

最優秀賞

最適明視野走査透過電子顕微鏡法によるゼオライト骨格構造の低ドーズ原子分解能観察

①ゼオライトは規則配列したナノサイズの細孔を含んだ骨格構造を有しており、イオン交換や触媒・分子篩として工業的に幅広く利用される多孔性材料である。ゼオライトの材料特性は骨格や細孔のサイズ・形状と密接な関係にあるもの、ゼオライトは電子線照射への耐性が極めて低く、電子顕微鏡による原子レベルの微細構造観察は困難だった。

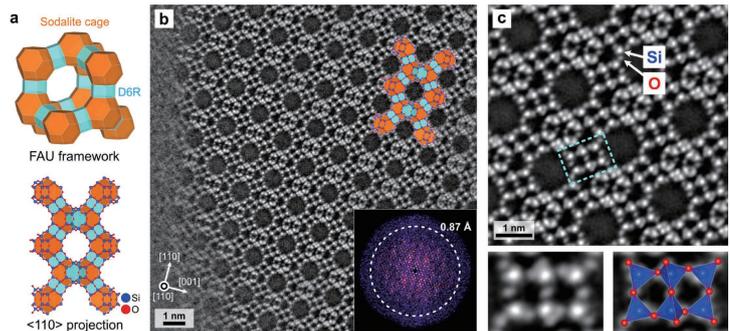
そこで我々は、走査透過電子顕微鏡 (STEM) における新しい超高感度イメージング手法として、最適明視野 (OBF) STEM 法の開発を行った。OBF 法は従来手法よりも 100 倍程度高い感度を有しており、ダメージ低減に必須の低電子線量 (低ドーズ) 条件においても高コントラストに原子レベルの構造を可視化できる。さらに、OBF 像を得るために必要な画像処理を STEM 電子線の走査に同期して実行するソフトウェアを新たに開発することで、観察中リアルタイムに OBF 像を得られるライブイメージング機能を実装した。これにより、電子線に弱い観察試料に対しても高感度かつ高効率に低ドーズ STEM 観察を行うことが可能となった。

この OBF 法を利用して、触媒として広く用いられる FAU 型ゼオライト試料の原子分解能観察を試みた。FAU 型ゼオライトは [110] 入射条件から観察した場合、図 a のように細孔が整列した原子構造を呈する。そこで、照射電流量を通常より 2 桁程度低い 0.5 pA に設定し、この入射条件より OBF 法による観察を行った。その結果、図 b に示すように広い視野にわたり FAU 型ゼオライトの原子構造が高コントラストかつダメージレスに可視化された。なお、この像は OBF ライブイメージング機能を活用することで、観察に適した粉末試料のエッジ付近を狙って取得された。また、インセットに示すようにフーリエ変換スペクトルを計算すると、1 Å を超える極めて高い空間分解能の情報を得られていることが明らかになった。さらに、図 c にユニットセル平均化処理を行った OBF 像を拡大して表示した。この像では、最も明るい輝点が Si サイト、次に明るい輝点が O サイトとして観察されている。そこで、FAU 型骨格の構造単位である D6R (二重六員環) 領域を抜き出すと、SiO₄ 四面体が頂点の酸素サイトを互いに共有しながら結合することで、ゼオライト骨格を形成している構造が可視化された。この四面体同士が結合して形成される原子構造は、ゼオライト骨格を形作る最も基礎的な単位である。したがって、この観察結果は電子線損傷の顕著なゼオライトにおいても原子スケールでの構造観察が可能となったことを示している。このように OBF STEM 法を活用した原子分解能観察によって、ゼオライトをはじめとするさまざまな低電子線耐性材料の局所原子構造が明らかになると期待される。

②日本電子社製 JEM-ARM300F・300 kV

③(JFCC・東京大学) 大江耕介 (東京大学・JST-PRESTO) 関岳人 (JFCC) 吉田要 (日本電子) 河野祐二 (東京大学・JFCC) 幾原雄一・柴田直哉

