

η -カーバイド型窒化物 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の量子臨界現象

Quantum Critical Behavior in η -Carbide-Type Nitride $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$

和氣 剛

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

Takeshi Waki

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

Non-Fermi-liquid (NFL) behavior has been found in several magnetically ordered systems by tuning their critical temperatures to be zero with physical pressure or atom substitution. These perturbations sometimes make it difficult to obtain intrinsic properties. Recently we have found an η -carbide-type nitride $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ to show NFL behavior at low temperatures without any tunings. In this article we show the obtained results and discuss the role of the geometric frustration in this compound.

1. はじめに

金属中の相互作用する伝導電子は本質的に多体系であり、個々の運動を厳密に扱うことは出来ない。しかしながら、多くの金属では電子間の相互作用を有効質量に繰り込むことによって電子を自由粒子のように扱うことができる。これをフェルミ液体と言う。

伝導電子をフェルミ液体として扱える金属では、低温で電気抵抗率および比熱を温度で割ったものがそれぞれ $\rho = \rho_0 + AT^2$, $C/T = \gamma + bT^2$ という温度依存性を示す。このような振る舞いは多くの金属で見出されている（図1 FLの領域）が、一方で、磁気相転移発生寸前つまり量子臨界点（図1 QCP）近傍の金属では低温まで磁気ゆらぎの大きい状態が保たれ、フェルミ液体的振る舞いから逸脱した挙動（非フェルミ液体）が観測されるようになる。

量子臨界点はパラメーター領域のある一点であり、多くの物質は低温で磁気秩序するか、フェルミ液体的な挙動を示すのみであり、量子臨界現象を観測するためには、圧力や元素置換等により転移温度を制御し、転移温度が $T=0\text{ K}$ になる様にパラメーターを調整する必要がある。そのような摂動によって、近藤効果と RKKY 相互作用が競合する重い電子系化合物（ CeRu_2Si_2 等）や、 $3d$ 電子が磁性を担う弱強磁性体（ ZrZn_2 , MnSi 等）において量子臨界現象が観測されている[1]。量子臨界現象を理解する上で幾つかの物理量の温度依存性を評価し、相互に比較することが重要であるが、圧力下では比熱測定が困難であったり、元素置換は格子の乱れをもたらすなど、パラメーターを調節することによるデメリットが生じる。

これまでも摂動を加えずに非フェルミ液体的挙動が観測された例があるが、それらは f 電子系の

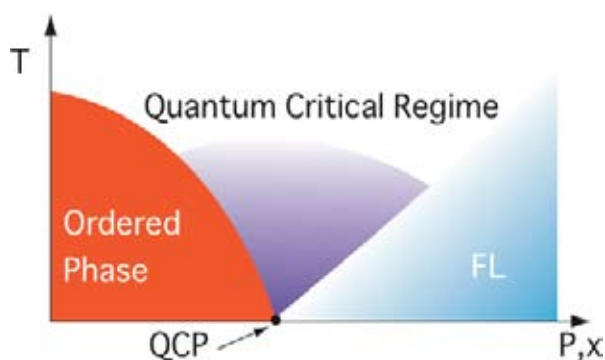


図1 量子臨界領域の概念

化合物である[2]. 最近我々は3d電子系の η -カーバイド型化合物 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ において3次元量子臨界点近傍の異常な振る舞いを、摂動を加えずに見出すことに成功した. この物質がなぜ摂動を加えずに非フェルミ液体的挙動を示すかについて、 η -カーバイド型化合物が内包する星型四面体格子の幾何学的フラストレーションの効果の観点から説明を試みたい.

2. η -カーバイド型化合物

η -カーバイド型化合物は古くは鋼の析出物として知られ、 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ が典型である. 一般式は T_3M_3X ($T=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $M=\text{Nb, Mo, Ta, W}$; $X=\text{C, N, O}$)で現われ、立方晶系に属し空間群は $Fd-3m$ である. T は16d及び32eサイト、 M は48fサイト、 X は16cサイトを占める(図2). 磁性原子 T は結晶学的に異なる2サイトを占めているが、 $T(16d)$ は所謂パイロクロア格子を組んでいる. 一方 $T(32e)$ はパイロクロアを構成する正四面体と重心を共有して一回り小さい正四面体を形成している. これは $T(32e)$ の正四面体の各面に $T(16d)$ を別の頂点とした四面体を付けた構造と見ることができ、星型四面体(*stella quadrangula*)と呼ばれている. η -カーバイド型化合物ではこの星型四面体が3次的に結合している構造を有する.

