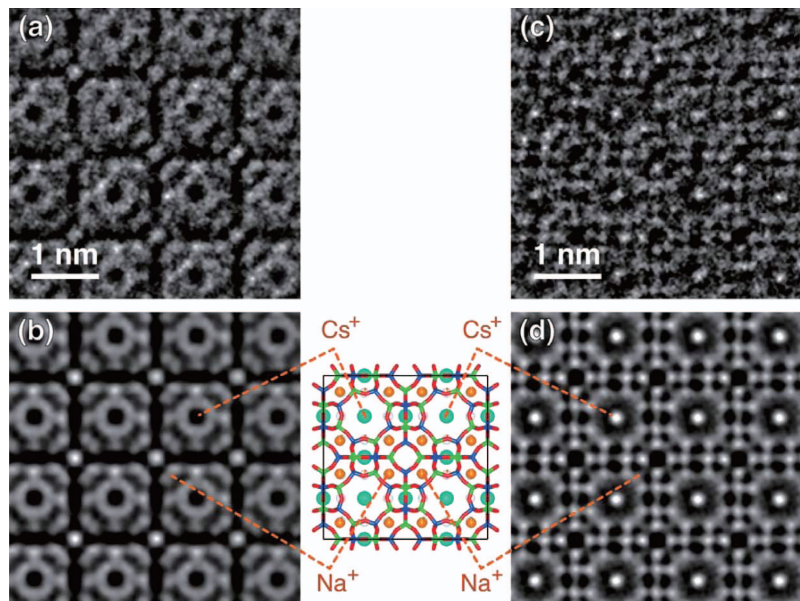
NaA型ゼオライト内に
吸着したCs⁺の直接観察

①ゼオライトはセシウム (Cs⁺) をはじめとする放射性物質の安定な吸着剤として実際の汚染水処理において利用されている。しかしゼオライト内での吸着は複雑であり、そのメカニズムは十分に理解されていない。震災以降、原子力発電所から大量に排出される汚染水の処理が緊急の課題となっており、より高効率な放射性物質の回収法が求められている。そこで本研究ではゼオライト内での吸着機構解明を目的として、NaA型ゼオライトにおけるCs⁺変換サイトの詳細な解析を行った。試料は5000ppmの非放射性Cs⁺水溶液中にNaAゼオライト粉末を12時間室温で保持する事で作製した。粉砕法により試料を薄片化し、収差補正透過型電子顕微鏡 (AG-HRTEM) によりCs⁺サイトの直接観察を試みた。AG-HRTEM法では正の球面収差係数とアンダーフォーカスの組み合わせ (PCSI) による通常のイメージングと負の球面収差係数とオーバーフォーカスの組み合わせ (NCSI) によるイメージングも可能である。PCSI法では原子カラムの位置が暗く結像されるのに対して、NCSI法では位相コントラストが反転して明るく結像される。(a)にはPCSI法、(c)にはNCSI法によるCs⁺吸着NaAゼオライトの生画像を示した。ゼオライトでは電子線損傷が問題となり低い電子線量での結像となるため生画像はS/N比が低いものとなっているが、ランダムノイズを除去するように生画像を処理する事により画像の鮮明化が可能である。画像処理を加えた結果、PCSI法(b)およびNCSI法(d)それぞれで8員環細孔に吸着されたCs⁺が明瞭に確認された。またPCSI法と比較しNCSI法での像は振幅コントラストの効果により原子カラム位置がシャープに結像されるため、Cs⁺が8員球中心で局在化していることも明らかとなった。以上の結果はイオン交換の選択性がイオン半径と細孔内径のマッチングに起因していると解釈される。

