

Invar 合金の非熱膨張特性の起源解明

横山利彦^{1,2}, 江口敬太郎²

¹分子科学研究所, ²総合研究大学院大学

Origins of Negligible Thermal Expansion in Invar Alloys

Toshihiko YOKOYAMA^{1,2}, Keitaro EGUCHI²

¹Institute for Molecular Science, ²The Graduate University of Advanced Studies (SOKENDAI)

Abstract

極低温から室温以上までの広い温度範囲で熱膨張がほとんどない Invar 合金 fcc Fe₆₆Ni₃₄ と熱膨張が異方的で Invar/逆 Invar 特性を示す正方晶系 Mn₈₈Ni₁₂ martensite 合金の局所構造・局所熱膨張を、温度依存広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 法と経路積分有効古典ポテンシャル法に基づいた理論シミュレーションにより検討した。Fe₆₆Ni₃₄ Invar 合金では、Fe 周囲の熱膨張は極低温から室温まで確かにほとんどなく、Ni 周囲では金属 Ni より小さいものの有意な熱膨張が観測された。この合金の室温付近の非熱膨張は、Fe の電子状態が温度に応じて高スピンと低スピン配置をとるという従来モデルでは記述できたが、低温での非熱膨張は振動の量子効果であることが示された。正方晶系マルテンサイト Mn₈₈Ni₁₂ 合金では、短い *a* 軸は熱膨張が通常より大きく (逆 Invar 効果), 長い *c* 軸では熱膨張がほとんどない (Invar 効果) といった異方的熱膨張を示した。これは Mn 原子が温度に応じて *c* 軸方向に長い非球形低スピン配置と球形高スピン配置の両方の配置をとることに由来することがわかった。いずれの合金でも、Fe, Ni あるいは Mn, Ni の 2 種類の元素まわりの局所構造・局所熱膨張は決して同一ではなく、X線回折で与えられる晶系や格子定数はあくまで平均のもので、各原子の局所構造を反映していないことに留意すべきである。

1. はじめに

1897 年, スイスの Guillaum [1] は, 室温付近で熱膨張のほとんどない FeNi 合金 (Fe 65.4%, Ni 34.6%) を発見した。この Invar 合金が登場した後も非熱膨張材料の開発は進み, 今日に至るまで Invar 合金あるいはその類似合金からなる非熱膨張材料は, 半導体加工, 精密鋳型, 顕微鏡, 望遠鏡等さまざまな精密機器に対して極めて広く日常的に用いられている。Guillaum は, Invar 合金の発見と熱膨張の精密測定法の開発の功績から, 1920 年ノーベル物理学賞 (Einstein の前年) を受賞した。この奇妙な Invar 効果の起源について, 1963 年, Weiss [2] は簡単な 2 準位モデルを提唱した。この Weiss モデルは, Fe 原子が原子半径の大きい安定な高スピン (HS) 状態と原子半径が小さく不安定な低スピン (LS) 状態の両方をとり得るといものである。低温では安定な HS 状態にあるが, 温度上昇に伴って LS 密度が増え, 平均原子間距離は短縮する。そして, この負の熱膨張がちょうど非調和振動に由来する本来の熱膨張と相殺されるのである。このモデルは Invar 合金の非熱膨張起源の本質をおおよそ捉えたものとして認知されているが, 実際の系はもっとはるかに複雑な磁気構造を呈することが指摘され, 現在まで, 固体物性物理のひとつの long-standing problem として知られている。たとえば最近の第一原理量子計算 [3] では, Fe, Ni とともに原子ごとに

異なる磁気モーメントを示し, またその向きも非平行であることが提唱されており, 真の理解にはまだまだ至っていない [4]。

本研究では, 電子状態から視点を変えて, 局所構造・局所熱膨張と極低温熱膨張に焦点を当てた検討を行った。本来の熱膨張は非調和熱振動に由来するものなので, 低温では振動の量子効果 (零点振動) が重要と予想される。しかし Invar 効果に対する低温での量子効果に言及した論文は報告されていない。また, Fe の電子状態変化に伴って Fe 周囲の第 1 配位原子間距離の短縮は予想できるが, Ni 周囲の第 1 配位の熱膨張がどうなるかは直感的にはわからない。さらには, 熱膨張が非調和振動に由来するものであれば, 熱膨張のないこの系において逆に非調和振動がどのようであるか興味があった。これらの観点から, EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure, 広域 X 線吸収微細構造) によって Fe, Ni 周囲の局所熱膨張や非調和性を検討し, また, 経路積分有効古典ポテンシャル (Path-Integral Effective Classical Potential, PIECP) 法 [5] に基づいた Monte Carlo (MC) 計算を行い, 量子効果, 局所熱膨張, 非調和性などの問題を検討した [6]。

