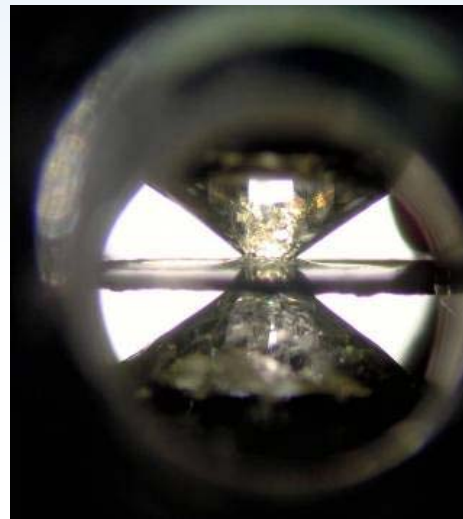


# Fe高圧相のX線吸収分光測定と次世代放射光光源への期待

広大院理  
石松直樹

共同実験者：佐田 祐介<sup>1</sup>, 内藤卓郎<sup>1</sup>, 圓山 裕<sup>1</sup>, 綿貫 徹<sup>2</sup>,  
河村 直己<sup>3</sup>, 水牧 仁一郎<sup>3</sup>, 入舩 徹男<sup>4</sup>, 角谷 均<sup>5</sup>  
(<sup>1</sup>広大院理, <sup>2</sup>JAEA, <sup>3</sup>JASRI, <sup>4</sup>愛媛大GRC, <sup>5</sup>住友電工)

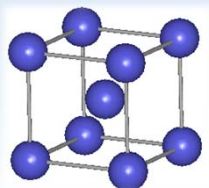


# 高圧下のFe, Co, Niの磁性と構造

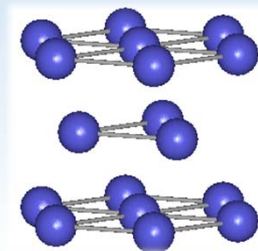
## Iron



bcc  $\alpha$ -Fe (FM)



$\sim 14$  GPa  
(1st. order  
martensitic trans.)

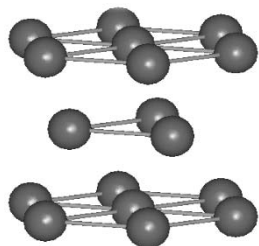


D. Bancroft *et al.*, J. Appl. Phys. **27**, 291 (1956)

## Cobalt



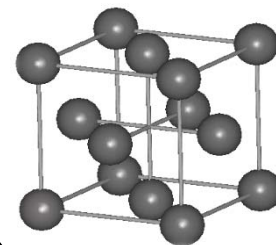
hcp  $\epsilon$ -Co (FM)



$\sim 100$  GPa  
(1st. order trans.)



fcc  $\beta$ -Co (NM?)

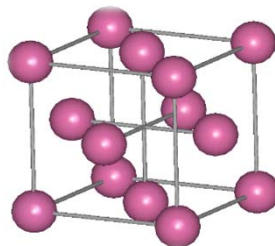


C.S. Yoo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 4132

## Nickel



fcc  $\gamma$ -Ni (FM)

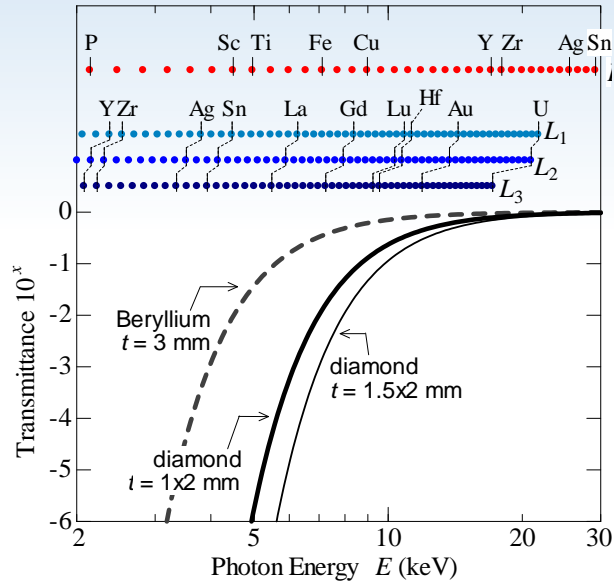


up to 200 GPa  
no transition

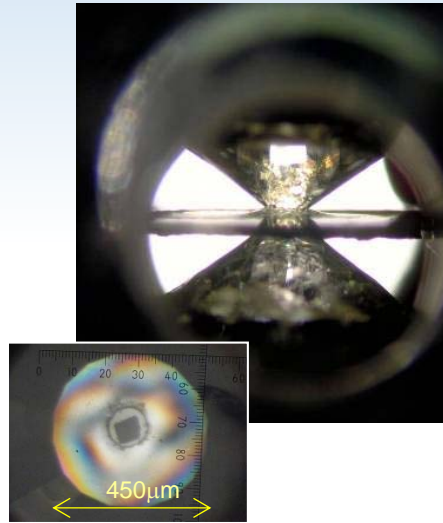
R. Torchio *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 237202 (2011)