η -カーバイド型化合物は、多くの元素の組み合わせが可能であり多様な物性が期待されるが、研究報告は切削鋼や触媒といった工業的な観点からのものが殆どで、基礎的な電子物性はこれまでほとんど明らかにされていない. 磁性の観点からすると、四面体を基調とした星型四面体構造は幾何学的フラストレーションを想起させ、非常に興味深い.

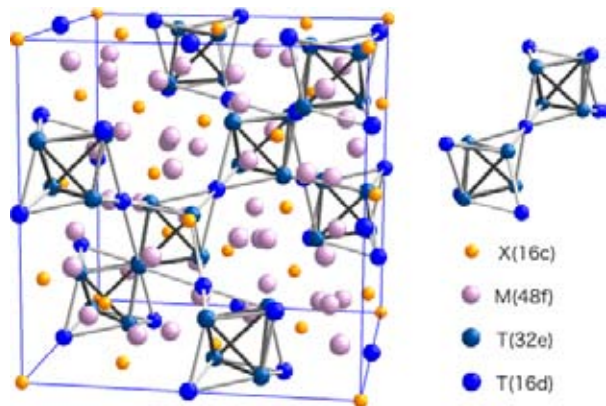


図2 η -カーバイド型化合物の結晶構造.

幾何学的フラストレーションとは、格子点上の反強的に相互作用する自由度が、格子点の幾何学的配列の制約により、秩序状態を一意に決定できない状況のことであり、低温までゆらぎの大きな状態が保持され興味深い現象が期待される.

η -カーバイド型化合物は金属的な電気伝導を示すため、本来格子点上に局在する自由度に対する概念である幾何学的フラストレーションを、金属磁性体に適用出来るかどうかは自明なことではない. しかしこれまでも結晶構造に幾何学的フラストレーションを想起させる格子を有する系において f 電子を含まないにもかかわらず重い電子状態が観測されたり(LiV_2O_4 [3], $\text{Y}(\text{Sc})\text{Mn}_2$ [4], $\beta\text{-Mn}$ [5]), 異常ホール効果が観測される等($\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ [6]) 興味深い現象も見出されており、遍歴電子磁性体における幾何学的フラストレーションの効果は注目に値するトピックスである.

我々の η -カーバイド型化合物に対する興味もこの観点にあった. これまで、 η -カーバイド型化合物の物性探索が進まなかった理由として、単相試料の合成の困難さが挙げられる. 我々はまず手始めに、比較的容易な方法で純良な試料が合成できる $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ に着目し、 η -カーバイド型化合物の物性探索に着手した.

3. $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$

$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ のような2種類以上の金属を含む窒化物は複金属窒化物と呼ばれている. 単体金属の窒化物は金属の直接窒化により得られる場合もあるが、 η -カーバイド型化合物のような複金属窒化物は直

接窒化で得られるケースは稀で、一般に窒化物合成においては、低温では金属と窒素が反応せず、高温では窒化物から窒素が脱離してしまうという、ジレンマが存在するため窒化物の合成は容易でない。複金属窒化物の合成には、高温での反応を避けるため、前駆体を作っておき反応性の高いアンモニアを用いて低温で処理する手法が用いられている。この手法は、前駆体の選定が個別的で、目的の化合物が得られる反応温度領域が狭いなど、物性測定に必要な良質な試料を大量に得るには不向きなものである。

$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ は Bem らによって始めて合成されたが、この時の手法は錯体から作った前駆体をアンモニア気流中で反応させるものであった[7]。しかし、近年 Prior と Battle はより簡便に $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ を合成する手法として、酸化原料を水素窒素混合ガス中で熱処理する方法を報告している

$(3\text{Fe}_2\text{O}_3+6\text{MoO}_3+27\text{H}_2+\text{N}_2\rightarrow 2\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}+27\text{H}_2\text{O})$ [8]。この手法では高温で熱処理することができるため、結晶性の良い試料を得ることができる。

また、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の物性については、Panda と Gajbhiye によって高温の電気抵抗率の変曲と交流帯磁率のピークから 120K で反強磁性転移がおこっているとの報告[9]や、低温まで Pauli 常磁性[8]という相異なる報告がなされている一方で、系統的な研究はなされていなかった。そこで著者らは $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の多結晶体を Prior と Battle の手法に従い合成し、その物性探索を行った。

4. $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の量子臨界的挙動[10]

これまでに $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の物性については、相異なる断片的な報告がなされていたのみであったため、まず基礎的なデータとして帯磁率の温度依存性を測定した(図3)。高温ではキュリーワイス的な振る舞いを示し、75K 付近にブロードなピークが現れた。また低温では磁化率の上昇が見られる。高温部分についてキュリーワイスの式 $\chi = C/(T-\theta)$, ($C=N P_{\text{eff}}^2 \mu_B^2/3k_B$), θ , N , P_{eff} , μ_B , k_B はそれぞれ、キュリー定数, ワイス温度, アボガドロ数, 有効ボーア磁子数, ボーア磁子, ボルツマン定数) を用いてフィットを行ったところ, $P_{\text{eff}}=2.14\mu_B/\text{Fe}$, $\theta=2\text{ K}$ と見積もることが出来た。遍歴電子磁性体におけるワイス温度は必ずしも磁気的な相互作用の強度を意味しないが、値が 0 に近い場合は量子臨界点近傍にあることを想起させる。帯磁率のピークについては、以前の報告では交流帯磁率のピークが 120 K 付近にあるとされていたが、我々の直流帯磁率のピーク温度と一致しない。周波数依存性や製法の違いによるサンプル依存性とも考えられるが、原因ははっきりしない。いずれにせよ、以前の報告においてもピークはなだらかな物であり、このピークのみをもって反強磁性秩序とすることは出来ない。

基底状態の磁気長距離秩序の有無を明らかにするためにメスバウア分光及び中性子回折を行ったところ、最低温度で長距離秩序に伴う信号の変化は観測されず基

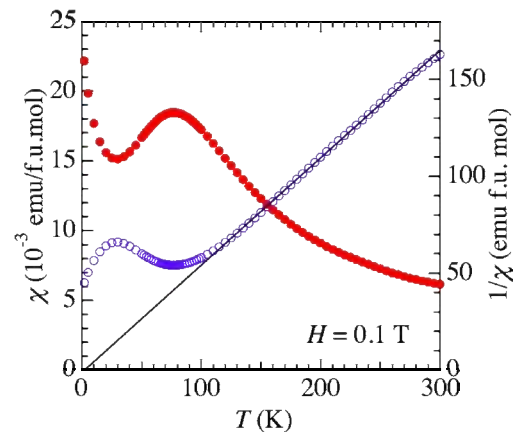


図 3 帯磁率及び逆帯磁率の温度依存性. 赤丸は帯磁率, 青丸は逆帯磁率, 直線は逆帯磁率のキュリーワイスフィットの結果.

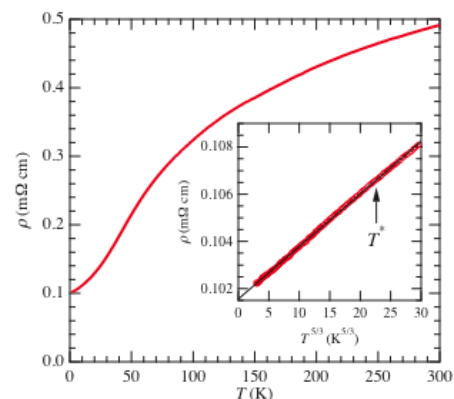


図 4 電気抵抗率の温度依存性. 挿入図は低温部の拡大.

