総 説

遷移金属ゲルマニウム化物の構造と物性

Crystal Structures and Physical Properties of Transition Metal Germanides

滝 沢 博 胤,* 島 田 昌 彦*
Hirotsugu Takizawa[†], Masahiko Shimada[†]

Key Words: transition metal germanides, crystal structure, high pressure synthesis, magnetic properties, electron transfer

1. は じ め に

遷移金属ケイ化物には T_3Si , T_2Si , T_5Si_3 , TSi , TSi_2 (T: 遷移金属) 等, 極めて多くの化合物が存在する。このうちケイ素含有比の低い相は, 金属結合性を示し合金的な結晶構造となる。一方, ケイ素含有比が高くなると結合に共有性やイオン性が加味されるため, 種々の特徴ある結晶構造が出現すると同時に, 多彩な電磁気的性質を示す。これらのケイ化物は熱安定性, 化学的安定性に優れることから, LSIの電極材料や抵抗発熱体, 熱電変換材料等に広く応用されている^{1~3)}。

ケイ素とゲルマニウムの類似性から類推すると, 遷移金属ゲルマニウム化物もケイ化物と同様に機能材料としての応用の可能性を高く内包した物質群であると考えられる。ところが, 常圧, 平衡条件下で生成する化合物が少ないため, ゲルマニウム化物の結晶構造や物性に関する系統的な研究は未だ行なわれていない。平衡状態図中に存在するゲルマニウム化物の数はケイ化物の半数程度であり, ゲルマニウム原子を 50 at. % 以上含有する相はきわめて少ない。著者らは高ゲルマニウム含有相の合成手段として固体圧縮法による超高压

合成を適用し, 9 相の新規化合物を合成している^{4~7)}。本稿では著者らの一連の研究結果をもとに, 遷移金属ゲルマニウム化物の結晶化学と物性について概説する。

2. 超 高 圧 合 成

遷移金属ゲルマニウム化物の合成法は主に, 真空もしくは不活性雰囲気下での成分元素の直接反応であり, 最も一般的な合成法は真空脱気した石英封管内で固相反応を行なうものである。

超高压合成法は, 固体圧縮装置を用いて圧力 3 GPa 以上, 温度 600~2000°C の条件下で成分元素の直接反応を行なうもので, その特徴としては高密度相への相転移や分解・昇華の抑制, 反応・結晶化の促進が挙げられる。Fig. 1 にベルト型装置を用いた高压合成用セルの構成を示す⁴⁾。試料は六方晶 BN 製カプセルに充填後, グラファイトヒーター内に挿入される。所定の圧力まで加圧した後, グラファイトヒーターに通電することにより加熱を行なう。一定時間反応を行なった後, 急冷操作を行ない, 最後に圧力を大気圧まで開放して試料を回収する。

Table 1 に 3d 遷移金属のゲルマニウム化物のうち, 50 at. % 以上ゲルマニウムを含有する相を示す。* 印を付した相は超高压力条件下で合成された相^{4~7)}であり, 他は平衡状態図中に存在する相である。また, Table 2 には高压生成物の合成条件ならびに結晶構造を示した。

平成 3 年 1 月 24 日受付

* 東北大学工学部分子化学工学科, 〒980 仙台市青葉区荒巻
字青葉

† Dept. of Molecular Chem. and Eng., Faculty of Eng.,
Tohoku Univ., Sendai 〒980 Japan.

3. ゲルマニウム化物の結晶化学

3.1 ケイ化物とゲルマニウム化物

ケイ素とゲルマニウムは同族元素であり、その大きさも共有結合半径で 0.117 nm (Si) と 0.122 nm (Ge)、金属結合半径では 0.133 nm と 0.139 nm とほぼ同程度であるため、両者の化合物は同じ結晶構造を有する場合が多い。遷移金属ゲルマニウム化物についても、大部分の化合物が対応するケイ化物と同じ結晶構造となる。

一般に、金属－メタロイド系金属間化合物における金属－メタロイド原子間の結合は、金属性に共有性、イオン性を加味したものとして解釈される。ケイ化物やゲルマニウム化物では、価電子数の多い 8～10 族 (Ⅷ族) 元素の化合物を除くとイオン性は弱く、金属性と共有

性の中間的な結合となる。このためケイ化物やゲルマニウム化物には、イオン性結晶や他の金属間化合物、合金ではみられない特徴ある結晶構造となるものが多い。ただし、14 族 (Ⅳ B 族) 元素はメタロイド－金属移行系列であり、 $C \rightarrow Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ の順に金属性が強くなる。従って、ゲルマニウム化物における結合はケイ化物に比べ金属性が強く、一部の化合物は合金的構造となる。

以下の節ではゲルマニウム化物の結晶構造について、対応するケイ化物も含めて記述する。

3.2 TGe の結晶構造

TSi, TGe (T: 遷移金属) において出現する構造は、B 2 (CsCl 型), B 20 (FeSi 型), B 31 (MnP 型), B 35 (CoSn 型) 及び CoGe 型等である。B 2 構造はイオン結晶の代表的な構造であるが、金属間化合

Fig. 1 Cell assemblage for high pressure synthesis.

Table 1 Transition metal germanides containing more than 50 at. % Ge.

TiGe ₂	V ₁₇ Ge ₃₁	CrGe	MnGe*	FeGe	CoGe	NiGe
	VGe ₂ *	Cr ₁₁ Ge ₁₉	Mn ₃ Ge ₅ *	FeGe ₂	CoGe ₂	NiGe ₂ *
		Cr ₄ Ge ₇ *	MnGe ₂ *		Co ₃ Ge ₇ *	
			MnGe ₄ *		CoGe ₄ *	

* : high pressure products

Table 2 Crystallographic data of high pressure products.

phase	synthetic condition	structure type	lattice parameters (nm)
MnGe	4.0 GPa-800°C-2 hr	FeSi (P2 ₁ 3)	a=0.4795
Cr ₄ Ge ₇	5.5 GPa-900°C-2 hr	Tc ₄ Si ₇ (P4 _c 2)	a=0.5820 c=1.906
Mn ₃ Ge ₅	4.0 GPa-800°C-2 hr	Ir ₃ Ga ₅ (P4 _n 2)	a=0.5745 c=1.389
VGe ₂	5.5 GPa-1100°C-2 hr	CrSi ₂ (P6 ₂ 22)	a=0.4806 c=0.6634
MnGe ₂	5.5 GPa-800°C-2 hr	CuAl ₂ (I4/mcm)	a=0.5980 c=0.5046
NiGe ₂	5.5 GPa-800°C-2 hr	CoGe ₂ (Aba2)	a=b=0.5762 c=1.083
Co ₃ Ge ₇	6.0 GPa-600°C-1 hr (Sn-Zn flux)	Ir ₃ Ge ₇ (Im3m)	a=0.8389
MnGe ₄	5.5 GPa-650°C-2 hr	b. c. t.	a=1.103 c=0.5598
CoGe ₄	6.0 GPa-700°C-2 hr	b. c. c.	a=1.099

物や規則合金系においても多くみられる。B 20 構造は歪んだ NaCl 型構造で、ケイ化物やゲルマニウム化合物に特徴的に出現する。B 31 構造は NiAs 構造が斜方に歪んだ構造であり、プニクタイトやカルコゲナイドに多い。すなわち多分にイオン性の強い化合物に出現する構造と考えられ、ケイ化物やゲルマニウム化合物においては 9, 10 族の化合物にのみ生成する。B 35 構造はスズ化合物に多い合金的な構造であり、また CoGe 型構造は B 35 構造を歪ませた構造である。

上記の結晶構造における、T-Ge (Si) 原子間距離とモル体積との間には Fig. 2 の関係がある。この図は各構造のバックギングの指標を表しており、下にあるほど（傾きの小さいほど）緻密な構造であることを意味する。B 20 構造は T, Ge (Si) 両原子とも 13 配位となる緻密な構造で、MnGe の生成⁹⁾や CoGe の圧力誘起相転移⁸⁾に認められるように、高圧力下では生成しやすい。さらに緻密な構造には B 2 構造があるが、原子半径比の観点から 3d 遷移金属の化合物では生成しないと思われる。

以上、TGe に出現する結晶構造について概説したが、その代表的構造である B 20 構造について以下に詳しく述べる。Fig. 3 に B 20 構造を示す。B 20 構造は 4 個の遷移金属原子と 4 個のメタロイド原子を含み、両原子

は fcc 配置から若干ずれた位置を占める。遷移金属原子は 6 個の遷移金属原子と 7 個のメタロイド原子に、またメタロイド原子は 6 個のメタロイド原子と 7 個の遷移金属原子に配位される。B 20 型 TGe における T-T 結合距離は、金属原子半径の和に比べて 15~18%ほど長い⁹⁾。他の構造となる TGe ではこの距離は金属原子半径の和にほぼ等しく、これは B 20 構造の特徴といえる。一方、T-Ge 結合距離は原子半径の和に比べて 8%程度短い。このことは T-Ge 間に強い結合が形成されていることを意味し、ゲルマニウム原子から遷移金属原子への電子移動が起こっていることを示唆する。

B 20 構造の安定域は狭く、構成原子の半径比で 0.90~1.03 の領域にある⁹⁾。NiSi や NiGe はサイズ的には上記の安定域に入るが B 20 構造にはならず、半径比以外の要因も B 20 構造の安定性に関与していることがわかる。特に NiSi や NiGe の、Si や Ge の一部を Al や Ga で置換した固溶体が B 20 構造となることから¹⁰⁾、価電子濃度が B 20 構造の安定性に大きく関与しているものと思われる。

3. 3 TGe₂の結晶構造

TGe₂の結晶構造は遷移金属原子の価電子数に支配され、2つのグループに大別される。

4 族 (IV A 族) ~6 族 (VI A 族) 遷移金属元素の

Fig. 2 Average T-X distances versus molar volume for some TX compounds with representative structures.

TX₂ (X: Si, Ge) 化合物の多くは、C54 (TiSi₂型)、C40 (CrSi₂型) 及びC11b (MoSi₂型) 構造となる。これらの構造はいずれも Fig. 4 に示す TX₂ 原子平面により構成されており、その積層の違いによって分類される¹¹⁾。原子平面が ABAB... と積層すると C11b 構造 (正方晶) が、ABCABC... と積層すると C40 構造 (六方晶) が導かれる。また ACBDACBD... と積層すると六方晶が導かれるが、この際にわずかに歪んで斜方晶の C54 構造となる。これらの構造中ではいずれも遷移金属原子は 10 個のメタロイド原子に、またメタロイド原子は 5 個の遷移金属原子と 5 個のメタロイド原子に配位されており、稠密な構造である。

ところでこれらの構造における積層の違いは、構成

Fig. 3 B20 type structure.

原子の価電子数に支配される¹²⁾。概ね4族元素の化合物はC54構造、5族元素の化合物はC40構造、6族元素の化合物はC11b構造となる。この他、7族元素の化合物である ReSi_2 はC11b構造と同じ積層をするが、価電子数が過剰のため斜方晶に歪む¹³⁾。

8~10族元素の TX_2 (X: Si, Ge) 化合物はホタル石関連構造となる。代表的にはC1 (CaF_2 型)、C16 (CuAl_2 型) 及び C_e (CoGe_2 型) 構造があり、これら3つの構造のX-Y平面への投影図をFig. 5に示

Fig. 4 Close packed TX_2 -layer of C54, C40 and C11b structures.

す。C1構造ではT原子は8個のX原子に配位され、 C_e 構造ではさらにT-T結合を生ずる(9配位)。C16構造ではこれにもう1つT原子が加わり、c軸方向にT-T-T直鎖が形成される。8~10族元素におけるこれら3つの構造の出現は、主に構成原子の半径比(r_T/r_X)に支配され、0.90~0.95ではC1、0.85~0.90では C_e 、0.80~0.85ではC16構造となる。

3. 4 欠陥ダイシリサイド型構造

欠陥ダイシリサイド型構造は、5~8族のケイ化物やゲルマニウム化合物に多く見られる構造である。欠陥ダイシリサイド型構造は、基本的には前節で示したC54、C40及びC11b構造と同一の原子平面より構成されるが、メタロイド原子の欠陥が存在し、c軸方向に長い長周期構造となる¹¹⁾。遷移金属原子はFig. 6に示す β -Sn型の配置をとり、これがc軸方向に積層して単位格子を形成する。メタロイド原子はその空隙に2つずつらせん状に規則配列し、その配列は物質により異なる。周期構造は遷移金属副格子とメタロイド副格子のc軸長さの最小公倍数で決まり、単位格子に含まれるそれぞれの副格子の数は、化学式 T_nX_m ($m/n < 2$) で表

Fig. 5 Projections of C1, C16 and C_e structures on X-Y plane.

Fig. 6 β -Sn like arrangement of T-atom in the defect disilicide type structure.

したときの n , m に等しい¹⁴⁾。

Table 3 に欠陥ダイシリサイド型化合物の結晶構造データを示す。多くの化合物では周期構造は極めて長く、 $\text{Mn}_{26}\text{Si}_{45}$ ($n=26$)¹¹⁾, $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ ($n=27$)¹⁵⁾ や $\text{Mo}_{23}\text{Ge}_{41}$ ($n=23$)¹⁶⁾ のように 10 nm 以上の c 軸を有する化合物もある。一方、超高压力下で生成する化合物は Mn_3Ge_5 ($n=3$)⁴⁾ や Cr_4Ge_7 ($n=4$)⁶⁾ のようにいずれも短周期となっている。特に Cr—Ge 系では常圧下で生成する $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ に比べ、高压生成物の c 軸は 4/11 になっている。すなわち、常圧下で長周期構造となる

欠陥ダイシリサイド型化合物は、高压下ではより短周期の化合物となり、最終的には単位格子が短く、緻密な C 54, C 40 あるいは C 11 b 型化合物へと移行するものと考えられる。この様子を Fig. 7 に模式的に示す⁶⁾。

3. 5 TGe_4 の結晶構造

金属—メタロイド系金属間化合物の中で、メタロイド原子を 80 at. % 以上含有する相は、ホウ化物やリン化合物に多く、14 族元素の化合物では極めて少ない。これは、ホウ素やリンが原子団やジグザグ鎖を形成するのに対して、ケイ化物やゲルマニウム化合物では原子団の形成が起こらないためである。現在までに合成されている TGe_4 相は $\text{T}=\text{Ir}^{17)}$, $\text{Rh}^{18)}$, $\text{Mn}^{7)}$, $\text{Co}^{7)}$ の 4 相であり、いずれも合金的な規則構造となる。 IrGe_4 と RhGe_4 の結晶構造は、CsCl 型立方体が 27 個集まった γ -brass 構造の歪み誘導型¹⁷⁾ であり、ゲルマニウム原子は金属的である。

MnGe_4 と CoGe_4 は超高压力下で生成した新規化合物で、その構造は β - NiHg_4 型関連の超格子構造であるとされる⁷⁾。 β - NiHg_4 型構造は、CsCl 型立方体が頂点を共有してできる体心立方格子で、Ni 原子は 8 個の等距離の Hg 原子に囲まれている。 β - NiHg_4 型構造の化合物の中で、 MnGe_4 や CoGe_4 と構成原子の大きさがほぼ等しい物質に MnGa_4 がある。Fig. 8 にこれら 3 つの化合物の単位格子の大きさの比較を示す。 MnGe_4 及び CoGe_4 の単位格子の大きさは、 MnGa_4 の単位格子をそれぞれ 4 倍及び 8 倍した大きさに相当する。 MnGe_4

Table 3 Crystallographic parameters of some defect disilicide type compounds.

compound	lattice parameters (nm)			
	a	c	c'	c'/a
$\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0.5518	4.814	0.4376	0.793
$\text{Mn}_{26}\text{Si}_{45}$	0.5515	11.336	0.4360	0.791
$\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$	0.5530	11.794	0.4368	0.790
Tc_4Si_7	0.5737	1.810	0.4525	0.789
$\text{Rh}_{17}\text{Ge}_{22}$	0.5604	7.844	0.4614	0.823
$\text{V}_{17}\text{Ge}_{31}$	0.5910	8.365	0.4921	0.833
$\text{Mo}_{23}\text{Ge}_{41}$	0.5995	11.249	0.4891	0.816
Ru_2Ge_3	0.5718	0.924	0.4620	0.808
Ir_4Ge_5	0.5640	1.824	0.4560	0.809
$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$	0.5800	5.234	0.4758	0.820
Cr_4Ge_7	0.5820	1.906	0.4765	0.819
Mn_3Ge_5	0.5745	1.389	0.4630	0.806

Fig. 7 Effect of pressure on the stacking sequence in the defect disilicide type compounds.

や $CoGe_4$ の組成は化学量論組成から若干ずれており、超格子構造の形成は遷移金属サイトにおける空格子点の生成と、その規則配列に起因すると考えられる。

以上のように TGe_4 化合物の結晶構造はいずれも合金的となり、 $T-Ge$ 間の化学結合も金属的である。すなわち TGe_4 化合物では、メタロイド—金属移行系列にあるゲルマニウム原子の金属性が強く現われているものと解釈される。

4. ゲルマニウム化合物の物性

4. 1 B 20 型化合物

3d 遷移金属—ケイ化合物は、その伝導と磁性の振る舞いが 3d 電子の遍歴性を強く反映している物質として興味をもたれている。B 20 型 TGe についても同様の観点から興味をもたれるが、常圧下で生成する化合物が $CrGe$ と $FeGe$ の 2 相しかなく、系統的な研究は行なわれていなかった。高压合成の結果、 $MnGe$ 、 $CoGe$ の 2

Fig. 8 Unit cells of MnGe_4 and CoGe_4 compared with the MnGa_4 structure ($\beta\text{-NiHg}_4$ type).

相が生成し、一連の TGe の磁性が明らかとなった。

CrGe は常磁性体で、その諸性質は強磁性に近い金属として表される¹⁹⁾。FeGe は $T_c = 280 \text{ K}$ の強磁性体であり、 T_c 以下ではヘリカルスピン構造をもつ²⁰⁾。高压生成物 MnGe 及び CoGe はいずれも反強磁性体で、その抵抗率や熱電能は Néel 温度とは異なる温度で変曲を示す⁵⁾。Fig. 9 に CoGe の帯磁率の温度変化⁵⁾を示す。帯磁率は 200 K 付近で Curie-Weiss 則の直線からずれ、この温度は抵抗率や熱電能の変曲点に一致する。帯磁率の挙動は、パイライト型 $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ の挙動^{21,22)}に類似しており、温度誘起局在モーメントの発生によるものと解釈される。

B 20 型 TGe の磁気モーメントの大きさを遷移金属原子の価電子数に対してプロットすると Fig. 10 を得る。図中の点線は、金属・合金系における Slater-Pauling 曲線である。TGe の挙動は Slater-Pauling 曲線に類似

しており、曲線のシフト量は 3 d 電子数にして約 1 個に相当する。このことから、B 20 型 TGe ではゲルマニウム原子から遷移金属原子側へ約 1 個の電子移動が起こっているものと推測される。

4.2 欠陥ダイシリサイド型電子化合物

欠陥ダイシリサイド型化合物は一種の電子化合物であり¹⁴⁾、遷移金属原子の価電子数が多くなるほどメタロイド原子の含有比は低くなる。欠陥ダイシリサイド型化合物 (T_nX_m) の遷移金属原子の価電子数 (V_T) に対して、両原子の価電子総数の比 (mV_X/nV_T) をプロットすると Fig. 11 を得る。この関係は一本の曲線で表され、高压生成物も曲線上に位置している。これはメタロイド原子から遷移金属原子への電子移動に起因する。ケイ素やゲルマニウムが 4 個の価電子を遷移金属原子へ供与すると考え、遷移金属 1 原子当たりがもつ価電子数を計算した結果を Table 4 に示す。遷移金

Fig. 9 Temperature dependences of magnetic susceptibility and reciprocal magnetic susceptibility of CoGe.

Fig. 10 Magnetic moment per transition metal atom as a function of the number of electrons in outer shell for B20 type TGe.

属 1 原子当たりの価電子数は物質によらずほぼ一定（約 14 個）となっており、これが β -Sn 型遷移金属副格子の安定性に関連している。

欠陥ダイシリサイド型化合物では、14 の価電子により d バンドと sp^3 価電子バンドが満たされるモデルが提案されている²³⁾。このモデルに従うと、 Mn_3Ge_5 では Mn 1 原子当たりの価電子数が 13.67 であるため、ホール（正孔）が生成することになる。実際、 Mn_3Ge_5 は p-型の縮退型半導体、もしくは半金属的な挙動を示し、ホールの生成を裏付けている⁴⁾。

Fig. 12 に $Cr_{11}Ge_{19}$ 及び Cr_4Ge_7 の逆帯磁率の温度変化を示す。これらの化合物では局在モーメントが発生

Fig. 11 Relation between the valency of the T-atom and the ratio mV_X/nV_T of defect disilicide type compounds (T_nX_m).

しており、その有効ボーア磁子数はそれぞれ $1.85 \mu_B$ 及び $1.74 \mu_B$ である。この値は Cr 1 原子当たりの価電子数から推算されるホール生成量に一致しており、ホールの生成が 3d バンドに起こっていることを示唆する。

このように欠陥ダイシリサイド型化合物では、化学組成をもとに価電子数を計算すれば、その電氣的・磁氣的性質をある程度推測することができる。すなわち、化学組成を制御することで物質設計が可能な電子化合物であるといえよう。

Table 4 Valence electrons per T atom site of defect disilicide type compounds.

compound	valence electrons/T atom
$V_{17}Ge_{31}$	12.29
$Cr_{11}Ge_{19}$	12.91
Cr_4Ge_7	13.00
$Mo_{13}Ge_{23}$	13.08
$Mn_{11}Si_{19}$	13.91
Mn_3Ge_5	13.67
Tc_4Si_7	14.00
Ru_2Si_3	14.00
Ru_2Ge_3	14.00
Ir_4Ge_5	14.00

Fig. 12 Temperature dependences of reciprocal magnetic susceptibilities of Cr_4Ge_7 and $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$.

4.3 遍歴電子強磁性体 MnGe_4 ⁷⁾

Figs. 13 および 14 に MnGe_4 の磁気測定結果を示す。 MnGe_4 は $T_c = 340$ K の強磁性体であり、 T_c 以上では帯磁率は Curie-Weiss 則に従う。絶対零度に外挿して得られる Mn 1 原子当たりの飽和磁気モーメントは $1.2 \mu_B$ であり、Mn 原子は約 1 個のスピンのをもつ。これに対し、Curie-Weiss 則から局在モーメントの存在を仮定して、Mn 1 原子当たりの有効ボーア磁子数を求めると $2.83 \mu_B$ となり、スピンの数に換算するとはば 2 個となる。磁化や帯磁率の挙動は単純なフェロ磁性的であり、反平行スピンの存在は考えられず、両者の不一致は遍歴電子系におけるスピン揺動の効果と考えられる。Fig. 13 にみられる大きな高磁場帯磁率も遍歴電子系強磁性体の特徴である。

局在モーメント系の強磁性体では、Curie-Weiss 則から求まる磁気スピンの数 (μ_c) と飽和磁気モーメント (μ_s) は一致するが、遍歴電子系の強磁性体ではスピン揺動の寄与により μ_c/μ_s は 1 より大きくなる²⁴⁾。遍歴電子強磁性体は、 T_c が低く、 μ_c/μ_s が大きい“弱い強磁性体”から、 T_c が高く、 μ_c/μ_s が 1 に近い“局在系に近い強磁性体”まで連続的に分布することが知られている²⁵⁾。 MnGe_4 は μ_c/μ_s が 1.7 であり、遍歴性の強い“弱い強磁性体”と、局在系に近い強磁性体との中間領域に位置付けられる。

5. おわりに

本稿では、遷移金属ゲルマニウム化物の結晶化学と

Fig. 13 Magnetic field dependence of magnetization of MnGe_4 .

Fig. 14 Temperature dependences of magnetization and reciprocal magnetic susceptibility of MnGe_4 .

物性について、高ゲルマニウム含有相を対象として概説してきた。現時点では、ゲルマニウム化物を機能材料として応用する研究は行なわれていないが、その基礎となる構造や物性に関するデータは蓄積されつつある。いずれケイ化物と同様に、ゲルマニウム化物に関しても、多彩な機能を材料開発に結びつける研究が行なわれることを期待する。

References

- 1) Schlesinger, M. E.: *Chem. Rev.*, **90**, 607 (1990).
- 2) Houssay, E., Rouault, A., Thomas, O., Madar, R

- and Senateur, J. P. : *Appl. Surf. Sci.*, **38**, 156 (1989).
- 3) Kojima, T. : *Phys. Stat. Sol. A*, **111**, 233 (1989).
- 4) Takizawa, H., Sato, T., Endo, T. and Shimada, M. : *J. Solid State Chem.*, **68**, 234 (1987).
- 5) idem : *ibid*, **73**, 40 (1988).
- 6) idem : *ibid*, **73**, 427 (1988).
- 7) idem : *ibid*, **88**, 384 (1990).
- 8) Larchev, V. I. and Popova, S. V. : *J. Less-Comm. Metals*, **87**, 53 (1982).
- 9) Schob, O. and Parthé, E. : *Acta Crystallogr.*, **17**, 452 (1964).
- 10) Esslinger, P. and Schubert, K. : *Z. Metallk.*, **48**, 126 (1957).
- 11) Nowotny, H. : in "The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids", P. 223, North-Holland, Amsterdam (1970).
- 12) idem : *Progr. Solid State Chem.*, **5**, 27 (1971).
- 13) Siegrist, T., Hulliger, F. and Travaglini, G. : *J. Less-Comm. Metals*, **92**, 119 (1983).
- 14) Jeitschko, W. and Parthé, E. : *Acta Crystallogr.*, **22**, 417 (1967).
- 15) Flicher, G. H., Völlenkle, H. and Nowotny, H. : *Monatsh. Chem.*, **98**, 2173 (1967).
- 16) Völlenkle, H., Preisinger, A., Nowotny, H. and Wittmann, A. : *Z. Kristallogr.*, **124**, 9 (1967).
- 17) Panday, P. K. and Schubert, K. : *J. Less-Comm. Metals*, **18**, 175 (1969).
- 18) Larchev, V. I. and Popova, S. V. : *ibid*, **98**, L1 (1984).
- 19) Sato, T., Ohta, E. and Sakata, M. : *J. Magn. Magn. Mater.*, **61**, 205 (1986).
- 20) Ericsson, T., Karner, W., Häggström, L. and Chandra, K. : *Physica Scripta* **23**, 1118 (1981).
- 21) Adachi, K., Sato, K. and Takeda, M. : *J. Phys. Soc. Japan*, **26**, 631 (1969).
- 22) Moriya, T. : *Solid State Commun.*, **26**, 483 (1978).
- 23) Jeitschko, W. : *Acta Crystallogr.*, B, **33**, 2347 (1977).
- 24) Moriya, T. : *Nippon Butsuri Gakkaishi*, **31**, 101 (1976).
- 25) Rhodes, P. and Wohlfarth, E. P. : *Proc. Roy. Soc., A*, **273**, 247 (1963).