

平成 26 年 5 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22360291

研究課題名(和文)逆ペロフスカイトの材料学

研究課題名(英文)Materials Science of Antiperovskites

研究代表者

竹中 康司(Takenaka, Koshi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60283454

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円、(間接経費) 4,290,000円

研究成果の概要(和文)：多彩な磁氣的性質が注目される逆ペロフスカイト $Mn_3AX$  (A=遷移金属；X=Nなどの侵入元素)の機能を生み出す磁気構造相関の学理を明らかにし、その制御から負熱膨張材料や磁歪材料などの機能材料を創製した。正方晶に歪んだ逆ペロフスカイト $Mn_3SbN$ において、室温で1000 ppmに達する巨大な磁歪を発見した。また、 $Mn_3AgN$ が金属でありながら、電気抵抗-温度曲線に緩やかな極大を示し、極大付近では電気抵抗率の温度変化が極めて小さくなり、新たな抵抗標準材料になり得ることを示した。巨大な負熱膨張を示すマンガン逆ペロフスカイトを樹脂や金属と複合化し、「熱膨張可変複合材料」を開発した。

研究成果の概要(英文)：Physics of magnetostructural correlations in compounds with antiperovskite structure  $Mn_3AX$  (A=transitional metals; X=light elements such as N) have been investigated, in order to develop various kinds of smart materials. Giant magnetostriction up to 1000 ppm was discovered in tetragonally distorted antiperovskite  $Mn_3SbN$ . A broad maximum in the temperature-resistivity curve was also discovered in  $Mn_3AgN$ , despite its overall metallic character. Thermal expansion adjustable metal or plastic matrix composites were fabricated using antiperovskite manganese nitrides exhibiting giant negative thermal expansion. Thermal expansion of the obtained composites is widely tunable, even negative. The physical background of the giant negative thermal expansion in the manganese antiperovskites was also explored in terms of the relation to the magnetic structure and the local structure anomaly.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：逆ペロフスカイト 磁性材料 磁気構造相関 負熱膨張 熱膨張制御 抵抗標準 複合材料 磁歪

## 1. 研究開始当初の背景

現代社会を支える様々な機器やデバイスは、構成する材料そのものの機能が決められていると言っても過言ではない。既存の材料しか使えないのなら、プロセスなど他の要素をいくら向上させても、技術革新には限界がある。直面する諸問題の解決や社会の発展に、新材料は不可欠である。

新しい機能材料の有望な候補として「逆ペロフスカイト」に着眼する。一般に、鉄属遷移金属を主体とする合金・金属間化合物は、構成元素の組み合わせにより、単体金属では得られない機能を発現させる大きな可能性を持つ。特に逆ペロフスカイト  $M_3AX$  (図1) は、侵入元素 X が遷移金属 M との間に強固な共有結合を作り、物質・機能のバリエーションを一層豊かなものとしている。

逆ペロフスカイトにおける遷移金属 M  $3d$  - 侵入元素 X  $2p$  の共有結合は、その軌道縮退に特徴があり、この物質群に顕著な構造的不安定性と磁気-構造相関を生み出している。この電子構造上の特徴は、 $M_6X$  八面体の幾何学的フラストレーション効果と相まって、この物質群の物性を温度や磁場、圧力といった外的要因に対して敏感なものとし、一次磁気相転移やメタ磁性、顕著な磁気体積効果(インバー効果)や磁気熱量効果、といった現象を生み出す。このような効果は  $3d$  電子軌道が半占有(5個/原子)に近い場合、つまり  $M=Cr, Mn, Fe$  で、顕在化する。

顕著な実例がマンガン逆ペロフスカイト  $Mn_3AX$  である。負熱膨張、磁気熱量効果を利用した磁気冷凍、磁歪、磁気抵抗など様々な機能が顕在化している  $Mn_3AX$  は、近年、機能材料として世界的に注目されている。この中で、研究代表者は負熱膨張と磁歪の機能を創出し、元素置換によるスピン構造変換を実証して、研究を先導してきた。

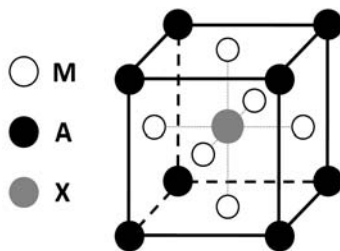


図1 逆ペロフスカイト  $M_3AX$  の結晶構造。

## 2. 研究の目的

多彩な磁氣的性質から機能材料として注目される逆ペロフスカイト  $M_3AX$  ( $M=Cr, Mn, Fe$ ;  $X=N$  などの侵入元素) は、殆ど全ての遷移金属・半導体元素を A サイトに取り込むことのできる柔軟な構造を有する一大物質群である。機能の背景には磁気と構造の強

い相関があることに着眼し、その制御を通じて革新的な材料機能の創出を目指した。

## 3. 研究の方法

マンガン逆ペロフスカイト  $Mn_3AX$  を主体に、これまでに機能制御で培ってきた「構成元素一部置換」の手法を駆使して、材料探索を進めてきた。機能を担う Mn  $3d$  電子軌道の化学結合状態や電子数を制御し、負熱膨張、メタ磁性、磁歪などの機能の創出につとめた。特に、局所歪、X サイトのノンストイキオメトリ、 $M_6X$  八面体のフラストレーションに着目した。

逆ペロフスカイト機能性物質をフィラーとする複合材料の開発も進めた。金属複合材料開発においては、熔融金属との化学反応性が高いマンガン逆ペロフスカイトの特性を考慮し、他法に比べて低温短時間で複合化が可能な放電プラズマ焼結を用いた。また樹脂複合材料においては、樹脂の一般的加工法である射出成形を試みた。

## 4. 研究成果

### 磁歪

$Mn_3SbN$  が 360 K 以下の強磁性正方晶相で 1000 ppm を超える磁歪を発現することを発見した [下記雑誌論文 10, 13]。この磁歪は  $Mn_3CuN$  同様、強磁性形状記憶効果に由来するものと理解される。強磁性形状記憶合金は、最大で 10% にも達する大きな磁歪量から、次世代のアクチュエータ材料として期待されているが、室温動作するのは実質的に  $Ni_2MnGa$  系に限られている。現象の理解や機能の向上のためには新しい材料系が切望されており、逆ペロフスカイトという新しい材料系において 360 K という強磁性形状記憶合金としては最も高い部類に入る動作温度が実現された点で、本研究の成果は当該分野に大きな一石を投じることとなった。

また  $Mn_3CuN$  の電子顕微鏡観察から、磁壁と双晶界面の対応が確認され、確かにこの物質の磁歪が形状記憶効果によるものであることが示された。さらに、 $Mn_3CuN$  の X 線磁気 2 色性分光 (XMCD) からは Mn  $3d$  電子の軌道磁気モーメント寄与が  $Ni_2MnGa$  など他の強磁性形状記憶合金の場合に比べて小さいことが示され、逆ペロフスカイトの特徴が浮き彫りになった [16]。

### 窒素欠損

マンガン逆ペロフスカイト窒化物  $Mn_3AN$  の窒素サイトに欠陥や B、C などの他元素を導入してその機能変化を調べることを試み、負熱膨張の動作温度や磁歪の動作温度ならびに動作磁場などが敏感に変化することを明らかにした [11, 21]。これらの成果は、負熱膨張実用組成の開発にも活かされている。

### 低抵抗温度係数

Mn<sub>3</sub>AgN が、金属でありながら電気抵抗 - 温度曲線に緩やかな極大を有し、極大温度付近では電気抵抗の温度変化が著しく小さくなることを発見した[19]。極大温度は Ag の一部を Cu で置換することで、室温を含む広い範囲で制御できることもわかった [12]。さらに、一連の材料探索の中で、In や Fe が Mn<sub>3</sub>Ag<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>N の抵抗温度係数をマンガンより小さくできることを見出した(図 2、[5])。これらの成果は、Mn<sub>3</sub>AgN 系マンガン逆ペロフスカイトの抵抗標準材料への展開を大きく前進させた。

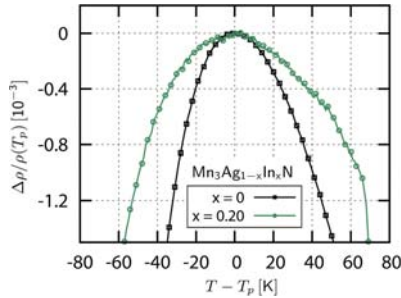


図 2 Mn<sub>3</sub>Ag<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N の抵抗極大: In 置換による温度安定性の向上.

### 熱膨張可変複合材料

巨大な負熱膨張を示すマンガン逆ペロフスカイト Mn<sub>3</sub>A<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>N (A=Cu, Zn, Ga) を様々な金属や樹脂と複合化させ、熱膨張を広い範囲で - 正から負まで - 制御可能な「熱膨張可変複合材料」を開発した[6-9, 15]。従来材料の数倍から 10 倍に達する巨大な負熱膨張により、これまで難しかった樹脂の熱膨張制御に成功しただけでなく、添加量を少なくすることで、金属の利点である高い熱伝導度を活かして熱膨張を抑制することも可能となった(図 3)。樹脂複合材料については、樹脂の一般的加工法である射出成形が可能となっており、今後の広い実用が期待される(図 4)。

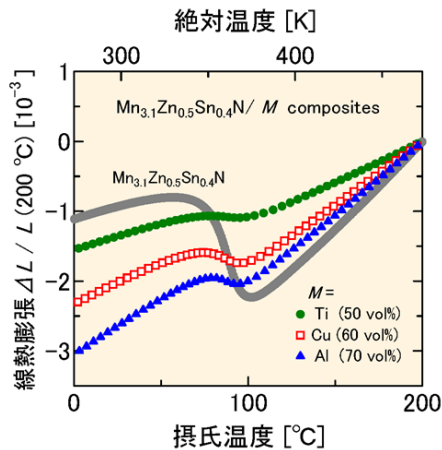


図 3 負熱膨張性マンガン窒化物を用いた熱膨張可変金属複合材料.

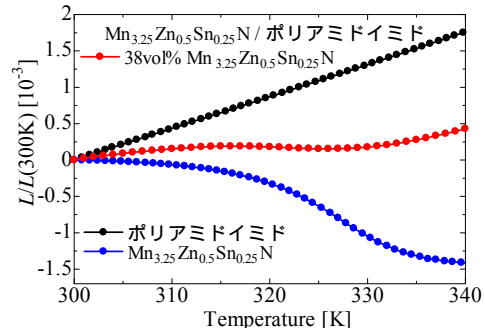


図 4 負熱膨張性マンガン窒化物を用いた低膨張樹脂複合材料.

また、マンガン逆ペロフスカイトを含む巨大負熱膨張材料の最近の動向をレビューし、それが革新的な熱膨張制御技術開発に展開しうることを多角的に論じた [14]。この論文は当該雑誌の Editor's Choice となり、2012 年の巻頭を飾った。

### 磁気 - 構造相関

巨大負熱膨張を示すマンガン逆ペロフスカイト Mn<sub>3</sub>AN について、Mn<sub>3</sub>Cu<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>N の系統的な磁化や熱膨張、結晶構造の評価から、負熱膨張の起源となる磁気体積効果による体積の膨張(自発体積磁歪)を定量的に見積もり、この物質群における大きな自発体積磁歪と磁気構造の密接な相関を明らかにした(図 5)。また、自発体積磁歪に対する磁気ストレスやフラストレーションの効果、さらには局所構造異常との関連を検証した [1, 2, 17, 20, 22]。

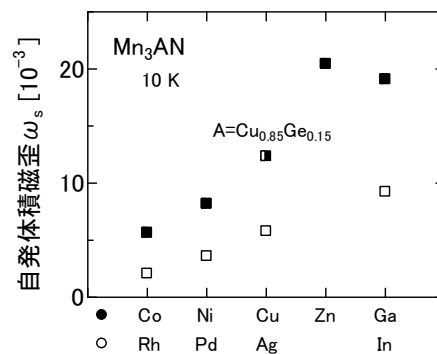


図 5 化学量論比にある Mn<sub>3</sub>AN の 10 K における自発体積磁歪 ω<sub>s</sub>. Mn<sub>3</sub>CuN 自体は ω<sub>s</sub> を持たないが Cu の一部を別の元素で少量置換することで顕著な ω<sub>s</sub> を示す.

## 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 22 件)

[1] K. Takenaka, M. Ichigo, T. Hamada, A. Ozawa, T. Shibayama, T. Inagaki, and K. Asano, "Magnetovolume effects in manganese nitrides with antiperovskite structure", *Science and Technology of Advanced Materials* **15**(1) (2014) 015009 (11 pages). 査読有

[2] 竹中康司, 逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の磁気体積効果と巨大負熱膨張, 日本結晶学会誌 **55**(6) (2013) 331-339. 査読有

[3] M. Aoyama, K. Takenaka, and H. Ikuta, Sputter deposition and characterization of  $Mn_3CuN$  thin films", *Journal of Alloys and Compounds* **577**(S1) (2013) S314-S317. 査読有

[4] K. Takenaka, T. Hamada, T. Shibayama, and K. Asano, "Ferromagnetic shape memory effects in tetragonally distorted antiperovskite manganese nitrides", *Journal of Alloys and Compounds* **577**(S1) (2013) S291-S295. 査読有

[5] T. Oe, C. Urano, N. Kaneko, M. Hadano, and K. Takenaka, "Standard-resistor compounds with adjustable operating temperature", *Applied Physics Letters* **103**(17) (2013) 173518 (3 pages). 査読有

[6] 市古征義, 竹中康司, 負熱膨張性マンガン窒化物の微粒子化と光透過性樹脂への配合, 日本金属学会誌 **77**(10) (2013) 415-418. 査読有

[7] 杉本典弘, 濱田大輔, 竹中康司, 負熱膨張性マンガン窒化物を用いた熱膨張可変金属基複合材料, 日本金属学会誌 **77**(3) (2013) 75-79. 査読有

[8] 竹中康司, 低膨張樹脂複合材料 - 負熱膨張性マンガン窒化物による熱膨張制御 -, プラスチック **63**(8) (2012) 32-35. 査読無

[9] K. Takenaka, T. Hamada, D. Kasugai, and N. Sugimoto, "Tailoring thermal expansion in metal matrix composites blended by antiperovskite manganese nitrides exhibiting giant negative thermal expansion", *Journal of Applied Physics* **112**(8) (2012) 083517 (9 pages). 査読有

[10] K. Takenaka, T. Shibayama, D. Kasugai, and T. Shimizu, "Giant Field-Induced Distortion in  $Mn_3SbN$  at Room Temperature", *Japanese Journal of Applied Physics* **51**(4) (2012) 043001 (5 pages). 査読有

[11] D. Kasugai, A. Ozawa, T. Inagaki, and K. Takenaka, "Effects of nitrogen deficiency on the magnetostructural properties of antiperovskite manganese nitrides", *Journal of Applied Physics* **111**(7) (2012) 07E314 (3 pages). 査読有

[12] M. Hadano, A. Ozawa, K. Takenaka, N. Kaneko, T. Oe, and C. Urano, "Interplay between magnetism and charge transport in antiperovskite manganese nitrides: Extremely low temperature coefficient of resistance due to strong magnetic scattering", *Journal of Applied Physics* **111**(7) (2012) 07E120 (3 pages). 査読有

[13] T. Shimizu, T. Shibayama, K. Asano, and K. Takenaka, "Giant magnetostriction in tetragonally distorted antiperovskite manganese nitrides", *Journal of Applied Physics* **111**(7) (2012) 07A903 (3 pages). 査読有

[14] K. Takenaka, "Negative thermal expansion materials: technological key for control of thermal expansion", *Science and Technology of Advanced Materials* **13**(1) (2012) 013001 (11 pages) [invited]. 査読有

[15] 竹中康司, 負熱膨張性マンガン窒化物を用いた熱膨張可変複合材料, セラミックス **46**(11) (2011) 960-964. 査読無

[16] K. Takenaka, T. Shibayama, A. Ozawa, T. Hamada, T. Nakamura, K. Kodama, and T. Kinoshita, "Magnetic state of  $Mn_3CuN$  explored by soft x ray magnetic circular dichroism", *Journal of Applied Physics* **110**(2) (2011) 023909 (4 pages). 査読有

[17] T. Hamada and K. Takenaka, "Giant negative thermal expansion in antiperovskite manganese nitrides", *Journal of Applied Physics* **109**(7) (2011) 07E309 (3 pages). 査読有

[18] T. Shibayama and K. Takenaka, "Giant magnetostriction in antiperovskite  $Mn_3CuN$ ", *Journal of Applied Physics* **109**(7) (2011) 07A928 (3 pages). 査読有

[19] K. Takenaka, A. Ozawa, T. Shibayama, N. Kaneko, T. Oe, and C. Urano, "Extremely low temperature coefficient of resistance in antiperovskite  $Mn_3Ag_{1-x}Cu_xN$ ", *Applied Physics Letters* **98**(2) (2011) 022103 (3 pages). 査読有

[20] 竹中康司, 温めると縮む金属の物理, 日本物理学会誌 **65**(11) (2010) 873-877. 査読有

[21] K. Takenaka, T. Shibayama, K. Asano, and K. Koyama, "Magnetostructural Correlations in Nitrogen-Deficient Antiperovskite  $Mn_3CuN_{1-\delta}$ ",

Journal of the Physical Society of Japan 79(7)  
(2010) 073706 (4 pages). 査読有

[22] K. Kodama, S. Iikubo, K. Takenaka, M. Takigawa, H. Takagi, and S. Shamoto, "Gradual development of  $\Gamma^{5g}$  antiferromagnetic moment in the giant negative thermal expansion material  $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN$  ( $x \sim 0.5$ )", *Physical Review B* 82(22) (2010) 224419 (8 pages). 査読有

〔学会発表〕(計 3 件) 招待講演のみ記載

[1] 粉体粉末冶金協会平成 25 年度秋季大会, 2013 年 11 月 27 日 - 29 日, 名古屋国際会議場 (名古屋市), 講演特集「グリーン/ライフイノベーションを支える機能性電子部品材料」「巨大負熱膨張を示すマンガン窒化物を用いた熱膨張可変金属複合材料」

[2] 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 25 日 - 9 月 28 日, 徳島大学 (徳島市), シンポジウム「負熱膨張の新展開 - 相変態に伴う巨大応答と新物質 - 」「負熱膨張 - 物質、機構、応用 - 」

[3] 第 41 回ナノビズマッチ (NBM)「ものづくり革命を目指すナノ材料・加工」, 2010 年 11 月 10 日, 日本貿易振興機構 (東京都港区), 「巨大なマイナス熱膨張剤で材料の形状・寸法を制御 - ゼロ熱膨張材も実現可能 - 」

上記の他

国内会議での講演: 12 件  
国際会議での講演: 8 件

〔図書〕(計 1 件)

[1] 竹中康司, "負熱膨張材料による熱膨張制御", 熱膨張・収縮の低減化とトラブル対策 (S&T 出版, 2012) 65-76.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称: 接着剤およびその製造方法、断熱金型  
発明人: 竹中康司, 萩谷忠昭, 朝賀隆  
出願人: 国立大学法人名古屋大学, ロイヤルエンジニアリング株式会社  
番号: 特願 2013-57020 :  
国内外の別: 国内

名称: 熱膨張制御金属複合材料およびその製造方法  
発明人: 竹中康司, 濱田大輔, 松野丈夫, 高木英典  
出願人: 独立行政法人理化学研究所, 国立大学法人名古屋大学  
番号: 特願 2011-169255 および  
PCT/JP2012/069570

国内外の別: 国内・国外

取得状況 (計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔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: