



酸化物・有機物に対する表面/界面の 構造物性研究

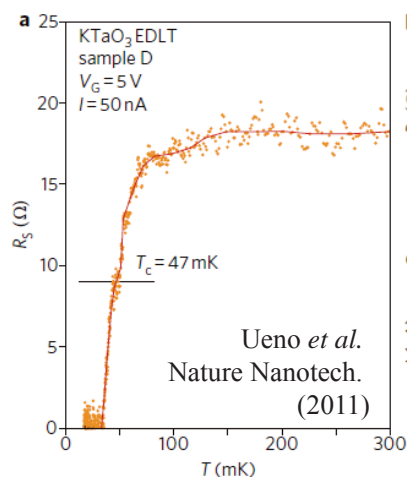
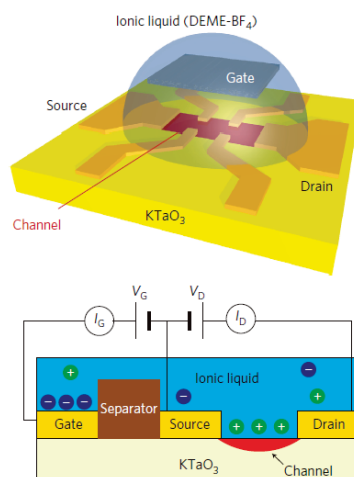
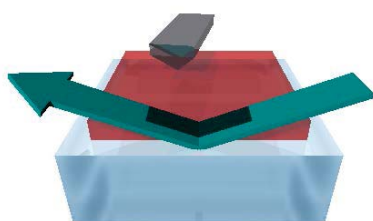
阪大基礎工

若林裕助



表面・界面の重要性

- 表面や界面---デバイスの機能発現の舞台
 - 新しい現象が現れる場所
- バルクと同等に微視的な理解が必要





表面・界面の構造物性研究

バルク

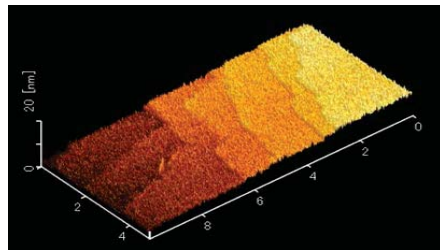
- 単結晶構造解析, 電子密度解析
→理論計算を通した定量的な議論
- 超格子反射, 散漫散乱
→定性的議論・理論計算などを通した物性の微視的解明

表面・界面

- バルクと比べ, より“直接に”外から(電場, 光照射などで)操作できる。
- 構造解析ができればバンド計算や第一原理計算と対応付けられる。

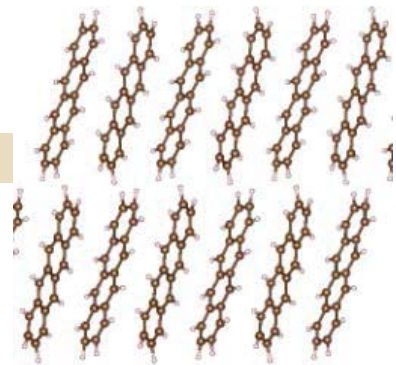


空間分解測定 深さ方向の構造を, pmの感度で

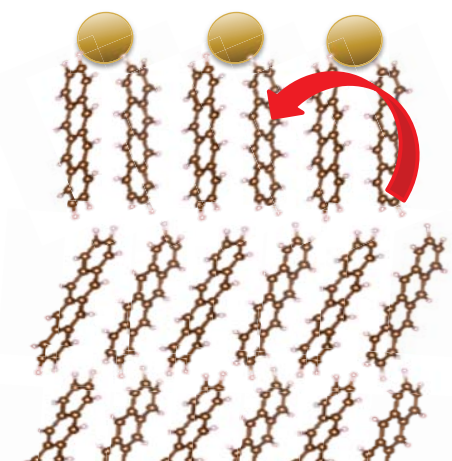


AFM, STM---面内方向の構造
CTR---深さ方向の構造

Ideal surf.

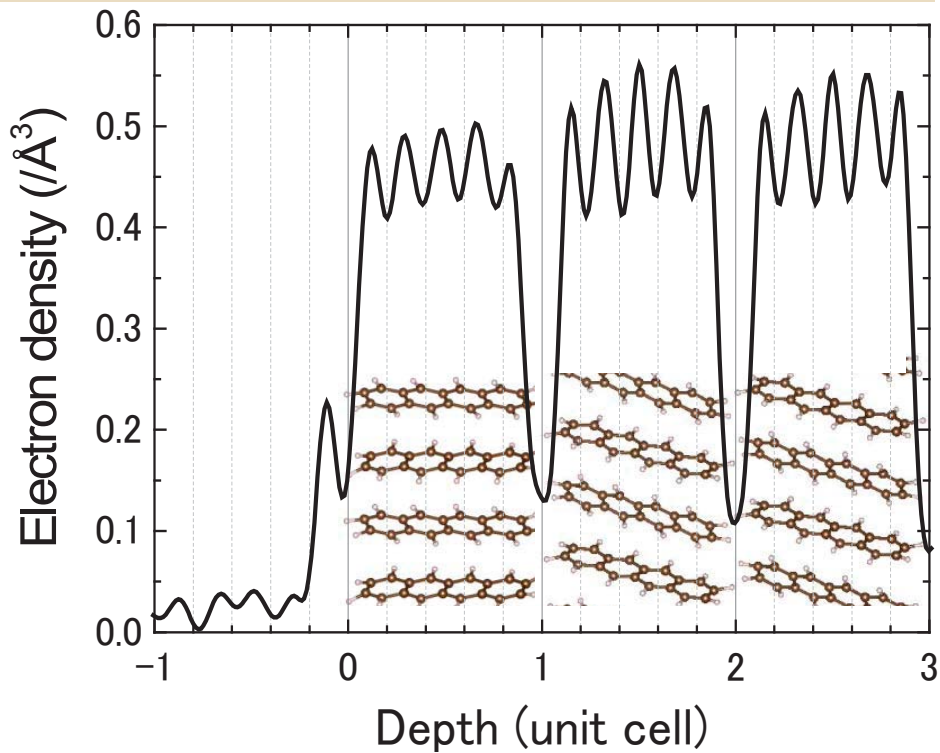


relaxed surf.