# 高圧下XAFSの問題点と対策

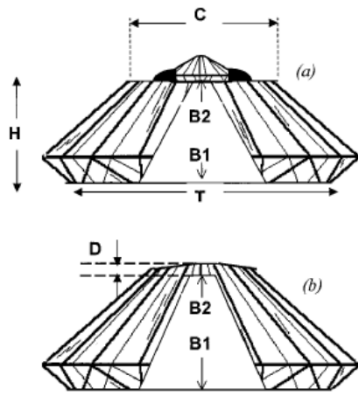
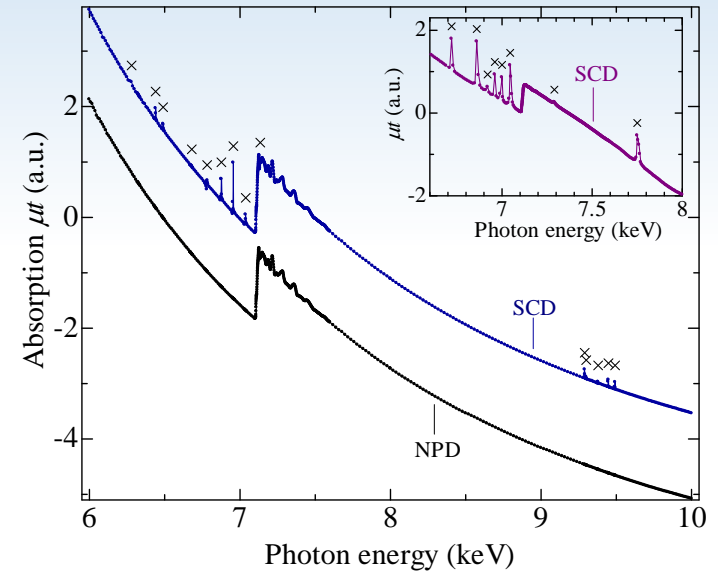
## アンビルの強いX線吸収



## 小さな試料サイズ



## 単結晶ダイヤモンドアンビルからのグリッチ



## Perforated anvils

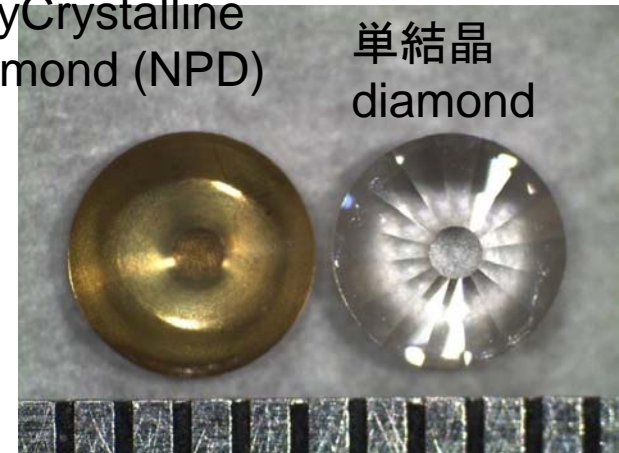
A. Dadashev et al., Rev. Sci. Instrum. **72**, 2633 (2001)



アンジュレータ  
光源やK.-B.  
mirrorの利用

Nano-  
PolyCrystalline  
Diamond (NPD)

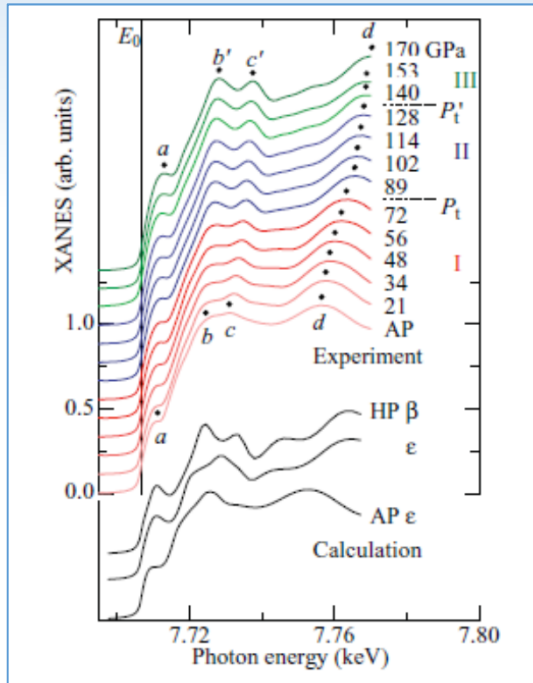
単結晶  
diamond



N. Ishimatsu et al., JSR (2012). **19**, 768-772

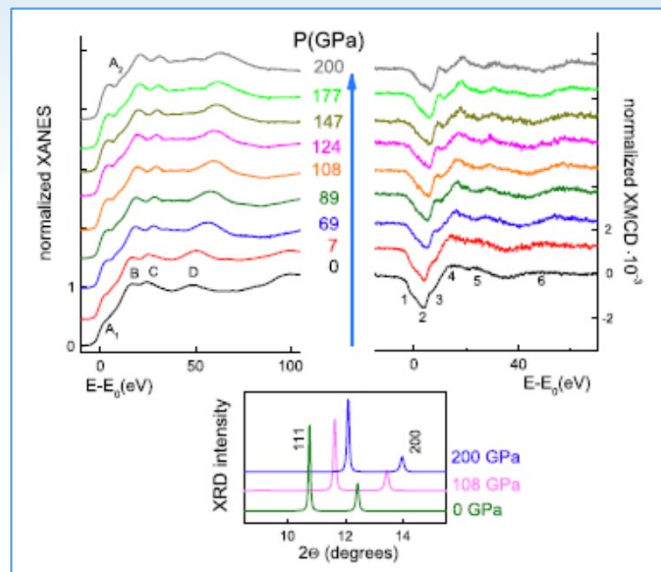
# DACで可能な高圧と高圧下XAFSの将来展望

$P \rightarrow 170$  GPa  
XAS+XMCD



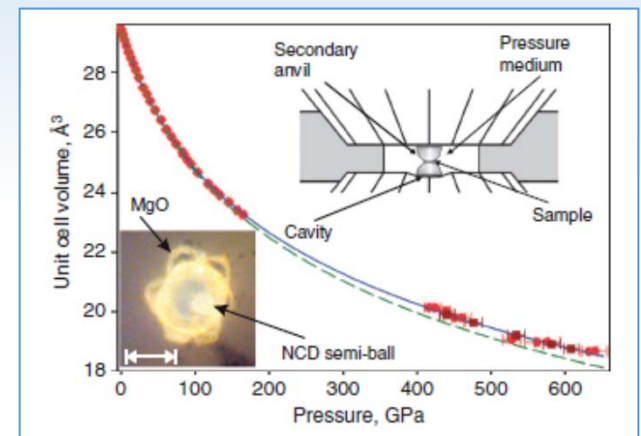
N. Ishimatsu *et al.*,  
PRB **83**, 180409(R) (2011)

