

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740267

研究課題名(和文)新しいタイプの遍歴電子フラストレーションの中性子散乱による研究

研究課題名(英文) Neutron scattering investigation of the novel itinerant-electron frustration

研究代表者

田畑 吉計 (Tabata, Yoshikazu)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00343244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：2つの正四面体が重心を共有して入れ子になった星型四面体が頂点共有で繋がった3次元ネットワーク「星型四面体格子」は、新しいタイプのフラストレート格子である。カーバイド化合物では磁性原子がこの星型四面体格子を組んでおり、新しい現象が期待できる。我々は、カーバイド化合物Fe<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>NとFe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>Cの磁性を様々な実験手法(磁化、電気抵抗、熱伝導、熱膨張、磁歪などの各種マクロ物性測定とmuSR測定)を駆使して調べた。その結果、(Fe<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N) 強磁性量子臨界現象とフラストレーション起源のスピン凍結現象の共存、(Fe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C) 星型四面体の2つの四面体に起源を持つ2段階スピン凍結現象、を発見した。

研究成果の概要(英文)：The stella quadrangula lattice, which is a corner-shared network of stella quadrangula units consisting of two nested tetrahedra with same center of gravity, is a novel frustrated lattice. In the eta-carbide compounds, the magnetic 3d atoms form the stella quadrangula lattice, and hence, new phenomena caused by the new geometric magnetic frustration are expected. We investigated two eta-carbide compounds, Fe<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N and Fe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C, by means of magnetization, electrical resistivity, thermal conductivity, the thermal expansion, magnetostriction, and muSR experiments, and discovered intriguing phenomena. Fe<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N shows a ferromagnetic quantum critical behavior as well as a random spin freezing, indicating the ferromagnetic order is suppressed by the geometric frustration. Fe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C shows a successive spin freezing caused by the geometric frustration originating from two tetrahedra in the stella quadrangula. These results are caused by the inherent frustration of the stella quadrangula lattice.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：フラストレーション 量子臨界現象 スピン凍結 muSR

## 1. 研究開始当初の背景

正三角形や正四面体をユニットとするフラストレート格子では、その格子の幾何学によりエネルギーを最小とするスピン配列に縮退が生じる。そのため長距離磁気秩序が抑制され、低温まで生き残った強いゆらぎにより、様々な興味深い現象が発現する事が知られている。特に、磁性を担う電子が各原子に局在した局在スピン系では、実験・理論の両面から幅広い研究がなされており、スピン液体、スピングラス、スピンアイスなどの長距離秩序を伴わない基底状態や、螺旋秩序やスカームイオン格子など、異常な構造を持つ長距離秩序が実現すること、その基底状態からの特色ある励起(スピン分子、磁気モノポール、etc.)、が報告されている。

一方、磁性電子が物質中を遍歴する遍歴電子(金属)磁性体における磁気フラストレーションの効果については、理解できている事は少ない。遍歴電子系では、磁性を担う電子の波動関数は広がっているため、格子の幾何学という局所的な性質は反映されにくく、局在スピン系ほど顕著なフラストレーション効果は発現しにくい、と考えられている。そのため、フラストレート格子を持つ場合でも、多くの遍歴電子磁性体では特別な事は起こらない。しかし、ごく一部の例(YMn<sub>2</sub>, LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)では、フラストレーションにより無理矢理磁気秩序が抑制された結果、強い磁気ゆらぎが生じ、それが遍歴電子系に作用した結果、電子の有効質量が重くなる重い電子状態が観測されている。しかし、その例は少なく、この様な重い電子状態がフラストレート系で普遍的に現れるのか、他にどんな特異な現象が現れるのか等、分かっていない事が多い。

## 2. 研究の目的

本課題では、遍歴電子フラストレーションを研究するために、カーバイド化合物に着目して研究を行った。

カーバイド化合物は空間群 Fd-3m の立法晶系に属する結晶構造を持ち、磁性を担う原子は16dサイトと32eサイトに入っている。これら磁性原子間の距離は短く、磁性電子は結晶中で遍歴電子として振る舞う。

また、磁性原子の入る16d, 32eサイトを繋ぐ副格子は星型四面体格子という新しいタイプのフラストレート格子を形成している。星型四面体は、16dサイトが作る正四面体と32eサイトが作る正四面体が重心を共有して入れ子構造をとった多面体であり、その星型四面体ユニットが頂点共有をして3次元的に繋がった格子が星型四面体格子である。この格子は、16dサイトが作るフラストレート格子として良く知られるパイロクロア格子の各四面体の中に、32e正四面体が貫入された格子とも看做すこともできる。そのため、星

型四面体格子には、パイロクロア格子で期待されるフラストレーションに加えて、32e正四面体を持つ局所的なフラストレーション、さらに16d-32eボンドの相互作用との競合によるフラストレーション、という複数のフラストレーションが共存している。

