



直径約 23 nm のセラミックナノ粒子における原子位置の「ずれ」可視化に成功 ～「コンデンサ」の更なる小型・高性能化につながる可能性～

九州大学大学院工学研究院の佐藤幸生准教授は同研究グループの青木舞元大学院工学府大学院生、寺西亮准教授、金子賢治教授ならびに北海道大学大学院理学研究院の武真正樹准教授、一般財団法人ファインセラミックスセンターナノ構造研究所の森分博紀主席研究員、国立研究開発法人産業技術総合研究所電子光技術研究部門の高島浩主任研究員、同先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリーの伯田幸也ラボチーム長と共同で直径約 23 nm のセラミックナノ粒子における原子位置の「ずれ」を可視化することに成功しました。

今回、研究グループは非常に高い精度を有する電子顕微鏡で原子位置を精密に測定することにより、①原子の位置が 0.015~0.019 nm 程度「ずれ」ていて、そのことが原因で電気が溜まっていることならびに②粒子の上側と中程で溜まっている電気のプラスマイナスの方向が異なっていることを見出しました（参考図 (a) および (b)）。

この研究成果はこのナノ粒子が電気を溜めて記録する「強誘電性」を示すことを明らかにしただけでなく、粒子の上部と内部で電気の方向が異なるマルチドメインと呼ばれる状態にあることを原子スケールで可視化した初めての結果となります。この成果は1台のスマートフォンに約1,000個搭載され、年間2兆個以上生産されている電子部品である「コンデンサ」の更なる小型・高性能化につながる知見であり、2019年9月2日(月)21時(日本時間)に米国化学会誌のACS Applied Nano Materialsに掲載されました。

研究者からひとこと：

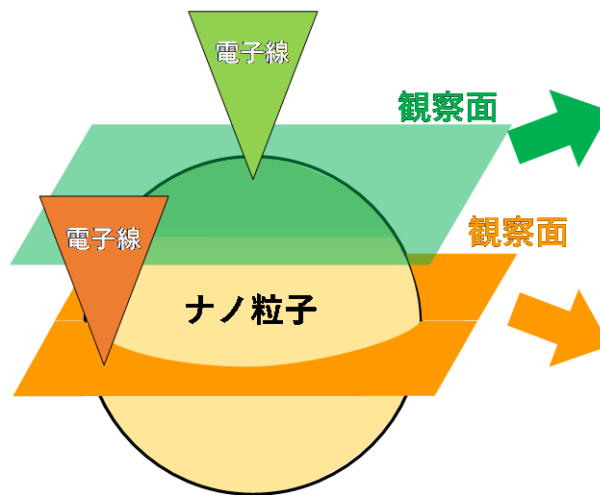
今回の研究成果を得るにあたっては画像1枚あたり数千個ある原子の位置を精密に解析することが鍵でした。

