

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286038

研究課題名(和文) マンガン窒化物の電気抵抗極大：特異な伝導機構解明と抵抗標準材料への展開

研究課題名(英文) Broad peak in resistivity-temperature curve of manganese nitrides: Elucidation of peculiar conduction mechanism and development to standard-resister materials

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) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：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す逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn_3AgN において、Mn、Cu、Inを同時置換することで、抵抗標準材料として広く利用されているマンガニンに遜色ない温度特性(2次の抵抗温度係数 $= -0.20\text{ppm/K}^2$ 、ピーク温度 $T_p=307\text{ K}$)を実現した。その焼結体試料において、電極形成の方法を最適化することで、電気抵抗の経時変化を、市販標準抵抗と同等の水準(数ppm/year以下)にまで低減できた。さらに、通常より20倍程度強力な磁場を用いる強磁場スパッタ法により、基本となる Mn_3CuN のエピタキシャル薄膜の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：We achieved the extremely low second-order temperature coefficient of resistance, -0.20 ppm/K^2 , with the peak temperature of 307 K by co-doping of Cu, Mn and In to Mn_3AgN , which is comparable to widely-used standard-resister material, manganin. The drift rate of resistance was suppressed to less than several ppm/year by optimizing the methods of contact formation. We also successfully fabricated an epitaxial film of prototypical material Mn_3CuN using a high-magnetic-field sputter method.

研究分野：固体物理学

キーワード：新機能材料 抵抗標準 薄膜 逆ペロフスカイト

1. 研究開始当初の背景

通常、金属の電気抵抗率 ρ は温度 T の上昇とともに増大する。これは、電気伝導の担い手である電子の移動を妨げる、格子振動などの散乱要因が、温度の上昇とともに増大するためである。電気抵抗率の温度依存性を示す指標が、「傾き」に相当する 1 次抵抗温度係数 α であり、 $\alpha=(1/\rho)(d\rho/dT)$ で定義される(図 1)。良導体で知られる銅 Cu で α はおよそ 4400 ppm/K である。

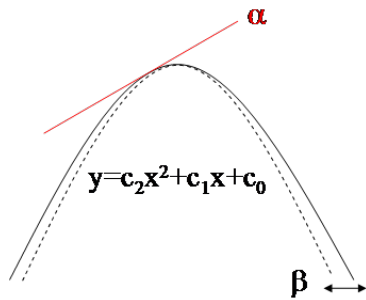


図 1 1 次 (α) と 2 次 (β) の抵抗温度係数

標準抵抗器をはじめとする精密抵抗器にとって抵抗値の温度変化は致命的であり、1 次抵抗温度係数 α をできる限りゼロに近づきたいのであるが、もともと「散乱の増大」という本質的で避けがたい現象と結びついた抵抗率の温度による上昇をいくら抑えようとしても限界がある。極めて厳しい抵抗標準に対する要求を満たす低抵抗温度係数は、「 α を小さくした延長」ではなく、全く違ったメカニズムに求める必要がある。長らく使われてきた合金マンガニンは、まさにそうした材料であり、近藤効果に由来する抵抗 - 温度曲線における緩やかな極大を用いている(図 2)。極大では原理的に α がゼロとなるため、単に「 α を小さくした延長」では不可能な、桁違いの温度安定性が実現できる。

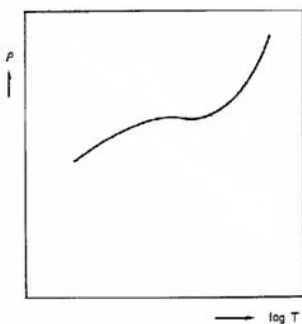


図 2 マンガニンの電気抵抗率 中村彬, 日本物理学会誌 24 (1969) 463.

これに対して、2011 年に研究代表者らは、 Mn_3AgN が金属でありながら室温で $\rho - T$ 曲線に緩やかな極大を示し、マンガニに比肩する小さな抵抗温度係数を示すことを見出した[K. Takenaka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 022103]。 $\rho(T)$ の極大温度は組成により広い範囲で制御可能で、一部組成でマンガニと同程度の温度安定性も得られており[図 3]、新しい抵抗標準材料への適用の期待が高まった[T. Oe *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 173518]。

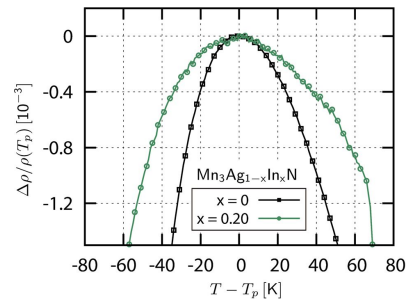


図 3 $Mn_3Ag_{1-x}In_xN$ の抵抗極大: In 置換による温度安定性の向上

2. 研究の目的

徹底的な組成制御により、抵抗 - 温度特性を最適化する。

電気抵抗の経時変化を低減するため、電極の形成等を見直す。精密電気抵抗評価により、経年変化を測定する。

マグネトロン・スパッタ法により良質の単結晶薄膜を作製する。

薄膜に対する精密電気抵抗評価を行う。

上記の取り組みにより、マンガン窒化物を新しい抵抗標準材料に活用する技術基盤を構築する。

3. 研究の方法

逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn_3AgN 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、抵抗極大温度 T_p とその付近での抵抗率の曲率を制御した。マンガン窒化物も、マンガニ同様、抵抗 - 温度曲線に緩やかな極大を持ち、これがその著しく低い抵抗温度係数を生み出している。 T_p では $\alpha=0$ となるので、組成の変化で T_p が制御できるなら、材料の抵抗温度特性は、傾きである 1 次の抵抗温度係数 α でなく、曲率に相当する 2 次の抵抗温度係数 $\beta=(1/\rho)(d^2\rho/dT^2)$ で評価される(図 1)。精密抵抗には極大が緩やか、すなわち小さな

β の絶対値が求められる。

これまでの研究で、電気抵抗の経時変化が、電極の形成法に依存することが示唆された。電極の素材や形成温度・雰囲気、電極端子の形状等の制御により、電気抵抗の経年変化を実用レベルまで低減することを目指した。

Mn_3AgN 系マンガン窒化物の高品位単結晶薄膜の作製には、生田が開発した、強力な捕捉磁場が特徴の強磁場マグネトロン・スパッタ成膜装置を用いた。一般に、窒化物の単結晶は窒化のプロセスに困難を伴うが、この装置の強力な捕捉磁場により窒化が促進されると期待される。薄膜化は、広いレンジで任意の抵抗値を持つ抵抗体の作製を可能にするだけでなく、配線材料等への展開を可能にするなど、実用の幅を広げる上でも不可欠である。

得られた試料については、産総研において金子と共同で、8桁を超える精密な電気抵抗測定を行った。

4. 研究成果

低抵抗温度特性

Mn_3AgN 系窒化物焼結体において、極めて小さな2次の抵抗温度係数 β をもたらすドーパントとして知られていた Fe、In に加えて、Cu を同時置換し、さらには Mn の比率を化学量論の3より増やすことにより、小さな β とピーク温度 T_p の同時制御を達成した。例えば、 $Mn_{3.03}Ag_{0.62}Cu_{0.19}In_{0.15}N$ において、 $\beta = -0.20$ ppm/K²、 $T_p = 307$ K となり、室温域で既存材料と比べ遜色ない温度特性を実現した[図4]。

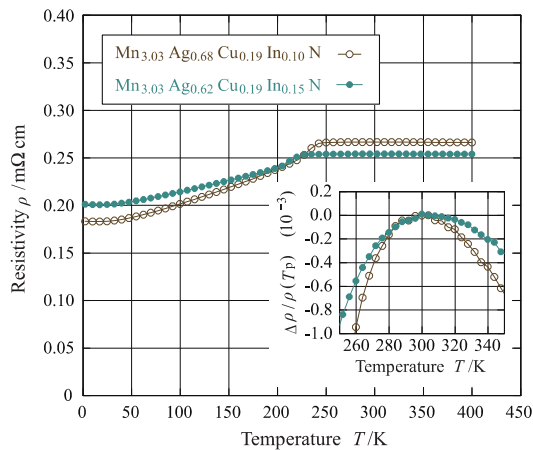


図4 Mn-Ag-Cu-In-N 系の抵抗極大: Mn, Cu, In 同時置換による温度安定性の向上

電気抵抗の経時変化

優れた電気抵抗の温度安定性を示す $Mn_3Ag_{1-x}Cu_xN$ 系多結晶焼結体に対して、電気抵抗の高精度測定から、電気抵抗値の経時変化を評価した。電極コンタクト形成や抵抗体

試料の電極端子形状の工夫により、経時変化を年率で数 ppm 程度まで低減できた。市販品の経時変化が年率で 1ppm 程度であり、それに近い水準である。

電気抵抗に加えて、代表的なマンガン窒化物である Mn_3AgN について熱起電力の評価を行った。測定の結果、 Mn_3AgN の熱起電力は、室温付近で約 $1.7 \mu V/K$ であり、マンガニ同等であることがわかった。銅に対する熱起電力が小さい(数 $\mu V/K$ 程度)ことは、抵抗標準材料に求められる特性の一つであり、本材料群は対銅熱起電力の観点からも抵抗標準材料に適していることが実証された。

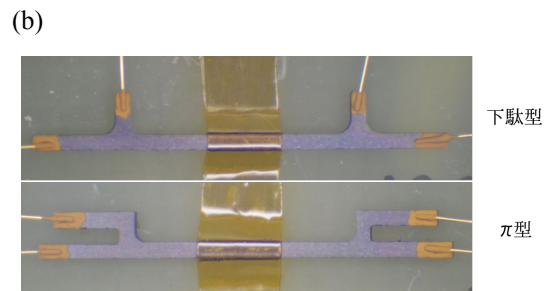
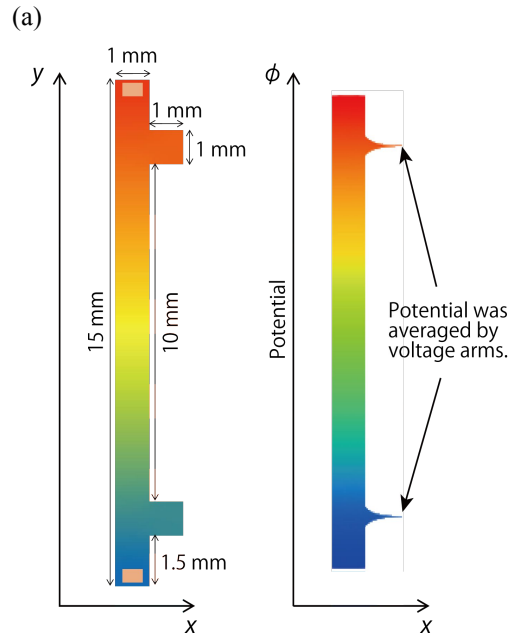


図5 (a) 4端子形状試料の電位分布.
(b) 4端子形状試料の概観.

高品位薄膜の作製

強磁場スパッタ法と真空アニールを組み合わせることで、バルクの物性値を再現する、結晶性の高い Mn_3CuN エピタキシャル薄膜の成膜に成功した。この手法を用いて、異なる基板の上に薄膜を作製したところ、強磁性転移温度が薄膜の格子歪に敏感に依存することがわかった。さらに、初めてホール係数を測定し、その結果を2キャリアーモデルで解析した。その結果、相転移点より低温で正孔濃

度が大きく減少し、これはヤーン・テラー効果に起因していると考えられる。一方、易動度は相転移温度よりも高温では電子、正孔ともに小さく、抵抗率の温度依存性が極めて弱いことをよく説明すること、低温では電子の易動度が大きく増大し、これが金属的な抵抗率の理由であることを明らかにした。

一方、パルスレーザー堆積 (PLD) 法による薄膜作製にも取り組み、PLD 法により初めて Mn_3GaN の薄膜を得ることに成功した。 Mn_3GaN は反強磁性体であるが、格子歪のある薄膜では弱強磁性が発現した、これは、この系で理論的に提案されている圧磁 (ピエゾ磁気) 効果を初めて実験的に示す結果と考えられる。

高品位薄膜の高精度電気抵抗測定

得られた Mn_3CuN エピタキシャル薄膜を用いて、抵抗標準への応用を見据えて、高精度電気抵抗測定を行った。電極取り付け条件がバルク焼結体と異なり、処理温度などのパラメータの最適化に取り組んだ。現状では 30 ppm/day 程度の経時変化があり、バルク焼結体の実績値に比べて格段に大きく、電極形成法の改善が必要である。

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 16 件)

[1] T. Oe, A. Domae, N. Sakamoto, and N.-H. Kaneko, “Evaluation of Automatic Coaxial Mechanical Scanners for Precise Resistance and Capacitance Measurements,” *IEEE Trans. Inst. Meas.* (2017), to be published. 査読有

[2] T. Oe, K. Matsuhira, T. Itatani, S. Gorwadkar, and N.-H. Kaneko, “Development of 1 M Ω Quantum Hall Array,” *IEEE Trans. Inst. Meas.* (2017), to be published. 査読有

[3] N.-H. Kaneko, S. Nakamura, and Y. Okazaki, “A Review of the Quantum Current Standard,” *Meas. Sci. Technol.* **27** (2016) 032001 (20 pages). 査読有

[4] 大江武彦, 金子晋久, 竹中康司, マンガン窒化物焼結体の標準抵抗材料への応用, 電気学会論文誌 A **136**(7) (2016) 448-454. 査読有

[5] C. Urano, T. Yamada, M. Maezawa, K. Yamazawa, Y. Okazaki, Y. Fukuyama, N.-H. Kaneko, H. Yamamori, M. Maruyama, A. Domae, J. Tamba, S. Yoshida, and S. Kiryu, “Johnson Noise Thermometry Based on Integrated Quantum Voltage Noise Source,” *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **26**(3) (2016) 1800305 (5 pages). 査読有

[6] K. Takenaka, K. Kuzuoka, and N. Sugimoto, “Matrix-filler interfaces and physical properties of metal matrix composites with negative thermal expansion manganese nitride,” *J. Appl. Phys.* **118**(8) (2015) 084902 (7 pages). 査読有

[7] A. Domae, N. Sakamoto, S. Kiryu, and N.-H. Kaneko, “Development of 7.75 Ratio Voltage Divider Toward a Precise Measurement of Decade Resistance Based on the AC Quantized Hall Resistance,” *IEEE Trans. Inst. Meas.* **64**(6) (2015) 1588-1594. 査読有

[8] Y. Amagai, A. Yamamoto, M. Akoshima, H. Fujiki, and N.-H. Kaneko, “AC/DC Transfer Technique for Measuring Thomson Coefficient: Toward Thermoelectric Metrology,” *IEEE Trans. Inst. Meas.* **64**(6) (2015) 1576-1581. 査読有

[9] N.-H. Kaneko, T. Oe, W.-S. Kim, D.-H. Chae, R. Elmquist, and M. Kraft, “Transportation Effect and Basic Characteristics of Metal-Foil Resistors Examined in an International Trilateral Pilot Study,” *IEEE Trans. Inst. Meas.* **64**(6) (2015) 1514-1519. 査読有

[10] A. Domae, T. Abe, M. Kumagai, M. Zama, T. Oe, and N.-H. Kaneko, “Development and Evaluation of High-Stability Metal-Foil Resistor With a Resistance of 1 k Ω ,” *IEEE Trans. Inst. Meas.* **64**(6) (2015) 1490-1495. 査読有

[11] Y. Fukuyama, R. E. Elmquist, L. I. Huang, Y. Yang, F.H. Liu, and N.-H. Kaneko, “Controlling the Fermi Level in a Single-Layer Graphene QHE Device for Resistance Standard,” *IEEE Trans. Inst. Meas.* **64**(6) (2015) 1451-1454. 査読有

[12] T. Oe, C. Urano, N. Kaneko, H. Eisaki, Y. Yoshida, A. Yamamoto, and K. Takenaka, “Manganese Nitride Compound Standard Resistor,” *IEEE Trans. Inst. Meas.* **64**(6) (2015) 1446-1450. 査読有

[13] D. Matsunami, A. Fujita, K. Takenaka, and M. Kano, “Giant barocaloric effect enhanced by the frustration of the antiferromagnetic phase in Mn_3GaN ,” *Nature Mater.* **14** (2015) 73-78. 査読有

[14] K. Takenaka and M. Ichigo, “Thermal expansion adjustable polymer matrix composites with giant negative thermal expansion filler,” *Compos. Sci. Technol.* **104** (2014) 47-51. 査読有

[15] 金子晋久, 大江武彦, 量子メトロロジートライアングル, 応用物理 **83**(5) (2014) 356-362. 査読有

[16] K. Takenaka, M. Ichigo, T. Hamada, A. Ozawa, T. Shibayama, T. Inagaki, and K. Asano,

“Magnetovolume effects in manganese nitrides with antiperovskite structure”, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15**(1) (2014) 015009 (11 pages). 査読有

〔学会発表〕(計 4 件) 招待講演のみ記載

[1] K. Takenaka, 8th International Workshop on Spinel Nitrides and Related Materials, September 4-9, 2016 in Ruedesheim, Germany, “Magnetovolume and magnetocaloric effects frustrated antiperovskite manganese nitrides”

[2] K. Takenaka, EMN Beijing Meeting 2016, April 21-25, 2016 in Beijing, China, “Magnetovolume effects and negative thermal expansion of antiperovskite manganese nitrides”

[3] 竹中康司, 第 25 回日本 MRS 年次大会, 2015 年 12 月 8 日 - 12 月 10 日, 横浜市開講記念館 (横浜市), 国際シンポジウム「強相関機能材料の進展と挑戦」, “Magnetovolume effects of antiperovskite manganese nitrides”

[4] K. Takenaka, International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials, October 14-18, 2015 in Beijing and Anqing, China, “Magnetovolume effects and negative thermal expansion in antiperovskite manganese nitrides”

上記の他

国内会議での講演: 8 件
国際会議での講演: 1 件

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 件)

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

生田 博志 (IKUTA, Hiroshi)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号 : 30231129

(3) 連携研究者

金子 晋久 (KANEKO, Nobuhisa)
産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究グループ長
研究者番号 : 30371032