

(様式第5号)

インバー合金の局所構造解析
Local structure analysis on Invar alloys

細川伸也・上村健二・出口雄樹・湯蓋邦夫
S. Hosokawa, K. Kamimura, Y. Ideguchi, K. Yubuta^A

熊本大院自然・東北大金研^A
Kumamoto Univ., Tohoku Univ.^A

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 単結晶を対象として、蛍光法を用いて 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 振動の振幅にはこれまでの報告とはやや違って Fe と Ni で大きな差があること、フーリエ変換すると第 2 配位原子に Fe と Ni とで違いがあることがわかった。

(English)

Fe and Ni *K* XAFS measurements were performed in fluorescence mode on Fe₆₅Ni₃₅ Invar alloy in a wide temperature range of 30-300 K to study the differences of 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 large differences between the Fe and Ni XAFS data in the amplitude of XAFS oscillations unlike the previous paper and in the second-neighboring atoms of the Fourier transforms.

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 Fe₆₆Ni₃₄ 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 *Kα* 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。

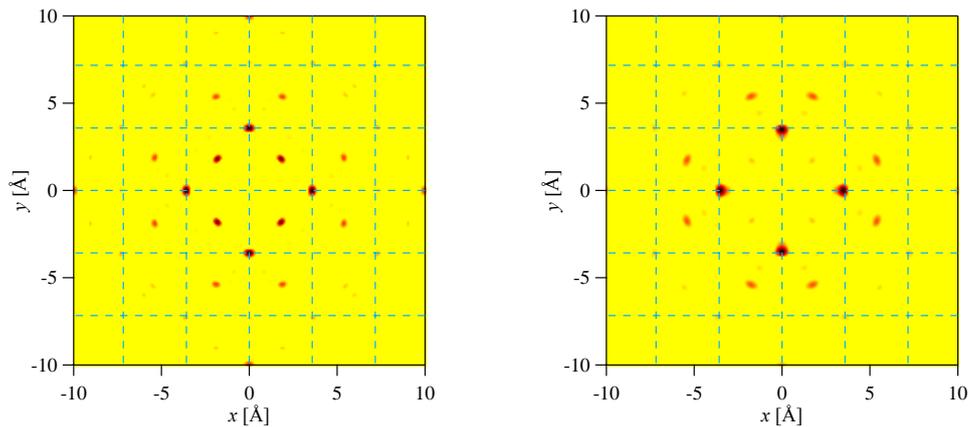


図1 XFH で求めた Ni(左)および Fe(右)のまわりの原子像を(001)面で示す。

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、 $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ 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。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。

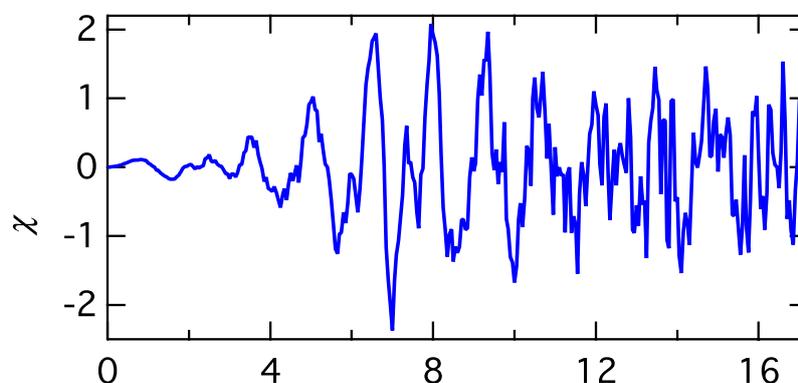
3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

東北大学金属材料研究所において光フローティング・ゾーン法で結晶成長させた $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ 単結晶試料について、Fe (7.112 keV) および Ni (8.333 keV) *K* 吸収端付近での蛍光 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。19 素子 Ge SSD 検出器を用いて蛍光 X 線収量法で測定した。

得られた各検出器素子からのデータのうち、X 線散乱によって歪んだ信号を除いて、残りを平均して XAFS 信号を得た。REX2000 プログラムパッケージに EFEE6 プログラムを結合させて、XAFS 信号のデータ解析を行った。

