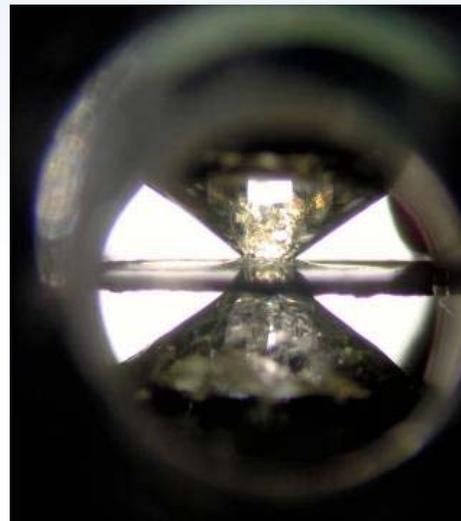


Fe高圧相のX線吸収分光測定と次世代放射光光源への期待

広大院理
石松直樹

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

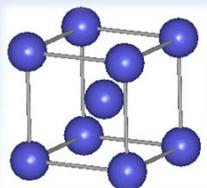


高压下のFe, Co, Niの磁性と構造

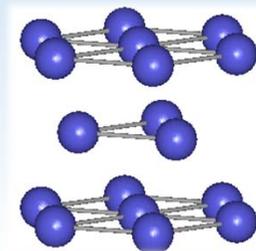
Iron



bcc α -Fe (FM)



~ 14 GPa
(1st. order
martensitic trans.)

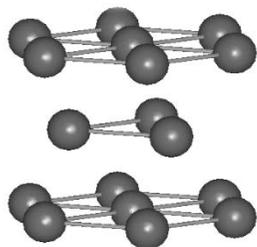


D. Bancroft *et al.*, J. Appl. Phys. **27**, 291 (1956)

Cobalt



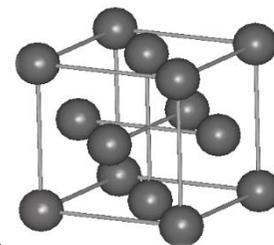
hcp ϵ -Co (FM)



~ 100 GPa
(1st. order trans.)



fcc β -Co (NM?)

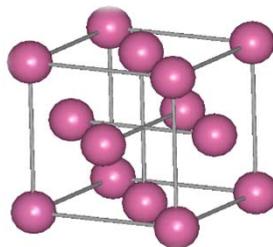


C.S. Yoo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 4132

Nickel



fcc γ -Ni (FM)

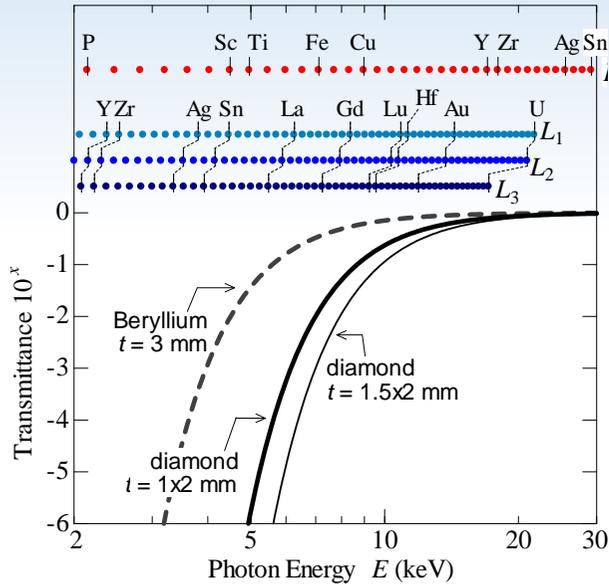


up to 200 GPa
no transition

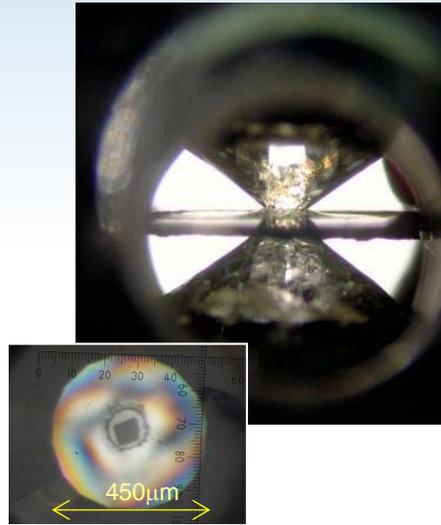
R. Torchio *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 237202 (2011)

