

令和 6 年 5 月 20 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01043

研究課題名（和文）中距離スケールの原子位置の可視化によるFe合金の大きな磁気体積効果の起源解明

研究課題名（英文）Origin of magnetovolume effect investigated by visualization of Medium-Range Atomic arrangement

研究代表者

石松 直樹 (Ishimatsu, Naoki)

広島大学・先進理工系科学研究科（理）・特定准教授

研究者番号：70343291

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：X線吸収分光と逆モンテカルロ法による中距離合金構造の可視化から、Fe合金の磁気体積効果による熱膨張の異常を原子間の結合の観点から解明した。インバー合金ではFe-Fe対の原子間距離がFe-NiとNi-Ni対と比べて0.02 Åほど長い。このFe-Fe対の伸長は加圧によって減少し、常磁性相に入ると長さが同程度になる。従って磁気体積効果の原子レベルの起源はFe-Fe対の伸長と分かった。興味深いことにインバー合金以外の組成のFe合金でもFe-Fe対の伸長が見られた。このため熱膨張ゼロのインバー効果は、合金中のFe-Fe対の数と強磁性秩序の安定性の繊細のバランスによって発現する。

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。X線吸収分光法と逆モンテカルロ法を用いた合金構造の可視化より、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。一般的に面心立方格子中のFeの磁気状態には大きな磁気体積効果が期待されるが、Fe-Fe間の伸長という特長がインバー合金に限らず組成の異なる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）：Fcc-based Fe alloys exhibit anomalous thermal expansion due to the large magnetovolume effect. In this study, atomic-scale origin of the Invar effect, which is nearly-zero thermal expansion observed, was investigated by reverse Monte Carlo analysis using complementary data sets of EXAFS and XRD. The inter atomic distances of Fe-Fe atomic pairs were 0.02 Å longer than those of the Fe-Ni and Ni-Ni pairs. The elongation in the Fe-Fe pairs was suppressed with increasing pressure, and the distances of the three pairs were comparable under pressures above the magnetic transition from ferromagnetic to paramagnetic phase. Therefore, the Fe-Fe pairs dominantly contribute to the volume expansion due to the magnetovolume effect. Because a similar magnitude of elongation was observed in the Fe-Fe pairs of a non-Invar Fe-Ni alloy, we conclude that the Invar effect originates from the delicate balance between the number of Fe-Fe pairs and their elongation depending on the magnetization.

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 磁気体積効果 X線吸収分光法 逆モンテカルロ法

1. 研究開始当初の背景

γ 相(fcc 構造)の鉄合金には性質のよく似た金属元素の組成を僅かに変えるだけで弾性特性や磁性が劇的に変わる多様性がある(図 1). その代表は $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ の狭い合金組成で現れる熱膨張ゼロのインバー効果であろう. インバー合金では強磁性の磁化に依存した体積変化(磁気体積効果)が大きく, 温度上昇で磁化が減少すると磁気体積効果により格子が収縮し格子振動による熱膨張を打ち消す. 一方, Fe-Ni 合金に Cr を加え Fe の組成も増やすと γ 相のステンレス合金(SUS300 系)となる. ばね材に使われる硬い Young 率を示し, 通常金属よりも熱膨張は大きい. これは Young 率が小さく柔らかい合金のインバー合金と対照的である.

Fe-Ni 合金の格子定数は SUS 合金と Ni の格子定数を結ぶ直線より上の格子定数が大きい領域にあり, 磁気体積効果による体積膨張が他の物質よりも大きい. このことから, なぜ同じ強磁性体試料よりも Fe-Ni 合金は磁気体積効果が大きく, Ni 35at.% で最大なのか? なぜ格子定数が近い非磁性の SUS 合金が硬く, 強磁性のインバー合金は柔らかいのか? という疑問が生じる.