$P \rightarrow 200$  GPa  
XAS+XMCD+XRD



R. Torchio *et al.*,  
PRL **107**, 237202 (2011)

$P \rightarrow 600$  GPa  
XRD



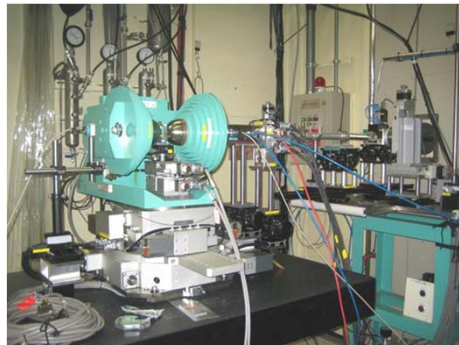
L. Dubrovinsky *et al.*,  
Nat. Commun., **3**, 1163 (2012)

## 高圧下XAFSの将来展望

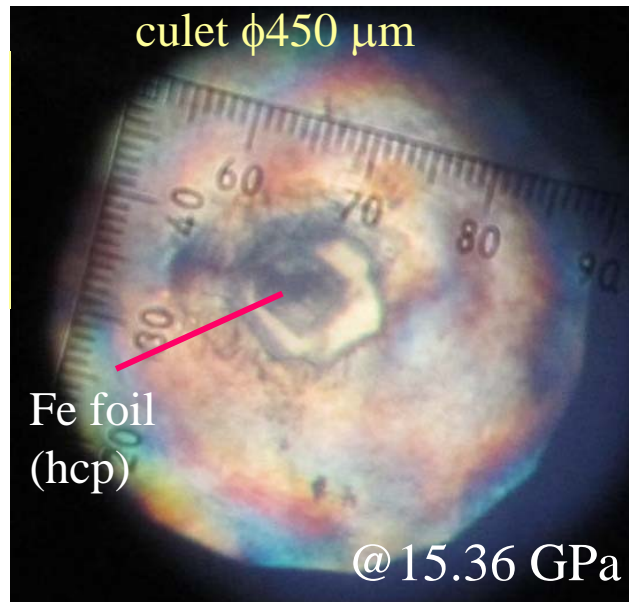
- 超高温高圧下などの多重極端条件の測定
- XRD+XAFS等の複合測定の進展
- 高エネルギーX線 ( $E > 20$  keV)の積極利用
- イメージング(位置分解)XAFS
- 衝撃圧縮でのXAFS解析

# 研究目的と実験

- 問題点: Feの $\alpha$ - $\epsilon$ 相転移における転移のトリガーは何か?
  - 加圧による強磁性秩序の乱れ
  - マルテンサイト変態
- Fe K吸収端のXMCDとEXAFSによる磁気相転移と構造相転移の同時観測
- Fe K吸収端EXAFSによるFeの局所構造の導出  
マルテンサイト変態の機構を精密解析
- 単結晶Feを用いたXRD実験: shear-induced転移の検証



