

(様式第 5 号)

さまざまなインバー合金の局所構造解析
Local structure analysis on various Invar alloys

細川伸也・上村健二・出口雄樹・平床竜矢

Shinya Hosokawa, Kenji Kamimura, Yuki Ideguchi, Tatsuya Hiratoko

熊本大学大学院自然科学研究科物理科学講座

Department of Physics, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto
University

1. 概要

Fe₆₅Ni₃₅ インバー合金の Fe および Ni のまわりの局所原子配列を詳細に観測し、温度変化によるそれぞれの元素のまわりの配位の状態を明らかにするために、Fe₆₅Ni₃₅ 多結晶フォイルを対象として、透過法を用いて Fe および Ni K 吸収端付近で XAFS 測定を低温の 30 K から室温 300 K までの広い温度範囲で行った。得られた統計精度の良い XAFS 信号を解析した結果、XAFS 振動のフーリエ変換には Fe と Ni で差があることを見出した。この結果は、蛍光 X 線ホログラフィーで測定した Fe と Ni のまわりの局所構造の違いと矛盾がないと考えられる。

(English)

Fe and Ni K XAFS measurements were performed in transmittance mode on a polycrystalline foil of the Fe₆₅Ni₃₅ Invar alloy in a wide temperature range of 30-300 K to study the differences in the atomic arrangements around the Fe and Ni atoms. By analyzing the obtained XAFS signals with a good statistical quality, it was found that there are differences between the Fe and Ni XAFS data in the features of the Fourier transforms of the XAFS oscillations. These results would be consistent with the results of local coordination around the Fe and Ni atoms observed by x-ray fluorescence holography.

2. 背景と目的

1897 年に Guillaume [1]によって発見されたインバー合金 Fe₆₅Ni₃₅ は、広い温度範囲にわたりほとんど熱膨張しない特徴を有し、多くの精密機械に利用されてきた。このインバー効果は、Fe の持つ磁気的性質に起因すると考えられてきた。すなわち、Fe には安定で原子サイズの大きな高スピン状態と、やや不安定でサイズの小さな低スピン状態が共存し、温度の上昇による通常の熱膨張と高→低スピン遷移による体積収縮が相殺するというモデル[2]である。しかしながら、それが正しければ、純粋 Fe はさらに大きなインバー効果を示すはずであるが、現実には全く起こらない。

横山と江口[3]は最近 Fe_{64.6}Ni_{35.4} について、XAFS 実験と X 線回折の結果を比較する議論を行っている。その中で、XAFS から求めた Fe のまわりの局所的結合長と X 線回折から求めた格子定数には、マクロな熱膨張と同じくほとんど温度変化が見られないが、Ni のまわりの局所的結合長は、通常のように温度上昇によって伸びていることを見出した。この実験結果を信用するならば、温度変化をしない Fe-Ni インバー合金の fcc 格子の中で、Ni 原子のまわりの局所的結合長の伸びは、Ni 元素のまわりの格子の大きなひずみを引き起こしていることになる。

蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) は、蛍光 X 線を発する構成元素のまわりの局所的原子配列を、中心原子から数ナノメートルの距離範囲まで、3 次元的なイメージとして得られる、極めてユニークな構造決定手段である。特に、構成元素の個別の位置およびそのゆらぎを正確に得られるため、回折実験や XAFS では観測できない、個々の構成元素の役割を明らかにすることができる[4]。われわれは、

Fe₆₅Ni₃₅ 単結晶を対象として、室温で Ni および Fe K α 蛍光 X 線を用いたホログラムの測定を BL39XU/SPring-8 で行い、それぞれの元素のまわりの局所原子配列イメージを求めた[5]。

図 1 に、Ni(左)および Fe(右)のまわりの原子像を(001)面で示す。破線は X 線回折によって求めた、このインバー合金が持つ *fcc* 構造の単位格子を示す。左図が示すように、Ni のまわりの原子配置は X 線回折によって求められる *fcc* 格子の位置、すなわち破線の交点とその正方形の中心に原子像を明瞭に観測することができる。しかしながら、右図が示すように、Fe のまわりでは、局所的に正方形の中心の原子像が非常に弱く、Fe 本来の *bcc* 構造をしているように見える。しかもその傾向は、中心原子に非常に近い 4 つのイメージだけに限られており、その外側は *fcc* 構造に復帰している。

