

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

マンガン窒化物を用いたゼロ応答材料の開発

2. 研究代表者

竹中 康司（名古屋大学 大学院工学研究科 准教授）

3. 研究シーズ探索成果の概要

常磁性相で電気抵抗率に緩やかな極大を有し、その近傍で抵抗温度係数が著しく小さくなる Mn_3AgN について、Ag サイトの部分置換を行った。その結果、 $\text{Mn}_3\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{N}$ において $x \sim 0.32$ でちょうど室温に抵抗極大を実現し、280–322 K の温度範囲で概ね 6 ppm/K 以内、294–304 K で概ね 1 ppm/K 以内の低抵抗温度係数を達成した。上記の特性は、現在一次抵抗標準として使用されるマンガニンに匹敵する水準である。加えて、組成の調整により抵抗極大温度を自在に制御することに成功し、精密電子デバイス応用への高いポテンシャルを実証した。一方で、抵抗値の経時変化が大きい欠点が見出されたが、これについては焼結条件等の見直しにより大きく改善されることを見出しており、試料組織上の問題であると考えられる。ゼロ熱膨張材料開発へ向けた負熱膨張材料の高機能化に関しては、窒素サイトのホウ素部分置換効果を初めて系統的に調べ、これまでの炭素だけでなくホウ素でも動作温度域拡張が可能であること実証した。

4. 研究シーズ探索のねらい

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) の組成最適化により、ゼロ熱膨張材料とゼロ抵抗温度係数材料を開発することを目的とする。電気抵抗率などの特性が外部変数に依存しない「ゼロ応答材料」は、環境変化に対する安定性が必要な精密機器に不可欠であり、広範な応用分野を有する。各種精密機器の計測精度やプロセス精度を飛躍的に向上させる革新的機能材料創製へ展開する。

Mn_3AN は大変柔軟な構造であり、Mn、A、N 全サイトに様々な元素を固溶できることや、構成元素の機能について知識が蓄積されている。元素一部置換は、機能を決める $\text{Mn}3d-\text{N}2p$ 軌道の電子数や、格子サイズ、N サイトの秩序・無秩序などを通じて、機能を変えていると考えられる。電子輸送係数について、 Mn_3AgN の電気抵抗率 ρ が、金属でありながら緩やかな極大を持つ極めて特異な性質を示すことが代表者により見出された。そのため、極大付近にある一定の温度領域で抵抗温度係数 α がほぼゼロとなる。予備的な実験は、Ag の一部を他の遷移金属で置換すると抵抗極大の温度が制御できることを示唆しており、負熱膨張制御で培われた上記の元素置換手法は、低抵抗温度係数材料の制御にも有効であると考えられる。

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

(1) 組成制御による機能最適化

a. 低抵抗温度係数

Mn_3AgN における電気抵抗極大の温度は 340 K であり、反強磁性転移温度 280 K と近い。両者

が相関しているのではないかと着想し、 Mn_3AgN の反強磁性転移温度を低減する[J. Matsuno et al., Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 181904]元素として、Cu を Ag サイトに置換することを試みた。

b. ゼロ熱膨張

様々なゼロ熱膨張材料開発に必要となる高機能の負熱膨張材料開発のため、コスト、機能両面で優れた Mn_3ZnN 系の機能向上に取り組んだ。これまでの研究では、Zn の一部を Sn で置換すると同時に N の一部を C で置換する複合置換により、負熱膨張の動作温度域を Ge 置換と同程度に拡張できることに成功したが、さらなる機能向上を目指して、これまで系統的に調べられていなかった元素の注入、とりわけ N サイトに対するホウ素 B 置換効果を調べた。

(2) ホットプレス法による緻密焼結体の合成

研究の初期に用いていた通常焼結(コールドプレス)では、セラミック体試料密度がたかだか 90%強にとどまっている[Y. Nakamura et al., J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 2999]。輸送特性や機械特性の精密な評価のためには、より緻密なセラミック試料が不可欠である。この目的のため、ホットプレス法を導入し、その際の試料焼成条件の最適化やこれら焼結法の効果の検証を行った。

5. 2 成果

(1) 室温で低抵抗温度係数を示すマンガン窒化物の開発 [研究成果 1]