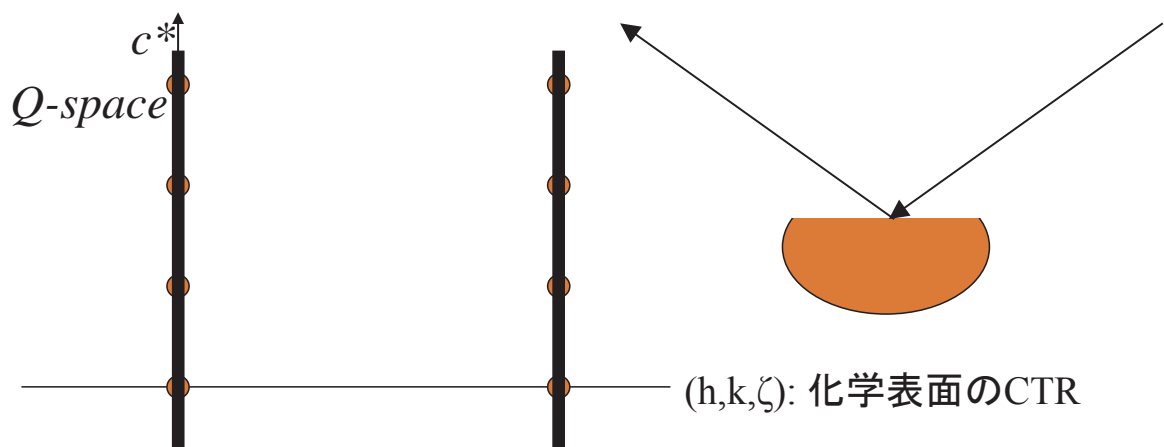


表面X線回折実験の結果 から得た電子密度分布



表面からのX線回折

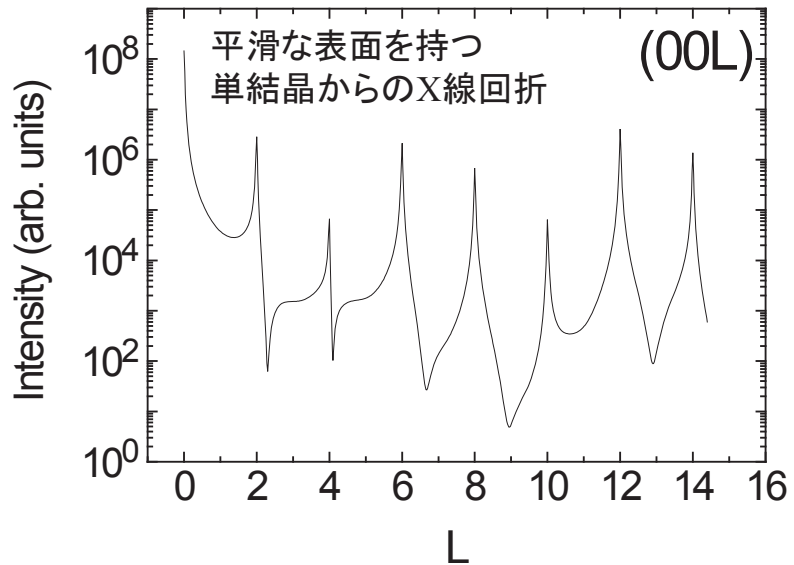
- 並進対称性 → Bragg reflection
- 表面 → Rod-shape scattering (CTR scattering)





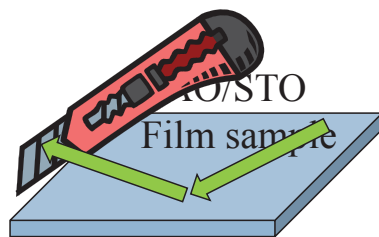
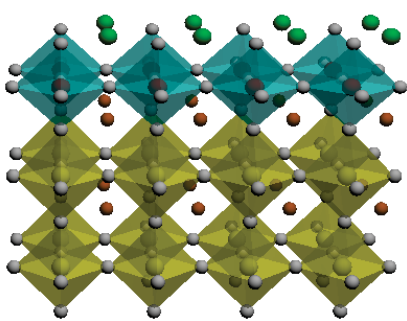
CTR散乱 ---表面X線回折法の一つ

- 表面構造に敏感, sub Å の分解能と深さ方向の情報が得られる
- 構造は多くの物性の微視的な起源---表面の物性理解に



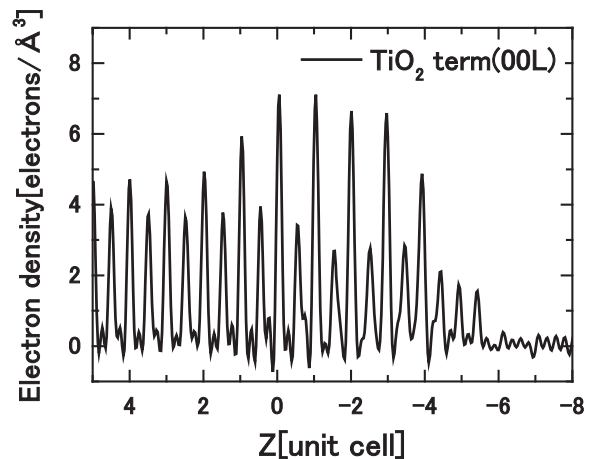
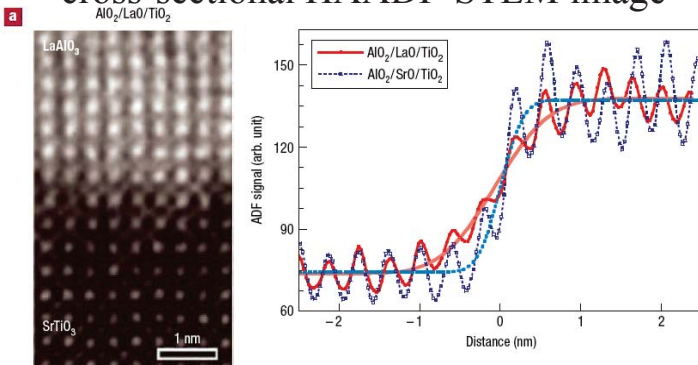
空間分解測定 遷移金属酸化物超薄膜

Yamamoto, YW 他, PRL 107 036104 (2011)



- 断面TEMとの違い
- 非破壊
- 反電場が違う
- 余計な表面の効果が無い
- 高分解能

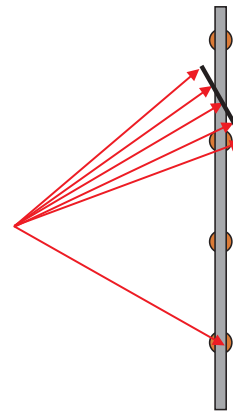
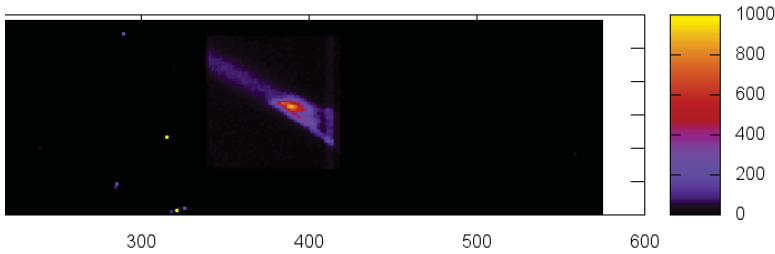
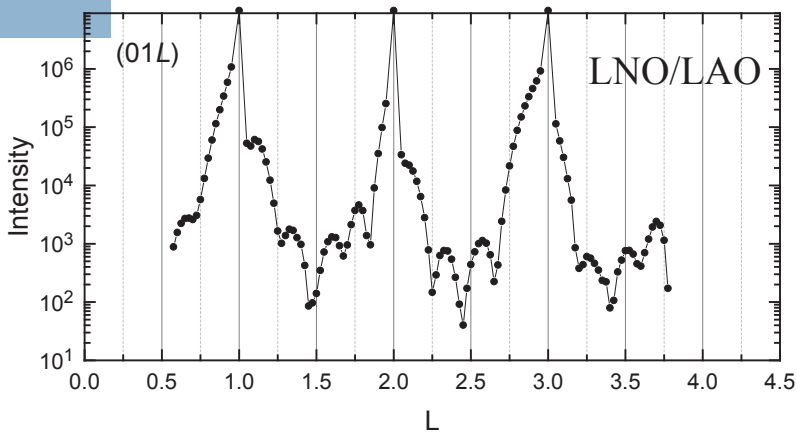
cross-sectional HAADF-STEM image