②日本電子製収差補正透過型電子顕微鏡・200kV

③(JFCC) 吉田 要・佐々木優吉・幾原裕美 (名古屋大学) 豊浦和明・松永克志 (大阪府立大学) 中平 敦 (京都大学) 倉田博基

④(JFCC) 吉田 要



特別賞 アルミナ成形体に現れた 樹枝状の亀裂

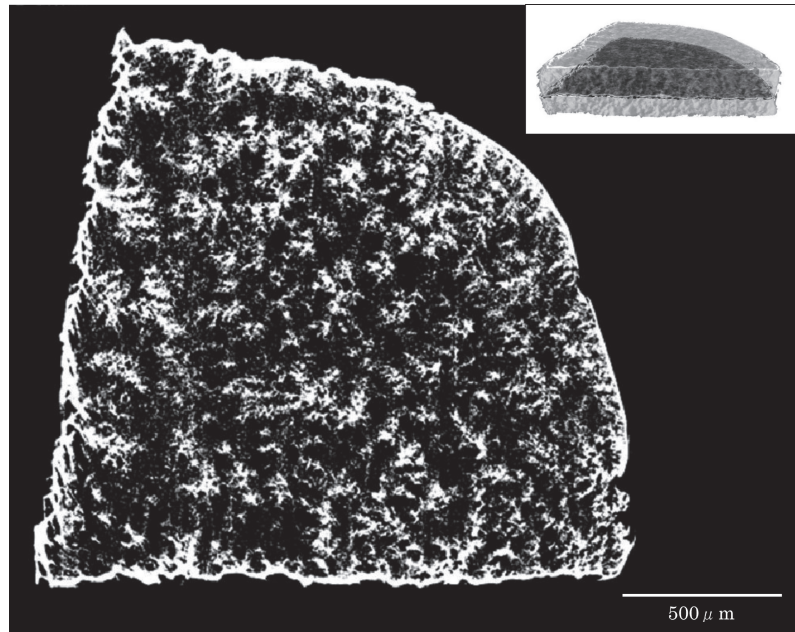
①セラミックス内部には粗大欠陥があり、強度信頼性を低下させる。セラミックスは成形体段階ですでに顆粒内や顆粒間には多くの隙間が存在し、その一部が焼結によって粗大欠陥へと成長すると推測させてきた。しかし、従来の走査型顕微鏡や浸液透光法では、3次元の高解像度観察は出来ないため、成形体内の隙間の詳細な理解は不十分であった。X線CTは非破壊でサンプルの内部を観察することの出来る優れた方法であり、近年では1 μ mの解像度を持つ高解像度のマイクロX線CTが開発され、セラミックスの構造観察への適用が可能となった。しかし、成形体はもともと隙間が多いため、X線CT画像上ではコントラストが低く、余程大きな隙間以外は検出することは難しかった。そこで本研究では新たに、測定するサンプルよりX線吸収率の高い液体を含浸させることで、X線CT画像のコントラストを強くさせ、疎な領域をより白く強調させることを試みた。その結果、成形体内の連結している気孔構造を明らかにすることに成功した。

本写真は、アルミナ顆粒を充填して圧力40MPaで一軸加压成形、CIPを用いて190MPaで高密度化させた成形体の内部断面構造である。観察面は、右上に示す成形体の内部水平断面である。造影剤としてヨウ化カリウムを用いて、真空中で成形体を含浸させた後、乾燥させた。本写真では、成形体内にヨウ化カリウムが樹枝状に分布していることが確認できる。この結果は、成形体内では顆粒間の隙間が存在している従来の結果に加えて、それらが樹枝状に三次元的に連結していることと、それらが成形体内で広く分布している様子を新たに示すものである。この観察結果を製造プロセスにフィードバックすることで、将来的には粗大欠陥を抑制して、高信頼性セラミックスを開発することが出来ると期待される。

② Bruker 社製 X 線 CT スキャナ (Skyscan 1172)・100kV, 100 μ A

③ (長岡技術科学大学) 本堂 剛・加藤善二・田中 諭

④ (長岡技術科学大学) 本堂 剛



第 39 回日本セラミックス協会学術写真賞選評

本年度は13件の応募があり、審査の結果、最優秀賞1点、優秀賞5点、特別賞1件が選出された。本年の特徴として、収差補正の電子顕微鏡を使いこなした作品など、装置の進化とそれを運用する力の双方がうまくかみ合った作品が多く見受けられた。また、その撮影を行うためにいかに多くの苦労や試行錯誤があったかを感じさせる力作が揃った。今回選出された7作品はもちろんのこと、選外の作品にも優れた内容を持った多くの作品が揃った。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」を選考基準として、まず最優秀賞と優秀賞を選出し、選に漏れたものの教科書に使いたいような作品として、特別賞1点を選出した。昨年度から、最優秀賞の受賞者にセラミックス誌 Grain Boundary において、最優秀賞撮影者の苦労話を掲載している(2013年5月号 p.413 参照)。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あげたかが感じられる内容となっておりますので、今後の応募の際にご参考いただきたい。以下に、これら受賞作品について紹介する。

①最優秀賞「隕石内部のSEM, Holography 観察からわかる太陽系形成期の「水」の痕跡」

隕石の内部を走査型電子顕微鏡とホログラフィー TEM の双方を用いて観察し、水の化石の証拠を見いだしたというものである。観察試料の特異性だけでなく、観察手法の巧みさ、その解析手法の妥当性および、壮大なストーリーを導く考察が高く評価され、審査委員の皆から高く評価を受けた。図中に挿入されている模式図が具体的に何を意味しているのかについて具体的な記述が行われれば、さらに良い作品となったと思われる。

