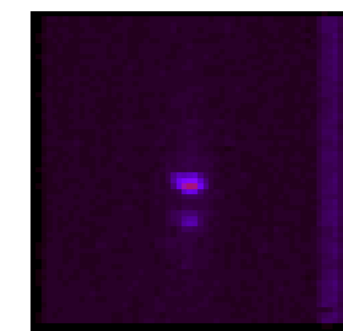
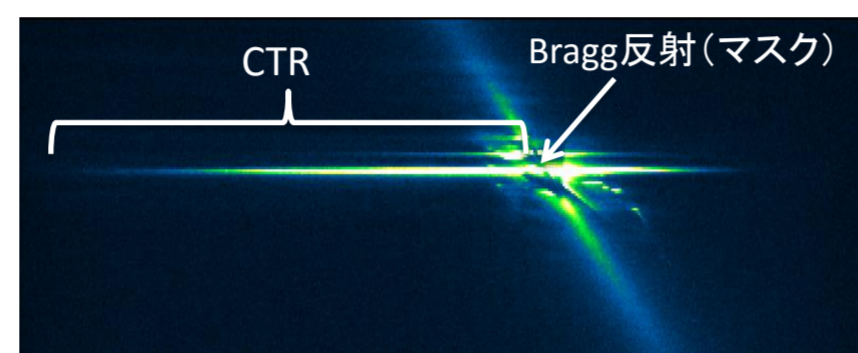
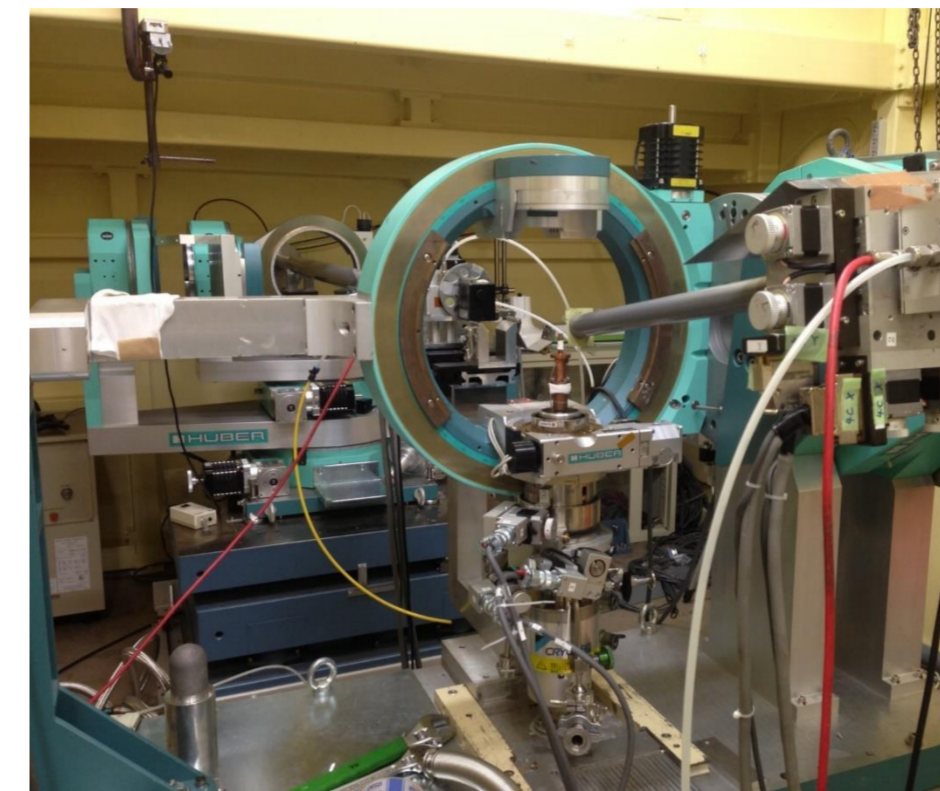
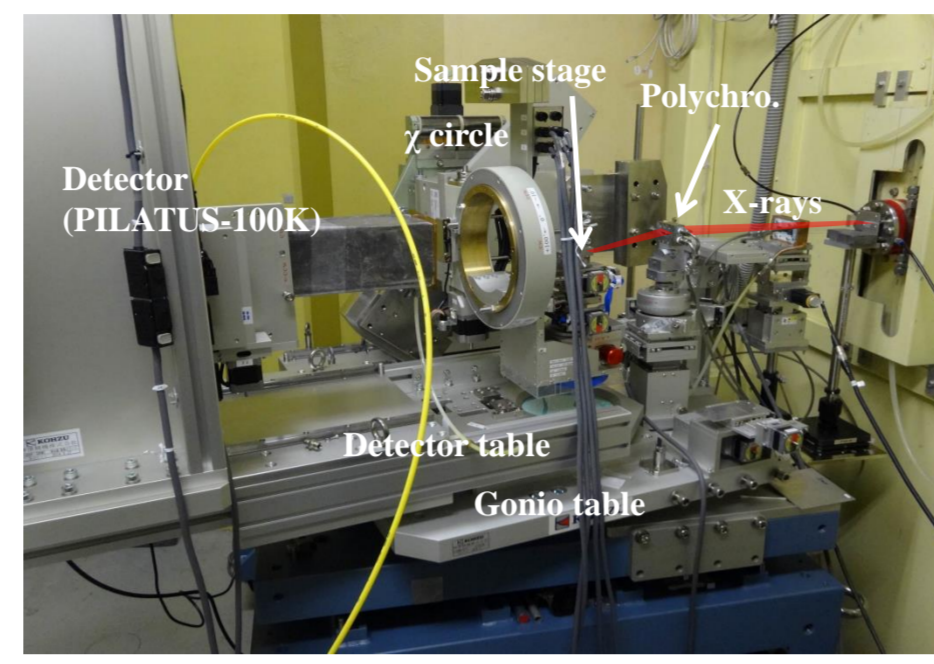