一方, 少し違った Invar 特性を示すと思われる Mn₈₈Ni₁₂ 合金も検討した。この合金の粉末 X 線回折を測定したところ, 正方晶系で *c* 軸に熱膨張がほとんどなく (Invar 効果),

a 軸は普通より大きな熱膨張（逆 Invar 効果）を示すことがわかった。また、この合金は、過去の研究 [7] から、高温では立方晶にマルテンサイト変態し形状記憶性をもつことが知られている点でも興味深い。さらに、この合金は $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ Invar 合金とは違って磁気構造が単純である。すなわち、(001) 面内で強磁性的、(001) 面間で反強磁性的磁気相互作用を呈する反強磁性体で、磁気モーメントは平行・反平行であり、Mn の磁気モーメントの大きさは同じとされている。スピナルブのような磁気抵抗素子の反強磁性基板としても有効な材料であり、 $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ Invar 合金のような磁気的な曖昧さが生じないことも話をわかりやすくする利点となる。本研究では、この合金で Invar/逆 Invar 効果が同時に生じる理由を解明し、また、無秩序合金における平均格子構造と局所構造の相違を検討するなどの目的で、X線回折・EXAFS・PI-ECP 計算による研究を行った [8]。

2. 実験・データ解析・理論計算

EXAFS 測定は、Photon Factory BL-9C において $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ 合金箔 (8 μm) の Fe, Ni-K 吸収端、ならびに、 $\text{Mn}_{88}\text{Ni}_{12}$ 合金箔 (12.5 μm) の Mn, Ni-K 吸収端を、10 K 程度の極低温から室温までの温度範囲で透過法により測定した。FeNi 合金の測定の際は、試料温度を試料近傍に設置した校正済 Si ダイオードと Cu 箔の EXAFS 温度依存性を併せて見積もったが、BL-9C の温度制御器の表示温度は 3 K 以内で一致していた。EXAFS の解析は主として第 1 配位圏について行い、3 次のキュムラント展開式 [9] を用いて非調和性を考慮した。FeNi 合金では、原子間距離の絶対値は FEFF8 理論標準 [10] で求め、相対値は最低温データを基準とした。MnNi 合金では、距離の絶対値・相対値とも FEFF8 理論標準 [10] を用いた。なお、第 1 配位圏にはいずれの金属原子も存在する（たとえば FeNi 合金において、吸収原子を Fe とした場合、Fe 周囲に Fe, Ni 両方が存在する）が、Fe, Ni, Mn と原子番号が近く、EXAFS では散乱原子として区別できないものとした。EXAFS であるから、吸収原子は当然 2 種の原子の区別が可能であるが、散乱原子については吸収原子と両金属原子の平均距離が求められていることになる。

$\text{Mn}_{88}\text{Ni}_{12}$ 合金の格子定数は、分子研・機器センターの極低温粉末 X 線回折装置（リガク）を用いて実験的に決定した。用いた X 線は Cu $K\alpha$ 線であり、検出 X 線は、Mn $K\alpha$ 蛍光 X 線を除くため graphite 結晶で分光した。主に 311, 113 反射を用いて面心正方格子定数 a, c を得た。なお、Bravais 格子では体心正方格子であるが、面心立方格子への変態を想定しているため、便宜上、面心正方格子として格子定数を与えた。

FeNi, MnNi 合金の PIECP MC 計算は、それぞれ fcc, fct モデル構造（合計 500 原子）を、原子配置の異なる 11 種を無作為に作成のうえ MC 計算し、結果を後で平均して物理量を算出した。原子ポテンシャルは、金属に対してよく用いられる経験的な Embedded Atom Method (EAM) [11] を用いた。詳細は原著 [6, 8] を参照されたい。