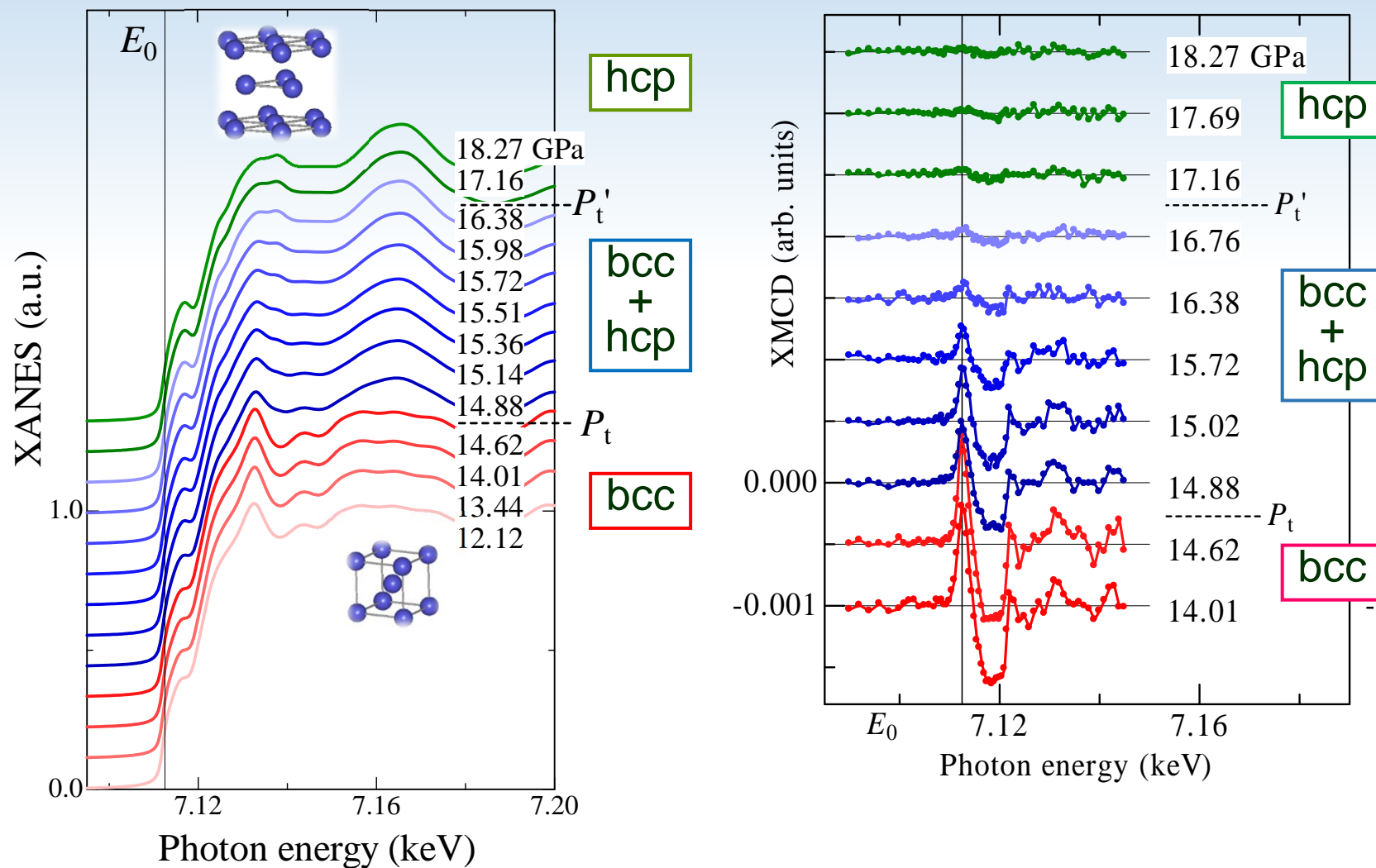
XAFS実験  
Spring-8  
BL39XU



加圧: DAC  
圧力媒体: **ヘリウム**  
準静水圧を実現

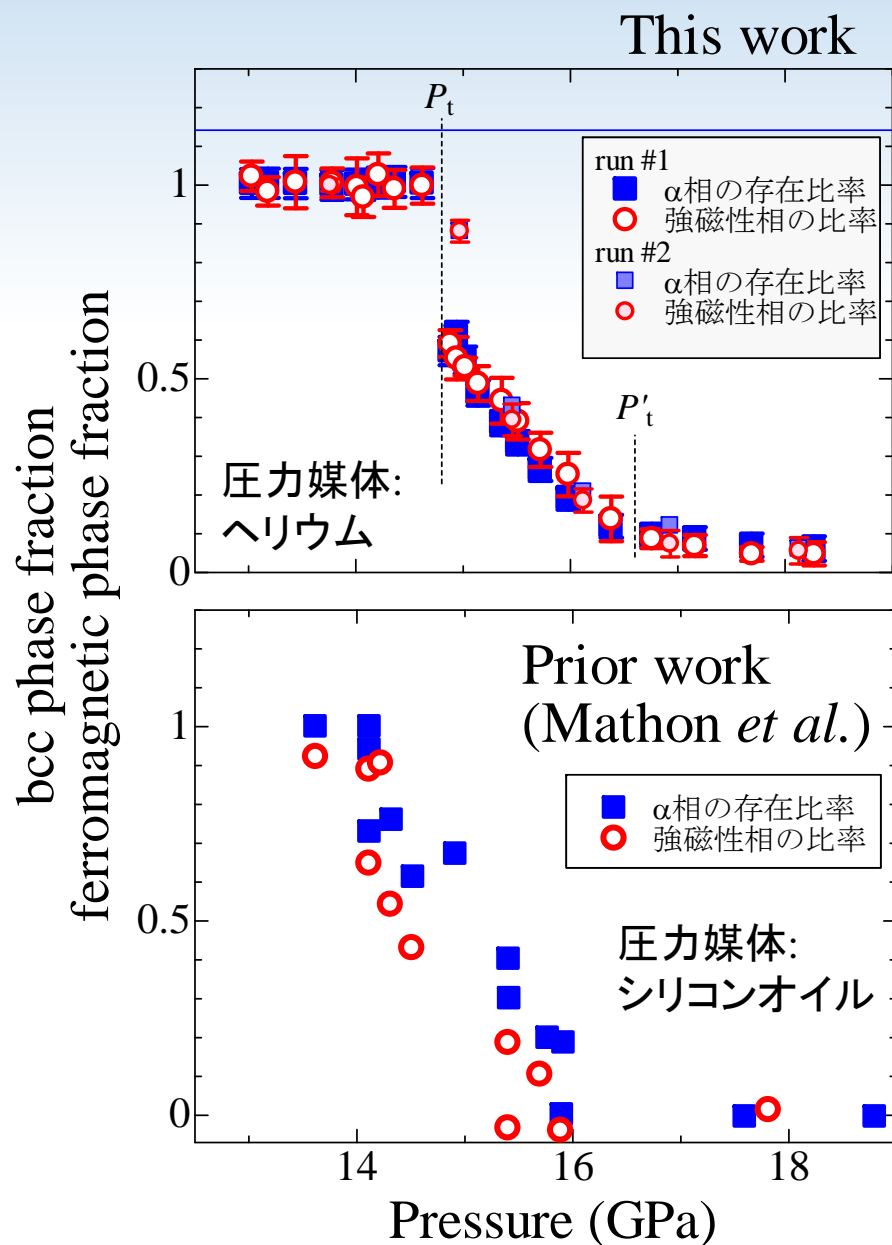
試料: Fe箔(多結晶)  
 $t=4 \mu\text{m}$   
NPDアンビルを使用

# XANESとXMCDでみる $\alpha$ - $\epsilon$ 相転移



- $P_t = 14.8$  GPaで,  $\alpha$ 相から $\epsilon$ 相への一次の相転移
- XMCDが消失した $\epsilon$ 相では強磁性秩序が消失