我々は、この新しいタイプのフラストレート格子を持つ遍歴電子磁性体であるカーバイド化合物 Fe<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N および Fe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C について、星型四面体格子由来のフラストレーションに起因した新現象の発現を期待して様々な実験を行った。

## 3. 研究の方法

研究は、磁化、電気抵抗、熱伝導率、熱膨張、磁歪などの各種マクロ測定、および muSR、メスバウア分光などのミクロ測定を駆使して行った。各種マクロ測定およびメスバウア分光測定は、研究室所有の装置を使用して行った。特に、熱伝導率、熱膨張、磁歪測定は、本課題遂行中に装置を自作して行った。muSR 実験は、イギリスの RIKEN-RAL のミュオン施設にて、零磁場および縦磁場中で行った。

## 4. 研究成果

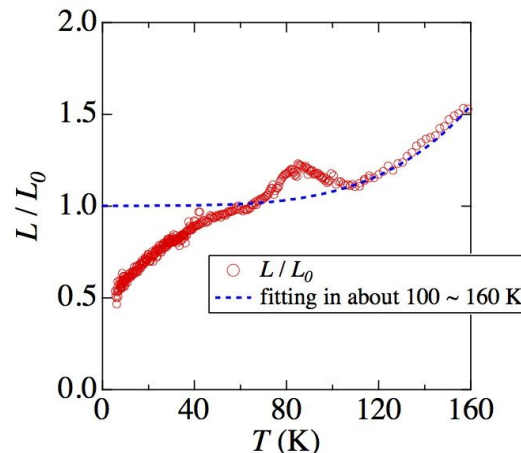


図 1 Fe<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N のローレンツ比の温度依存性。点線は 100 K - 160 K の温度範囲の実験データをフィッティングしたもので、T = 0 K で 1 に漸近していく振舞を示している。

Fe<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N では、強磁性量子臨界現象とスピングラス様のスピン凍結が同時に観測された。

量子臨界現象としては、本課題では、特に熱伝導率の温度依存性に顕著な振舞が見られた。比熱や電気抵抗の非フェルミ液体的振舞は既に観測していたが、電気抵抗と熱伝導率の温度依存性からローレンツ比(L/L<sub>0</sub>)の温度依存性を出すと、60 K 付近で 1 に漸近する通常金属で期待される Wiedeman-Franz 則が見られたが、より低温で 1 から大きくず

れ、0 K で約 0.5 に向かっていく振舞が見られた(図 1 参照)。この様な  $L/L_0$  の振舞は、SCR 理論等で予測された強磁性量子臨界現象の一つである。

また、低磁場での磁化の温度依存性には、約 70 K 以下で零磁場冷却(ZFC)と磁場中冷却(FC)とで異なるスピングラス様振舞が観測された。muSR 実験でも対応する温度でミュオン緩和率に異常が見られており、グラス様スピン凍結が起こっている事は間違いない。この温度では電気抵抗には何の異常も観測されないが、熱伝導率にはカスプ様の異常が現れた。熱伝導率は電気抵抗に比べフォノン異常を敏感に捉えることができる事を踏まえると、このスピン凍結は個々のスピンの独立に凍結していると考ええるよりも、例えば、 $32e$  正四面体内のスピンの強く結合し格子がひずみ、その  $32e$  スピングルusterが凍結したクラスターグラス様状態であると考え方が適している事を示している。

$Fe_3Mo_3N$  の様な、元素置換などの露なランダムネスの無い系で観測されるスピン凍結現象は、フラストレート系の顕著な特徴であり、同時に観測される強磁性量子臨界現象がフラストレーション起源である事を強く示唆している。本来、強磁性は幾何学的フラストレーションによって抑制される事は無い。しかし、星型四面体格子では 2 つの四面体が入れ子構造になっていることにより、強磁性も抑制され得る。つまり、この現象は星型四面体格子特有のものであり、それが遍歴電子系に作用した結果、と看做せる。

$Fe_6W_6C$  では、20 K と 150 K に分離した 2 段階のスピン凍結現象を発見した。この 2 段階のスピン凍結現象は、低磁場磁化率の ZFC と FC の分岐(図 2 参照)、交流磁化率の散逸成分の出現、muSR 実験で観測されるミュオン緩和率の温度依存性の異常、などから明確に観測された。

この 2 段階スピン凍結現象も、星型四面体格子が 2 つの四面体の入れ子構造であることに起因した現象であり、やはり星型四面体格子特有の現象である、と考えられる。実験結果、特にミュオン緩和率の詳細な解析から、高温でまず  $32e$  正四面体内のスピンのみが強く結合して  $32e$  スピングルusterを形成し超常磁性状態となり、低温でパイロクロア格子上の 16d スピンが、パイロクロア格子の持つフラストレーションによってグラス様にスピン凍結している、と考えられるからである。