底状態は常磁性であることが確認された。長距離秩序を伴わない帯磁率のブロードなピークは、反強磁性体における短距離秩序によるものや、メタ磁性転移を起こす交換増強されたパウリ常磁性体にししば見られる現象が考えられるが、本系における帯磁率の異常は後者に関連している[11]。

次に電気抵抗率の温度依存性を示す(図4)。電気抵抗率は金属的で、50 K以上で上に凸の振る舞いを示すが、これはスピンのゆらぎによるものと考えられる。残留抵抗が大きいのが、これは焼結体を用いているためである。挿入図は極低温部の拡大図であるが、極低温で電気抵抗率は T^2 に比例せず、 $\rho = \rho_0 + AT^n$ でフィッティングを行ったところ、 $T^* = 7$ K以下で $n = 1.66$ つまりベキが $5/3$ になることがわかった。

図5には極低温 C/T の温度磁場依存性を示す。 $H = 0$ Tでの C/T は $T^* = 7$ K付近に極小を持ち、温度を下げるに従い増大する。この温度依存性は $-\log T$ に従っている。またこの低温での増強は磁場を掛けることで抑制されていき、 $H = 10$ T程度の磁場で通常のフェルミ液体的挙動に移行する様子が観察された。

非フェルミ液体的挙動は系の磁気ゆらぎや次元性によって特徴付けられると考えられ、スピンゆらぎ理論からは3次元強磁性量子臨界点(3D-F-QCP)近傍では $C/T \sim -\log T$, $\rho \sim T^{5/3}$ と予想されている(表1)。後述するように本系は少量の元素置換により強磁性が発現することから、今回の我々は典型的な3D-F-QCP近傍の非フェルミ液体的挙動を観測したと考えられる。このような3D-F-QCPの典型的な振る舞いを比熱と電気抵抗率の両面から確認した実験は我々が知る限りこれまでに $\text{Ni}_x\text{Pd}_{1-x}$ のみである[12]。

スタグガード磁化率にも量子臨界性が現れると期待されるため、そのような観点からすると帯磁率の低温での上昇は本質的である可能性がある。MoのNQRによるスピン格子緩和率 $1/T_1$ の測定を通じ $\chi(Q)$ を、見積もることで詳細が明らかになると期待できる。

5. 不純物誘起強磁性転移

以上の通り、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ は圧力や化学修飾無しで、強磁性量子臨界点近傍の非フェルミ液体的挙動を示すことが明らかとなった。一方で元素置換により磁気相を出現させることも可能であると考えられる。そこで、FeサイトをCoで置換した試料 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Mo}_3\text{N}$ を合成し、その物性の変化を観察した。試料は $0 \leq x \leq 1$ の範囲で全率固溶させることが出来、格子定数はベガード則に従い連続的に変化する(図6)。

以前の報告では、組成に対し強磁性が不連続に出現するとされていた[13]が、我々の磁化測定の結果から、5%のCo置換で強磁性が発生することが明らかとなった。 $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ はPauli常磁性であり、常磁性の物質同士の混晶で強磁性が発生することは興味深い。また置換を進めていくと、 $x = 0.20$ で最

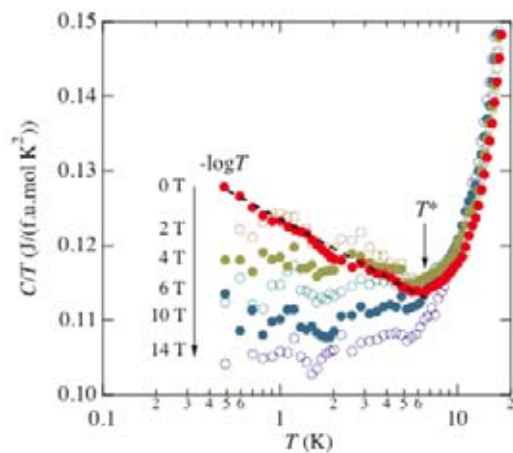


図5 C/T の温度及び磁場依存性。

	2D-F	3D-F	2D-AF	3D-AF	FL
$\chi(Q)^{-1}$	$-T \log T$	$T^{4/3}$	T	$T^{3/2}$	$a + bT^2$
C/T	$T^{-1/3}$	$-\log T$	$-\log T$	$a - bT^{1/2}$	a
ρ	$T^{4/3}$	$T^{5/3}$	T	$T^{3/2}$	T^2

表1 各次元相互作用に対する量子臨界点近傍の物理量の挙動。2D-F: 2次元強磁性, 3D-F: 3次元強磁性, 2D-AF: 2次元反強磁性, 3D-AF: 3次元反強磁性, FL: フェルミ液体。

大の T_C を取りその後は単調に転移温度が減少し $x = 0.65$ 程度で強磁性が再び消失する。つまり $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Mo}_3\text{N}$ では2つの量子臨界点が存在することになる。また、強磁性領域が最大の T_C をとる組成に対し非対称になっていることも特徴的である。

遍歴電子磁性体においては格子定数が大きいほうがバンド幅が狭まり、より磁気的になると考えられるため $x \geq 0.20$ の振る舞いは素直に考えることができる。一方 $x \leq 0.20$ ではこの考えからすると異常であり、あたかも何らかの理由により $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ で強磁性転移が抑制されて量子臨界領域が出現しているようにも見える。

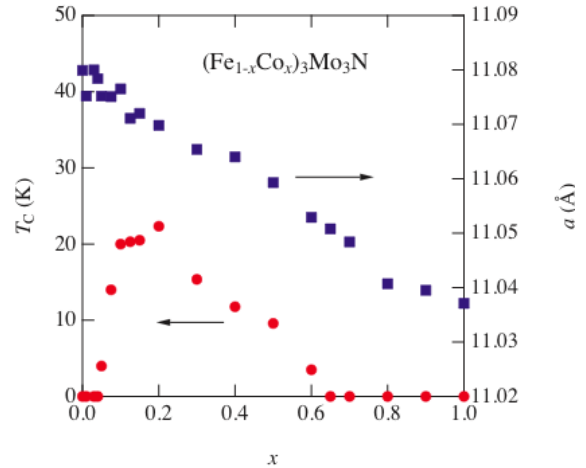


図6 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Mo}_3\text{N}$ の強磁性転移温度及び格子定数の組成依存性。

6. 非フェルミ液体的挙動と幾何学的フラストレーション

$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ は強磁性量子臨界点近傍の非フェルミ液体的挙動を示し、不純物置換で強磁性を発現する。単純に考えると強磁性的なゆらぎが本系では期待できる。しかし相図の特徴から長距離秩序の抑制が起こっているのではないかと疑われ、また関連物質の $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 、 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 及び $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ で遍歴電子反強磁性転移的な挙動を確認している[14]ことから考えると、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ においても、反強磁性的なゆらぎが期待される。

そこで我々は $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の中性子非弾性散乱実験を行った。粉末試料を用いているため分散関係を詳細に明らかにすることは出来ないが、反強磁性的で相関長が短い磁気ゆらぎの存在を確認することが出来た [11]。

以上の結果を総合すると $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ では強磁性と反強磁性が競合している系であると考えられる。

星型四面体構造においては、磁性サイトが2種類存在するため、近接相互作用として $T(16d)-T(32e)$ と $T(32e)-T(32e)$ が考慮でき、前者を J_1 、後者を J_2 とすると、 $J(q)$ の分散を計算した結果、 J_2 が支配的で反強磁性的である場合、 J_1 の符号に関わらず平坦な分散が現れることが明らかとなった [11]。

$J(q)$ の計算結果は系全体を考えているが、

星型四面体をクラスタと考え J_2 が反強磁性的として、可能なスピンの配列について平均を取ると、中性子散乱の結果を再現できることも確認した。

η -カーバイド型化合物では強磁性と反強磁性の競合が可能であり、相互作用の強度によってはフラストレーションが起こりうる。まだ、傍証のみであるが、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ において摂動を加えずに非フェル

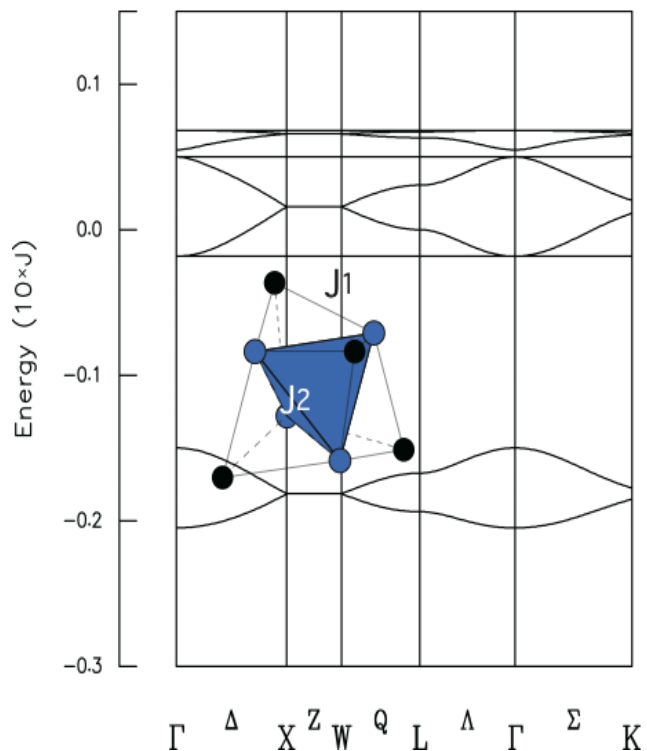


図7 星型四面体格子に対して計算した $J(q)$ の分散関係。 $|J_1/J_2| = -0.5$ で計算。

ミ液体的挙動が観測された理由は、幾何学的フラストレーションの効果により長距離秩序が抑制されゆらぎが低温で発達したためではないかと考えられる。

7. 最後に

まず手始めにと言う事で始めた $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の物性探索であったが、非常に興味深い現象を観測することが出来た。現在のところ幾何学的フラストレーションと非フェルミ液体的挙動の関係性についてはスペキュレーションの域を出ない部分もあるが、遍歴電子磁性体における幾何学的フラストレーション研究について新しい話題を提供出来たのではないだろうか。また、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 以外にも、同型化合物において興味深い物性を見出しており、こちらの研究の進展も期待して頂けたらと思う。

謝辞

本研究は主に京都大学大学院工学研究科材料工学専攻磁性物理学研究室で行われ、中村裕之教授、田畑吉計准教授、寺澤慎祐氏（現 日立金属）との密接な共同研究により成り立っています。比熱測定では本学理学研究科化学専攻金相学研究室の道岡千城助教、吉村一良教授、強磁場磁化測定では東京大学物性研究所国際超強磁場科学研究施設の佐藤桂輔氏（現 茨城高専）、近藤晃弘助教、金道浩一教授、メスバウア分光では兵庫県立大学の池田修悟助教、小林寿夫教授、中性子実験には東京大学物性研究所の山崎照夫博士、東北大学金属材料研究所の大山研司准教授、茨城大学の横山淳准教授に協力して頂きました。また $J(q)$ の計算及び理論的な面からの議論を兵庫県立大学の高橋慶紀教授にいただきました。

日頃から LTM センターには、磁化測定共同利用装置の MPMS 及び寒剤のユーザーとしてお世話になっております。科研費補助金特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」、科学研究費補助金若手 B (21760531)、GCOE プログラム「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」、近畿地方発明センターの補助を受けて行われました。

参考文献

- [1] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 797 (2001).
- [2] 摂動として磁場を用いた場合にはクリーンな状態で臨界点を $T=0$ K に調整できるケースもある。例としては $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ が挙げられる。R. S. Perry *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2661 (2001).
- [3] C. Urano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1052 (2000).
- [4] M. Shiga, *Physica B* **149**, 293 (1988).
- [5] H. Nakamura *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 4701 (1997).
- [6] Y. Machida *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057203 (2007).
- [7] D. S. Bem *et al.*, *Chem. Mater.* **5**, 397 (1993).
- [8] T. J. Prior and P. D. Battle, *J. Solid State Chem.* **172**, 138 (2003).
- [9] P. N. Panda and N. S. Gajbhiye, *J. Alloys Compd.* **256**, 102 (1997).
- [10] T. Waki *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 043701 (2010).
- [11] T. Waki *et al.* accepted for publication in EPL.
- [12] M. Nicklas *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4268 (1999).
- [13] T. J. Prior and P. D. Battle, *J. Mater. Chem.* **14**, 3001 (2004).
- [14] T. Waki *et al.* to be published elsewhere.

著者略歴



和氣 剛 (Takeshi WAKI)

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 助教

2001年 京都大学理学部卒業

2006年 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了
博士 (理学)

2006年 東京大学物性研究所 拠点形成特任研究員

2008年～現職