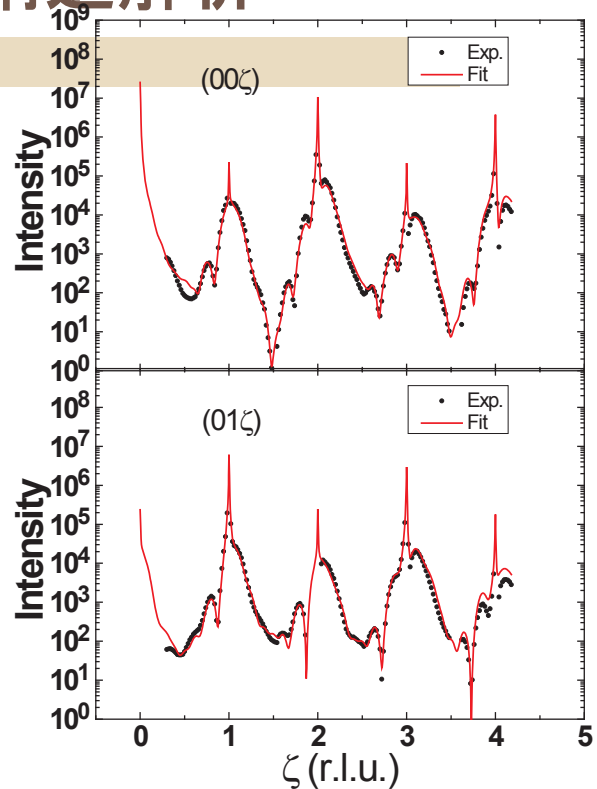
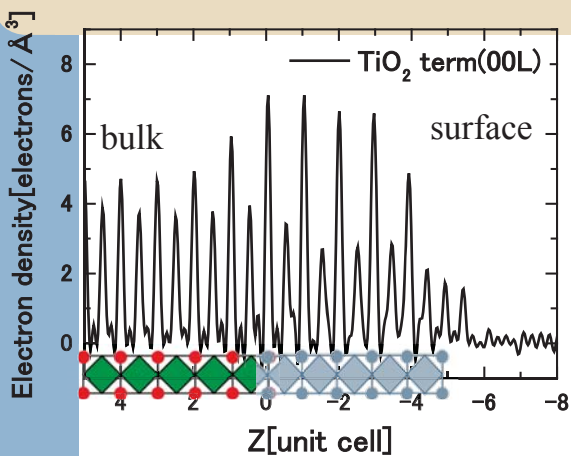
Nakagawa et al. Nature Materials(2006)



二次元検出器を用いたCTR散乱測定システム 遷移金属酸化物の界面物性(LaNiO₃/LaAlO₃)



LaAlO₃/SrTiO₃界面 導電性n型界面の構造解析



Fitting parameter

z for A, B, O1 and O2 (10 u.c.): 40

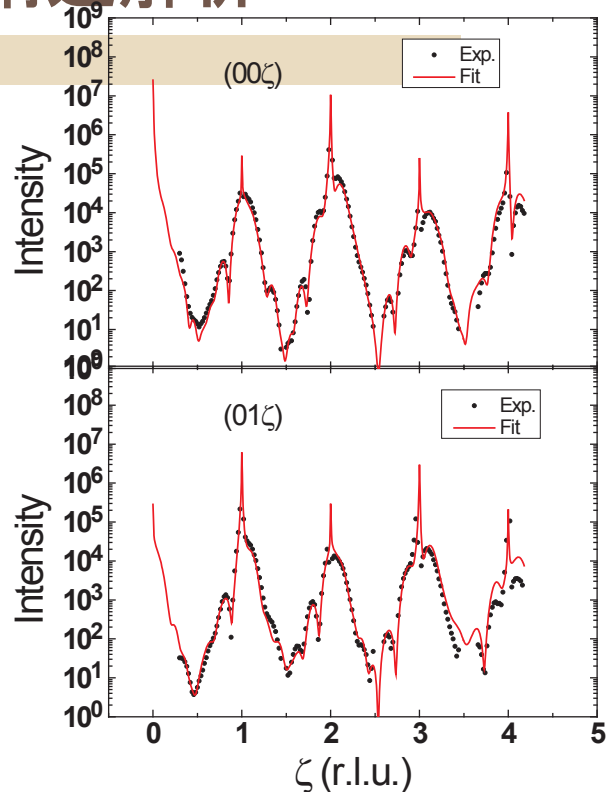
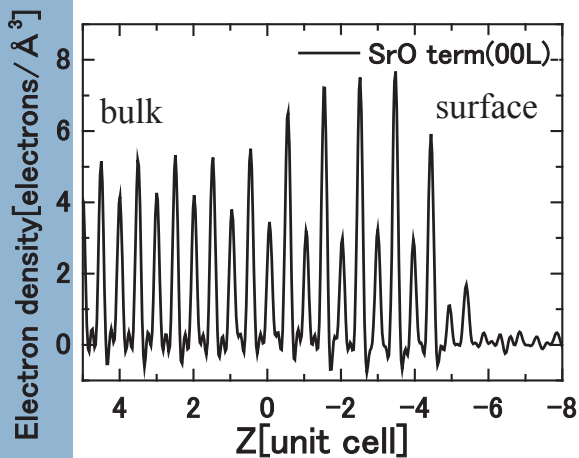
La/Sr ratio, Al/Ti ratio : 16