期間: 2015.10 - 2018.9
 課題責任者: 若林裕助(大阪大学)
 実験組織: 松下正(KEK), 高橋敏男, W.Voegeli, 荒川悦雄(学芸大), 白澤徹郎(物性研), 中村将志(千葉大)
 実験ステーション: 3A, 4C, AR-NE7A, AR-NW2A

目的:

表面は触媒反応や電気化学反応の場であり、界面はトランジスタに代表される電子デバイスの機能を生じる場である。白金を使わない触媒や、シリコンに変わる電子デバイス材料等、新しい素材の応用を目指す試みが盛んになっている今日、多様な物質の表面や界面に対する原子レベルでの構造理解、及びそれに基づく物性の微視的理解の重要性と需要は過去に高く高まっている。本課題では、このような重要性を持つ表面・界面を構造物性の立場で理解する事を目的とする。



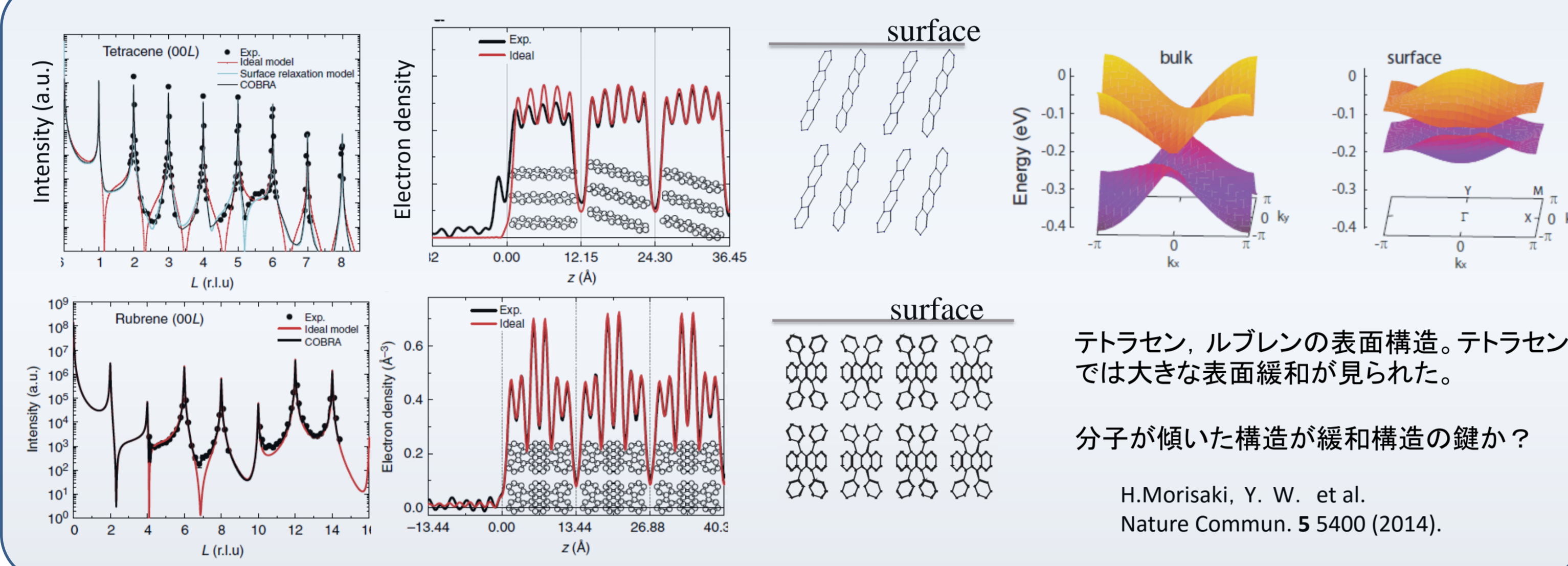
LaNiO₃/LaAlO₃ 2層膜 (0,0,2.625)

