

# MM'₂X₄ 型化合物の結晶構造に関する安定化要因

— NiAs 型類似構造とスピネル型構造 —

太 田 悟\*

## Structural Stability in Ternary MM'₂X₄-type Compounds

— defect NiAs-and Spinel-type Structures —

Satoru Ohta

Abstract

A stability criterion between the defect NiAs-and spinel-type structures in ternary MM'₂X₄-type compounds is investigated, where M and M' are metal atoms containing 3d and 4d transition metals and X, oxygen and chalcogen atoms. The structural separation between the defect NiAs-and spinel-type structures is found on the  $\mathcal{E}$  and  $D$  (M-X) plane. Here, the breaking energy  $\mathcal{E}$  (eV) of metallic bonding is estimated from the sublimation energies for elements at 0K and the dissociation energy  $D$  (M-X) (eV) is used as a measure of the cohesive contribution. From the results obtained, the nearest neighbor metal-metal interaction plays an important role in the stability of the defect NiAs-type structure. The nearest neighbor interaction between metal and X atoms stabilizes the spinel-type structure through  $D$  (M-X) when  $\mathcal{E}$  is smaller than a critical value. In this paper, the structural stability of some representative structures in ternary MM'₂X₄-type compounds is briefly discussed in terms of  $\mathcal{E}$  and  $D$  (M-X) parameters.

### 1. 緒 言

遷移金属化合物 MM'₂X₄ (ここで, M, M' は 3d または 4d 遷移金属元素を含む金属元素, X は酸素: O またはカルコゲン元素: S, Se, Te を表す) は NiAs 型類似構造\*\* あるいはスピネル型構造に結晶化することが知られている。<sup>1)</sup> FeCr₂X₄ は, X=O, S の場合にはスピネル型構造に, また X=Se, Te の場合には NiAs 型類似構造を持つことが知られており, 前者の X を持つ化合物は高温, 高圧の下で NiAs 型類似構造へ転移する<sup>2)</sup>。スピネル型構造の FeCr₂S₄ は半導体的伝導性を持つフェリ磁性体である<sup>3)</sup>。一方, NiAs 型類似構造の FeCr₂S₄ は金属的伝導性<sup>4)</sup>を持つ反強磁性体<sup>5)</sup>である。このように構造の違いは, 電気的・磁気的性質に大きく影

響する。MCr₂S₄ (M=Mn, Co) でも高温・高圧下でスピネル型—NiAs 型類似構造転移が観測されている<sup>6)</sup>。ここで, MM'₂X₄ 型化合物における NiAs 型類似構造とスピネル型構造を持つ化合物の磁气的・電気的性質を比較するために, 代表的な化合物についてそれらの性質を Table I にまとめた。いずれの構造においても磁气的性質は, 強磁性 (F), フェリ磁性 (FR), 反強磁性 (AF), パウリ常磁性 (PP) と多種多様である。Cr₃X₄ において, X を S, Se, Te と変える

\*\* 正常な NiAs 型構造中に金属原子の空孔が生じたために対称性が低下した構造をさす。正常な NiAs 型構造との関係は, 格子定数  $A, B, C, \beta$  によって  $A \sim \sqrt{3}a_0, B \sim a_0, C \sim 2C_0, \beta = 90^\circ$  と表される。ここで,  $a_0$  と  $C_0$  はそれぞれ正常な NiAs 型構造の単位胞の格子定数を表す。一般的に, 欠陥 NiAs (defect NiAs) 型構造または単斜晶 (monoclinic) 型構造 (空間群:  $I2/m$ ) と呼ばれるが, 本論文では NiAs 型類似構造と呼ぶことにする。

昭和 62 年 10 月 31 日受理

• 一般教育部講師