高圧下XAFSの問題点と対策

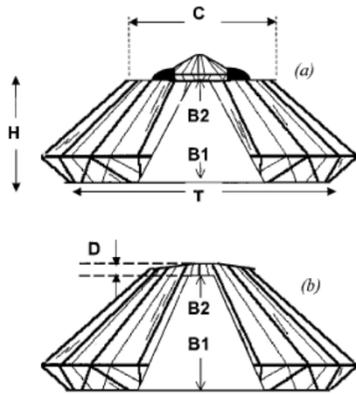
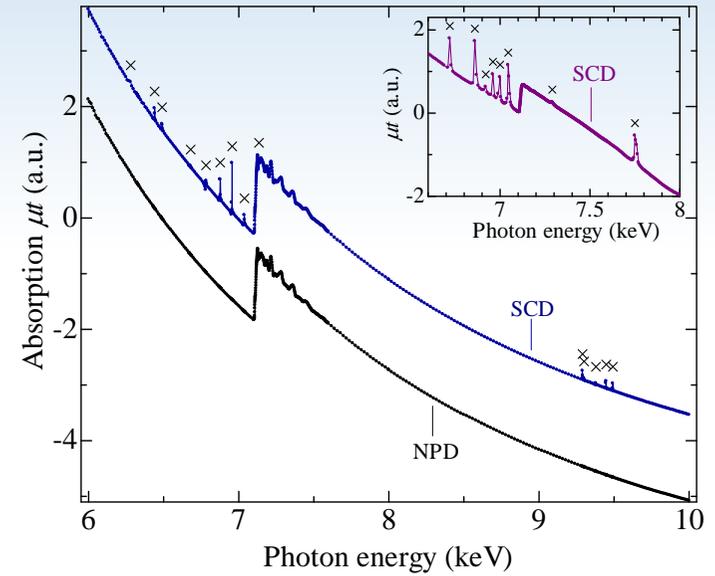
アンビルの強いX線吸収



小さな試料サイズ

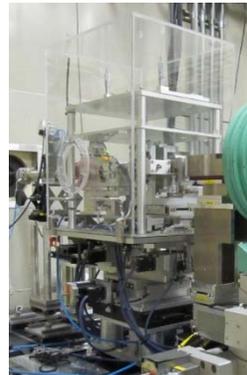


単結晶ダイヤモンドアンビルからのグリッチ



Perforated anvils

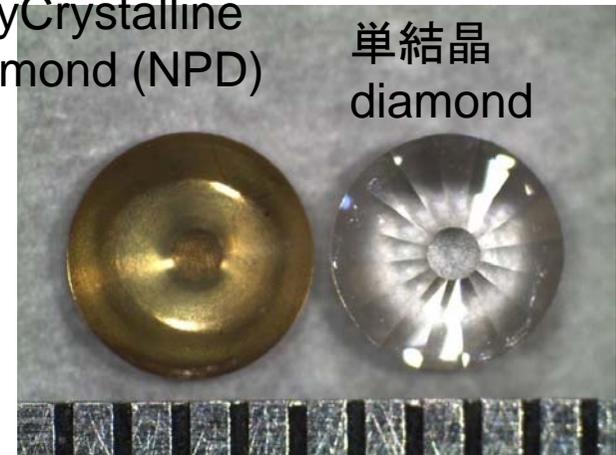
A. Dadashev et al., Rev. Sci. Instrum. **72**, 2633 (2001)



アンジュレータ光源やK.-B. mirrorの利用

Nano-PolyCrystalline Diamond (NPD)

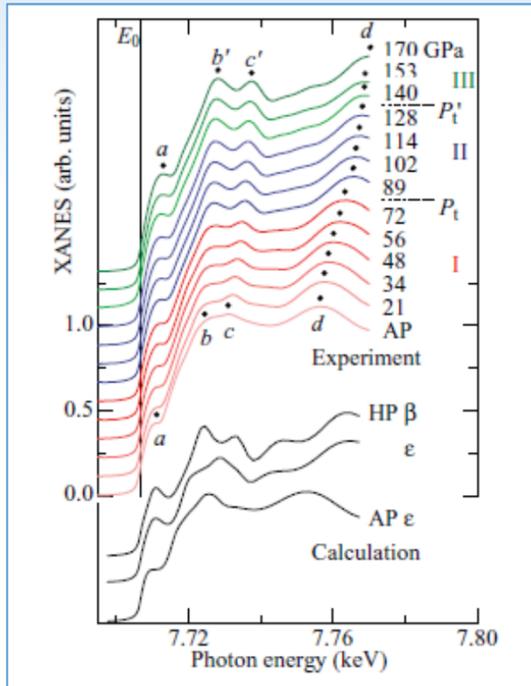
単結晶 diamond



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

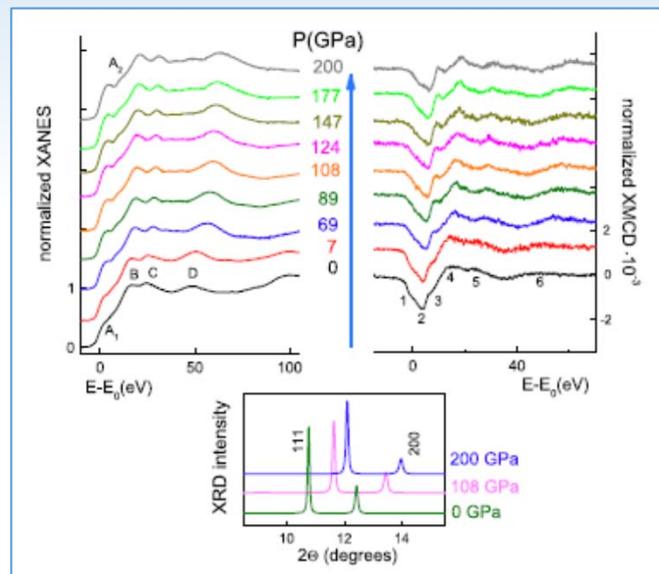
DACで可能な高圧と高圧下XAFSの将来展望

$P \rightarrow 170$ GPa
XAS+XMCD



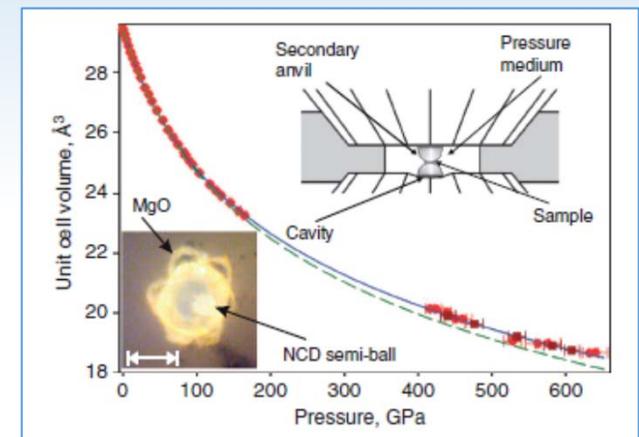
N. Ishimatsu *et al.*,
PRB **83**, 180409(R) (2011)

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



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

$P \rightarrow 600$ GPa
XRD



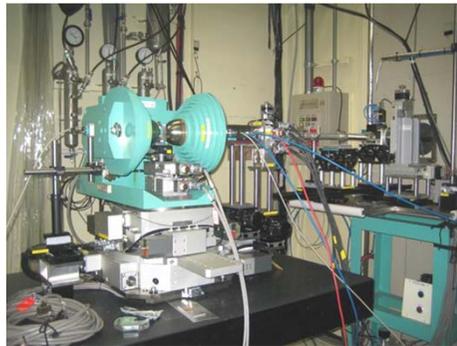
L. Dubrovinsky *et al.*,
Nat. Commun., **3**, 1163 (2012)

高圧下XAFSの将来展望

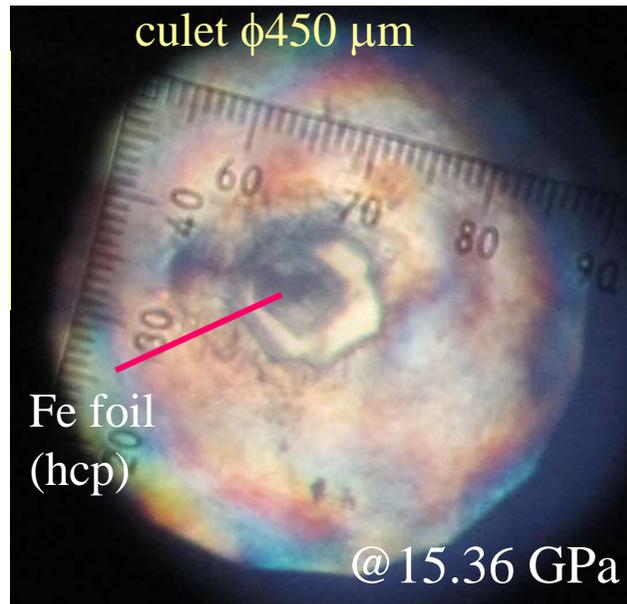
- 超高温高圧下などの多重極端条件の測定
- XRD+XAFS等の複合測定の進展
- 高エネルギーX線 ($E > 20$ keV)の積極利用
- イメージング(位置分解)XAFS
- 衝撃圧縮でのXAFS解析

研究目的と実験

- 問題点: Feの α - ϵ 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



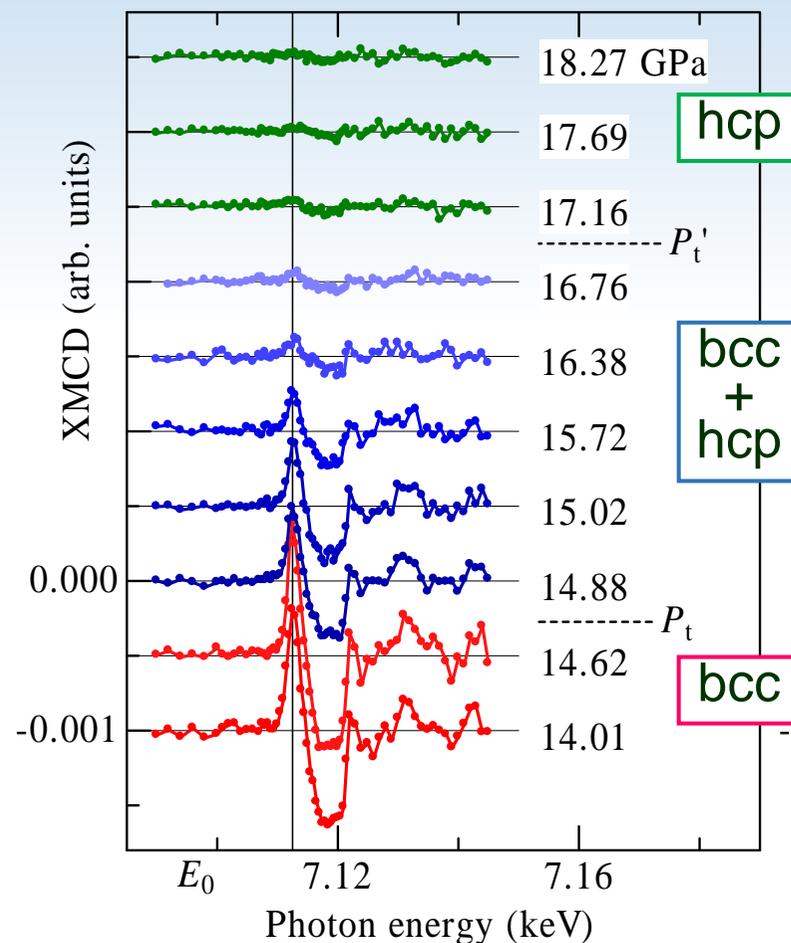
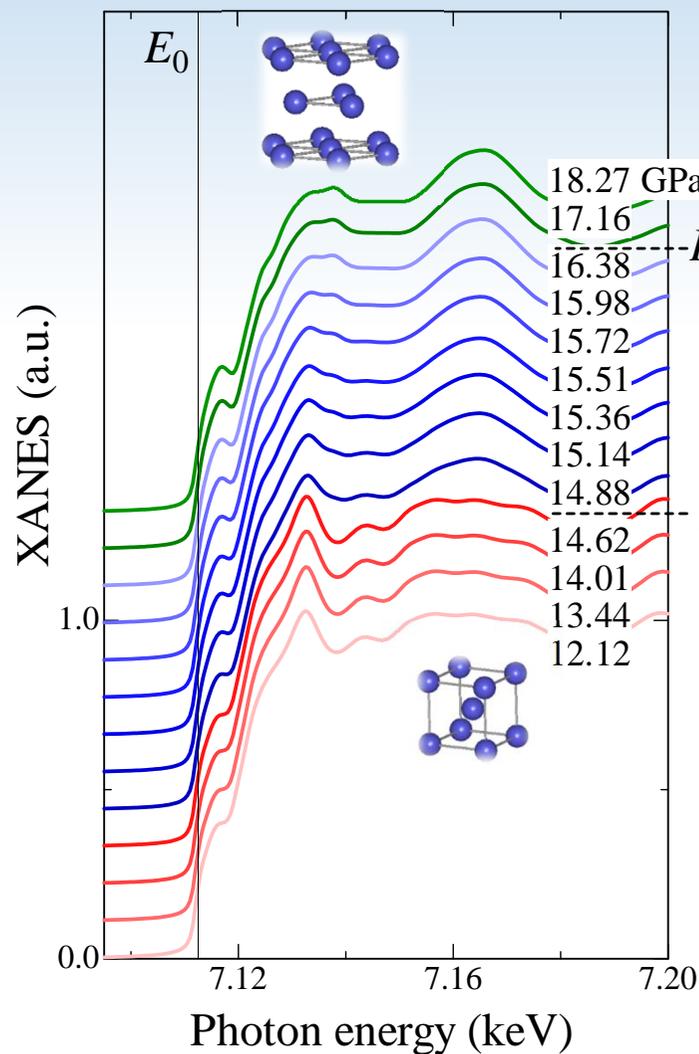
XAFS実験
Spring-8
BL39XU



加圧: DAC
圧力媒体: **ヘリウム**
準静水圧を実現

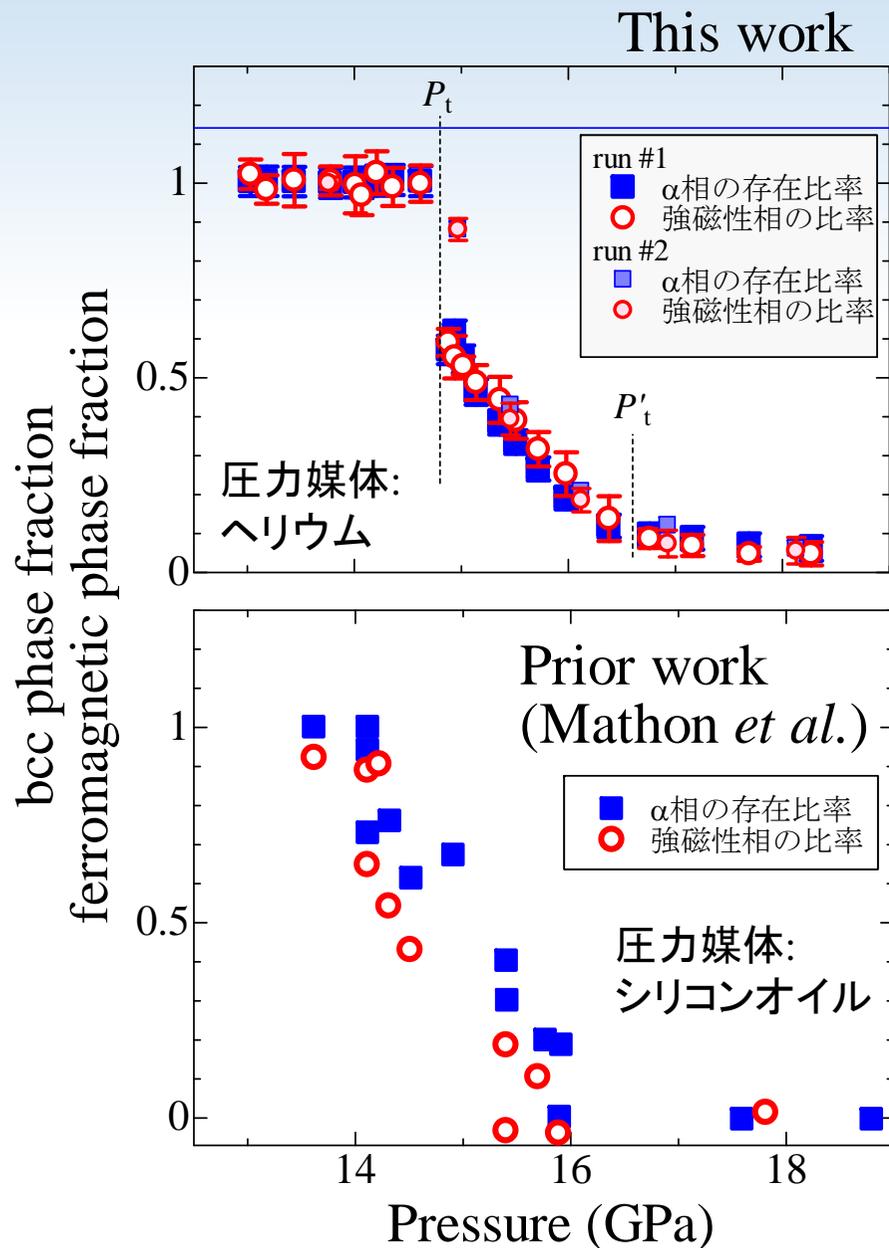
試料: Fe箔(多結晶)
 $t=4\ \mu\text{m}$
NPDアンビルを使用

XANESとXMCDでみる α - ϵ 相転移



- $P_t=14.8$ GPaで, α 相から ϵ 相への一次の相転移
- XMCDが消失した ϵ 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. α 相が60%に減少

その後, 段階的に α 相が減少し, 非磁性の ε 相が増加する

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

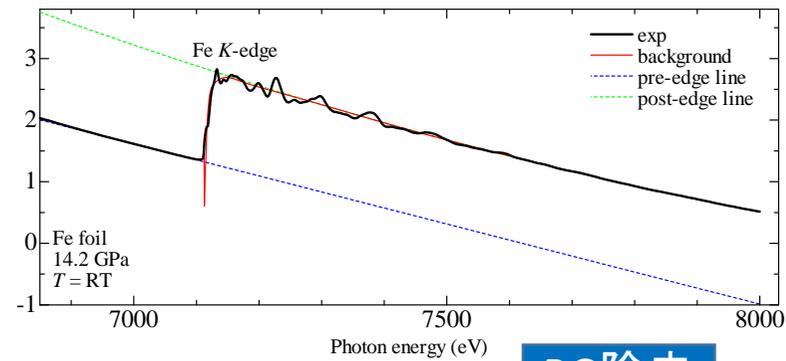
磁気相転移と構造相転移は同時

α 相 \rightarrow 強磁性

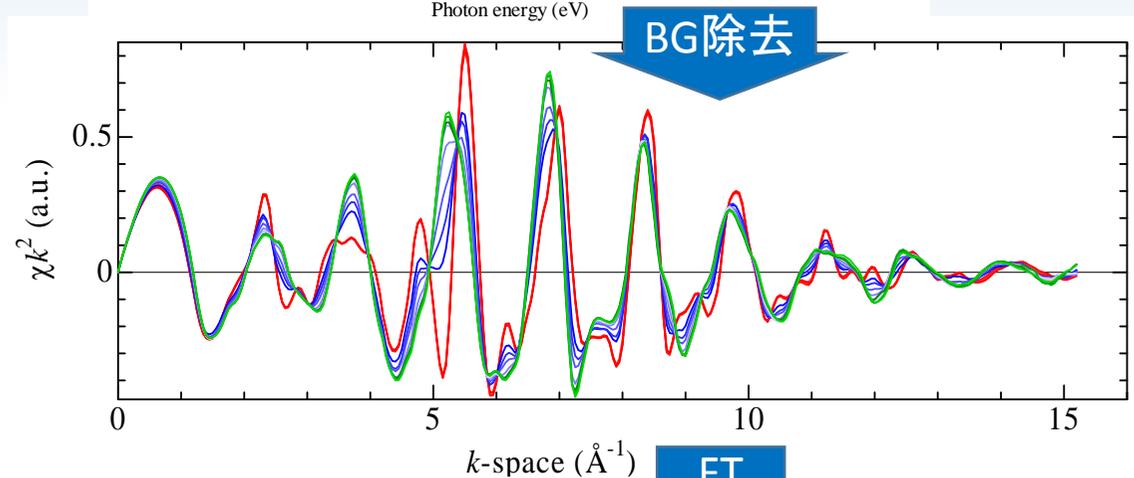
ε 相 \rightarrow 強磁性秩序が消失

相転移のトリガーは α 相の強磁性の秩序の消失ではない.

