

第22回日本放射光学会年会・ 放射光科学合同シンポジウム学生発表賞審査結果

第22回放射光学会年会・合同シンポジウム (JSR09)
組織委員長 山本雅貴 (理化学研究所)

1. 学生会員発表賞から学生発表賞へ

日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウムでは、次世代の放射光研究を担う学生による優れた発表を顕彰するために、学生会員発表賞を授与しています。2001年より始まったこの賞も昨年で8回を数え、年会・合同シンポに定着する一方で、いくつかの問題点が指摘されてきました。昨年までは、その名称の通り放射光学会の「学生会員」を対象に、年会・合同シンポの全参加者の投票によって、その受賞者を決定していました。しかし、この方式では、投票に参加する人が少なく、さらに発表研究分野が多岐にわたるために投票結果が多くの発表に分散することとなり、少ない得票数により受賞者が決定していました。また、日本の放射光科学全体の催しと位置付けられる年会・合同シンポにもかかわらず、放射光学会の学生会員のみを選考対象としていた点についても一部参加者より選考対象の再考について指摘がありました。

そこで、放射光学会20周年を記念した第22回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (JSR09) では、学生会員発表賞を装いも新たに学生発表賞に名称を変更して放射光学会の学生会員の発表だけではなく、年会・合同シンポの「すべての学生発表」を選考対象とするように変更しました。また、その選考方法についても、分野を以下の3つにわけ、組織委員長・プログラム委員長・実行委員長等で構成した学生発表賞選考委員会により、専門的な選考を行うことになりました。

第1分野 X線領域の回折・散乱・分光など

第2分野 VSX領域の固体・原子分子など

第3分野 第1分野・第2分野以外の加速器装置・イメージングなど

その選考の手順については、専門分野別をお願いした審査員により、発表につき3名以上が以下の5項目を10点満点で審査した結果を基に、最終的に選考委員会が受賞者を決定する形式としました。

審査基準：

1) 研究内容

放射光を活用した将来性のある研究内容で本人の貢献度は明確か、また達成度は十分であったか。

2) 研究方法

研究の過程において放射光の利用に創意・工夫がみられたか、また研究方法の新規性・独創性はみられたか。

3) 発表方法・態度

わかりやすく研究内容を明確に伝える発表・ポスターであったか。

4) 質疑・応答

質疑応答は的確で研究内容に応じた回答ができたか、また研究の理解度は十分であったか。

5) 総合評価

上記項目を総合した発表への評価。

今回より選考対象者および選考方法の変更という上記のような大幅な改革を行いました。今後とも選考方法の改良等を重ねてよりいっそう学生発表賞の価値が高まり、この賞が放射光科学を専攻する学生の目標になればと願っています。

2. JSR09学生発表賞の選考結果

第22回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (JSR09) では、学生による発表が総計108件に上りました。その内訳は、第1分野31件 (口頭発表8件及びポスター発表23件)、第2分野57件 (口頭発表13件及びポスター発表44件)、第3分野20件 (口頭発表2件及びポスター発表18件) となっています。今回は、これら発表を対象として、JSR09学生発表賞の選考を行いました。専門分野別の55名の先生方の審査結果を踏まえて、分野ごとの選考対象数を考慮して、以下の6名 (第1分野：2名、第2分野：3名、第3分野：1名) の方を栄えあるJSR09学生発表賞に決定いたしました。受賞者の皆様、おめでとうございます。今後も益々精進されて放射光の分野で顕著な業績を上げられることを願っております。

第1分野

- ・尾原幸治 (九大院・理) 「ペロブスカイト型酸化物のLiイオン伝導機構」

- 南方千晴（大阪府大・理）「ガス吸着過程観測のための時間分解粉末 X 線回折データ測定システムの開発」

第2分野

- 出田真一郎（東大院・理）「三層系高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10\delta}$ の角度分解光電子分光による電子構造の研究」
- 山口淳一（阪大院・基礎工）「硬 X 線光電子分光による $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ の近藤格子効果観測」
- 森原理圭（名大院・工）「Pd ナノ粒子の固着量に依存した硫化ジメチルの解離反応」

第3分野

- 久保英人（阪大院・工）「コヒーレント X 線回折顕微法によるナノ構造物の電子密度分布定量評価法の開発」

また、今回より新たな試みとして、従来の各受賞者の紹介と挨拶文だけではなく、受賞研究の要旨についても学会誌にて紹介することにしました。

JSR09 学生発表賞 第 1 分野

受賞者：尾原幸治（発表番号12P073）

題目：ペロブスカイト型酸化物の Li イオン伝導機構

講演者：尾原幸治^{1,2}, 川北至信¹, 小原真司²,
László Temleitner³, László Pusztai³, 上野広樹¹,
城納 淳¹, 島倉宏典¹, 井上直樹⁴, 武田信一¹

所属：¹九大院理, ²JASRI/SPring-8,

³Hungarian Academy of Sciences, ⁴愛媛大理

A サイト欠陥ペロブスカイト型酸化物は優れたイオン伝導性を示すことで知られており, $\text{La}_{4/3-x}\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_6$ (LLTO) では Li イオンの伝導度が室温で 10^{-3} S/cm にも達します。本物質はチタンイオンが 4+ から 3+ へ還元しやすいという全固体電池電解質としての課題を有しているものの, シンプルなペロブスカイト構造内で高いイオン伝導が発現するという, イオン伝導機構を解明するための基礎的研究に最適な物質であります。この物質のイオン伝導機構としては, 当初, 空孔を介したサイトパーコレーションから伝導経路が提案されました¹⁾。ところが近年, 粉末中性子回折実験より Li イオンの平均的な分布が示され, これまでの解釈と異なるイオン伝導経路の可能性が示唆されました²⁾。本物質のイオン伝導を担う Li イオンの分布は, 結晶サイトに収まらずランダムに分布しています。イオン伝導機構を理解するには, この Li イオンのランダムな分布を捉えることが非常に重要になります。

そこで我々は LLTO 内にランダムに分布する Li イオンの伝導経路を解明するために, SPring-8 の BL04B2 (高エネルギー X 線回折ビームライン) における X 線回折実験と日本原子力研究開発機構 3 号炉の HERMES における ⁷Li 同位体を用いた粉末中性子回折実験を行いました。その結果得られた両回折パターンコントラストの差と, これまで行われてきたリートベルト解析の空間群情報を利用して, 逆モンテカルロ (reverse Monte Carlo, RMC) シミュレーションから Li イオンの分布を捉えることを試みました。

Fig. 1(a) に $\text{La}_{1.1}\text{Li}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_6$ (LLTO, $x=0.21$) のシミュレーションに用いた初期構造を示します。ここでは Ti と O をリートベルト解析により得られた結晶サイトに配置し, La と Li はランダムに配置しています。そして, RMC シミュレーションにより回折実験のデータを再現するように, 各原子を乱数で動かしていきました。その結果得られた構造 (Fig. 1(b)) は, 従来の研究で指摘されていた La イオンの rich 層, poor 層が c 軸方向に沿って交互に積み重なる層状構造を再現するとともに, Li イオンが La-rich 層に多く分布するという新しい知見を与えてくれました (Fig. 2)。さらに, Li イオンが La イオンと TiO_6 八面体の間に入り込む状態を発見しました。これは, Li イオン伝導に La イオンが寄与することを示唆しています。今後, この解析を LLTO の組成変化, 温度変化に進

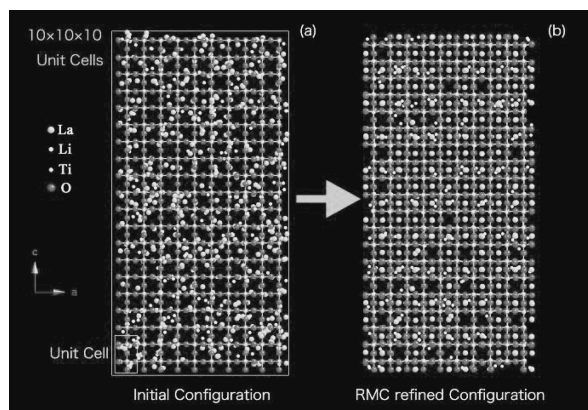


Fig. 1 $\text{La}_{1.1}\text{Li}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_6$ の初期構造と RMC シミュレーションにより得られた構造。9700 粒子 (La: 1100, Li: 600, Ti: 2000, O: 6000) を $10 \times 10 \times 10$ の Supercell に拡張し計算を行いました。

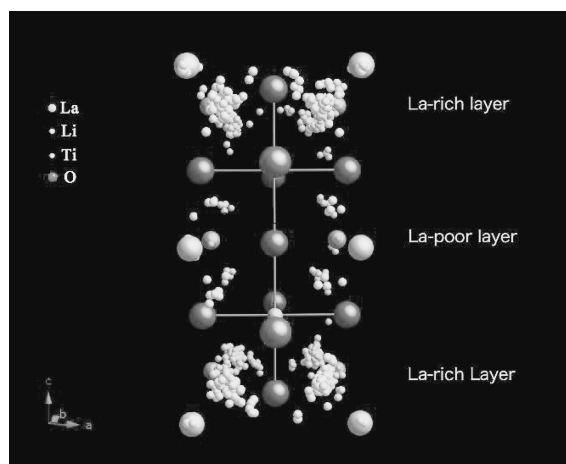


Fig. 2 RMC シミュレーションにより得られた $\text{La}_{1.1}\text{Li}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_6$ の Li イオンの分布確率図。 $10 \times 10 \times 10$ の Supercell に分布していた Li イオンをユニットセルに集めています。

展させ, Li イオン伝導機構と Li イオン位置の相関を明らかにしていくつもりです。

参考文献

- 1) Y. Inaguma *et al.*: J. Solid State Chem. **166**, 67–72 (2002).
- 2) M. Yashima *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **127**, 3491–3495 (2005).



尾原幸治

九州大学大学院理学府凝縮系科学専攻
博士後期課程

E-mail: ohara@phys.kyushu-u.ac.jp

専門：不規則系物理，構造物性

【略歴】

2003年3月愛媛大学大学院理工学研究科博士前期課程修了。2003-2006年株式会社ゼットシステム。2006-2007年三浦工業株式会社（ゼットシステムの親会社）。2007年4月より現在，九州大学大学院理工学研究科博士後期課程。2007年6月より，高輝度光科学研究センター研究生。

【受賞のコメント】

この度は学生発表賞を頂き，大変光栄に思います。これもひとえに，日々，ご指導していただいた先生方や共同研究者の方々のお陰であり，お礼を申し上げます。この賞を励みに，たゆまず努力していきます。ありがとうございました。



JSR09 学生発表賞 第1分野

受賞者：南方千晴（発表番号12P083）

題目：ガス吸着過程観測のための時間分解粉末 X 線回折データ測定システムの開発

講演者：南方千晴¹，久保田佳基¹，田中義人²，
黒岩芳弘³，高田昌樹²，北川 進⁴

所属：¹大阪府大・理，²理研播磨，³広大・理，
⁴iCeMS/京大

1. はじめに

多孔性金属錯体は極めて規則性の高いナノ細孔を持つ結晶物質であり，ガス貯蔵を始めとして幅広い応用研究が開発されている新しい材料である。これまでの研究から，酸素，窒素などのガス分子がナノ細孔内に整列構造をとりながら吸着されていることが明らかにされてきた。そして，この物質の柔軟な骨格が吸着ガス分子に応じて変形することが，ガス分子の効率的な吸着に極めて重要であることが示唆されている¹⁾。しかし，ガス分子導入から飽和吸着に至るまでの過程の構造情報は未だほとんど明らかにされていない。

吸着過程を連続的に観測するには，数ナノから数ミリ秒オーダーの時間分解能での測定が必要となる。多孔性金属錯体へのガス吸着現象の多くは，不可逆過程であり，今日，時間分解測定で広く用いられているポンプ&プローブ法で測定するのは困難である。そこで，本研究では多孔性金属錯体のナノ細孔へのガス吸着過程を連続的に観測するための，数ナノから数ミリ秒オーダーの高速時間分解での新しい回折データ測定システムの開発を行った。

2. 不可逆過程観測を可能にする新しい時間分解回折データ測定法

Fig. 1は本研究で開発した時間分解測定法の概念図であ

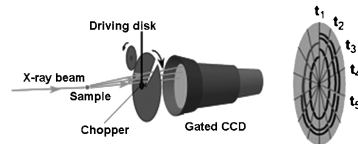


Fig. 1 Concept of a newly developed time-resolved diffraction method.

る。この方法は以下のような特徴を持つ。

- 1) 極短時間のデータ測定を行うために，全回折データをワンショットで測定できる粉末法を採用した。ワンショットで測定するためには，超高輝度光源が必要不可欠となる。現在 SPring-8 サイトに建設中の XFEL (X 線自由電子レーザー) は，高輝度，超短パルス，コヒーレントという特徴を兼ね備えたこれまででない新しい光源であり，本システムでの測定に大変有効である。また，XFEL の超短パルスにより，時間的に平均化されない非常にクリアな構造情報を可視化することが期待される。
- 2) 検出器として用いる CCD のデータ転送時間の遅さに律速されないように，CCD の上流に扇形の窓を持つ回転シャッターを取り付けた。この回転シャッターによって，CCD 受光面に場所を変えながら連続的に露光を行うストロボ撮影を行い，1枚の CCD 画像に複数の回折パターンを測定することを可能にした（特許出願：特願2008-4686号）。そして，ガス導入システムに装備された，外部トリガーで開閉する高速バルブ（時間応答は 5 ms 以下）と回転シャッターおよび CCD のゲート（またはパルス光源）を同期させることにより，ガスの吸脱着に伴う回折データの変化を時間分解測定することができるようにした。

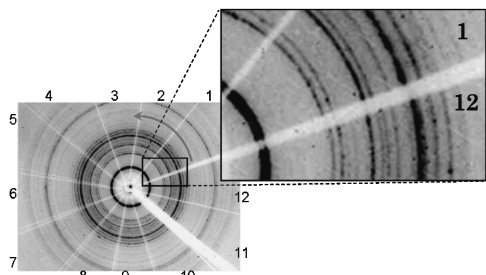


Fig. 2 Powder diffraction patterns in the gas desorption process recorded on a CCD. Numbers mean the sequence of measurements and the changes of diffraction pattern are observed between the 1st and 12th data.

3. 本研究で作製した装置による時間分解測定

本研究で作製した装置を用いて、CPL-1と呼ばれる多孔性金属錯体への酸素ガス吸着の時間分解測定をSPring-8 BL19LXUにおいて行った。90 Kで酸素ガスを80 kPa導入した後、温度を1 K/sの割合で200 Kまで上昇させたときのガス脱着過程の時間分解回折データ測定を行った。ここではまず概念図のようなストロボ撮影ができるか確認するために、回転シャッターを5.6 mHzで回転し、CCDゲート幅を2 sとして測定を行った。その結果、Fig. 2に示すように、吸着状態から脱着状態までの過程の回折データをCCDカメラの1枚の画像に記録することができた。この回折データは確かに、ガス脱着による骨格の変形に対応する変化を示していた。

4. 本研究のまとめと今後の課題

開発した装置を用いてCPL-1の酸素ガス脱着過程の時間分解測定を行った。遅い時間分解能ながらガス脱着によ

る回折パターンの変化を1枚のCCD画像に記録することができ、回転シャッターを用いた回折データのストロボ撮影が可能であることが示された。今後、粒度の揃った粉末試料の調整法や同期のとり方、観測可能な時間スケールで吸着が起こる試料の探索などの課題を解決しながら、より速い過程を観測できるよう時間分解能を上げていく必要がある。

謝辞

本研究は、文部科学省X線自由電子レーザー利用推進研究課題「時間分解X線回折によるガス吸着ダイナミクスの解明」(代表:京大工学研究科北川進教授)の下に推進されています。

参考文献

- 1) Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa and T. C. Kobayashi: *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4932 (2006).



南方千晴

大阪府立大学大学院理学系研究科物理科学専攻 在学中

【略歴】

2007年3月大阪女子大学理学部卒業

【受賞のコメント】

学生生活の最後の年に、学生発表賞を頂き、大変光栄に思います。今回の賞は、日ごろより指導してくださっている先生方や共同実験者の方々のご指導のおかげであり、この場を借りて厚くお礼を申し上げます。この賞を励みに、今後より一層精進していきたいと思っております。ありがとうございました。

JSR09 学生発表賞 第2分野

受賞者: 出田真一郎 (発表番号 1B003)

題目: 三層系高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ の角度分解光電子分光による電子構造の研究

講演者: 出田真一郎¹, 吉田鉄平¹, 橋本 信¹, 藤森 淳¹, 安斎太陽², 藤田泰輔², 中島陽佑², 井野明洋², 有田将司³, 生天目博文³, 谷口雅樹^{2,3}, 小野寛太⁴, 久保田正人⁴, 高島憲一¹, 小嶋健児¹, 内田慎一¹, D. H. Lu⁵, Z.-X. Shen⁵

所属: ¹東大理, ²広大院理, ³広大放射光セ, ⁴高工研, ⁵Stanford大

1. はじめに

Bi系銅酸化物高温超伝導体は CuO_2 面の枚数 n が増加するに伴い、相転移温度 T_c が上昇し、三層系 ($n=3$) の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223) で最大 ($T_c \sim 110$ K) とな

ることが知られているが、良質な単結晶作製の難しさから先行研究は数例に止まり、 CuO_2 面の枚数の増加に伴う T_c の上昇と微視的な電子構造の関係は未だ明らかにされていなかった。角度分解光電子分光 (ARPES) による先行研究では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212, $n=2$) や $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_8\text{F}_2$ (F0234, $n=4$) において、バンドの分裂が観測されているが^{1,2)}、Bi2223では、複数のバンドは観測されていなかった³⁾。

我々は、良質な Bi2223 (最適ドープ, $T_c = 110$ K) の単結晶試料を用いた高分解能 ARPES により、3枚の CuO_2 面 (OP: outer plane, IP: inner plane) に由来するバンド分散の分裂を観測した。ホール濃度の異なる2枚のフェルミ面に対応する OP, IP バンドは、それぞれ異なる大きさの超伝導ギャップをもち、それらは他の高温超伝導体のエネルギーギャップよりも大きかった。本講演では、超伝導ギャップと T_c の関連について述べた。ARPES は、主に HiSOR (BL 9A) で行い、温度 $T = 10, 80, 105,$

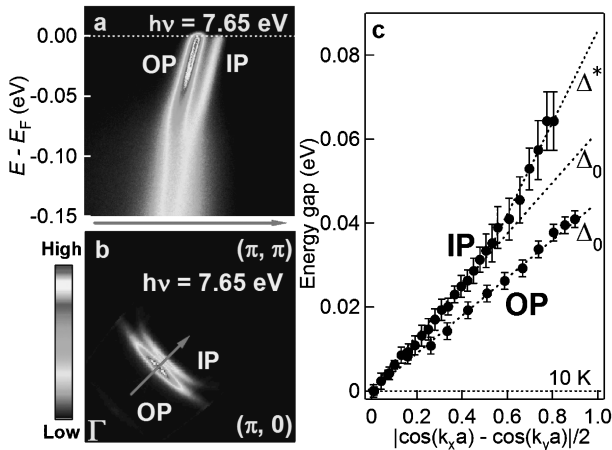


Fig. 1 Bi2223のARPESスペクトル。(a)ノード方向のOP, IPバンド。(b)OP, IPバンドに対応するフェルミ面。(c)ギャップの異方性。

115, 200 K で測定した。

2. 結果

Fig. 1(a), (b)に3枚のCuO₂面に対応するノード方向のOP, IPバンドとフェルミ面を示す。OPバンドはフェルミ波数における運動量分布曲線(MDC)の幅が大きいことから2本のバンドが分離されずに重なっていると考えられる。また、フェルミ面の面積からOPとIPのホール濃度はそれぞれ、~26%、~6%と見積もられた。超伝導状態でのエネルギーギャップはFig. 1(c)のように、OPは単純なd波的振る舞いを示す一方で、IPはd波からずれを生じることがわかった。これらは、OPは過剰ドープ、IPは不足ドープ領域の特徴を示している。Fig. 1(c)で定義されるノード付近の超伝導ギャップ Δ_0 、アンチノード領域の擬ギャップ Δ^* を一層系高温超伝導体La_{2-x}Sr_xCaO₄(LSCO, $n=1$)、二層系高温超伝導体Bi2212 ($n=2$)と比較すると、 Δ^* は n に依存しない一方で、 Δ_0 は n が増えるに従い増加し、 $n=3$ で最大(最適ドープにおけるOP, IPの平均値が~48 meV)となることがわかった。また、最適ドープのLSCO, Bi₂Sr₂CuO_{6+ δ} (Bi2201), Bi2212, Bi2223の Δ^* , Δ_0 , Cu-Cuサイト間の第2ホッピングパラメータ $-t'/t$, フェルミアーク長のそれぞれと $T_{c,max}$ の関係を見ると、 $T_{c,max}$ と最も相関が強い量は Δ_0 であることがわかり、Bi系高温超伝導体でBi2223が最大の T_c を持つ原因がOP, IPが共に大きな Δ_0 を持つことと解釈した。

3. 考察

なぜBi2223 ($n=3$)では $n=1, 2$ の物質よりも Δ_0 が大きくなるのか。その起源は、次のように考えられる。三層系高温超伝導体では、SrO層の乱れの影響をOPは受けるが、IPは受けることなく⁴⁾超伝導秩序パラメータを大きく保つことが予想される。IPの大きな超伝導秩序パラメータは、近接効果からOPのそれよりも高め⁵⁾、結局OP, IPの Δ_0 をともに高める。さらに、面間ペアリングの可能性もあるが、これについては今後さらに詳細に検討する必要がある。

謝辞

本研究は、高島憲一氏、吉田鉄平博士、橋本信博士、小嶋健児博士、藤森淳教授、内田慎一教授(東大理)、安斎太陽氏、藤田泰輔氏、中島陽佑氏、井野明洋博士、有田将司博士、生日目博文教授、谷口雅樹教授(広大院理、広大放射光セ)、久保田正人博士、小野寛太准教授(高工研)、Dr. D. H. Lu, Prof. Z.-X. Shen(スタンフォード大)との共同研究により行われました。この場をお借りして、御礼申し上げます。

参考文献

- 1) T. Yamasaki *et al.*: Phys. Rev B **75**, 140513 (R) (2007).
- 2) Y. Chen *et al.*: Phys. Rev. Lett. **97**, 236401 (2006).
- 3) D. L. Feng *et al.*: Phys. Rev. Lett. **88**, 107001 (2002).
- 4) H. Eisaki *et al.*: Phys. Rev. B **69**, 064512 (2006).
- 5) S. Okamoto *et al.*: Phys. Rev. Lett. **101**, 156401 (2008).



出田真一郎

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻
修士課程2年

E-mail: ideta@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

【略歴】

2007年東京理科大学理工学部物理学科卒業。同年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻修士課程入学。

【受賞のコメント】

この度、学生会員発表賞を受賞することができ、大変光栄に思っております。私の研究を評価して下さった方々に感謝すると共に、日頃からご指導して下さいました先生方や共同研究者の方々にお礼申し上げます。この受賞を励みに、今後も更に研究に精進していきたいと思っております。ありがとうございました。

JSR09 学生発表賞 第2分野

受賞者：山口淳一（発表番号 3B002）

題目：硬 X 線光電子分光による $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ の近藤格子効果観測

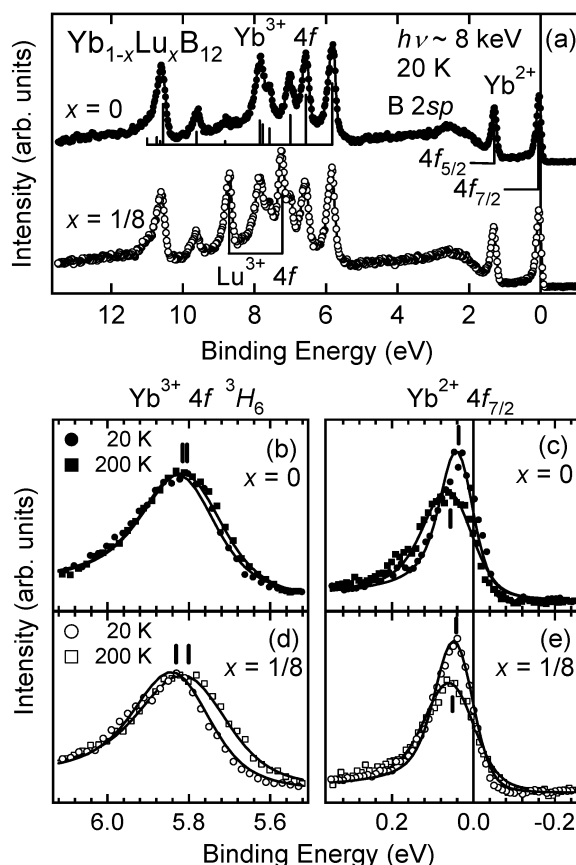
講演者：山口淳一¹，関山 明¹，今田 真²，藤原秀紀³，東谷篤志⁴，玉作賢治⁴，矢橋牧名^{4,5}，石川哲也^{4,5}，伊賀文俊⁶，高島敏郎⁶，菅 滋正¹

所属：¹阪大基礎工，²立命館大理工，³ケルン大物理，⁴理研，⁵JASRI，⁶広大先端物質

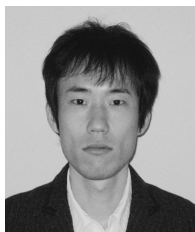
光電子分光 (PES) は固体電子状態の有力な解析手法の一つである。これまで、実験室光源である He 放電管の He I ($h\nu = 21.2$ eV), He II (40.8 eV) や 100 eV 程度までの低エネルギー放射光を用いた PES を中心に強相関系物質の電子状態が議論されてきた。しかし、光電子の平均自由行程 (λ) は約 20–100 eV の範囲で極小をもつため (ここで、 λ は 2–3 Å 程度)、それらの実験結果では主に表面電子状態を観測している場合が多い。本研究では SPring-8 BL19LXU の硬 X 線 ($h\nu \sim 8$ keV: $\lambda \sim 100$ Å) を用いた PES による本質的なバルク電子状態の解明を目的としている。

本研究の対象物質である YbB_{12} は近藤半導体として知られている。同物質は Yb イオンが Yb^{2+} と Yb^{3+} の混合原子価を示す。また、低温で伝導帯と Yb 4f バンドの c - f 混成により、フェルミ準位に約 10 meV のエネルギーギャップを形成する。このギャップの成因を調べるため、過去に Yb 格子を非磁性 Lu で置換した系 $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ の赤外分光や非弾性中性子散乱が行われている。赤外分光では希釈 Lu 置換 ($x=1/8$) によりギャップが消失することから、 YbB_{12} のギャップの成因には Yb 4f 電子間の格子コヒーレンス (近藤格子効果) が重要と結論づけられている。一方、中性子散乱では $x=0.9$ までギャップが観測され、格子効果よりも Yb 4f 電子の単一サイト効果がギャップ形成において支配的であると考えられており、両者には論争が残っている。そこで YbB_{12} とその希釈 Lu 置換系 ($x=1/8$) について、バルク電子状態における支配的な効果を決定するために硬 X 線 PES を行った。

Fig. (a) は $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ の価電子帯スペクトルである。過去の低 $h\nu$ PES で見られたブロードな Yb^{2+} 表面構造 (1–2 eV) は観測されておらず、高精度なバルク Yb 4f 電子状態の評価が可能である。Fig. (b)–(e) は $\text{Yb}^{3+} 4f^3 H_6$ と $\text{Yb}^{2+} 4f_{7/2}$ 終状態ピークの x および温度依存性である。シンボルは実験値、実線はガウスおよびローレンツ関数によるフィッティング結果である。 $x=1/8$ の Lu 置換で、Yb 3d 内殻スペクトルから評価した Yb 価数に大きな変化は見られなかったが、Yb 4f ピーク位置の温度変化には顕著な差異が観測された。200 から 20 K への温度減少により、とくに $x=0$ では $\text{Yb}^{2+} 4f$ ピークが低結合エネルギー (E_B) 側へ ~ 20 meV シフトし [Fig. (c)], 一方 $x=1/8$ では



$\text{Yb}^{3+} 4f$ ピークが高 E_B 側へ ~ 30 meV シフトする [Fig. (d)]。Yb 価数も含め、これら Yb 4f ピーク位置の温度変化について、 $\text{Yb}^{3+} 4f_{7/2}$ 始状態の結晶場分裂を考慮して、不純物アンダーソン模型 (SIAM) にもとづく NCA 解析を行った。SIAM は 4f 電子のサイトの周期性を無視し、単一サイトの 4f 電子と伝導電子間の混成のみを取り扱った模型である。NCA 解析から、 $x=1/8$ の Yb 価数および Yb 4f ピーク位置の温度変化はよく再現できたが、 $x=0$ では SIAM の枠内で解釈できる結果は得られなかった。以上の実験結果と理論計算の比較から、 YbB_{12} では近藤格子効果が支配的であり、その格子コヒーレンスはわずかな不純物 (Lu) 置換で容易に崩壊すると結論づけられる。



山口淳一

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成
専攻 博士後期課程 2年
専門：固体物性，光電子分光

E-mail: yamaguchi@decima.mp.es.osaka-u.ac.jp

【略歴】

2005年3月，岡山大学工学部卒業，
2007年3月，大阪大学大学院基礎工学
研究科博士前期課程修了，2007年4月

より現博士後期課程

【受賞のコメント】

この度は JSR09 学生発表賞を頂くことができ，大変光栄に思います。本研究を評価して頂いた方々，また日頃よりご指導頂いております先生方をはじめ共同研究者の方々にこの場をお借りして御礼申し上げます。本受賞を励みに，今度とも精力的に研究活動に取り組んでいきたいと思っております。有り難うございました。

JSR09 学生発表賞 第2分野

受賞者：森原理圭（発表番号12P058）

題目：Pd ナノ粒子の固着量に依存した硫化ジメチルの解離反応

講演者：森原理圭¹，三浦和也¹，野本豊和¹，八木伸也¹，
曾田一雄¹，アーリップ・クトゥルク²，
生天目博文²，谷口雅樹²

所属：¹名大院工，²広大放射光

自動車排気ガスには大気汚染の原因となる有害物質が含まれているため，自動車排気ガス規制が年々厳しくなっている。それゆえ，自動車排気ガス浄化触媒の性能を向上させることが急務な課題である。排気ガス浄化触媒には，希少でかつ高価な白金族元素（Pd, Rh, Pt）が用いられているため，それらの使用量を削減することも国策として求められている。これらの要望を満たす方法として白金族元素のナノ粒子を用いた触媒が活用されている。現在の工業におけるナノ粒子作製は，安価で大量生産の可能な分散剤を用いる溶液還元法が主流である。しかし，この手法で作製したナノ粒子の表面には分散剤が残留し，触媒の性能を低下させる可能性がある。また白金族ナノ粒子を排気ガス浄化触媒へ応用するにあたり，ガソリン燃料中の硫黄を含む分子（含硫黄分子）が触媒表面に残留し，触媒の性能を低下させる硫黄被毒の問題も危惧される。したがって，我々はナノ粒子本来の触媒活性を明らかにするため，ガス中蒸発法により清浄な表面を持つ Pd ナノ粒子の作製を行ない，その表面における含硫黄分子である硫化ジメチル（ $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ：DMS）の解離反応を X 線光電子分光法（XPS）および吸収端近傍 X 線吸収微細構造法（NEXAFS）を用いて明らかにした。

本研究で用いた実験装置を Fig. 1 に示す。ナノ粒子作製チャンバは XPS 測定チャンバとバルブを介して連結され

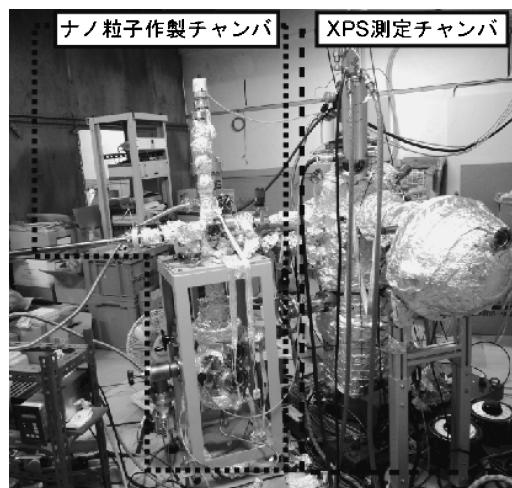


Fig. 1 in-situ XPS 測定装置

ており，作製した Pd ナノ粒子を大気に曝さない in-situ 条件で XPS 測定を行うことが可能である。Ni(111) 基板を Ar イオンスパッタリングとアニールにより清浄表面化し，その表面にガス中蒸発法で作製した Pd ナノ粒子を固着することで試料とした。Pd ナノ粒子の固着量が異なる数種類の試料を作製し，これらの試料を大気に曝さない in-situ 条件で XPS 測定チャンバに輸送した。その試料を液体窒素で 90 K まで冷却した後，DMS を 1.0×10^{-8} Torr で 20 秒間（0.2 L）曝露し，in-situ XPS 測定を行った。また，Pd ナノ粒子表面に吸着した硫黄が大気成分によって受ける影響を明らかにするため，広島大学 HiSOR の BL-3 において He パスを用いた大気圧条件で NEXAFS 測定を行なった。

基板温度 90 K において，S 2p XPS の結果では，DMS は Ni(111) とバルク Pd 表面上では解離せず，Pd ナノ粒子表面上ではメタンチオレート（ CH_3S^- ：MT）と atom-

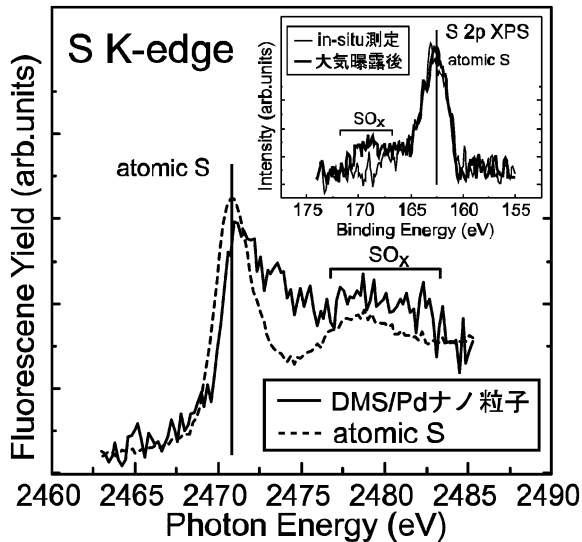


Fig. 2 S K-edge NEXAFS スペクトル

ic S に解離することがわかった。DMS の解離反応は Pd ナノ粒子の固着量に依存し、固着量が多くなるほど MT と atomic S に解離する量が増加するという知見が得られた。これは Pd ナノ粒子表面の解離活性がバルク Pd 表面よりも高く、活性が強いサイト、つまり欠陥サイトやステップ構造等がナノ粒子表面には多く存在していると考えられ、それらのサイトで解離反応が進んだと推測される。また Pd ナノ粒子表面が硫黄被毒した試料を大気に曝した後に測定した S K-edge NEXAFS スペクトルを Fig. 2 に示す。Pd ナノ粒子表面に吸着した DMS は、室温で大気に曝す

とほとんど atomic S に解離しており、さらに 2479 eV 付近に SO_x ($x=1-3$) のピークが存在することから atomic S の一部が酸化していることがわかる。この SO_x の生成は同じ試料の XPS 測定によっても確認している (挿入図)。また Dohmae らによって、Pd 表面に吸着した SO_2 は Pd 基板の昇温により脱離することが報告されている¹⁾。したがって、本研究における Pd ナノ粒子表面で SO_x が生成することは、硫黄被毒からの回復が可能と考えられ、再利用が可能な排気ガス浄化触媒の開発につながる指針となることが期待される。

参考文献

1) K. Dohmae: *Toyota Central Laboratory R&D Review* 35 (2000), p. 43.



森原理圭

名古屋大学大学院工学研究科前期課程量子工学専攻

【略歴】

2007年名古屋大学大学院工学研究科前期課程量子工学専攻入学、2009年名古屋大学大学院工学研究科前期課程量子工学専攻修了予定

【受賞のコメント】

JSR09学生発表賞を頂き、大変嬉しく思います。指導教員の八木准教授をはじめ、実験のサポートをして頂いた広島大学 Hi-SOR スタッフの皆様がこの場を借りて感謝申し上げます。本研究の一部は知的クラスター創成事業 (第II期)・テーマ2の支援を得ました。

JSR09 学生発表賞 第3分野

受賞者：久保英人 (発表番号12P101)
 題目：コヒーレント X 線回折顕微法によるナノ構造物の電子密度分布定量評価法の開発
 講演者：久保英人¹、高橋幸生¹、古川隼人¹、堤 良輔¹、山内和人¹、西野吉則²、石川哲也²、松原英一郎³
 所属：¹阪大院工、²理研、³京大院工

半導体・磁性材料の開発や生体分子の構造解析において、ナノメートル及び原子スケールでナノ構造物の電子密度分布を定量的に評価することは重要である。しかし、微小構造物の電子密度分布を非破壊・高分解能で決定することは従来困難であった。本講演では、コヒーレント X 線回折顕微法 (Coherent X-ray Diffraction Microscopy: CXDM)¹⁾ に入射 X 線強度モニターを実装し電子密度既知の参照試料測定と組み合わせることで、試料の電子密度分布を導出できるシステムを開発し、収束イオンビーム-化学気相成長法 (Focused Ion Beam-Chemical Vapor Deposition: FIB-CVD)²⁾ で作製したナノ構造試料の電子密度分

布を定量的に評価した結果について報告した。

CXDM は、物質の内部構造を非破壊且つ数十 nm オーダーの空間分解能で解析できるという特長を持つ。CXDM では、コヒーレント X 線を試料に照射し、そのブラウンホーファー回折パターンを測定する。回折パターンに位相回復アルゴリズム³⁾ を適用することにより、測定困難な位相情報を回復し、試料の電子密度分布を投影した実像を再構成することができる。さらに、X 線の光子数密度を測定することで散乱体の電子密度を導出することが可能である⁴⁾。本研究で、我々は入射 X 線光子数密度を測定するために X 線強度モニターを CXDM に導入した。本実験における実験配置を Fig. 1(a) に示す。この装置配置を取ることによって、CCD 検出器による回折パターン強度の積算測定と同時に入射 X 線光子数密度をモニターすることが可能となる。ピンホールを通過した入射ビームには強度分布が存在するため、全強度を測定するだけでは試料領域に照射された X 線光子数密度を取得することはできない。そこで入射 X 線強度測定に加え、電子密度が既知で且つナノ構造試料とサイズの等しい参照試料の回折パターンを測

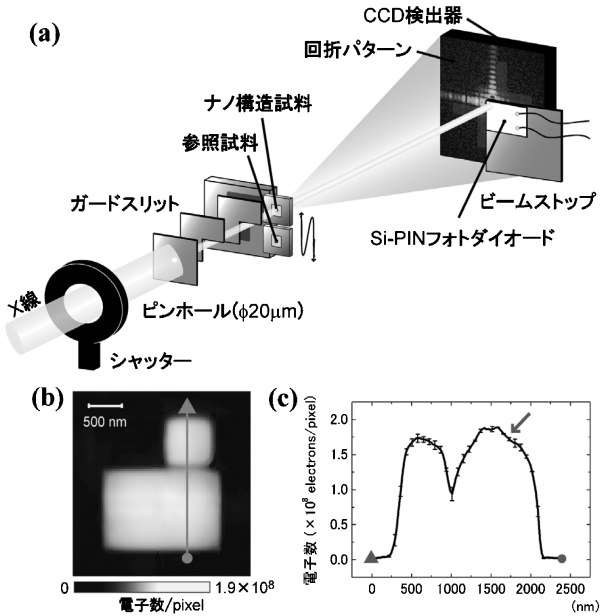


Fig. 1 (a)本実験の実験配置。(b)ナノ構造試料の電子密度分布投影像。(c) (b)赤線部の断面プロファイル。

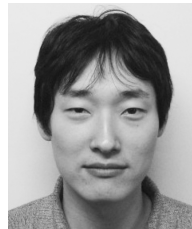
定することで、試料が存在する領域の光子数密度を導出するシステムを考案した。

参照試料には Si_3N_4 メンブレン上に製膜した厚さ約100 nmの銅薄膜を用い、X線反射率法により電子密度を導出した後にFIBで $1.5\ \mu\text{m} \times 1.5\ \mu\text{m}$ 形状に加工した。ナノ構造試料は、FIB-CVDにより作製した。原料ガスに $\text{W}(\text{CO})_6$ を用いたため、タングステン、カーボン等の元素が混在した複合材料となっている。その形状を原子間力顕微鏡(Atomic force Microscope: AFM)で取得した結果、5 nm 段差構造の存在を確認した。放射光実験は SPring-8 の BL29XUL で行い、X線エネルギーは 5 keV を用いた。参照試料、ナノ構造試料各々からのコヒーレント X 線回折パターンを測定した。参照試料からの回折パターンに位相回復アルゴリズムを適用することでその再構成像を得た。参照試料の再構成像強度、電子密度及び各試料測定時の入射 X 線強度から、ナノ構造試料に照射された X 線の光子数密度を導出した。独立した25個の参照試料の再構成像強度から得られた X 線光子数密度は $6.32 \times 10^9 \pm 3.4 \times 10^8\ \text{photons}/\mu\text{m}^2$ で、この時の X 線照射時間は50分であった。この X 線光子数密度の値を用いて再構成したナ

ノ構造試料の電子密度分布投影像を Fig.1 (b) に示す。図のコントラストは電子数の多寡を表しており、ピクセルサイズは 24 nm であった。また、Fig. 1(b) 赤線部の断面プロファイルを Fig. 1(c) に示す。AFM の試料形状測定を考慮して導出したナノ構造試料の電子密度はバルクのタングステンよりも約20%小さいことが判明した。Fig. 1(c) に示すエラーバーの大きさは、独立した5つの再構成像から回折パターン測定時の実験誤差に由来するエラーを平均偏差として算出したものであり0.1~5.5%となった。さらに、Fig. 1(c)において矢印の指し示す段差が AFM 測定によっても確認されており、試料の持つ5 nmの段差構造を CXDM で再構成できたとと言える。この5 nmの段差は電子約 2.3×10^7 個/pixel に相当し、本手法ではこの値以上のコントラスト分解能が得られていると考えられる。また、本手法は CXDM を用いた CT 測定⁵⁾ に応用することで定量的な3次元電子密度解析が、元素識別手法⁶⁾ と組み合わせることで定量的な元素分析が可能なツールとして、様々な分野において応用展開が期待される。

参考文献

- 1) J. Miao *et al.*: Nature **400**, 342 (1999).
- 2) T. Morita *et al.*: J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 6, 2732 (2003).
- 3) J. R. Fienup: Appl. Opt. **21**, 2758 (1982).
- 4) J. Miao *et al.*: Phys. Rev. B **68**, 012201 (2003).
- 5) Y. Takahashi *et al.*: Appl. Phys. Lett. **90**, 184105 (2007).
- 6) Y. Takahashi *et al.*: Phys. Rev. B **78**, 092105 (2008).



久保英人

大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻博士前期課程1年

【略歴】

2007年大阪大学工学部応用自然科学科精密コース卒業。現在大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻博士前期課程1年。2006年よりコヒーレント X 線回折を用いたイメージング手法

の研究開発に従事。

【受賞のコメント】

この度は JSR09 学生発表賞に選出して頂き、大変光栄に思っております。研究成果をこの様な素晴らしい賞により評価していただいたのも、日頃より先生方や先輩方から適切なご指導をいただいたお陰であります。この場をお借りしまして厚く御礼申し上げます。本受賞を励みとし、今後より一層努力していく所存であります。誠にありがとうございました。