④(JFCC・東京大学) 大江耕介



優秀賞

異価数ドーパントの共偏析による α-Al₂O₃ 粒界の構造転移

①粒界への不純物添加は、材料物性の制御に有効な方法であり、材料開発において重要な役割を果たす。これまでに母相と価数の等しい添加元素は、粒界構造のフレームワークを保ったまま粒界上の自由体積の大きいサイトに置換偏析することが報告されている。一方、母相と価数の異なる添加元素の偏析挙動は未解明である。本研究では、代表的な構造セラミックスである α-Al₂O₃ の Σ13 傾角対応粒界 (双結晶) に異価元素である Ca²⁺ および Si⁴⁺ を同時に添加し、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) により粒界原子構造を原子分解能で観察した。

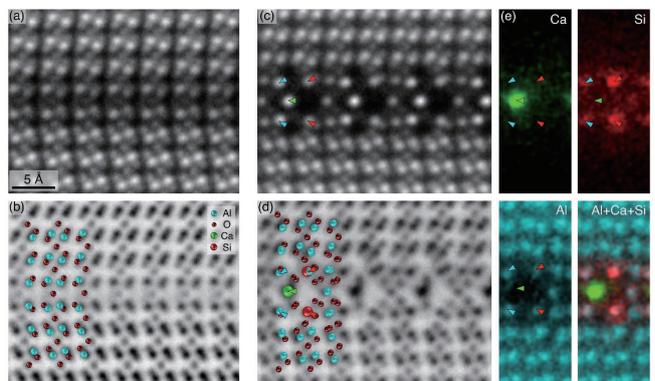
図(a),(b)に、無添加 Σ13 粒界の環状明視野 (ABF) 像および環状暗視野 (ADF) 像を示す。粒界に沿って構造ユニットが規則的に配列しており、従来から報告されている最安定構造と一致する。図(c)-(e)に、Ca/Si 添加粒界から得られた (c) ADF 像、(d) ABF 像、(e) エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) による元素マッピング像を示す (Ca: 緑, Si: 赤, Al: 水色)。Ca/Si 添加により、無添加 Σ13 粒界とは大きく異なる新たな粒界構造に転移していることが分かる。EDS により Al, Si, Ca を識別し、Ca と Si が粒界上の特定サイトに規則的に偏析することがわかった。実験により偏析元素も含めたすべての原子配列を同定し、Ca/Si の共偏析による粒界構造転移の誘起が明らかとなった。

得られた実験結果に基づき、第一原理計算により粒界構造転移の起源を解析した。Ca²⁺ と Si⁴⁺ を観察された原子サイトに添加すると、粒界構造がエネルギー的に安定化されること、Ca²⁺ が粒界構造の安定化に大きく寄与することがわかった。Ca²⁺ のイオン半径は 100 pm (=1 Å) と Al³⁺ (53.5 pm) の 2 倍程度であり、大きな自由空間を必要とするため、空隙の大きい構造への転移が誘起されたと考えられる。一方、Si⁴⁺ のイオン半径 (40 pm) は Al³⁺ と近く構造安定化への寄与は小さいが、Ca²⁺ と隣接することにより局所的な電荷補償を実現したと考えられる。このように、イオンのサイズ効果と局所電荷補償のバランスにより、複雑な粒界構造に転移したことが明らかとなった。

②日本電子社製 JEM ARM200CF・200 kV

③(東京大学) 二塚俊洋・石川亮・柴田直哉・幾原雄一

④(東京大学) 石川亮



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 酸化亜鉛ナノパゴダアレイ

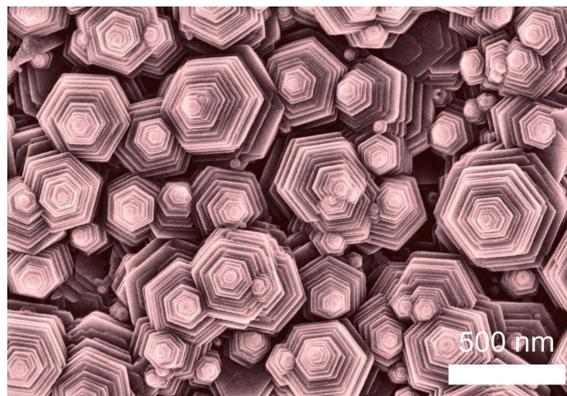
①酸化亜鉛のナノパゴダ（パゴダは、ミャンマー様式の仏塔の名称。）が基板上に無数に形成している。酸化亜鉛ナノパゴダは、亜鉛イオンと数種類の表面保護剤を含む水溶液に基板を浸して加温することで作製するが、その際に成長中の酸化亜鉛表面の電荷の偏りを利用することや、水溶液の対流を利用することが必要とされており、再現性良く、また大面積に作製することが大変困難であった。我々の研究グループでは、その形成条件を詳細に検討することで、再現性良く数 cm 角のナノパゴダアレイ構造を作製するプロセスを確立した。酸化亜鉛ナノパゴダは、結晶欠陥が極めて少なく、特に電子伝導性に優れていることが報告されており、電子銃の陰極への応用が提案されていたが、今回大面積で再現性良く作製できるプロセスが確立できたことから、より大面積が必要な光電極や発光基板などへの展開も期待できる。

精細な三次元構造を正確に撮影するため、試料には Os コーティングを施した。また、個々のナノパゴダの高さが 500 nm 程度あるため、適切な倍率でパゴダの特にエッジの部分がクリアに観察できることと、多数のナノパゴダが一視野に入る条件で撮影をした。

②日立ハイテクノロジーズ社製走査電子顕微鏡 SU8000 Type II・5 kV

③(豊橋技術科学大学) 河村剛・Marwa Abouelela・Wai Kian Tan・武藤浩行・松田厚範

④(豊橋技術科学大学) Marwa Abouelela



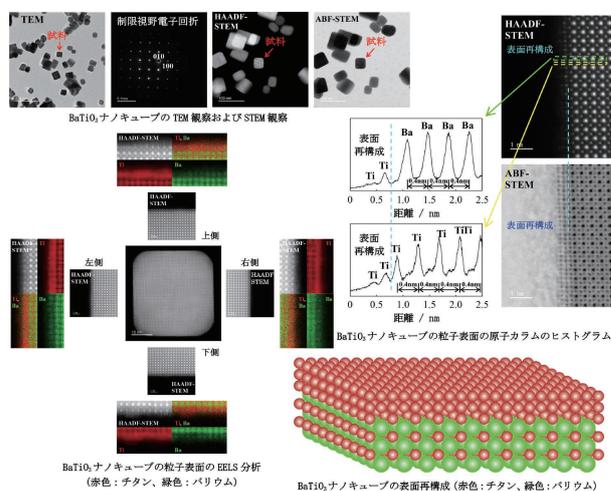
特別賞 チタン酸バリウムナノキューブの 表面再構成

①電子セラミックスとして利用されているチタン酸バリウム (BaTiO_3) は、携帯電話やパソコンなどの電子機器に使用されており、我々の日常生活に欠かすことができない物質である。この BaTiO_3 をナノキューブ化し、 BaTiO_3 ナノキューブ同士の接触界面に歪を生じさせ、分極回転機構を生み出すことにより高い誘電率が得られると考えている。そのため、接触部分の BaTiO_3 ナノキューブ表面の微構造が非常に重要になる。そこで本研究では、 BaTiO_3 ナノキューブの粒子表面の微構造解析を目的とし、最表面の原子配列および電子エネルギー損失分光法 (EELS) による元素分析を実施した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真および走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 写真に表示した「試料」と記載した粒子の微構造解析を実施した。電子回折像より単結晶粒子であることがわかる。球面収差補正付き STEM 装置を用いて観察した高角散乱環状暗視野 (HAADF)-STEM 像および環状明視野 (ABF)-STEM 像より、 BaTiO_3 ナノキューブの粒子表面に表面再構成が存在することを明らかにした。HAADF-STEM 像から得られる原子配列のヒストグラムから、粒子内部は規則正しく原子が配列しているが、粒子表面は異なる原子配列をしていることがわかる。また、粒子表面の原子カラムの強度が低下していることから、粒子内部に比べ、配列している原子の割合が少なくなっていることが推測される。EELS を用いて最表面層 (レイヤー) の元素分析をした結果、表面再構成はチタン (Ti) カラムにより構成されていた。以上により、本研究は BaTiO_3 ナノキューブの表面再構成の存在を明らかにし、粒子内部と最表面の原子の存在割合を指し示した。本研究の内容は、粒子表面を起点とする材料設計に応用可能で波及効果が極めて高い、と考えている。

