

Магнитные свойства отвержденных ферроколлоидов

© А.Ф. Пшеничников, В.В. Мехоношин

Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук,
614013 Пермь, Россия

(Поступила в Редакцию 7 октября 1997 г.

В окончательной редакции 18 декабря 1997 г.)

Экспериментально и теоретически исследована намагниченность отвержденных диэлектрических коллоидов, приготовленных на основе однодоменных частиц магнетита с хаотически ориентированными осями легкого намагничивания. Предложен метод расчета кривых намагничивания с учетом блокировки магнитных моментов частиц и магнитодипольных межчастичных взаимодействий. Показана возможность получения магнитных коллоидов с предельно низкой (несколько десятков А/м) остаточной намагниченностью.

Магнитные свойства ансамблей однодоменных частиц, помещенных в твердую матрицу, изучалась экспериментально и теоретически в ряде работ [1–5]. В основе теоретической модели, используемой в [1,2], лежит разбиение всех коллоидных частиц на две группы (суперпарамагнитные и "магнито жесткие" частицы) в зависимости от времени τ_N неелевской релаксации. Подгонкой параметров распределения частицы по размерам и эффективной константы анизотропии авторам [1,2] удалось хорошо описать экспериментальные кривые намагничивания для кобальтовых и магнетитовых коллоидов при низких температурах, но вопрос обоснования сделанных ими предположений остался открытым. В данной работе приводятся новые результаты экспериментального исследования отвержденных магнетитовых коллоидов. Анализ экспериментальных данных проведен на основе теоретической модели [1,2], в которую, однако, внесены существенные уточнения и исправления, связанные в первую очередь с необходимостью учета межчастичных магнитодипольных взаимодействий и магнитной анизотропии суперпарамагнитных частиц.

1. Детали эксперимента и кривые намагничивания

Для изготовления образцов нами применялся коллоидный магнетит, полученный стандартным методом химического осаждения. Весь объем магнетита был разделен на несколько частей, каждая из которых использовалась для изготовления одного образца. Тем самым обеспечивался одинаковый дисперсный состав всех образцов, которые отличались только концентрацией магнитной фазы и основой (носителем частиц). В качестве носителей были выбраны ундекан (в этом случае получалась обычная магнитная жидкость), 3-фенил-метан (температура плавления 364 К) и эпоксидная смола. В качестве стабилизатора применялась олеиновая кислота. Магнитная жидкость на основе ундекана выполняла функцию эталона, сравнивая с которым отвержденные ферроколлоиды, можно было судить о роли вращательных степеней свободы частиц. Отверждение всех образцов происходило в отсутствие внешнего магнитного поля так,

что в них устанавливалась случайная ориентация осей легкого намагничивания.

Кривые намагничивания образцов измерялись пермеатром на частоте 0.04 Hz в полях до 500 kA/m по методике, изложенной в [6]. Намагниченность насыщения определялась стандартным способом, путем экстраполяции экспериментальной зависимости $M(1/H)$ на ось ординат. Из-за присутствия в отвержденном коллоиде частиц с "блокированным" магнитным моментом существует отличная от нуля остаточная намагниченность M_r , величина которой, однако, мала по сравнению с намагниченностью насыщения. Последнее обстоятельство не позволяет определить ее непосредственно из кривой намагничивания. Поэтому остаточная намагниченность измерялась микроверберметром Ф191 в дополнительных опытах. Измерительная катушка в этом случае помещалась в длинный соленоид, ориентированный вдоль силовых линий магнитного поля Земли. Последнее компенсировалось полем соленоида. Распределение частиц по размерам определялось с помощью магнитогранулометрического анализа магнитной жидкости [7]. Средний диаметр магнитного ядра частиц $\langle x \rangle = 8.1 \text{ nm}$ и относительная ширина распределения частиц по размерам $\Delta = 0.37$ оказались типичными для магнетитовых коллоидов.