計画:

•BL-3AのSGU光は多くのペロブスカイト酸化物、有機半導体のCTR散乱を広い逆空間の領域で測定するのに十分な強度を持つ。これを利用して、物質表面の静的な構造を高い空間分解能で観測する測定を行う。
 対象: 有機半導体の表面緩和、金属酸化物超薄膜の界面構造、時分割測定のための参照データ取得

•1秒の時間分解能での時分割測定が2013S2-001(課題責任者: 松下正)で開発された回折計で実現可能になった。これを利用して、触媒反応や電気化学反応の時分割測定を実施する。
 対象: 固液界面の電気二重層、電気化学反応、光誘起結晶成長過程

有機半導体フェナセンの表面構造



[5]フェナセン



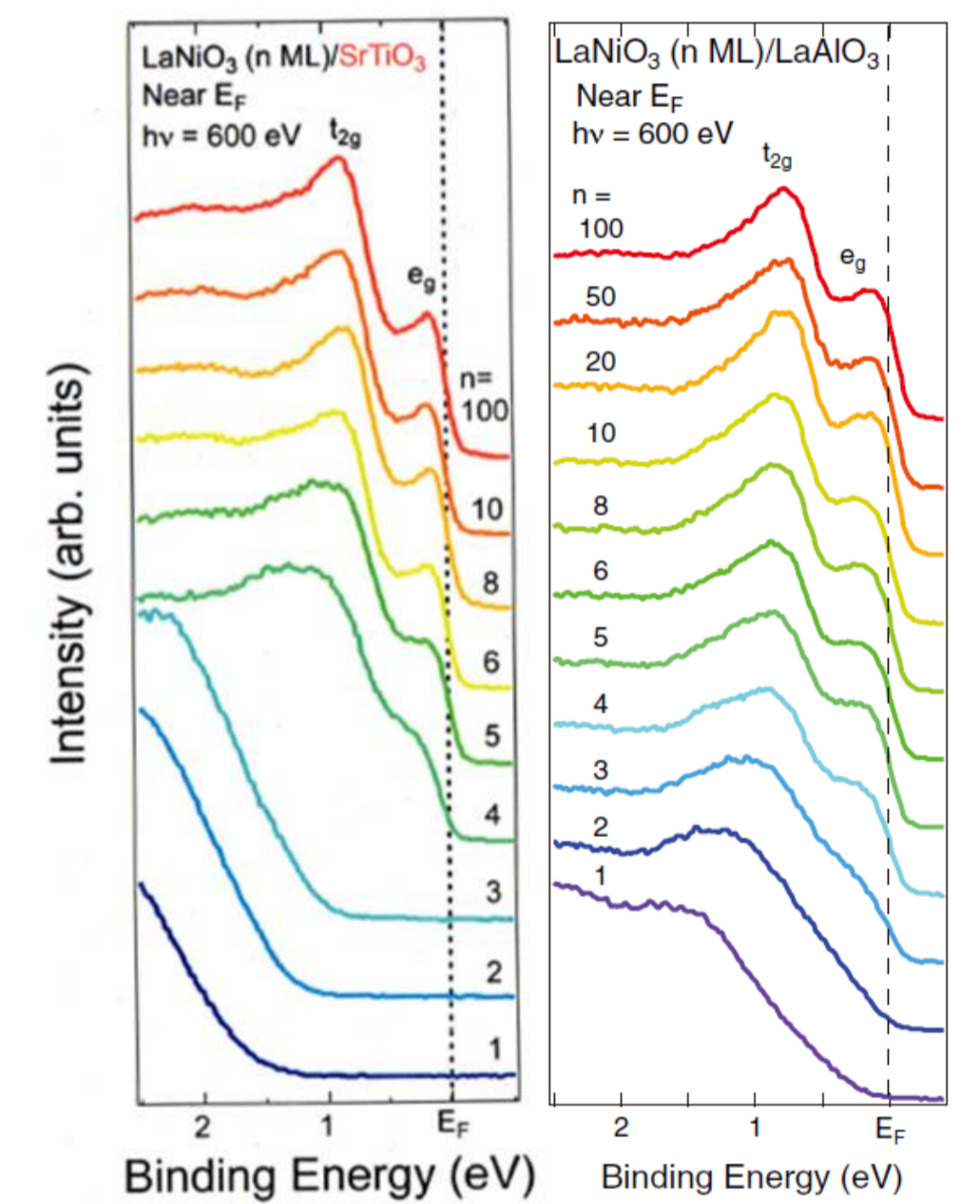
LaNiO₃超薄膜の室温保存による劣化

単結晶試料と異なり、超薄膜試料は保管しているだけで大きく性質が変化する場合がある。SrTiO₃基板上に作製したLaNiO₃超薄膜は、しばらく保管していると電気伝導性が非常に低下する。