4. 実験結果と考察

図 2 に、例として 30 K で得られた Fe (上) および Ni (下) *K* 吸収端付近の XAFS 信号 $\chi(k)$ に波数 k の 2 乗をかけたスペクトルを示す。高 k 領域でややノイズが多く見られるが、十分に解析に耐えるスペクトルが得られた。一見、両者に大きな差は見当たらないが、最も大きな違いは振幅の大きさが 2 倍程度 Ni *K* 吸収端付近の XAFS 信号が大きいことである。これは、Fe のまわりの最近接原子位置に大きなゆらぎが存在しているのではないかと推察できる。



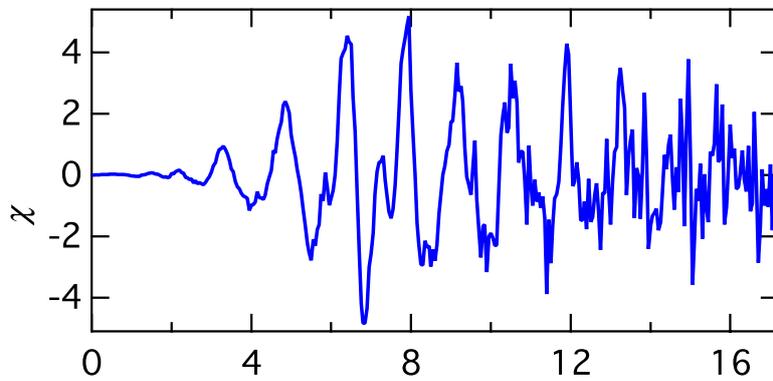


図2 30 Kにおける Fe (上) および Ni (下) 吸収端附近の $k^2 \chi(k)$ スペクトル

図3は、30 Kにおける Fe (上) および Ni (下) K 吸収端付近の $k^2 \chi(k)$ スペクトルのフーリエ変換を示す。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2倍以上も高い。第2配位以降のピークの大きな違いは、Fe K XAFS の結果には、 3.1 \AA 付近にピークが見られることである。この原子間距離は、立方格子の体心の位置（最近接原子間距離の $\sqrt{3}/\sqrt{2}$ 倍）に原子が存在することを示しており、XFH の結果と矛盾していない。

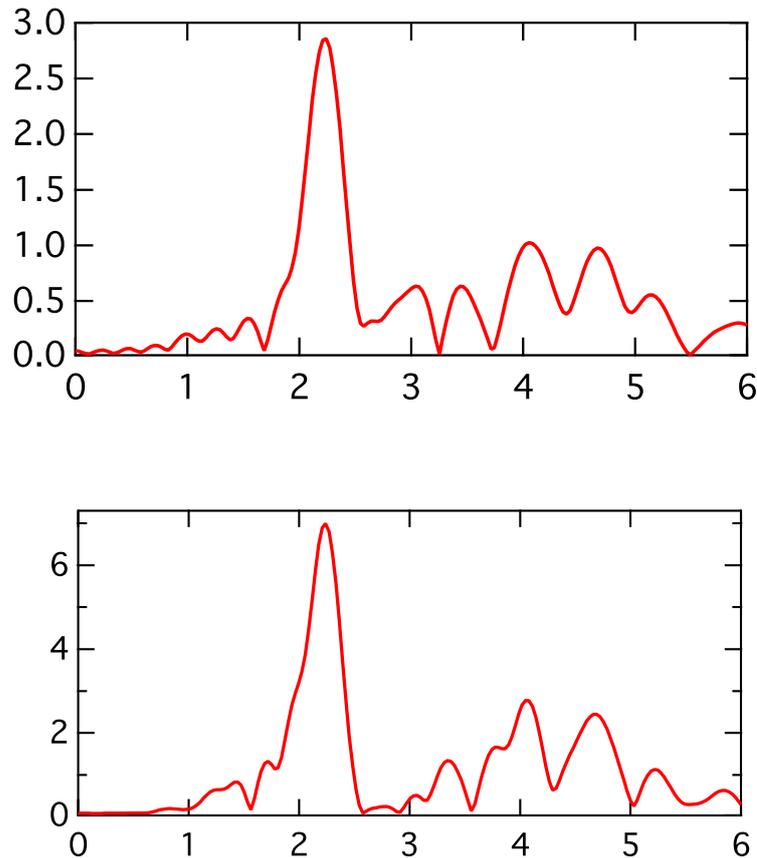


図3 30 Kにおける Fe (上) および Ni (下) 吸収端附近の $|F(R)|$ スペクトル

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、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.

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

- ① 論文（査読付）発表の報告（報告時期：2016年9月）