Mn_3AgN の Ag の一部を Cu で置換した結果、期待通り、Cu 置換が進むにつれて反強磁性転移温度は低下し、それに相関して抵抗極大温度も低下した(図 1)。このことは、抵抗極大の起源として磁性が何らかの役割を果たしていることを示唆するものである。 $\text{Mn}_3\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{N}$ において、 $x=0.3$ 近傍で抵抗極大を示し、例えば $x=0.32$ では抵抗極大の温度が 299 K、一次の抵抗温度係数 α が 280–322 K ($\Delta T=40$ K)の温度範囲で概ね 6 ppm/K 以内、294–304 K ($\Delta T=10$ K)で概ね 1 ppm/K 以内となった(図 2)。また、その近傍組成については産業技術総合研究所・計測標準研究部門と共同で精密な電気抵抗評価を行い、例えば $x=0.28$ では、二次の抵抗温度係数 $\beta=-0.57$ ppm/K²、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/K²、 $\alpha=1.31$ ppm/K となった。上述の特性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水準である。低い抵抗温度係数に加えて、Ag と Cu の固溶比を調整することで、抵抗極大温度を精密にかつ再現よく制御できる特徴を有することも明らかになった。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。

しかしながら、本プログラムを実施する過程で、 $\text{Mn}_3\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{N}$ の電気抵抗率が予想外に大きな経時変化をすることが明らかになった。産業技術総合研究所で最初になされた精密電気抵抗評価では抵抗の経時変化が 30~60 ppm/day (1~2 %/year)となり、抵抗標準としては使えない水準であった。このときの試料はホットプレス炉

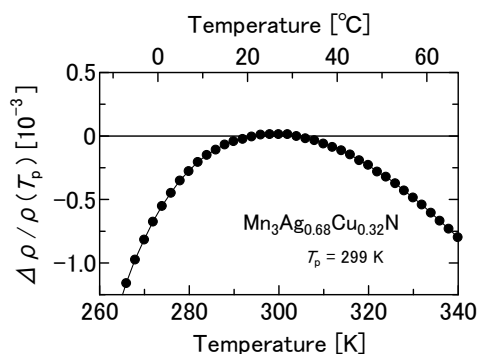


図 1

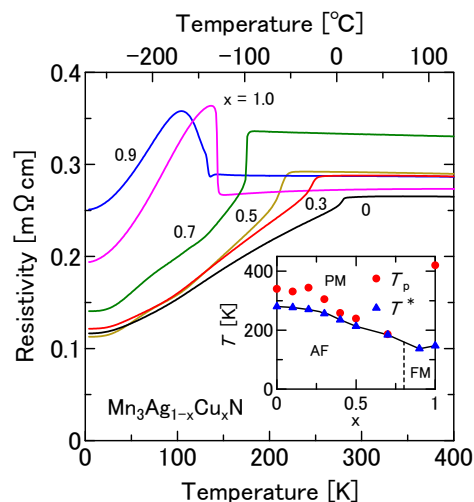


図 2

で 15MPa の圧力を加えて焼成したものであった。これに対して、焼成時の圧力を 3 倍の 47 MPa に高めたところ、経時変化率が 4~12 ppm/day と低減でき、さらに粒径を 20 μ m に揃えた試料や整形後に熱処理(ポストアニール)を施した試料では 2 ppm/day まで低減した。実用を議論するには少なくともあと 2 桁、経時変化を低減する必要があるが、上述した焼成条件の見直しで経時変化が低減できていることから、この経時変化は試料組織上の問題であり、焼結性を高めれば改善が見込めると考える。

(2) ホウ素置換による熱膨張特性制御 [研究成果 2]

逆ペロフスカイト型マンガン化合物の場合、窒化物 Mn_3AN や炭化物 Mn_3AC は単体として存在するが、ホウ化物 Mn_3AB は存在していないことも理由となって、これまでホウ素 B の窒素 N サイトへの置換効果は調べられていなかった。炭素 C の N サイトへの置換は、負熱膨張の動作温度域拡張という重要な役割を果たし得るが、一方で、負熱膨張の温度域自体を低下させる効果を併せ持つ[K. Takenaka et al., Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 011927]。このため十分な動作温度域を確保しようと多量の C を置換すると動作温度域自体が低下し、室温域から外れるといったデメリットを生み出す。代表者らによる Mn_3GaN の N を B で部分置換する予備的研究によれば、B 置換による反強磁性転移温度(=負熱膨張動作温度)上昇が示唆されており、B 置換には上述した C 置換による課題の克服が期待される。

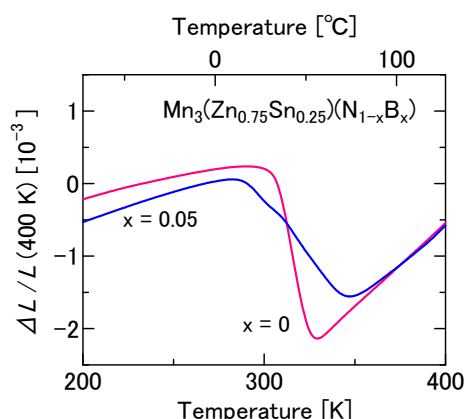


図 3

図 3 には、Sn、B 複合置換体 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{N}_{1-x}\text{B}_x$ の線熱膨張を示す。B 置換しない $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{N}$ では $T=305\text{--}330\text{ K}$ ($\Delta T=25\text{ K}$) で $\alpha=-90\text{ ppm/K}$ であるが、N の 5%を B で置換した $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{N}_{0.95}\text{B}_{0.05}$ では $T=285\text{--}345\text{ K}$ ($\Delta T=60\text{ K}$) で $\alpha=-27\text{ ppm/K}$ と、動作温度域の拡張だけでなく、動作温度自体の上昇も実現された。ただ、C と違って B の場合、均一に固溶させ単相を得ることが難しく、上述試料も 4 回の焼成プロセスを経ており、X 線回折実験でも B 由来と思われる不純物相が若干見られている。より簡便でしかも確実な合成法開発に取り組む必要がある。

6. 自己評価

低抵抗温度係数材料について、マンガニンに匹敵する機能を示す具体的組成を見出した点は特筆すべき成果と考える。この成果については 9 月に論文を投稿し、1 月に掲載された[Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 022103]。一方で、抵抗温度係数の経時変化が大きいという、当初予期しなかった問題が発生し、その解決のため、粒径の制御、組織の観察・評価といった、当初計画にない課題を遂行する必要が生じた。その影響により、予定していたゼロ熱膨張材料作製に向けたマンガン窒化物の軽量組成開発の取り組みが弱かったことが反省すべき点として挙げられる。しかしながら、経時変化については、上記の取り組みにより、その起源が組織上の問題にあると、ほぼ断定でき、実際、焼結度を向上させることで大きく改善できることを実証した。以上の点から、研究シーズを探求しその可能性を顕在化させる意味においては、十分な成果があったと考える。

7. PO の見解

逆ペロフスカイト型窒化物結晶は、特性の温度変化が室温付近で異常であり、その異常性を逆

手に取って、電気低効率の温度変化が室温付近でほとんどないものが得られる。しかし焼結体ゆえに密度が 100%のものを得るのが難しく、経時変化をとまなうのが難点である。あらたな標準抵抗候補としての期待に応えられるプロセス改善を期待する。同系の物質群で抵抗率の温度変化のほか、他の熱膨張係数等の物質定数の異常もあるのでこの分野のパイオニアとしての活動を期待する。

8. 研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- [1] K. Takenaka, A. Ozawa, T. Shibayama, N. Kaneko, T. Oe, and C. Urano
“Extremely low temperature coefficient of resistance in antiperovskite $\text{Mn}_3\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{N}$ ”
Applied Physics Letters 98 (2011) 022103 [DOI: 10.1063/1.3541449]
- [2] T. Hamada and K. Takenaka
“Giant negative thermal expansion in antiperovskite manganese nitrides”
Journal of Applied Physics 109 (2011) 07E309 [DOI: 10.1063/1.3540604]

(2)特許出願

研究期間累積件数: 0 件

発 明 者:
発明の名称:
出 願 人:
出 願 日:

(3)口頭発表

①学会

国内 1 件, 海外 1 件

・竹中康司, 小澤篤, 大江武彦, 浦野千春, 金子 晋久
逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の低抵抗温度係数
日本物理学会 2010 年秋季大会 (2010.09.25 発表)

・※震災により大会中止

・T. Hamada and K. Takenaka
“Giant negative thermal expansion in antiperovskite manganese nitrides”
The 55th Magnetism and Magnetic Materials Conference (2010.11.15 発表)

②その他

国内 0 件, 海外 0 件

(4)その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)