②優秀賞「緑色発光クリスタル玉米の創製」

本年度は結晶構造に起因したユニークな構造体を有する試料をとらえた作品が多かったが、その中でも本作品は最も高い評価を得た。応力発光体が示す力学的な刺激からなる発光をとらえた本作品は、写真としてもユニークな構造をとらえているが、実用面からも高く評価を受けた。発光写真においては、その一部がトリミングされているが、1mmにも及ぶ全長が光っている写真があればさらに迫力ある作品になったと考えられる。

③優秀賞「Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 規則構造の原子分解組成分析」

本作品は、収差補正、SSD 型 EDS という最新の分析手法を巧みに生かすことにより、マグネシウムを原子分解能で組成分析マッピングすることに成功したという点で、観察手法の巧みさが高く評価された。また、STEM 像、構造モデルおよび組成分析結果が明瞭かつデザイン性よく示されており、作品の完成度も高かったことが評価された。

④優秀賞「PbTiO₃ 薄膜の 90° ドメイン交差に伴う格子変形」

本作品では、幾何学的位相解析によって、誘電体中の 1.5nm という局所領域の歪みを観察することに成功している。また、本解析により、ドメインの三重点において積層不正を伴う部分転移形成に

よる格子変形を引き起こし、応力緩和することを見いだしており、誘電体中の歪み発生メカニズムを解明する上で学術的に極めて高い評価を受けた。

⑤優秀賞「ガラスファイバーの中のエルビウム」

蛍光体中のドーパントであるエルビウムの存在形態は、その発光特性に対して大きく影響を与えることが知られている。特に、濃度消光などにおいてはその存在位置の把握が必要不可欠になっている。結晶中のエルビウムの特定はまだ比較的容易であるが、本作品においてはガラス中のエルビウム原子位置の特定に成功しているという点で、高い観察技術が評価された。また、ガラスであるがゆえにイオン研磨などで構造が変化することを防ぐため、粉碎法で試料を合成しているという点においても、高い試料作製技術と粘り強い観察が伺われる点が評価された。

⑥優秀賞「NaA 型ゼオライト内に吸着した Cs⁺ の直接観察」

一般にゼオライトは極めて電子線のダメージに弱いことが知られている。その中で、ゼオライト中の Cs⁺ を直接観察に成功したという点において高い測定技術が評価された。また、東日本大震災以降、我が国が必要不可欠な技術開発であるという実用的な面においても高く評価された。ネガティブフォーカスとポジティブフォーカスの両方の像を掲載したことの狙いが明確になればさらに良い作品になったと考えられる。

⑦特別賞「アルミナ成形体に現れた樹枝状の亀裂」

近年急速に進化している X 線 CT スキャンを巧みに利用するために、造影剤を使ってアルミナ成型体の内部構造を明らかにした作品である。試料の作成技術および観察技術の高さが評価されただけでなく、成型体内部の構造を明確に示す作品として教科書に載せたような作品であると評価された。しかしながら、せっかくの 3 次元 CT であるにもかかわらず、像が二次元的に見えることで広がりを感じられないことや、コントラストの付け方などにも改善の余地があり、これらを改良すればさらにすばらしい作品になるという意見が出された。

(学術写真賞 選考委員会)

第 40 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、2015 年年会の予稿原稿締切日(2015 年 1 月中旬～下旬)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.htm

2014 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。

2014 年年会(3月17日～19日、慶應義塾大学)におきまして、発表者が35歳以下で第一著者であるポスター発表(127件)を対象として、2014 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。

最優秀賞 三浦章氏 (山梨大学) [LaO_{1-x}F_xBiS₂ (x ~ 0.23, 0.46) 単結晶の結晶構造と超伝導特性]

優秀賞 MA Qiang 氏 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) [Diversity in Size of Barium Titanate Nanocube Synthesized by Hydrothermal Method Using Aqueous Ti Compound]

志村元氏 (名古屋大学) [BiMn₃(Fe_{0.25}Ti_{0.75})₄O₁₂ の高圧高温合成と特性評価]

木山竜二氏 (北海道大学) [軟骨再生ハイドロゲルと骨組織の接着を目指した高靱性 DN ゲル表面における HAp のバイオミネラルゼーション]

篠崎健二氏 (長岡技術科学大学) [ガラス及び透明ナノ結晶化ガラスのナノインデンテーション下での変形挙動と破壊靱性]

上田孝志朗氏 (東京工業大学) [結合原子価法による新規 LaSr₂Ga₁₁O₂₀ 系酸化物イオン伝導体の探索と結晶構造]

松岡光昭氏 (横浜国立大学) [CNT の分散による Al₂O₃ セラミックスの電気的特性の制御]

藤原貴彦氏 (名古屋工業大学) [凍結乾燥法を用いたラジアル多孔質型ニオブ系セラミックスの作製]

柿沼祐亮氏 (明治大学) [イノシトールリン酸のキレート能を利用した銀担持アパタイトによる抗菌性インプラントの創製とその生体適合性]