

# 純鉄の $\alpha$ - $\epsilon$ 構造相転移の EXAFS による精密構造解析

石松直樹

広島大学大学院理学研究科 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

佐田祐介

広島大学大学院理学研究科 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

圓山 裕

広島大学大学院理学研究科 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

綿貫 徹

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

河村直己

高輝度光科学研究センター利用研究促進部門 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

水牧仁一朗

高輝度光科学研究センター利用研究促進部門 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

入舩徹男

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター 〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5

角谷 均

住友電気工業(株)アドバンストマテリアル研究所 〒664-0016 兵庫県伊丹市昆陽北 1-1-1

## 要旨

本研究では純鉄の圧力誘起  $\alpha$ - $\epsilon$  構造相転移における Fe 原子まわりの局所構造を X 線吸収微細構造 (EXAFS) によって精密構造解析し、鉄の相転移のトリガーが何かを議論した。この目的のために結晶構造の対称性の束縛を取りいれた EXAFS の解析法を構築し、マルテンサイト変態で生じる shear と shuffle の原子変位を分離して導出することに成功した。その結果として、純鉄の相転移が shear 応力による shear 変形をトリガーとして起こるモデルを提案する。

## 1. はじめに

磁性体や鋼材の原料として身近な純鉄 (Fe) は、高圧科学においても重要な物質である。Fe は室温常圧において bcc 構造 ( $\alpha$  相) をとり強磁性を示すが、約 14 GPa の加圧で hcp 構造 ( $\epsilon$  相) に相転移する。この転移は一次の相転移である。高圧相では強磁性秩序が消失しており、このことはメスバウアー分光や X 線磁気円二色性 (XMCD) によって確認されている。高圧相の磁性として幾つかの反強磁性的な磁気構造モデルが提唱されており<sup>1,2)</sup>、実験による構造決定が待たれている。高圧相には 15-30 GPa の圧力範囲において最大の転移温度  $T_c = 2$  K の超伝導相が存在し、Fe は強磁性元素として初めて発見された超伝導体となった<sup>3)</sup>。また、Fe は地球内核の主成分と考えられており、内核の温度圧力環境 (377 GPa, 5700 K) の超高圧・超高温の条件下でも hcp 構造を保つと分かってきた<sup>4)</sup>。このように、Fe の高圧相は固体物性と地球惑星科

学の両方を舞台とする物質であり、現在も精力的な研究が行われている。

ところで、高圧相への相転移のトリガーは未だ分かっていない。bcc 構造と hcp 構造との間に存在するポテンシャルの障壁は約 50 GPa まで維持されるので<sup>5)</sup>、実験で実際に観測される圧力範囲の 10-15 GPa で転移を起こすためには何らかのトリガーが必須である。現在のところ (i) 加圧による bcc 構造の強磁性秩序の減衰と、(ii) マルテンサイト変態における shuffle/shear 変形、の 2 つのモデルが有力である。まず、(i) について説明する。元素周期表の遷移金属の領域を  $d$  電子数が増加するように左側から右側に移動すると安定な結晶構造が hcp  $\rightarrow$  bcc  $\rightarrow$  hcp  $\rightarrow$  fcc の順で現れる構造シーケンスが見られる<sup>6)</sup>。しかし、磁性が結晶構造に影響するために 3d 遷移金属の Mn, Fe, Co は、4d および 5d 遷移金属の構造シーケンスとは異なる結晶構造を安定させている。例えば常圧の Fe が bcc 構造であるのに対して、Fe と同族の Ru と Os は hcp 構造をとる。こ

のため、高圧相にみられる hcp 構造は Fe が強磁性秩序を失って上記の構造シーケンスを復活させた結果と理解される。すでに強磁性秩序の消失を相転移のトリガーとした理論計算が報告されていたが<sup>5)</sup>、これを実験で検証したのが ESRF の Mathon らの報告である<sup>7)</sup>。彼らは Fe K 吸収端の X 線磁気円二色性 (XMCD) で磁気転移の、X 線吸収スペクトル (XAS) の形状から構造相転移の圧力変化をそれぞれ決定した。その結果、構造相転移に先行して XMCD 強度が消失すると報告した。この結果は、構造相転移の onset の圧力より低圧側で強磁性秩序が減衰したことを示唆し、構造相転移のトリガーが Fe の磁性であることが提唱された。

一方で(ii)の shuffle/shear 変形をトリガーとする機構は理論研究が先行している。Fe の  $\alpha$ - $\epsilon$  相転移はマルテンサイト変態であり、Fig. 1 に示すように shuffle と shear と呼ばれる 2 種類の原子配置の変位/変形を経て bcc 構造から hcp 構造に転移する。Fig. 1(a) は bcc 構造の (110) 面の原子配列であり、白丸と黒丸は隣接する 2 枚の (110) 原子面を表している。bcc 構造の頂点の Fe と体心の Fe はボンド角として  $\theta_b = 70.5^\circ$  をなす。Fig. 1 の (a) と (b) で表した shear (剪断) は  $\theta_b$  を変える変形であり、hcp 構造では  $\theta_b$  が  $60^\circ$  を成して Fe 原子は三角格子を形成する。Fig. 1 の (b) と (c) で表した shuffle は bcc 構造の隣り合う (110) 面が  $\pm[110]$  の互いに逆方向に移動する変形である。その結果、hcp 構造では Fe 原子は三角格子を形成する上下の Fe 原子面の重心位置を占める。静水圧下の圧縮過程では shear 応力が発生しないために shear 変形は誘起されないので、Liu らは shear 変形と shuffle の変位をパラメーターとした potential energy surface を描き、shuffle がドライブする転移が 30 GPa 以下で生じることを予測した<sup>8)</sup>。ただし、shuffle に対応するフォノンの  $T_1(N)$  モードは高圧下で振動数が増加してハード化することが中性子非弾性散乱から見出されており<sup>9)</sup>、shuffle がドライブする転移は困難と考えられる。一方、Caspersen らは加圧の過程に shear 応力を導入し、転移圧力に対するその効果を議論してい