バンド強磁性体として振る舞う Fe 合金は遍歴電子磁性体に分類される. このため磁気体積効果も磁化 M の自乗に比例する Stoner-Wohlfarth モデルやこれにスピン揺らぎを加えて議論された. ただ, これらのモデルは異なる磁気モーメントをもつ Fe と Ni が平均化され, ランダムに並ぶ磁気構造を考慮していない. このため, 合金の原子配置の正確な可視化が必要となっていた. 一方で, 不規則合金は「結晶」の周期性とガラスのような乱雑さが共存しその構造決定は難しい. 不規則合金の X 線回折は「結晶」の回折パターンを与えるので, 各格子点を異種原子が組成の割合で占めるモデルで構造を平均化する. これは長距離構造(バルク: $R > 1 \mu\text{m}$)なら問題ない. しかし合金の短距離構造($R < 5 \text{\AA}$)では, 各原子が周りの原子と相関なくランダムに占有するのではなく, Fe と Ni の周りの原子配置に明らかな違いが観測される. このため短距離構造と X 線回折の長距離構造の相違を矛盾なく橋渡しする合金構造の可視化が必要であった.

2. 研究の目的

本研究では, 逆モンテカルロ(RMC)法を用いて異種原子がランダムに配置した Fe 合金の中距離スケールの構造決定法を確立し, 合金構造を可視化する. このため, 元素選択性があり短距離($R < 5 \text{\AA}$)の配位環境をプローブする広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)と, 元素選択性はないが原子位置の中距離相関($R > 20 \text{\AA}$)をプローブする二体相関分布関数(pair distribution function: PDF)データを組み合わせて RMC 法に入力する. 構造・磁性・電子状態を平均化する従来の解析法では考慮できなかった合金の乱れた原子配置を再現することで, Fe-Ni 合金の磁気体積効果の起源を Fe-Fe 原子対を軸に解明する. 特に圧力変化の測定から各原子対の圧縮率を求め, これらの原子対が捻じれや屈曲を伴って連結した中距離構造をみることでバルクの弾性特性と関係づける. この解析をインバー合金から着手し, 非インバーの Fe-Ni 合金, 負の熱膨張を示す Fe-Pt 合金の優れた弾性特性の起源解明まで展開する.

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 線吸収分光法および X 線全散乱測定で原子対の結合を元素選択的に検出し, これに逆モンテカルロ法による解析手法を用いることで Fe 合金の合金構造を可視化し, 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

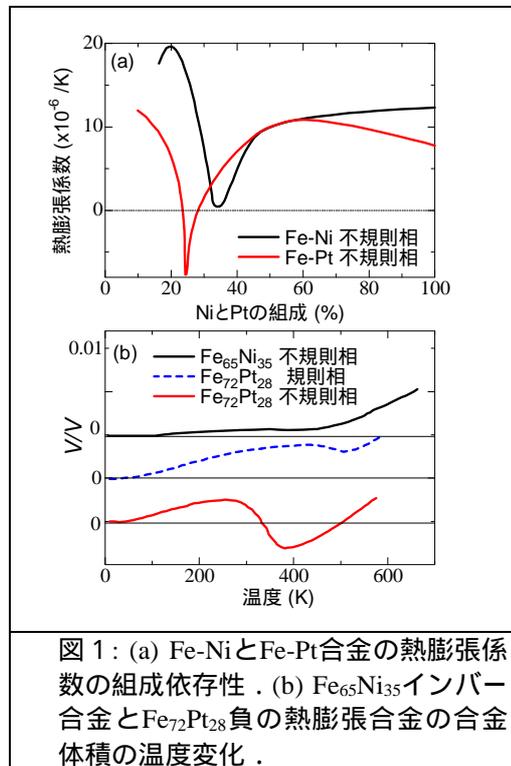


図 1: (a) Fe-NiとFe-Pt合金の熱膨張係数の組成依存性. (b) Fe₆₅Ni₃₅インバー合金とFe₇₂Pt₂₈負の熱膨張合金の合金体積の温度変化.

(1) Fe-Ni 合金の合金構造解析[1,3]

Fe₆₅Ni₃₅ インバー合金において、RMC 法で得られた原子クラスター構造から部分二体分布関数 $g_{ij}(R)$ を導出し、Fe-Fe、Fe-Ni、Ni-Ni ボンド長の圧力変化を調べた[1]。図 1(a)-(c)に RMC 解析により求めた Fe₆₅Ni₃₅ 合金の(a)3 種の最近接ボンド長、(b)X 線磁気円二色性(XMCD)から求めた磁化、および(c)格子定数の圧力変化を示す。図 1(a)に示すように第 1 近接 Fe-Fe 原子対は低圧で Fe-Ni と Ni-Ni 対よりもボンド長が長い、その差は加圧に伴って減少し、最大圧力の 16.3 GPa では 3 種の原子対で長さはほぼ一致する。インバー合金のゼロ熱膨張は顕著な磁気体積効果に起因するが、原子レベルで見ると、その体積膨張を Fe-Fe 原子対の伸長が担うと解釈できた[1]。

Fe₆₅Ni₃₅ インバー合金から Ni 組成を僅かに増やすと熱膨張係数が急激に増加し、Ni が 45at.% 以上で通常金属の熱膨張係数に回復する。しかし Fe₅₅Ni₄₅ 不規則合金は 10 GPa 近傍で圧力誘起のインバー効果が報告されている[2]。このため、この合金についても EXAFS 測定を圧力下で行い、RMC 法により合金構造を解析した。図 1(d)-(f)は RMC 解析により求めた Fe₅₅Ni₄₅ 合金の結果である。図 1(d)のように最低圧で約 0.02 Å の Fe-Fe ボンド長の伸長を Fe₅₅Ni₄₅ 合金でも確認した Fe-Fe ボンド長の伸長と磁化の圧力変化との対応は Fe₆₅Ni₃₅ インバー合金よりも明瞭である。磁化が加圧に対し安定な臨界圧力 P_1 まで Fe-Fe ボンドの伸長が維持され、 P_1 から P_C とした常磁性転移への圧力範囲で磁化の減衰に伴って Fe-Fe 対の収縮する振る舞いが観測できた。また図 1(e)に示した平均構造である圧縮曲線との対応も良い。この合金でも磁気的な不安定領域で圧力誘起インバー効果が起こることから Fe-Fe 対の伸長/収縮がインバー効果の微視的起源と分かった。さらに fcc 構造の Fe-Ni 合金では Fe₅₅Ni₄₅ 以外の組成においても磁気体積効果による Fe-Fe 対の伸長が共通する可能性が高い。このため熱膨張ゼロのインバー効果は、合金中の Fe-Fe 対の数と強磁性秩序の安定性の繊細のバランスによって発現すると考えられる。現在この可能性を Ni 組成がさらに大きく Fe-Fe 対の密度が低い Fe₂₀Ni₈₀ 合金で検証している。

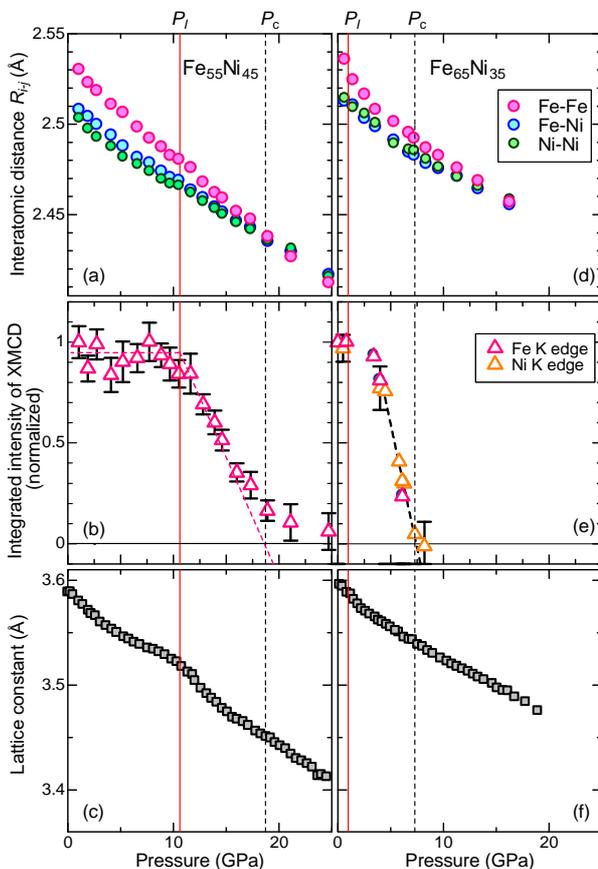


図 2 : RMC 解析により求めた Fe₆₅Ni₃₅ インバー合金と Fe₅₅Ni₄₅ 合金の(a,d)3 種の最近接ボンド長、(b,e)XMCD から求めた磁化、および(c,f)格子定数の圧力変化 (文献[3]より)。

(2) Fe₇₂Pt₂₈ 不規則合金の構造解析

図 1(b)に示すように Fe₇₂Pt₂₈ 合金は、キュリー温度 T_C 近傍で温めると縮む「負の熱膨張」を示す。この効果は規則合金よりも不規則合金で大きい。負の熱膨張は通常の熱膨張を磁気体積効果が打ち消す効果が Fe-Ni インバー合金よりも大きいことが原因と考えられるが、その原子スケールでの起源や、急激な体積収縮が T_C 近傍でのみ起こるメカニズムは分かっていない。このため我々は従来の EXAFS 測定に加えて中距離の合金構造情報を補うために X 線全散乱(XTS)の温度

変化を測定し、RMC法を用いて原子スケールの合金構造を解析した。

Fe₇₂Pt₂₈合金試料をアーク溶解で作製し、石英管に粉末試料をArガスと共に封入して急冷または徐冷の熱処理により不規則構造と規則構造の試料を作り分けた。EXAFSとXTSの測定はSpring-8のBL01B1とBL04B2でそれぞれ行った。

現在、XTSのRMC解析の結果からFe₇₂Pt₂₈不規則合金試料の最近接原子間の部分二体分布関数 $g_{ij}(R)$ を導出している。前述のFe-Ni合金と異なりどの温度でもPt-Ptボンド長が最も長い。一方、負の熱膨張の温度領域ではFe-Feボンド長の収縮が顕著であった。また、Fe-Feが最もブロードな分布であることから、面心立方格子から主にFe原子が変位して歪んだ合金構造が示唆される。XTSデータから得られた合金構造はEXAFSデータのみから得られた合金構造と同様にfcc格子中心に分布する原子が主要な成分だが、EXAFSでは検出されていない大きな変位を持つFe/Pt原子が存在することも分かった。これらの原子配置が負の熱膨張を示す温度範囲でどのような温度変化を示すかについて詳細な解析を進めている。

