

平成 30 年 5 月 7 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13663

研究課題名(和文)希土類4f電子数揺動と巨大負熱膨張

研究課題名(英文)Valence fluctuation in rare-earth 4f electrons and giant negative thermal expansion

研究代表者

竹中 康司 (Takenaka, Koshi)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：60283454

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：SmSのSmの一部をYで置換することで、(4f)6と(4f)5(5d)1の電子配置の違いを制御し、3.4%もの大きな体積変化を伴う巨大な負熱膨張を実現した。この体積変化量は、等方的な負熱膨張材料としてはこれまで最大のものである。この負熱膨張は等方的であり、歪や欠陥が入りにくく、機能が安定する点で、大きな工学的メリットを有する。本研究は、材料体積の人為的制御に関する新しい方法論を提示するものである。

研究成果の概要(英文)：We achieved giant isotropic negative thermal expansion (NTE) with volume change up to 3.4%, via control of the electronic configuration in Sm atoms of SmS, (4f)6 or (4f)5(5d)1, by partial replacement of Sm with Y. The present total volume change related to NTE is the largest among isotropic NTE materials. Isotropic NTE has a great merit from the viewpoint of engineering, because it can avoid strains or defects and, therefore, the NTE function is stable against repeated thermal cycling. Volume control of lanthanide monosulfides via tuning of the 4f electronic configuration provides us with a new avenue for volume control of a material.

研究分野：固体物理学

キーワード：応用物性 無機材料 負熱膨張 アクチュエータ

### 1. 研究開始当初の背景

この 10 年における相次ぐ新規の巨大負熱膨張材料の発見は、熱膨張制御技術に対してパラダイムシフトを引き起こしつつある。相転移を活用するアプローチにより、構造特異性に起源を持つ従来材料に比べて数倍から十倍の大きさの負の線膨張係数  $\alpha$  が実現された。さらに、結晶粒の異方的な熱膨張と空隙からなるセラミック体の材料組織効果により、 $\alpha = -115 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、体積変化総量  $\Delta V/V$  が 6.7% に達する巨大な負熱膨張も層状ルテニウム酸化物で実現された。

これらの大きな負熱膨張により、これまで難しかった樹脂の熱膨張制御も可能となり、熱膨張技術が革新されようとしている。しかし、これらの相転移型巨大負熱膨張は、多くの場合、異方的であり、材料中に歪や欠陥を導入し、機能の再現性や材料強度の劣化を引き起こす。それゆえ、等方的な巨大負熱膨張材料が求められる。その候補の一つが、Sm の電子配置の違いで 7% を超える体積変化を示す SmS である。SmS の  $\text{Sm}^{2+}$  では、 $(4f)^6$  と  $(4f)^5(5d)^1$ 、2 つの電子配置がエネルギー的に拮抗している。常温常圧では前者の配置を取り、黒色絶縁体 (black phase) であるが、6 kbar という比較的小さな圧力で後者の配置が誘起され、金色金属 (golden phase) となる。この転移の前後で、結晶構造は立方晶岩塩構造を維持している。この転移は Sm を別の希土類元素で置き換えることでも誘起され、低温側に black phase が現れることが報告されている。Y を置換した系では X 線回折によってその体積変化が 3.5% に達することが示唆されている [A. Jayaraman et al., Phys. Rev. B **11** (1975) 2783]。

### 2. 研究の目的

SmS については、この価数揺動に関係した物理が長らく研究されてきており、最近では励起子絶縁体の観点からも注目が集まっている。しかしながら、負熱膨張という材料機能の観点から検証した研究はなく、機能の最適化も手が付いていない。そこで本研究では、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  について、ブリッジマン法により作製した単結晶の線熱膨張  $\Delta L/L$  を X 線回折だけでなく高精度のレーザー干渉膨張計でも調べ、負熱膨張機能の詳細な Y 組成依存性を明らかにすることをめざした。

### 3. 研究の方法

$\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  単結晶は、物質・材料研究機構にて高周波誘導加熱炉を用いて作製した。出発原料は Sm、Y、S の単体 (純度はいずれも 99.9% 以上) であり、このうち、Sm と Y については、酸化を防ぐためグローブボックス内でやすりによりインゴットを粉末にしたものを用いた。石英管に真空封入して仮焼成し

た原料粉を、タングステンるつぼに電子ビーム溶接で真空封入して、結晶成長に用いた。Sm と Y の組成比は ICP 発光分析により調べた。熱膨張はレーザー干渉熱膨張計で測定した。また、X 線構造解析はあいちシンクロトロン光センターで行った。

### 4. 研究成果

図 1a には、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  単結晶の線熱膨張  $\Delta L/L$  を示す。Black phase から golden phase へ転移するにあわせて、負熱膨張が出現することがわかる。昇温時のデータを中塗り円で、降温時のデータを中空円で表す。ヒステリシスは顕著でなく、高々数 K 程度におさまっている。 $x=0.22$  では、負熱膨張の開始温度  $T^{\text{on}}=290 \text{ K}$  以下で  $\alpha = -60 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  の負熱膨張が現れ、100-290 K での体積変化総量  $\Delta V/V$  は 3.4% に達する。これは過去の X 線構造解析が示唆していた体積変化と同等の大きさである。ユニット・セル体積の負熱膨張としてはこれまでに最も大きな体積変化総量を有する  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})\text{O}_3$  の 3.6% に匹敵する大きさであり、等方的な物質としては、 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  の 2.7%、 $\text{Cd}(\text{CN})_2$  の 2.1%、 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  の 1.1%、逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の 0.5% を超えて、最大の大きさである。また、相転移型負熱膨張材料としては異例とも言える広い動作温度 ( $\Delta T > 190 \text{ K}$ ) は特筆されるべき性質である。過去の結果では、Y のドーピングが、たちまちこの系を金属化することを示している。図 1a の挿入図に示された本研究での単結晶の電気抵抗率  $\rho(T)$  は、過去の結果を再現している。

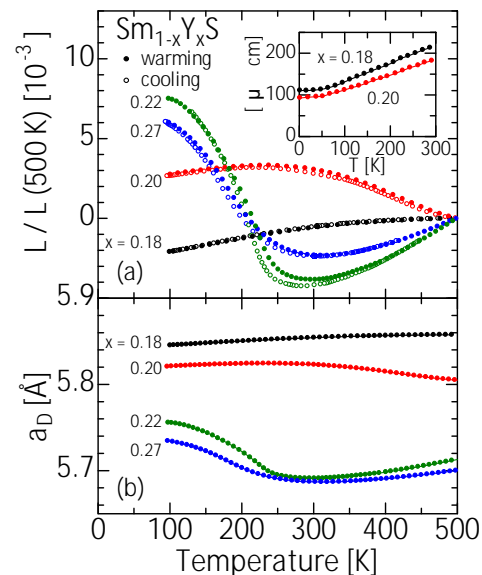


図 1 (a)  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  単結晶の線熱膨張  $\Delta L/L$  (基準温度: 500 K). 挿入図:  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  単結晶の電気抵抗率  $\rho$ . (b) 295 K での格子定数を用いて立法晶を仮定して求めた格子定数  $a_D$ .

この負熱膨張に対応して結晶格子にどのような変化が現れたかを調べるために、巨大な負熱膨張が出現した  $x=0.22$  について、放射光を用いた X 線構造解析を行った (Fig. 2a)。500 K から 250 K までは単相で、立方晶  $Fm\bar{3}m$  であることが確認された。しかし、225 K 以下で、体積の大きな相 (L 相) と小さな相 (S 相) に分離することがわかった。250 K 以上のデータは S 相と連続的につながっている。どちらの相も立方晶であり、この相分離に伴って、結晶対称性が変わることはなかった。これは、固溶系に避けたい組成の Sm と Y の組成の濃淡を反映して、Sm 4f 電子数に多寡が生じた結果と理解できる。図 2b には、体積の大きな L 相と小さな S 相の体積分率  $v_L$ 、 $v_S$  を示す。250 K 以上では、体積の小さな S 相だけの単相であり、 $v_L=0$ 、 $v_S=1$  である。225 K 以下になると、温度の低下とともに体積の大きな L 相の比率が高まる。図 2c には、L 相と S 相の格子定数、 $a_L$  と  $a_S$ 、を示す。L 相では温度の低下とともに格子定数が伸びている。180 K では  $5.7832(2)$  Å まで大きくなる。一方、S 相では、L 相の出現にもかかわらず格子定数の温度変化が連続的で、200 K まで正の熱膨張が続く。興味深いことに 200 K から 180 K の温度低下で  $5.6909(2)$  Å から  $5.6965(2)$  Å へ格子定数が大きくなる、負熱膨張を示す。バルク結晶体の負熱膨張は、温度の低下とともに  $v_L$  が大きくなってゆくという側面に加えて、L 相、S 相それぞれのユニット・セル体積自体も負熱膨張を示すことに由来している。図 2c には、L 相、S 相それぞれの格子定数  $a_L$ 、 $a_S$  と体積分率  $v_L$ 、 $v_S$  から見積もった平均の格子定数  $a_{av}$  と図 1 に示したレーザー熱膨張計の結果から見積もった格子定数  $a_D$  を合わせて示す。ここで、200-500 K では、 $v_L=0$  であるため  $a_{av} = a_S$  である。 $a_{av}$  と  $a_D$  は概ね一致しており、バルクの負熱膨張は、結晶学的ユニット・セルの負熱膨張によるものと理解される。焼結体内部の材料組織効果により巨大な負熱膨張が出現する  $Ca_2RuO_4$  焼結体とは状況が異なると思われる。

図 1b には、全温度で立方晶であることを仮定し、室温の格子定数と線熱膨張の結果から見積もった、それぞれの組成についての、温度  $T$  と格子定数  $a_D$  の関係をまとめる。前述の通り、 $x=0.22$  のように相分離がある場合は、これはそれぞれの相の格子定数を体積比で案分した値に相当する。この関係は、過去に報告された black phase と golden phase の境界温度  $T^*$  と Y 置換量依存性を思い起こさせる。Tao と Holtzberg によると、 $x=0.15$  付近ではほとんど垂直になっている black-golden 相境界において、 $T^*$  は最高で 600 K くらいに達することが示唆されるものの、Y 量の増加で瞬時に 250 K 程度に低下し、さらなる Y 量の増加に対しては、緩やかに低下してゆく [L. J. Tao and F. Holtzberg, *Phys. Rev. B* **11** (1975) 3842]。  $T^*$  以上で golden phase、 $T^*$  以下で black phase となる。  $T^*$  と密接に関係する負熱膨張の開始

温度  $T^*$  は、この実験では  $x=0.20$  で 500 K を超えていて、 $x=0.22$  で 300 K 程度に急激に低下し、それ以降は  $T^*$  の顕著な変化はない。これらの結果は、本研究で得られた負熱膨張が、Sm の価数揺動に由来する結晶格子の体積変化が起源となっていることを示すものである。

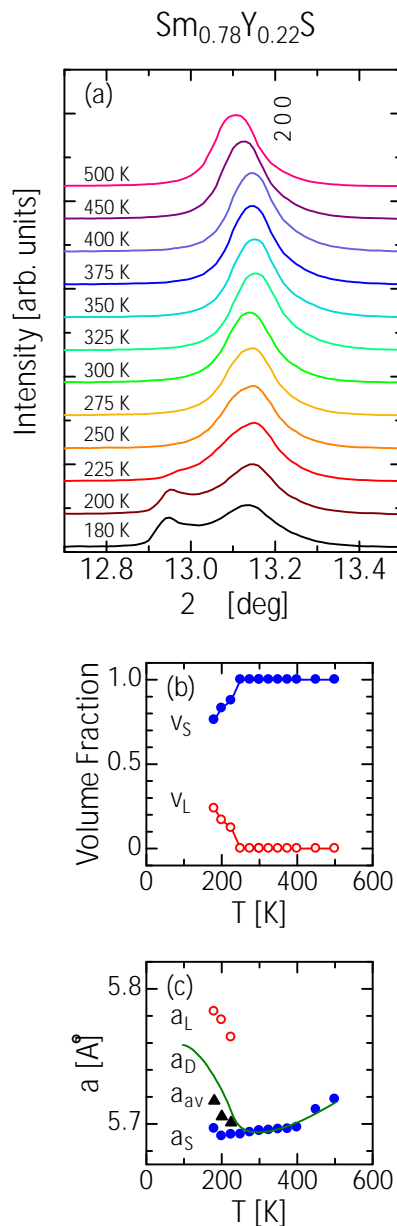


図 2 (a)  $Sm_{0.78}Y_{0.22}S$  単結晶の X 線回折パターン ( $\lambda=0.6521$  Å). (b) リートベルト解析から求めた L 相と S 相の体積分率、 $v_L$  と  $v_S$ . (c) L 相および S 相の格子定数、 $a_L$  と  $a_S$ 、ならびに体積分率で案分した値  $a_{av}$  と図 1b に示した  $a_D$ .

$SmS$  の体積は、Sm の 4f 電子数と密接に関係している。Y は、より体積の小さな (4f)<sup>5</sup> golden phase を高温領域に誘起させることで負熱膨張を実現する、有用なドーパントである。しかしながら、材料機能を制御するドー

パントとして見た場合、Yには、価電子数自体を変えてしまうことと、4f電子数の変化が敏感すぎるということ、2つの欠点がある。

SmSに圧力をかけてgolden phaseを誘起する場合、Smの電子数変化はほぼ1になる[(4f)<sup>6</sup>から(4f)<sup>5</sup>]。このときに7%程度の巨大な体積変化が生じる。これに対して、これまでで研究結果では、Y置換の場合、 $x=0$ から $x=0.3$ のドーピングに対して、4f電子数の変化はおよそ0.3となっており、圧力誘起に比べて少ない4f電子数の変化でgolden phaseが安定化される。Y置換の場合、Y化学的に3価であり、価電子の配置だけでなく、価電子の数まで変えてしまうことが原因と考えられる。結果として、SmSのgolden phaseとblack phaseの体積変化 $\Delta V/V \sim 7\%$ を完全には取り出せない。

負熱膨張の開始温度 $T^m$ が500 Kを超える $x=0.20$ では、まだblack phaseが安定らしく、高温でもそれほど体積が収縮しないため、顕著な負熱膨張になっていない。しかし、わずかのY量増加が劇的に電子状態を変え、 $x=0.22$ ではgolden phaseが安定化され、 $T^m$ は290 Kに低下し、低温域でも格子がそれほど膨らまない。結果として、 $x=0.20$ から $x=0.22$ に広い空白の状態ができてしまっている(図1b)。加えて、相分離が引き起こされることが、敏感さの生み出すもう一つの問題である。一般に、固溶系というのは、どんなにうまく作ったとしても、本質的に避けがたい組成の不均一がある。Sm<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Sの場合、敏感さの故に、Sm 4f電子状態が不安定な $x=0.2$ 付近では、わずかな組成の揺らぎでも大きなユニット・セル体積の違いとして顕在化してくる。それが本系で生じる相分離の起源である。

体積変化を伴う1次相転移を元素置換等で緩慢化して実現する相転移型負熱膨張には2種に大別される。一つは、一次相転移を保ったまま、体積の大きなL相と小さなS相に分離し、その体積分率が温度変化することで負熱膨張が生じる「分域型」である、もう一つが、1次転移が2次転移に変わり、体積がじわじわと変化することで負熱膨張が生じる「2次転移型」である。前者としては、ピスマス-ニッケル酸化物、後者としては、逆ペロフスカイト型マンガン窒化物はじめとした磁性体の例が知られる。Sm<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Sの著しい特徴は両者を併せ持つ点である。すなわち、1)L相とS相への相分離とそれらの体積分率の温度変化、ならびに2)それぞれの相内での4f電子数の変化によるユニット・セル体積の負熱膨張性が、バルクの負熱膨張特性を支配している。「分域型」の特徴を有しつつも、ピスマス-ニッケル酸化物に比べてヒステリシスが著しく小さいことも、この二重性による。本研究では設備上の制約から180 Kまでしか測定できていないが、負熱膨張がおさまった十分低温域で、相分離が解消された単一のblack phaseになるかが重要な情報をもたらすだろう。

Sm 4f電子状態の精緻な制御をYという単一のドーパントだけで行うのは限界がある。他の希土類元素など複数種のドーパントの同時置換を検討する必要がある。もう一つあり得る重要なファクターは硫黄サイトである。高温の結晶成長のため、硫黄の欠損が含まれる可能性があるが、それについての定量的な評価はできていない。硫黄の欠損量制御や硫黄サイトの元素置換がSm 4f電子状態に与える影響の評価が今後重要となるだろう。例えば、 $x=0.20$ から $x=0.22$ に存在する広い空白領域に、 $T^m$ も室温以上で、かつより大きな体積変化を伴う巨大な負熱膨張を実現できる可能性がある。また、特筆すべきはL相の格子定数 $a_L$ であり、 $T=180$  Kで5.7832(2) Åに達する。仮にL相を純粋に抽出できたとするなら、 $\Delta V/V$ は5%を優に超える大きさとなる。4f電子状態の精緻な制御により、現状より格段に大きな負熱膨張を実現できる可能性がある。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

[1] 竹中康司, 巨大負熱膨張材料: 熱膨張制御のパラダイムシフト, セラミックス 52(9) (2017) 584-589 査読有

[学会発表](計6件)

[1]第73回年次大会(2018年3月)  
単結晶Sm<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Sの負熱膨張特性  
名大工: 浅井大悟, 水野陽介, 横山泰範, 岡本佳比古, 片山尚幸, 竹中康司  
物材機構: 鈴木博之, 今中康貴

[2]第2回負熱膨張国際会議 ISNTE-II (2017年12月)  
Negative Thermal Expansion Induced by Microstructural Effects in Anisotropic Thermal Expansion Materials  
Koshi Takenaka  
招待講演

[3]第2回負熱膨張国際会議 ISNTE-II (2017年12月)  
Giant Isotropic Negative Thermal Expansion of Sm<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>S  
Daigo Asai, Yousuke Mizuno, Ryoichi Kaizu, Yasunori Yokoyama, Yoshihiko Okamoto, Naoyuki Katayama, Koshi Takenaka, Hiroyuki S. Suzuki, and Yasutaka Imanaka  
ポスター賞受賞

[4]2017年秋季大会(2017年9月)  
SmSの負熱膨張に対する元素置換効果 II  
名大工: 浅井大悟, 海津瞭一, 横山泰範, 岡

本佳比古，片山尚幸，竹中康司  
物材機構：鈴木博之，今中康貴

[5]第 72 回年次大会（2017 年 3 月）  
SmS の負熱膨張に対する元素置換効果  
名大工：浅井大悟，海津瞭一，岡本佳比古，竹中康司  
物材機構：鈴木博之

[6]2016 年秋季大会（2016 年 9 月）  
SmS における Sm4f 電子数揺動と負熱膨張  
名大工：海津瞭一，篠田翼，岡本佳比古，竹中康司  
物材機構：鈴木博之，今中康貴

〔図書〕(計 1 件)

[1] 竹中康司，異方的な負熱膨張，熱膨張制御材料の開発と応用（シーエムシー出版，2018）

〔産業財産権〕

出願状況（計 3 件）

名称：一硫化サマリウム<sup>II</sup>の製造方法、体積変化材料、体積制御部材、負熱膨張材料、および化合物材料  
発明者：竹中康司，岡本佳比古，海津瞭一  
権利者：国立大学法人名古屋大学  
種類：特許  
番号：国際出願 PCT/JP2017/027909  
出願年月日：2017 年 2 月 10 日  
国内外の別：国外

名称：一硫化サマリウム<sup>II</sup>の製造方法、体積変化材料、体積制御部材、負熱膨張材料、および化合物材料  
発明者：竹中康司，岡本佳比古，海津瞭一  
権利者：国立大学法人名古屋大学  
種類：特許  
番号：特願 2017-010547  
出願年月日：2017 年 1 月 24 日  
国内外の別：国内

名称：一硫化サマリウム<sup>II</sup>の製造方法、体積変化材料、および体積制御部材  
発明者：竹中康司，岡本佳比古，海津瞭一  
権利者：国立大学法人名古屋大学  
種類：特許  
番号：特願 2016-153869  
出願年月日：2016 年 8 月 4 日  
国内外の別：国内

取得状況（計 件）

〔その他〕  
ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者  
竹中 康司 (TAKENAKA, Koshi)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：60283454

(2)研究分担者  
( )

研究者番号：

(3)連携研究者  
( )

研究者番号：

(4)研究協力者  
( )