る<sup>10)</sup>。彼らの結果では、shear 応力がなければ相転移が起きず、shear 応力が増加すると転移の圧力が低圧側にシフトすることが示された。この結果によれば、転移のために非静水圧下の shear 応力が必要と考えられる。

本研究で我々は、Fe K 吸収端の XMCD と広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) の X 線吸収分光法を用いて Fe の  $\alpha$ - $\epsilon$  構造相転移と磁気相転移の過程を精密に決定し、相転移のトリガーを議論した<sup>11)</sup>。前述の Mathon らが構造相転移の決定に吸収端近傍の吸収スペクトル (XANES) を用いたのに対し、我々は EXAFS 解析を使って定量的な構造決定を行った。また、圧力媒体にヘリウム (He) を用いることで静水圧性も向上させた。結晶構造の決定には bcc 相と hcp 相の 2 相が別々の回折線として現れる X 線回折が、2 相のスペクトルの足し合わせとして観測される EXAFS よりも相転移途中の 2 相混合状態の観測には優れる。しかし一方で、EXAFS と XMCD を連続して測定することで同じ X 線照射位置の構造相転移と磁気相転移を同時に検出できること、結晶構造が乱れた bcc-hcp の界面の構造情報も EXAFS スペクトルに含まれることに、X 線吸収分光法のアドバンテージがあると考えた。我々はこの手法を用いて Fe の相転移のトリガーが磁気相転移ではなく、マルテンサイト変態の shear 変形であることを見出した。本稿ではその詳細を紹介したい。

## 2. 高圧下 X 線分光測定技術開発と進展

X 線吸収分光の同種の実験は前述の Mathon ら以外にも多数の報告があり、最近これらをまとめたレビューが Torchio らにより出版された<sup>12)</sup>。我々は従来よりも精密な磁気状態の観測と構造の決定を目指して、以下の技術上の改善を施した。実験は SPring-8 の BL39XU で行った<sup>13,14)</sup>。このビームラインでは、アンジュレーター光源と下流に設置された Kirkpatrick-Baez ミラーによって、入射 X 線は試料位置で  $10^{12}$  photons/s オーダーの強度を維持しつつ、 $9 \mu\text{m}(\text{h}) \times 2 \mu\text{m}(\text{v})$  のサイズに集光される。これはダイヤモンド・アンビルでの X 線強度の減衰が大きく、試料サイズも小さい高圧下の吸収実験にとって、最適なビームといえる。また、微小なビームを用いることで試料室内の圧力勾配の影響も受けにくい。我々は磁性と構造の圧力変化を XMCD と EXAFS からそれぞれ求めた。XMCD は偏光変調法で測定した。これによって同じ X 線照射位置、すなわち同じ圧力環境下での構造と磁性の圧力変化を同時に測定できる。圧力セルにはダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた。高圧下 EXAFS 測定の成功には、ダイヤモンド・アンビルからのグリッチが生じない NPD (nano polycrystalline diamond) の使用も寄与した<sup>15)</sup>。NPD は多結晶体のダイヤモンド・アンビルであるために、通常用いられる単結晶のアンビルとは異なりスペクトル測定中に常に一定強度の X 線回折を起こす。こ

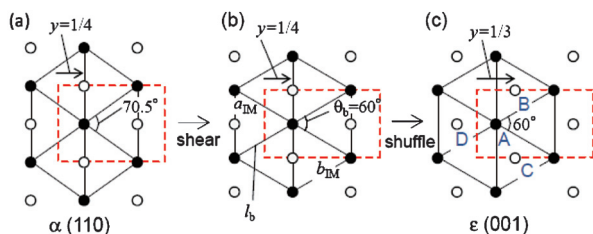


Fig. 1 (Color online) Schematic illustration of shear and shuffle movements in the martensitic transformation from  $\alpha$  phase to  $\epsilon$  phase of iron. Open and closed circles represent iron atoms in the adjacent  $(110)_\alpha$  (or  $(001)_\epsilon$ ) atomic planes, respectively. The broken-line rectangles depict unit cells of the orthorhombic lattice (space group  $Cmcm$ ) for each phase.

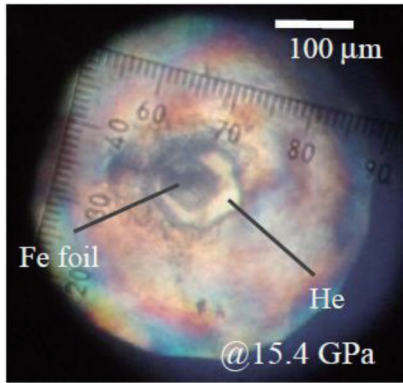


Fig. 2 (Color online) A photograph of iron foil in the diamond anvil cell used in this study.

のため NPD では、スペクトルに重畳するグリッチは発生しない。本研究では圧媒体に He を使用した。マルテンサイト変態による構造相転移は静水圧性が悪くなると、転移の発生圧力が低圧側にシフトし、2 相が共存する圧力範囲が広がる<sup>16)</sup>。一方、He 圧媒体は約 11.5 GPa の固化後も柔らかく準静水圧条件を維持するため<sup>17)</sup>、シャープなマルテンサイト変態が確認できた。実験中の圧力はルビー蛍光測定から決定した。測定中の印加磁場は 0.6 T、実験は全て室温で行った。試料は多結晶質の Fe 箔 (厚さ 4  $\mu\text{m}$ ) を用いた。Fig. 2 に NPD アンビル越しに顕微鏡観察した DAC 内の Fe 箔の写真を示す。He 圧媒体は圧縮率が大きい、サンプルよりも十分大きな試料室が相転移の圧力以上でも保たれていることが分かる。