②日本電子社製 JEM-ARM200CF・80 kV, 200 kV

③(茨城大学) 中島光一・小名木海飛

④(茨城大学) 中島光一



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48回学術写真賞 選評

今回は TEM/STEM 部門 4 件, SEM 部門 4 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 点, 優秀賞 2 点, 特別賞 1 点が選出された。TEM/STEM 部門から 3 件, SEM 部門 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。今回受賞した作品は, 像の美しさに加えて, 新たなイメージング手法, 粒界における複雑な偏析挙動の解明, 酸化物が作る特徴的な構造などの点で学術的・技術的に高い評価を受けた。今回惜しくも選外となった作品においても試料調整技術, 芸術面や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「最適視野走査透過電子顕微鏡法によるゼオライト骨格構造の低ドーズ原子分解能観察」

走査透過電子顕微鏡 (STEM) 法において独自に開発した低電子線量イメージング手法により, これまで困難であった電子線に弱いゼオライト骨格を観察した作品である。

ゼオライトはイオン交換や触媒・分子篩として工業的に重要な多孔性材料である。このゼオライトは電子線に弱く, 一般的な STEM 法のイメージング手法では観察が困難な材料である。従来と比べて 100 倍も高効率に結像できるイメージング手法を新たに開発することにより, 高い空間分解能で観察することに成功した。STEM 法におけるイメージング手法としての技術的な価値は高く, さらに他の電子線に弱い材料への学術的な応用性も評価された結果, 最優秀賞に選出された。

(TEM/STEM 部門)

2. 優秀賞「異価数ドーパントの共偏析による α - Al_2O_3 粒界の構造転移」

構造セラミックスであるアルミナ (α - Al_2O_3) の粒界における複数の異価元素の共偏析を STEM 法により観察した作品である。

構造セラミックスにおいて, 材料物性を制御する目的で添加された元素は粒界へ偏析する傾向があることが知られている。その一方で, 価数の異なる添加元素の偏析挙動は未だ理解が十分でない。この粒界における異価元素の共偏析を STEM 法による構造観察とエネルギー分散型 X 線分光法による元素マップにより観察することに成功した。得られた実験結果を第一原理計算により検証することで, 異価元素の共偏析挙動を明らかにしている。撮影技術だけではなく, 複雑な粒界偏析挙動を解明した学術的な価値も高い評価を受け優秀賞に選定された。

(TEM/STEM 部門)

3. 優秀賞「酸化亜鉛ナノパゴダアレイ」

酸化亜鉛のナノパゴダアレイ構造を走査電子顕微鏡 (SEM) 法により観察をした作品である。

パゴダとはミャンマー様式の仏塔の名称である。この仏塔と似たナノパゴダ構造を有する酸化亜鉛を大面積に成長させることに成功した。この酸化亜鉛ナノパゴダは結晶欠陥が極めて少ないことから, 電子伝導性に優れており電子銃の陰極や発光基板などへ応用が期待される。この酸化亜鉛ナノパゴダアレイ構造の応用的な価値とともに, 酸化亜鉛が作るパゴダ構造の美しさから芸術的価値が高い作品として高い評価を得て優秀賞に選定された。

(SEM 部門)

4. 特別賞「チタン酸バリウムナノキューブの表面再構成」

電子部品として利用されるチタン酸バリウム (BaTiO_3) のナノキューブ表面再構成構造を STEM 法と電子エネルギー損失分光法 (EELS) により観察した作品である。

BaTiO_3 のナノキューブ化を行い, ナノキューブ同士の接触界面にひずみを生じさせることで高い誘電率が期待される。そのため, ナノキューブ表面の構造を正確に理解することが重要となる。粒子表面を起点とする材料設計に重要な BaTiO_3 ナノキューブの表面構造を精緻に解明した点が高く評価され, 特別賞に選出された。

(TEM/STEM 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。一方で結晶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)