# 磁気相転移と構造相転移の比較



$P_t$ で急激な変化.  $\alpha$ 相が60%に減少

その後, 段階的に $\alpha$ 相が減少し, 非磁性の $\varepsilon$ 相が増加する

$$\Delta P = 2.3 \text{ GPa}$$

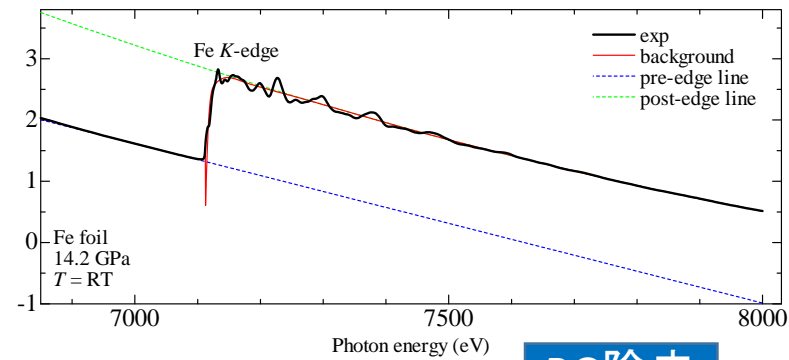
磁気相転移と構造相転移は同時

$\alpha$ 相  $\rightarrow$  強磁性

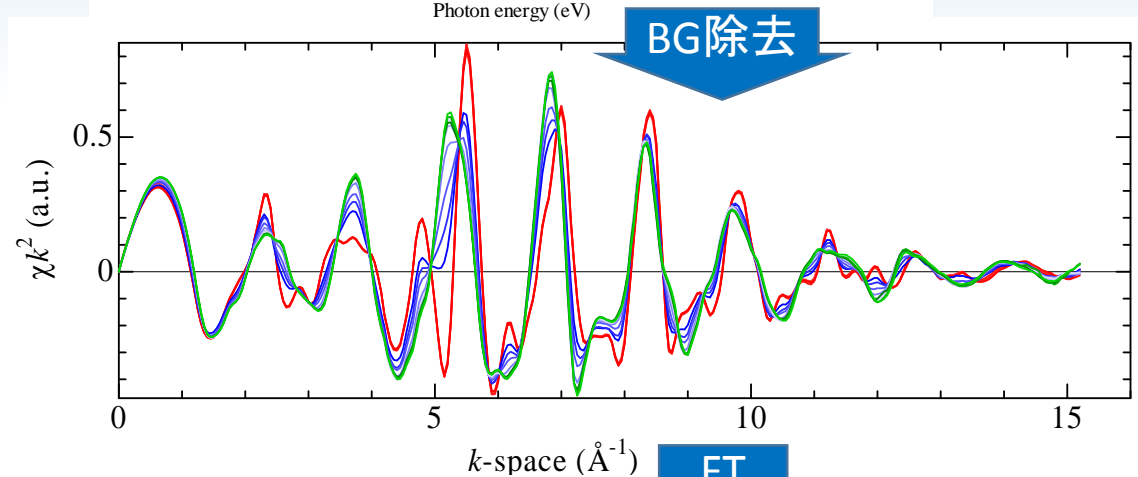
$\varepsilon$ 相  $\rightarrow$  強磁性秩序が消失

相転移のトリガーは $\alpha$ 相の強磁性の秩序の消失ではない.

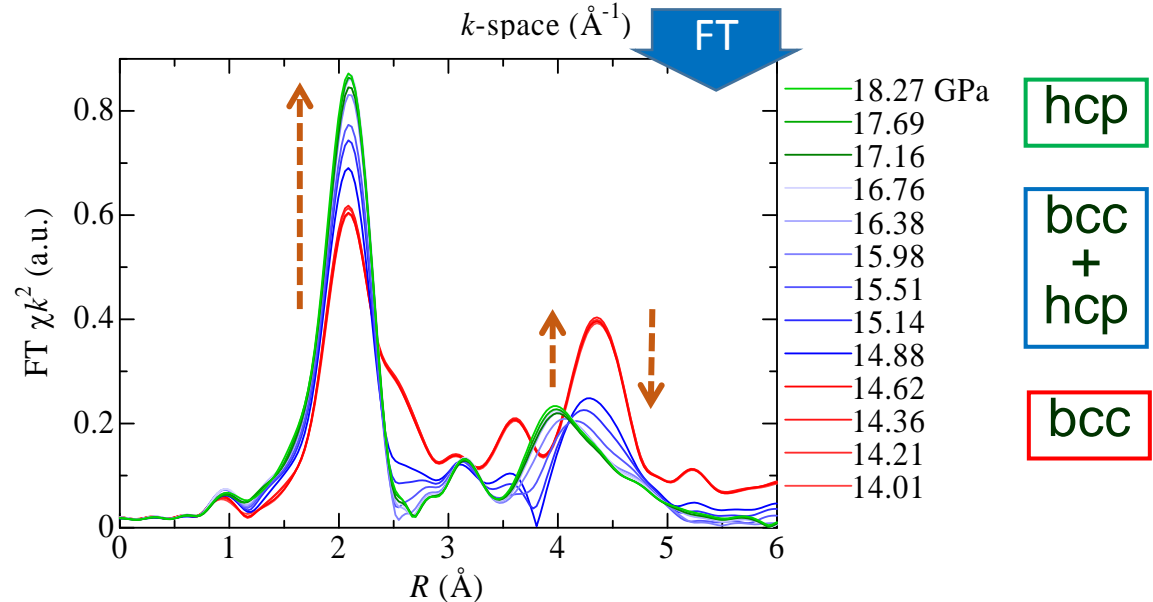
# EXAFSでみる Feの構造相転移



$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}$$

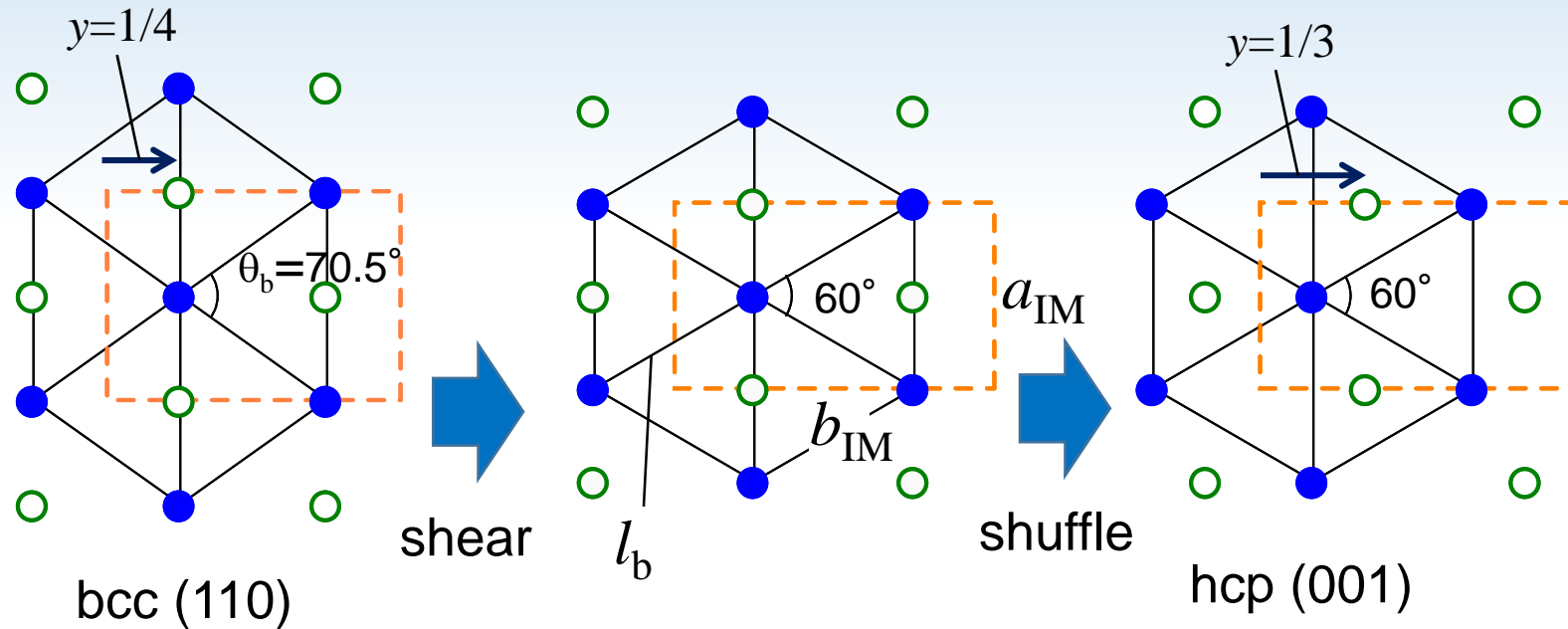


- NPD使用により $15\text{\AA}^{-1}$ までのEXAFS振動を明瞭に観測
- 構造相転移によりEXAFS振動が変化
- AthenaとArtemisを用いてEXAFSのデータ処理と解析





# Feの $\alpha$ - $\epsilon$ 構造相転移のプロセスと shuffleとshearの分離するEXAFSのモデル



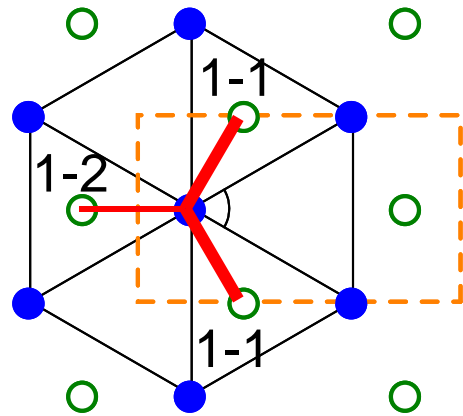
- マルテンサイト変態: shearとshuffleの2つの過程によってhcp構造に変形
- orthorhombic の単位胞 (空間群: Cmcm) でbccとhcpの中間構造を表現
- 原子位置:  $(0, y, 1/4)$
- $y$ はshuffleを表す ( $1/4 \rightarrow 1/3$ )
- $\theta_b$ はshearを表す ( $70.5^\circ \rightarrow 60^\circ$ )
- $y$ と $\theta_b$ の圧力変化から, shearとshuffleの過程をそれぞれ決定できる

# EXAFSによるshuffleとshearの分離

$$\chi_{\text{hcp}}(k) = \sum_j \frac{S_0^2 N_j f_j(k)}{k R_j^2} \sin(2kR_j + \delta_l(k)) e^{-2R_j/\lambda_e(k)} e^{-2k^2\sigma_j^2}$$