3. 結果と考察

3.1. $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ Invar 合金

まず、 $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ Invar 合金の結果を述べる。Fig. 1(a) は PIECP 計算で用いた Fe HS, LS 原子間ポテンシャルのいずれか一方を使って $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ Invar 合金と仮想的 fcc Fe の平均ポテンシャルを計算した結果である。両系とも第 1 配位原子間距離として HS では 2.530 Å, LS では 2.491 Å 程度に極小値を有し、Invar 合金では HS が 25.0 meV 安定、fcc Fe では逆に LS が 8 meV ほど安定になっている。したがって、Invar 合金では温度上昇に伴う原子間距離の短縮（非調和振動による熱膨張との相殺、Invar 効果）が期待でき、fcc Fe では温度上昇に伴って原子間距離が通常非調和振動由来の熱膨張よりも大きく伸びる（Anti-Invar 効果）ことが予想できる。

Fig. 1(b-d) には、本研究の EXAFS から決定された第 1 配位原子間距離と文献値 [12] から得た格子定数に関して、量子 PIECP MC と古典 MC 計算の結果を示した。まず、Fig. 1(b,c) から、Fe 周囲の第 1 配位はほとんど熱膨張がないのに対し、Ni 周囲の第 1 配位は熱膨張がはっきりと観測されていることがわかる。ただし、Ni 周囲も金属 fcc Ni

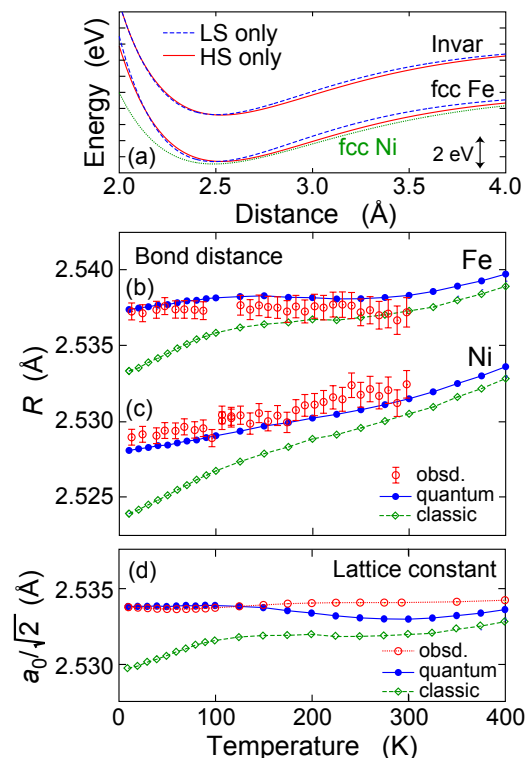


Figure 1

(a) Binding energies of Invar $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ (top lines), fcc Fe (bottom lines), and fcc Ni (bottom, green dotted line) as a function of the first nearest-neighbor distance at a temperature of 0 K. For Fe, two types of the potentials for the HS (red solid line) and LS (blue dashed line) states are depicted. (b,c) The first nearest-neighbor bond distance around Fe (b) and Ni (c) given by the experimental EXAFS data (red open circle with an error bar), PIECP (blue circles and solid line, quantum) and the classical MC (green diamond and dashed line, classic) methods. (d) Equilibrium first nearest-neighbor distance ($a_0/\sqrt{2}$) given by the experimental literature data (red circle and dotted line) [12], and the PIECP and classical MC simulations.

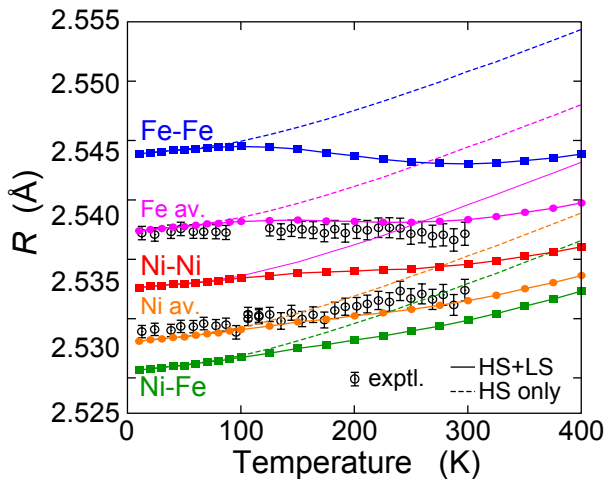


Figure 2
 Simulated bond distances of Fe-Fe (blue square and solid line), Ni-Ni (red square and solid line), and Ni-Fe (green square and solid line) pairs, together with the average ones around Fe (pink circle and solid line) and Ni (orange circle and solid line). The experimental data for the average one around Fe and Ni are also shown. The dashed lines are the PIECP results by using only the HS state in Fe.

の値に比べるとその熱膨張はかなり小さくなっている。PIECP 計算の結果は、原子間距離・格子定数とも実験値とよく一致している。一方、古典的計算では、低温(<100 K)での一致が悪く、低温ではむしろ正常な熱膨張を呈してしまっている。量子論と古典論では全く同じ原子間ポテンシャルを用いており、この差異は量子揺らぎの有無に起因する。すなわち、Invar 合金において低温で熱膨張がないことは振動の量子効果であると結論できる。

Fig. 2 には PIECP MC 計算による第 1 配位 Fe-Fe, Ni-Fe, Ni-Ni の原子間距離の温度変化を示した。HS 状態のみの計算値 (破線) は正常な熱膨張を示す仮想的な計算と考えてよい。Fe-Fe 配位は熱膨張がほとんどなく、HS 状態のみの計算値とのずれも一番大きい。しかし、Ni-Ni, Ni-Fe 配位でも、熱膨張は HS 状態のみの計算値に比べてかなり小さく、電子状態が単一の Ni も Fe の状態変化の影響で熱膨張が顕著に抑制されていることがわかった。Fig. 1(c) の EXAFS の結果で、Ni 周囲第 1 配位の熱膨張が Ni 金属より小さかったこととよく対応している。また、PIECP 計算の結果から、Ni-Fe の熱膨張より Ni-Ni 配位の熱膨張が強く抑制されているといえ、Fe の電子状態変化の影響が直接的な Ni-Fe 配位に比べて間接的である Ni-Ni 配位に強く及んでいるという結果は興味深い。これは、Ni が多く配位する Fe は HS 状態を取りやすく、かつ、Ni-Ni ポテンシャルが Ni-Fe より柔らかく格子定数に追従しやすいことが原因である。

Fig. 1(b,c) から明らかのように、Fe と Ni では周囲原子との原子間距離が異なっている。結晶構造は fcc であるから、本来 Fe と Ni の幾何構造は熱膨張も含めて一致すべきかもしれないが、実際には異なることがはっきりと示された。すなわち、X線回折で与えられる格子定数や晶系はあくまで平均のものであり、無秩序合金における局所構造は

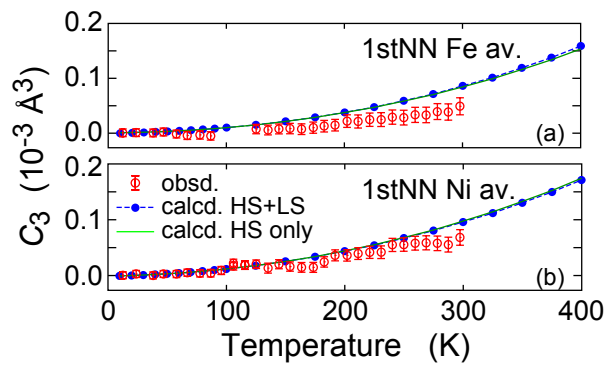


Figure 3
 Mean cubic relative displacement C_3 given by the experimental EXAFS (red open circle with an error bar) and by the PIECP simulations using the two-state (blue circle and dashed line) and the HS-only (green solid line) models for the average first nearest-neighbor bonds around Fe (a) and Ni (b).

X線回折から決定できるものではないといえる。Fig. 3 に第 1 配位の動径分布の非対称性 $C_3 = \langle (r-R)^3 \rangle$ (R は平均原子間距離) について、EXAFS 実験値および PIECP MC 計算値を示した。熱膨張がなくとも第 1 配位の分布の非対称性 (= 非調和性) は Ni 周囲のみならず Fe 周囲もきちんと存在し、単純な熱膨張と C_3 の 1 対 1 の関係はないことがわかった。

3.2. Mn₈₈Ni₁₂ Martensite 合金

続いて Mn₈₈Ni₁₂ マルテンサイト合金の結果を述べる。Fig. 4 に EXAFS による第 1 配位原子間距離の温度変化を示した。この系は正方晶であるため Mn, Ni の EXAFS と第 1 配位が 2 種類の原子間距離から構成されると仮定して 2-shell で解析した。その結果、Mn 周囲は確かに長短 2 種類の結合 Mn(*l*), Mn(*s*) が観測できたが、Ni 周囲は長短の差がほとんどなく面心立方格子的な挙動を示した。また、原子間距離も Mn, Ni で 0.03 Å 程度の差があった。FeNi 合金と同様に、X線回折で与えられる平均的な正方晶構造は局所的には保たれていないことが明らかとなった。

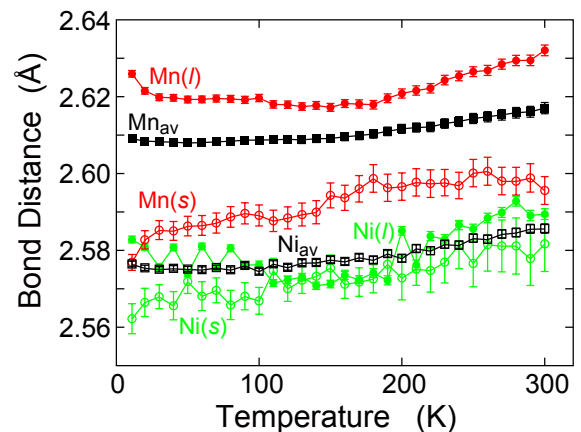


Figure 4
 Experimental bond distances in Mn₈₈Ni₁₂ determined by the Mn and Ni K-edge EXAFS. *l*, *s*, and *av* denote the longer and shorter bonds and the average, respectively.

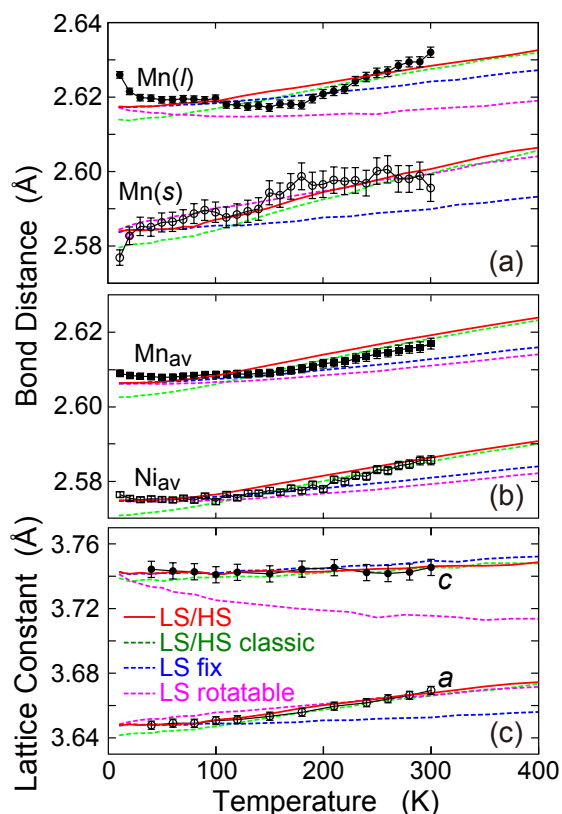


Figure 5
 Simulated bond distances for (a) Mn(l) and Mn(s) and (b) Mn_{av} and Ni_{av}, and (c) fct lattice constants a and c, together with the experimental EXAFS and XRD data with error bars. Four kinds of simulated results are depicted: the quantum LS-HS model (red solid line), the classic LS-HS model (green dashed), the tetragonal-axis fixed LS model (blue dashed), and the tetragonal-axis rotatable model (purple dashed).

MnNi 合金では、Mn 原子が正方歪を示すことから、Mn LS 原子形状を回転楕円体型と仮定し、次の (i)~(iv) の 4 つの構造モデルに基づくシミュレーションを行った。そのモデルとは、(i) Mn LS 原子が低温では *c* 軸方向に長軸を描き、温度上昇とともに向きが無秩序になるモデル (LS rotatable model)、(ii) Mn LS 原子が温度に依らず *c* 軸方向に長軸を描いたモデル (LS fixed model)、(iii) Mn が回転楕円体型 (LS) と球形 (HS) の 2 種類の状態をとり、楕円体の長軸は *c* 軸方向に向きを描いているモデル (LS/HS model)、(iv) (iii) の古典論モデル (LS/HS classic model) である。Fig. 5(c) には、粉末 X 線回折による格子定数の温度変化の実験結果を計算結果とともに示した。実験的には、長い *c* 軸は熱膨張がほとんどなく、短い *a* 軸は熱膨張が大きいことがわかった。LS rotatable model では *c* 軸が負の熱膨張を示し、LS fixed model では *a* 軸の熱膨張がほとんどなく、いずれも実験事実を再現しなかった。これに対して、LS/HS モデルでは、格子定数だけでなく、Fig. 5(a,b) の原子間距離を含めてよい一致を示した。LS/HS classic モデルでもおおむね良好な結果であるが、FeNi 合金の際と同じく、低温では大きな熱膨張を呈しており実験結果と合致しない結果である。結局、量子論的な LS/HS モデルが最も妥当といえる。この LS/HS モデルでは、Mn 原子が、低温で楕円体の長

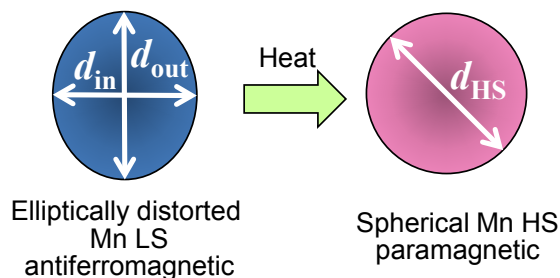


Figure 6
 LS/HS model for Mn electronic structure in the Mn₈₈Ni₁₂ alloy. At low temperature, elliptically distorted Mn LS state with $d_{in}=2.57$ Å and $d_{out}=2.64$ Å is dominant. With a temperature rise, the population of the Mn HS state with $d_{HS}=2.62$ Å increases. This model successfully explains the experimental temperature dependence of the bond distances and the lattice constants.

軸は *c* 軸方向に向きを描いているが、温度上昇に伴い HS の割合が増え *a*, *c* 軸の距離の差は小さくなっている。さらに、HS での球の直径 (2.62 Å) が、LS での短軸 (2.57 Å) よりかなり大きく、長軸 (2.64 Å) よりわずかに短いという状況が実現している [Fig. 6 参照]。一方、Ni は温度によって電子状態は変化せず球形の 1 種となる。以上から、長い *c* 軸方向では熱膨張のない Invar 効果、短い *a* 軸方向では熱膨張が大きい逆 Invar 効果が生じたと言える。なお、Mn 原子が LS から HS に変化することは、3d 電子数の変化に由来する。Mn₈₈Ni₁₂ 合金では、Mn は LS が安定であるが、温度上昇で HS 濃度が高まり、その結果として熱膨張に異常な現象が観測されたと言える。

4. まとめ

Invar 合金 Fe₆₆Ni₃₄ と協奏的 Invar/ 逆 Invar 効果を示す Mn₈₈Ni₁₂ マルテンサイト合金の局所構造・局所熱膨張を温度依存 EXAFS 法と量子論を組み込んだ PI-ECP 法に基づく理論シミュレーションにより検討し、Invar 効果の発現機構などを考察した。Fe₆₆Ni₃₄ Invar 合金では、Fe 周囲の熱膨張は極低温から室温まで確かにほとんどなく、一方、Ni 周囲では金属 Ni より小さいものの有意な熱膨張が観測された。この合金の室温付近の非熱膨張は、Fe の電子状態が温度に応じて HS と LS 配置をとるという従来モデルでほぼ記述できたが、低温での非熱膨張はむしろ振動の量子効果であると結論できた。正方晶系 Mn₈₈Ni₁₂ 合金では、短い *a* 軸の熱膨張は通常より大きく (逆 Invar 効果)、長い *c* 軸の熱膨張はほとんどない (Invar 効果) という異方的熱膨張を示した。これは Mn 原子が温度に応じて *c* 軸方向に長い回転楕円体形状の LS 配置と球形 HS 配置の両方の配置をとることで説明できた。いずれの合金でも、Fe, Ni あるいは Mn, Ni の 2 種類の元素周囲の局所構造や局所熱膨張は決して同一ではなく、X 線回折で与えられる fcc や fct 構造はあくまで平均のもので、局所的には各原子の構造を反映していない点に留意すべきであるとわかった。このことは磁気構造を量子力学的計算で検討するなどの今後の研究にも重要な指針であるといえる。

