

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 5月 31日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21760531

研究課題名（和文） 混合ガス窒化法を利用した三元系強相関遷移金属窒化物の機能探索

研究課題名（英文） Study on strongly correlated ternary transition metal nitride synthesized by H₂-N₂ gas method.

研究代表者

和氣 剛 (WAKI TAKESHI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50463906

研究成果の概要（和文）： η -カーバイド型化合物 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の合成に取り組み、包括的な物性評価を行った。基底状態が非磁性で、低温で電気抵抗率が温度の $5/3$ 乗のべきに従い、比熱を温度で割った C/T が $-\log T$ 的に発散する強磁性量子臨界点近傍の非フェルミ液体的な挙動を示すことを明らかにした。また遍歴電子メタ磁性転移を起こすことも明らかにした。関連物質、 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ 及び $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{N}$ が高压窒素圧下で直接合成できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Physical properties of $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ and $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Mo}_3\text{N}$ systems have been studied comprehensively. In this study, a non-Fermi-liquid behavior without any tuning such as physical pressure and/or chemical doping was found for the first time. NFL behavior suggests the existence of quantum critical point in the vicinity of pure $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$. Field and substitution induced ferromagnetic phases were found as was expected. The constructed phase diagram is not trivial, suggesting the effect of geometrical frustration inherent in the η -carbide-type compound. Related compound $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ (a ferromagnet $T_C=110$ K) and $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{N}$ (an antiferromagnet $T_N = 75$ K) were synthesized by HIP method for the first time.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード： η -カーバイド、幾何学的フラストレーション、メタ磁性転移、強相関電子系、遷移金属窒化物、非フェルミ液体

1. 研究開始当初の背景

$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ は η -carbide 型構造を有する三元系窒化物であり、電気抵抗率は金属的で、

交流磁化率の温度依存性から 120 K で反強磁性転移すると報告されていた。これまで知られている三元系遷移金属窒化物の多くは非

磁性か強磁性であるが、本物質は反強磁性体である。最大の特徴はその結晶構造であり、Fe に注目するとそれらは四面体を基調とした *Stellae quadrangulae* 構造を取り、幾何学的フラストレーションを有している。反強的な相互作用があるスピン等を配列させた場合に、基底状態が一意的に決まらないような構造を有する系を幾何学的フラストレーションを内包する系といい、長距離秩序が抑制されるため、電荷や磁気モーメントが大きく揺らぎ、異常物性が発現すると考えられている。近年、幾何学的フラストレーションを有する遍歴電子磁性体で興味深い物性が見出されており、例えば、パイロクロア格子を有する LiV_2O_4 や、 $\text{Y}(\text{Sc})\text{Mn}_2$ では f 電子を有さないにも関わらず、重い電子的な振る舞いが観測されている。に本系は興味深い物質であると考えられるが、これまで磁気構造や秩序モーメントの大きさ、磁気揺らぎ等はあまり研究されてこなかった。その大きな要因として三元系窒化物の合成の困難さが考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、近年開発簡便な合成法が開発された遍歴電子磁性体 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の、純良な試料を用いた包括的な物性探索である。

3. 研究の方法

$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の単相試料を水素窒素混合ガス法により酸化物原料を還元窒化することにより合成。得られた試料について電気抵抗率、磁化率、高磁場磁化、比熱等の低温物性を測定し、量子物性を探索する。

4. 研究成果

本研究により、本化合物は極低温まで磁気秩序しない一方で、電気抵抗率が温度の $5/3$ 乗のべきに従い、比熱を温度で割った C/T が $-\log T$ 的に発散する非フェルミ液体的な挙動

を示すことを明らかにした。これは、本物質が三次元量子臨界点近傍の物質であることを示唆しており、実際、Co との混晶により強磁性 (最大 20 K) が発現し、また磁場中で遍歴電子メタ磁性転移を起こすことも明らかにした。しかし、得られた磁場、組成、温度相図は、従来知られている遍歴電子強磁性体のものとは異なり、磁場誘起強磁性相と不純物誘起強磁性相が完全に分離している。 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ は中性子散乱の結果反強磁性的な相関が発達しており、この異常な相図は、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ において強磁性長距離秩序がフラストレーションにより抑制され出現したのと考えられる。また関連物質の探索も行った。混合ガス窒化法は適用できる元素が限られており、より直接的な窒化法として熱間等方圧加圧法に着目し、金属の直接窒化により $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ 及び $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{N}$ が合成できることを明らかにした。それぞれは遍歴電子磁性体であり、 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ は 110 K で強磁性転移し、 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{N}$ は 75K で反強磁性転移することを明らかにした。

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 8 件) 全て査読あり

1. T. Waki, S. Terazawa, Y. Umamoto, Y. Tabata, Y. Murase, M. Kato, J. Hirota, H. Nakamura, "Magnetic susceptibility of η -carbide-type molybdenum and tungsten carbides and nitrides" J. Phys.: Conf. Ser. 344, 012017 (2012).

