



Title	磁硫鉄鉱 : 新しいタイプとその長周期構造
Author(s)	中沢, 弘基
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29737">https://hdl.handle.net/11094/29737</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	中 沢 弘 基
	<small>なか      ざわ      ひろ      もと</small>
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 6 1 4 号
学位授与の日付	昭 和 4 4 年 3 月 2 8 日
学位授与の要件	理学研究科無機物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	<b>磁硫鉄鉱：新しいタイプとその長周期構造</b>
論文審査委員	(主査) 教授 森本 信男 (副査) 教授 桐山 良一 教授 角戸 正夫

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 1 序 論

磁硫鉄鉱 ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) は、広く産する鉱物の一つであり、また magnetite と共に、天然磁石として、古くから知られていた。そのために地質学、鉱物学の立場からだけでなく、広く物性研究の対象となり、これまでに、多くの研究が蓄積されてきた。特に近年、磁性の研究は一段と詳しい研究がなされ、さらに中性子線回折、メスベウアー効果などの、新しい研究手段による知識が、加えられた。しかしこの系の相関係と、結晶構造についての研究が不足しているために、それ等の研究結果の理解を困難にしている面があった。

たとえば「 $r$ -異常」と呼ばれている磁氣的に説明し難い性質も、既知の結晶構造を用いては説明し難いのであって、新しい超構造の存在が予測されていた。

また、この物質が、典型的な不定比化合物の一つであるにもかかわらず、その不定比性と結晶構造の関係も明らかでなく、この系の端成分である、 $\text{FeS}$  および  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  についてのみ、原子の変位、あるいは、鉄原子が欠けて、空位点が特殊な配列をしていることが知られているだけであった。

この研究は、化学組成および温度を変化させることによって生ずるタイプを明らかにして相関係を求め、更に、不定比化合物としての性質と結晶構造の関係を明らかにすることを目的として始められた。その結果、新たに、二つの長周期構造の存在が明らかとなり、その構造を決定することができた。

### 2 実 験

微粉の  $\text{Fe}$  および塊状の  $\text{S}$  を組成比に計量して、シリカ管中に真空封入し、加熱保持して、結晶を成長させる方法によって、X線単結晶法に使用できる程度の試料を得た。合成された試料は、六方対称を示めず盤状結晶で径が  $0.1\text{ mm}$  厚さが  $0.03\text{ mm}$  程度であった。

開管した試料は、いずれも、直ちに油浸して、酸化を防いだ。また組成は、X線粉末法によって、既に知られている。面間隔—組成の関係式を用いて確めた。

それぞれの結晶のタイプは Precession, Oscillation および Weissenberg 法によって、回折図形から決定した。

幾つかの試料については、高温X線実験に供し、高温で安定に存在し得るか否かを検討した。

実験した組成範囲は  $\text{Fe}_{1.0}\text{S}$  から  $\text{Fe}_{0.88}\text{S}$  までである。

### 3 新しい構造タイプ

今回の実験の結果、新たに二つの長周期構造、(a) 3C型、(b) 非整数型、の存在することが明らかとなった。それらはいずれも NiAs 型の基本構造を有し、この種の化合物にみられなかった基本構造の非整数倍の見掛け上の周期を有していることが特徴的である。

#### (a) 3C型

X線回折模様は、NiAs 型の主反射を示めると同時に、その超格子反射を、 $(h + \frac{1}{2}, k, l \pm \frac{1}{3})$ 、 $(h, k + \frac{1}{2}, l \pm \frac{1}{3})$  および  $(h + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2}, l \pm \frac{1}{3})$  の格子点を中心に分裂した鋭い一対の斑点として生じている。この一対の斑点の間隔は、温度に依存して連続的に 80Å から 90Å まで変化する。後述する非整数型とともに、その周期が連続的に変化することは、単位格子の存在しないことを意味している。

このタイプは、高温X線実験によって、200°C から 300°C の間で、安定に存在することが確認された。組成範囲は  $\text{Fe}_{0.90}\text{S} \sim \text{Fe}_{0.89}\text{S}$  (300°C より急冷) および  $\text{Fe}_{0.93}\text{S} \sim \text{Fe}_{0.90}\text{S}$  (250°C より急冷) であった。

#### (b) 非整数型

X線反射模様は、NiAs 型に対応する強い主反射と共に、NiAs 型の基本構造を基準にして指数づけて  $(h + \frac{1}{2}, k, l \pm n\delta l)$ 、 $(h, k + \frac{1}{2}, l \pm n\delta l)$  および  $(h + \frac{1}{2}, l \pm n\delta l)$  の位置に弱い超格子反射を示めず。 $\delta l$  は組成の変化とともに、1/3 から 1/7 まで連続的に変化し (図1)、このタイプのC軸が、一般には、基本構造のその非整数倍の見掛け上の周期を有することを示めている。3C型と共に、単位格子は、一般的に存在しない。

このタイプは、高温X線実験によって、安定領域を確認することができず、安定領域が極めて狭いか、あるいは、安定領域が存在せずに、転移に際しての中間的な相として出現したと考えられる。このタイプの組成範囲は  $\text{Fe}_{0.98}\text{S} \sim \text{Fe}_{0.92}\text{S}$  (300°C より急冷) および  $\text{Fe}_{0.97}\text{S} \sim \text{Fe}_{0.94}\text{S}$  (250°C より急冷) であった。

### 4 3C型磁硫鉄鉱の構造

NiAs 型に対応する主反射から、この構造が基本的に、NiAs 型であることは明らかである。a 軸方向の周期が、温度に依存して連続的に変化的なことから、非整数倍の超周期構造であるが、近似的に  $a=90\text{Å}$  の整数倍の通常の長周期を考える。X線回折模様から  $a=90\text{Å}$ 、 $c=3C$  の六方晶系、 $P6_22$  または  $P6_22$  であるとして解析を進めると、 $a^*$  軸方向にだけ分裂する特徴的な一対の超格子反射を説明することは困難であって、適当な構造は考え難い。そこで  $a=A$ 、 $b=90\sqrt{3}\text{Å}$ 、 $c=3C$  の斜方格

子の結晶が、相互にC軸のまわりで  $120^\circ$  回転した関係の細かい domain 構造によるものと、X線回折模様を解釈した。

一方、磁硫鉄鉱 ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) の不定比化合物としての性質は、結晶中の Fe の位置に格子欠陥を生じていることによることが既に知られている。

そこで、この構造が、基本的に NiAs 型の構造を3段に重ねた構造であることから、斜方格子 ( $a=A$ ,  $b=\sqrt{3}A$ ,  $c=C$ ) の副格子の積み重ねとして、構造因子を一般的な形で書き下した。この式を、特殊な消滅則で示めされる条件を加えて単純化すると、その条件を具備する構造は、長周期  $90A$  の方向が、三等分か、またはその倍数に等分されて、その各一区画が、相互に  $1/3$  C軸方向にずれた階段状の構造であることが判明した。その一区画内の模様(構造)は、不定比化合物の特徴から、空位点の規則配列が考えられ、それに基づいて、数値計算を行ったところ、長周期  $90A$  の方向が  $15A$  毎に階段状に  $1/3$  C軸方向にずれるとして、この構造は説明された。ただし、空位点は、完全に空位ではなく、 $1/3$  Fe 原子で充填されている。非整数倍の周期は、この階段状の各区画の長さが変化することで説明される。

### 5 非整数型磁硫鉄鉱の構造

X線回折模様の強い主反射から、この構造が基本的には、NiAs 型の構造を有していることから明らかである。C軸方向の非整数倍の周期は、積層欠陥あるいは、反位相区域構造としては説明することができない。そこでこの物質の不定比性から、基本的には空位点の分布の規則性によるものと解釈される。X線反射模様から、C軸長を便宜的に  $NC$  で表わして、 $a=2A$ ,  $c=NC$  の六方対称を有する単結晶からの回折として解析を進めると結晶学的に不自然な結果が得られた。そこで  $a=A$ ,  $b=\sqrt{3}A$ ,  $c=NC$  の斜方格子の結晶が、C軸のまわりに、相互に  $120^\circ$  回転した関係の domains による回折であると解釈される。