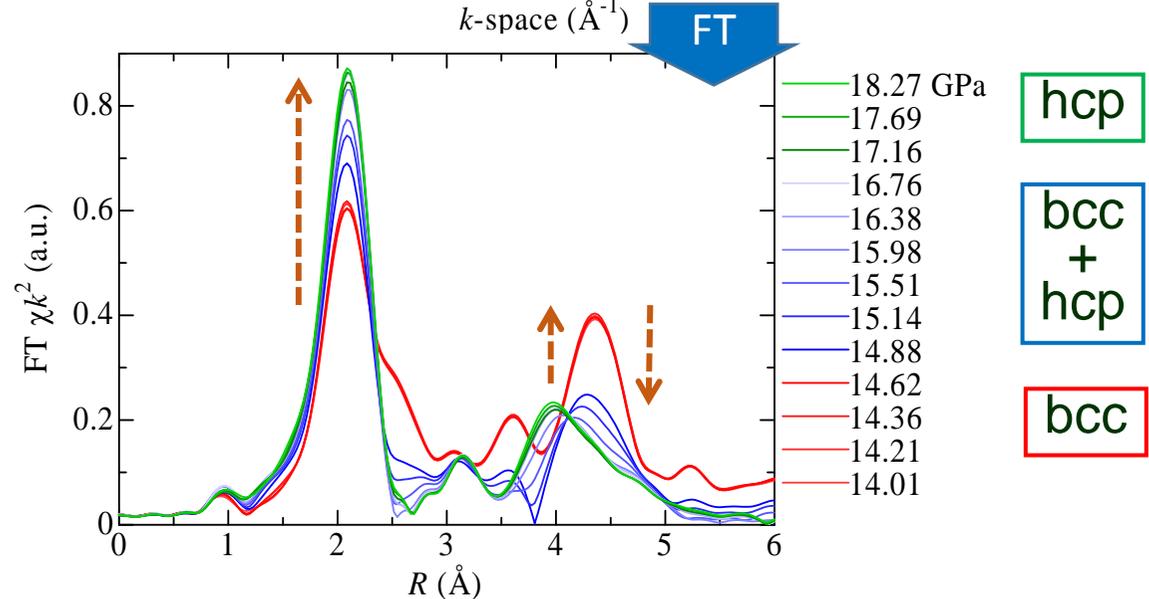
EXAFSでみる Feの構造相転移



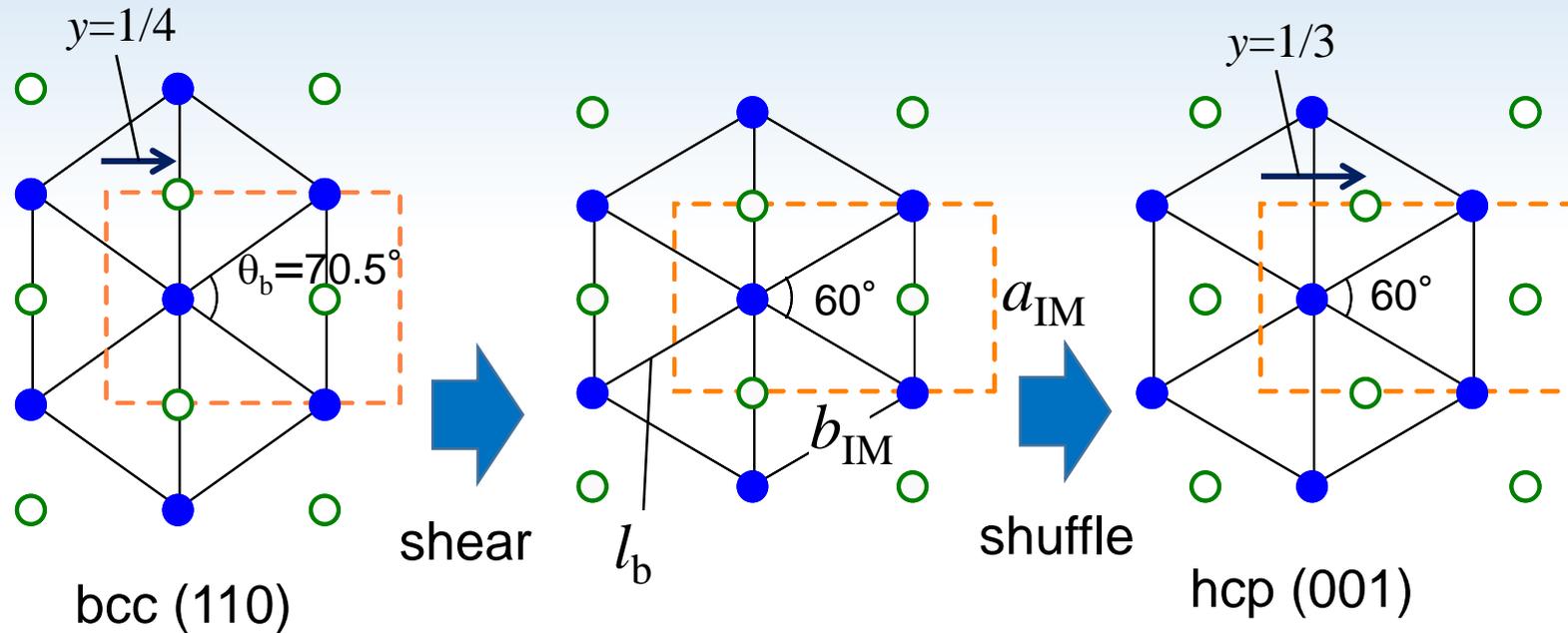
$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}$$



- NPD使用により 15\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 α - ϵ 構造相転移のプロセスと shuffleとshearの分離するEXAFSのモデル



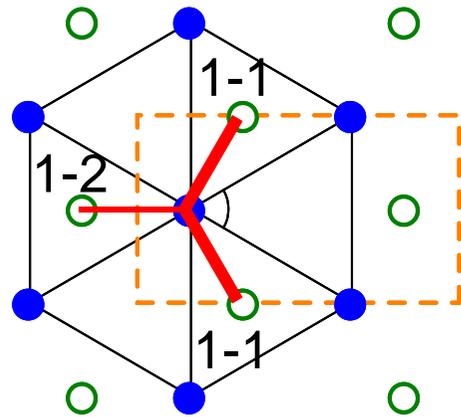
- マルテンサイト変態: shearとshuffleの2つの過程によってhcp構造に変形
- orthorhombic の単位胞 (空間群: Cmcm) でbccとhcpの中間構造を表現
- 原子位置: $(0, y, 1/4)$
- y はshuffleを表す ($1/4 \rightarrow 1/3$)
- θ_b はshearを表す ($70.5^\circ \rightarrow 60^\circ$)
- y と θ_b の圧力変化から, shearとshuffleの過程をそれぞれ決定できる

EXAFSによるshuffleとshearの分離

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

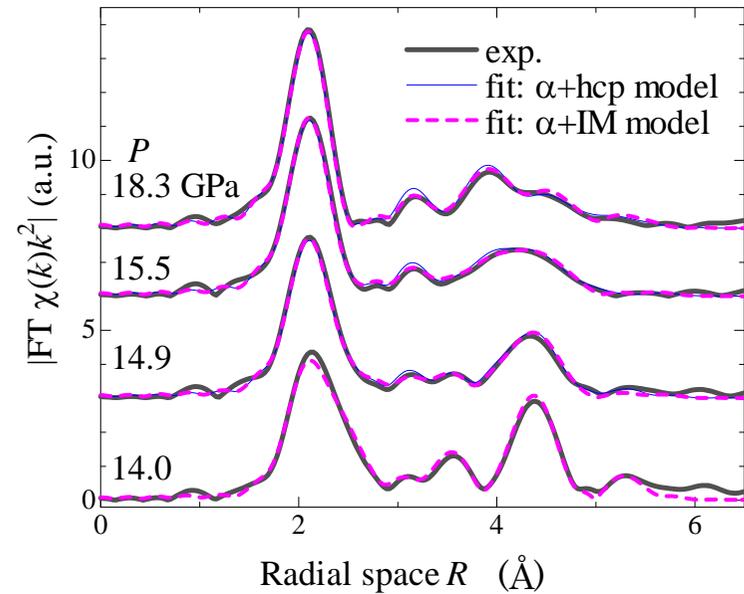
$$\chi_{\text{total}}(k) = \underbrace{\omega_\alpha \chi_{\text{bcc}}(k)}_{\text{bcc相}} + \underbrace{(1 - \omega_\alpha) \chi_{\text{hcp}}(k)}_{\text{マルテンサイト相}}$$

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



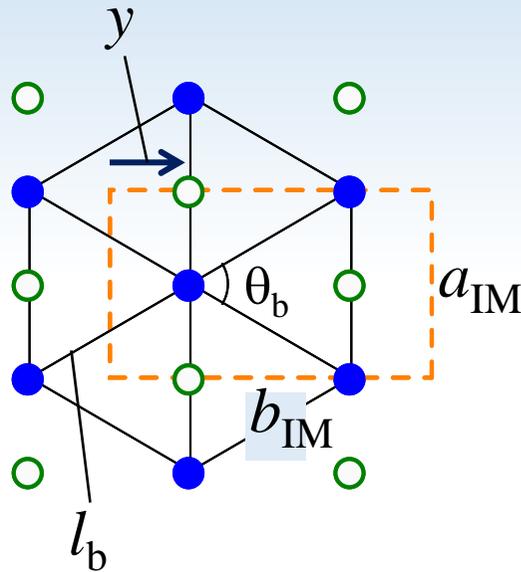
- R_j^{eff} と ΔR_j を $a_{\text{IM}}, b_{\text{IM}}, c_{\text{IM}}, y$ と, それらの微小変化で表現. 下の表はその一例

カーブフィットの結果



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

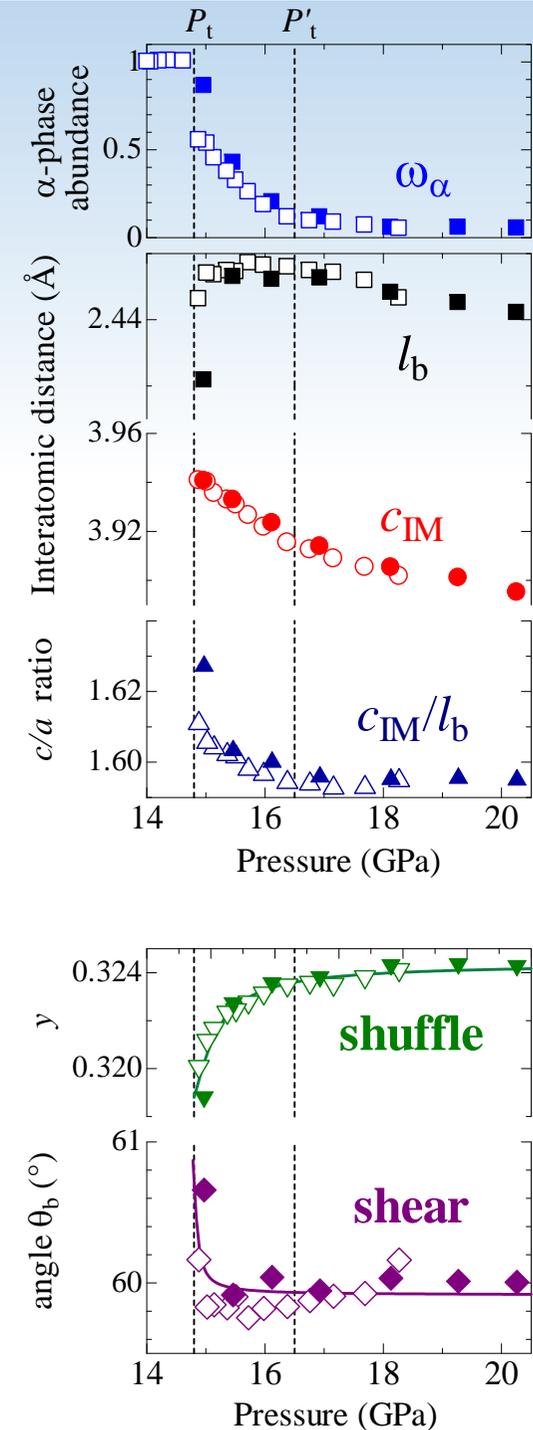
EXAFSのフィット結果



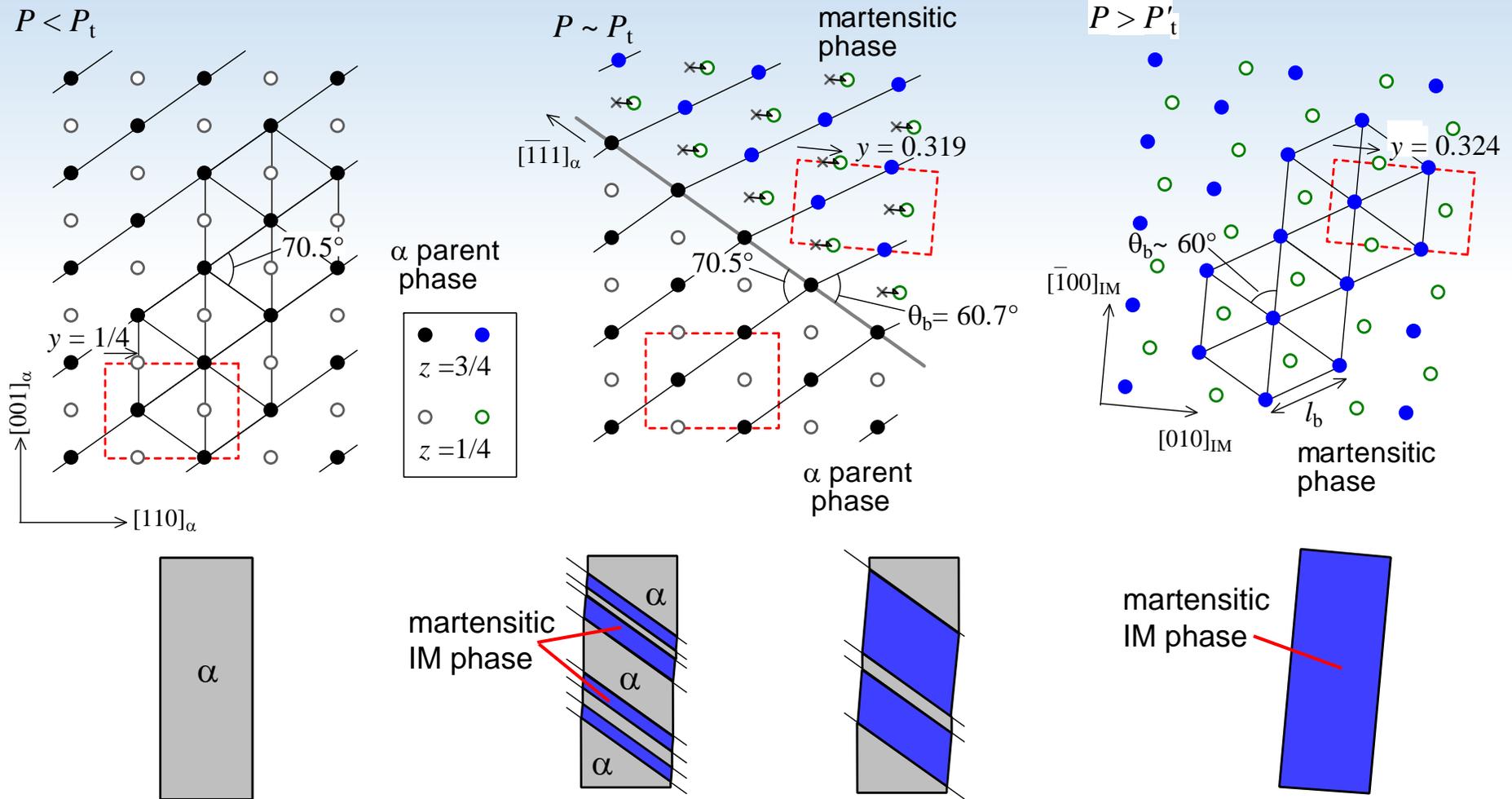
$$l_b = \frac{1}{2} \sqrt{a_{\text{IM}}^2 + b_{\text{IM}}^2}$$

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

- 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

- α - ε 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

- α - ε 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.