2. H. Nakamura, S. Terazawa, T. Waki, Y. Tabata, M. Takigawa, "Geometric frustration in the stella quadrangula lattice and metamagnetics in $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ " J. Phys.: Conf.

Ser. 344, 012011 (2012).

3. T. Waki, S. Terazawa, Y. Tabata, Y. Murase, M. Kato, K. Hirota, S. Ikeda, H. Kobayashi, K. Sato, K. Kindo, H. Nakamura, "HIP synthesis of η -carbide-type nitrides Fe₃W₃N and Fe₆W₆N and their magnetic properties" J. Alloys Compd. 509, 9451 (2011).

4. T. Waki, S. Terazawa, T. Yamazaki, Y. Tabata, K. Sato, A. Kondo, K. Kindo, M. Yokoyama, Y. Takahashi, H. Nakamura, "Interplay between quantum criticality and geometrical frustration in Fe₃Mo₃N with stella quadrangula lattice" EPL 94, 37004 (2011).

5. T. Waki, S. Terazawa, Y. Umemoto, Y. Tabata, K. Sato, A. Kondo, K. Kindo, H. Nakamura, "Metamagnetism of η -carbide-type transition-metal carbides and nitrides" J. Phys.: Conf. Ser. 320, 012069 (2011).

6. H. Nakamura, S. Terazawa, T. Waki, Y. Tabata, T. Koyama, T. Kohara "Geometric frustration in Itinerant Electron Magnets" AIP Conf. Proc. 1347, 238 (2011).

7. T. Waki, Y. Umemoto, S. Terazawa, Y. Tabata, A. Kondo, K. Sato, K. Kindo, S. Alconchel, F. Sapiña, H. Nakamura, "Itinerant Electron Metamagnetism in η -Carbide-Type Compound Co₃Mo₃C" J. Phys. Soc. Jpn. 79, 093703 (2010).

8. T. Waki, S. Terazawa, Y. Tabata, F. Oba, C. Michioka, K. Yoshimura, S. Ikeda, H.

Kobayashi, K. Ohoyama, H. Nakamura, "Non-Fermi-Liquid Behavior on Iron-Based Itinerant Electron Magnet Fe₃Mo₃N" J. Phys. Soc. Jpn. 79, 043701 (2010).

[学会発表] (計 2 1 件)

1. 和氣剛, 山本将貴, 田畑吉計, 石田憲二, 中村裕之 "η-カーバイド型化合物の磁歪測定" 日本物理学会第 67 回年次大会 平成 24 年 3 月 26 日 関西学院大学

2. 古澤大介, 和氣剛, 田畑吉計, 近藤晃弘, 金道浩一, 中村裕之 "タングステン系 η-12 型カーバイドの置換効果" 日本物理学会第 67 回年次大会 平成 24 年 3 月 24 日 関西学院大学

3. 平松良朗, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之 "M₃Al₂TC (M = Nb, Ta, T = Cr, Mn, Fe, Co) の磁性" 日本物理学会第 67 回年次大会 平成 24 年 3 月 24 日 関西学院大学

4. 中村裕之, 和氣剛, 田畑吉計, 山本将貴, 道岡千城, 吉村一良, "イータカーバイド型化合物 Fe₆W₆C の基底状態" 粉体粉末冶金協会平成 23 年度秋季大会 平成 23 年 10 月 28 日 大阪大学

5. 古澤大介, 和氣剛, 田畑吉計, 近藤晃弘, 金道浩一, 中村裕之, "タングステン系 η-カーバイドの磁性" 日本物理学会 2011 年秋季大会 平成 23 年 9 月 21 日 富山大学