### 3. 構造相転移と磁気相転移の圧力変化

Fig. 3 に実験で得られた XANES と XMCD の圧力変化を示す。3d 遷移金属単体またはその合金の場合、 $K$  吸収端の XANES のプロファイルは試料の結晶構造 (bcc, hcp, fcc) に依存する。このため、XANES のプロファイルからおおよその結晶構造と構造相転移の有無が判断できる<sup>18)</sup>。Fe の bcc 構造は吸収端  $E_0$  直上において矢印で示したピークをもつプロファイルとなる。構造相転移の onset は 14.6 GPa と 14.9 GPa の間に見られ、相転移後にそのピークが消失し、代わりにブロードな 2 つの山をもつ hcp 構造特有のプロファイルへ変化する。一方、bcc 構造の Fe の XMCD は  $E_0$  近傍で正から負へと変化する分散型のプロファイルを与える。XMCD の出現は強磁性秩序に対応する。相転移と同時に XMCD の強度は段階的に減少して 16.8 GPa を超えるとほぼノイズレベルとなる。したがって、高压相の hcp 構造では強磁性秩序が消失している。Fig. 3(a) の inset では EXAFS に対応する  $\chi(k)k^2$  のプロファイルを示している。NPD アンビルの効果によって  $\chi(k)k^2$  のプロファイルにグリッチが見られず、構造相転移に対応した  $\chi(k)k^2$  の形状変化が明瞭に観察できる。

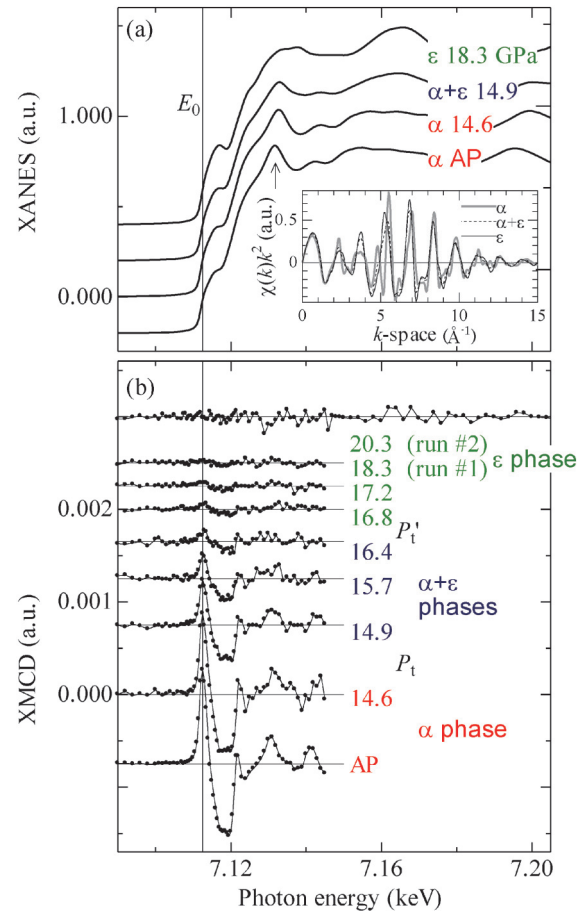


Fig. 3 (Color online) (a) X-ray absorption (XANES) spectra of iron at the Fe  $K$ -edge and (b) XMCD spectra under selected pressures. Each spectrum is shifted upward for clarity. The vertical line indicates the position of  $E_0$ . The inset in panel (a) shows  $\chi(k)k^2$  spectra of iron.

我々は最小 0.1 GPa の細かなステップで段階的に加圧し、bcc 相と強磁性相の存在比率の圧力変化を EXAFS と XMCD スペクトルから求めた (Fig. 4)。bcc 相の存在比率は後述する EXAFS の解析方法を使って求め、強磁性相の存在比率は転移直前の XMCD の積分強度を 1 とした強度変化から導出した。ここでは bcc 相の存在比率を  $w_\alpha$  とし、強磁性相の存在比率を  $I_{\text{XMCD}}$  とした。1 回目の run では onset の  $P_t = 14.8$  GPa で  $w_\alpha$  および  $I_{\text{XMCD}}$  はどちらも 60% まで減少し、その後の加圧で両成分が段階的に減少する 2 段階の転移が見られた。2 回目の run では  $P_t$  近傍の  $w_\alpha$  が 90% と 1 回目と異なるものの、 $P_t$  以上では 2 回の run の圧力変化はほぼ同じであり再現性がある。段階的な減少は転移の offset とした  $P_t' = 16.8$  GPa を超えても見られるが、その勾配は緩やかである。

磁気転移が構造相転移に先行する圧力変化を見出した Mathon らの実験結果<sup>7)</sup> と本研究の結果を比較してみたい。Fig. 4 の丸印のプロットが先行研究の結果を表す。彼らの実験では、磁気相転移が構造相転移より約 0.6 GPa 低圧側から進行するのが見て取れる。しかし、我々の結果は磁気

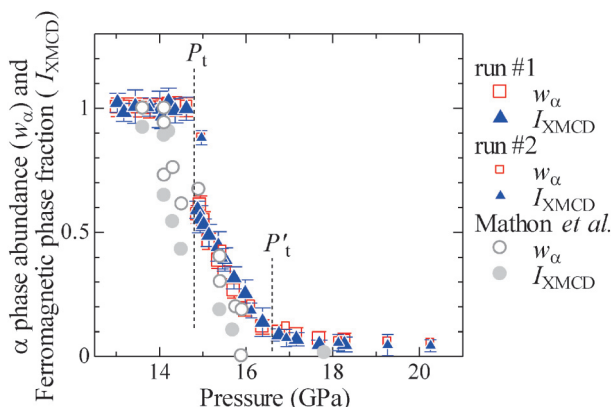


Fig. 4 (Color online) Pressure dependence of normalized ferromagnetic phase fraction ( $I_{\text{XMCD}}$ ) and relative  $\alpha$  phase abundance ( $w_\alpha$ ) evaluated from the XMCD and EXAFS spectra, respectively. The data are compared with the prior data of Mathon *et al.*<sup>7)</sup>.

転移と構造相転移の圧力変化はよく一致しており、先行研究のような圧力の差は見られない。我々は複数の EXAFS の解析法と先行研究と同様に XANES から  $w_\alpha$  を導出したが、いずれの場合も磁気転移と構造相転移の一致が確認できた。

本研究から磁気転移と構造相転移は同時に進行すると結論できる。この一致は  $\alpha$  相が強磁性秩序を有し、反対に相転移後の  $\epsilon$  相では強磁性秩序が完全に消失していることを表す。XMCD だけでは  $\epsilon$  相の正確な磁気構造は決定できないが、常磁性あるいは反強磁性と考えられる。また、 $\alpha$  相の XMCD 強度は  $P_t$  直前でも常圧の値と比較して 0.87 倍の強度を維持しており、加圧による大きな強磁性秩序の減衰は見られない。このため、強磁性秩序の減衰が相転移のトリガーではないと考えられる。

#### 4. EXAFS 解析によるマルテンサイト変態機構の決定法

強磁性秩序の減衰が相転移のトリガーではないとすれば、shuffle/shear 変形がトリガーであろうか？次に EXAFS 解析からマルテンサイト変態における shuffle と shear 変形プロセスを導出した。ここでは、その方法を述べる。

本研究の EXAFS 解析では shuffle と shear の変形が完了していない状態、すなわち bcc 構造と hcp 構造の中間構造を如何に表現するかが重要である。この構造は、対称性を低下させた単位胞を用いれば表現でき、例えば斜方晶の空間群  $\text{Cmcm}$  で可能である。Fig. 1 の破線の長方形がその単位胞を示す。この時、Fe 原子は  $4c$  サイト ( $0, y, 1/4$ ) を占有する。 $4c$  サイトは  $y$  座標に自由度があり、bcc 構造では  $y=1/4$ 、hcp 構造では  $y=1/3$  である。斜方晶の格子定数を  $a_{\text{IM}}, b_{\text{IM}}, c_{\text{IM}}$  とおくと、bcc 構造の格子定数は

$$a_\alpha = a_{\text{IM}} = \frac{b_{\text{IM}}}{\sqrt{2}} = \frac{c_{\text{IM}}}{\sqrt{2}}$$

と表現でき、hcp 構造では  $a_\epsilon = a_{\text{IM}} = \frac{b_{\text{IM}}}{\sqrt{3}}$ ,  $c_\epsilon = c_{\text{IM}}$  の関係が成り立つ。Fe-Fe 間のボンド長  $l_b$  とボンド角  $\theta_b$  はそれぞれ、 $l_b = \sqrt{a_{\text{IM}}^2 + b_{\text{IM}}^2}/2$ ,  $\theta_b = 2 \arctan(a_{\text{IM}}/b_{\text{IM}})$  から導出できる。この構造を用いると shear 変形と shuffle による変位もこれらの構造パラメーターで表すことができ、 $\theta_b$  が shear に対応し、 $4c$  サイトの  $y$  座標が shuffle に対応する。

次に、EXAFS 解析にこの構造モデルをどのように取り入れたかを説明する。まず基本となる EXAFS 関数  $\chi(k)$  からみてみよう。実験で観測される  $\chi(k)$  は  $j$  番目の path の EXAFS 関数の総和として以下のように表せる<sup>19)</sup>。

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S_0^2 N_j f_j(k)}{k R_j^2} \sin(2kR_j + \phi_j(k)) \times e^{-2k^2\sigma_j^2 - 2R_j/\lambda(k)} \quad (1)$$

ここで  $R_j$  は  $j$  番目の path における吸収原子から散乱原子までの距離、 $N_j$  は  $j$ th path の配位数、 $f_j(k)$  は後方散乱振幅、 $\phi_j$  は位相因子、 $\sigma_j$  は Debye-Waller 因子、 $\lambda(k)$  は光電子の平均自由行程、 $S_0$  は多体効果による振幅の減衰因子である。光電子の波数を表す  $k$  は  $k = \sqrt{2m(E - E_0)}/\hbar$  で定義され、 $m$  は電子の静止質量、 $E$  は入射 X 線のエネルギー、 $E_0$  は吸収端のエネルギーである。

EXAFS 解析では、適当な初期構造モデルをベースに多重散乱理論による simulation によって出力された  $f_j(k)$ ,  $\phi_j$  および  $\lambda(k)$  を EXAFS 関数のパラメーターとして用いる。本研究では  $N_j$  は構造モデルから決定され、 $S_0^2$  はスケール因子として扱うので、残った  $R_j$  と  $\sigma_j$  がフィットされるパラメーターとなる。本研究の EXAFS スペクトルの前処理には athena, EXAFS のフィッティングには artemis のソフトウェアを用いた<sup>20)</sup>。EXAFS 関数の導出には artemis に内包された FEFF6.0 を用いている<sup>21)</sup>。 $\sigma_j$  の導出には correlated Debye モデルを用いた<sup>22)</sup>。

artemis では、フィット後の  $R_j$  は

$$R_j = R_j^{\text{eff}} + \Delta R_j \quad (2)$$

のように初期構造モデルの値  $R_j^{\text{eff}}$  と、それからのずれ  $\Delta R_j$  との和として表され、 $\Delta R_j$  がフィットされる。通常の EXAFS 解析では各 path 毎の  $\Delta R_j$  を互いに独立としてフィットするか、 $\Delta R_j$  を  $R_j^{\text{eff}}$  に比例した変化量とする束縛を導入することが多い。前者の場合、フィット後に初期構造の結晶構造の対称性が保たれる保証はなく、後者は等方的な結晶構造のみに適用できる。この束縛条件を改良し、本研究では  $\Delta R_j$  に斜方晶の結晶構造の対称性が維持される新たな束縛を導入した。ここでは、その一例のみ示す。hcp 構造の  $c_\epsilon/a_\epsilon$  比が約 1.60 の Fe 高压相では、Fig. 1(c) の吸収原子を A とすると、A と隣り合う原子面に位置する B, C お

よび D が A に対する最近接原子である。この配位数  $N_j$  は 6 である。一方、対称性が低下した斜方晶では B と C は等価だが D は等価でなくなり、 $N_j$  が 4 と 2 に分裂する。この時 A に対するボンド長はそれぞれ

$$R_{A-B(A-C)}^{\text{eff}} = \sqrt{\left(\frac{a_{\text{IM}}}{2}\right)^2 + \left(\left(\frac{1}{2}-2y\right)b_{\text{IM}}\right)^2 + \left(\frac{c_{\text{IM}}}{2}\right)^2} \quad (3)$$

$$R_{A-D}^{\text{eff}} = \sqrt{\left((1-2y)b_{\text{IM}}\right)^2 + \left(\frac{c_{\text{IM}}}{2}\right)^2} \quad (4)$$

となり、斜方晶の構造パラメーターの  $a_{\text{IM}}$ ,  $b_{\text{IM}}$ ,  $c_{\text{IM}}$  および  $y$  を用いて表現できる。同様に  $\Delta R_j$  も斜方晶の構造パラメーターとそれらの微小変化である  $\Delta a_{\text{IM}}$ ,  $\Delta b_{\text{IM}}$ ,  $\Delta c_{\text{IM}}$  および  $\Delta y$  を用いて以下のように表現できる。

$$\begin{aligned} \Delta R_{A-B(A-C)} &= \left(\frac{a_{\text{IM}}\Delta a_{\text{IM}}}{4} + b_{\text{IM}}\left(\frac{1}{2}-2y\right)\left(\Delta b_{\text{IM}}\left(\frac{1}{2}-2y\right) - 2b_{\text{IM}}\Delta y\right) + \frac{c_{\text{IM}}\Delta c_{\text{IM}}}{4}\right) / R_{A-B(A-C)}^{\text{eff}} \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta R_{A-D} &= \left(b_{\text{IM}}(1-2y)\left(\Delta b_{\text{IM}}(1-2y) - 2b_{\text{IM}}\Delta y\right) + \frac{c_{\text{IM}}\Delta c_{\text{IM}}}{4}\right) / R_{A-D}^{\text{eff}} \quad (6) \end{aligned}$$

ここでは、 $\Delta a_{\text{IM}}$  等の構造パラメーターの微小変化はそれぞれ数%と仮定して、これらの 2 次以上の項を無視して定式化した。同様の定式化を  $R_j^{\text{eff}} \leq 6.0 \text{ \AA}$  までの 21 個の single scattering の path について行った。その結果は原著論文の表 2 にまとめられているので参照いただきたい<sup>11)</sup>。一方、 $R_j^{\text{eff}} \leq 6.0 \text{ \AA}$  に存在する multiple scattering の  $R_j^{\text{eff}}$  と  $\Delta R_j^{\text{eff}}$  は single scattering のそれらの線形結合で表した。このように、全ての path のボンド長を斜方晶の構造パラメーターで表現することで、斜方晶を維持したフィット結果が得られる。フィットから導出された  $y$  座標と斜方晶の格子定数から求めたボンド角  $\theta_b$  を用いれば、shuffle と shear の変形が相転移でどれだけ進行したかを議論できる。

相転移の途中では、高压相と低压相が共存する。このため、bcc 構造の低压相の存在比率  $w_\alpha$  も EXAFS のフィットから求めた。 $S_0$  の計算値は低压相と高压相と同じ値であったため、2 相の EXAFS 関数をそれぞれ  $\chi_\alpha(k)$  と  $\chi_\epsilon(k)$  としてこれらを単純に  $w_\alpha$  で重みづけした線形結合で表した。すなわち、 $\chi(k) = w_\alpha\chi_\alpha(k) + (1-w_\alpha)\chi_\epsilon(k)$  とし、これを実験結果とフィットして  $w_\alpha$  を導出した。

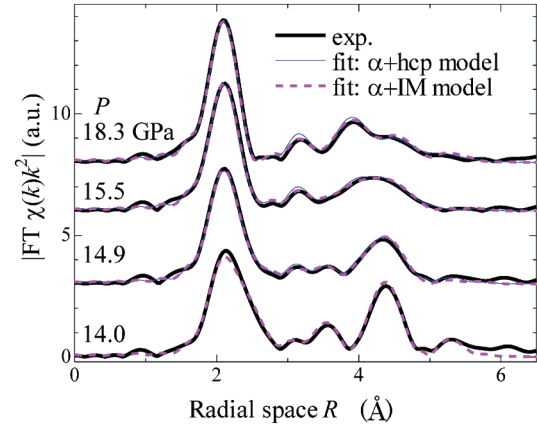


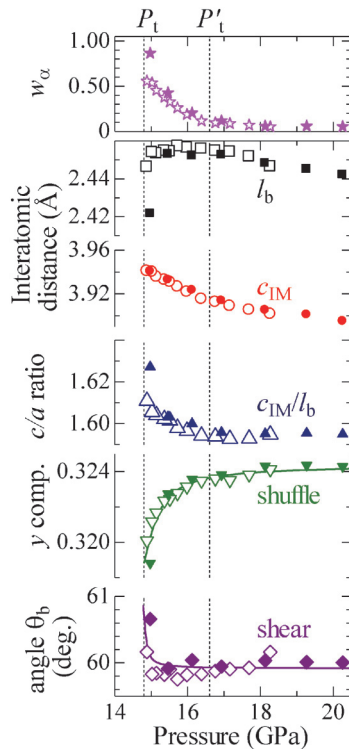
Fig. 5 (Color online) Magnitude of the Fourier transforms of the  $\chi(k)k^2$  (thick solid lines), the fitted curves of the  $\alpha$ +hcp model (thin solid lines), and the curves of the  $\alpha$ +IM model (thick broken lines) at selected pressures.

## 5. EXAFS 解析から求めた Fe のマルテンサイト変態の圧力変化

実験で得られた EXAFS 振動  $\chi(k)$  を  $2.0 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 13.3 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲でフーリエ変換し、フーリエ変換後のプロファイル  $|\text{FT } \chi(k)k^2|$  を  $0.8 \text{ \AA} \leq R \leq 6.0 \text{ \AA}$  の範囲でフィットした。その結果を Fig. 5 に示す。この図では比較のため高压相を hcp 構造としたモデル ( $\alpha$ +hcp モデル) と斜方晶のモデル ( $\alpha$ +IM モデル) の結果を載せている。どちらのモデルも  $R = 2.1 \text{ \AA}$  の最近接原子対に対応するピークにおいて実験との一致が良いが、それより  $R$  が長い範囲では  $\alpha$ +hcp モデルより  $\alpha$ +IM モデルの方がプロファイルの一致が良い。

EXAFS 解析から得られた構造パラメーターの圧力変化を Fig. 6 にまとめた。Fig. 6 では 2 回行った実験結果を区別して表示している。Fig. 6 に示すように  $c_{\text{IM}}$  は加圧で単調に減少するが、 $l_b$  は一旦増加した後、16 GPa 近傍から減少し始める。 $l_b$  は hcp 構造の  $a_c$  軸長に対応するため、 $c_{\text{IM}}/l_b$  は hcp 構造の  $c_c/a_c$  比に類似する量である。EXAFS から求めた  $c_{\text{IM}}/l_b$  は  $P_1$  で 1.63 から急激に減少し、高压で 1.60 に漸近する。 $c_c/a_c$  比の急減はこれまでの実験でも見られており<sup>18,23,24)</sup>、主に  $l_b$  の特異な圧力変化に起因する。 $P_1$  近傍の  $l_b$  は bcc 構造の値  $2.41 \text{ \AA}$  に近く、 $w_\alpha$  が大きい状態では高压相が界面を通じて母相の bcc 構造の構造の影響を受けやすいことを意味する。加圧して高压相の比率が増加すると bcc 構造の影響が弱まって、 $l_b$  が膨らむと考えられる。

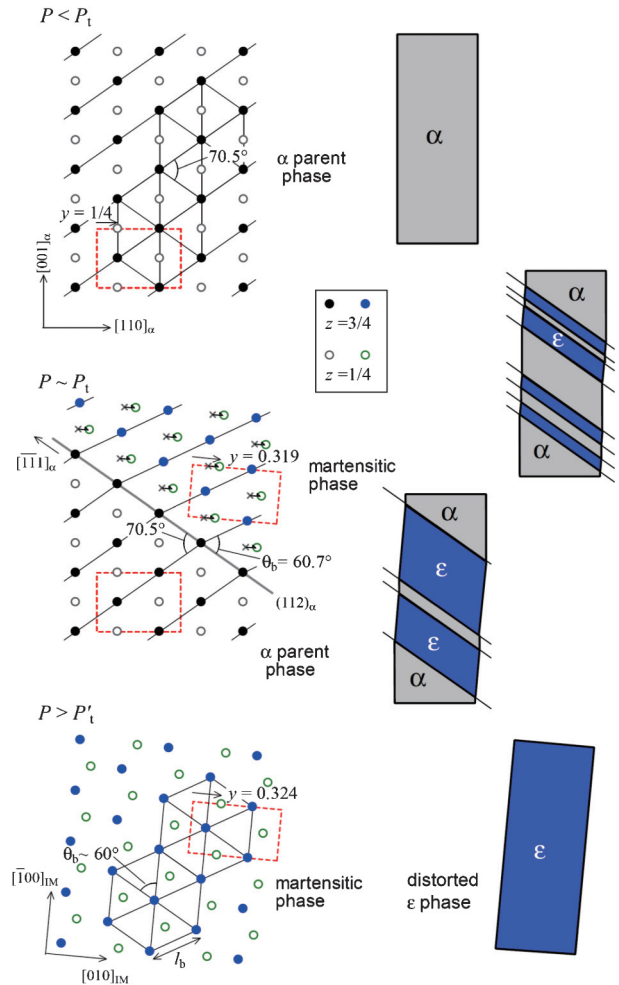
次に shuffle と shear の圧力変化を見てみたい。 $P_1$  において shuffle に対応する  $y$  座標と shear に対応するボンド角  $\theta_b$  はそれぞれ  $y = 0.319$  および  $\theta_b = 60.7^\circ$  と、hcp 構造の値の  $60^\circ$  と  $y = 1/3$  から大きくずれてはいない。従って高压相は転移の初期段階から hcp 構造に近い構造として出



**Fig. 6** (Color online) EXAFS fitting results of the  $\alpha$ +IM model. Open and closed symbols correspond to the data of first and second runs, respectively. Solid lines are guides to the eye.

現する。 $P_t$ から僅かに高圧の15 GPaで $\theta_b$ は既に $60^\circ$ となっており、shearの変形は転移の初期で終了したことを示す。一方、 $y$ 座標は加圧で段階的に増加するため、shuffleは緩やかに進行し高圧相の構造歪みが徐々に緩和されてゆく。このように相転移におけるshuffleとshearの異なる圧力変化が明らかとなった。

$P_t$ 近傍の高圧相中で既にshearが完了していることから、転移の駆動力はshear変形だと考えられる。これはCaspersenらの理論の予測を支持する<sup>10)</sup>。 $l_b$ が転移の初期段階でbcc構造のボンド長に近いので、bcc構造の $[11\bar{1}]$ 方向を含む原子面(112)を高圧相と低圧相の界面としてFeの原子配列が $[11\bar{1}]$ 方向にshear変形すると考えたと理解できる。この考えに基づいた原子配列と変位の様子を**Fig. 7**に示した。**Fig. 7**の左側は原子の配置図、右側はより広範囲の相の分布図を示している。このモデルは古くZrの相転移で議論されたBurgersの相転移モデルに対応する<sup>25)</sup>。図に示すようにBurgersモデルでは、 $l_b$ が一定のまままでshear変形が可能のため、実験結果との一致が良い。完全な静水圧下ではshear変形が発生しないので、静水圧性が高いHe圧力媒体といえども試料にshear応力が作用したはずである。He圧力媒体は11.5 GPaで固化するので<sup>17)</sup>、その後の加圧でshear応力が増大したと考えられる。ただし、He圧力媒体は固化後も他の圧力媒体と比べて軟らかく発生するshear応力が弱いためか、 $P_t$ が他の



**Fig. 7** (Color online) Schematic of the martensitic transition of iron based on the Burgers model. Left-handed figures illustrate atomic arrangements viewed from the  $[001]_{IM}$  direction<sup>25)</sup>. The broken-line rectangles depict unit cells of the orthorhombic lattice (space group: Cmc $m$ ) for each phase. The small arrows in the martensitic phase indicate displacements related to the  $y$  parameter due to shuffle motion. These figures are depicted on the basis of the configuration that  $l_b$  is unchanged by the shear motion. Right-handed figures show distribution of  $\alpha$  and distorted  $\epsilon$  phases in a bulk sample.