Occupancy of first 2 layers: 4

Total number of parameters : 60



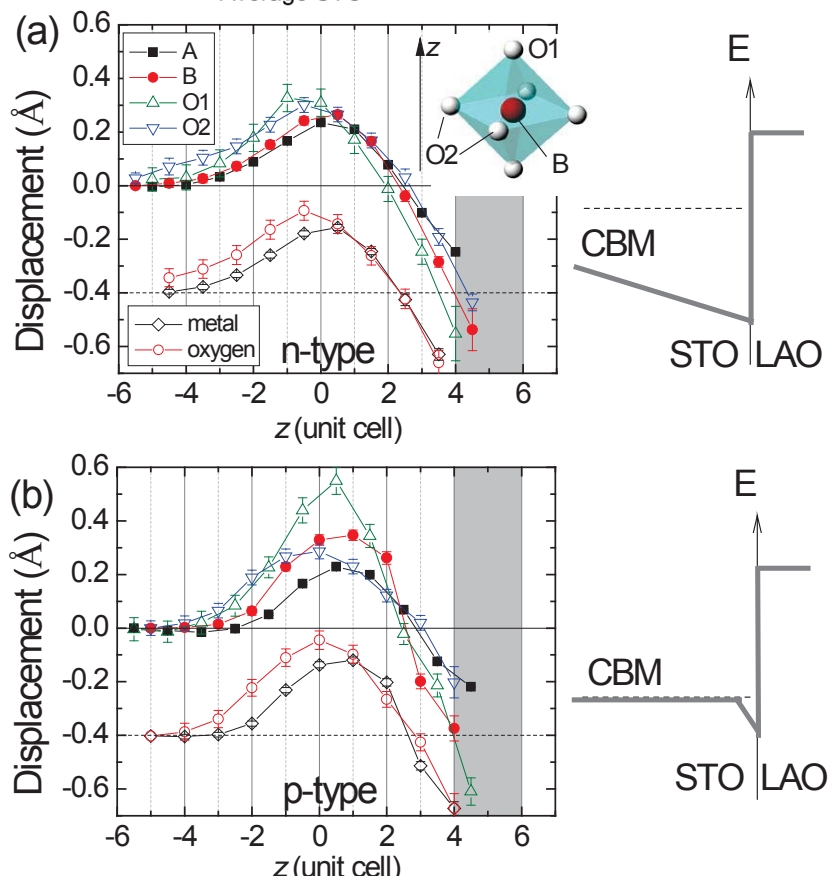
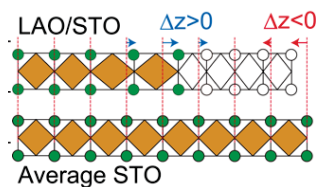
LaAlO₃/SrTiO₃界面 絶縁性p型界面の構造解析



構造の比較

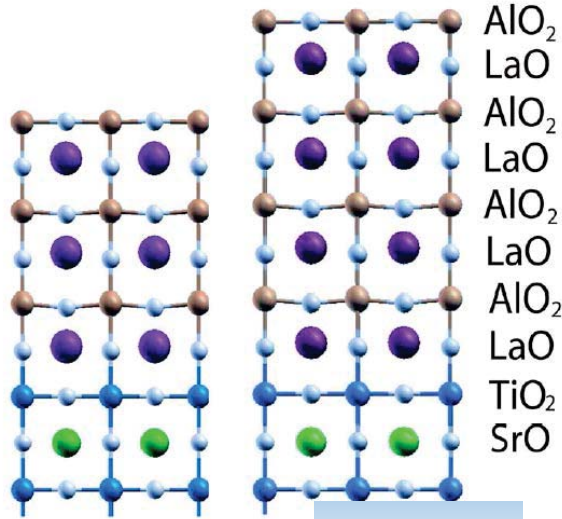
- 導電性のn型界面では、STOの分極が広い範囲で生じている。
- 絶縁性のp型界面ではSTOの分極が局所的に収まっている。また、分極の方向はn型と同じ。
- どちらの試料もSTOの分極は電場が試料内向きにかかっている方向
- 絶縁性の試料では分極の大きさが深さ依存する。おそらく電荷が空間分布している。

R.Yamamoto, Y.W. et al.
PRL 107 036104 (2011).



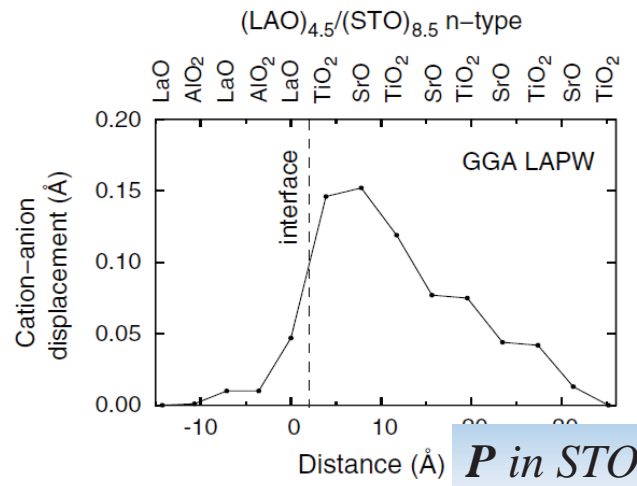


理論との比較



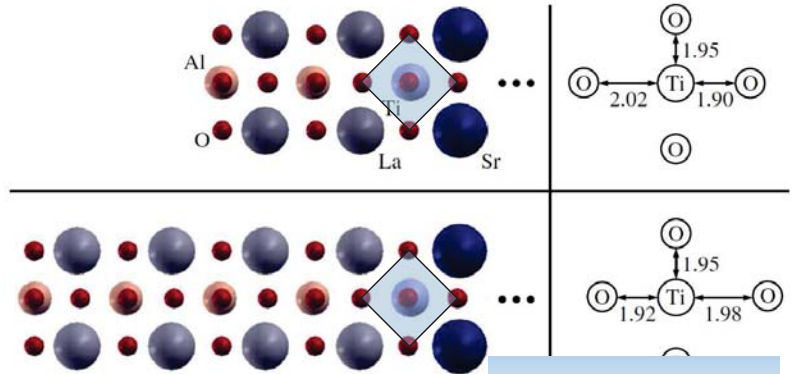
P in LAO

R. Pentcheva and W.E. Pickett, PRL (2009).



P in STO

Z.S. Popovic et al., PRL (2008).



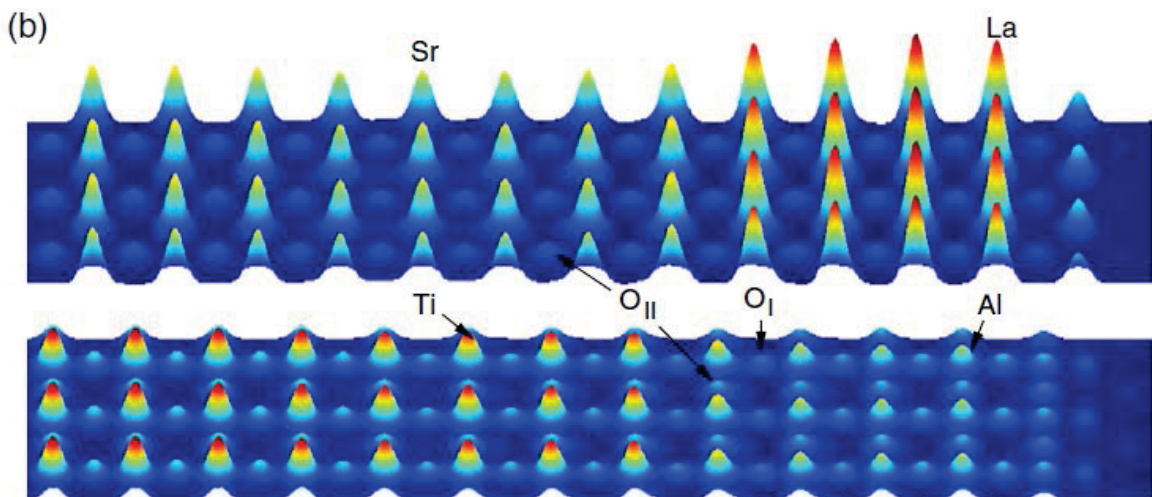
Ti moves to surf.

U. Schwingenschloegl and C. Schuster, EPL (2009).



界面の深さ分解バンド計算

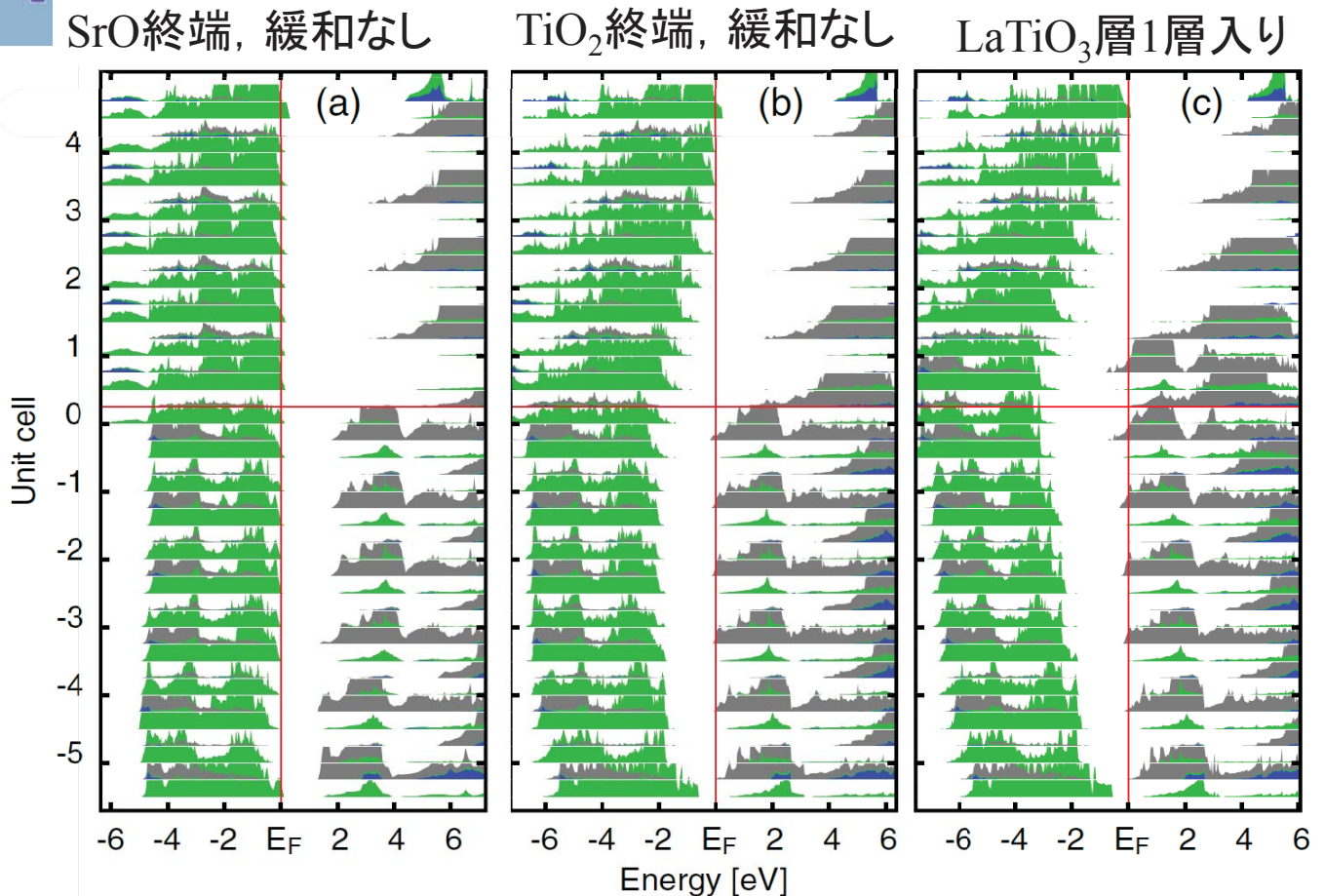
LaAlO₃/SrTiO₃界面 両方共絶縁体なのに、界面は導電性



P.R. Willmott et al. Phys. Rev. Lett. (2007).



s-like bands, p-like bands, d-like bands



酸化物の場合に関するまとめ

分極が観測できる程度以上の精度で原子位置を決めれば、通常の構造物性の手法に則って表面付近でも構造から物性を議論できる。

ペロブスカイト型の酸化物薄膜について:

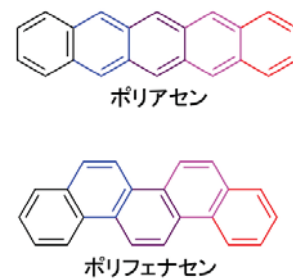
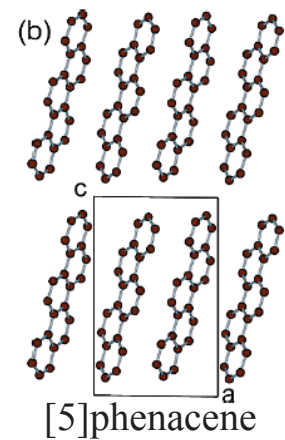
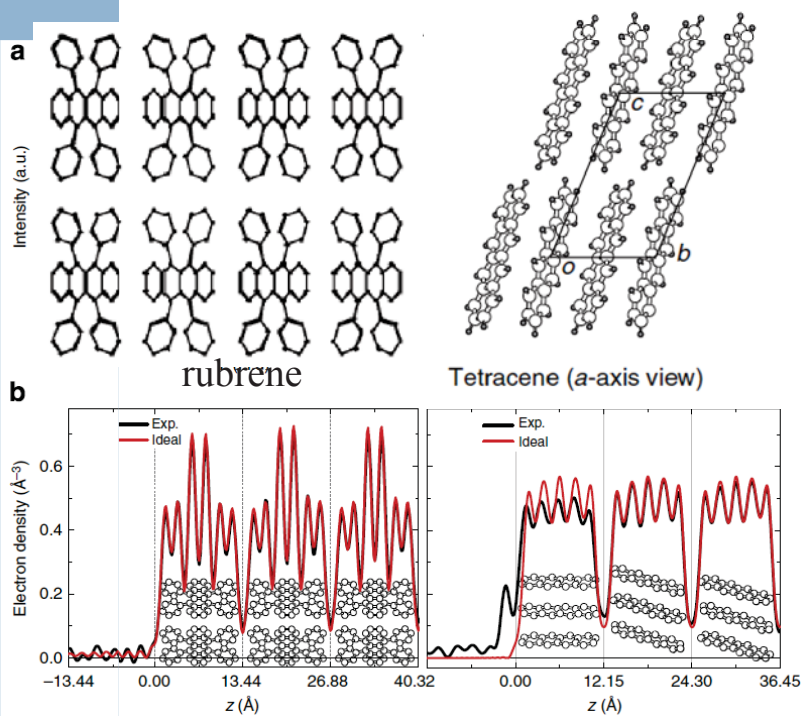
- 解析できる厚さは5層膜程度まで。その先は色々大変。
- 八面体の回転が重要であると言っている論文も多々ある。