Всего было исследовано тринадцать образцов отвержденных коллоидов с намагниченностью насыщения в диапазоне от 15 до 99 kA/m и начальной восприимчивостью от 0.7 до 8.4 единиц. Остаточная намагниченность коллоидов во всех случаях не превышала 0.07% от намагниченности насыщения. На рис. 1 в качестве примера приведена кривая намагничивания концентрированного ферроколлоида на основе эпоксидной смолы. Кривая выглядит безгистерезисной, однако связано это только с выбранным масштабом изображения и очень малой величиной остаточной намагниченности. На рис. 1 такая малая величина просто не разрешается. Конечная ширина петли гистерезиса становится хорошо заметной только при тысячекратном изменении масштаба, как это сделано на вставке для начального участка кривой намагничивания.

На рис. 2 приведена относительная разность между приведенными намагниченностями магнитной жидко-

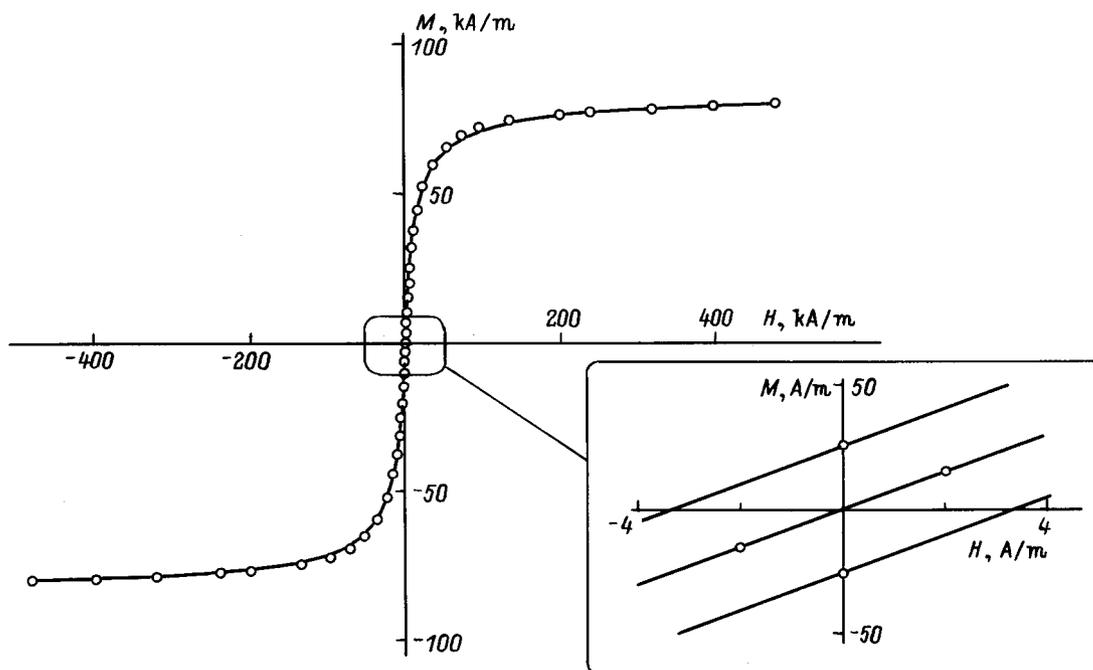


Рис. 1. Кривые намагничивания отвержденного ферроколлоида. Точки — эксперимент, линии — расчет по формулам (2)–(7).

сти (I_l) и отвержденного ферроколлоида (I_s) с намагниченностью насыщения 67 и 61 кА/м соответственно. Под приведенной намагниченностью понимается ее величина, отнесенная к намагниченности насыщения. Такой способ сравнения данных имеет те очевидные преимущества, что в одном и том же масштабе можно изобразить кривые, относящиеся к образцам с различной концентрацией магнитной фазы, а небольшие различия в концентрации слабо влияют на вид кривой. Как и следовало ожидать,

