

Title	バリウム・モノフェライト, BaFe ₂₀₄ の結晶構造
Author(s)	満田, 宏通
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/29298
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏名・(本籍)	満田宏通
	みつだひろみち
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 1101 号
学位授与の日付	昭和 42 年 3 月 18 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	バリウム・モノフェライト, BaFe_2O_4 の結晶構造
論文審査委員	(主査) 教授 渡辺得之助
	(副査) 教授 国富 信彦 教授 金森順次郎 教授 藤田 英一

論 文 内 容 の 要 旨

バリウム・モノフェライト, BaFe_2O_4 の結晶構造は BaAl_2O_4 型で近似できる非密充填の六方晶系であると報告されているが詳しい研究はなされていない。本研究は, BaFe_2O_4 における双晶構造, 超周期構造および擬対称構造の諸問題を X 線回折法を用いて詳細に解析したものである。

ワイセンベルグ法によって回折点の分離および BaAl_2O_4 型では説明され得ない多くの超格子点を見出し, BaFe_2O_4 は擬六方晶系的な斜方晶系であることをあきらかにした。そして, BaFe_2O_4 の人工結晶は常に 120° 回転によって同位する 3 つの結晶体からなる双晶構造をとることを見出した。それによって斜方晶系でありながら見掛け上の六方対称を示すことを説明した。

BaAl_2O_4 型である程度説明される偶数次の基本回折点は常に 3 つの回折点から成っており分離されにくい, 奇数次の超格子回折点はワイセンベルグ写真上で完全に分離することに着目して, 一つの結晶体から回折される回折点のみを取り出し強度測定を行なって, 奇数次超格子点の回折強度の特異な規則性を見出した。 BaAl_2O_4 型の近似構造をずらして, この奇数次超格子点の回折強度の規則性が説明できるモデルを選定した。偶数次のみによってフーリエ合成された電子密度は余分な対称を含んでいるが, 奇数次はその対称を破る反対称な電子密度を与えるものと考えることが出来るが, その反対称な電子密度の符号を含めたベクトルを与えるものが奇数次パターン関数であるとの考え方から奇数次超格子点の回折強度のみを用いたパターン関数を合成し, 解釈した。その時, 上記のモデルによって計算された構造因子を用いて計算の奇数次パターン関数を合成し, それと比較することにより原子の位置を修正した。さらに, F_0 - F_c 合成によって修正を加え最終的な b 面投影の原子位置を決定した。y の座標値は決定された x, z 座標値と BaAl_2O_4 基本構造との関係から推定され, 3 次元の奇数次構造因子を計算して確かめられた。

その結果, 鉄を囲む酸素の四面体は非常に変わった非密充填の配列をなしていることがあきらかとな

った。その四面体の配列に依存して、バリウム原子の変位が生じ格子の歪みを与えるものと解釈される。そして、六方晶系として等価な a_1, a_2, a_3 方向の任意性から 120° の回転を双晶要素とする双晶構造をとるものと考えられる。

論文の審査結果の要旨

本論文はバリウムモノフェライト $BaFe_2O_4$ の結晶構造およびその高次構造を X 線解析の方法を用いて詳細に解明したものである。

試料は $BaCO_3$ および Fe_2O_3 の等モル比の混合物を $1,300^\circ C$ で反応させ、成生物を溶融し、酸素気流中で徐冷して得た。単結晶と思われる試料を用いて X 線回折写真を撮影したところ、いずれの試料も一見六方対称を示したが、解析の結果、斜方晶系に属する結晶体が C-軸を共通軸としてその軸の周りに 120° で同位する様式で双晶をつくり六方対称を示すことを見出した。

上記の様に 3 個の結晶体よりなる双晶であるため、回折線は重畳するものが多いので、構造解析は極めて困難なものであったが、巧みな手法を用いて完全解析を行なうことができた。

結晶構造は $BaAl_2O_4$ の構造を基本とした超周期構造と見做すことができる。Fe 原子を中心とする O 原子はかなり歪んだ四面体を形成しそのため Ba 原子は対称の位置をはずれるため超周期構造をとることを明らかにした。

本研究は双晶体を用いて結晶構造を解析したもので、結晶学に寄与するところ大きい。同君の先に発表した関連事項に関する数篇の参考論文と併せ考えて同君の論文は理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。