

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H00346

研究課題名（和文）硫化サマリウムSmSの価数揺動と体積機能

研究課題名（英文）Valence fluctuations and volumetric functions in samarium monosulfide SmS

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） 35,200,000円

研究成果の概要（和文）：SmSならびにSmを他の元素R（R=Ca, Y, Ce, Pr, Nd）で置換したSm<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>Sの単結晶試料を用いてSmSの価数揺動と体積の相関を調べ、下記の結果を得た：液体窒素温度下での電場誘起絶縁体-金属転移には体積変化が伴わない。SmSより電気抵抗率の高いSm<sub>1-x</sub>CaxSにおいては、電場による絶縁破壊により金属状態になっても、赤外-紫外域の反射率には、圧力や元素置換によって現れる価数転移に伴う大がかりなスペクトル変化が現れない。以上の結果は、電場誘起金属相は、価数転移により出現する金属相とは異なるものであることを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SmSの価数転移は、希土類化合物が示す顕著な性質として、基礎物理学のみならず、工学の分野でも関心が高い。とりわけ電場による絶縁体-金属転移の誘起や負の微分抵抗の出現と価数転移の関係が注目を集めている。本研究の成果は、電場によって生じる特異な金属状態、伝導状態を理解する上で重要な実験結果を提示するものである。とりわけ、圧力誘起や元素置換による価数転移とは異なる機構であることを示したことは、この物質群の電子状態の理解に大きな貢献をすると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Using series of single crystals of Sm<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>S（R=Ca, Y, Ce, Pr, Nd）, we investigated the correlation between valence fluctuation and volume of SmS, and obtained the following results: (1) The electric field-induced insulator-metal transition at liquid nitrogen temperature is not accompanied by a volume change. (2) In Sm<sub>1-x</sub>CaxS, even if it becomes metallic due to dielectric breakdown caused by an electric field, the reflectivity in the infrared-ultraviolet region does not show a large-scale spectrum change that characterizes valence transition caused by pressure or element substitution. The present results suggest that the electric field-induced metallic phase is different from the metallic phase that appears due to valence transition.

研究分野：固体物理学

キーワード：価数揺動 金属絶縁体転移 電場誘起転移 硫化サマリウム 電子構造 体積変化

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

希土類化合物が示す顕著な現象である価数転移は、固体物理学における主要なトピックの1つとして長い間にわたり多くの研究が行われてきた。その中で一硫化物サマリウム SmS [1] は、2つの価数状態 -  $(4f)^6$  と  $(4f)^5(5d)^1$  - のエネルギー差が拮抗しており、およそ 6.5 kbar という比較的小さな圧力やわずかの元素置換により価数転移が誘起される。転移にともなう 10% に達する体積変化や劇的な物性変化、さらには黒-金色の鮮やかな色の変化により、価数転移の典型物質と位置づけられ、多くの研究者の関心を集めてきた。最近では励起子絶縁体の物理[2]や、さらには価数揺動による体積変化に由来する巨大な等方的な負の熱膨張[3]から、注目を集めている。

最近の研究で、SmS について、電場誘起絶縁体-金属転移に伴うキャリアの充放電モデルで説明ができる、外部電圧による電気振動が得られることが示された[4]。また、黒色相 SmS における  $I$ - $V$  特性で温度、磁場に依存した非線形伝導が現れること[5]も報告されている。これらの結果は、SmS において電界効果によって金属相が得られる可能性を示すものであるが、未だ、その確たる実験的証拠はない。また、Sm サイトを様々な元素で置換する研究は古くから知られるが、ドーパント種の違いが価数転移や体積変化に与える効果の違いについては、系統的に研究がなされているとは言いがたい。

### 2. 研究の目的

SmS における価数転移のメカニズムを明らかにして、体積変化機能を引き出す基礎学理を構築する。とりわけ、電場誘起絶縁体-金属転移の検証から、電場駆動アクチュエータの可能性を検討する。その転移が価数転移かどうか、得られた金属相が、圧力やドーピングで得られた金属相と違いがあるかどうかを明らかにできれば、この系における価数転移のメカニズムや誘起された金属相のより深い理解につながると期待される。

### 3. 研究の方法

SmS および  $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$  ( $R$ : Ca, Y, Ce, Pr, Nd) の単結晶は、高周波誘導炉を用いたブリッジマン法により作製した。得られた結晶は、Cu  $K\alpha$  線 (Rint2100; Rigaku) を用いた室温での粉末 X 線回折の測定結果から、一硫化物と同定した。電気抵抗率  $\rho(T)$  は、直流 4 端子法 (2182; Keithley) で測定した。 $I$ - $V$  特性は、ソースメーター (2470; Keithley) を用いて、電圧値を操作し、それに伴う電流値を計測する方法 ( $V$ -mode) および、電流値を操作し、それに伴う電圧値を計測する方法 ( $I$ -mode) により直流 2 端子法で測定した。電場誘起歪の測定は、上記  $I$ - $V$  特性と、キャパシタンスブリッジ (2550A; Andeen-Hagerling) を用いた線歪計測を同時にできる測定系を構築して行った。垂直入射反射率の測定は、フーリエ型分光器 (0.005–2 eV, DA-8; ABB Bomem and FT/IR 6600 IRT-5200; Jasco) と回折格子分光器 (1–3 eV, CT25TP; Jasco) を用いて行った。可視から VUV 領域 (2–40 eV) の測定は、岡崎国立共同研究機構・分子科学研究所 UVSOR の BL3B および BL7B を利用して行った。電場印加状態での反射分光実験は、顕微鏡用冷却加熱ステージ (10036L; Linkam) を用いて、液体窒素温度下で行った。得られた反射率  $R(\omega)$  からクラマース-クロニッヒ変換により光学伝導度  $\sigma(\omega)$  を算出した[6]。光電子分光実験を Spring-8 の BL12XU を用いて行った。

### 4. 研究成果

#### 電場誘起絶縁体-金属転移

SmS および  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$  の伝導特性ならびに電子状態の評価のため、電気抵抗率と光反射率を測定した。電気抵抗率  $\rho(T)$  [図 1 挿入図] は、どちらの組成も  $d\rho/dT$  が負となる絶縁体的もしくは半導体的な振る舞いを示している。 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$  は SmS と比較してより絶縁化が進み、電気抵抗率が上昇している。これも過去の結果と矛盾ない[1]。図 1 は、室温における光反射率  $R(\omega)$  スペクトルをクラマース-クロニッヒ変換することで得られた光学伝導度 (0–1 eV) である。光学伝導度では、0.8 eV 以下の赤外域にお

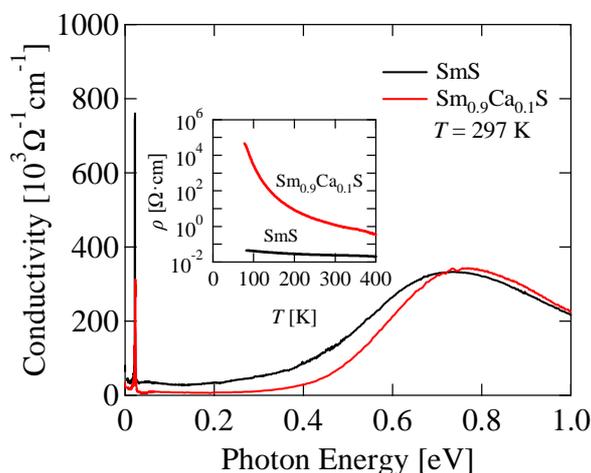


図 1 SmS および  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$  の光学伝導度  $\sigma(\omega)$  スペクトル (295 K). 挿入図は電気抵抗率  $\rho(T)$ .

いてCaドーピングの系で伝導度の減少が見られ、ギャップの大きさもSmSのおよそ0.1 eVからやや大きく( $\sim 0.3$  eV)なっていることが示唆される。これらの結果は、SmをCaで置き換えることで5dバンドが上昇し、ギャップが大きくなることに対応している[1]。

図2はSmSおよび $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ における低温下でのV-modeおよびI-modeによるI-V特性の結果である。SmSではV-modeとI-modeどちらの計測においても、約18 V/cmの電場が印加されると非線形伝導が現れ、電流の流れすぎを防ぐために設定するリミット電流値(1 A)に到達している[図2(a)]。これは電場によってSmSの絶縁相が金属相に転移したこと、すなわち本系における絶縁破壊を明確に示したものであり、電気抵抗がこの大きさの電場(約18 V/cm)の印可により不連続的に減少したことに対応している。 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ においては約250 V/cmの電場印加によって非線形伝導が生じている[図2(b)]。ここで注目したいのが両者のI-modeでの振る舞いの違いである。SmSでは、約18 V/cmの電場印加で負性微分抵抗(NDR)が生じた後、一次相転移のような電圧値の飛びが見られ、その後、電流値の増加に伴い、電圧値の上昇が見られる。また、電流値の上昇と下降過程の間にヒステリシスも観測されている。これに対し、 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ ではSmSで見られるような、電圧値の飛びは確認されず、NDRがリミット電流値まで生じている。また、絶縁体-金属転移が生じる前後での絶縁相と金属相の電気抵抗率の比 $\rho_{\text{Ins}}/\rho_{\text{Met}}$ はSmSでは $\rho_{\text{Ins}}/\rho_{\text{Met}} \sim 1.76$ 、 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S} \sim 1.27 \times 10^2$ であり $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ の方が大きくなった。

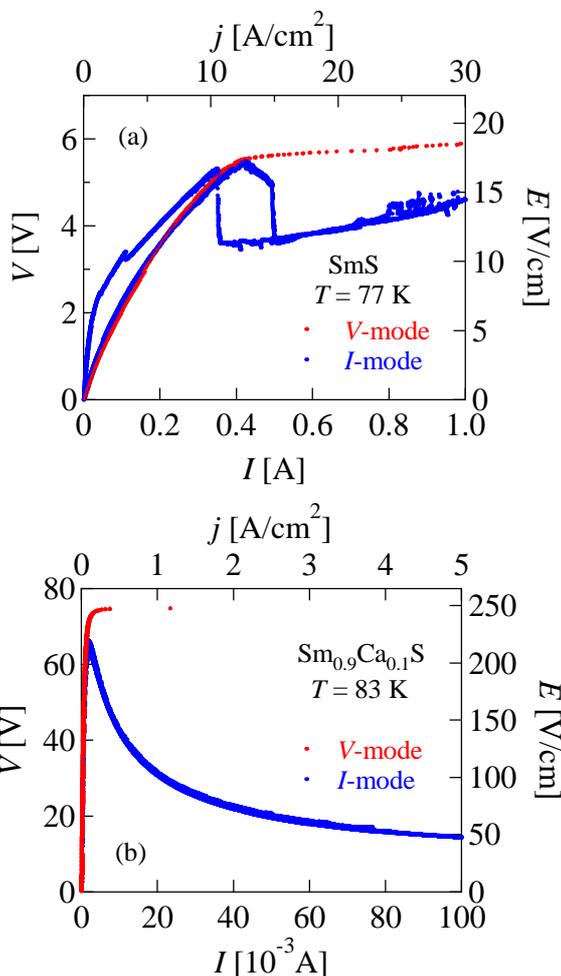


図2 SmS (a) および  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$  (b) の I-V 特性。

電場によって得られた金属相の電子状態を調べるため、電場下で光反射率を測定した。電場印加時の反射率の測定では、SmS単結晶では電気抵抗の値が小さく、電場を印加した際のジュール熱による温度上昇の影響が大きくなり、導入したクライオスタット内のステージ上で金属-絶縁体転移を生じることがなかった。そのため金属への転移後の電気抵抗率の上昇が抑えられている $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ の試料を用いて反射率を測定した。図3は、 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ について、液体窒素温度における電場印加時の反射スペクトルのリミット電流値による違いを示したものである。I-V特性の評価(図2)より、リミット電流値が0のときは絶縁相、25 mA(約1.23 A/cm²)と100 mA(約4.95 A/cm²)のときは金属相の状態にあることが確認されている。リミット電流値を大きくするにつれて、0.8 eV付近のエッジが高エネルギー側へ移動する様子が見られたものの、電場を印加していない状態と比較して大きく変化はしていない。この少しのスペクトルの変化は、温度変化と関連している可能性がある。図3の挿入図は $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ の液体窒素温度(83 K)および室温(297 K)での反射スペクトルを表す。温度が上昇することによって、0.8 eV付近のエッジの高エネルギーシフトが見られるため、電場印加時にジュール熱の効果によってスペクトルに変化が現れたと対応づけることができる。圧力[2]や元素置換[6]による価数転移では、価数転移にともなって、例えば、1~2 eV付近に反射率の顕著な立ち上がりが出現するなど、広いエネルギー域にわたり劇的な変化が生じている。今回測定で得られた結果からは、価数転移で期待される、そのような大がかりな反射スペクトルの変化は現れなかった。

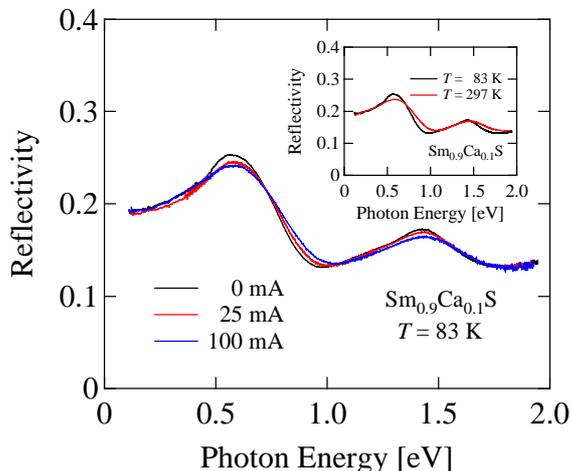


図3  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$  の電場印加状態での  $\sigma(\omega)$  スペクトル。  
挿入図: 無電場での  $\sigma(\omega)$  スペクトルの温度依存性。

## 電場誘起絶縁体-金属転移と体積変化

SmS における価数転移の特徴は、Sm 原子半径の違いに由来する、数%にも達する大きな結晶格子の体積変化がともなうことである[3]。そこで、電場誘起絶縁体-金属転移に体積変化がともなうかどうかを検証するために、電場誘起歪の測定を行った。図4は Sm<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>S の低温下(77 K)での電場誘起歪の測定結果である。なお、この測定では、最大印加電圧 200 V、リミット電流値 10 mA と設定した。まず、I の過程においては、電圧を ON にしたとき最大電圧 200 V が印加され電流値が徐々に増加した。この過程では、線歪は検出されなかった。

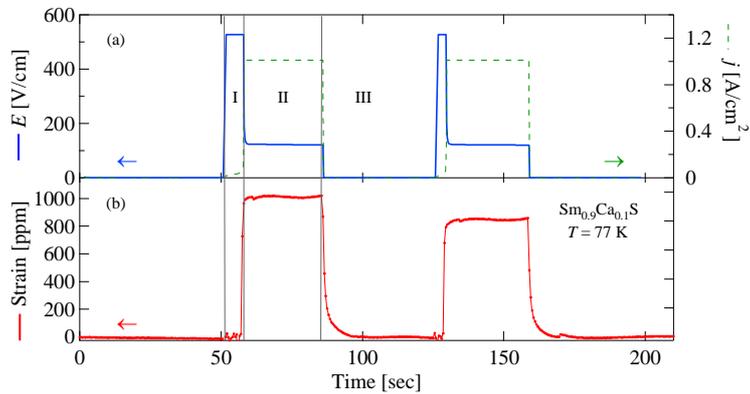


図4 Sm<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>S の電場誘起歪。

次に、II の過程では、電流値がリミット電流値まで急上昇し、電圧が制限された。それと同時に正の線歪を検出した。そして、III の過程では、電圧を OFF にすると、正の線歪が消失し、初期状態へと戻った。II の過程では、電圧が低下していることから、I からへ移行する過程で絶縁体-金属転移が生じ、II では金属相にあると考えられる。しかし、スイッチの ON-OFF に対応した線歪は得られたものの、価数転移の際に期待される、数%におよぶ体積収縮に由来する負の大きな歪は検出されなかった。価数転移による絶縁体-金属転移であるなら約 10%におよぶ体積収縮を伴う[1]。仮に測定可能な温度範囲である金線の融点(約 1300 K)まで温度上昇しているという非現実的な状況を想定したとしても、その熱膨張は高々1%であり、正の線歪がキャンセルされ負の線歪が検出されるはずである。したがって、この変化は Joule 熱による熱膨張と考えるのが妥当である。この結果は、Sm<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>S の電場誘起による絶縁体-金属転移は、圧力や元素置換効果で生じる価数転移とは質的に異なったものであることを示唆している。

今回 SmS の電場誘起絶縁体-金属転移には、価数転移由来の反射率の劇的な変化や体積収縮は伴わないことが確認出来た。これにより、電場による絶縁体-金属転移機構は、価数転移とは異なるメカニズムではないかと考えられる。そこで、半導体・絶縁体の絶縁破壊の起源として一般的に考えられるアバランシェ降伏による絶縁体-金属転移の側面から検討する。十分に加速された自由キャリアが、半導体中の原子に衝突し、電子を結合状態(価電子帯)から、伝導帯の状態へと取り出し電子-正孔対を生成する。さらに、生成された電子-正孔対は電界により加速され、他の電子-正孔対を生成するようになる。この過程をアバランシェ降伏または衝突イオン化と呼ぶ。この機構では、ツェナーの機構に比べて低い電場で生じることが特徴である。アバランシェ降伏の閾値電場  $E_{CR}$  とバンドギャップ  $E_G$  の間には、間接バンドギャップの場合  $E_{CR}=2.38 \times 10^5 (E_G)^2$  の関係があることが知られる[7]。

図5では、従来半導体・絶縁体の  $E_{CR}$  と  $E_G$  の関係に、今回得られた SmS と Sm<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>S での値を重ね合わせて表示した。一般に、 $E_{CR}$  は低温ほど大きくなる。液体窒素温度では、SmS と Sm<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>S それぞれ約 18 V/cm、約 250 V/cm であると見積もられるが、SmS での  $T=20$  K まで冷却すると 2 桁ほど大きくなり、Liq. He 温度で測定された従来半導体が従う上述の一般式にほぼ従うことが、図から読み取れる。SmS と、Si や Ge といった従来半導体とでは、電荷ギャップの成り立ちが相当違うと考えられるが、アバランシェ降伏の閾値に限ってみれば、同じスケール則に載っている。このことは、モット絶縁体 GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8-x</sub>Te<sub>x</sub> の絶縁破壊でも議論された[8]。

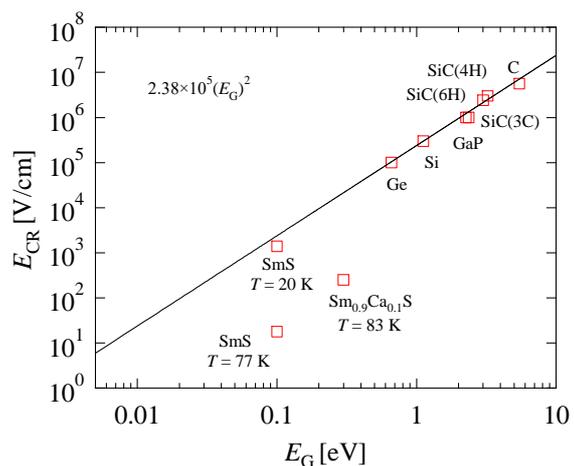


図5 SmS および Sm<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>S の  $E_{CR}$ 。

図4に示された、電場印加に対する絶縁破壊の遅れは、メカニズムを考える上で示唆的である。この実験においては、電場が印加された後、2、3秒の間は絶縁相が維持されており (phase I)、その間じわじわと電流が大きくなった後で、突然に電流が流れ、そのジュール発熱により、熱膨張する (phase II) と理解される。この振る舞いは VO<sub>2</sub>、Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> といった強相関絶縁体での絶縁破壊において議論されているフィラメンタリー・パスの形成を強く示唆している。例えば、VO<sub>2</sub> の最近の研究では、電流を集中させる小さな金属ホットスポット核形成によりスイッチングが生じ、金属フィラメントが形成されることが議論されている[9]。ここで重要な点は、

これらの強相関絶縁体とは違って、SmS は温度上昇による絶縁体-金属転移を示さない点である。そのため、これらの強相関絶縁体の議論で問題となるジュール熱による温度上昇で相転移が誘起される可能性は排除できる。それとは別の機構が必要である。

その手がかりは、遠赤外の測定から得られるかもしれない。本研究により、SmS の絶縁破壊には、中赤外から可視域の広いエネルギー域で、ジュール発熱による温度上昇で説明される変化を除いて、光学伝導度が目立った変化が現れないことが明らかになった(図3)。しかしながら、直流の電荷応答には明確な違いがある以上、より低エネルギー域、遠赤外域、のスペクトルには、必然的に変化が現れるはずである。最近の研究において、SmS の中赤外領域における電流印加前後の差分スペクトルの電流依存性に変化が現れることが示されている[10]。このエネルギー域には、この物質群において重要となるかもしれない励起子の物理 (~ 50 meV) が含まれている[2]。電場誘起の絶縁体-金属転移過程における遠赤外域の分光研究は、励起子絶縁体状態における絶縁破壊という興味深い舞台を提供するかもしれない。

### ドーパント種の違いが価数転移に与える効果の違い

我々の研究グループでは、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  の単結晶を用いた赤外-紫外反射分光により、Y 置換によって引き起こされる価数転移にともなう光学スペクトルの変化を明らかにした[6]。それによれば、価数転移にともなって、遠赤外から 10 eV 程度の真空紫外域までの広い範囲にわたり、劇的な変化が生じることが確認された。このことは、光学スペクトルが価数転移を判断するよいプローブであることを示している。我々は、元素置換にともない生じる価数転移がドーパント元素の種類により、どのように変わるかを光反射率と光電子分光より調べた。ここでは置換量  $x$  を 0.2 に固定し、置換元素  $R$  として Y、Ce、Nd の比較を行った。

図6には  $\text{Sm}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{S}$  ( $R$ : Y, Ce, Nd) 単結晶について室温で測定された反射率  $R(\omega)$  からクラマース-クロニッヒ変換により算出した光学伝導度  $\sigma(\omega)$  を示す。Y 置換体では、 $\omega=0$  にピークを持ち、減衰の鈍い1つの項で特徴付けられるのに対し、Ce 置換体や Nd 置換体では  $\omega=0$  に位置する鋭いピークに加えて、中赤外域に大きなスペクトル強度を持つブロードなピークの2つの項で特徴付けられる。既に我々が明らかにした  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  のスペクトルとの比較でいうと、 $x=0.2$  よりさらにドーピングが進んで、価数転移も進行した  $x=0.28$  のスペクトル形状に近い。つまり、同じドーピング量  $x=0.2$  でも、Y に比べて Ce、Nd の方が、価数置換が進行しているように見える。この同じ組成の単結晶について、Sm  $3d_{5/2}$  内殻準位の電子分光測定を行ったところ、予備的な実験からは、ドーパントが Y、Ce、Nd に Sm の価数が大きくなってゆき、光学測定の結果と矛盾がない結果が示唆された。この違いがなぜ起きてくるのかについて、今後より詳細に調べてゆく。

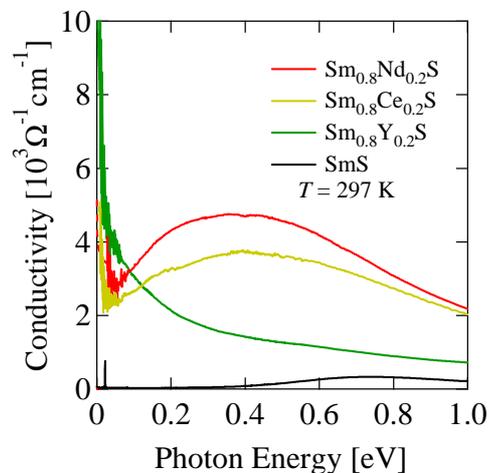


図6  $\text{Sm}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{S}$  ( $R$ : Y, Ce, Nd) の光学伝導度  $\sigma(\omega)$  スペクトル。

### 参考文献

- [1] A. Sousanis, P. F. Smet, and D. Poelman, *Materials* **10**, 953 (2017).
- [2] T. Mizuno, T. Izuka, S. Kimura, K. Matsubayashi, K. Imura, H. S. Suzuki, and N. K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 113704 (2008).
- [3] K. Takenaka, D. Asai, R. Kaizu, Y. Mizuno, Y. Yokoyama, Y. Okamoto, N. Katayama, H. S. Suzuki, and Y. Imanaka, *Sci. Rep.* **9**, 122 (2019).
- [4] H. Takahashi, R. Okazaki, H. Taniguchi, I. Terasaki, M. Saito, K. Imura, K. Deguchi, N. K. Sato, and H. S. Suzuki, *Phys. Rev. B* **89**, 195103 (2014).
- [5] H. Ando, K. Sakamoto, K. Imura, K. Deguchi, H. S. Suzuki, and N. K. Sato, *JPS Conf. Proc.* **30**, 011132 (2020).
- [6] Y. Yokoyama, H. Hasegawa, Y. Mizuno, D. Asai, Y. Okamoto, H. S. Suzuki, K. Takehana, Y. Imanaka, and K. Takenaka, *Phys. Rev. B* **100**, 245143 (2019).
- [7] J. Hudgins, L. "Wide and Narrow Bandgap Semiconductors for Power Devices." *Electronic Mater.* **32**, pp 471-477 (2003)
- [8] V. Guiot, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, V. Ta Phuoc, M. Rozenberg, P. Stoliar, T. Cren, and D. Roditchev, *Nat. Commun.* **4**, 1722 (2013).
- [9] S. Kumar, M. D. Pickett, J. P. Strachan, G. Gibson, Y. Nishi, and R. S. Williams, *Adv. Mater.* **25**, 6128 (2013).
- [10] H. Watanabe, S. Tatsukawa, K. Imura, H. S. Suzuki, N. K. Sato, and S. Kimura, "Current-induced insulator-metal transition on SmS." *JPS 2021 Autumn Meeting, The Physical Society of Japan.*

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 V. Warne-Lang, M. Sato, M. Ozeki, Y. Kadowaki, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, K. Takenaka	4. 巻 46
2. 論文標題 Annealing effects on negative thermal expansion properties of ball-milled beta-Cu <sub>1.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> fine particles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 27655 ~ 27659
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ceramint.2020.07.261	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Takenaka, T. Sugiura, Y. Kadowaki, M. Ozeki, Y. Okamoto, and A. Fujita	4. 巻 90
2. 論文標題 Giant magneto-volume and magneto-caloric effects of frustrated antiferromagnet Mn <sub>3</sub> GaN under hydrostatic pressure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 044601-1 ~ 7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.90.044601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Takenaka, K. Otsuka, Y. Okamoto, Y. Kume, and M. Kobashi	4. 巻 62
2. 論文標題 Fabrication of metal matrix composite containing manganese nitride showing giant negative thermal expansion by compressive torsion processing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 590 ~ 595
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2020363	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y. Kadowaki, R. Kasugai, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, and K. Takenaka	4. 巻 119
2. 論文標題 Giant negative thermal expansion of polycrystalline Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> induced by microstructural effects	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 171901-1 ~ 5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0068637	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Kadowaki, R. Kasugai, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, and K. Takenaka	4. 巻 119
2. 論文標題 Structural phase transition and giant negative thermal expansion in pyrophosphate Zn <sub>2</sub> -xMgxP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 211906-1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0073761	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Takenaka, M. Kano, R. Kasugai, K. Takada, K. Eto, Y. Kadowaki, Y. Yokoyama, N. Katayama, and Y. Okamoto	4. 巻 15
2. 論文標題 Structural phase transition and negative thermal expansion in Cu <sub>1.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> V <sub>2</sub> -xPxO <sub>7</sub> solid solutions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physic Express	6. 最初と最後の頁 025504-1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ac4926	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Kishida, J. Shibutani, T. Hatano, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, Y. Nakamura, H. Kishida, H. S. Suzuki, K. Takehana, Y. Imanaka, and K. Takenaka	4. 巻 121
2. 論文標題 Electrical-field-induced insulator-to-metal transition in samarium monosulfides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 121901-1~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0108716	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Kubota, Y. Okamoto, T. Kanematsu, T. Yajima, D. Hirai, and K. Takenaka	4. 巻 122
2. 論文標題 Large magnetic-field-induced volume change in sintered chromium tellurides	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 042404-1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0134911	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Kasugai, Y. Kadowaki, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, and K. Takenaka	4. 巻 64
2. 論文標題 Systematic study on the role of the third Zn-site element in Zn <sub>2</sub> -xMgxP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> showing giant negative thermal expansion	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 638 ~ 642
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2022156	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Takenaka, Y. Mizuno, J. Shibutani, K. Kishida, K. Takada, K. Yagi, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, D. Hirai, T. Hatano, and A. Fujita	4. 巻 123
2. 論文標題 Electroactive actuator composites utilizing volume change induced by insulator-to-metal transition in V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 231905-1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0175670	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Kasugai, K. Takano, D. Hirai, and K. Takenaka	4. 巻 124
2. 論文標題 Fabrication of metal matrix composites with negative thermal expansion zinc pyrophosphate filler	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 021902-1 ~ 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0188133	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Takenaka	4. 巻 65
2. 論文標題 Giant Negative Thermal Expansion Materials: Progress of Research and Future Prospects	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 243 ~ 252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-Y2023008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 竹中康司, 岡本佳比古, 横山泰範, 片山尚幸, 門脇義史, 江藤昂樹, 渋谷隼矢, 加納雅人, 春日井涼太, 山田展也	4. 巻 69
2. 論文標題 負熱膨張性微粒子の開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 粉体および粉末冶金	6. 最初と最後の頁 350 ~ 355
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.69.350	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 竹中康司	4. 巻 70
2. 論文標題 巨大負熱膨張材料：研究の進展と展望	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 粉体および粉末冶金	6. 最初と最後の頁 361 ~ 370
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.23-00010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 春日井涼太, 門脇義史, 片山尚幸, 平井大悟郎, 竹中康司	4. 巻 70
2. 論文標題 Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の構造相転移を活用した負熱膨張材料の開発	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 粉体および粉末冶金	6. 最初と最後の頁 371 ~ 375
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.23-00009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 竹中康司
2. 発表標題 負熱膨張性微粒子の開発
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2021年度秋季大会（第128回講演大会）（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹中康司
2. 発表標題 負熱膨張性材料による熱膨張制御
3. 学会等名 第163回ニューガラス研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹中康司
2. 発表標題 巨大負熱膨張材料：研究の進展と展望
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2022年度秋季大会（第130回講演大会）（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Takenaka
2. 発表標題 Negative thermal expansion and related volumetric functionality of pyro-vanadate-phosphates
3. 学会等名 4th International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岸田海斗，渋谷隼矢，長谷川遥加，横山泰範，岡本佳比古，片山尚幸，竹端寛治，今中康貴，鈴木博之，竹中康司
2. 発表標題 SmSの電場誘起価数転移と体積変化
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渋谷隼矢, 岸田海斗, 横山泰範, 片山尚幸, 岡本佳比古, 竹中康司
2. 発表標題 Cu <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の構造相転移と電場誘起歪
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加納雅人, 門脇義史, 横山泰範, 片山尚幸, 岡本佳比古, 竹中康司
2. 発表標題 Cu <sub>2-x</sub> Zn <sub>x</sub> V <sub>2-y</sub> PyO <sub>7</sub> の構造パラメータと負熱膨張
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 門脇義史, 加納雅人, 横山泰範, 片山尚幸, 岡本佳比古, 竹中康司
2. 発表標題 Zn <sub>2-x</sub> Mg <sub>x</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の構造相転移と負熱膨張
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高田航平, 渋谷隼矢, 加納雅, 片山尚幸, 岡本佳比古, 竹中康司
2. 発表標題 Cu <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の構造相転移と元素置換の効果
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 春日井涼太, 門脇義史, 横山康範, 片山尚幸, 岡佳比古, 竹中康司
2. 発表標題 Zn <sub>2-x</sub> YMg <sub>x</sub> Al <sub>y</sub> P <sub>207</sub> の構造相転移と負熱膨張
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岸田海斗, 渋谷隼矢, 畑野敬史, 平井大悟郎, 横山泰範, 岡本佳比古, 片山尚幸, 竹端寛治, 今中康貴, 鈴木博之, 竹中康司
2. 発表標題 一硫化物サマリウム の電場誘起絶縁体 - 金属転移
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 窪田雄希, 岡本佳比古, 兼松智也, 矢島健, 平井大悟郎, 竹中康司
2. 発表標題 クロムテルル化物における負熱膨張と磁場誘起歪
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2022年度秋季大会 (第130回講演大会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 加納雅人, 八木健太, 片山尚幸, 平井大悟郎, 竹中康司
2. 発表標題 Cu <sub>1.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> V <sub>2-x</sub> P <sub>x</sub> O <sub>7</sub> の負熱膨張特性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2022年度秋季大会 (第130回講演大会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高野快斗, 春日井涼太, 平井大悟郎, 竹中康司
2. 発表標題 負熱膨張材 Zn1.6Mg0.4P207による金属の熱膨張制御
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2022年度秋季大会 (第130回講演大会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 春日井涼太, 門脇義史, 片山尚幸, 平井大悟郎, 竹中康司
2. 発表標題 Zn2-xMgxP207の構造相転移と負熱膨張
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2022年度秋季大会 (第130回講演大会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	松野 丈夫  (Matsuno Jobu)  (00443028)	大阪大学・理学研究科・教授   (14401)	
研究分担者	片山 尚幸  (Katayama Naoyuki)  (50623758)	名古屋大学・工学研究科・准教授   (13901)	
研究分担者	鈴木 博之  (Suzuki Hiroyuki)  (60354370)	東京大学・物性研究所・高度学術専門職員   (12601)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	今中 康貴 (Imanaka Yasutaka)  (70354371)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・技術開発・共用部門・副部門長  (82108)	
研究分担者	横山 泰範 (Yokoyama Yasunori)  (80402486)	函館工業高等専門学校・一般系・准教授  (50101)	
研究分担者	岡本 佳比古 (Okamoto Yoshihiko)  (90435636)	東京大学・物性研究所・教授  (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
その他の国・地域	台湾国立放射光研究センター		