データ取得はPFの3Aで3日程度, SPring-8のBL13XUで1から2日程度。
回折計に不満: 冷凍機がつく標準的六軸回折計が共同利用に無い。
光源性能が上がるほど、回折計の速さが要求される。

一方、解析は今のところ、かなり大変。



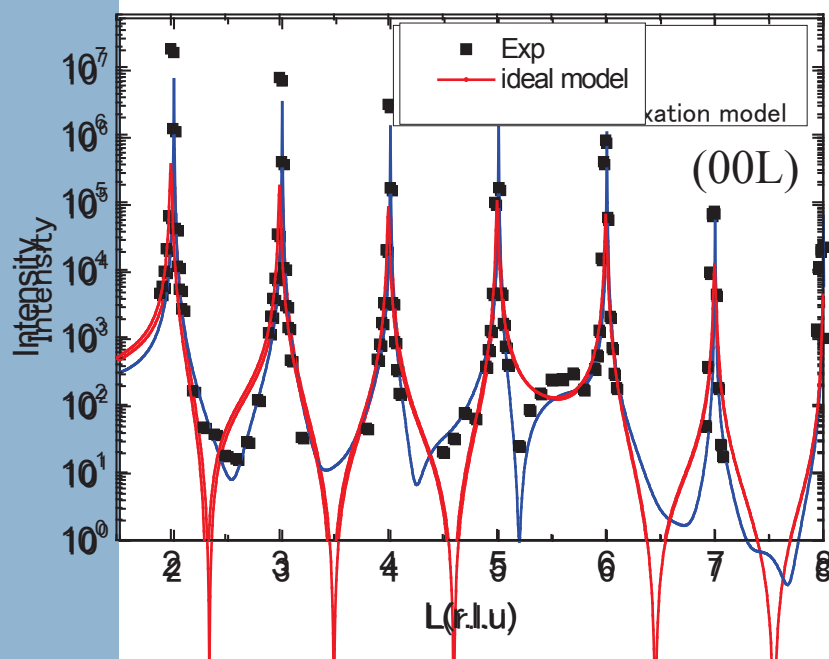
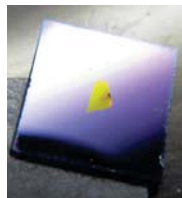
有機半導体 表面構造緩和を系統的に明らかにする



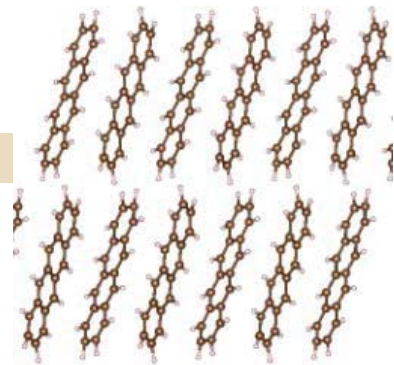
Nature Commun. , 3A, (2014)



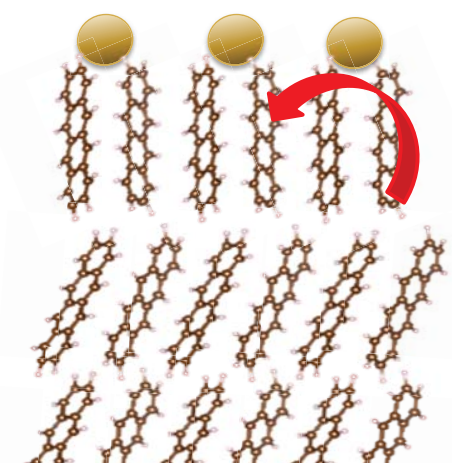
テトラセン



Ideal surf.



relaxed surf.

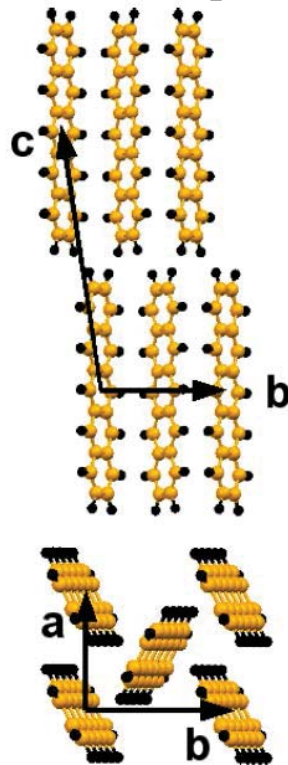
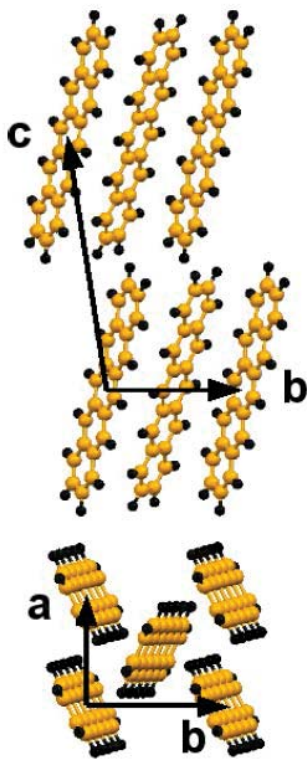