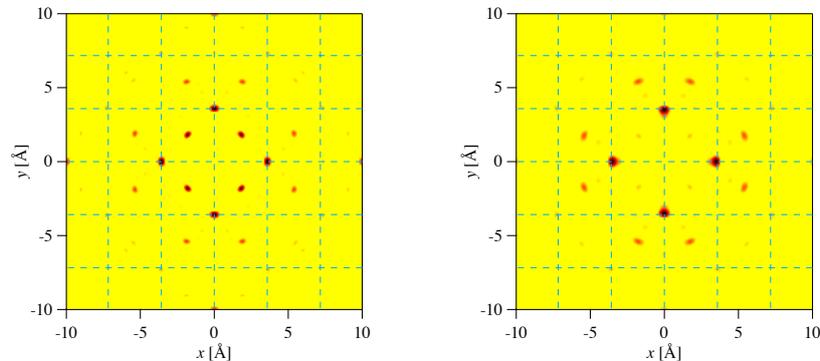


図 1 XFH で求めた Ni(左)および Fe(右)のまわりの原子像を(001)面で示す。

この実験結果は、局所原子構造の立場からインバー効果の起源の解釈に新たな概念を提供している。すなわち、Fe₆₅Ni₃₅ インバー合金の低い熱膨張は、温度の上昇に伴って、充填度の低い *bcc* 構造から充填度の高い *fcc* 構造への遷移が起きるためであり、高→低スピン遷移はその構造変化に付随して起こる現象ではないかと、表面的には推測できる。しかしながら前述の XAFS の論文[3]にはそのような傾向は最近接原子間距離には示されていない。また、未発表データである第二近接原子ピークは Fe と Ni のまわりでいずれも極めて弱いうえ、数%の変化が想定される高→低スピン遷移にともなう XANES スペクトルも全く公表されていない。

われわれはこれまで、再度 XAFS を測定する[6]ことによって、局在原子構造について XFH の結果と矛盾のないかどうか検討することを試みてきた。その結果、XAFS 振動に Fe と Ni のまわりで差があることを見出した。しかしながら、単結晶試料を対象として蛍光法による測定を行ったため、統計精度は必ずしも満足できるものではなく、その結果に疑問が残った。本課題では、試料を多結晶フォイルに変更し、透過法による統計精度の良い XAFS 測定データを得ることを試みた。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

市販品の厚さ約10 μm の Fe₆₅Ni₃₅ 多結晶フォイルについて、Fe (7.112 keV) および Ni (8.333 keV) K 吸収端付近で透過法で XAFS 測定を行った。ビームライン BL11 に設置されているクライオスタットを用いて、30、100、200 および 300 K で XAFS 信号を得た。X 線強度の測定には 2 つのイオンチャンバーを用いた。得られた結果は、Artemis プログラムパッケージを用いて、XAFS 信号のデータ解析を行った。

4. 実験結果と考察

図 2 に、得られた Fe (上) および Ni (下) K 吸収端付近の XAFS 信号 $\chi(k)$ に波数 k の 3 乗をかけたスペクトルを示す。高 k 領域であっても、十分な統計精度を持つスペクトルが得られた。赤、オレンジ、緑、青の順に温度がそれぞれ 30、100、200 および 300 K を示す。一見、両者に大きな差は見当たらず、前回の単結晶の結果とは一致していないように見える。

図 3 は、Fe (左) および Ni (右) K 吸収端付近の $k^3\chi(k)$ スペクトルのフーリエ変換を示す。温度の表示は図 2 と同じである。両方のスペクトルに存在する 2.2 \AA 付近のピークは、位相シフトを考慮すれば、X 線回折によって 2.53 \AA の面心の位置に存在する最近接原子による。そのピーク形状はよく似ているが、Ni K XAFS の結果の方がかなり高く、幅も狭い。これは、Fe 原子のまわりでは原子位置に大きなゆらぎが存在することを示しており、XFH の結果と矛盾しない。第 2 配位以降のピークの大きな違いは、Fe K XAFS の結果と比較して、Ni K XAFS の強度が早く減衰していることである。今後、モデルとフィット解析を行うことにより、その原子位置のゆらぎについて、Fe と Ni を個別に算出し、XFH の結果との整合性を検討する。