謝辞

EXAFS の測定は PF-PAC No. 2010G551, 2012G008 に基づいて行いました。また、プレスリリースや KEK ならびに物構研公式 HP でも成果を紹介いただきました。XAFS ステーション担当, KEK 物構研広報担当の皆様には感謝いたします。また、研究の一部において、日本学術振興会科学研究費補助金・基盤研究 (A) (No. 22241029) を活用しました。

引用文献

- [1] C. E. Guillaume, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. **125**, 235 (1897).
- [2] R. J. Weiss, Proc. R. Soc. Lond. A **82**, 281 (1963).
- [3] M. van Schilfgaarde, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, Nature (London) **400**, 46 (1999).
- [4] E. F. Wasserman, Ferromagnetic Materials, eds. K. H. J. Bushow and E. P. Wohlfarth (Elsevier Science Publishers B.V., New York, 1990), Vol. 5, p. 237.
- [5] A. Cuccoli, R. Giachetti, V. Tognetti, R. Vaia, and P. Verrucchi, J. Phys.: Condens. Matter **7** (1995) 7891; T. Fujikawa, T. Miyana, and T. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2897 (1997); T. Yokoyama, Phys. Rev. B **57**, 3423 (1998); T. Yokoyama, J. Synchrotron Radiat. **8**, 87 (2001).
- [6] T. Yokoyama and K. Eguchi, Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 065901; T. Yokoyama, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **10**, 486-492 (2012); T. Yokoyama and K. Eguchi, Photon Factory Activity Report Part A: Highlights and Facility Report 2011 (2012) p.32-33; <http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Highlights/20110915170000/>
- [7] T. J. Hicks, A. R. Pepper, and J. H. Smith, J. Phys. C **1**, 1683 (1968); H. Uchishiba, J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 436 (1971); N. Honda, Y. Tanji, and Y. Nakagawa, J. Phys. Soc. Jpn. **41**, 1931 (1976).
- [8] T. Yokoyama and K. Eguchi, Phys. Rev. Lett. **110**, 075901 (2013); T. Yokoyama and K. Eguchi, Photon Factory Activity Report Part A: Highlights and Facility Report 2012 (2013) in press; <http://imss.kek.jp/news/2013/topics/0207invar/index.html>.
- [9] G. Bunker, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **207**, 437 (1983).
- [10] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, Phys. Rev. B **58**, 7565 (1998).
- [11] M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984); S. M. Foiles, Phys. Rev. B **32**, 3409 (1985).
- [12] Thermodynamical Properties of Matter, eds Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor and T. Y. R. Lee (Plenum, New York, 1975), Vol. 12, p. 848.

(原稿受付日: 2013 年 9 月 11 日)

著者紹介

横山利彦 Toshihiko YOKOYAMA



自然科学研究機構分子科学研究所 教授
〒444-8585
愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38
TEL: 0564-55-7345
FAX: 0564-55-7337
E-mail: yokoyama@ims.ac.jp

略歴: 1987 年東京大学大学院理学系研究科中退, 同年広島大学理学部助手。1993 年東京大学大学院理学研究科助手。講師, 助教授を経て, 2002 年岡崎国立共同研究機構分子科学研究所教授。理学博士。
最近の研究: 放射光やレーザーで見た表面薄膜磁性。

江口敬太郎 Keitaro EGUCHI



総合研究大学院大学物理科学研究科
5 年一貫制博士課程
〒444-8585
愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38
TEL: 0564-55-7341
FAX: 0564-55-7337
E-mail: keguchi@ims.ac.jp

略歴: 2009 年熊本大学理学部卒, 同年総研大物理科学研究科構造分子科学専攻入学。
最近の研究: 表面における金属錯体の新規合成と電子状態の解明。