類似物質ペンタセンとの比較

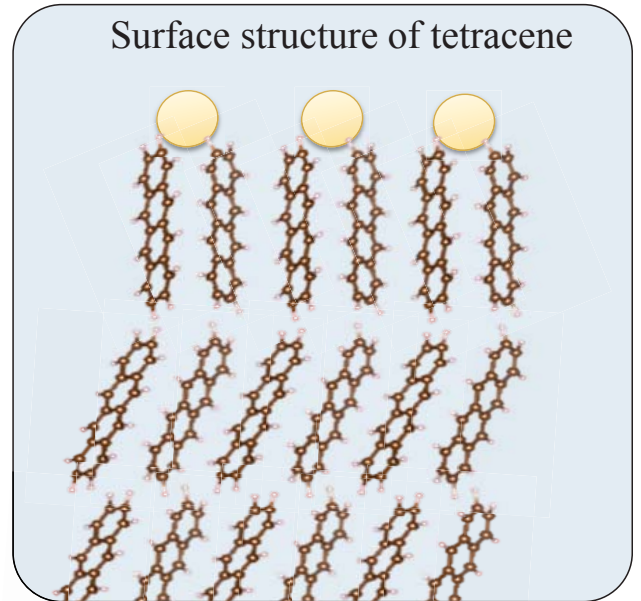
Bulk phase

Thin film phase

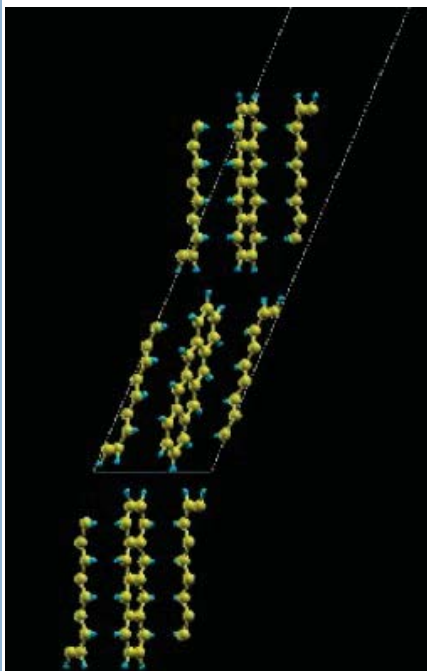


←Pentacene polymorphs

Surface structure of tetracene

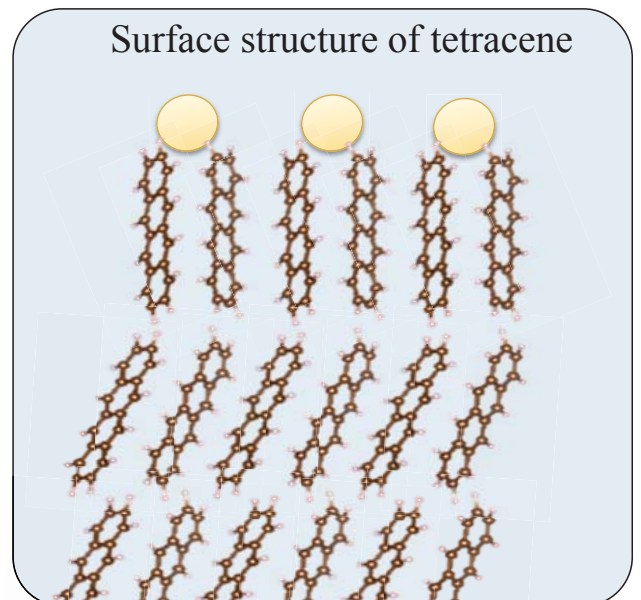


第一原理計算(GGA)による 表面構造最適化



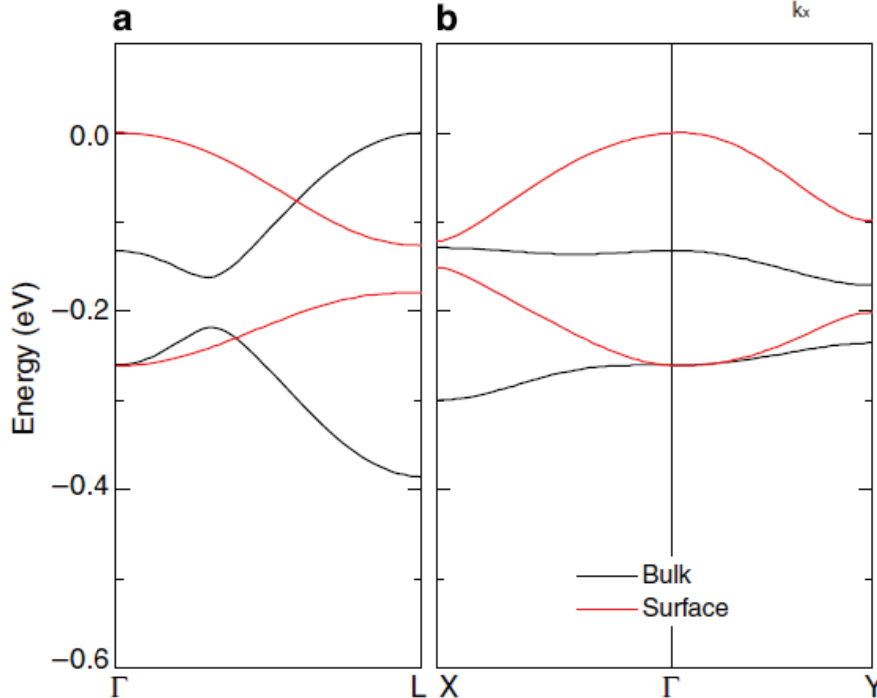
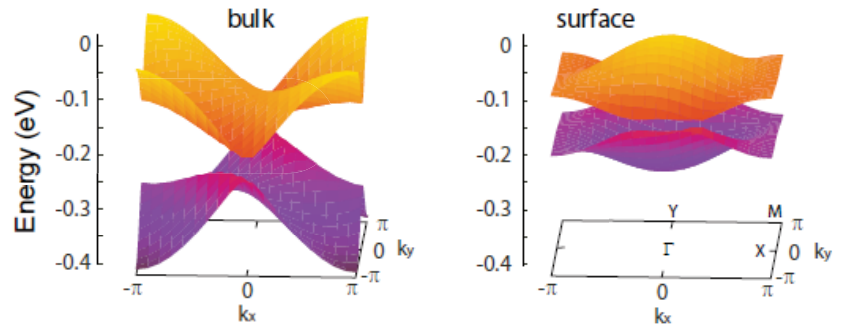
Exp.

Surface structure of tetracene





バンド構造



表面構造緩和によってバンド構造が大きく変わる

H.Morisaki, T.Koretsune, C.Hotta, J.Takeya, T.Kimura and Y.Wakabayashi, *Nature Commun.* **5** 5400 (2014).



有機物の場合に関するまとめ

有機半導体の表面構造は、電子密度の深さ依存性という形であれば十分に測定可能

原子座標まで見るのは今のところ無理。単にデータ量の問題であるが、試料が壊れる前に測り切るのが困難。

分子を剛体近似すればかなりわかる。

物性との具体的な対応関係を含め、今後の研究が必要。

多数の物質について系統的に測定するだけでも判ることが多いはず。



有機半導体の遅い分子運動と伝導性

有機半導体

分子間のトランスファ積分, ポーラロンの束縛エネルギー, キャリアトラップポテンシャルが全て室温付近のエネルギースケール

分子間の電子移動は分子全体が動く低エネルギーのフォノンが関与しているという理論もある。(Ishii et al. PRB 85, 245206(2012)等, この理論では時間はpsスケールのお話をしている)

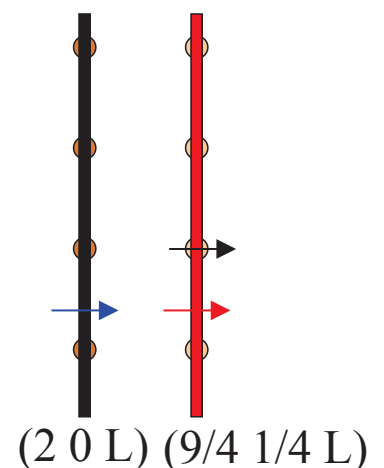
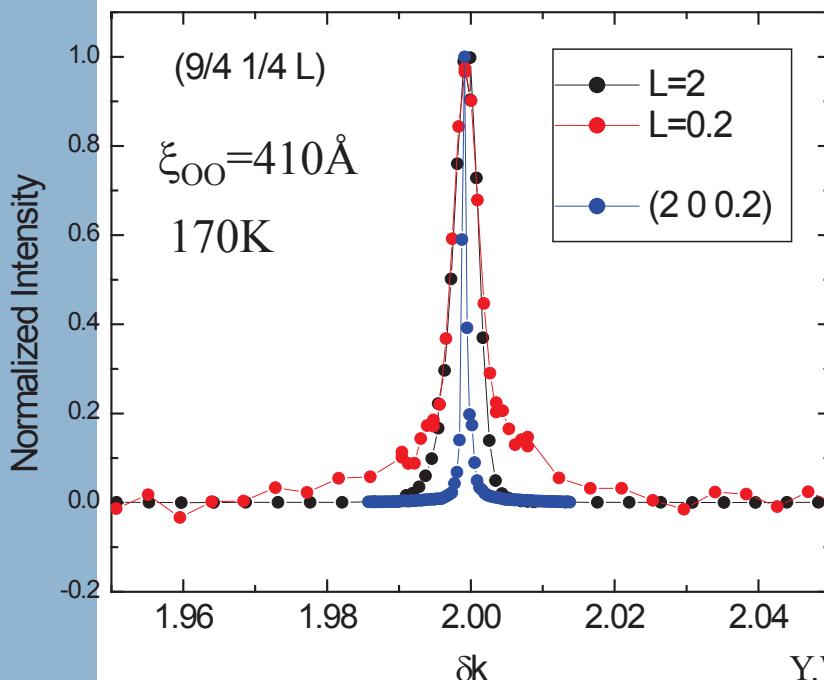
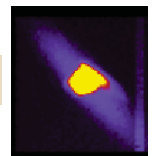
半導体分子も長い鎖を保つ場合があり, ハードマターとソフトマターの中間的性質を持ちうると思える。

→ハードマターとソフトマターの中間を探るのは面白いかもしれない。



コヒーレント光との組み合わせ

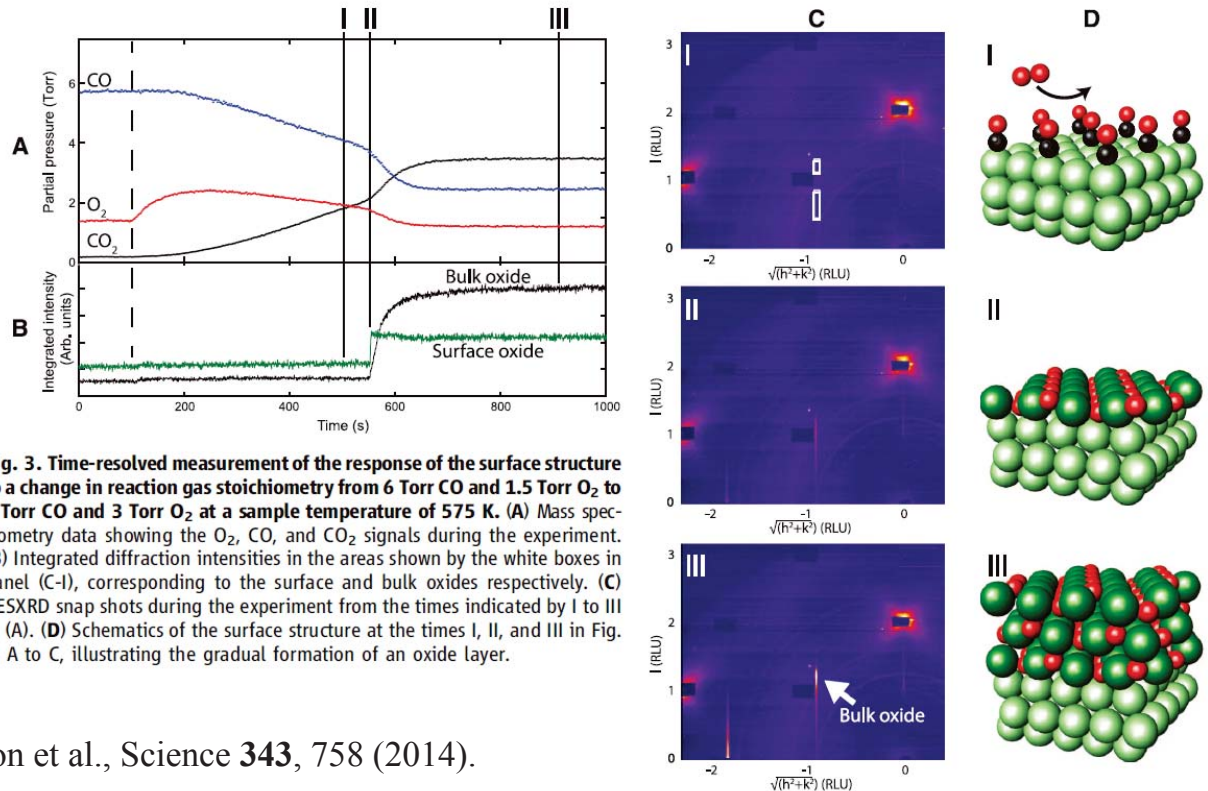
面内の相関→CTR周辺の散漫散乱





表面ダイナミクス

物質表面での相分離構造, 触媒表面での原子移動など, 程々に速い(程々に遅い)動きは多々ある
→XPCSが丁度良いのではないかな



Gustafson et al., Science **343**, 758 (2014).



将来への期待に関するまとめ

現在の光源性能でできる事は多い。

- PFのベンディングだと”何とか測れる”
- PFのSGUで”普通に測れる”
- SPring-8のアンジュレーターだと”普通の実験をするには充分”

この光源性能を活かすための回折計には不満がある

コヒーレントX線回折による表面構造のダイナミクス測定
通常の測定で触媒表面のどこが反応を起こしているかを見て,
その時間構造をXPCSで見えないか