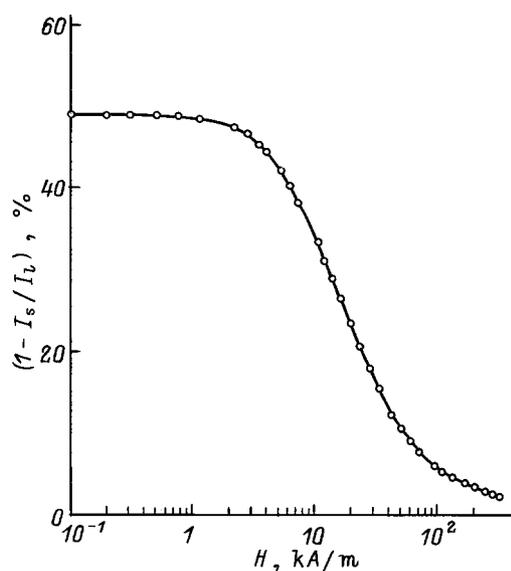


Рис. 2. Разница между нормированными намагниченностями магнитной жидкости и отвержденного ферроколлоида.

намагниченность отвержденного ферроколлоида существенно ниже намагниченности жидкости, причем наибольшее различие (до 50%) наблюдается в слабых полях. Качественно это различие можно объяснить блокировкой вращательных степеней свободы частиц. Действительно, в магнитной жидкости существенный вклад (десятки процентов) в начальную восприимчивость вносят крупные частицы с броуновским механизмом релаксации намагниченности, который связан с вращательной диффузией частицы в вязкой жидкости-носителе. При отверждении ферроколлоида некоторые из частиц (для которых τ_N мало по сравнению с временем измерения) остаются суперпарамагнитными и вносят прежний вклад в намагниченность, но другие переходят в разряд "магнитожестких" и не дают отклика на слабое внешнее поле. С увеличением напряженности поля этот эффект уменьшается, но магнитная анизотропия начинает сказываться уже на поведении суперпарамагнитных частиц. По этой причине намагниченность отвержденного ферроколлоида все равно остается существенно меньше намагниченности жидкости (при прочих равных условиях), и только в области сильных полей расхождение уменьшается до нескольких процентов.

2. Расчетная модель

В теоретическую модель [1,2] нами были внесены следующие изменения.

1) Намагниченность суперпарамагнитных частиц вычислялась с учетом энергии анизотропии в соответствии с [8]. Малая величина остаточной намагниченности и,

следовательно, малое отклонение системы от равновесного состояния служат обоснованием для использования равновесной статистики (распределения Гиббса).

2) Произведен учет флуктуаций магнитных моментов магнитоэлектрических частиц. Магнитный момент частицы находится в глубокой потенциальной яме и не может преодолеть потенциальный барьер за время измерения. Тем не менее его ориентация задана не жестко: она подвержена флуктуациям вблизи минимума потенциальной энергии.

3) В рамках приближения эффективного поля учтены магнитодипольные межчастичные взаимодействия.

Вследствие преобладания анизотропии формы полную магнитную анизотропию магнетитовых наночастиц принято считать одноосной. В этом случае энергия частицы объемом V , зависящая от ориентации магнитного момента, равна [9]

$$U = -KV(\mathbf{en})^2 - \mu_0 M_S V H(\mathbf{eh}), \quad (1)$$

где \mathbf{e} , \mathbf{n} , \mathbf{h} — единичные векторы, направленные соответственно вдоль магнитного момента, оси легкого намагничивания и напряженности внешнего поля \mathbf{H} , K — эффективная константа анизотропии, M_S — намагниченности насыщения материала частицы, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Н/м. В полях $H < 2K/\mu_0 M_S = H_A$ (H_A — эффективное поле анизотропии) существуют две ориентации (\mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2) магнитного момента, которые соответствуют минимумам функции (1), и ориентация \mathbf{e}_3 , соответствующая седловой точке, их разделяющей. Обозначим через $\Delta U_2 = U(\mathbf{e}_3) - U(\mathbf{e}_2)$ энергетический барьер, который необходимо преодолеть магнитному моменту частицы для перехода из метастабильного состояния \mathbf{e}_2 в энергетически выгодное положение \mathbf{e}_1 . Если $(\mathbf{e}_1 \mathbf{h}) > (\mathbf{e}_2 \mathbf{h})$, то для обратного перехода магнитный момент должен уже преодолеть более высокий барьер $\Delta U_1 = U(\mathbf{e}_3) - U(\mathbf{e}_1)$.

Процесс перемагничивания неподвижной однодоменной частицы характеризуется временем релаксации, которое в рамках модели Нееля [10] равно $\tau_N = \tau_0 \exp\{\delta U/kT\}$, где τ_0 — характерное время порядка 1 мс (периода ларморовой прецессии магнитного момента), k — постоянная Больцмана, T — температура. Приравнявая время τ измерения намагниченности неелевскому времени реакции, получаем следующий приближенный критерий для нахождения максимальной высоты барьера, преодолеваемого магнитным моментом частицы: $\Delta U^*/kT = \ln(\tau/\tau_0)$.

Для удобства дальнейших вычислений все коллоидные частицы в зависимости от размера магнитного ядра разделим на три группы.

1) Суперпарамагнитные частицы — частицы, для которых $\Delta U_1 < kT \ln(\tau/\tau_0)$ и распределение магнитных моментов по различным ориентациям можно считать равновесным. Условие $\Delta U_1 = kT \ln(\tau/\tau_0)$, разрешенное относительно размера частицы, определяет критический диаметр d_1 частицы, начиная с которого она перестает считаться суперпарамагнитной.

2) ”Магнитоэлектрические” частицы, находящиеся в состоянии \mathbf{e}_1 с наименьшей энергией и удовлетворяющие условию $\Delta U_2 < kT \ln(\tau/\tau_0) < \Delta U_1$. Для них потенциальный барьер ΔU_2 меньше критического, удержаться длительное время в локальном минимуме \mathbf{e}_2 они не могут и переходят в главный минимум \mathbf{e}_1 . Обратный переход в \mathbf{e}_2 невозможен, так как время этого перехода уже больше времени измерения. Условие $\Delta U_2 = kT \ln(\tau/\tau_0)$, разрешенное относительно размера частицы, определяет второй критический диаметр d_2 частицы, начиная с которого она может оказаться заблокированной в метастабильном состоянии \mathbf{e}_2 .

3) ”Магнитоэлектрические” частицы с максимальными энергиями анизотропии, находящиеся либо в главном (\mathbf{e}_1), либо в локальном (\mathbf{e}_2) минимуме. Магнитные моменты этих частиц не могут преодолеть энергетический барьер, разделяющий положения \mathbf{e}_2 и \mathbf{e}_1 , ни в одном из направлений. Для них $\Delta U_2 > kT \ln(\tau/\tau_0)$.

Предлагаемое разделение частиц позволяет применить распределение Гиббса отдельно к каждой группе. Неравновесность системы в целом проявляется при этом только в переходах частиц между группами и потенциальными минимумами. В силу зависимости потенциальных барьеров ΔU_1 , ΔU_2 от внешнего поля доли частиц, принадлежащих той или иной группе, не постоянны, а изменяются с напряженностью поля. Разумеется, разделение частиц на группы является условным, а границы между группами размыты в меру неопределенности времени τ измерения намагниченности и в меру приближенного характера условия суперпарамагнетизма $\tau_N < \tau$. Однако размытость границ невелика, и критические диаметры определяются достаточно надежно благодаря логарифмически слабой зависимости высоты соответствующих потенциальных барьеров от τ . Может показаться также, что дополнительные трудности с расчетом намагниченности должны возникнуть в случае слабых полей, когда $\Delta U_1 \approx \Delta U_2$ и невозможно корректно выделить вторую группу. В действительности существенных проблем не возникает, так как с уменьшением внешнего поля число частиц по второй группе и соответственно их вклад в намагниченность системы быстро стремится к нулю. Наличие или отсутствие второй группы не влияет в этом случае на величину намагниченности. По этой причине формальное разделение частиц на три группы было сохранено нами и в области слабых полей, но только для того, чтобы не усложнять алгоритм вычислений.

