

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05518

研究課題名(和文)原子間の結合に着目したX線吸収分光法による鉄合金の熱膨張抑制機構の解明

研究課題名(英文)Origin of zero thermal expansion of Fe-based alloys investigated by atomic bonds: A study of X-ray absorption spectroscopy

研究代表者

石松 直樹 (Ishimatsu, Naoki)

広島大学・理学研究科・助教

研究者番号：70343291

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：鉄をベースとした合金の中には、線膨張係数が小さいインバー効果や負の熱膨張がみられるものがある。インバー効果の最新の理論では、体積収縮に対してFe-Fe間の磁気揺らぎがNiのそれと比べて大きく増大することで、特異な体積弾性率となることが報告されているため、本研究では、X線吸収分光により熱膨張の異常の起源を原子間の結合の観点から実験により解明した。その結果、Fe周りの原子間距離がNiと比べて長く、また体積弾性率が小さいという、Fe周りの局所構造の特殊性を実験的に見出すことに成功した。現在、逆モンテカルロシミュレーションにより合金中の原子対の配置の3次元的可視化を進めている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

インバー合金のほぼゼロの熱膨張は、1897年の発見から120年以上が経過したが原子レベルでのその原因が分かっていなかった。理論的にはFeの磁気体積効果の重要性が以前より報告されたが、その実験は未達成であった。本研究のX線吸収分光を用いた元素選択的な局所構造解析により、今回初めてインバー合金の特異な磁気体積効果がFe-Fe間の原子間距離の伸長・収縮によって生じていることを見出した。面心立方格子中のFeの磁気状態には大きな磁気体積効果が期待されていたが、その特長が構造が乱れた合金中においても実現していることを見出しており、意義ある結果といえる。

研究成果の概要(英文)：This study experimentally investigated the origin of the anomalous thermal expansion of Fe-based alloys from the viewpoint of interatomic bonds by using X-ray absorption spectroscopy. We focus on the zero thermal expansion of Fe₆₅Ni₃₅ alloy and the negative thermal expansion of Fe₇₂Pt₂₈ alloy. In the latest theory of the Invar effect, it is reported that the magnetic fluctuation of Fe plays an important role for the anomalous thermal expansion. Therefore, the bond length and its pressure-induced change were determined element-selectively. We experimentally demonstrate characteristic behavior of Fe that the interatomic distance around Fe is longer than that of Ni, and the bulk modulus around Fe is significantly small. Three-dimensional visualization of the arrangement of atom pairs in the alloy are carried out by the inverse Monte Carlo simulation.

研究分野：高圧下の構造物性研究

キーワード：インバー合金 高圧力 X線吸収分光法 磁気体積効果

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

混晶試料や合金において性質のよく似た金属元素の組成を僅かに変えるだけで、熱膨張がほぼゼロの物質や、「負の熱膨張」と呼ばれる温めると縮む物質が発見されている。この時、熱膨張に直接関与する原子間の結合において、局所構造（結合の長さ、方向、配位数）や原子対に作用するポテンシャルが原子対の種類によって違うのだろうか？ 熱膨張が抑制された物質では、しばしばこの疑問に遭遇する。

平均結晶構造が fcc 構造で単純な Fe 合金は、表 1 に示すように線膨張係数の組成変化が大きく、この疑問に答える上で最適な物質系である。Fe₆₄Ni₃₆ のインバー効果は温度上昇に伴う磁化の減衰が結晶格子の収縮を促し、この磁気体積効果が結晶格子の熱膨張を相殺する現象である。インバー合金の線膨張係数は純鉄のそれに比べて一桁小さく、Fe-Ni 合金に Co や Cr を混ぜたエリンバー合金では線膨張係数がさらに一桁減少し、ほぼゼロになる。Ni を同族の Pt に置換した Fe₇₂Pt₂₈ 合金ではキュリー温度近傍で磁気体積効果が熱膨張に勝り、負の熱膨張が実現する。

