



身近な材料で自然の世界を覗く

固体材料の電子的な性質（機能や物性）と結晶構造との関係を知ることは、エレクトロニクスを始めとする多くの分野で重要です。佐々木研究室では、マイクロ領域での結晶構造や電子構造が、どのようにマクロの世界にかかわっているかを明らかにしたいと考えています。このため、セラミックスなど機能性材料の結晶構造解析、混合原子価化合物での相転移や電荷秩序・価数揺動状態の研究、磁気吸収やX線共鳴磁気散乱による磁性材料の研究、機能性酸化物での電子状態研究、計算機シミュレーション、高温高圧下での構造物性研究、地球・惑星物質の局所構造解析、高集積熱電変換による廃熱回収システムといった研究課題について、原子や電子レベルで見た結晶構造と物性の関係を調べています。

この手法は蛍光分光法を用いることで、薄膜試料にも適用できます。透明で室温強磁性であるCoドーピングTiO₂薄膜について、C K吸収端でXMCDとXANES解析を行いました。その結果、薄膜中のCoイオンはCo²⁺低スピン状態にあり、そのイオンがイルメナイト部分構造をとって単位胞双晶の境界に存在し、この特異な結晶構造が強磁性を発現させていることがわかりました。

電子状態や電荷整列の研究

光が物質にあたると、吸収・反射・屈折・散乱・回折などの現象が起き、物質の電子状態が変化します。物質を構成する原子の大きさや物質内電子のエネルギーに合った光(X線)を用いると、物質内の原子や分子の配列や化合物の電子状態の研究が行えます。これらの研究を先端的に行うには、大型加速器によるシンクロトロン放射光や中性子などの利用が不可欠です。連続性・偏向性・平行性を利用した新しい放射光測定技術としてX線回折散乱に分光学的手法を取り入れ、結晶内原子の電子状態を研究しています。

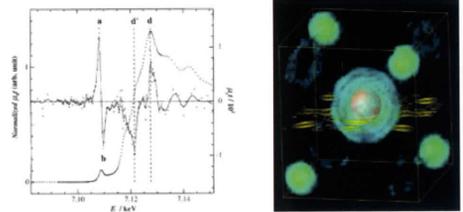


図2 NiFe₂O₄のXMCDとFe₃O₄内A サイトFeの理論電子分布

元素の吸収端近傍でX線異常散乱を利用すると、価数の異なるイオンを共鳴散乱能の差でX線的に区別でき、少量の価電子や磁性電子の特徴が議論できます。マグネタイト(Fe₃O₄)をはじめとする遷移金属フェライト結晶やEu₃S₄などの希土類元素化合物で価数揺動や電子的秩序状態など固体内電子の描像を求めています(図1)。

磁気構造解析には中性子を用いるのが一般的ですが、中性子回折では価数や元素選択的な解析が困難なため、研究室では放射光X線共鳴磁気散乱による磁気構造解析法の開発を行っています。M型フェライト(BaFe₁₂O₁₉)では、c軸方向の自発磁化の磁気異方性がFe³⁺をCo²⁺とTi⁴⁺で置換することで軽減できます。この原因を調べるために、3種の元素が占める5つの独立サイトでの占有率や磁気モーメントの配列を、高エネルギー加速器研究機構PF-BL3A/6Cを利用して詳しく研究しました。図3に、Fe K吸収端の左右円偏光X線を用いた共鳴磁気散乱の実験から得られた磁気構造を示します。

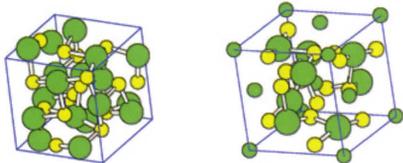


図1 Eu₃S₄の高温相(左)と低温相(右)。低温相では4aサイト(緑小球)にEu³⁺が、8dサイト(緑大球)にEu²⁺とEu³⁺が1:1で入る。

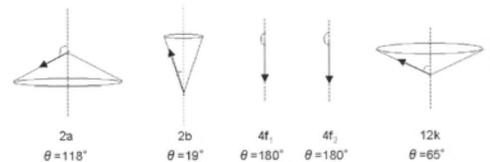


図3 BaCoTiFe₁₀O₁₉のFe 磁気モーメントの傾き (5 サイト)

磁気状態や磁気構造の研究

軌道磁気とスピン磁気モーメントは、マクロな磁性を理解する上で基本的な量です。研究室では、磁気光学効果であるX線磁気円二色性(XMCD)実験やX線共鳴磁気散乱実験により、遷移金属・希土類元素酸化物や硫化物の電子状態や磁気状態を研究しています。

熱電変換素子の開発と廃熱利用

地球温暖化や化石燃料の枯渇化が叫ばれる中、熱電発電はスケール効果が無視でき低密度廃熱のエネルギー変換として期待できます。実用化には熱電性能や耐久性の向上と低コスト化が必須で、高温熱電用酸化物材料の開発とともに、熱電素子パッケージ化(図4)の共同研究を進め、低密度廃熱利用の熱リサイクル構築を目指しています。

電荷移動型半導体LaCoO₃についてのXMCD研究から、Co³⁺の中間スピン状態(t_{2g}⁵e_g¹, S=1)の存在が確認できました。また、Laをアルカリ土類金属で置換したLa_{1-x}M_xCoO₃ (M = Ca, Sr, Ba)では、Coイオンの強磁反強磁性的二重交換相互作用が置換元素の大きさに依存することがわかりました。フェリ磁性NiFe₂O₄のXMCD実験スペクトルとマグネタイトFeイオンの理論電子密度分布を示します(図2)。

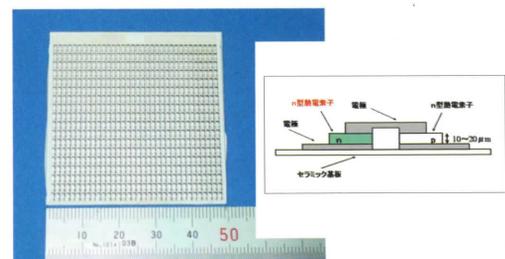


図4 π型p-n素子デバイスの612対インプリント熱電モジュール