実験よりも高圧側に存在する点が注目される。実験としては難しいが、完全な静水圧条件下で加圧した場合に相転移が発生するか否かに興味もたれる。

shuffleの段階的な進行は、shear変形で形成された低圧相と高圧相の界面の構造が原因と考えている。低圧相と高圧相の結晶構造が異なるために、特に界面近傍では構造の歪みが大きいと予測される。つまり、界面で結晶構造を整合させるようにshuffleの進行が遅れている可能性がある。EXAFSでは高圧相の全体の平均的な構造を捉えているため、得られた $y$ 値は $1/3$ に近いが、界面ではむしろbcc構造の $y=1/4$ に近い値が予測される。**Fig. 7**の右側に示すように加圧で高圧相が増加すると界面の数が減少し、それ

に伴って shuffle が進行して高圧相の構造の歪みが徐々に緩和されてゆく。また、Fe が高圧相単相となった  $P'_1 = 16.8$  GPa 以上で  $y$  座標が 0.324 に漸近しており、 $y = 1/3$  に達しないことも注目に値する。このことは高圧相が hcp 構造から僅かに歪んだ構造であることを示唆する。定量的にフィットの精度を評価できる  $R$  因子と還元  $\chi^2$  で比較すると、 $\alpha + \text{hcp}$  モデルより  $\alpha + \text{IM}$  モデルの方がその値が 0.8–0.9 倍小さく、hcp 構造からの歪みの存在を支持している。鉄の高圧相では hcp 構造では発生しないラマン散乱のブロードなサテライトピークも観測されており<sup>26)</sup>、hcp 構造よりも対称性が低い結晶構造が実在するのかもしれない。

## 6. 最後に

本研究では、Fe の圧力誘起の構造相転移を EXAFS と XMCD を用いて精密に解析した。その結果、磁気相転移と構造相転移が同時に生じていることを示し、これまで報告されていた磁気相転移をトリガーとするモデルではなく、shear 応力によって誘起された shear 変形がトリガーとなって進展する相転移モデルを提案した。本研究によって、Fe のマルテンサイト変態の機構を局所的な原子スケールの描像として描くことができた。一方で、マルテンサイト変態の理解には本研究だけでは十分ではなく、様々な空間・時間スケールでの観測が必要である。例えば、加圧時に shear 応力が優先的に作用する方向と shear と shuffle が進行する方位の関係、shear と shuffle の変形/変位の時間スケールとそのダイナミクス、高圧相のドメイン構造の分布/サイズとそれらの圧力変化など、多くの問いが課題として残されている。これらの解明には、コヒーレント X 線を利用したイメージングや、レーザー衝撃圧縮によるその場時分割 X 線回折実験といった最先端の放射光実験も有用であろう。

この実験の成功は、SPring-8 BL39XU の高輝度なマイクロビームと偏光変調法の利用、および NPD アンビルによる glitch-free のスペクトル取得に負うところが大きい。また、EXAFS の解析では結晶構造を考慮した束縛条件を加えることで、従来の EXAFS 解析では得られない局所的な構造情報を引き出すことができた。同じ解析手法は他の物質にも適用できると期待される。この記事を通じて、純鉄の構造と物性、高圧下での X 線吸収分光測定、および EXAFS の解析手法に興味を持っていただければ望外の喜びである。

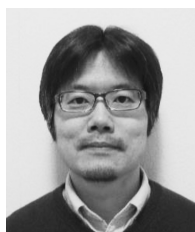
## 謝辞

本研究は、SPring-8 利用研究課題（課題番号 2012A1380, 2013A1460, 2013B1284）の下で推進されたものである。

## 参考文献

- 1) G. Steinle-Neumann, L. Stixrude and R. E. Cohen: Proc. Natl. Acad. Sci. **101**, 33 (2004).
- 2) R. Cohen and S. Mukherjee: Phys. Earth Planet. Inter. **143**, 445 (2004).
- 3) K. Shimizu, T. Kimura, S. Furomoto, K. Takeda, K. Kontani, Y. Onuki and K. Amaya: Nature (London) **412**, 316 (2001).
- 4) S. Tateno, K. Hirose, Y. Ohishi and Y. Tatsumi: Science **330**, 359 (2010).
- 5) M. Ekman, B. Sadigh, K. Einarsson and P. Blaha: Phys. Rev. B **58**, 5296 (1998).
- 6) P. Mohn: Magnetism in the solid state (Springer, 2006).
- 7) O. Mathon, F. Baudelet, J. P. Itié, A. Polian, M. d'Astuto, J. C. Chervin and S. Pascarelli: Phys. Rev. Lett. **93**, 255503 (2004).
- 8) J. B. Liu and D. D. Johnson: Phys. Rev. B **79**, 134113 (2009).
- 9) S. Klotz and M. Braden: Phys. Rev. Lett. **85**, 3209 (2000).
- 10) K. J. Caspersen, A. Lew, M. Ortiz and E. A. Carter: Phys. Rev. Lett. **93**, 115501 (2004).
- 11) N. Ishimatsu, Y. Sata, H. Maruyama, T. Watanuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Irifune and H. Sumiya: Phys. Rev. B **90**, 014422 (2014).
- 12) R. Torchio, O. Mathon and S. Pascarelli: Coord. Chem. Rev. **277–278**, 80 (2014).
- 13) N. Kawamura, N. Ishimatsu and H. Maruyama: J. Synchrotron Rad. **16**, 730 (2009).
- 14) 河村直己, 石松直樹, 圓山 裕: 放射光 **23**, 349 (2010).
- 15) N. Ishimatsu, K. Matsumoto, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Mizumaki, H. Sumiya and T. Irifune: J. Synchrotron Rad. **19**, 768 (2012).
- 16) R. Taylor, M. Pasternak and R. Jeanloz: J. Appl. Phys. **69**, 6126 (1991).
- 17) K. Takemura: J. Appl. Phys. **89**, 662 (2001).
- 18) N. Ishimatsu, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Suzuki, Y. Ohishi and O. Shimomura: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 064703 (2007).
- 19) G. Bunker: Introduction to XAFS (Cambridge Univ. Press, 2010).
- 20) B. Ravel and M. Newville: J. Synchrotron Rad. **12**, 537 (2005).
- 21) S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers and M. J. Eller: Phys. Rev. B **52**, 2995 (1995).
- 22) E. Seviliano, H. Meuth and J. J. Rehr: Phys. Rev. B **20**, 4908 (1979).
- 23) F. M. Wang and R. Ingalls: Phys. Rev. B **57**, 5647 (1998).
- 24) W. Bassett and E. Huang: Science **238**, 780 (1987).
- 25) W. Burgers: Physica (Amsterdam) **1**, 561 (1934).
- 26) S. Merkel, A. F. Goncharov, H.-k. Mao, P. Gillet and R. J. Hemley: Science **288**, 1626 (2000).

## 著者紹介



### 石松直樹

広島大学大学院理学研究科・助教  
E-mail: naoki@sci.hiroshima-u.ac.jp  
専門：主として高圧下の物質科学，X線吸収分光法

#### 【略歴】

1999年 東京工業大学大学院総合理工学研究科材料科学専攻博士課程修了，博士（理学）。1999年-2001年9月 日本原子力研究所関西研究所博士研究員。2001年10月より広島大学大学院理学研究科助手。2007年4月より現職。



### 佐田祐介

広島大学大学院理学研究科物理科学専攻・博士課程前期2年  
E-mail: yusuke-sata@hiroshima-u.ac.jp  
専門：高圧科学，X線吸収分光法

#### 【略歴】

2009年-2013年 広島大学理学部物理科学科。2013年- 広島大学大学院理学研究科物理科学専攻。



### 圓山 裕

広島大学大学院理学研究科・教授  
E-mail: maruyama@sci.hiroshima-u.ac.jp  
専門：X線吸収分光，磁性物理

#### 【略歴】

1986年 理学博士（広島大学）。1993年 岡山大学理学部助教授。2001年4月より現職。



### 綿貫 徹

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究センター・研究主幹  
E-mail: wata@spring8.or.jp  
専門：固体物理学

#### 【略歴】

1997年 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程終了，博士（理学）。1997-1999年 日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業研究プロジェクト・博士研究員。1999-2005年 日本原子力研究所放射光利用研究部・研究員。2005-2007年 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門・研究員。2007-2012年 同・研究副主幹。2012年7月より現職。



### 河村直己

(公財)高輝度光科学研究センター (JASRI/SPring-8)・副主幹研究員  
E-mail: naochan@spring8.or.jp  
専門：X線磁気分光

#### 【略歴】

1999年 岡山大学大学院自然科学研究科物質科学専攻博士課程修了，博士（理学）。1999年-2001年 理化学研究所播磨研究所X線干渉光学研究室基礎科学特別研究員。2001年- 高輝度光科学研究センター研究員。2005年4月より現職。



### 水牧仁一郎

(公財)高輝度光科学研究センター (JASRI/SPring-8)・副主幹研究員  
E-mail: mizumaki@spring8.or.jp  
専門：X線光学・固体物理

#### 【略歴】

1997年，東京大学工学系研究科博士課程修了，博士（工学）。1997年，高輝度光科学研究センター協力研究員。1998年同研究員。2003年より現職。



### 入船徹男

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター 教授・センター長  
E-mail: irifune@dpc.ehime-u.ac.jp  
専門：高圧地球科学

#### 【略歴】

1984 北海道大学大学院理学研究科地質学鉱物学専攻博士課程修了，理学博士。1984 日本学術振興会特別研究員。1984-1987 オーストラリア国立大学地球科学研究所研究員。1987-1989 北海道大学大学院理学研究科助手。1989-1995 愛媛大学理学部助教授。1995-2001 愛媛大学理学部教授。2001年4月より現職。



### 角谷 均

住友電気工業(株) アドバンストマテリアル研究所・フェロー/技師長  
E-mail: sumiya@sei.co.jp

専門：ダイヤモンド・cBNの超高压合成の研究とその応用製品の開発，超高压を用いた新材料開発

#### 【略歴】

1984年 大阪大学大学院基礎工学研究科修士課程修了。同年 住友電気工業(株)入社伊丹研究所勤務。1999年 住友電気工業(株) 伊丹研究所 主任研究員。現在 住友電気工業(株) アドバンストマテリアル研究所 フェロー/技師長。学位：1997年 博士（工学）（大阪大学）。



# Structure refinement for the $\alpha$ - $\varepsilon$ transition of iron by using EXAFS

<b>Naoki ISHIMATSU</b>	Graduate School of Science, Hiroshima University 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshima, Hiroshima 739-8526, Japan
<b>Yusuke SATA</b>	Graduate School of Science, Hiroshima University 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshima, Hiroshima 739-8526, Japan
<b>Hiroshi MARUYAMA</b>	Graduate School of Science, Hiroshima University 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshima, Hiroshima 739-8526, Japan
<b>Tetsu WATANUKI</b>	Quantum Beam Science Center, Japan Atomic Energy Agency 1-1-1 Kouto, Sayo-gun, Sayo-cho, Hyogo 679-5148, Japan
<b>Naomi KAWAMURA</b>	Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI/SPring-8) 1-1-1 Kouto, Sayo, Hygo 679-5198, Japan
<b>Masaichiro MIZUMAKI</b>	Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI/SPring-8) 1-1-1 Kouto, Sayo, Hygo 679-5198, Japan
<b>Tetsuo IRIFUNE</b>	Geodynamics Research Center, Ehime University Bunkyo-cho 2-5, Matsuyama 790-8577, Japan
<b>Hitoshi SUMIYA</b>	Advanced Materials R&D Laboratories, Sumitomo Electric Industries 1-1-1 Koyakita, Itami, Hyogo 664-0016, Japan

**Abstract** To investigate trigger of the  $\alpha$ - $\varepsilon$  transition of iron, local structure around iron atom has been precisely determined by using extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). Our model to fit the EXAFS profile takes into account the crystal symmetry, which enables us to separately evaluate atomic displacements via shear or shuffle movements. This study demonstrates that shear stress is important to initiate the  $\alpha$ - $\varepsilon$  transition.