磁気体積効果を利用した負の熱膨張物質の多くが、一次の磁気相転移に伴う急激な体積変化であるのに対し、Fe 合金はキュリー温度まで緩やかな体積変化を示す。19 世紀末に発見されたインバー合金は負の熱膨張物質の「古典」ともいえる物質だが、この特徴的な体積変化を説明する有力なモデル[1]の報告を契機にして、近年、再び議論が活発になった。このモデルでは、図 1 に示すように結晶格子の収縮に伴い Fe の磁気モーメントは non-collinear に配列が乱れるが、Ni は体積収縮に対して強磁性秩序を維持すると考えられている。このような元素によって異なる磁気構造の違いや、それに伴う弾性特性の相違が興味深いが、これまでそれを明らかにする実験はなかった。

合金の組成	線膨張係数 $\Delta/l \times 10^{-6}/K$
Fe	11.8
Fe ₆₄ Ni ₃₆	1.2
Fe ₅₉ Ni ₃₆ Cr ₅	0.1
Fe ₅₄ Ni ₂₉ Co ₁₇	0.1
Fe ₇₂ Pt ₂₈	-30

表 1：様々な Fe 合金の室温での線膨張係数。

2. 研究の目的

インバー合金や負の熱膨張の物質では、圧力増加に伴って体積弾性率が減少することは良く知られる[2]。上記の磁気構造モデルはこれを再現するものの、原子レベルで見た場合、原子対が短くなると原子間の結合がソフト化するメカニズムは分かっていない。Fe と Ni で異なる配列を持つ non-collinear な磁気構造モデルが妥当ならば、Fe-Fe と Ni-Ni の原子対において非調和な結合ポテンシャルの形状が異なり、これらが協調してソフト化する、あるいはどちらかが優先的にソフト化するメカニズムが推測できる。これを、圧力下での X 線吸収分光測定から実験で検証することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究では、EXAFS(広域 X 線吸収微細構造)と呼ばれる X 線吸収分光法で原子対の結合を元素選択的に検出し、Fe 合金の熱膨張抑制の機構を決定した。原子の吸収端に X 線のエネルギーを合わせて測定する X 線吸収は、吸収原子周りの局所構造、電子状態、磁性を元素選択的にプローブできる。これは合金の平均的な原子間距離だけが求まる X 線回折(XRD)にはない優れた特長である。例えば、Fe-Ni 合金において、吸収スペクトルの振動構造の EXAFS を Fe K 吸収端と Ni K 吸収端で測定すれば、Fe-Fe と Ni-Ni 原子対のボンド長がそれぞれ求まる。さらに、EXAFS の温度変化を精密に測定すれば、Fe-Fe と Ni-Ni の結合ポテンシャルの調和成分と非調和成分を決定できる。

4. 研究成果[3]

本研究の代表的な結果として、Fe₆₅Ni₃₅ インバー合金と負の熱膨張合金 Fe₇₂Pt₂₈ における各原子周りの最近接ボンド長 R_X の圧縮曲線を図 1 に示す。この圧縮曲線は実験で測定した EXAFS 振動をカーブフィットすることにより得られたデータである。最低圧力のボンド長はそれぞれ、

$R_{\text{Fe-Fe/Ni}} = 2.5279(18) \text{ \AA}$, $R_{\text{Ni-Fe/Ni}} = 2.5160(12) \text{ \AA}$, $R_{\text{Fe-Fe/Pt}} = 2.6058(24) \text{ \AA}$, $R_{\text{Pt-Fe/Pt}} = 2.6427(29) \text{ \AA}$ であり, これらをそれぞれ1として規格化してプロットした $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ の規格化前のボンド長は $R_{\text{Fe-Fe/Ni}}$ が $R_{\text{Ni-Fe/Ni}}$ よりも大きい, これは先行論文の常圧の EXAFS 測定の結果[4]と一致する. また, XRD 測定から得られた格子定数から算出した長距離平均の原子間距離を青い×印で比較としてプロットした. 垂直方向の点線は XMCD の積分強度の圧力変化から算出した強磁性-常磁性転移圧力 P_c で, $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ で $P_c \sim 7.0 \text{ GPa}$, $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ で $P_c \sim 5.2 \text{ GPa}$ であった. なおインバー効果は P_c よりも低圧の強磁性の領域で発現する.

図1に示すように $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ では, $R_{\text{Fe-Fe/Ni}}$ の圧縮率が $R_{\text{Ni-Fe/Ni}}$ よりも大きい. $P > P_c$ では圧縮曲線の傾きが緩やかになっている. XRD で求めた R_{XRD} は $R_{\text{Fe-Fe/Ni}}$ と $R_{\text{Ni-Fe/Ni}}$ の間に位置しており, $R_{\text{Fe-Fe/Ni}}$ に近いふるまいを見せる. 合金中に Fe 原子が 65% 存在することから, R_{XRD} に反映される長距離秩序には, Ni よりも Fe 周囲の弾性特性が大きく反映されると考えられる.

一方, $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ は, $R_{\text{Fe-Fe/Pt}}$ の圧縮率が $R_{\text{Pt-Fe/Pt}}$ よりも若干大きい, その差は $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ ほどではない. 特に, 0~3 GPa の圧力帯では $R_{\text{Fe-Fe/Pt}}$ と $R_{\text{Pt-Fe/Pt}}$ は同程度の圧縮率を示す. また, $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ も $P > P_c$ では圧縮曲線の傾きが緩やかになっている. 長距離秩序を反映する R_{XRD} は $R_{\text{Fe-Fe/Pt}}$ と $R_{\text{Pt-Fe/Pt}}$ の間に位置している.

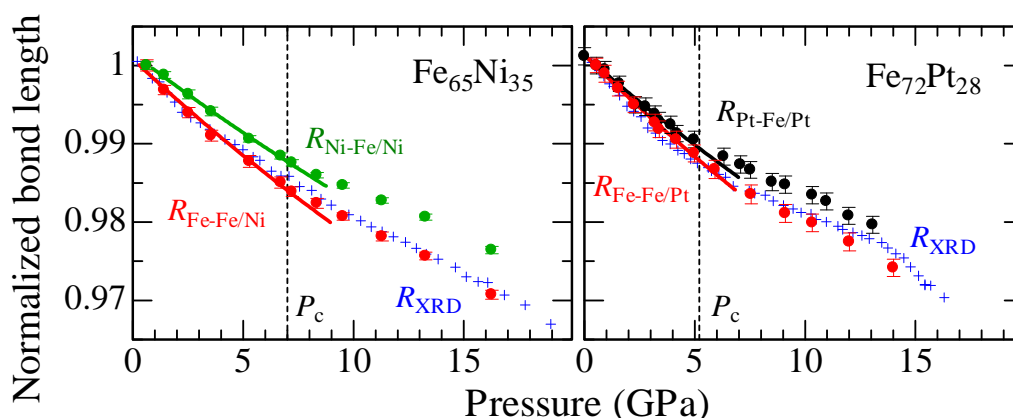


図1: EXAFS で求めた規格化された元素選択的な圧縮曲線. 本研究の主要な結果である. 点線は強磁性-常磁性転移圧力 P_c . 各ボンド長は最低圧力の原子間距離で規格化されている. 実線は強磁性領域における 2nd order Birch-Murnaghan EOS によるフィット曲線.

この結果と 2nd order Birch-Murnaghan 状態方程式を用いて, 強磁性相($P < P_c$)と常磁性相($P > P_c$)における体積弾性率 B_0 を算出した. その結果を表1に示す. また, B-MEOS の強磁性相におけるフィット曲線を図1に実線でプロットした.

$\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ と $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ のいずれの B_0 も, 強磁性相の B_0 が常磁性相の B_0 よりも小さい. つまりインバー効果を発現する圧力帯で合金が軟らかくなっていることが分かった. また, $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ と $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ のいずれも Fe 原子周りの B_0 ($B_0^{\text{Fe-Fe/Ni}}$ と $B_0^{\text{Fe-Fe/Pt}}$) が Ni 及び Pt 周りの B_0 ($B_0^{\text{Ni-Fe/Ni}}$, $B_0^{\text{Pt-Fe/Pt}}$) よりも小さいことがわかった. $B_0^{\text{Fe-Fe/Ni}}$ と $B_0^{\text{Fe-Fe/Pt}}$ の傾向が似ていることから, Fe 原子の振る舞いは $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ と $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ 両合金において類似していると考えられ, Fe 原子周囲の局所構造が特に軟らかいという結果は, Fe の磁気構造の圧力変化を予測した 2- γ state model や最新のモデルである non-collinear spin structure モデル[1]に整合する.

