

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

利用高壓合成新材料及其特性分析(2/3)

Synthesis and Study of New Materials Using High Pressure

計畫編號：NSC 92-2113-M-002-018

執行期限：92年2月1日至93年1月31日

主持人：劉如熹 台灣大學化學系

共同主持人：楊弘敦 中山大學物理系

波方主持人：Prof. S. M. Filipek 波蘭科學院物理化學研究所

計畫參與人員：王健源、康佳正、黃文彥 台灣大學化學系

黃家莞、康玉清 中山大學物理系

一、中文摘要

AB₂型儲氫合金(即Laves Phase型合金)為近十年儲氫材料之研發重點，與其他型儲氫材料相較，AB₂型儲氫合金具較高之儲氫量、較優異之抗氧化及抗腐蝕能力、較高之體積電容量與製程較容易等優點，且無污染環境之問題，故成為儲氫材料中之研究之重點。

本計畫與波蘭科學院物理化學研究所S.M. Filipek教授合作，利用高壓設備成功地合成YMn₂D_x (x = 6)金屬氘化物。樣品分析方面，利用X光粉末繞射、元素分析儀、X光吸收近邊緣結構與SQUID磁性量測等方法進行合成產物之分析。

關鍵詞：氘化物、氘化物、Laves相、鈹錳化合物、高壓合成

Abstract:

The AB₂ Laves phase hydrogen storage alloys continuously attract interest of research in the field of hydrogen storage materials for their high ability of absorbing hydrogen, good stability, and high energy density. Moreover, AB₂ alloys are environmental friendly compounds.

We cooperate with Prof. S.M. Filipek at the Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences to synthesize the intermetallic deuteride YMn₂D_x with x = 6 by

using the high pressure gaseous hydrogen and deuterium. X ray powder diffraction (XRD) has been used to characterize the crystal structure. Elemental analysis has been used to determine the quantity of deuterium in the alloy, and the valence of Mn was determined by X-ray absorption near edge structure (XANES). The magnetic properties of the synthesized products were analyzed by SQUID magnetometer.

Keywords: hydride, deuteride, Laves phase, YMn₂, high pressure synthesis

二、緣由與目的

於60年代末與70年代初，國際間因石油短缺而引發能源危機，故替代能源崛起，暫時解決當時之能源危機，然替代能源無法完全取代現有使用之能源，且隨著石油之大量開採，據專家之保守估計，全球石油蘊藏量約僅能再供應50年，屆時將引發更嚴重之能源危機。再者，因石油之使用所引發之全球環境污染問題日益嚴重，吾人於追求更高物質生活水準之同時，應更注意其所夾帶對環境造成之破壞。為儘早解決未來即將爆發之種種危機，科學家們莫不積極地尋找既乾淨又有效率的替代能源，此時科學家提出“氫能經濟”，除氫氣之產生外，還要解決氫氣儲存與運輸問題，各種氫氣儲存技術因而逐一發展。

較常用的氫氣儲存方法有(1)以高壓氣態

的方式儲存於鋼瓶內，(2)將其液化或固化儲存於容器內，以及(3)近幾年來已迅速發展之固態金屬氫化物儲氫法。比較上述三種氫氣儲存方法，其中氣態儲氫方式會造成金屬脆化，有安全上之顧慮。而液態其固態儲氫法則會耗費過多之能量而有經濟方面之顧慮。固態氫化物所能溶入的氫氣高於液態氫(表一)^[1]，因此固態金屬氫化物儲氫法及其儲氫效率在研究漸漸成為占有一席之地。

1866年，英國人Thomas Gramham發現金屬鈀(Pd)能大量吸收氫氣^[2]。自此開始金屬氫化物之研究。金屬氫化物一般稱為儲氫合金。1914年，Sieverts發現低濃度下金屬固體中氫的濃度正比於 $P^{1/2}$ (P為氫的壓力)，此即為Sieverts規則。除鈀能吸收氫而成為金屬氫化物之外，原則上所有過渡金屬皆可能形成氫化物，特別是過渡金屬之化合物可以形成各種性能不同之金屬氫化物。

60年代，Zylstra和Westendory發現於20 atm、室溫環境中，每莫耳 SmCo_5 能吸收2.5克原子氫，並於壓力降至1 atm後能釋放吸入之氫氣^[3]。荷蘭之Philips公司進一步發現 LaNi_5 儲氫合金於常溫下具良好之可逆吸放氫性能^[4,5]。美國Brookhaven國立研究所研發TiFe系合金^[6]。日本於1970年後，企業界及研究機構陸續投入儲氫合金之開發與生產^[7,8]，如松下電器產業中央研究所研發TiMn系合金；大阪工業技術試驗所研發MmNi₅摻雜Al、Cr與Zr之合金；金屬材料研究所研發之Fe-Ti-O系合金等。

自1950年代起，儲氫合金被大量地發掘，這些合金根據成分的不同可分為 AB_2 、 AB_5 、AB、 AB_3 、 A_2B_7 及Mg-based等^[9]。其中已被商業化之儲氫合金大多為 AB_5 型與 AB_2 Laves Phase型兩種。其中A主要扮演強吸氫元素，B則扮演觸媒之角色，以加速吸氫與脫氫的反應。用於金屬氫化物的材料一般可分為 AB_5 及 AB_2 型兩種。

(1) AB_5 型合金

AB_5 型合金以 LaNi_5 及其改良型 $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ 、 MmNi_5 、 $\text{La}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_5$ 為代表。 LaNi_5 為荷蘭Philips實驗室所研發成功之產品，最

初應用於鎳氫電池負極材料，因吸氫容量少，於氧化及腐蝕之問題較嚴重，導致內部氣體壓力高、壽命短與功率低等缺點，因而於商業化方面遇到瓶頸^[10]。直至1984年Philips實驗室之Willimes於 LaNi_5 系統中以Co、Si與Mn等元素部分取代Ni，並用Nd取代部分La^[11]，延長儲氫合金之壽命，於儲氫材料發展方面取得重大突破，隨後以較便宜之混合稀土金屬(Mm: Misch metal)取代昂貴之鐳(La)，使材料之價格大幅度降低，讓 AB_5 儲氫合金真正得以商業化。

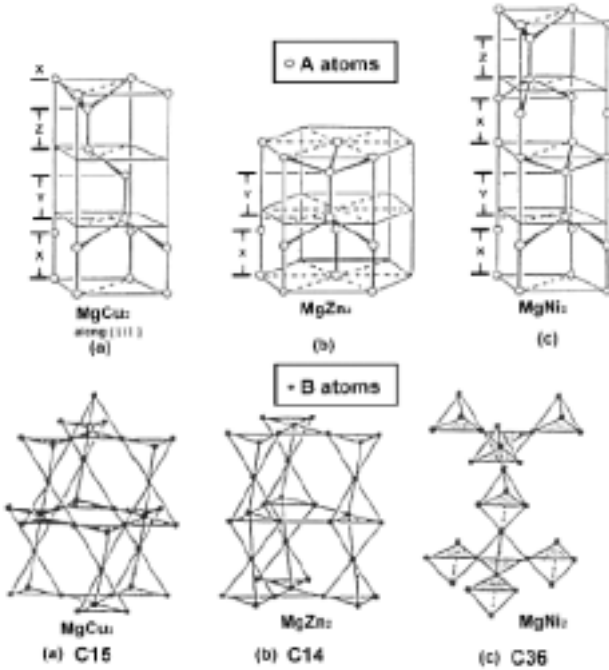
表一、不同物質中氫的溶解度^[1]

Medium	密度 [g cm ⁻³]	Weight [percent H]	NH, [atoms of H per cm ³ , *10 ⁻²²]
H ₂ gas at 100atm	8.2*10 ⁻³	100	0.49
H ₂ , liquid	0.071	100	4.2
Water	1.0	11.2	6.7
Ammonia, liquid	0.6	17.8	6.5
LiH	0.8	12.7	5.3
NaH	1.4	4.2	2.3
MgH ₂	1.4	7.6	6.7
MgH ₂ NiH ₄	2.6	3.8	5.9
CaH ₂	1.8	4.8	5.1
CaH ₂ +H ₂ O	-	6.7	-
AlH ₃	1.48	10.1	8.9
LiAlH ₄	0.91	10.6	5.74
CeH ₃	5.5	2.1	7.0
TiH ₂	3.8	4.0	9.0
TiFeH _{1.93}	5.47	1.8	6.0
LaNi ₅ H _{6.7}	8.25	1.5	7.58
VH ₂	4.5	2.1	10.3

(2) AB_2 型合金

AB_2 型Laves phase合金被認為比 AB_5 型

具較高之理論儲氫量^[12]。所謂Laves phase指金屬化合物中，原子半徑 d_A 及 d_B 之比例為1.225 或接近此比例之一連串最密堆積構造之合金。第一個Laves phase為Peblor及Gulbransen於1966年發現^[13]。Laves phase歸類成三種結構，以鎂基合金為例^[14]，如圖一



所示：

圖一、 AB_2 Laves Phase 之結晶結構^[14]

- (1) 六方堆積C14 結構： $MgZn_2$ (hexagonal C14, ABABAB)
- (2) 立方堆積C15 結構： $MgCu_2$ (cubic C15, ABCABC)
- (3) 六方堆積C36 結構： $MgNi_2$ (hexagonal C14, ABACABAC)

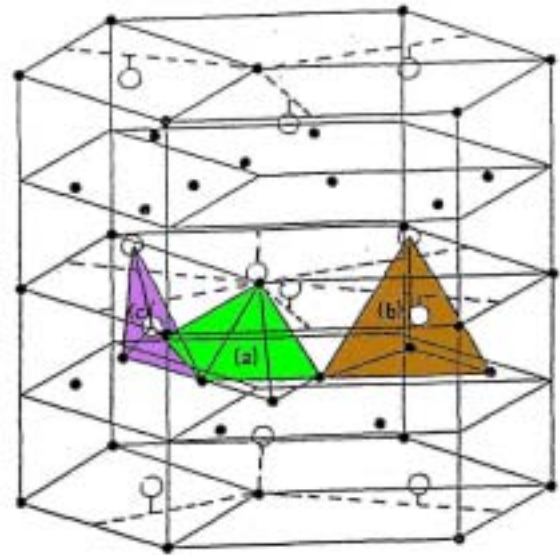
通常 AB_2 型的合金其 d_A/d_B 於1.2至1.3間，合金會形成六方堆積C14或立方堆積C15之結構。關於 AB_2 Laves phase 合金，電子密度也為決定結構排列之因素，Elliot與Rostocker於1958年提出平均外層d 電子數 (Averaged number of outer electrons, ANOE) 與結構排列之關係^[15,16]。以Ti-base 及Zr-base AB_2 型合金為例：

- (1) $ANOE < 4.67$ 不會形成Laves phase
- (2) $4.67 < ANOE < 5.4$ Zr-base 會形成C15 Laves phase, Ti-base 無法形成Laves phase。

(3) $5.4 < ANOE < 7$ Ti-base, Zr-base 會形成C14 Laves phase。

(4) $ANOE > 7$ Ti-base, Zr-base 會形成C15 Laves phase。

此些結構每一層中原子以不同方式進行堆積。合金吸收氫時會佔據Laves phase 之 sub-units中四面體空隙位置(A_2B_2 、 AB_3 與 B_4)^[17]，如圖二所示。



圖二、Hexagonal C14 Laves phase 的結構。

黑球表示B原子，白球表示A原子。

(a) B_4 sites, (b) AB_3 sites與(c) A_2B_2 sites。

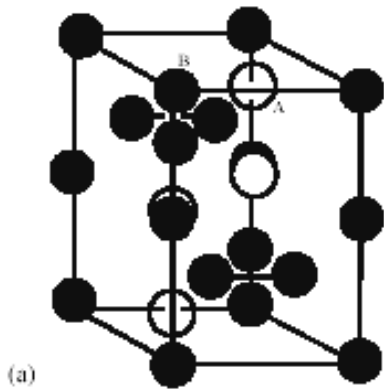
而氫化物的結構仍與原來合金相同，僅晶格因氫原子填入而擴張。大部分之 AB_2 合金為多相組成，Rietveld method可有效用於辨別多相合金相及各相之含量。C14 Laves phase 晶格常數(d_{hkl})及與單位晶格體積(V)可利用下列之方程式計算^[18]：

$$1/d_{hkl} = 4/3 [(h^2 + hk + k^2)/a^2 + l^2/c^2]$$

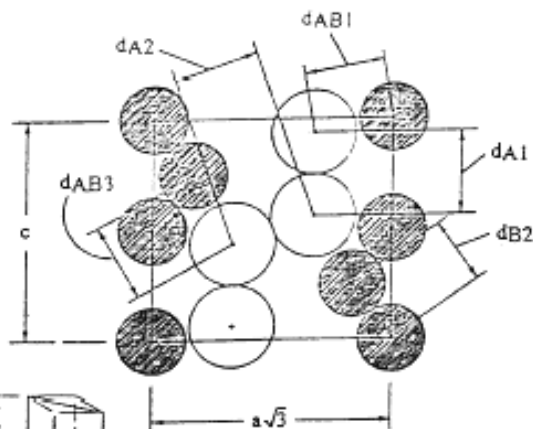
$$V = 0.866ac^2$$

a與c為晶格常數，如圖三所示。

於金屬氫化物之熱力學性質方面，氫與金屬平衡最好的描述是壓力、成分與等溫線的吸放氫曲線圖^[19](Pressure Composition Temperature, PCT)，對金屬氫化物在不同溫度與壓力所量測吸收氫氣的含量，如圖四所示。



(a)



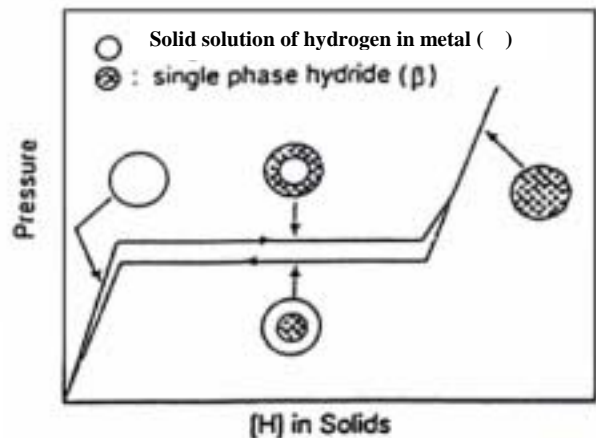
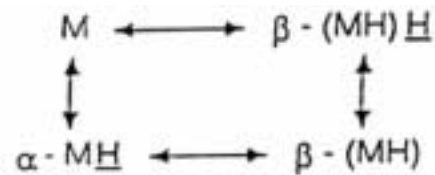
(b)

圖三、(a)六方堆積C14 晶體結構中菱形的晶格單位。(b)菱形的晶格單位以(110)平面原子A及原子B距離^[18]。

區具一水平之氫平衡壓稱為平台壓(platform pressure)。平台區之壓力值在吸氫與放氫時循環會有落差，謂之為吸放氫遲滯曲線(hysteresis curve)，如圖五所示。壓力與溫度的關係式可以由Van't Hoff方程式描述：

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

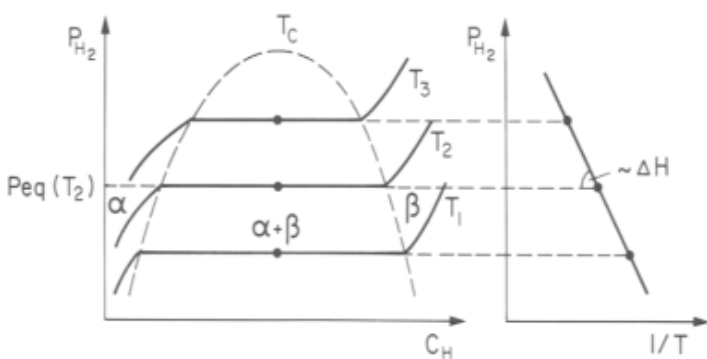
H 及 S 是吸收氫氣時的焓與熵，R 是氣體常數，T 是絕對溫度。依據此方程式，可以計算金屬氫化物反應在不同溫度下的焓與熵的PCT 圖。



圖五、氣相吸氫—放氫的原理

本計畫為探討AB₂系列儲氫材料中之YMn₂化合物其氫化物與氘化物之性質。藉高壓合成技術合成YMn₂H_x與YMn₂D_x，尋求X可能存在之最大值，於去年度計畫執行期間已成功合成YMn₂H_{4.5}化合物，並進行結構判定，Mn之價數鑑定與磁性量測等，於今年度已成功合成YMn₂D₆氘化物，並進行結構、元素含量及價數鑑定，計畫執行成果於國際會議中發表三篇海報論文，一篇口頭報告論文，研究結果並投稿至*Chem. Mater.* 期刊。

三、研究方法



圖四、三種溫度之理想PCT 曲線以及Van't Hoff 圖。

金屬氫化物在氫氣存在之條件下會自發性地產生吸氫反應形成氫化物。加熱或氫氣減壓會使反應逆轉。Anani^[20]提出，於第一階段氫為金屬吸收形成固溶體稱為α相。而當氫氣濃度很大時壓力增加，此區域是氫化物區稱為β相。而中間的平坦區域是α和β兩相共存

製備起始物 $Y\text{Mn}_2$ 合金之方法為利用真空電弧融鍊爐(Arc melting furnace) 將鈮金屬與錳金屬置於水冷式無氧銅座中,於 Ar 氣氛中反覆融鍊數次,即可得合成金屬氫化物之前驅物 $Y\text{Mn}_2$ 合金。以 X 光粉末繞射技術(XRD)鑑定所得之 $Y\text{Mn}_2$ 合金,其為立方結構(cubic),其空間群為 $Fd-3m$,晶格常數為 $a = 7.681(1) \text{ \AA}$ 。