6. 平松良朗, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之 "M₃Al₂TC (M = Nb, Ta, T = Cr, Mn, Fe, Co) の磁性" 日本物理学会 2011 年秋季大会 平成 23 年 9 月 21 日 富山大学

7. 山本将貴, 田畑吉計, 和氣剛, 中村裕之, 鳴海康雄, 野尻浩之, 石田憲二, 中井祐介
“遍歴電子メタ磁性体 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の高磁場物性” 日本物理学会 2011 年秋季大会 平成 23 年 9 月 21 日 富山大学

8. 和氣剛, 山崎照夫, 田畑吉計, 近藤晃弘, 金道浩一, 中村裕之, “ η -12 型炭化物の磁性” 日本物理学会 2011 年秋季大会 平成 23 年 9 月 21 日 富山大学

9. 中村裕之, 和氣剛, 田畑吉計, “イータカーバイド型遷移金属炭化物の磁性” 粉体粉末冶金協会平成 23 年度春期大会 平成 23 年 6 月 1 日 早稲田大学

10. 和氣剛, 寺澤慎祐, 田畑吉計, 中村裕之, 村瀬康, 加藤将樹, 廣田健, “HIP 法によるイータカーバイド型遷移金属炭化物の合成” 粉体粉末冶金協会平成 22 年度秋季大会 平成 22 年 11 月 10 日 京都大学

11. 梅本康記, 寺澤慎祐, 和氣剛, 田畑吉計, 近藤晃弘, 佐藤桂輔, 金道浩一, Silvia Alconchel, Fernando Sapina, 中村裕之, “ $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$ の遍歴電子メタ磁性転移” 日本物理学会 2010 年秋季大会 平成 22 年 9 月 25 日 大阪府立大学

12. 和氣剛, 寺澤慎祐, 梅本康記, 田畑吉計, 村瀬康, 加藤将樹, 廣田健, 中村裕之, “イータカーバイド型遷移金属炭化物窒化物の合成と物性” 日本物理学会 2010 年秋季大会 平成 22 年 9 月 25 日 大阪府立大学

13. 寺澤慎祐, 和氣剛, 田畑吉計, 山崎照夫, 中村裕之, 瀧川仁, 横山淳, “ $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の微

視的研究” 日本物理学会 2010 年秋季大会 平成 22 年 9 月 25 日 大阪府立大学

14. 池田修悟, 和氣剛, 寺澤慎祐, 中村裕之, 小林寿夫, “Co 置換系($\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$) $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の ^{57}Fe 核メスbauer測定” 日本物理学会 2010 年秋季大会 平成 22 年 9 月 25 日 大阪府立大学

15. 田畑吉計, 寺澤慎祐, 和氣剛, 中村裕之, 鳴海康雄, 野尻浩之, “遍歴電子メタ磁性体 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の高磁場比熱” 日本物理学会 2010 年秋季大会 平成 22 年 9 月 25 日 大阪府立大学

16. 中村裕之, 寺澤慎祐, 和氣剛, 田畑吉計, 高橋慶紀, “星型四面体格子のフラストレーションと $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ のスピン液体状態” 日本物理学会 2010 年秋季大会 平成 22 年 9 月 23 日 大阪府立大学

17. 寺澤慎祐, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之, 道岡千城, 吉村一良, 佐藤桂輔, 金道浩一, 高橋慶紀, “ $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の非フェルミ液体的挙動” 日本物理学会第 65 回年次大会 平成 22 年 3 月 20 日 岡山大学

18. 寺澤慎祐, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之, “ $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の Co 置換効果” 日本物理学会第 65 回年次大会 平成 22 年 3 月 22 日 岡山大学

19. 中村裕之, 寺澤慎祐, 和氣剛, 田畑吉計, “ η カーバイド型鉄化合物の構造と磁性” 粉体粉末冶金協会平成 21 年度春季大会 平成 21 年 10 月 27 日 名古屋国際会議場

20. 寺澤慎祐, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之,

池田修悟, 小林寿夫, “Fe₃Mo₃N の基底状態”
日本物理学会 2009 年秋季大会 平成 21 年 9
月 27 日 熊本大学

21. 寺澤慎祐, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之,
“遷移金属窒化物 Fe₃Mo₃N における幾何学
的フラストレーション” 粉体粉末冶金協会平
成 21 年度春季大会 平成 21 年 6 月 2 日 京
都工芸繊維大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 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

和氣 剛 (WAKI Takeshi)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 50463906

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし