

令和 2 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19019

研究課題名(和文)希土類4f電子数制御による新規アクチュエータ材料の開発

研究課題名(英文)Development of novel actuator materials by control of rare earth 4f electron number

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) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：従来の単結晶育成に比べ、より簡便で、低温短時間の育成が可能な固相反応法による焼結体育成法を独自に考案し、様々なドーパント(Y、Ce、Ndなど)を含むSmS焼結体の育成に成功した。熱膨張評価より、これらの焼結体がこれまでの報告よりも高い温度から大きな等方的負熱膨張を発現することを見出した。また、単結晶を用いた反射分光により、電子状態の観点から、圧力印加とドーピングで価数転移が生じる温度の違いを説明した。さらに、電場による非線形伝導と歪の同時計測を可能とするシステムを構築し、SmSについてはじめて、電場による価数転移にともなう歪を直接的に計測することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「価数揺動」という、基礎物理学の概念を活用し、負熱膨張や体積変化アクチュエータといった、革新的な体積機能を創出する基礎を築いた点で、画期的である。鉛フリーのアクチュエータ材料創出につながるもので、材料学分野に大きな波及効果をもたらすと期待される。

精密な反射分光測定により、Sm_{1-x}R_xS系の伝導状態の特異性を示すことができた。この知見は、長い研究の歴史を有する価数揺動の研究でもこれまで明確に意識されてこなかったものであり、価数揺動の理解に貢献するものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Sintered bodies of SmS containing various dopants (Y, Ce, Nd, etc.) has been successfully grown by an original method, which is a solid-phase reaction method that enables growth at low temperature and in a short time compared with the conventional method. It was found that these sintered bodies develop a large isotropic negative thermal expansion from a higher temperature than previously reported. Moreover, the difference in the temperature at which the valence transition occurs between the pressure-induced and element-substituted cases was explained from the viewpoint of the electronic state by reflectivity spectroscopy using the single crystals. Furthermore, the system that enables simultaneous measurement of nonlinear conduction and strain induced by an electric field was constructed. Using this system, direct measurement of the strain associated with the valence transition by the electric field was verified for the first time for SmS.

研究分野：固体物理学

キーワード：アクチュエータ 硫化サマリウム 価数揺動 金属絶縁体転移 体積変化 負熱膨張

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

外的刺激による材料の形状制御、すなわち材料のアクチュエータ機能は、高度に発達した現代産業技術において不可欠の材料機能である。その活用例は、精密位置決め素子、各種センサ、超音波発信器、マイクロマシン駆動部、内燃機関やインクジェットプリンタの液体噴射部、など、数え切れないほど多岐にわたる。しかしながら、実際に役立っている材料は、 piezoelectric material であるジルコン酸チタン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) や磁歪材料である $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.9}$ (Terfenol-D) など、ほんの 2、3 例に限られている。主にコスト面から、現在大々的に活用されているのが前者であるが、有害な鉛を含んでいることが問題視されており、代替材料の開発は喫緊の課題となっている。

従来材料は電場や磁場で材料が歪む、「歪アクチュエータ」である。変位が線歪 $\Delta L/L$ にして 1000 ppm 程度と小さい、結晶粒の配向などの材料形態・組織に機能が依存する、異方的な形状変形に伴う歪が材料内に蓄積され、機能劣化につながる、とった欠点がある。

2. 研究の目的

一硫化サマリウム SmS の $4f$ 電子数揺動と体積の相関を解明し、電場駆動体積変化アクチュエータ材料をはじめ、革新的な体積変化機能材料を創製することを目的とする。

3. 研究の方法

研究対象 SmS では $(4f)^6$ と $(4f)^5(5d)^1$ の電子配置間でエネルギーが拮抗し、前者は後者に対して 9% 体積が大きい。線歪 $\Delta L/L$ にして 3% (30,000 ppm) に達する。前者が絶縁体で後者が金属になるので、原理的には電場で体積を減少させることができる。実際、非線形伝導が確認され、電場誘起金属相の出現が示唆されている。しかし体積制御の発想は未だなかった。 SmS による電場駆動アクチュエータ実現には、 $(4f)^6$ と $(4f)^5(5d)^1$ の電子状態拮抗を最適化する必要がある。 SmS に関してこれまでに培ってきた材料制御の知見を最大限活用して、構成元素一部置換や硫黄欠損量制御による精緻な組成制御を行う。

1) 組成の最適化と体積機能の創出

電場駆動体積変化アクチュエータ実現には、無電場・室温で $(4f)^6$ がぎりぎり安定である状態の実現が必須であり、一方、巨大な負熱膨張を実現するには、室温で $(4f)^6$ と $(4f)^5(5d)^1$ のクロスオーバーを生じさせる必要がある。 Sm サイト、 S サイト双方に対する徹底的な組成制御を行い、 $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}_{1-y}\text{A}_y$ (R : 他の希土類元素など; A : 欠損、軽元素など) において $(4f)^6$ と $(4f)^5(5d)^1$ のエネルギー拮抗状態を最適化する。これにより、電場駆動アクチュエータや巨大負熱膨張などの革新的体積機能を創出する。

2) 測定計の構築と体積機能の検証

非線形伝導や電場誘起絶縁体-金属転移に体積変化が伴うかを検証するために、非線形伝導と歪の同時計測を可能とする独自システムを構築する。歪の計測には、歪ゲージ法に加えて、キャパシタンス法を採用し、様々な試料に対応可能にする。このシステムを用い、体積機能を検証する。

3) 分光実験による電子状態の解明

赤外-紫外反射分光法などの分光学的手法により $4f$ バンドを含むフェルミ準位付近の電子構造を調べ、マクロ物性評価の結果と合わせて、組成・電子構造・体積機能、三者の相関を解明する。ドーパントや S 欠損の役割を解明し、動作温度など機能に直結する因子を見出し、より有効なドーパントの同定につなげる。

4. 研究成果

1) 組成の最適化と体積機能の創出

これまでの研究で、 SmS の Sm サイトを一部、 Y や Ce などの希土類元素で置換することで、 Sm $4f$ 電子の価数揺動を誘起できることが知られていた。従来の単結晶育成に比べ低温短時間で、より簡便な、固相反応法による焼結体育成法を独自に考案し、様々なドーパント (Y 、 Ce 、 Nd など) を含む SmS 焼結体の育成に成功した。熱膨張評価より、これらの焼結体がこれまでの報告よりも高い温度から大きな等方的負熱膨張を発現することを見出した (図 1)。アクチュエータ材料としては、電場をかける前がぎりぎり絶縁体相 (black phase) である必要があるの

で、ドーピング量を抑えた試料合成も行った。

2) 測定計の構築と体積機能の検証

電場による非線形伝導と歪の同時計測を実現する独自システムを構築した。歪計測の手法として、歪ゲージ法に加えて、キャパシタンスブリッジを用いた手法も整備できた。これにより、これまで焼結性の不良から歪ゲージが貼付できず、歪測定ができなかった試料の歪計測が可能となった。このシステムにより、SmS 純良焼結体について、液体窒素に浸す状態での測定を行い、電場の印可により 600 ppm 程度の負の歪（収縮）を観測することに成功した（図 2）。負の歪みと同時に非線形伝導（=絶縁体-金属転移）が生じていることも観測できた。これは、電場により金属相（golden phase）に転移し、それにともない体積が収縮したことを示唆する初めての実験結果である。ただ、この実験では電流が流れてしまう状況での測定であり、金属相への転移に際し、印加電場の大きさに限界があることや大きなジュール熱が発生していることなど、解決すべき課題が存在する。

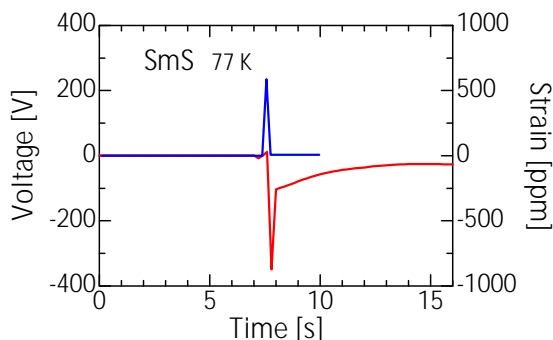
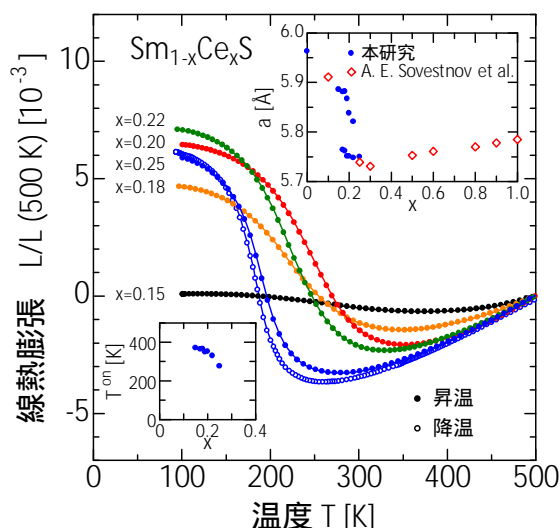


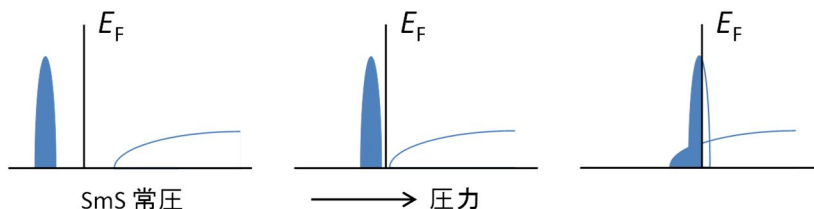
図 1(左) $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{S}$ の線熱膨張.

図 2(上) SmS における電場誘起価数転移に伴う体積変化の検出.

3) 分光実験による電子状態の解明

$\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{S}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Nd}$) において、大きな体積変化を伴う価数転移の背景となる電子構造の特徴を明らかにするため、単結晶を用いた反射分光実験に取り組んだ。その結果、Y ドーピングで実現される価数転移と圧力により実現される価数転移の違いを電子構造の観点から明らかにし（図 3）より高い温度での価数転移を実現するためには、s 欠損などの電子ドーピングが有効である可能性を明らかにした。この成果は、例えばより高い動作温度を有する負熱膨張材料など、材料開発の指針を与えるものである。

(a) 圧力誘起



(b) ドーピング誘起

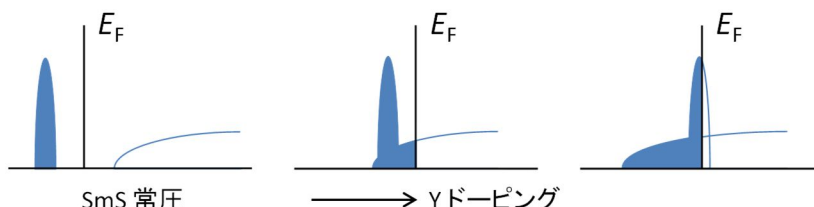


図 3 SmS における電子状態の変化(模式図). (a) 圧力誘起, (b) ドーピング誘起.

さらに、Y ドープにより実現される金属相で光学伝導度 $\sigma(\omega)$ は単純な Drude 応答に従わず、強相関遷移金属化合物に似た減衰の鈍い ($\sigma \propto \omega^{-1}$) ものであること、価数転移に伴い、 $\sigma(\omega)$ に特徴的な周波数 ω 依存性が現れることを見出した (図 4)。これらの知見は、長い研究の歴史を有する価数揺動の研究でもこれまで明確に意識されてこなかったものであり、価数揺動の理解に貢献するものと考えられる。

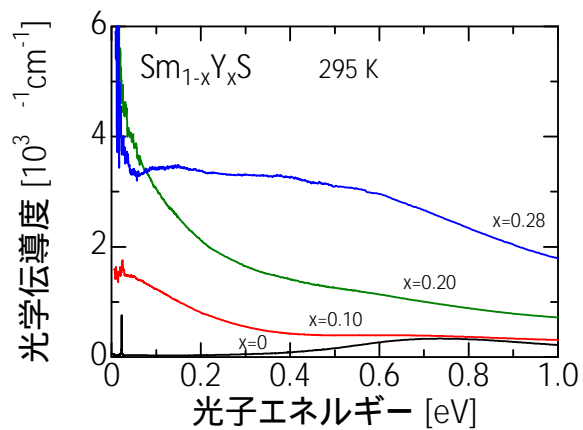


図 4 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ の光学伝導度.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 D. Asai, Y. Mizuno, H. Hasegawa, Y. Yokoyama, Y. Okamoto, N. Katayama, H. S. Suzuki, Y. Imanaka, and K. Takenaka	4. 巻 114
2. 論文標題 Valence fluctuations and giant isotropic negative thermal expansion in Sm _{1-x} RxS (R=Y, La, Ce, Pr, Nd)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 141902-1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5090546	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, A. Asai, R. Kaizu, Y. Mizuno, Y. Yokoyama, Y. Okamoto, N. Katayama, H. S. Suzuki, and Y. Imanaka	4. 巻 9
2. 論文標題 Giant isotropic negative thermal expansion in Y-doped samarium monosulfides by intra-atomic charge transfer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 122-1~8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-36568-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Y. Yokoyama, H. Hasegawa, Y. Mizuno, D. Asai, Y. Okamoto, H. S. Suzuki, K. Takehana, Y. Imanaka, and K. Takenaka	4. 巻 100
2. 論文標題 Effects of Y substitution on the electronic structure and charge dynamics of SmS	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 245143-1~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.100.245143	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8件（うち招待講演 5件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 竹中康司
2. 発表標題 巨大負熱膨張材料による熱膨張制御
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期 (第163回) 講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹中康司
2. 発表標題 巨大負熱膨張材料による熱膨張制御
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浅井大悟, 竹中康司 他
2. 発表標題 Sm _{1-x} R _x S (R: Y, Ce, Nd) の負熱膨張特性
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Takenaka
2. 発表標題 Fine particles showing giant negative thermal expansion
3. 学会等名 3rd International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (ISNTE-3) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹中康司
2. 発表標題 負熱膨張性微粒子による電子デバイスのサーマル・マネジメント
3. 学会等名 ニューセラミックス懇話会第238回研究会「セラミックス材料の新規合成法 - 薄膜かと微粒子化 - 」 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹中康司
2. 発表標題 負熱膨張性微粒子による電子デバイスのサーマル・マネジメント
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会令和元年度秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水野陽介, 竹中康司 他
2. 発表標題 Sm1-xRxS (R: 希土類元素)における価数揺動と体積変化機能
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長谷川遥加, 竹中康司 他
2. 発表標題 Sm1-xRxS (R=Y, Ce, Nd)の電子状態と電荷ダイナミクス
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020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
---------	---------------------------	-----------------------	----