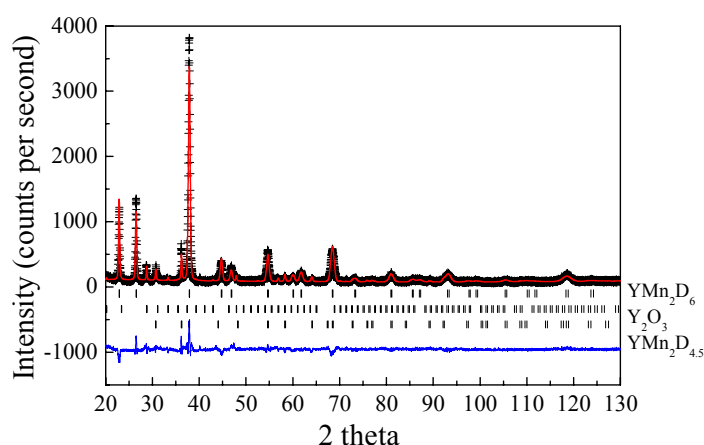
合成金屬氫化物部分,先將 $Y\text{Mn}_2$ 粉末放入不銹鋼製之樣品槽中,再將樣品槽置入鈹銅合金之反應槽內,溫度升高到 100 以幫浦抽真空至 10^{-3} torr,將溫度降到室溫再通入 5N 的氘氣 (D_2) 緩慢加壓至 1atm,維持此壓力約十九小時,期間每隔半小時觀察壓力是否有降低,之後加壓至 9atm 溫度升高至 200 ,維持此壓力與溫度約二小時,待溫度降至室溫取出樣品,此時所得之樣品為 $Y\text{Mn}_2\text{D}_{4.5}$,經 XRD 測試確定樣品純度後再將樣品置入樣品槽中繼續進行第二階段之高壓合成,此階段的所需之壓力極大,因此樣品槽之材質置換為鈹銅合金,為將更多氘氣壓入 $Y\text{Mn}_2$ 中,除重複第一階段的前段步驟,再將壓力加大至 200 atm,而溫度則設定於 140 ,持續約三小時將溫度降至室溫得 $Y\text{Mn}_2\text{D}_6$ 化合物,取出樣品進行分析研究。

樣品分析方面,利用 X 光粉末繞射儀鑑定結構,光源為銅靶($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$),以 0.02° 為間格收集 2θ 範圍為 10° 至 120° 之數據,所得之結果再配合 Rietveld refinement 進行結構精算。利用元素分析儀 (Perkia Elmer 240) 測定碳、氫及氮之含量,此儀器對氫之誤差為 0.3%,乃用電導度之原理測定之。其中乃將樣品置入白金坩鍋中,通入氧氣,於 900 、15 分鐘後即可量測。校正此儀器之化合物一般常用 $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ (acetanilid)。利用同步輻射光源進行金屬氫化物中 Mn 金屬價數之判定。並利用超導量子干涉儀 (superconducting quantum interference device, SQUID)量測磁性特性。

四、實驗結果與討論

圖六為 $Y\text{Mn}_2\text{D}_6$ 化合物之 X 光粉末繞射

圖譜,圖中黑色十字表示實驗值,淺色實線代表理論計算值,下方之短直線表示理論計算之繞射峰所應出現之位置,最下方之曲線則為理論值與實驗值之誤差。表二則為 Rietveld refinement 結構精算所得之結構參數及可靠度係數。由圖六及表二觀之,所合成之 $Y\text{Mn}_2\text{D}_6$ 化合物其結構屬立方晶系,晶格常數 $a = b = c = 6.7093(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。可靠度參數 $R_p = 10.7\%$ 、 $R_{wp} = 13.4\%$ 與 $\chi^2 = 2.41$ 均位於可接受之範圍內。於約 30° 出現 Y_2O_3 化合物之繞射峰,且仍有少部分 $Y\text{Mn}_2\text{D}_{4.5}$ 化合物之繞射峰存在,顯示仍有少量非 $Y\text{Mn}_2\text{D}_6$ 之雜質存在。



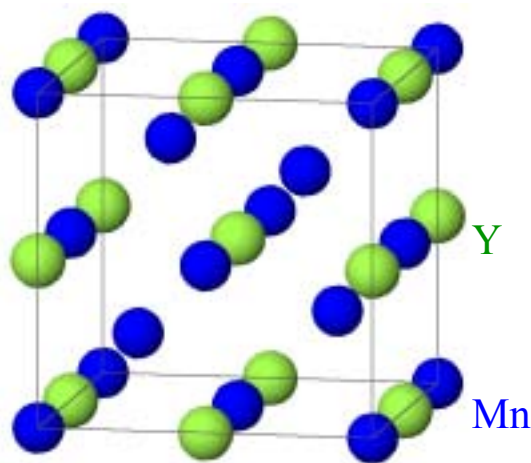
圖六、 $Y\text{Mn}_2\text{D}_6$ 之 X 光粉末繞射圖

表二、 $Y\text{Mn}_2\text{D}_6$ 結構精算之參數列表

Atoms	x	y	z	Wyckoff	Uiso (\AA^2)
Y	0.00	0.00	0.00	4a	3.131
Mn (1)	0.50	0.50	0.50	4b	1.436
Mn (2)	0.25	0.25	0.25	4c	1.436
Lattice parameters			Reliability factors		
space group: $F-43m$ (216) $a = b = c = 6.7093(1) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			$R_p = 10.7\%$ $R_{wp} = 13.4\%$ $\chi^2 = 2.41$		

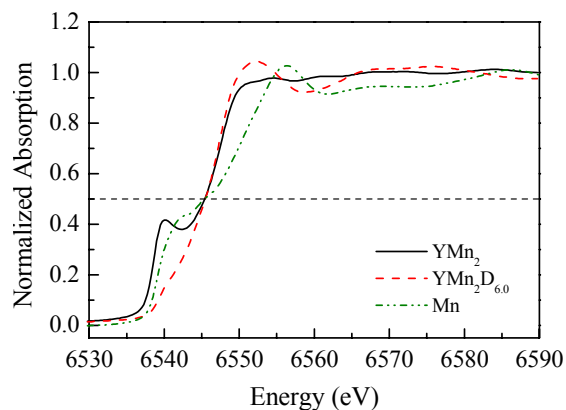
圖七所示為配合結構精算之結果所得之 $Y\text{Mn}_2\text{D}_6$ 化合物原子座標圖。淺色為鈮金屬,

深色則為錳金屬。於 C15 型結構中， AB_3 、 A_2B_2 以及 B_4 三種四面體位置可為氬原子所占據。實驗上可證實 A_2B_2 位置乃為合金與氬原子最利於鍵結產生之處，故其應最先被填入氬原子。然而當氬含量增多時，填入另二種位置之機率亦不能被排除。填入他種四面體位置可能導致主體結構扭曲而變形為斜方晶系之結構。然本研究之 $YMn_2D_{6.0}$ 晶體對稱性並非與 C15 結構直接相關，亦即 $YMn_2D_{6.0}$ 之形成乃伴隨著鈮與錳原子大幅度地重新排列。換言之，結構中氬或氬原子可占據之位置可能與 C15 結構中之 AB_3 、 A_2B_2 與 B_4 等位置有極大差異。由圖六觀之， YMn_2D_6 化合物並無 B_4 四面體位置可供氬原子或氬原子佔據，而於立方體之角落共有 8 個 A_3B 四面體位置可吸附氬原子及氬原子。而於晶格中另有 32 個可能提供氬原子與氬原子佔據之 A_2B_2 四面體，其中僅 16 個符合所求，將配合各原子半徑及四面體空隙大小，並考慮質子排斥力等效應尋找適合氬原子及氬原子填入之四面體空隙。



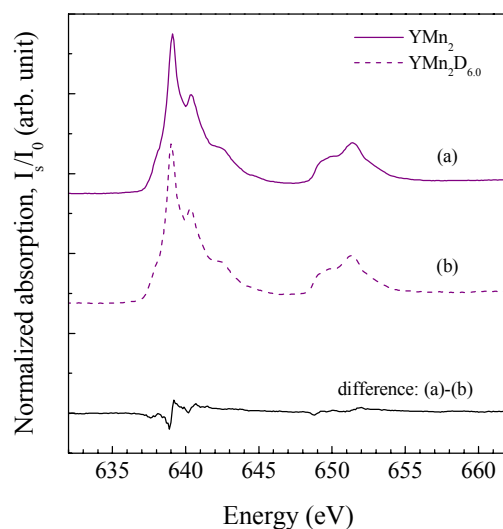
圖七、 YMn_2D_6 之原子座標圖

圖八為 YMn_2D_6 與 YMn_2 化合物兩者之 Mn 金屬 K-edge X 光近邊緣吸收光譜，以純 Mn 金屬為標準樣品，測定形成 YMn_2 化合物與形成金屬氬化物 YMn_2D_6 其 Mn 金屬之特性是否改變。



圖八、 YMn_2D_6 、 YMn_2 與 Mn 之 K-edge XANES 光譜圖

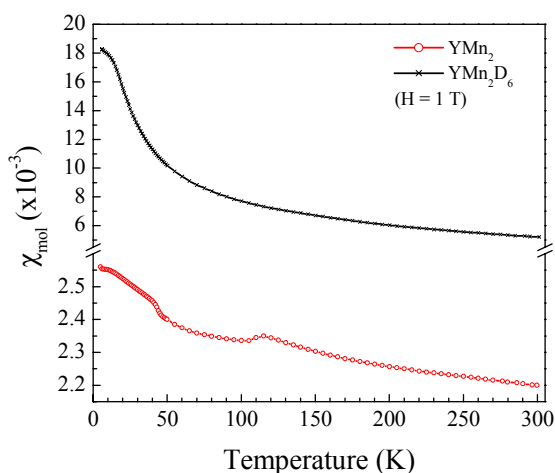
由圖八觀之，Mn 金屬之價數於三種不同樣品中並無差異，然其吸收邊緣之形狀隨不同對稱性及化學環境而有所變化。於 K-edge XANES 光譜中，吸收邊緣出現為過渡金屬 1s 軌域之電子吸收能量激發至 4p 空軌域所致，然於 L-edge XANES 光譜則為 2p 軌域電子躍遷至 3d 軌域造成吸收邊緣之出現。故 L-edge XANES 光譜較不易外在化學環境及對稱性之影響。圖九所示為扣除背景值之 YMn_2D_6 與 YMn_2 之 L-edge XANES 光譜。由圖中下方兩光譜之差值曲線可得知 YMn_2D_6 與 YMn_2 中之 Mn 金屬並無明顯之差異性，顯示 Mn 元素於此兩種化合物中均為金屬態，並與 Y 金屬形成合金。



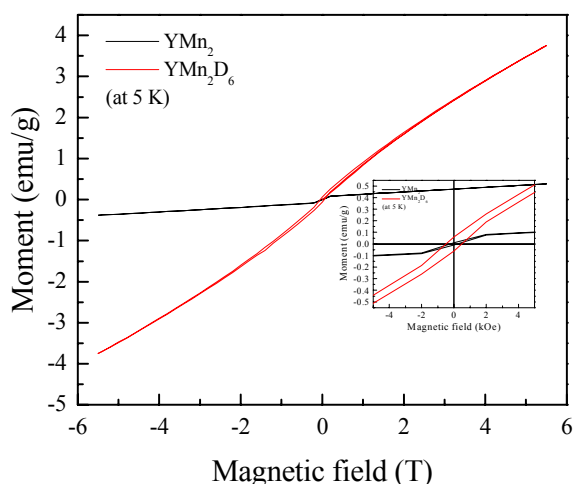
圖九、 YMn_2D_6 與 YMn_2 之 L-edge XANES 光譜圖

圖十所示為 YMn_2D_6 與 YMn_2 之磁化率

隨溫度變化之趨勢圖，可知吸收氘氣可提高化合物之磁化率，而自 120 K 降至 5 K 之過程中可觀察到 YMn_2D_6 之磁化率迅速上升。圖十一所示為 YMn_2D_6 與 YMn_2 之磁化迴路曲線圖，可知吸收氘氣之 YMn_2D_6 具較高之磁化程度，此外，此二種化合物之磁化作用於外加磁場增為 ± 5.5 T 時皆未達其飽和磁化狀態。於 5 K 下之遲滯程度而言， YMn_2D_6 所測得之遲滯程度較 YMn_2 高。



圖十、 YMn_2D_6 與 YMn_2 之磁化率對溫度作圖



圖十一、 YMn_2D_6 與 YMn_2 之磁化迴路曲線圖

五、結論

本研究所合成之新 AB_2 型氘化物，經查證文獻之前並未有相關報導。以 X 光繞射分析配合結構精算得知其屬立方晶系 ($a = b = c = 6.7093(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) 空間群為 $F-43m$ ，經元素分析確定化學式為 YMn_2D_6 。

氘化物中 Mn 之價數為金屬態，同時與鈮元素形成合金。並以超導量子干涉儀測樣品之磁化率，發現吸收氘氣後之 YMn_2D_6 具較高之磁矩，且於 5K 下具較高之遲滯程度。

六、計劃成果自評

已利用高壓合成設備成功合成新相之 YMn_2D_6 高吸氘(氘)量之儲氘合金，經搜尋即查證相關資料，此新相化合物為首度發現之研究成果。並利用 X 光粉末繞射技術配合結構精算鑑定其結構，利用元素分析儀判定氘含量，以 X 光近邊緣吸收光譜鑑定化合物中錳金屬之價數，並利用超導量子干涉儀研究磁之特性，達成本年度計畫之目標。研究之成果於 2003 年 7 月 7 日~7 月 11 日法國波爾多市 (Bordeaux) 舉行之國際高壓科技會議 (High pressure science and technology) 中與 Filipek 教授合作發表 2 篇論文，其中一篇名為 “Characterization of Several Laves Phase Hydride Recently Synthesized under High Hydrogen Pressure” 之口頭報告論文，另一篇名為 “A New Hydride Phase of YMn_2 Synthesized under High Hydrogen Pressure and Its Characterization” 之壁報論文，如圖十二所示。



圖十二、於法國波爾多市參加國際高壓會議

另外亦於台南崑山科技大學舉行之 2003 材料年會(11 月 21 日~11 月 22 日)中 Filipek 教授合作發表一篇名為 “A New Phase of $\text{YMn}_2\text{D}_{6.0}$ Deuteride Synthesized by High Pressure Apparatus” 之壁報論文，並獲得佳作之獎項，如圖十三所示。同時亦投稿參加於中壢中原大學舉行之 2003 化學年會(11 月

28 日~11 月 30 日)之壁報論文, 題目為”
Studies on Synthesis and Characterization of
New Intermetallic Deuteride $Y\text{Mn}_2\text{D}_{6.0}$
Synthesized by High Pressure Apparatus”。



圖十三、於台南崑山科技大學參加 2003 材料年會

本計畫至目前為止之研究成果並已投稿
至 *Chemistry of Materials* (*Chem. Mater.*) 題
目為” New Phase of $Y\text{Mn}_2\text{D}_{6.0}$ Deuteride
Synthesized by High Pressure Apparatus” 作者
為 Chien-Yuan Wang, Valerie Paul-Boncour,
Ru-Shi. Liu, Annick Percheron-Guegan, Maria
Dorogova, Iryna Marchuk, Toshiya Hirata,
Stanislaw M. Filipek, Hwo-Shuenn Sheu,
Ling-Yun Jang, Jin-Ming Chen, and
Hung-Duen Yang 等人。

七、參考文獻

- [1] A. E. Dwight, *Trans. Am. Soc. Met.* **53**, 479 (1961).
- [2] H. Yamada and M. Shimizu, *Phys. Lett. A* **117**, 313 (1986).
- [3] Y. Nakamura, M. Shiga and S. Kawano, *Physica B* **120**, 212 (1983).
- [4] H. Wada, H. Nakamura, K. Yoshimura, M. Shiga and Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, 134

- (1987).
- [5] T. Okamoto, H. Nagata, H. Fujii and Y. Makihara, *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, 139 (1987).
- [6] M. Shiga, H. Wada, H. Nakamura, K. Yoshimura and Y. Nakamura, *J. Phys. F* **17**, 1781 (1987).
- [7] G. Oomi, T. Terada, M. Shiga and Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, 137 (1987).
- [8] R. Ballou, J. Deportes, R. Lemaire, Y. Nakamura and B. Ouladdiaf, *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, 129 (1987).
- [9] K. Yoshimura and Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.* **40**, 55 (1983).
- [10] H. Nakamura, N. Metoki, S. Suzuki, F. Takayanagi and M. Shiga, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 475 (2001).
- [11] S. Asano and S. Ishida, *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, 39 (1987).
- [12] H. Yamada and M. Shimizu, *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, 47 (1987).
- [13] H. Fuji, M. Saga and T. Okamoto, *J. Less-Common Met.* **130**, 25 (1987).
- [14] J. Przewoznik, V. Paul-Boncour, M. Latroche and A. Percheron-Guegan, *J. Alloys Compds.* **225**, 436 (1995).
- [15] M. Latroche, V. Paul-Boncour, J. Przewoznik, A. Percheron-Guegan and F. Bouree-Vigneron, *J. Alloys Compds.* **231**, 99 (1995).
- [16] M. Latroche, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guegan and F. Bouree-Vigneron, *J. Alloys Compds.* **274**, 59 (1998).
- [17] H. Figiel, A. Lindbaum, Cs. Kapusta and E. Gratz, *J. Alloys Compds.* **217**, 157 (1995).
- [18] H. Figiel, J. Przewoznik, V. Paul-Boncour, A. Lindbaum, E. Gratz, M. Latroche, M. Escorne, A. Percheron-Guégan and P. Mietniowski, *J. Alloys Compds.* **274**, 29 (1998).
- [19] H. Fujii, M. Saga and T. Okamoto *J. Less-Common Metals* **130**, 25 (1987).
- [20] I. N. Goncharenko, I. Mirebeau, A. V. Irodova and E. Suard, *Phys. Rev. B* **56**, 2580 (1997).