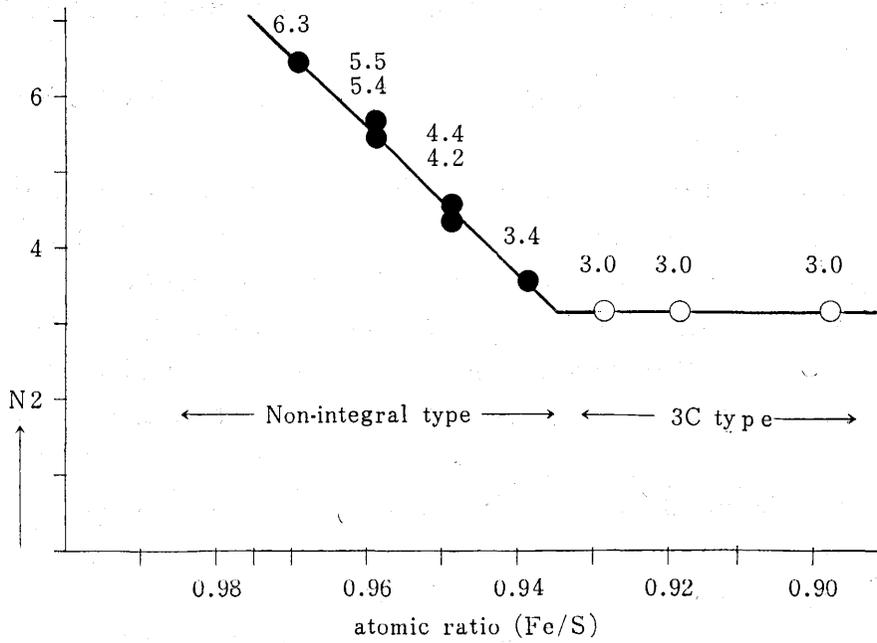
空位点の分布を任意の形の周期関数としてX線反射強度をあらゆる一般式をたてて、これに、特殊な消滅則で示される条件を加えて単純化した。そこで  $a=A$ ,  $b=\sqrt{3}A$  の大きさの中に二種類のC軸に平行な鉄原子の点列が、相互に、鉄原子の充填率を打ち消し合うように変化させていることが、明らかとなった。更に、超格子反射の一次、および二次の強度比を比較することによって、各組成に対応する周期の箱形関数で、空位点の濃度が変化するものとして、この構造は解釈された。(図2)

## 6 考 察

### 非化学量論性と結晶構造

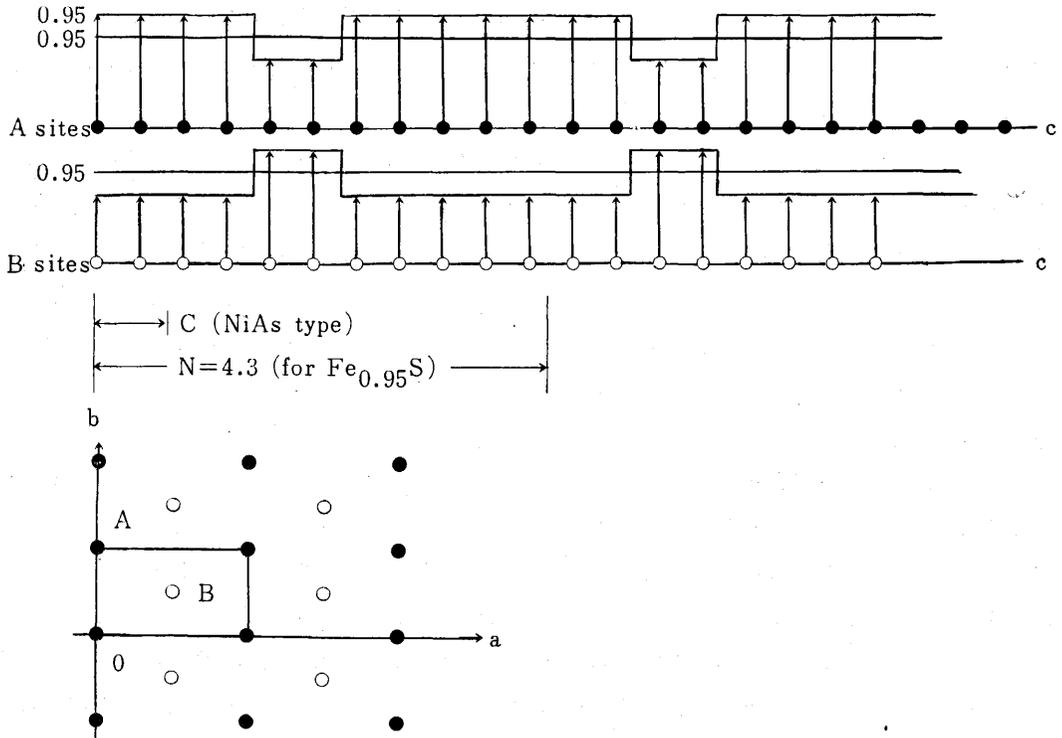
NiAs 型の構造は、遷移金属の硫化物として広く知られているが、磁硫鉄鉱で、初めて見いだされた非整数倍の長周期構造は、他の金属硫化物にも存在する可能性がある。

磁硫鉄鉱の温度および、組成に依存した構造の変化は概略化して次のように考えられる。高温では、単純な NiAs 型で、広く固溶体をつくり、金属原子は、完全に統計的に硫黄原子のつくる六方最密充填の間隙に分布している。従って、一般に不定比組成をとる。この高温型が室温に急冷されると、超周期構造を示めし、金属原子は、統計的に規則性のある分布をとる。その分布の周期は、硫黄原子の最密充填の周期とは、独立で、温度、あるいは組成に依存する。この統計的規則性を有する構温型との間に安定領域を有する場合もあるし、また、低温での長い時間保持することによって、より



☒ 1 (上)

☒ 2 (下)



安定な整数倍の長周期構造の幾つかの組に分解する場合もある。従って、高温において、固溶体をつくる硫化物では、この種の不定比組成の、基本構造の非整数倍の長周期構造は、広く存在し得ると考えられる。

非整数倍の長周期の示めす一般的な性質は金属合金の反位相区域構造にみられるものと非常に類似している。金属合金における長周期構造の成因については、帯理論の立場から伝導電子のエネルギーを考慮した詳しい理論ができつつある。しかし、伝導電子の少ない磁硫鉄鉱に関しては、同様には考えられず、この長周期構造の成因に関する研究は今後の問題である。

#### 新しいタイプと磁性

Fe<sub>1-x</sub>S 系について、新たに二つのタイプが見い出された結果、既知の構造をもとに説明されていた磁性は、再検討を必要とする。とくに、3C型の磁硫鉄鉱の安定領域は、これまで、 $r$ -異常の生ずると報告されている領域と組成、温度についてよく一致している。従って、 $r$ -相の複雑な磁性は、この3C型の構造をもとに説明されるものと考えられる。

### 論文の審査結果の要旨

本研究は、一定の温度組成条件で、典型的な不定比化合物である FeS~Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> の単結晶をつくり、それらの結晶のタイプ、および結晶構造を明らかにすることを目的とした。

Fe と S の粉体を、FeS より Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> にいたる組成比に混合して、石英管中に真空封入し、適当な不定比組成の結晶を得た。それらをX線単結晶法によって調べた結果、新たに二つの特徴的なタイプが見い出された。

(a) 3C型：この型は、NiAs型構造 ( $A=3.43\text{\AA}$ ,  $C=5.70\text{\AA}$ ) に対応する主反射の他に、 $(h+\frac{1}{2}, k, 1\pm\frac{1}{3})$ ,  $(h, k+\frac{1}{2}, 1\pm\frac{1}{3})$  および  $(h+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}, 1\pm\frac{1}{3})$  の逆格子点を中心に分裂した一対の鋭い超格子を反射をせしめす。高温X線実験により、この相が Fe<sub>0.90</sub>S ~ Fe<sub>0.89</sub>S (300°C), Fe<sub>0.93</sub>S ~ Fe<sub>0.90</sub>S (250°C) で安定であり、磁性の研究で求められた  $r$ -相の範囲とよく一致していることが確かめられた。

(b) 非整数型：この型は、NiAs型構造に対応する主反射の他に、 $(h+\frac{1}{2}, k, 1\pm n\delta\ell)$ ,  $(h, k+\frac{1}{2}, 1\pm n\delta\ell)$  および  $(h+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}, 1\pm n\delta\ell)$  に、弱い超格子反射を示めし、 $\delta\ell$  は、組成とともに、1/3から1/7まで連続的に変化して、C軸に、基本格子の非整数倍の周期を有することを示している。高温X線の結果、このタイプの安定領域はきわめて狭いか、または、転移に伴う中間相と考えられる。

これらのタイプの結晶構造を解析した結果はつぎのようになる。

(c) 3C型の構造：見掛上の六方対称は、 $aA, b=M\sqrt{3}A, c=3C$  の斜方晶系の分域が、C軸のまわりに120°回転していると考えられる。NiAs型構造でFe原子の占める位置のうち、統計的に

1/3 Fe 原子だけ充填された位置が、長周期の方向にそって、1/6 M ごとに、1/3C のずれをもった構造である。

- (d) 非整数型の構造：この構造も  $a=A$ ,  $b=\sqrt{3}A$ ,  $c=NC$  斜方格子の分域がC軸のまわりに  $120^\circ$  回転している。Fe の占める格子点列で、Fe 原子の充填率が変化し、その周期が、組成に依存して変化していることが判明した。この結果は、単に磁硫鉄鉱についての知見を与えるだけでなく、長周期構造をもつ不定比化合物一般の構造の解析法に新しい知見を加えるものである。従って、この論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。