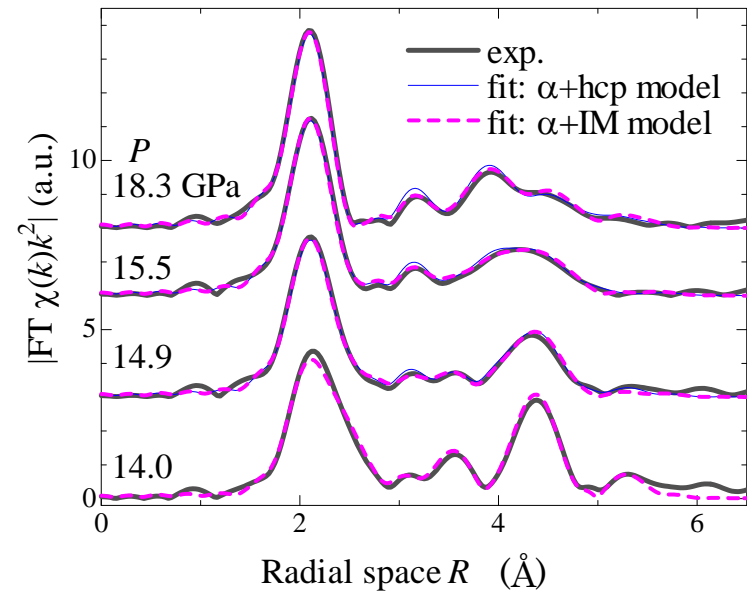
$$\chi_{\text{total}}(k) = \underbrace{\omega_\alpha \chi_{\text{bcc}}(k)}_{\text{bcc相}} + \underbrace{(1-\omega_\alpha) \chi_{\text{hcp}}(k)}_{\text{マルテンサイト相}}$$

$$R_j = R_j^{\text{eff}} + \Delta R_j$$



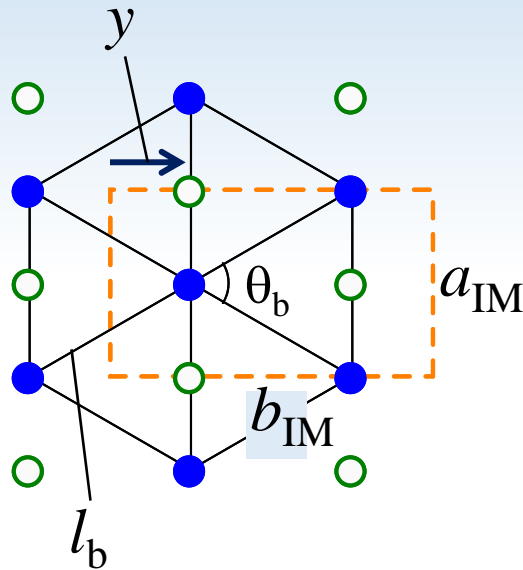
- $R_j^{\text{eff}}$  と  $\Delta R_j$  を  $a_{\text{IM}}, b_{\text{IM}}, c_{\text{IM}}, y$  と, それらの微小変化で表現. 下の表はその一例

カーブフィットの結果



$j-i$	$N_{j-i}$	$R_{j-i}^{\text{eff}} \text{ (Å)}$	description of $R_{j-i}^{\text{eff}}$	description of $\Delta R_{j-i}$
1-1	4	2.429	$\sqrt{(\frac{a}{2})^2 + [(\frac{1}{2} - 2y)b]^2 + (\frac{c}{2})^2}$	$\{\frac{a\Delta a}{4} + b(\frac{1}{2} - 2y)[\Delta b(\frac{1}{2} - 2y) - 2b\Delta y] + \frac{c\Delta c}{4}\} / R_{1-1}^{\text{eff}}$
1-2	2	2.429	$\sqrt{[(1 - 2y)b]^2 + (\frac{c}{2})^2}$	$\{b(1 - 2y)[\Delta b(1 - 2y) - 2b\Delta y] + \frac{c\Delta c}{4}\} / R_{1-2}^{\text{eff}}$