$\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ と $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ の局所構造の比較を通して, Fe の自発磁気モーメントとその磁気構造に Fe-Fe ボンド長が強く関連していることが, 特異な熱膨張特性の主因であるという共通点がみられた. また $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ は Fe と Ni の磁気モーメントの圧力応答は独立であるため, Fe と Ni の相違が $B_0^{\text{Fe-Fe/Ni}}$ と $B_0^{\text{Fe-Fe/Pt}}$ に明瞭に表れた. 一方 $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ は Fe の磁気モーメントに Pt の磁気モーメントが誘起され, Fe の磁気状態に Pt の磁性が追従することで $R_{\text{Fe-Fe/Pt}}$ と $R_{\text{Pt-Fe/Pt}}$ が連動した圧力応答を示す. 結果として $R_{\text{Pt-Fe/Pt}}$ も $R_{\text{Fe-Fe/Pt}}$ に近い軟らかさを持つと考えられる.

現在, この Fe と Ni の局所構造の違いを持ち, かつ面心立方構造の長距離秩序を維持する合金構造を三次元的に可視化するために, 逆モンテカルロ(RMC)シミュレーションによるフィッティングを進めている. その結果, EXAFS のカーブフィッティングだけでは Fe-Fe ボンドと Fe-Ni ボンドを分離できなかったが, RMC では分離でき, Fe-Ni や Ni-N ボンドと比較して確かに Fe-Fe ボンドが増大することがはっきりできた. このことはインバー効果の起源とされる大きな磁気体積効果が Fe-Fe 間の原子間距離に主に働くことを示している. このように本研究では, これまで難しかった元素毎の局所構造解析によって合金構造を精密に明らかにし, Fe-Ni 合金の特異な熱膨張特性, 弾性特性の起源を実験から解明することができた.

phase	Fe ₆₅ Ni ₃₅ (GPa)				Fe ₇₂ Pt ₂₈ (GPa)			
	$B_0^{\text{Fe-Fe/Ni}}$	$B_0^{\text{Ni-Fe/Ni}}$	B_0^{XRD}	B_0^{XRDa}	$B_0^{\text{Fe-Fe/Pt}}$	$B_0^{\text{Pt-Fe/Pt}}$	B_0^{XRD}	B_0^{XRDa}
FM	125 (5)	155(4)	139 (5)	119(5)	118(4)	135(5)	100(5)	99(5)
PM	174 (8)	225(10)	173(2)	180(8)	178(7)	218(8)	289(13)	178(8)

表 2 : 本研究で求めた Fe₆₅Ni₃₅ と Fe₇₂Pt₂₈ の体積弾性率 . なお , B_0^{XRDa} は文献[5]から引用した .

参考文献

- [1] M. Schilfgaarde *et al.*, Nature **46**, 400 (1999).
- [2] L. Dubrovinsky *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4851 (2001).
- [3] M. Kousa, N. Ishimatsu *et al.*, High Pressure Res. **40**, 130 (2020).
- [4] T. Yokoyama and K. Eguchi, PRL **107**, 065901 (2011),
- [5] G. Oomi and Mori J Phys Soc Jpn. **50** 2917 (1981).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kousa M., Iwasaki S., Ishimatsu N., Kawamura N., Nomura R., Kakizawa S., Mizumaki M., Sumiya H., Irifune T.	4. 巻 40
2. 論文標題 Element-selective elastic properties of Fe65Ni35 Invar alloy and Fe72Pt28 alloy studied by extended X-ray absorption fine structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 High Pressure Research	6. 最初と最後の頁 130 ~ 139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/08957959.2019.1702175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishimatsu Naoki, Yokoyama Kei, Onimaru Takahiro, Takabatake Toshiro, Suekuni Koichiro, Kawamura Naomi, Tsutsui Satoshi, Mizumaki Masaichiro, Ina Toshiaki, Watanuki Tetsu, Cuartero Vera, Mathon Olivier, Pascarelli Sakura, Nishibori Eiji, Irifune Tetsuo	4. 巻 88
2. 論文標題 Pressure-Induced Collapse of the Guest Eu Off-Centering in Type-I Clathrate Eu8Ga16Ge30	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 114601 ~ 114601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.114601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kuramochi K., Ishimatsu N., Sakai T., Kawamura N., Irifune T.	4. 巻 40
2. 論文標題 An application of NPD to double-stage diamond anvil cells: XAS spectra of rhenium metal under high pressures above 300 GPa	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 High Pressure Research	6. 最初と最後の頁 119 ~ 129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/08957959.2019.1702174	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 3件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Miu Kousa, Shun Iwasaki, and Naoki Ishimatsu
2. 発表標題 Element Selective Compressibility of Fe65Ni35 Invar Alloy and Fe72Pt28 Alloy Studied by EXAFS
3. 学会等名 The 2019 Korea-Japan Student Workshop (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩崎駿, 甲佐美宇, 石松直樹, 河村直己, 水牧仁一朗, 野村龍一, 柿澤翔, 入船徹男, 角谷均
2. 発表標題 EXAFSによるFe-Ni インバー合金の元素選択的な圧縮曲線の比較
3. 学会等名 第22回XAFS討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石松直樹
2. 発表標題 NPD アンビルを用いたXAFS による高圧力下の局所構造解析：純鉄と鉄合金の圧力変化
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Ishimatsu
2. 発表標題 Element-selective local structure studied by X-ray absorption spectroscopy using NPD anvils
3. 学会等名 Science and Technology of Nano-Polycrystalline Diamond 2019 (STNPD-2019)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 甲佐美宇, 岩崎駿, 石松直樹, 河村直己, 水牧仁一朗, 野村龍一, 柿澤翔, 入船徹男, 角谷均
2. 発表標題 高圧下EXAFS測定でみるFe-NiとFe-Ptインバー合金の磁気体積効果
3. 学会等名 第59回高圧討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shun Iwasaki, N. Ishimatsu
2. 発表標題 Invar Effect in Fe-Ni Alloy Studied by Extended X-ray Absorption Fine Structure
3. 学会等名 The 2018 Japan-Korea Student Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 甲佐美宇, 岩崎駿, 石松直樹, 河村直己, 水牧仁一朗, 野村龍一, 柿澤翔, 入船徹男, 角谷均
2. 発表標題 高压下EXAFS測定によるFe-NiとFe-Ptインバー合金の磁気体積効果の比較
3. 学会等名 日本物理学会 2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩崎 駿, 甲佐 美宇, 石松 直樹, 河村 直己, 水牧 仁一朗, 野村 龍一, 柿澤 翔, 入船 徹男, 角谷 均
2. 発表標題 X線吸収分光測定によるFe-Niインバー合金の元素選択的な圧縮曲線
3. 学会等名 日本物理学会 2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 甲佐美宇, 岩崎駿, 石松直樹, 河村直己, 水牧仁一朗, 野村龍一, 柿澤翔, 入船徹男, 角谷均
2. 発表標題 高压下EXAFSを用いた元素選択的な体積弾性率でみるFe ₆₅ Ni ₃₅ とFe ₇₂ Pt ₂₈ 合金のインバー効果
3. 学会等名 第21回XAFS討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩崎 駿, 甲佐 美宇, 石松 直樹, 圓山 裕, 河村 直己, 水牧 仁一朗, 野村 龍一, 柿澤 翔, 入船 徹男, 角谷 均
2. 発表標題 EXAFSによるFe-Ni インバー合金の元素選択的な圧縮曲線の比較
3. 学会等名 第21回XAFS討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 甲佐美宇, 石松直樹
2. 発表標題 高圧下X線吸収分光による Fe72Pt28 Invar合金の磁気体積効果の研究
3. 学会等名 第5回愛媛大学先進超高压科学研究拠点(PRIUS)シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩崎駿, 石松直樹
2. 発表標題 X線吸収分光を用いた元素選択的な圧縮曲線による Fe-Ni インバー合金の研究
3. 学会等名 第5回愛媛大学先進超高压科学研究拠点(PRIUS)シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Kousa, S. Iwasaki, N. Ishimatsu, H. Maruyama, D. Miyashita, T. Toryu, N. Kawamura, M. Mizumaki, R. Nomura, S. Kakizawa, T. Irifune, H. Sumiya
2. 発表標題 XAS study on magnetovolume effect of Fe72Pt28 Invar alloy under high pressure
3. 学会等名 1st international workshop of Emergent Condensed-Matter Physics 2018 (ECMP2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石松直樹
2. 発表標題 EXAFSによる元素選択的な局所構造解析へのNPDアンビルの利用：現状と今後の展望
3. 学会等名 GRC 1st NPD Workshop ナノ多結晶ダイヤモンドの超高压科学への応用（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考