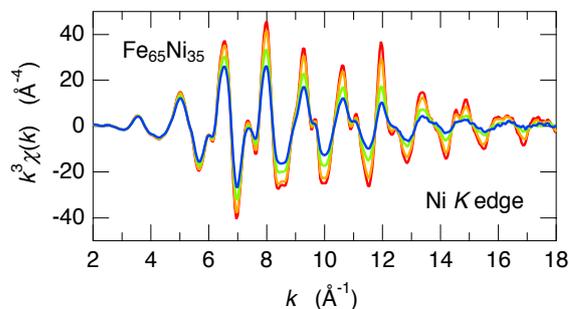
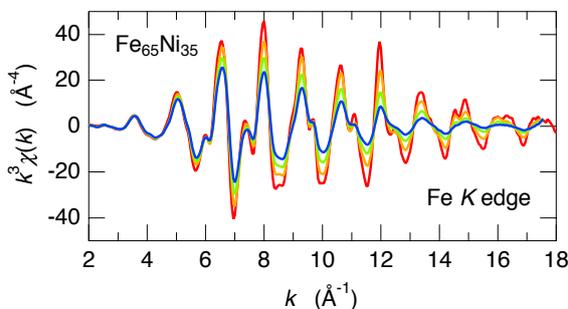


図2 Fe (左) および Ni (右) 吸収端付近の $k^3\chi(k)$ スペクトル

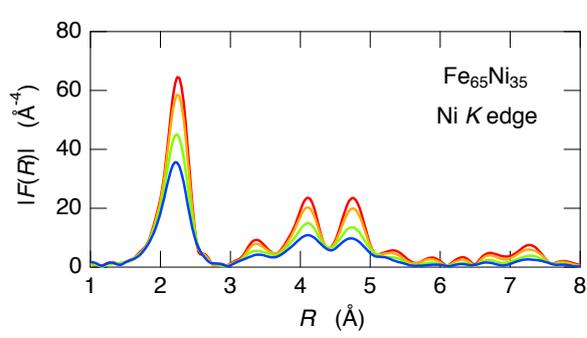
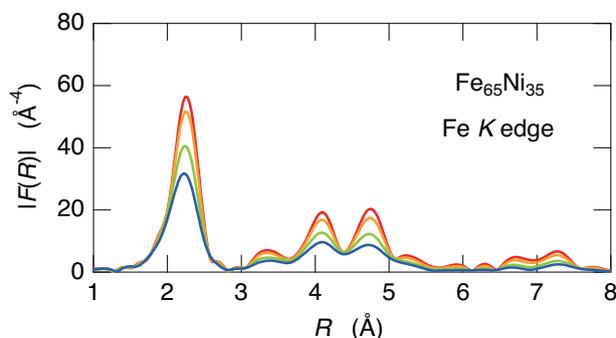


図3 Fe (左) および Ni (右) 吸収端付近の $|F(R)|$ スペクトル

5. 今後の課題

現在のところ、XAFS データの解析は半定量的な段階にとどまっております、当初の目標を確実に立証することはできていない。今後、 $|F(R)|$ スペクトルに現れているいくつかのピークについて詳細な検討を加えていきたい。特に、原子の位置ゆらぎの温度変化を詳しく求め、XFHの結果と対比させて、Fe および Ni 原子のまわりの局所構造の相違と温度変化を定量的に求めたい。

本研究は、科研費新学術領域「3D 活性サイト科学」の計画研究（課題番号 26105006）の助成を受けて行われた。

6. 参考文献

- [1] C. E. Guillaume, C. R. Hebd. Seanes Acad. Sci. **125**, 235 (1897).
- [2] R. J. Weiss, Proc. Phys. Soc. London **82**, 281 (1963).
- [3] T. Yokoyama and K. Eguchi, Phys. Rev. Lett. **107**, 065901 (2011).
- [4] K. Hayashi et al., J. Phys.: Condens. Matter **24**, 093201 (2012).
- [5] S. Hosokawa et al., SPring-8 Experimental Reports 2014B1187.
- [6] 細川伸也ほか、九州シンクロトロン光研究センター・県有ビームライン利用報告書 1509076F.

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

まだない。

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

インバー合金、XAFS

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2016年度実施課題は2018年度末が期限となります）。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2016年9月）