4. 参考文献

- [1] N. Ishimatsu et al. Phys. Rev. B **103**, L220102 (2021).
- [2] L. Dubrovinsky et al. Phys. Rev. Lett. **86**, 4851 (2001)
- [3] Y. Kubo, N. Ishimatsu et al. Front. Mater. **9**, 954110 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|-------------------|
| 1. 著者名 Ishimatsu N., Iwasaki S., Kousa M., Kato S., Nakajima N., Kitamura N., Kawamura N., Mizumaki M., Kakizawa S., Nomura R., Irifune T., Sumiya H. | 4. 巻 103 |
| 2. 論文標題 Elongation of Fe-Fe atomic pairs in the Invar alloy | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 1-5 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.103.L220102 | 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 Kubo Yusuke, Ishimatsu Naoki, Kitamura Naoto, Kawamura Naomi, Kakizawa Sho, Mizumaki Masaichiro, Nomura Ryuichi, Irifune Tetsuo, Sumiya Hitoshi | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 Visualization of the disordered structure of Fe-Ni Invar alloys by reverse monte carlo calculations | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Frontiers in Materials | 6. 最初と最後の頁 1-7 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/fmats.2022.954110 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 4件／うち国際学会 3件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 N. Ishimatsu |
| 2. 発表標題 Element-selective elastic properties of Fe ₆₅ Ni ₃₅ Invar alloy studied by Extended X-ray Absorption Fine Structure |
| 3. 学会等名 ACHPR-10（招待講演）（国際学会） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 久保優介, 石松直樹, 北村尚斗, 河村直己, 水牧仁一朗, 野村龍一, 柿澤翔, 角谷均, 入船徹男 |
| 2. 発表標題 圧力誘起インパー合金Fe ₅₅ Ni ₄₅ の圧力下EXAFSとXRDを用いたRMC法による合金構造解析 |
| 3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 久保優介, 石松直樹, 殷小双, 北村尚斗, 河村直己, 水牧仁一朗, 野村龍一, 柿澤翔, 角谷均, 入船徹男 |
| 2. 発表標題 EXAFS と逆モンテカル口法による 圧力誘起インパー合金Fe55Ni45の元素選択的局所構造解析 |
| 3. 学会等名 第24回XAFS討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 石松直樹, 久保優介, 岡田理玖, 山田実桜, 北村尚斗, 河村直己, 水牧仁一朗, 野村龍一, 柿澤翔, 角谷均, 入船徹男 |
| 2. 発表標題 NPDを使った圧力下XAFS測定とRMC法によるFe合金の構造解析の現状 |
| 3. 学会等名 第8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 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 久保 優介、石松 直樹、北村 尚斗、河村 直己、水牧 仁一朗、柿澤 翔、野村 龍一、角谷 均、入船 徹男 |
| 2. 発表標題 圧力下EXAFSとRMC法によるFe-Ni合金の局所構造解析 |
| 3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 久保 優介, 石松直樹 |
| 2. 発表標題 圧力下EXAFSとRMC法によるFe-Ni合金の局所構造解析 |
| 3. 学会等名 2022年第3回XAFS勉強会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Naoki Ishimatsu |
| 2. 発表標題 Visualization of the disordered structure of Fe-Ni Invar alloys by EXAFS and RMC Calculations |
| 3. 学会等名 Int. WS on Exploration of Atomistic Disorder in Long-Range Ordered Systems and of Order in Disordered Materials (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 久保優介, 石松直樹, 北村尚斗, 河村直己, 水牧仁一郎, 柿澤翔, 野村龍一, 角谷均, 入船徹男 |
| 2. 発表標題 EXAFSで求めた圧力誘起インバー合金Fe55Ni45の局所構造と静水圧性の影響 |
| 3. 学会等名 第25回 XAFS討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 石松直樹 |
| 2. 発表標題 ソフトウェアRMCProfileを用いた逆モンテカルロ法とEXAFSによる合金の局所構造解析 |
| 3. 学会等名 SPring-8 講習会:産業利用に役立つXAFSによる先端材料の局所状態解析2024 (招待講演) |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 石松直樹 |
| 2. 発表標題 放射光を使った高圧下の実験法の紹介 |
| 3. 学会等名 第15回日本放射光学会放射光基礎講習会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 岡田理玖・石松直樹・北村尚斗・河村直己・榊浩司 |
| 2. 発表標題 EXAFSと逆モンテカルロ法を用いた多元合金の構造解析 |
| 3. 学会等名 第26回 XAFS討論会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山田実桜 , 石松直樹 , 北村尚斗, 加藤和男, 片山真祥 |
| 2. 発表標題 負の熱膨張を示すFe72Pt28不規則合金の EXAFSで求めた局所構造 |
| 3. 学会等名 第26回 XAFS討論会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山田実桜、石松直樹、北村尚斗、加藤和男、片山真祥 |
| 2. 発表標題 負の熱膨張を示すFe72Pt28不規則合金の EXAFSで求めた局所構造解析 |
| 3. 学会等名 第36回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Naoki Ishimatsu |
| 2. 発表標題 Applications of Nano-Polycrystalline Diamond Anvils to X-ray Absorption Spectroscopy under High Pressure |
| 3. 学会等名 2024 APS/CNM Users Meeting, Workshop #10: Advanced X-ray Capabilities for High-pressure Research (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2024年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Fe-Fe原子間距離の伸長によるFe-Ni合金のゼロ熱膨張メカニズムを観測
<https://www.hi-roshima-u.ac.jp/news/65313>

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 |
|-------|-------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 北村 尚斗 (Kitamura Naoto) | | |
| 研究協力者 | 河村 直己 (Kawamura Naomi) | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 | | | |
|---------|---------|--|--|--|
| フランス | ESRF | | | |