当時大学院生の青木さんが粘り強く精密に解析したことで最終的に素晴らしい成果を得ることができました。

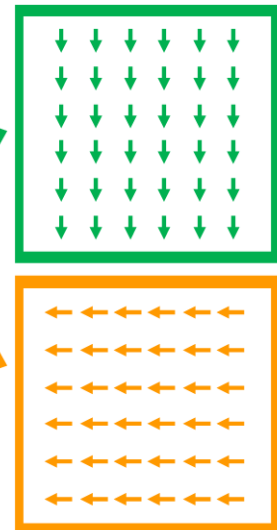


佐藤准教授

(a) 電子顕微鏡観察



(b) 原子位置のずれ



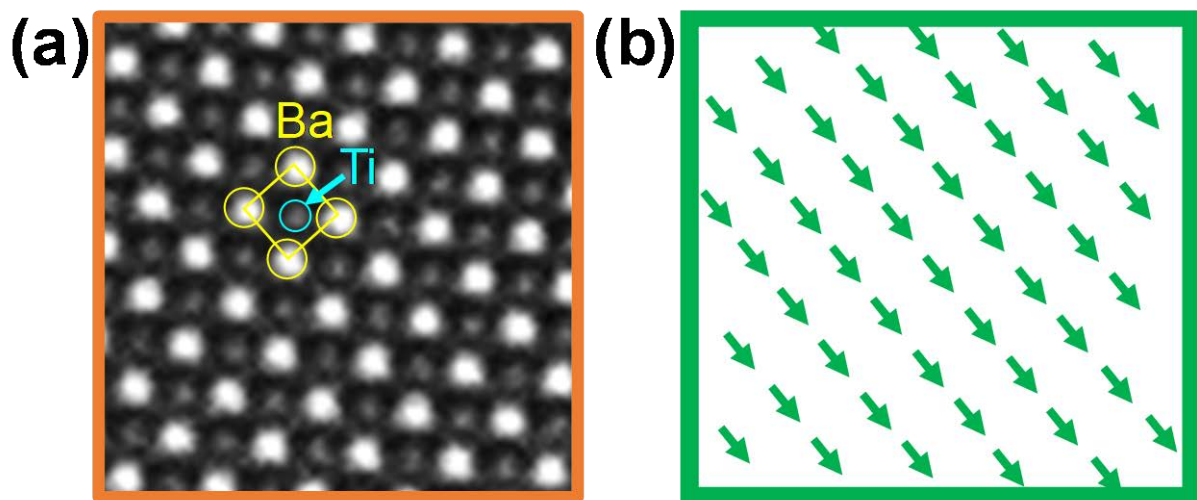
(参考図) (a) 電子顕微鏡観察の模式図、(b) 各観察面における原子位置の「ずれ」の模式図。各矢印がずれの方向と大きさを表す。

【別紙】

【研究内容の説明】

私たちの身の回りの電気製品の中には数多くの電子部品が用いられています。その中の1つに大量の電気を蓄えることができるコンデンサと呼ばれる電子部品があり、コンデンサは1台の携帯電話に約1000個搭載されており、1年間で2兆個以上作られているとされています。現在、コンデンサは小型化・高性能化が求められており、その主成分であるセラミックス粒子も微細化が進められており、より微細で電気をたくさん溜めることができるセラミックス粒子の開発が必要となっています。

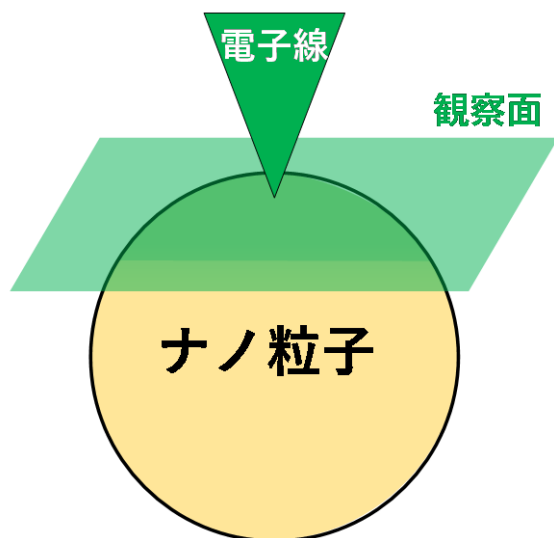
セラミックスがどのくらい電気を溜めているかは、通常X線を使ってセラミックス内部における原子の位置を精密に測定することで明らかにすることができるのですが、100 nm以下の微細なナノ粒子ではこの測定は容易では無くなります。しかしながら、近年電子顕微鏡法の改良により原子の位置を精密に測定することができるようになり、ナノ粒子にも適用が可能となりました。その一例を図1に示しますが、最も多くコンデンサに用いられるセラミックスであるチタン酸バリウム (BaTiO_3) の場合、バリウム (Ba) 原子とチタン (Ti) 原子の位置を測り、Ba 原子がなす四辺形の中心から、Ti 原子の位置がどの方向にどのくらいの大きさで「ずれているか」を求めれば、溜まっている電気の量を推定することができます。



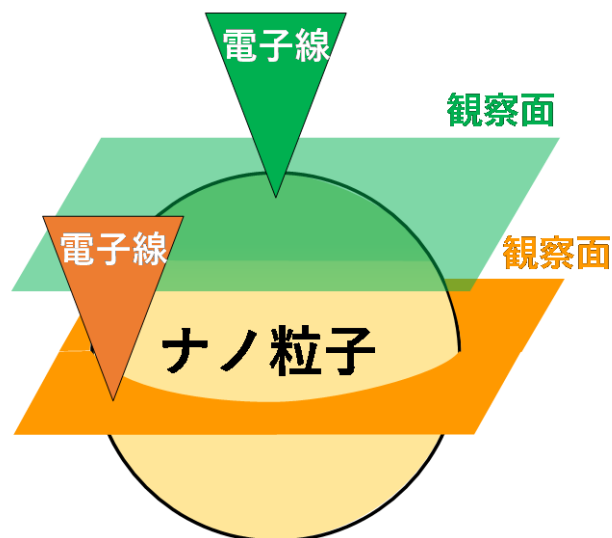
(別紙図1) (a) BaTiO_3 の電子顕微鏡像ならびに (b) Ti 原子の「ずれ」の大きさと方向を示した模式図。

今回、研究グループはこの方法を使って直径約 23 nm の BaTiO_3 ナノ粒子の観察を行いました。その際に図2に示す工夫を追加で施しました。通常の電子顕微鏡観察では、図2 (a) に示すように粒子の上側の表面に電子線の焦点を合わせて1つの観察面から画像を取得して図1のような解析を行います。それに対して今回の研究では、電子線の焦点を合わせる場所を上側の表面とおよそ中程の2箇所にして、2枚の観察面から画像を取得しました。このことにより、粒子の上側部分と中央部分で原子の位置を別々に測定することができます。

(a) 通常の電子顕微鏡観察



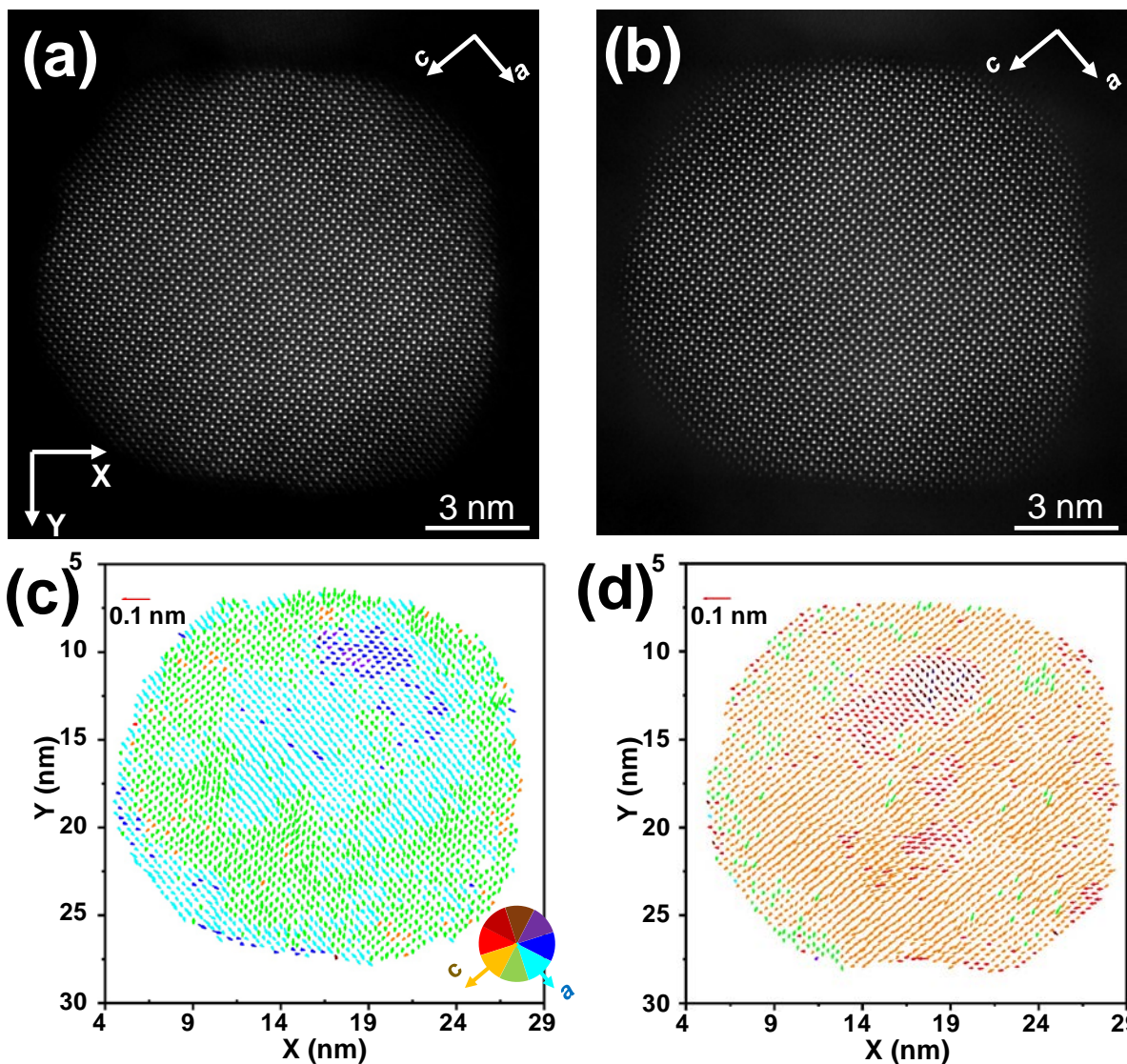
(b) 今回の電子顕微鏡観察



(別紙図2) (a)通常の電子顕微鏡観察ならびに(b)今回行った電子顕微鏡観察の模式図。

この方法で実際に測定された電子顕微鏡像を図3(a)および(b)に示します。図3(a)が粒子の上側の表面に電子線の焦点を合わせて撮影した像、図3(b)が粒子中程に焦点を合わせて撮影した像ですが、一見すると2枚の像に大きな違いは無いように見えます。しかしながら、これら2枚の像について図1の解析を行ったところ(図3(c)および(d))、粒子上側ではTi原子がおよそ右下~下の方向に平均で約0.015 nmずれていたのに対して、粒子中程ではおよそ左下方向に平均で約0.019 nmずれていることが分かりました。

この結果は①Ti原子の位置がずれていることにより、この粒子が電気を溜めていることならびに②上側と中程で溜まっている電気のプラスマイナスの方向が異なることを示しており、いずれも次世代コンデンサの開発につながる知見を与えるものであります。今後、同様の観察および解析を行うことでより直径の小さなBaTiO₃ナノ粒子の開発を進め、コンデンサの小型化・高性能化につなげられればと考えています。



(別紙図3)。直径約 23 nm の BaTiO_3 ナノ粒子の (a) 上側および (b) 中程に焦点を合わせて撮影された電子顕微鏡像。粒子の (c) 上側および (d) 中程における Ti 原子の「ずれ」の方向と大きさを示す図。図中、矢印の色と方向がずれの方向を示し、矢印の長さがずれの大きさを示している。参考のため、0.1 nm のずれに相当する長さの矢印を図 (c) および (d) の左上に示す。

【論文情報】

著 者 : Yukio Sato, Mai Aoki, Ryo Teranishi, Kenji Kaneko, Masaki Takesada, Hiroki Moriwake, Hiroshi Takashima, and Yukiya Hakuta,

論 文 名 : Atomic-Scale Observation of Titanium Ion Shifts in Barium Titanate Nanoparticles: Implications for Ferroelectric Applications

掲 載 誌 : ACS Applied Nano Materials

リンク先: <http://dx.doi.org/10.1021/acsnm.9b01221>

【関連する研究プロジェクト】

本研究は日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(B)「誘電体における光誘起物性の電子顕微鏡オパール測定による微視的起源解明」(課題番号: 18H01710) および日本学術振興会科学研究費補助金挑戦的萌芽研究「電子顕微鏡観察に立脚した新規蛍石構造強誘電ナノ粒子の創成」(課題番号: 18K18952) の支援の下で行われました。