さらに、低温のグラス様スピン凍結状態では、通常の局在スピン系のスピングラスやクラスターグラスでは観測されない、メタ磁性を発見した。このメタ磁性は、 $YCo_2$  などの遍歴電子メタ磁性転移で観測されるものと同程度の大きな磁気体積効果が磁歪測定で観測されており、遍歴電子系(におけるスピン凍結状態)特有の現象と考えられる。おそらく、 $Fe_6W_6C$  は遍歴電子系であるために、低温のスピン凍結状態での各 Fe スピンは量子効果

により縮んでおり、磁場によりその縮みが解消され、大きな磁気体積効果を伴うモーメント誘起型のメタ磁性が起こっているのだと解釈している。

以上の、 $Fe_3Mo_3N$ 、 $Fe_6W_6C$  で観測された現象はいずれも、遍歴電子系における(星型四面体に内在した新しいタイプの)フラストレーション効果によるものと解釈でき、非常に興味深く、現在論文にまとめているところである。

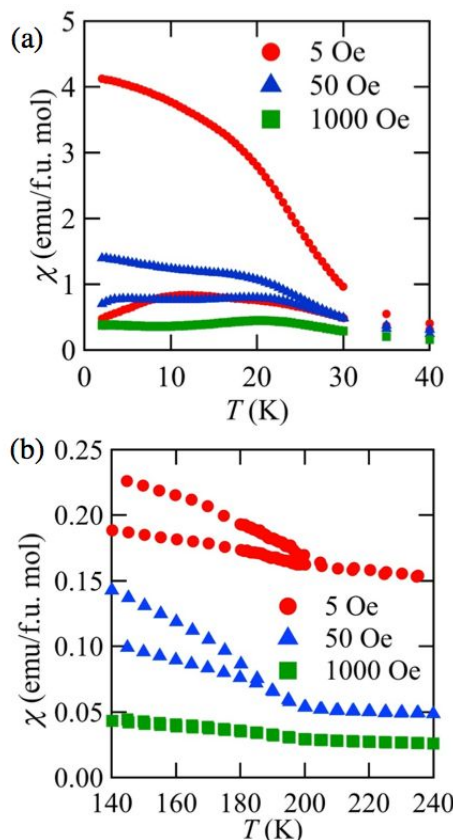


図 2  $Fe_6W_6C$  の零磁場冷却(ZFC)および磁場中冷却(FC)における磁化率の温度依存性。(a) 低温部、(b) 高温部の拡大図。200 K で ZFC と FC の磁化率に分岐が出始め、20 K 付近からそれが大きく拡大していくのが分かる。

## 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 0 件)

[学会発表](計 7 件)

1. “ $Fe_{3-x}Ge_xMo_3N$  のメスバウア分光”, 和氣剛, 安藤拓也, 梶原崇至, 田畑吉計, 中村裕之, 日本物理学会第 69 回年次大会 29aAS-7, 2014 年 3 月 29 日, 東海大学湘南キャンパス

2. “ 遍歴電子フラストレート磁性体  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Mo}_3\text{N}$  の強磁性量子臨界現象”, 井吉悠太, 田畑吉計, 和氣剛, 中村裕之, 日本物理学会 2013 年秋期大会 25aPS-54, 2013 年 9 月 25 日, 徳島大学常三島キャンパス
3. “強磁性量子臨界現象を示す遍歴電子磁性体  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Mo}_3\text{N}$  の熱膨張・磁歪測定”, 井吉悠太, 田畑吉計, 和氣剛, 中村裕之, 日本物理学会第 68 回年次大会 26aPS-34, 2013 年 3 月 26 日, 広島大学東広島キャンパス
4. “  $\mu$ -SR 測定”, 古澤大介, 和氣剛, 田畑吉計, 渡邊功雄, 川崎郁斗, Hanjie Guo, 中村裕之, 日本物理学会 2012 年秋期大会 18aPSA-10, 2012 年 9 月 18 日, 横浜国立大学常盤台キャンパス
5. “カーバイド化合物の磁歪測定”, 和氣剛, 山本将貴, 田畑吉計, 石田憲二, 中村裕之, 日本物理学会第 67 回年次大会 26pAA-3, 2012 年 3 月 26 日, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス
6. “鉄系フラストレート化合物の特異な強磁性量子臨界特性”, 田畑吉計, 日本物理学会 2011 年秋季大会 23pGL-2, 2011 年 9 月 23 日, 富山大学五福キャンパス
7. “遍歴電子メタ磁性体  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$  の高磁場物性”, 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, 日本物理学会 2011 年秋季大会 21aPS-49, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学五福キャンパス

(2)研究分担者 ( )

研究者番号:

(3)連携研究者 ( )

研究者番号:

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

田畑吉計 (TABATA YOSHIKAZU)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 00343244