

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14389

研究課題名(和文) 強誘電体ナノ粒子の全領域原子位置解析

研究課題名(英文) Atomic position analysis in whole particle of ferroelectrics

研究代表者

佐藤 幸生 (Sato, Yukio)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：80581991

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、近年強く求められている電子機器の小型化・高性能化に貢献する方策として進められている強誘電体ナノ粒子の特性発現メカニズムをより詳細に解明することを目的として電子顕微鏡観察を行った。高精度で原子位置の決定が可能である走査透過型電子顕微鏡法(STEM)により測定した視野を多数枚接続することによって、ナノ粒子全体の原子位置を高精度で求めて、粒子内部の格子定数や原子位置の分布を明らかにすることを目的とした。市販のチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)粒子を観察した結果から、粒子の表面においてBaイオンが20 pm以上の変位を示すことが明らかとなり、誘電特性に影響を与えていることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we have conducted electron microscopic analysis of ferroelectric nanoparticle, which is a promising material for future electronic devices wherein downsizing and improving is strongly demanded. Using scanning transmission electron microscopy (STEM) by which atomic position can be determined at high precision, atomic resolution images were acquired. We have measured STEM image from multiple fields of view and connect them to unravel the lattice constant and ionic position in the unit cell and their spatial distribution in the particle. We have characterized commercially available barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) nanoparticle and found that Ba ion largely displaced by larger than 20 pm. This implies that dielectric and ferroelectric properties of the particle is affected by the surface.

研究分野：誘電体

キーワード：強誘電体 ナノ粒子 電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

近年さらに強く希求される電子機器の小型化・高性能化の中で使用される電子デバイスも同様に小型化・高性能化が求められ続けている。積層セラミックコンデンサや強誘電体メモリなどに用いられる BaTiO<sub>3</sub> を代表とする強誘電体もその例外ではない。このような背景から、小型化・高性能化の方策の1つとして強誘電体ナノ粒子（例えば、Dang *et al.*, *Nanoscale*, 2012）の研究が熱心に行われている。強誘電ナノ粒子の誘電特性はその結晶構造に由来し粒径やドメインサイズに依存するとされる(Hoshina *et al.*, *JJAP*, 2013., *Arlt, J. Mater. Sci.*, 1990)他、多層構造などの形成も示唆されている(例えば、Magome *et al.*, *JJAP*, 2012.)。誘電性あるいは強誘電性粒子内の結晶構造（具体的には格子定数は各イオンの内部座標）に強く依存する。したがって、誘電特性の起源を正確に理解するためには、ナノ粒子内の全領域における結晶構造を測定する必要がある。

材料の微視的な構造解析において走査透過型電子顕微鏡法（STEM）は強力な手法の1つである。近年では結晶内部の原子位置を直接観察データに基づいて精密に測定できるようになってきており(例えば、Lubk *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2012.)、申請者も STEM 観察およびコンピュータによる像解析から原子位置を特定する研究を行ってきた(Takehara *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 2014.など)。しかしながら、原子位置の精密測定は 10 nm 四方程度の非常に狭い領域に限定されるため結晶構造解析の一般的な手法としては用いられていない。この問題に対して、申請者は複数視野の STEM 像を接続することで測定領域を拡大できナノ粒子全領域で原子位置を解明できるという着想に至った。

現在、強誘電体ナノ粒子の結晶構造解析には格子定数を高精度で求められる X 線回折法などの平均的な回折法が最も良く用いられるが、ナノ粒子などの微小な対象物の解析は必ずしも得意ではない。一方で、STEM 観察は視野の広さが限定される半面、結晶構造を直接観察でき、その空間的な分布も同定できるという長所がある。本研究計画は STEM 観察の欠点を補う手法を開発するもので、本手法が確立されれば強誘電ナノ粒子における誘電特性の起源が直接可視化され、サイズ効果・表面効果などの理解が飛躍的に進み、材料開発の加速的な進展をもたらすことが期待される。加えて、「観察領域が狭い」という高分解能 STEM 法の短所を補う本研究計画は強誘電体・ナノ粒子・電子顕微鏡法など複数の研

究分野に波及する意義を持つ。

2. 研究の目的

本研究計画では、強誘電体ナノ粒子の全領域に対して原子位置を高精度で同定することを目的として研究を行った。まず、SrTiO<sub>3</sub> 単結晶を参照試料として用いて測定される原子位置の校正を行い、その結果を用いて各種 BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の解析を行った。画像解析合成手法の適用でナノ粒子の全領域における原子位置の測定を試みた。

3. 研究の方法

高分解能 STEM 像は九州大学超顕微解析研究センター設置の JEM-ARM200F 型電子顕微鏡を用いて観察した。観察対象の試料は参照用データ取得用に SrTiO<sub>3</sub> 単結晶（信光社製）、市販の BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子（Sigma-Aldrich 社製）および水熱合成法で合成したナノ粒子などを用いた。

高分解能 STEM 像を 2 μs/pixel 程度の条件で 10~20 枚程度同視野から取得し、複数枚の像を SmartAlign (HREM research 社) を用いて Non-Rigid Registration 法で平均化処理し解析に使用した。原子位置の同定には二次元のガウス関数によるピークフィッティング方を用いて、ピーク位置・強度等を非線形最小二乗法で最適化して求めた。ピークフィッティングには Visual Basic 6.0 (Microsoft 社) を用いて作成した自作のプログラムを使用した。

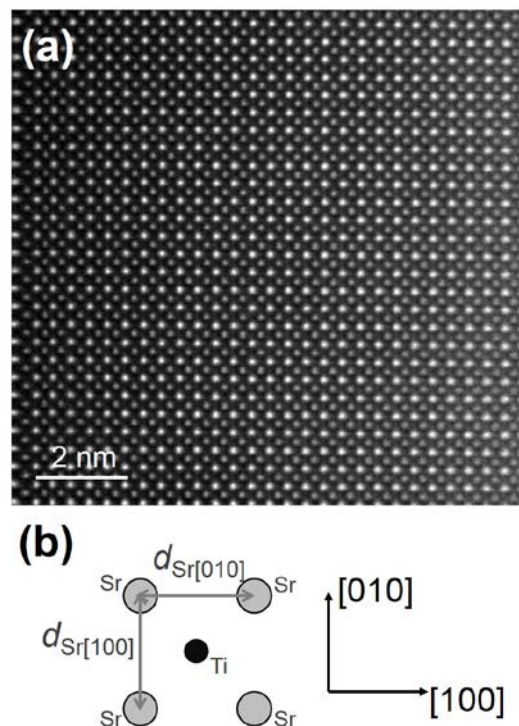


図 1. (a)参照データとして使用した SrTiO<sub>3</sub> 単結晶の高分解能 STEM 像. (b)[100]方向と [010]方向の格子定数の定義を示す模式図.

#### 4. 研究成果

まず、 $\text{SrTiO}_3$  単結晶の高分解能 STEM 観察を行い (図 1 (a))、STEM 像中で測定される原子位置の校正を行った。公称倍率 2 千万倍、画素数: 512 x 512 画素で取得した STEM 像について Non-Rigid Registration 法による平均化処理の後に格子定数 ( $d_{\text{Sr}[100]}$  および  $d_{\text{Sr}[010]}$ , 図 1 (b) 参照) を求めて、その平均と標準偏差を pixel 単位で算出した結果、 $d_{\text{Sr}[100]}$  は 17.45 pixel,  $d_{\text{Sr}[010]}$  は 17.19 pixel と同定された。この結果

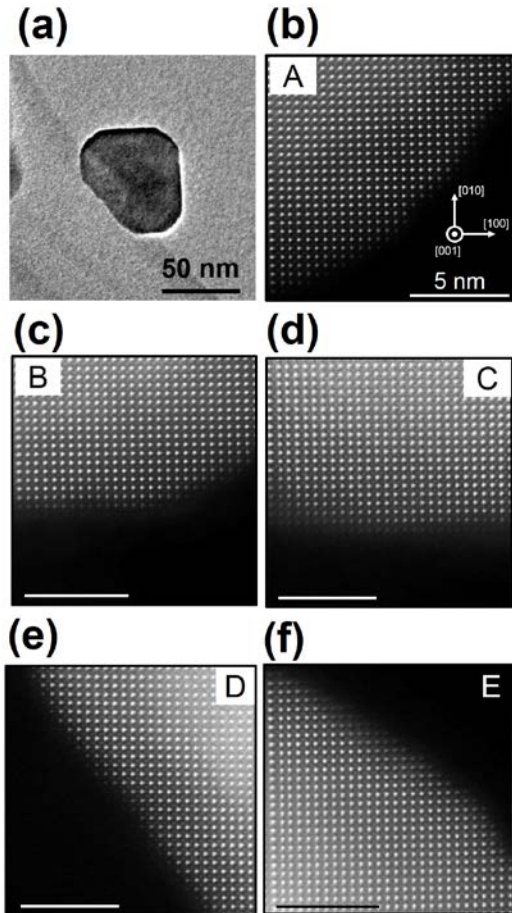


図 2. (a) 解析を行った市販の  $\text{BaTiO}_3$  ナノ粒子の TEM 像ならびに (b)~(f) 5 つの視野 (A~E) から取得した高分解能 STEM 像。

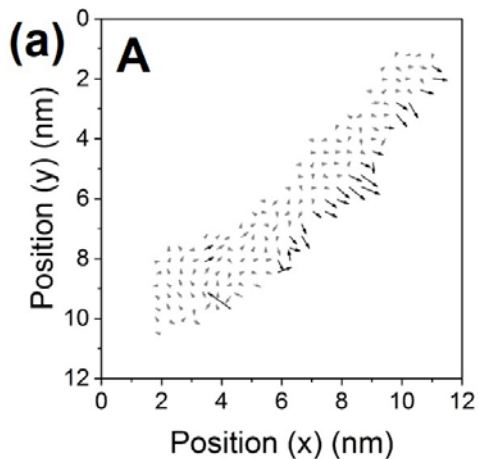


図 3. (a) 図 2(b) より算出した Ba イオンの変位。

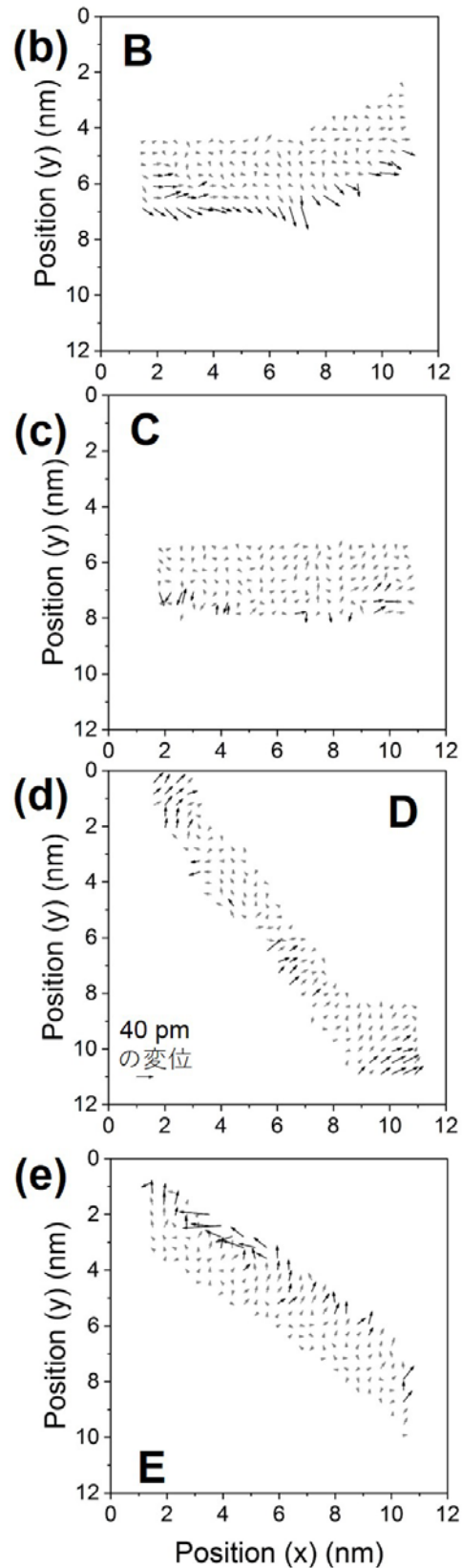


図 3 (続き). (b)~(e) 図 2(c)~(f) より算出した Ba イオンの変位。

は原子位置を同定する際には [100] 方向と [010] 方向での誤差を考慮に入れた校正が必要であることを示している。立方晶の結晶構造を有する  $\text{SrTiO}_3$  単結晶の格子定数が 390.5 pm であることから、[100] 方向では 1 pixel の

大きさが 390.5 pm/17.45 pix. = 22.38 pm/pix., [010] 方向では 1 pixel の大きさが 390.5 pm/17.19 pix. = 22.72 pm/pix. と算出された. 以降はこの数値を用いて実験データを校正し解析を行った. また, 倍率等の条件変更の影響を受けないよう以降の BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の解析も同じ倍率で行った.

次に, 市販の BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の解析結果について示す. このナノ粒子は図 2(a)に示すように粒径が約 50 nm のものである. 今回は図 2(b)~(f)に示す 5 視野において Ba イオンの位置を詳細に解析した. ピークフィッティングにより同定された Ba イオン位置から正規の原子位置からの変位を算出した結果が図 3(a)~(e)である.

主に図 3(a)および(b)において見られるように粒子の表面において Ba イオンの位置が大きく緩和していることが明らかとなった. 緩和の量は 20 pm を超える大きなものとなっており, その方向はランダムであったが, 粒子の外側に変位する傾向が強く見られている. しかしながら, 図 3(c)や(d)の大部分で見られるように変位量が少ない領域や図 3(e)で見られるように粒子の内側に変位を示すような領域もあり, Ba イオンの変位は領域ごとに異なる傾向を示していた. 一方で Ti イオンにおいてはそのような大きな量の変位は認められておらず, Ba イオンの変位が誘電特性に影響を与えることが強く示唆される. これらの成果は 2018 年に Applied Microscopy 誌に発表された.

また, その他より粒径の小さなナノ粒子についても解析を進めており, 水熱合成法で作成した粒径が約 30 nm の粒子では 4 視野から取得した STEM 画像を合成して粒子全体の STEM 像を取得することに成功している. この粒子に関しては Ba イオンならびに Ti イオン位置の解析を進めており, 格子定数の分布や Ti イオンの相対変位に由来する電気分極の分布の解析を進めている. 成果については今後とりまとめを行い公表する予定である.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

1. M. Aoki, Y. Sato, R. Teranishi, and K. Kaneko., Measurement of Barium Ion Displacement Near Surface in a Barium Titanate Nanoparticle by Scanning Transmission Electron Microscopy, *Applied Microscopy*, 査読有, 48 巻, 2018, 27-32, DOI: 10.9729/AM.2018.48.1.27
2. Y. Miyake, Y. Sato, R. Teranishi, and K. Kaneko, Effect of heat treatments on the microstructure and formability of Al-Mg-Mn-Sc-Zr alloy, *Micron*, 査読有, 101 巻, 2017, 151-155 DOI: 10.1016/j.micron.2017.07.003
3. T. Maeda, K. Kaneko, K. Yamada, A. Roy, Y.

Sato, R. Teranishi, T. Kato, T. Izumi, and Y. Shiohara, Nanostructural characterization of artificial pinning centers in PLD-processed REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films, *Ultramicroscopy*, 査読有, 176 巻, 2017, 151-160, DOI: 10.1016/j.ultramic.2016.11.015

[学会発表] (計 4 1 件)

1. 佐藤幸生, 電圧印加その場電子顕微鏡法による誘電体研究, [招待講演], 2018. 03. 05, WFF & WFSM 2018 ひだか, 国立日高青少年自然の家, 北海道
2. 佐藤幸生, 権堂貴志, 宮崎裕也, 寺西亮, 金子賢治, 電圧印加その場 STEM 法による誘電体結晶の高分解能観察, 2018. 01. 04, 強制的秩序とその操作に関する第 6 回研究会, 東京大学, 東京
3. 青木舞, 佐藤幸生, 寺西亮, 金子賢治, チタン酸バリウムナノ粒子の表面近傍における原子スケール構造解析, 2017. 09. 19, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 神戸大学, 兵庫
4. Yukio Sato, Electron microscopic analysis of piezoelectric material for medical imaging device, [招待講演] 2017. 03. 18, BIT's 3rd Annual World Congress of Smart Materials - 2017, AVANI Riverside Bangkok Hotel, バンコク, タイ
5. 青木舞, 佐藤幸生, 寺西亮, 金子賢治, BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の表面近傍における高分解能構造解析, 2017. 03. 15, 日本金属学会 2017 年春期(第 160 回)講演大会, 首都大学東京, 東京.
6. 佐藤幸生, 稲田幹, Ahin Roy, 青木舞, 林克郎, 金子賢治, BaTiO<sub>3</sub> 粒子の表面およびその近傍における構造解析, 2016. 09. 15, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学, 石川.
7. 佐藤幸生, 稲田幹, Ahin Roy, 青木舞, 林克郎, 金子賢治, チタン酸バリウム粒子の表面近傍における高分解能構造解析, 2016. 09. 08, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 広島大学, 広島.
8. Yukio Sato, Nanoscopic study on domain structure in morphotropic phase boundary Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub>, [招待講演], International Conference on Technologically Advanced Materials & Asian Meeting of Ferroelectricity (ICTAM-AMF10), 2016. 11. 9, University of Delhi, デリー, インド.

9. Yukio Sato, Atomic Scale Characterization of Grain Boundary in Zinc Oxide Ceramics Using Electron Microscopy and First-Principles Calculation, [招待講演], International Symposium on Microscopy and Microanalysis of Materials 2016, 2016. 09. 24, Southeast University, 南京, 中国.

〔図書〕(計 0件)

なし

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

なし

○取得状況(計 0件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://zaiko13.zaiko.kyushu-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

佐藤 幸生 (SATO YUKIO)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80581991

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし