

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901  
 研究種目：挑戦的萌芽研究  
 研究期間：2010～2011  
 課題番号：22656006  
 研究課題名（和文）  
 無応答材料の創製  
 研究課題名（英文）  
 Fabrication of Zero Response Materials  
 研究代表者  
 竹中 康司（TAKENAKA KOSHI）  
 名古屋大学・工学研究科・准教授  
 研究者番号：60283454

研究成果の概要（和文）：逆ペロフスカイト型マンガン窒化物  $Mn_3AN$ （A: 遷移金属など）を用いて、電気抵抗率の温度変化が極めて小さい「無応答材料」を創製した。 $Mn_3Ag_{1-x}Cu_xN$  において、常磁性相で緩やかな電気抵抗率の極大を有することを利用し、 $x=0.28$  では、二次の抵抗温度係数  $\beta = -0.57 \text{ ppm/K}^2$ 、 $23^\circ\text{C}$ （295 K）における一次の抵抗温度係数  $\alpha_{23} = -7.61 \text{ ppm/K}$ 、 $x=0.30$  では  $\beta = -0.78 \text{ ppm/K}^2$ 、 $\alpha_{23} = 1.31 \text{ ppm/K}$  となった。これは現在抵抗標準として用いられているマンガニンに匹敵する。

研究成果の概要（英文）：We achieved an extremely low temperature coefficient of resistance in antiperovskite manganese nitrides  $Mn_3AN$  (A: transition metal, etc.) The resistivity of  $Mn_3AgN$  shows a maximum in the paramagnetic phase. The resistivity-peak temperature is tunable by partial replacement of Ag with other elements, and we found that the temperature coefficient of resistance becomes extremely low at room temperature in  $Mn_3Ag_{1-x}Cu_xN$  ( $\beta = -0.57 \text{ ppm/K}^2$  and  $\alpha_{23} = -7.61 \text{ ppm/K}$  for  $x=0.28$  and  $\beta = -0.78 \text{ ppm/K}^2$  and  $\alpha_{23} = 1.31 \text{ ppm/K}$  for  $x=0.30$ ). These values are as low as those of manganin currently used as a standard-resistor material.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	0	1,800,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,200,000	420,000	3,620,000

研究分野：固体物理学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：無応答材料、抵抗標準、抵抗温度係数、逆ペロフスカイト

## 1. 研究開始当初の背景

一般に、物質・材料の特性は温度や磁場などの外部環境により変化する。しかし現代のように高度に科学技術が発展すると、変化しては困る場合が数多く存在する。近年の物質科学において、様々な実用の観点から、外部刺激に対してある物理量が大きく変化する「巨大応答」が関心を集めているが、この対極にある「無応答」もまた、それと同じくらい一わかりやすさ、切実さの点ではそれ以上に一価値がある。

例えば、電子部品に対して特定の電気抵抗値が保証されなければならない場合が存在する。その場合、温度変化による電気抵抗率の変化は致命的である。精密電子機器には「抵抗温度係数ゼロ」の材料が必要である。これに関する著名な実用例がマンガニンであるが、この場合でも抵抗温度係数は一般的には  $10\sim 100\text{ppm}$  程度である。材料の特性に頼るだけではこれ以上の確度を達成するのは難しく、現在用いられている標準抵抗デバイスは複雑な作製プロセスを経て構成され

る。  
より簡素な作製法で、再現よく低抵抗温度係数が実現できる新しい材料が期待されている。

## 2. 研究の目的

先の研究で、逆ペロフスカイト型マンガン窒化物  $Mn_3AN$  (A: 遷移金属など) をベースに熱膨張しない材料を開発したが、一連の研究において、同じ物質群で電気抵抗率の温度依存性が著しく小さくなるものがあることを見いだした (特願 2009-215899)。ゼロ熱膨張材料開発で培った組成最適化手法を最大限活用し、電気抵抗率が温度や磁場に対して変化しない新しい材料を開発する。

## 3. 研究の方法

負熱膨張性マンガン窒化物  $Mn_3AN$  の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、徹底的な探索を行う。まず、低抵抗温度係数が示唆された  $Mn_3AgN$  を中心に元素置換の効果を調べ、順次、対象を他の組成にも広げて、より低い抵抗温度係数を実現する。機能を定める  $Mn3dN2p$  軌道の電子数や、格子サイズ、窒素のノンストイキオメトリと秩序・無秩序、といった観点に着目し、組成と電気抵抗率との相関を明らかにする。また、磁気抵抗の評価を行い、電気抵抗率の温度変化に加えて磁場変化も小さな物質を開発する。さらに、将来的なデバイス応用を念頭に、薄膜作製を試みる。

### (1)低抵抗温度係数と低磁気抵抗の実現

これまで蓄積された知見を総動員して、徹底的な探索を行い、低抵抗温度係数と低磁気抵抗の両立を実現する。

これまでの研究で、逆ペロフスカイト型マンガン窒化物  $Mn_3AN$  は大変柔軟な構造で、Mn、A、N 全サイトに様々な元素を固溶できることや、添加元素の機能についても知識が蓄積されている：

Mn サイト: Fe 等の一部の鉄属遷移金属が固溶可能

A サイト: Cu、Zn など遷移金属や Ga、Sn など半導体元素の大半が固溶可能

N サイト: H、B、C、O の侵入軽元素が固溶可能である他、欠損量も調節できる

上記の元素置換は、機能を定める  $Mn3dN2p$  軌道の電子数や、格子サイズ、窒素のノンストイキオメトリと秩序・無秩序などを通じて、機能を変えていると考えられる。その学理までは体系化できておらず、それは本研究で取り組む課題でもあるが、経験的には、例えば N に C を添加すると磁気転移温度が低下する、A サイトに Ge や Sn など価電子数が多い元素を混ぜると、構造が立方晶

から正方晶などに歪む、といったように、何を混ぜればどうなる、という傾向が相当程度つかめている。電子輸送係数についても A が Ag の時、抵抗温度係数が特に小さく、Ag の一部元素置換でその低抵抗温度係数を示す温度領域が変わることがこれまでの研究により見出された。

上記のような元素置換が機能にどのような効果を与えるかに関して、磁性と電子輸送係数との関係にも着目する。低抵抗温度係数を生み出す電気抵抗率のなだらかな極大に対し、磁性がどのような働きをしているかは現時点では不明であるが、極大を示す温度がおおよそ磁気転移温度の上部に位置しており、磁性との相関が示唆されている。

### (2)薄膜作製

標準抵抗や温度センサーなどのデバイスとして実用されることを念頭に、薄膜作製を試みる。作製には研究室で所有するマグネトロン・スパッタ成膜装置を活用する。既にこの装置を用いた反応性スパッタ (窒素ガス雰囲気中での成膜) により、 $SrTiO_3$  基板上に  $Mn_3CuN$  単結晶薄膜を作製することに成功している。この場合、基板である  $SrTiO_3$  の格子定数が 3.905 オングストロームに対し、 $Mn_3CuN$  が 3.907 オングストロームとマッチングが大変よい組み合わせでの成膜であった。これに対して  $Mn_3AgN$  は格子定数が 4.019 オングストロームであり、想定している  $Mn_3Ag_{1-x}M_xN$  (M: 遷移金属) の場合、そのまま  $SrTiO_3$  を用いるなら、ミスマッチが大きくなる。基板を再検討すると同時に、むしろ積極的にミスマッチを活用して、歪みを加えたとき電気抵抗率等がどのように変化するかについても調べる。

## 4. 研究成果

(1)予備的な実験で常磁性相において緩やかな電気抵抗率の極大を有することが示唆された  $Mn_3AgN$  を中心に、新しい抵抗標準材料の開発を目指して構成元素一部置換の手法による集中的な探索を行った。これにより、 $Mn_3Ag_{1-x}M_xN$  系において、現在抵抗標準として用いられているマンガニンに匹敵する低抵抗温度係数を実現できた (図 1)。例えば  $x=0.28$  では、二次の抵抗温度係数  $\beta=-0.57$  ppm/K<sup>2</sup>、23°C (295 K) における一次の抵抗温度係数  $\alpha_{23}=-7.61$  ppm/K、 $x=0.30$  では  $\beta=-0.78$  ppm/K<sup>2</sup>、 $\alpha_{23}=1.31$  ppm/K となった。マンガニンの場合、組成と機能の相関が単純でなく、熱処理によって機能が左右され、機能再現性の点で課題がある。これに対して、マンガニン逆ペロフスカイトでは、Ag と Cu の固溶比を調整することで、機能を精密にかつ再現よく制御できる可能性がある点で特筆される。上述の特性は、本物質の精

密電子デバイス応用への高いポテンシャルを示すものである。

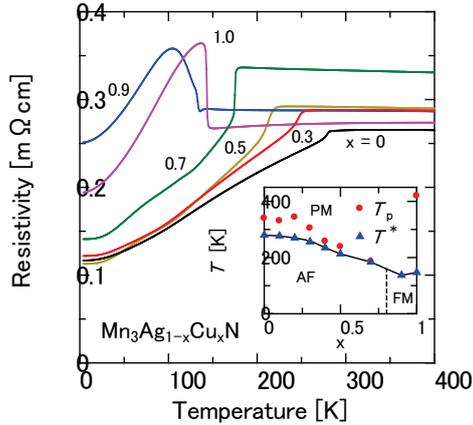


図 1

さらなる機能向上を目指して、熱処理条件の最適化等を試みた。その結果、ポストアニールの温度を高くするにつれて2次の抵抗温度係数が小さくなることを見出した。例えば、 $x=0.28$  では、as-grown、 $800^\circ\text{C}$  アニール、 $900^\circ\text{C}$  アニールそれぞれの  $\beta$  が  $-0.68$  ppm/K<sup>2</sup>、 $-0.52$  ppm/K<sup>2</sup>、 $-0.19$  ppm/K<sup>2</sup> となった (図 2)。これまでのマンガン逆ペロフスカイトの研究から、上述の特性変化は含有窒素量の変化によるものと思われる。

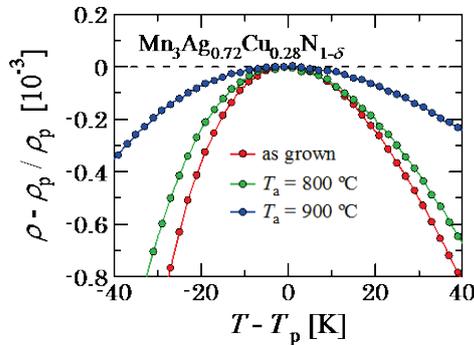


図 2

(2)抵抗標準への応用には、電気抵抗の温度変化が小さいことに加えて、経時変化が小さいことも求められる。しかしながら、本研究では電気抵抗の経時変化が予想外に大きく ( $\sim 2$  ppm/day)、その低減という新たな課題が研究の過程で浮上した。

最初の取り組みで、試料の焼成条件を変え、試料密度を高めることで経時変化が低減できたことから、この経時変化は試料組織上の問題であることがわかった。そこで、焼結性をさらに高めることで、その改善を試みた。プレス圧をより高くするとともに、粒径を制

御するなど、試料密度をさらに高め、 $2$  ppm/day 程度であった経時変化を  $0.1$  ppm/day 以下まで低減することができた。より精密な経時変化の評価には一定の時間が必要であり、今後も評価を続ける予定である。

(3) $\text{Mn}_3\text{AgN}$  の磁気抵抗の測定から、低抵抗温度係数を示す常磁性領域での磁気抵抗が  $[\rho(B) - \rho(0)] / \rho(0)$  にしてマンガニンの1/4程度の小ささであることが明らかになった (図 3)。これは、この低抵抗温度係数温度領域で電荷キャリアの散乱が極めて強いことで説明される。磁気抵抗が小さいことは、磁場中での利用を可能とする意味で産業上のメリットが大きい。

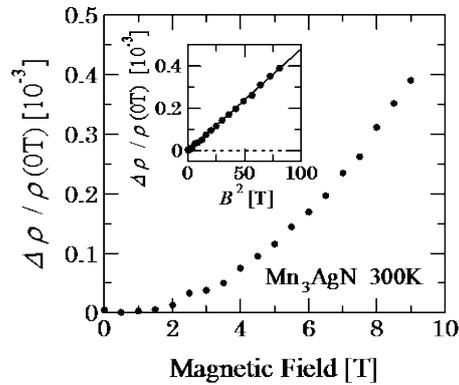


図 3

(4)将来的なデバイス応用を目指した単結晶薄膜に関しては、マグネトロン・スパッタ法により  $\text{StTiO}_3$  に加えて  $\text{MgO}$  基板でも、 $\text{Mn}_3\text{CuN}$  の成膜に成功した (図 4)。バルクに比べて窒素欠損がやや多いという課題が残るものの、電気伝導性や結晶磁気異方性の定量的議論が可能となりつつある。

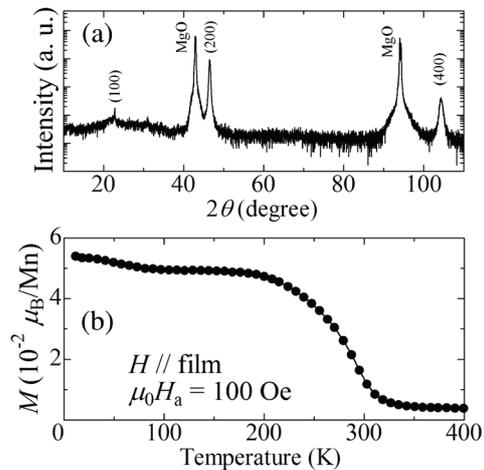


図 4

## 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 3 件)

- ① 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 DOI:10.1063/1.3541449
- ② 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(3pages) 査読有 DOI: 10.1063/1.3673425
- ③ M. Aoyama, K. Takenaka, and H. Ikuta, “Sputter deposition and characterization of  $Mn_3CuN$  thin films”, Journal of Alloys and Compounds, in press, 査読有 DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.12.110

[学会発表] (計 4 件)

- ① 小澤篤・竹中康司・大江武彦・浦野千春・金子晋久, 逆ペロフスカイト型マンガ窒化物の低抵抗温度係数, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010.9.25, 堺市 (大阪府)
- ② 竹中康司・小澤篤・金子晋久・大江武彦・浦野千春, 逆ペロフスカイト型マンガ窒化物の低抵抗温度係数, 日本金属学会 2011 年春期(第 148)大会, 2011.03.26, 世田谷区 (東京都)
- ③ M. Aoyama, K. Takenaka, and H. Ikuta, “Sputter deposition and characterization of  $Mn_3CuN$  thin films”, International Conference on Martensitic Transformation (ICOMAT2011), 2011.09.07, 豊中市 (大阪府)
- ④ 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”, 56th Magnetism and Magnetic Materials Conference, 2011.10.31, Phoenix (USA)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

竹中 康司 (TAKENAKA KOSHI)  
名古屋大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 60283454

### (2) 研究分担者なし

### (3) 連携研究者なし