この物性変化は数か月かけて進行するため、ゆっくりとした原子移動(酸素脱離や水の吸着など)に関連する構造変化に由来すると期待される。どのように酸化物超薄膜試料の劣化が進行するかを調べるため、同じ試料を6か月後にもう一度測定し、比較を行った。

LaNiO₃ パルクでは常磁性金属 a=3.84 Å
 薄膜では3u.c.厚以上で金属になる
 • SrTiO₃基板(a=3.905 Å)の試料は数か月の保管で伝導性が悪化する
 • LaAlO₃基板(a=3.79 Å)の試料は長期保管しても劣化しないことが知られている。

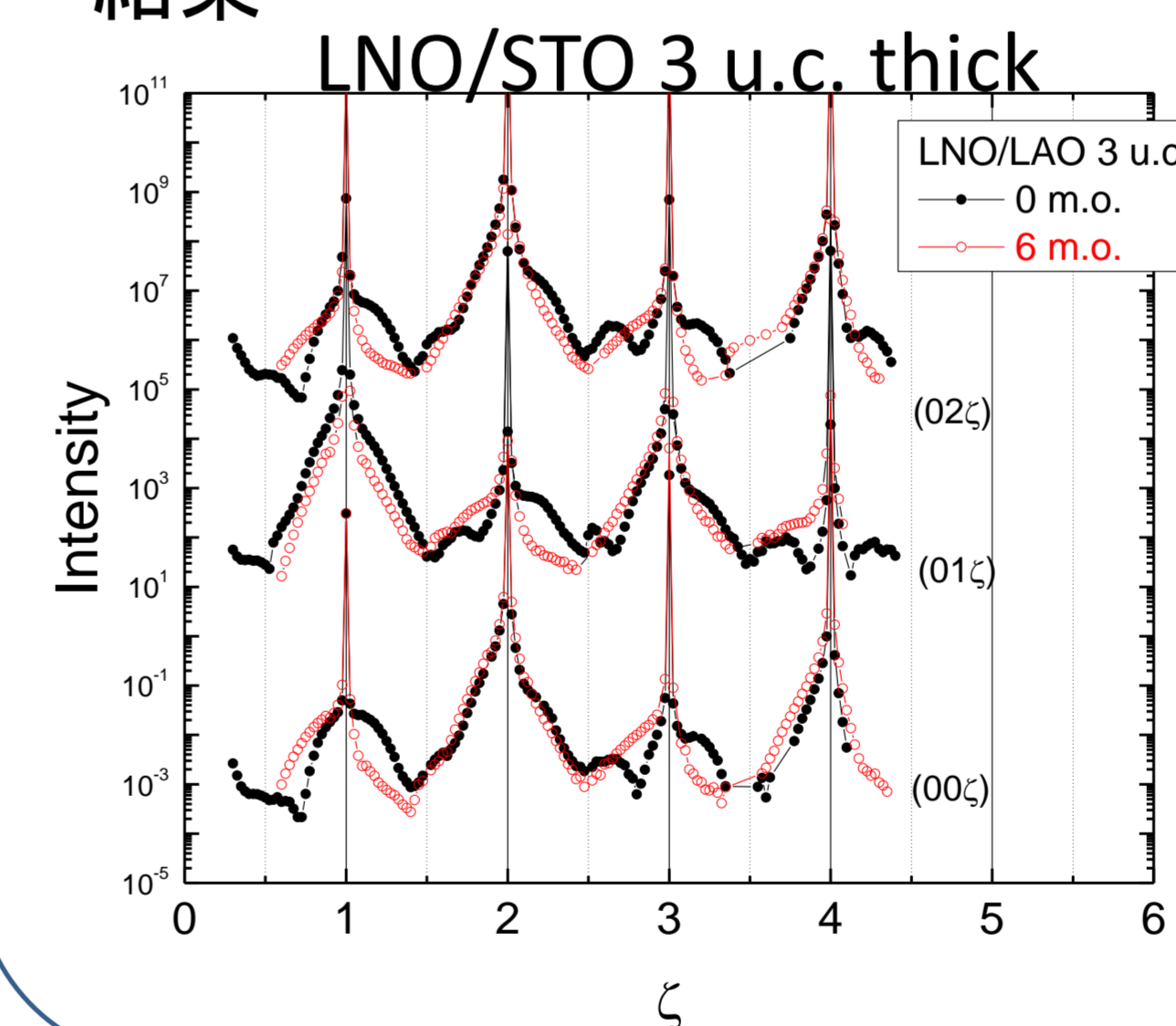
試料作製条件 (KEK 組頭G)
 Pulsed Laser Deposition
 基板 Nb-doped SrTiO₃ or LaAlO₃ (001)
 成膜温度 450°C
 酸素分圧 10⁻³ Torr.
 ポストアニール 400°C 45 min, 1atm

測定条件
 PF BL3A, 4C Spring-8 BL15XU
 E=12.4[keV] E=15.0[keV]
 真空度 10⁻⁶[Torr] He雰囲気
 およそ半年の間隔をあけて、同じ試料を測定した。

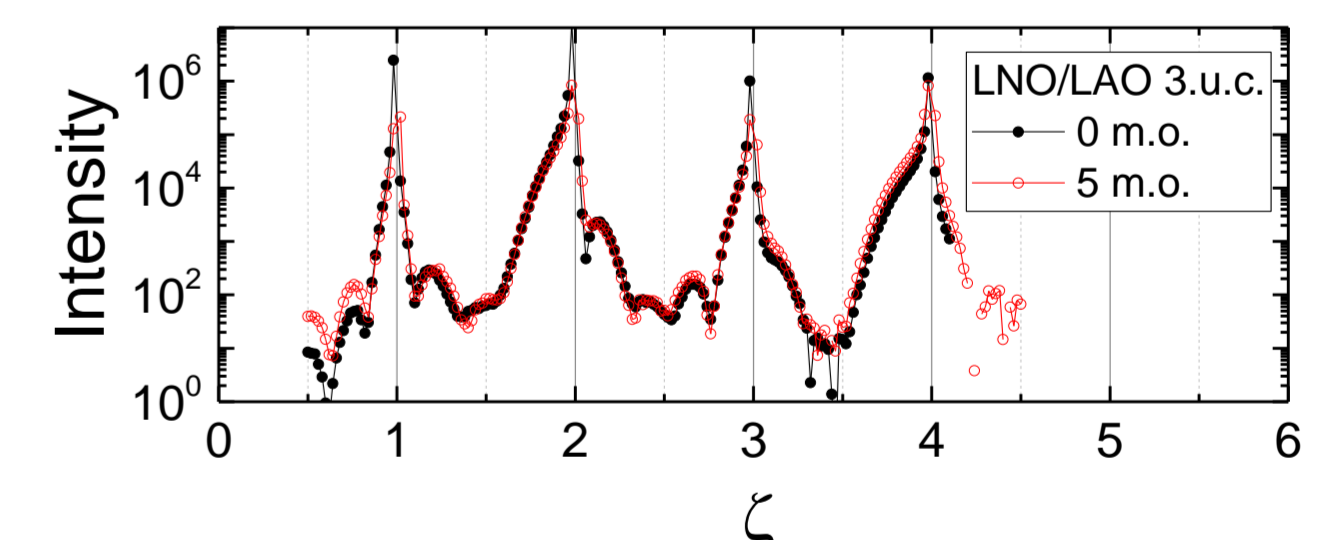


E. Sakai et al., PRB **87** 075132 (2013)
 E. Sakai et al., PF Activity Report part B **29** (2012)

結果

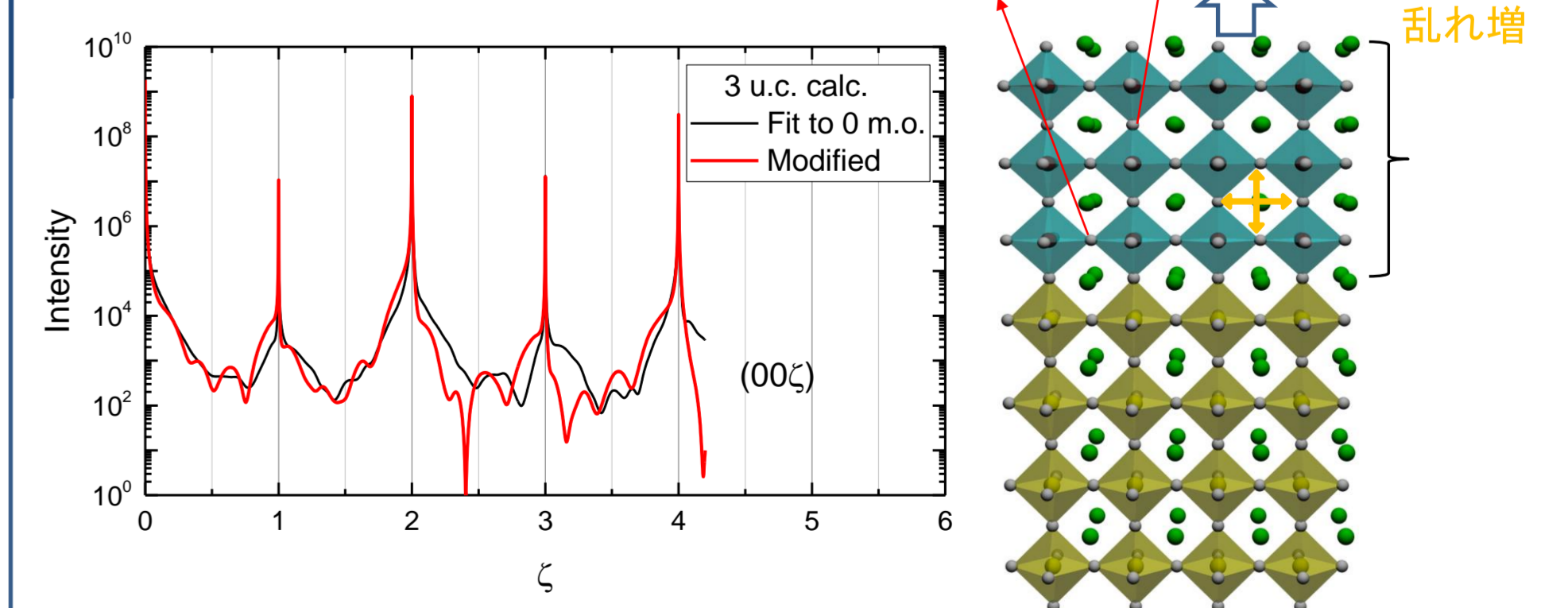


LNO/LAO 3 u.c. thick (00ζ)-rod



基板によって明瞭に劣化の度合いが異なる

劣化のモデル計算



モデル:
 膜全体にわたって
 • 酸素の占有率を(apical)80%, (in-plane)50%に減少
 • 面間隔を4%増加
 • 原子変位パラメタを6Å²に

Y.Wakabayashi et al. e-JSSNT **14**, 14-16 (2016).

Au(111)電極上のAg電析過程



まとめと今後

最初の10月-12月期の実験で、静的、6か月、ミリ秒の時間スケールでの表面構造を観測した。今後、
 1)有機半導体の構造緩和に関する系統的な探索(高空間分解能を用いた研究)
 2)固液界面の動的構造に関する研究
 を推進する。