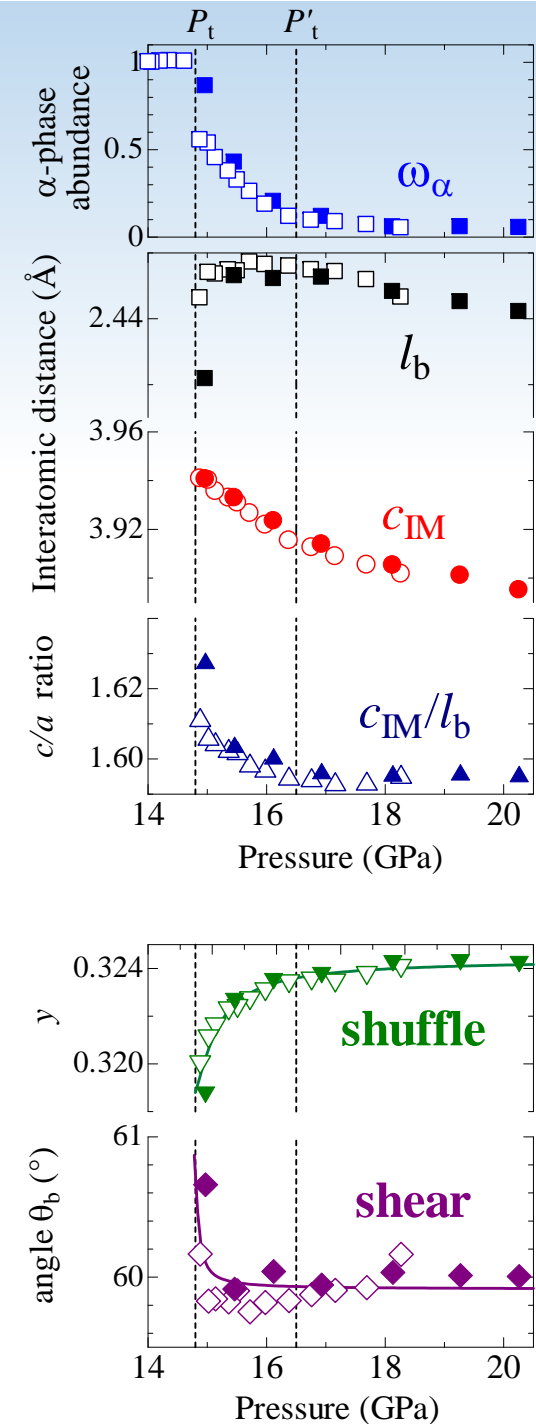
# EXAFSのフィット結果



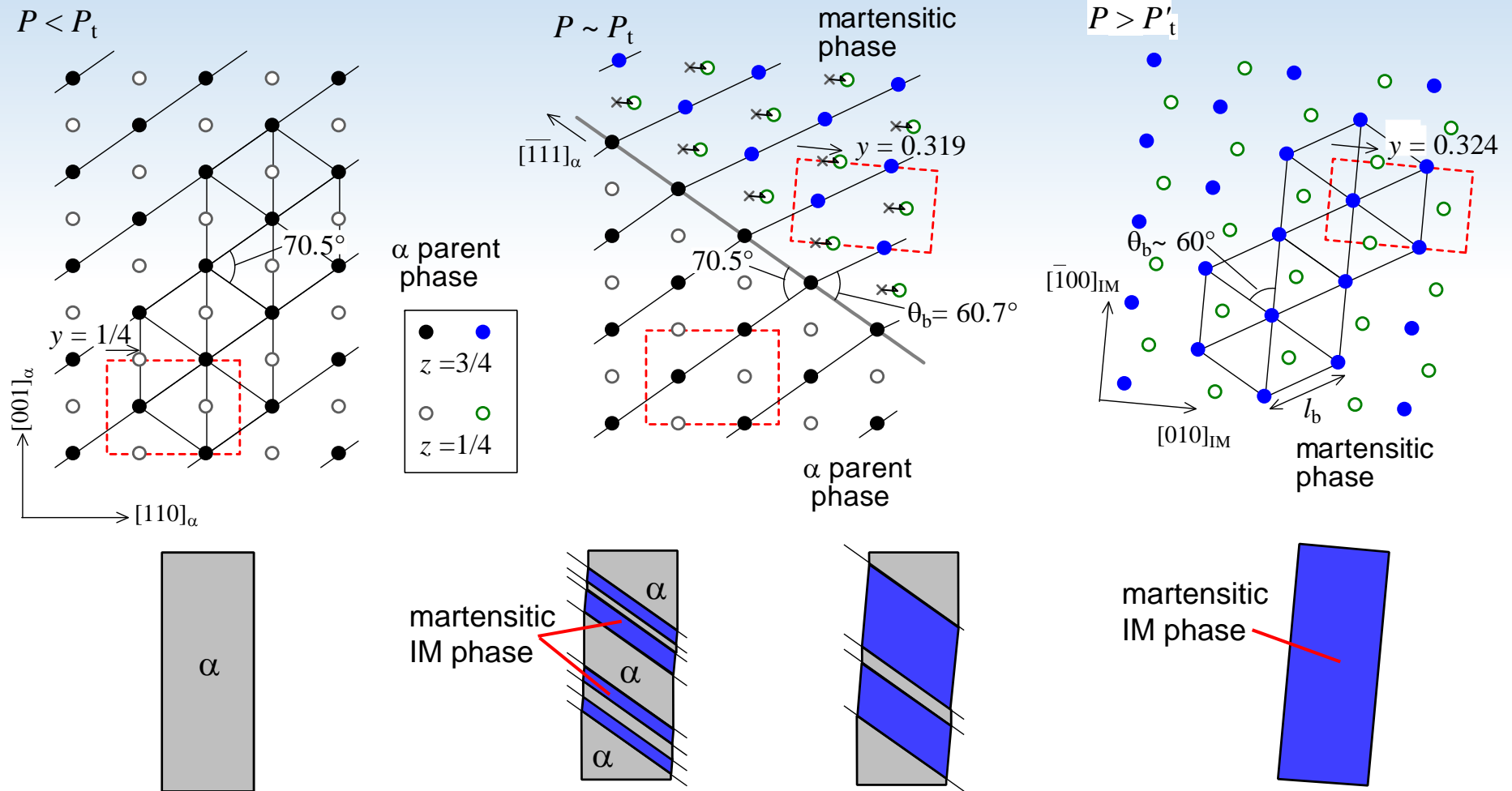
$$l_b = \frac{1}{2} \sqrt{a_{\text{IM}}^2 + b_{\text{IM}}^2}$$

$$\theta_b = 2 \arctan\left(\frac{a_{\text{IM}}}{b_{\text{IM}}}\right)$$

- FeとFeのボンド長 $l_b$ は、 $P_t$ で一旦膨らんで、その後収縮する。
- shearは $P_t$ 直後に終了するが、shuffleは段階的に進行する。
- shearとshuffleはdecoupled
- Feの相転移はshear stress-inducedの転移



# Feの相転移のモデル (Burgers-type)



- Burgers typeのモデルで説明できる
- shuffleが遅れて進行する。
  - 界面ではshuffleの進行が遅く、界面の数が減ると歪が緩和
- 転移が終了しても $y=1/3$ より小さい → 歪んだhcp相の可能性

## まとめ

- $\alpha$ - $\varepsilon$ 相転移における転移のトリガーは何か？
- 磁気相転移と構造相転移は同時
- Fe K吸収端EXAFSによるFeの局所構造の精密解析によりshearとshuffleの圧力変化の導出に成功
- 構造相転移にはshear stressが必要.
- 不完全なshuffle: 高圧相はhcpより対称性が低い構造？
- 現在, 単結晶を用いた加圧実験でshear stress-induced転移の検証を進めている

## 今後の課題

- $\alpha$ - $\varepsilon$ 転移(マルテンサイト変態)の組織形成の観測が不可欠.
- ドメインのサイズとその分布・結晶方位を明らかにしたい.
- コヒーレントX線や一軸性の強い衝撃圧縮実験が有用か？

謝辞: 本研究は鉄鋼研究振興助成の支援を受けて実施しています.