

Title	ダイジェナイト鉍の超構造と斑銅鉍固溶体の結晶化学
Author(s)	中野, 朝雄
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/32160">http://hdl.handle.net/11094/32160</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	中野朝雄
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 4387 号
学位授与の日付	昭和 53 年 9 月 30 日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ダイジェナイト鉱の超構造と斑銅鉱固溶体の結晶化学
論文審査委員	(主査) 教授 森本 信男 教授 小泉 光恵 教授 角戸 正夫 助教授 床次 正安

### 論文内容の要旨

遷移金属硫化物で、半導体の性質をもつ  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4\text{-Cu}_{7.2}\text{S}_4$  系は不定比組成をもち、複雑な超構造を示す。この系は斑銅鉱固溶体に属し、その組成により、立方晶系の基本格子 ( $a \sim 5.6\text{\AA}$ ) の整数倍 (Na-A 型と呼ぶ) および非整数倍 ( $ma$ -D 型と呼ぶ) の周期をもち、2 種類の超構造を示す。非整数倍の周期をもつ  $ma$ -D 型は、とくに超過消滅則を示す。

本研究では、 $\text{Cu}_5\text{FeS}_4\text{-Cu}_{7.2}\text{S}_4$  系の中で、天然にダイジェナイト鉱として存在する  $\text{Cu}_{7-\delta}\text{Fe}_\delta\text{S}_4$  ( $\delta \sim 0.1$ ) 組成の結晶の超構造の決定を行い、この系での超過消滅則と構造との関係を明らかにすると共に、その超構造の成因を解明することを目的とした。

本研究は次の 3 部より成る：

- 乾式石英管法による Na-A 型の  $\text{Cu}_{7-\delta}\text{Fe}_\delta\text{S}_4$  ( $\delta \sim 0.1$ ) および  $ma$ -D 型の  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  の単結晶の合成。
- $\text{Cu}_{7-\delta}\text{Fe}_\delta\text{S}_4$  の単結晶について X 線回折強度の測定を行い、原子位置および金属原子の占有率について変調関数を用いた超構造の決定。
- 超過消滅則を示す  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  について、原子の統計分布の方式を決定することによる超構造のモデルの作成。

本研究により次の諸点が明らかになった。

I) Na-A 型の  $\text{Cu}_{7-\delta}\text{Fe}_\delta\text{S}_4$  の超構造はそれぞれの原子が理想位置の周囲の 4 個所に分布する Split-atom 型の統計構造により記述される。この統計分布と見かけの立方対称は“coherent”な菱面体対称の 4 個体の双晶による領域構造として説明される。

II)  $\text{Cu}_{7-5}\text{Fe}_5\text{S}_4$ は、その単位胞中に1000個の硫黄四面体をもつが、そのうち125個が金属原子の占有しない空席四面体(空孔)である。これらの空孔は超構造の中でクラスターを形成し、これらのクラスターが $a_0=5a$ の面心立方格子を形成している。Na-A型ではクラスターは $a_0=Na$ の面心立方格子を形成し、金属原子は最も近いクラスターに向かって変位している。

III) 6.0a-D型の $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ は5.0a-D型の $\text{Cu}_7\text{S}_4$ と類似の構造をもつ。非整数ma-D型は5.0a-D型と6.0a-D型を基本の構造単位として[111]にこれら2種の構造単位が互層することにより導かれる。即ち、非整数ma-D型の超構造は5.0a-D型の存在確率が $(6-m)$ 、6.0a-D型の存在確率が $(m-5)$ で表わされるような互層構造として説明される。

### 論文の審査結果の要旨

Cu, Feを含む硫化物は、高温で広い組成にわたって固溶体を作るが、低温になるに従って、多型変態や離溶を起す。これらの硫化物の冷却に伴う秩序化の機構が、一部の固溶系列については解明されてきた。しかし、ダイジェナイト鉱を含む $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ - $\text{Cu}_7\text{S}_4$ 系列の化合物については、結晶構造中の原子の挙動や相転移の機構がほとんど知られていなかった。

中野君の研究は、この $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ - $\text{Cu}_7\text{S}_4$ 系列の多型変態の機構を結晶構造の立場から解明しようとしたものである。とくにダイジェナイト鉱( $\text{Cu}_{6.9}\text{Fe}_{0.1}\text{S}_4$ )は、格子定数が大きく( $a=27.8\text{\AA}$ )、含まれる原子の数が多くにもかかわらず、観察される対称性が立方晶系に属するため、独立な観測データの数が、未知量の数に比べて充分でないという制約がある。そのため従来の研究手段ではその解析が困難であった。これに対して中野君は、高温で実現されている平均構造に長周期の変調関数をかければ室温の超構造を導き得るという観点に立って、必要なパラメーター数を制限し、実測の強度データを解析し、低温系の構造解析に成功した。

中野君はさらにこの解析された原子配列の意味を考察し、金属原子の空孔がクラスターを作り、クラスターの相互作用により、長周期の立方最密型の構造が実現するという知見を得た。これらの結果から、ダイジェナイト鉱を含む固溶系列全体について、低温における原子的構造を理解することが可能になった。

本論文は、鉱物一般や、誘電体などの無機化合物の多くに見られる変調構造の解析に関する有力な方法を与えるものであると共に、硫化物の結晶化学に貢献するところが大きく、理学博士の学位論文として十分価値があると認める。