

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ АТОМОВ Fe В ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ КВАЗИКРИСТАЛЛАХ $Al_{70-x}B_xPd_{30-y}Fe_y$

И. С. Любутин, Ч. Р. Линь*, С. Т. Линь*

Институт кристаллографии Российской академии наук
117333, Москва, Россия

* Национальный Чен-Кунг Университет, Тайнань 70101, Тайвань

Поступила в редакцию 28 июня 1996 г.

В системе $Al_{70-x}B_xPd_{30-y}Fe_y$ для $5 < x < 10$ и $10 < y < 20$ обнаружены новые икосаэдрические квазикристаллы, в которых атомы железа имеют магнитный момент. Соединения обладают ферромагнитными свойствами, величина T_C лежит в пределах 280–340 К, максимальная намагниченность $\sigma_s(5K) \approx 7.5 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$. Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что только часть атомов Fe (около 12–15%) магнитно упорядочена при 4.2 К, среднее поле насыщения $\langle H_{hf} \rangle = 96 \text{ кЭ}$. Значения изомерного сдвига подтверждают предположение о том, что атомный объем Fe-узлов магнитного типа больше, чем немагнитного. Магнитные свойства этих квазикристаллов можно объяснить в предположении существования больших магнитных кластеров размером примерно от 185 Å до 290 Å. Этот размер соответствует приблизительно $4 \cdot 10^4$ «элементарным ячейкам», так что магнитное состояние близко к состоянию объемного материала. Предполагается, что локальный момент на атомах Fe возникает, в основном, за счет образования связей между Fe и B подобно тому, как это происходит в аморфном сплаве $Fe_{\sim 50}B_{\sim 50}$.

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные икосаэдрические квазикристаллы (*i-QC*), содержащие железо, не были известны до самого последнего времени [1–4]. В отличие от *i-QC*, содержащих Mn, квазикристаллы даже со значительным содержанием железа обычно немагнитны [3]. Так, например, в *i-QC* $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ атомы Fe не обладают магнитным моментом, по крайней мере, при $T > 1.5 \text{ К}$ [3]. Икосаэдрические *QC* $Al_{70}Pd_{20}Fe_{10}$ [5] и $Al_{70}Pd_{16}Fe_{14}$ [6] также немагнитны выше 4.2 К. Квазикристаллы на основе Al–Mn с малым количеством Fe парамагнитны [7–9]. В ферромагнитных *i-QC* Al–Si–Mn присутствие железа приводит к упорядочению типа спинового стекла, которое при низких температурах сосуществует с ферромагнетизмом, но атомы Fe не имеют магнитного момента [7]. В ферромагнитных *i-QC* $Al_{40}Ge_{25}Mn_{25}Cu_{10-x}Fe_x$ атомы Fe не имеют магнитного момента при 100 К, а небольшое сверхтонкое магнитное поле на ядрах железа ($H_{hf} = 9 \text{ кЭ}$) наводится от атомов марганца [10]. Однако недавно Насу с сотр. [11–13] обнаружили в квазикристаллах Al–Ge–Mn–Cu–Fe магнитный переход при 30 К, а также присутствие магнитных и немагнитных позиций железа ниже 30 К. Стадник с сотр. [14, 15] нашли, что в *i-QC* Al–Ge–Mn и Al–Ge–Cu–Mn с очень малым содержанием железа часть атомов Fe имеет небольшой магнитный момент при 4.2 К, но существуют также узлы немагнитного типа, в которых атомы Fe не обладают магнитным моментом.

Недавно Иокогама с сотр. [16, 17] обнаружили, что добавление атомов бора в немагнитный *QC* на основе Al–Mn приводит к появлению магнитных моментов на атомах марганца. Величина намагниченности Al–Mn–Pd–B квазикристаллов зависит от со-

держания бора и максимальна при 10% В. Магнитное состояние Al–Mn–Pd–B-системы является свойством квазикристаллической фазы, и намагниченность полностью исчезает, когда икосаэдрическая фаза переходит в кристаллическую. По аналогии с Mn-системой мы недавно обнаружили новый железосодержащий магнитный икосаэдрический квазикристалл $\text{Al}_{62.5}\text{B}_{7.5}\text{Pd}_{15}\text{Fe}_{15}$ [18]. Он является ферромагнетиком с точкой Кюри $T_C = 305$ К; при $T = 5$ К его намагниченность $\sigma_s = 4.2$ Гс·см³/г, коэрцитивная сила равна 1.2 кЭ, а величина магнитного момента μ_{eff} по оценке составляет $1.63\mu_B$ на атом Fe. Заключение о том, что магнитное состояние является свойством именно квазикристаллической фазы $\text{Al}_{62.5}\text{B}_{7.5}\text{Pd}_{15}\text{Fe}_{15}$, а не связано с примесью или кристаллическими фазами, было подтверждено многими аргументами в [18].

Мессбауэровская спектроскопия является одним из наиболее плодотворных методов изучения локальной атомной и магнитной структуры квазикристаллов, содержащих атомы Fe. Обзоры по этой теме недавно опубликованы в [3, 4, 12]. В настоящей статье излагаются результаты магнитных измерений и детальных мессбауэровских исследований новых железосодержащих ферромагнитных i - QC системы $\text{Al}_{70-x}\text{B}_x\text{Pd}_{30-y}\text{Fe}_y$.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Мы пытались получить квазикристаллы различных составов в системе $\text{Al}_{70-x}\text{B}_x\text{Pd}_{30-y}\text{Fe}_y$. Икосаэдрические QC -материалы были получены дуговой плавкой смеси исходных компонент высокой чистоты Al (99.999 вес.%), B (99.9 вес.%), Pd (99.9 вес.%) и Fe (99.995 вес.%) в очищенной атмосфере аргона. Быстрая закалка сплавов достигалась путем разлива расплава на медный цилиндр диаметром 15 см, вращающийся со скоростью 6000 об/мин. Рентгеновские дифракционные спектры измерялись с использованием рентгеновской трубки с вращающимся анодом ($\text{Cu } K_\alpha$, 50 кВ, 200 мА) с графитовым (002) монохроматором. Измерения намагниченности выполнены с помощью SQUID-магнетометра (типа Quantum Design MPMS-5) в интервале температур 5–400 К и во внешнем магнитном поле H_{ext} до 5.5 Тл. На некоторых образцах измерялось также электросопротивление в диапазоне температур 4.2–300 К. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в температурном интервале 4.2–400 К были получены на стандартных спектрометрах с постоянным ускорением в геометрии пропускания. Источник гамма-лучей $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ находился при комнатной температуре. Для измерений при температурах 4.2–295 К использовался проточный гелиевый криостат типа OXFORD Instrument CF-506, а для диапазона 295–400 К — вакуумная печь типа AUSTIN Instrument Inc. VF-1000. Эффективная толщина наших поглотителей по оценкам [19] составляла ~ 0.08 . Это означает, что при анализе спектров мы можем пользоваться «приближением тонкого поглотителя» [19]. Все значения изомерных сдвигов приводятся в тексте относительно металлического Fe при комнатной температуре.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Образование и стабильность квазикристаллических фаз

В системе $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{30-y}\text{Fe}_y$ нам удалось получить однофазный квазикристалл $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Fe}_{10}$, а также аналогичное соединение $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Fe}_8\text{Mn}_2$ с частичным замещением железа на марганец. Соединение $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Fe}_{15}$, кроме i - QC -фазы, содержало небольшую часть кристаллической фазы. Однако несколько однофазных i - QC были получены при

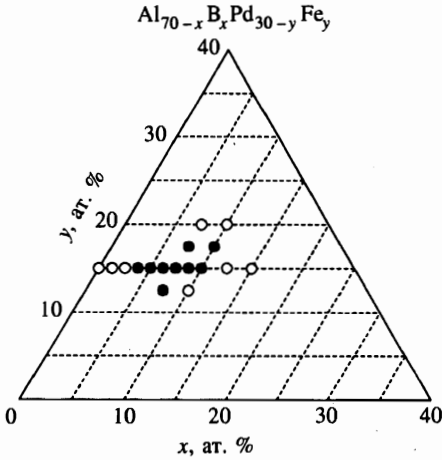


Рис. 1. Области составов, где в сплавах Al-B-Pd-Fe образуются однофазные икозаэдрические квазикристаллы: (●) образуется только икозаэдрическая фаза; (○) кристаллическая фаза и/или декагональные квазикристаллические фазы появляются вместе с икозаэдрической фазой, но икозаэдрическая фаза доминирует

частичном замещении алюминия бором. Мы построили фазовую диаграмму для системы $Al_{70-x}B_xPd_{30-y}Fe_y$ и нашли, что составы с однофазной икозаэдрической структурой образуются в области $5 < x < 10$ и $10 < y < 20$ (рис. 1). В частности, однофазные *i-QC*-материалы были получены в системе $Al_{62.5}B_{7.5}Pd_{30-y}Fe_y$ при $y = 12.5, 15$ и 17.5 .

Рентгенограммы *i-QC* этой системы приведены на рис. 2. Все линии проиндексированы как икозаэдрические пики по схеме Элзера [20, 21], предложенной для идентификации икозаэдрических квазикристаллических фаз. Это означает, что образцы полностью однофазны, и структуру можно идентифицировать как шестимерную гранцентрированную икозаэдрическую решетку. Согласно Элзеру [20], квазирешеточная константа a_R определяется длиной ребра ромбоэдрических ячеек, образующих трехмерную мозаику Пенроза. Из рентгеновских данных для $Al_{62.5}B_{7.5}Pd_{15}Fe_{15}$ мы нашли $2\theta = 42.3^\circ$ для интенсивного рефлекса (422222) (рис. 2), для которого $Q_{100000} = 4\pi \sin \theta / \lambda$ [20]. Используя соотношение $Q_{100000} \times a_R = 13.308$, полученное для гранцентрированной икозаэдрической структуры [20, 21], мы нашли $a_R = 4.5217 \text{ \AA}$.

Мы также исследовали процесс трансформации *i-QC* в равновесные кристаллические фазы. Квазикристалл $Al_{62.5}B_{7.5}Pd_{15}Fe_{15}$ отжигался шаг за шагом при некоторой температуре T_a между 400 и 1000 К в течение двух часов, и после каждого шага отжига снимались рентгенограммы и мессбауэровские спектры. Мы нашли, что при $T_a \leq 800 \text{ К}$ структурных трансформаций не происходит. При дальнейшем отжиге до 1000 К *i-QC* начинает разлагаться на кристаллические фазы. Исходя из рентгенограмм, эти фазы идентифицированы как Al-Fe, Fe_2B и FeB. Мессбауэровские спектры этих кристаллических фаз сильно отличаются от спектров квазикристаллической фазы и поэтому служат хорошим дополнительным контролем фазового состава.

3.2. Данные магнитных измерений

Зависимости намагниченности от поля $\sigma(H)$ при 5 К приведены на рис. 3. В сильных полях кривые почти насыщены и указывают на типичное ферромагнитное поведение для всех икозаэдрических составов. Гистерезисные свойства намагниченности, типичные для ферромагнитного состояния, наблюдались при всех температурах вплоть до точки Кюри T_C [18]. Мы нашли, что величина намагниченности насыщения σ_s возрастает с ростом концентрации Fe и B (рис. 4). Значения σ_s одинаковы для ленточных

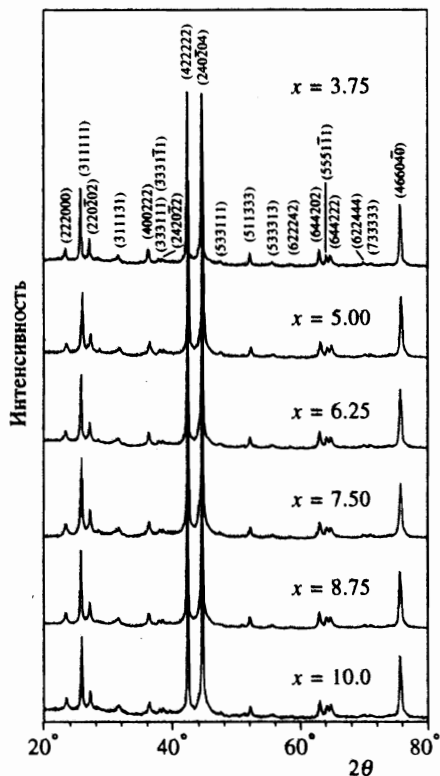


Рис. 2. Рентгенограммы икосаэдрических квазикристаллов системы $Al_{70-x}B_xPd_{15}Fe_{15}$

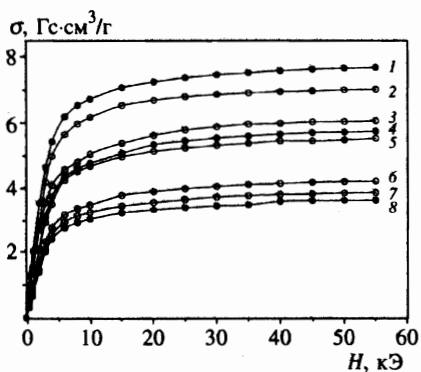


Рис. 3. Зависимость намагниченности от магнитного поля в квазикристаллах различного состава $Al_{70-x}B_xPd_{30-y}Fe_y$ при 5 К: 1 — $x = 7.50, y = 17.5$, 2 — $x = 10.0, y = 15.0$, 3 — $x = 8.25, y = 15.0$, 4 — $x = 7.5, y = 15.0$, 5 — $x = 6.25, y = 15.0$, 6 — $x = 5.0, y = 15.0$, 7 — $x = 3.75, y = 15.0$, 8 — $x = 7.50, y = 12.5$

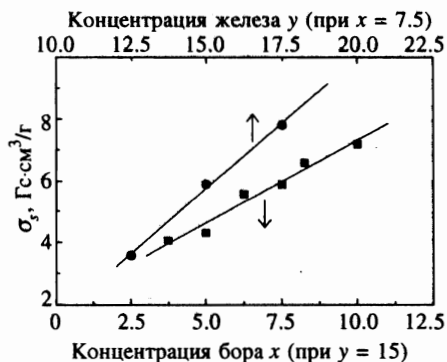


Рис. 4. Зависимости намагниченности насыщения σ_s от концентрации Fe (при фиксированной концентрации бора $x = 7.5$) и от концентрации B (при фиксированной концентрации железа $y = 15$) в квазикристаллах $Al_{70-x}B_xPd_{30-y}Fe_y$ при 5 К

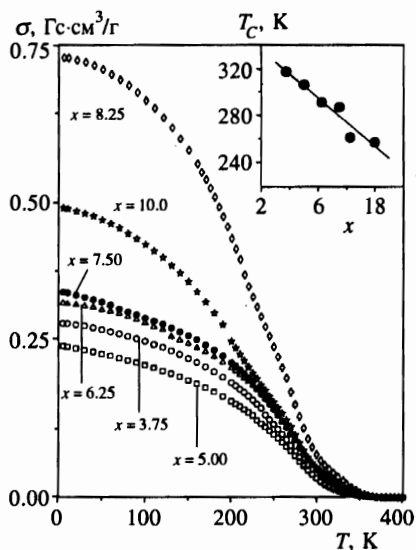


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности в поле 20 Э для квазикристаллов $\text{Al}_{70-x}\text{B}_x\text{Pd}_{15}\text{Fe}_{15}$ с различным содержанием бора x . Вставка: зависимость температуры Кюри T_C от содержания бора x

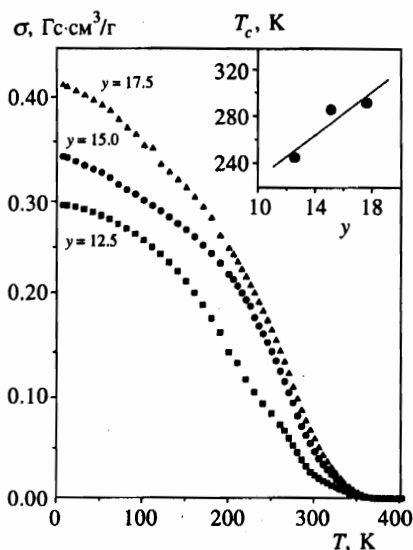


Рис. 6. Температурные зависимости намагниченности в поле 20 Э для квазикристаллов $\text{Al}_{62.5}\text{B}_{7.5}\text{Pd}_{30-y}\text{Fe}_y$ с различным содержанием железа y . Вставка: зависимость температуры Кюри T_C от содержания железа y

и порошковых образцов. Однако значения σ_s и T_C для образцов одинакового состава, приготовленных в одинаковых условиях, но в разное время, немного различаются. В частности, значения σ_s и T_C для образца $\text{Al}_{62.5}\text{B}_{7.5}\text{Pd}_{15}\text{Fe}_{15}$, найденные в настоящей работе, немного отличаются от данных, опубликованных в [18]. Зависимость намагниченности от температуры (рис. 5 и 6) имеет сложный «размытый» вид и трудно найти модель ее обработки во всем интервале температур. Для грубой оценки значений T_C мы использовали линейную экстраполяцию кривых $\sigma^2(T)$ к $\sigma = 0$, полученных из данных по намагниченности при охлаждении в поле. Найденные таким способом значения T_C возрастают с ростом концентрации Fe, но уменьшаются с ростом концентрации B (см. ниже табл. 2 и вставки на рис. 5 и 6).

Ферромагнитные свойства и увеличение намагниченности с ростом содержания бора были также найдены в марганцевых аналогах наших квазикристаллов $\text{Al}_{70-x}\text{B}_x\text{Pd}_{15}\text{Mn}_{15}$ [17], хотя интервалы концентраций, при которых существуют однофазные QC , различны для этих двух систем. Ферромагнетизм квазикристаллов $\text{Al}_{70-x}\text{B}_x\text{Pd}_{15}\text{Mn}_{15}$ в работе [17] объяснен на основе существования Mn–Mn кластеров, при этом роль бора состоит в усилении магнитных взаимодействий пар Mn–Mn за счет связи Mn–B, а также в увеличении размеров кластеров.

3.3. Анализ мессбауэровских спектров

Типичные ^{57}Fe -мессбауэровские спектры i - QC системы $\text{Al}_{70-x}\text{B}_x\text{Pd}_{30-y}\text{Fe}_y$ показаны на рис. 7. При низких температурах спектры состоят из центральной интенсивной компоненты, характерной для немагнитного состояния атомов Fe в QC , и сильно расщепленной менее интенсивной компоненты. Из температурной зависимости формы

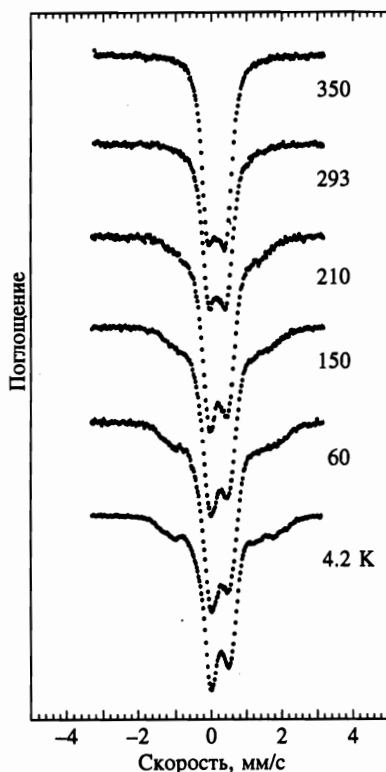


Рис. 7. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe квазикристалла $\text{Al}_{62.5}\text{B}_{7.5}\text{Pd}_{15}\text{Fe}_{15}$ при некоторых температурах в области 4.2–350 К

спектров можно заключить, что менее интенсивная компонента относится к субспектру с магнитным сверхтонким расщеплением. Это означает, что часть атомов Fe при низких температурах находится в магнитоупорядоченном состоянии. В интервале температур 4.2–250 К магнитная и немагнитная компоненты сосуществуют. Сосуществование магнитной и немагнитной компонент недавно наблюдалось также в ЯМР-спектрах ядер ^{55}Mn в QC -системе Al-B-Pd-Mn [22].

Мы испытали разные модели для обработки экспериментальных спектров $\text{Al}_{70-x}\text{B}_x\text{Pd}_{30-y}\text{Fe}_y$. В качестве примера в табл. 1 приведены сверхтонкие параметры, полученные при обработке спектров образца $\text{Al}_{62.5}\text{B}_{7.5}\text{Pd}_{15}\text{Fe}_{15}$ по нескольким моделям. Немагнитная часть достаточно хорошо описывается моделью распределения квадрупольных расщеплений $P(QS)$ (см. рис. 8а, б и табл. 1), в которой мы использовали приближение Виндоу [23]. Для учета асимметрии экспериментальных спектров, мы ввели линейное соотношение между величинами квадрупольного расщепления QS и изомерного сдвига IS [24, 25]: $IS = IS_0 + nQS$, где IS_0 соответствует $QS = 0$, а n — параметр корреляции. Однако мы обратили внимание, что центр тяжести магнитной части спектра сдвинут в сторону больших скоростей относительно немагнитной части. Тогда мы попытались описать немагнитную часть двумя дублетами D1 и D2 с разными IS , но близкими QS (табл. 1). Эта модель дает хорошую аппроксимацию (см. рис. 9), но площади дублетов немонотонно меняются с температурой. Для лучшего разрешения магнитной части спектра немагнитная часть (предварительно обработанная по модели QS -распределения) вычиталась из полного спектра. Как видно из рис. 9, такая про-

Таблица 1

Параметры сверхтонкого взаимодействия, полученные при обработке мессбауэровских спектров квазикристалла $Al_{62.5}B_{7.5}Pd_{15}Fe_{15}$ с помощью различных моделей, IS — изомерный сдвиг относительно металлического железа при комнатной температуре, $QS = e^2qQ/2$ — величина квадрупольного расщепления, H_{hf} — сверхтонкое магнитное поле, A_{rel} — относительная площадь спектра, Γ — полуширина линии, M_i — магнитные секстеты, D_i — парамагнитные дублеты, $\langle M \rangle$ и $\langle D \rangle$ соответствуют средним значениям параметров для магнитной и немагнитной компонент

T , К	M, D	IS , мм/с	QS , мм/с	H_{hf} , кЭ	A_{rel} , %	Γ , мм/с	χ^2	Модель		
4.2	$\langle D \rangle$	0.340	0.503	—	88.0	0.280	2.304	1		
	$\langle M \rangle$	0.512	-0.069	95.5	12.0	0.334				
	D	0.368	0.495	—	87.7	0.454	6.393	2		
	$M1$	0.514	-0.067	105.6	5.4	0.351				
	$M2$	0.528	-0.107	85.5	6.9	0.250				
	$D1$	0.398	0.526	—	52.5	0.369				
	293	$D2$	0.256	0.425	—	35.5	0.415	2.148	3	
		$M1$	0.509	-0.054	106.6	4.9	0.342			
$M2$		0.515	-0.084	85.9	7.1	0.330				
$D1$		0.399	0.417	—	18.2	0.310	2.314			4
$D2$		0.213	0.445	—	81.8	0.429				
350		$D1$	0.368	0.395	—	20.0	0.241			2.269
	$D2$	0.187	0.439	—	80.0	0.385				
	$\langle D \rangle$	0.210	0.454	—	100.0	0.280	2.191	5		

Примечание: 1. Модель обработки с распределением квадрупольных расщеплений $P(QS)$ для центральной немагнитной части спектра и средним значением поля $\langle H_{hf} \rangle$ для магнитной части спектра. 2. Модель, аппроксимирующая спектры одним асимметричным парамагнитным дублетом и двумя магнитными секстетами. 3. Модель с двумя симметричными дублетами и двумя секстетами. 4. Модель с двумя симметричными дублетами. При 293 К площадь магнитной части равна $\sim 0.4\%$ и ею можно пренебречь. 5. Модель распределения $P(QS)$.

цедура позволяет хорошо разрешить магнитные компоненты. Средние значения сверхтонких параметров H_{hf} , QS и IS для магнитных компонент в квазикристаллах разного состава даны в табл. 2. При дальнейшем анализе мы используем среднее значение сверхтонкого магнитного поля $\langle H_{hf} \rangle$, которое определяется как $\sum H_i A_i / \sum A_i$, где A_i — относительная площадь i -ой компоненты. При высоких температурах магнитная компонента переходит в немагнитную, типичную для QC -фазы, и никаких дополнительных линий, относящихся к посторонней фазе, в спектре не появляется. Это может быть проверено с большой точностью благодаря высокой чувствительности фактора χ^2 к вариантам подгонки, и это дает дополнительный аргумент против наличия посторонних фаз железа в квазикристаллах $Al_{70-x}B_xPd_{30-y}Fe_y$.

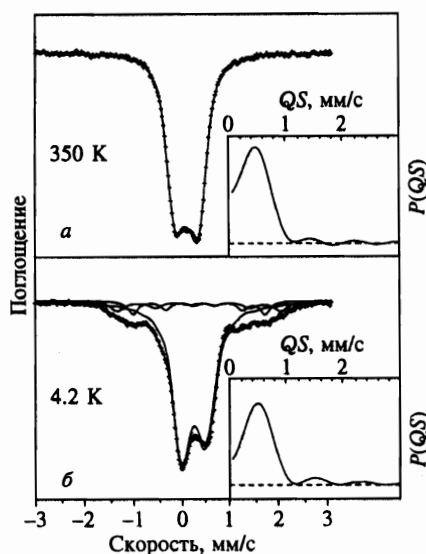


Рис. 8. Мессбауэровские спектры квазикристалла $\text{Al}_{62.5}\text{V}_{7.5}\text{Pd}_{15}\text{Fe}_{15}$ при 350 К (а) и 4.2 К (б). Показана аппроксимация экспериментальных спектров по модели распределения параметра квадрупольного расщепления $P(QS)$. Вставки: кривые распределения $P(QS)$ для парамагнитной части спектра

3.4. Сравнительные магнитные и мессбауэровские параметры квазикристаллов и подобных им аморфных и кристаллических соединений

Очень важно сравнить макромагнитные характеристики и сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров наших QC с данными для соответствующих аморфных и кристаллических соединений. Сдвиг центра тяжести CS мессбауэровского спектра и H_{hf} зависят от температуры. При $T > 0$ CS состоит из изомерного химического сдвига IS и доплеровского сдвига второго порядка $SODS$, в то время как H_{hf} может изменяться за счет релаксационных эффектов. Поэтому сравнение параметров различных соединений следует проводить при одной и той же температуре, близкой к 0 К. В системах Al-Fe, Al-V-Fe, Al-Pd-Fe и Al-V-Pd-Fe мы не нашли кристаллических и/или аморфных соединений со значениями IS , H_{hf} и T_C , близкими к наблюдаемым в наших QC . В частности, известно, что железо только в очень небольших количествах растворяется в гранцентрированном металлическом алюминии, а при больших концентрациях Fe твердый раствор Fe-Al сосуществует с соединением $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ [26]. Как в разбавленном сплаве Fe-Al, так и в $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ атомы железа немагнитны, и $IS(4.2\text{ K}) \approx 0.6$ мм/с и ≈ 0.12 мм/с соответственно [26]. Эти характеристики исключают присутствие Al-Fe-фаз в наших QC .

Квазикристаллы $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Fe}_{10}$ [5] и $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{16}\text{Fe}_{14}$ [6] немагнитны выше 4.2 К. Поэтому появление ферромагнетизма в квазикристаллах $\text{Al}_{70-x}\text{V}_x\text{Pd}_{30-y}\text{Fe}_y$, содержащих V, по-видимому, связано с образованием локальных связей между Fe и V подобно тому, как это происходит в Mn-содержащих i - QC [16, 17]. Сверхтонкие мессбауэровские параметры, а также температуры магнитного упорядочения в аморфных и кристаллических соединениях Fe-V различных составов были тщательно изучены Чиеном с сотр. [27–29]. Существуют три кристаллических Fe-V-соединения: FeV, Fe_2V и Fe_3V . Их параметры H_{hf} (4.2 К) и T_C равны соответственно (131 кЭ, 598 К), (242 кЭ

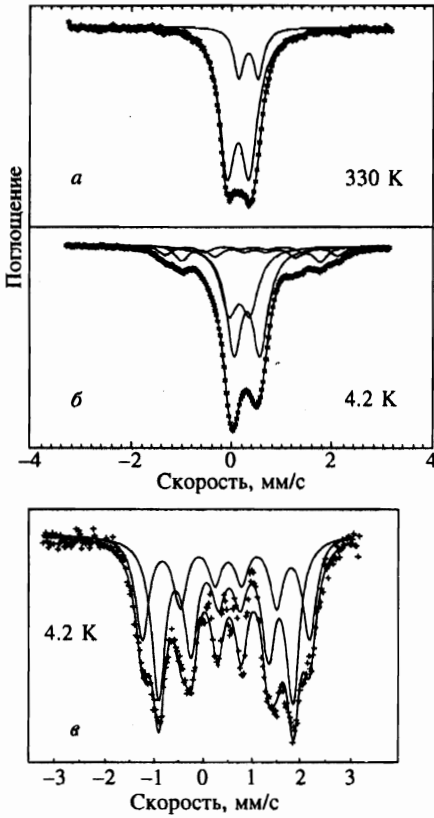


Рис. 9. Мессбауэровские спектры квазикристалла $Al_{62.5}B_{7.5}Pd_{15}Fe_{15}$ при 330 К (а) и 4.2 К (б), (в) — спектр после вычитания парамагнитной части, представленной в виде распределения $P(QS)$, из экспериментального спектра при 4.2 К. Показана аппроксимация экспериментальных спектров двумя симметричными дублетами (а), двумя дублетами и двумя магнитными секстетам (б) и двумя магнитными секстетам (в)

Таблица 2

Параметры сверхтонкого взаимодействия для магнитной компоненты мессбауэровского спектра в икосаэдрических кристаллах $Al_{70-x}B_xPd_{30-y}Fe_y$ при $T = 4.2$ К. IS — изомерный сдвиг относительно металлического железа при комнатной температуре, $\epsilon = e^2qQ/4$ — квадрупольный сдвиг, $\langle H_{hf} \rangle$ — среднее значение сверхтонкого магнитного поля, $A_{rel} = A_m/A_{tot}$ — относительная площадь магнитной компоненты. Значения температуры Кюри T_C и намагниченности насыщения σ_s , получены из магнитных измерений, μ_{eff} — магнитный момент на атом Fe

x	y	IS , мм/с	ϵ , мм/с	$\langle H_{hf} \rangle$, кЭ	A_{rel} , %	T_C , К	σ_s , Гс·см ³ /Г	μ_{eff} (μ_B)
5.0	15	0.516(5)	-0.097(5)	97.5(5)	14.1(5)	304	4.3	1.55
10.0	15	0.502(5)	-0.062(5)	96.4(5)	14.3(5)	258	7.2	2.50
7.5	12.5	0.520(5)	-0.087(5)	95.0(5)	10.0(5)	247	3.6	1.86
7.5	15.0	0.508(5)	-0.082(5)	95.3(5)	12.3(5)	287	5.8	2.37
7.5	17.5	0.497(5)	-0.068(5)	95.5(5)	14.1(5)	294	7.8	2.69

$Al_{70-x}V_xPd_{30-y}Fe_y$ (см. табл. 2). Кристаллический FeV имеет самое близкое к квазикристаллам значение $H_{hf}(4.2\text{ K}) = 131\text{ кЭ}$, но его изомерный сдвиг $IS(4.2\text{ K}) = 0.37\text{ мм/с}$ существенно ниже величины $IS(4.2\text{ K}) = 0.51\text{ мм/с}$, типичной для магнитного типа атомов Fe в QC (табл. 2). В кристаллическом Fe_2V значение $IS(4.2\text{ K})$ еще ниже ($\sim 0.22\text{ мм/с}$). Следовательно, ферромагнетизм, наблюдаемый в икосаэдрических квазикристаллах $Al_{70-x}V_xPd_{30-y}Fe_y$, не может быть связан с кристаллическими Fe-V-включениями в исследуемых сплавах.

В аморфной системе Fe_xV_{100-x} [28] мы обнаружили состав $Fe_{45-50}V_{55-50}$ со значениями H_{hf} и T_C , близкими к соответствующим величинам в наших QC , однако параметр $IS(4.2\text{ K})$ в аморфных материалах много меньше, чем в QC . В этой системе аморфный $Fe_{47}V_{53}$ имеет наибольшую величину $IS(4.2\text{ K}) \approx 0.33\text{ мм/с}$ [28], которая, тем не менее, заметно ниже, чем в QC . Кроме того, хорошо известно, что аморфные сплавы Fe_xV_{100-x} с $x \leq 50$ могут быть изготовлены только методом напыления [28], но не могут образовываться в методе закалки расплава, который использовался в настоящей работе. В действительности мы не нашли никаких признаков аморфной фазы на рентгенограммах (рис. 2). Таким образом можно сделать вывод, что ферромагнетизм в икосаэдрических $Al_{70-x}V_xPd_{30-y}Fe_y$ является внутренним свойством квазикристаллической фазы, а локальные атомные конфигурации вокруг магнитных атомов железа в этих $i-QC$ могут быть подобны тем, которые существуют в аморфной фазе $Fe_{45-50}V_{55-50}$.

3.5. Электронные свойства

Из анализа мессбауэровских спектров следует, что в $i-QC$ $Al_{70-x}V_xPd_{30-y}Fe_y$ атомы железа распределены по двум типам узлов решетки — магнитным и немагнитным, и около 12–15% атомов железа магнитно упорядочены при низких температурах. Среднее значение $IS(4.2\text{ K})$ для немагнитных атомов железа равно 0.34 мм/с, что типично для многих квазикристаллов [3–5, 12], тогда как для магнитных атомов железа величина $IS(4.2\text{ K})$ много больше (0.51 мм/с). В общем случае увеличение IS указывает на уменьшение плотности s -электронов на ядрах железа и означает, что материал становится менее металлическим и приближается к изолятору. Из измерений электросопротивления мы нашли, что в температурном интервале 4.2–300 К сопротивление квазикристалла $Al_{62.5}V_{7.5}Pd_{15}Fe_{15}$ составляет $\sim 3 \cdot 10^{-3}\text{ Ом}\cdot\text{см}$. Это на два-три порядка выше, чем сопротивление металлического железа, и близко к значению минимума проводимости Мотта $\sim 200\text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$, ниже которого система становится изолятором при 0 К. Это наводит на мысль об электронной локализации в квазикристаллах [30]. Более высокое значение IS для магнитных атомов железа согласуется с идеей об электронной локализации на узлах этого типа и коррелирует с возникновением магнитного состояния в этих узлах. Мы нашли, что температурные зависимости изомерных сдвигов аналогичны для магнитных и немагнитных атомов железа, однако они не описываются дебаевским приближением.

В работах [8, 31–33] сделано предположение о существовании двух классов узлов для атомов переходных металлов в $i-QC$. Размер узлов немагнитного типа меньше, чем магнитного. Присутствие двух классов узлов может быть объяснено наличием беспорядка, присущего квазикристаллам $i-QC$ [15], а также вытекает из общих принципов зонной теории для переходных металлов и их сплавов [34, 35]. Эта идея была подтверждена экспериментально в ряде работ [11–15, 32].

Прямое доказательство наличия двух классов узлов для атомов железа в наших квазикристаллах $Al_{70-x}V_xPd_{30-y}Fe_y$ следует не только из факта сосуществования магнит-

экспериментально в ряде работ [11–15, 32].

Прямое доказательство наличия двух классов узлов для атомов железа в наших квазикристаллах $Al_{70-x}B_xPd_{30-y}Fe_y$ следует не только из факта сосуществования магнитных и немагнитных атомов, но и из наблюдаемых величин изомерных сдвигов. Из табл. 1 и 2 ясно, что независимо от модели обработки, величина IS для магнитных атомов существенно больше, чем для немагнитных. Последнее означает, что плотность s -электронов на ядрах ^{57}Fe меньше для магнитных атомов железа. Это может быть вызвано: а) химическим эффектом различного локального атомного окружения или/и б) бóльшим атомным объемом магнитных узлов по сравнению с немагнитными [36]. Сравнение с аморфной системой Fe_xB_{100-x} показывает, что механизм а) не может привести к наблюдаемому эффекту и, следовательно, механизм б) наиболее вероятен. Из табл. 2 видно, что значения IS в квазикристаллах $Al_{70-x}B_xPd_{30-y}Fe_y$ очень близки в интервалах $5 \leq x \leq 10$ и $12.5 \leq y \leq 17.5$. Это указывает на аналогичный характер связи железо–лиганд в этих соединениях.

3.6. Магнитные свойства по данным мессбауэровской спектроскопии

Сверхтонкое магнитное поле H_{hf} мало меняется с изменением x и y (табл. 2), и его среднее значение насыщения равно примерно 96 кЭ. Низкое значение $\langle H_{hf} \rangle$ можно объяснить малым магнитным моментом на атомах Fe, что типично для QC -материалов. Поле H_{hf} на ядре атома железа в металлических системах может быть выражено [37, 38]:

$$H_{hf} = a\mu_{Fe} + b\mu, \quad (1)$$

где первый член дает локальный вклад от магнитного момента данного атома железа μ_{Fe} , а второй — вклад электронов проводимости, поляризованных по спину соседними магнитными моментами. Обычно первый член отрицателен, а второй может быть как отрицательным, так и положительным в зависимости от магнитной структуры и типа взаимодействия [39]. Типичное значение константы a для большинства сплавов равно $-142 \text{ кЭ}/\mu_{Fe}$ [37, 38]. Принимая во внимание, что металлическое состояние в наших QC близко к состоянию перехода металл–изолятор, мы предполагаем, что параметром b можно пренебречь. Тогда, используя соотношение $|H_{hf}| = 142\mu_{Fe}$ и экспериментальное значение $\langle H_{hf} \rangle \approx 96 \text{ кЭ}$ для состава с $x = 7.5$ и $y = 15$, мы получили $\mu_{Fe} = 0.68\mu_B$. Эта величина, однако, гораздо меньше значения, оцененного из наших магнитных измерений $\mu_{eff} = 2.37\mu_B$ на атом Fe (табл. 2). Подобные результаты были получены Шиохарой с сотр. [22] для магнитных моментов марганца в i - QC $Al_{64}V_6Pd_{15}Mn_{15}$. Величина μ_{Mn} , полученная из резонансной частоты ЯМР для ^{55}Mn , значительно отличается от величины, найденной из измерений намагниченности. По-видимому, это означает, что, в отличие от металлических систем, приведенное выше соотношение (1) не подходит для высокорезистивных QC -материалов. Величины μ_{eff} , приведенные в табл. 2, получены из значения σ_s в предположении, что только часть $A_{rel}(\%)$ от всех атомов Fe магнитна (где $A_{rel} = A_m/A_{tot}$ — относительная площадь магнитной компоненты). В системе $Al_{62.5}B_{7.5}Pd_{30-y}Fe_y$ мы нашли корреляцию между значениями σ_s и A_{rel} , что подразумевает увеличение объема магнитной фазы с ростом концентрации Fe.

На рис. 10а и 10б показаны температурные зависимости поля $\langle H_{hf} \rangle$ и площади A_{rel} для $Al_{62.5}B_{7.5}Pd_{15}Fe_{15}$. Мы обнаружили, что A_{rel} не переходит резко в парамагнитную компоненту около точки Кюри T_C . В области 4.2–80 К эта площадь почти неизменна, но выше 80 К она начинает постепенно уменьшаться и полностью исчезает около

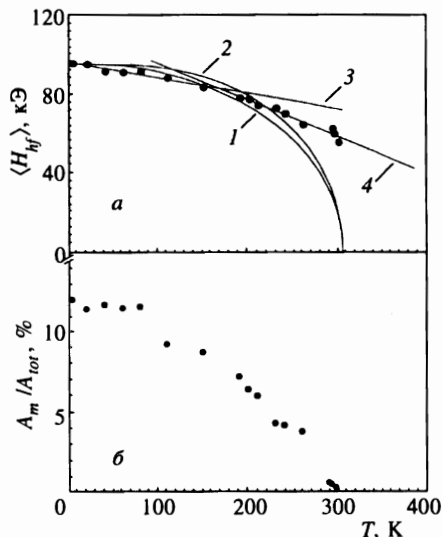


Рис. 10. Температурные зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля $\langle H_{hf} \rangle$ (а) и относительной площади A_m/A_{tot} магнитной компоненты (б), полученные из мессбауэровских спектров квазикристалла $Al_{62.5}B_{7.5}Pd_{15}Fe_{15}$. Сплошные линии в (а) — теоретические кривые: 1 и 2 — функции Бриллюэна соответственно для спинов $S = 5/2$ и $S = 1$, 3 — модель коллективных спиновых возбуждений и 4 — модель критических коэффициентов для $\beta = 1$ в приближении спинового стекла

T_C (рис. 10б). Температурная зависимость поля $\langle H_{hf} \rangle$ тоже необычна (рис. 10а). Мы попытались описать зависимость $\langle H_{hf} \rangle = f(T)$ различными теоретическими моделями (такими как модель критических индексов, функции Бриллюэна, $2D$ -модель Изинга, модели типа спинового стекла и коллективных спиновых возбуждений), но ни одна из этих моделей не дала удовлетворительного приближения во всей области температур $4.2 \text{ К} - T_C$. Однако описанные особенности позволяют предположить, что магнитные свойства этих i - QC могут быть рассмотрены в рамках суперпарамагнитного поведения малых магнитных частиц или магнитных кластеров.

3.7. Суперпарамагнитное приближение

Поведение ансамбля малых магнитных частиц определяется объемом частицы V и зависит от времени релаксации τ [40]:

$$1/\tau = f_0 \exp[-KV/kT], \quad (2)$$

где K — константа анизотропии, а f_0 — частотный фактор, равный $\approx 10^9 \text{ с}^{-1}$ [41, 42]. Из магнитных измерений [18] мы можем оценить значение K , используя соотношение

$$H_c = 2KM_s \left[1 - (25kT/KV)^{1/2} \right],$$

где H_c — коэрцитивная сила, а M_s — намагниченность насыщения [40]. Для QC -образца с $x = 7.5$ и $y = 15$ при 4.2 К мы нашли $M_s = 4.2 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, а $H_c = 1200 \text{ Э}$ [18]. В низкотемпературном приближении это дает $K = 5.38 \cdot 10^3 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$. При некоторых допущениях из мессбауэровских данных можно оценить размер частицы для этого образца. Характерное время в мессбауэровском эксперименте определяется временем ларморовской прецессии τ_L в поле H_{hf} и для $H_{hf} \approx 100 \text{ кЭ}$ оно составляет $\sim 0.5 \cdot 10^{-8} \text{ с}$. Из уравнения (2) это дает $V \approx 1.6kT/K$. С другой стороны, для частиц постоянного размера существует так называемая температура блокирования T_b , ниже которой в

магнитных измерениях намагниченность стабильна, а в мессбауэровских спектрах наблюдается магнитное сверхтонкое расщепление. Для одноосных частиц $T_b \approx KV/1.6k$. Значение T_b можно оценить из температурной зависимости площади $A_{rel} = f(T)$. Как видно из рис. 10б, значение A_{rel} почти постоянно в области 4.2–80 К, затем оно начинает уменьшаться. Принимая $T_b^{min} = 80$ К как наименьшую температуру блокирования, можно оценить минимальный объем магнитных частиц $V_{min} \approx 3.30 \cdot 10^{-18}$ см³, и это, в грубом приближении, соответствует диаметру частицы $D_{min} \approx 185$ Å. Температура, при которой $A_{rel} = 0$, может рассматриваться как максимальная температура блокирования T_b^{max} . Она соответствует максимальному объему частиц V_{max} в мессбауэровском эксперименте. Из $A_{rel} = f(T)$ мы нашли $T_b^{max} = 300$ К и $V_{max} \approx 1.24 \cdot 10^{-17}$ см³, что соответствует $D_{max} \approx 290$ Å.

Таким образом, в приближении малых магнитных частиц минимальный размер частицы составляет около 185 Å. Принимая оцененное выше значение параметра «элементарной ячейки» $a_R \approx 4.52$ Å, можно найти, что частица минимального объема содержит около $3 \cdot 10^4$ «элементарных ячеек», и, по-видимому, такая частица может рассматриваться как объемный материал. Более того, оказалось, что значение T_b^{max} практически совпадает с температурой Кюри этого образца (305 К). Это означает, что его магнитные свойства могут рассматриваться в приближении объемного материала.

3.8. Температурная зависимость сверхтонкого магнитного поля

Из рис. 10а видно, что функции Бриллюэна совсем не описывают экспериментальную зависимость $\langle H_{hf} \rangle = f(T)$, но ее можно аппроксимировать двумя линейными законами: одним — в низкотемпературном интервале 4.2–150 К и другим — в высокотемпературном интервале 160–300 К (см. рис. 10а). Моруп [43, 44] показал, что для изолированных частиц с одноосной анизотропией в низкотемпературной области коллективных спиновых возбуждений (при $kT/KV < 0.1$, что в мессбауэровских измерениях соответствует $\tau > 10^{-7}$ с) должна выполняться линейная зависимость наблюдаемого приведенного сверхтонкого поля H_{obs}/H_0 от температуры:

$$H_{obs}/H_0 = 1 - kT/2KV. \quad (3)$$

Для QC-образца с $x = 7.5$ и $y = 15$ мы нашли, что $\langle H_{hf} \rangle = f(T)$ в области 4.2–150 К можно аппроксимировать линейным законом (3) с наклоном -0.07473 кЭ/град (линия 3 на рис. 10а). Используя экспериментальное значение K , мы получили из (3) оценку объема частицы $V = 1.65 \cdot 10^{-17}$ см³. Интересно, что эта независимая оценка дает величину V очень близкую к значению V_{max} , найденному в разд. 3.7. Это подтверждает пригодность кластерного приближения для описания магнитного поведения этих материалов.

В высокотемпературной области 160–300 К линия 4 на рис. 10а соответствует модели критических коэффициентов $H_{obs}/H_0 = (1 - T/T_N)^\beta$ с $\beta \approx 1$, что типично для упорядочения по типу спинового стекла (SG). Линейное убывание намагниченности с температурой при $T > T_{SG}$ было предложено и объяснено теоретически для концентрированного спинового стекла в работах [45–47]. В теории предполагается наличие магнитных кластеров разных размеров, и взаимодействие между кластерами зависит от концентрации магнитной фазы.

Подобное поведение $\langle H_{hf} \rangle = f(T)$ наблюдалось и для других составов системы $Al_{70-x}B_xPd_{30-y}Fe_y$. Таким образом, магнитные свойства этих квазикристаллов мо-

гут быть объяснены с точки зрения поведения малых магнитных частиц или магнитных кластеров. Аналогичное объяснение ферромагнитных свойств квазикристаллов $Al_{70-x}B_xPd_{15}Mn_{15}$ было предложено в работе [17]. Возможное кластерирование атомов Mn в системах икосаэдрических и декагональных Al-Mn-квазикристаллов было проанализировано также в работах [48, 49].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами найдена новая система содержащих железо икосаэдрических квазикристаллов $Al_{70-x}B_xPd_{30-y}Fe_y$ ($5 < x < 10$ и $10 < y < 20$), обладающих ферромагнитными свойствами со значениями T_C , лежащими в пределах 280–340 К, и с максимальной намагниченностью $\sigma_s \approx 7.5$ Гс·см³/г. Магнитные измерения показали, что эти квазикристаллы являются неоднородными магнитными системами. Мессбауэровские данные указывают, что только около 12–15% всех атомов железа обладают магнитным моментом и их магнитное поведение можно объяснить на основе существования больших магнитных кластеров Fe размером примерно 185–290 Å. Кластер такого размера содержит около $4 \cdot 10^4$ ромбоэдрических «элементарных ячеек», образующих трехмерную мозаику Пенроза и, вероятно, может рассматриваться как объемный материал.

Ни одно из возможных кристаллических или аморфных соединений не имеет магнитных и мессбауэровских параметров, близких к параметрам этих квазикристаллов. Только аморфный сплав $Fe_{\sim 50}B_{\sim 50}$ имеет близкие значения T_C и H_{hf} , но его величина IS отлична от наблюдаемой в квазикристаллах. Намагниченность насыщения в этих QC увеличивается с ростом концентрации как Fe, так и B, но значения H_{hf} и IS почти не меняются. Это означает, что локальное кристаллохимическое и магнитное окружение атомов железа в кластере одинаково, и только размер кластера или/и число кластеров меняется при изменении содержания B или Fe. Предполагается, что появление локального момента на атомах железа в квазикристаллах обусловлено образованием связей между Fe и B, аналогичных тем, которые образуются в аморфном соединении $Fe_{\sim 50}B_{\sim 50}$.

В литературе интенсивно обсуждаются два фактора, которые могут привести к одновременному появлению в QC магнитных и немагнитных атомов: существование специфических больших и малых алюминиевых «полостей» для атомов переходных элементов, с одной стороны, и непрерывное распределение межатомных расстояний, с другой стороны (см. [3, 4] и ссылки в них). Найденное в нашей работе большее значение IS для атомов Fe в узлах магнитного типа (по сравнению с немагнитными узлами), коррелирует с идеей о большем атомном объеме магнитных узлов [36].

Авторы благодарны Т. В. Дмитриевой, Д. М. Линю и Ч. Р. Вангу за помощь в компьютерной обработке экспериментальных данных и плодотворные дискуссии. Работа выполнена при поддержке Национального научного совета Тайваня и Российского фонда фундаментальных исследований.

Литература

1. *The Physics of Quasicrystals*, ed. by P. J. Steinhardt, S. Ostlund, World Scientific, Singapore (1987).
2. *Quasicrystals*, ed. by K. H. Kuo, T. Ninomiya, World Scientific, Singapore (1991).
3. Z. M. Stadnik, G. Stroink, H. Ma, and G. Williams, *Phys. Rev. B* **39**, 9797 (1989).
4. R. A. Dunlap and D. W. Lawther, *Materials Science and Engineering* **10**, 141–185 (1993).
5. C. R. Wang, S. T. Lin, and Y. C. Chen, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 10747 (1994).
6. K. Fukamichi, T. Kikuchi, Y. Hattori, A. P. Tasi, A. Inoue, and T. Masumoto, in *Proc. China–Japan Seminars on Quasicrystals*, ed. by K. H. Kuo and T. Ninomiya, World Scientific, Singapore (1990), p. 256.
7. V. Srinivas, R. A. Dunlap, M. E. McHenry, and R. C. O’Handley, *J. Appl. Phys.* **67**, 5879 (1990).
8. M. Eibschütz, M. E. Lines, H. S. Chen, J. V. Waszczak, G. Papaefthymiou, and R. B. Frankel, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2443 (1987).
9. M. E. McHenry, V. Srinivas, D. Bahadur, R. C. O’Handley, D. J. Lloyd, and R. A. Dunlap, *Phys. Rev. B* **39**, 3611 (1989).
10. V. Srinivas and R. A. Dunlap, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 2411 (1991).
11. S. Nasu, M. Miglierini, and T. Kuwano, *Phys. Rev. B* **45**, 12778 (1992).
12. M. Miglierini and S. Nasu, *Materials Transactions, JIM* **34**, 178 (1993).
13. M. Miglierini and S. Nasu, *J. Phys. Soc. Jap.* **60**, 2135 (1991).
14. Z. M. Stadnik and G. Stroink, *Phys. Rev. B* **43**, 894 (1991).
15. Z. M. Stadnik and G. Stroink, *Phys. Rev. B* **44**, 4255 (1991).
16. Y. Yokoyama, A. Inoue, and T. Masumoto, *Materials Transactions, JIM* **33**, 1012 (1992).
17. Y. Yokoyama, A. Inoue, H. Yamauchi, M. Kusuyama, and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 4012 (1994).
18. C. R. Lin, C. M. Lin, S. T. Lin, and I. S. Lyubutin, *Physics Lett. A* **196**, 365 (1995).
19. H. Frauenfelder, *The Mössbauer Effect*, Benjamin, New York (1962), p. 45.
20. V. Elser, *Phys. Rev. B* **32**, 4892 (1985).
21. S. Matsuo, H. Hakano, T. Ishimasa, and M. Mori, *J. Phys. Soc. Jap.* **62**, 4044 (1993).
22. T. Shinohara, Y. Yokoyama, M. Sato, A. Inoue, and T. Masumoto, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 3673 (1993).
23. B. Window, *J. Phys. E* **4**, 401 (1971).
24. Z. M. Stadnik, G. Stroink, *Hyperfine Interactions* **69**, 643 (1992).
25. V. Srinivas and R. A. Dunlap, *Philos. Mag. B* **64**, 475 (1991).
26. R. S. Preston and R. Gerlach, *Rhys. Rev. B* **3**, 1519 (1971).
27. C. L. Chien, D. Musser, E. M. Gyorgy, R. C. Sherwood, H. S. Chen, F. E. Luborsky, and J. L. Walter, *Phys. Rev. B* **20**, 283 (1979).
28. C. L. Chien and K. M. Unruh, *Phys. Rev. B* **25**, 5790 (1982).
29. N. A. Blum, K. Moorjani, T. O. Poehler, and F. G. Satkiewicz, *J. Appl. Phys.* **53**, 2074 (1982).
30. T. Klein, C. Berger, D. Mayou, and F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2907 (1991).
31. W. W. Warren, H. S. Chen, and G. P. Espinosa, *Phys. Rev. B* **34**, 4902 (1986).
32. M. Eibshutz, M. E. Lines, H. S. Chen, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **38**, 10038 (1988).
33. K. Edagawa, H. Ino, S. Nasu, K. Kimura, S. Takeuchi, T. Shinjo, K. Koga, T. Shimizu, and H. Yasuoka, *J. Phys. Soc. Jap.* **56**, 2629 (1987).
34. V. L. Moruzzi and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **38**, 1613 (1988).
35. V. L. Moruzzi, *Phys. Rev. B* **41**, 6939 (1990).
36. L. R. Walker, G. K. Wertheim, and V. Jaccarino, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 98 (1961).
37. O. Eriksson and A. Svane, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 1589 (1989).
38. Z. M. Stadnik and G. Stroink, *Hyperfine Interactions* **47**, 275 (1989).
39. A. J. Freeman and R. E. Watson, in *Magnetism*, ed. by G. T. Rado, H. Suhl, Academic, New York (1965), Vol. IIA, p. 167.

40. B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Univ. of Notre Dame, Indiana (1972), pp. 383, 415.
41. W. Kundig, H. Bommel, G. Constabaris, and R. H. Lindquist, *Phys. Rev.* **142**, 327 (1966).
42. M. F. Thomas and C. E. Johnson, in *Mössbauer Spectroscopy*, ed. by D. P. E. Dickson, F. J. Berry, Cambridge University Press (1986), p. 143.
43. S. Mørup, *J. Mag. Mag. Mater.* **37**, 39 (1983).
44. S. Mørup, J. A. Dumesic, and H. Topsoe, in *Applications of Mossbauer Spectroscopy*, Vol. II, ed. by R. L. Cohen, Academic Press, New York (1980), ch. 1, p. 1.
45. S. B. Liao, S. M. Bhagat, M. A. Manheimer, and K. Moorjani, *J. Appl. Phys.* **63**, 4354 (1988).
46. E. M. Jackson, S. B. Liao, S. M. Bhagat, and M. A. Manheimer, *J. Magn. Magn. Mater.* **80**, 229 (1989).
47. M. Lubecka and L. J. Maksymowicz, *Phys. Rev. B* **44**, 10106 (1991).
48. F. L. A. Machado, W. G. Clark, L. J. Azevedo, D. P. Yang, W. A. Hines, J. I. Budnik, and M. X. Quan, *Solid State Commun.* **61**, 145 (1987).
49. F. L. A. Machado, W. G. Clark, D. P. Yang, W. A. Hines, L. J. Azevedo, B. C. Giessen, and M. X. Quan, *Solid State Commun.* **61**, 691 (1987).