Вклад суперпарамагнитных частиц с фиксированным направлением легких осей в намагниченность ферроколлоида может быть представлен в виде [6]

$$M_1(\mathbf{n}, \mathbf{H}) = \frac{ckT}{\mu_0} \int_0^{d_1} f(x) \frac{\partial}{\partial H} \ln Z(\mathbf{n}, \mathbf{H}) dx, \quad (2)$$

$$Z(\mathbf{n}, \mathbf{H}) = \int \exp\{\xi(\mathbf{eh}) + \sigma(\mathbf{en})^2\} d\mathbf{e},$$

где c — числовая концентрация частиц, Z — статистический конфигурационный интеграл,

$\sigma = KV/kT$, $\xi = \mu_0 m(x)H/kT$ — параметр Ланжевена, $m(x) = M_s \pi x^3/6$ — магнитный момент частицы, x — диаметр шара, равновеликого частице, $f(x)$ — функция распределения частиц по размерам. В качестве $f(x)$ далее используется двухпараметрическое Г-распределение, которое хорошо аппроксимирует дисперсный состав магнетитовых частиц [8],

$$f(x) = \frac{x^s \exp(-x/x_0)}{x_0^{s+1} \Gamma(s+1)}, \quad (3)$$

где s, x_0 — параметры распределения.

Вклад в намагниченность M_2 второй группы частиц может быть найден аналогично предыдущему случаю, только областью интегрирования при вычислении конфигурационного интеграла служит окрестность вектора \mathbf{e}_1 . При этом автоматически учитываются тепловые флуктуации магнитных моментов частиц, находящихся в главном потенциальном минимуме. Частицы третьей группы могут находиться как в состоянии \mathbf{e}_1 , так и в состоянии \mathbf{e}_2 , но населенности этих состояний будут различными и зависящими от предыстории образца. В частности, при движении вдоль верхней кривой петли гистерезиса относительные доли частиц в группах равны $p_1 = 1$, $p_2 = 0$. Намагниченность M_3 третьей группы равна линейной комбинации вкладов частиц, заблокированных в этих двух состояниях. Полную намагниченность системы получим, суммируя вклады всех фракций и усредняя результат по ориентациям легких осей с учетом их изотропного распределения

$$M_0(\mathbf{H}) = \frac{1}{4\pi} \int (M_1(\mathbf{n}, \mathbf{H}) + M_2(\mathbf{n}, \mathbf{H}) + M_3(\mathbf{n}, \mathbf{H})) d\mathbf{n}. \quad (4)$$

В области слабых полей намагниченность линейно зависит от напряженности поля, а начальная восприимчивость $\partial M/\partial H$, согласно (4), будет равна

$$\chi_0 = \frac{\mu_0 c}{3kT} \int_0^{d_2} m^2(x) f(x) dx + \left. \frac{\partial M_3}{\partial H} \right|_{H=0}. \quad (5)$$

Известно, что на равновесную намагниченность магнитных жидкостей сильное влияние оказывают магнитодипольные межчастичные взаимодействия. В концентрированных растворах учет этих взаимодействий приводит к двух-, трехкратному увеличению начальной восприимчивости [7,8,11]. Отвержденные магнетитовые коллоиды неравновесны лишь в слабой степени: вклад в намагниченность частиц с "блокированными" моментами в наших опытах не превышает 1% (см., например, рис. 1). Естественно поэтому применить к ним теоретические модели, развитые для магнитных жидкостей и позволяющие вполне удовлетворительно описать эффекты, связанные с магнитодипольными взаимодействиями [7,8,12]. Далее используется модифицированный вариант среднего поля [8], удобный для расчетов и обеспечивающий

хорошую точность. В рамках этого приближения магнитодипольные взаимодействия между частицами, расположенными в твердой матрице, учитываются путем замены напряженности поля в (4) на ее эффективное значение

$$H_e = H + M_0/3, \quad (6)$$

где M_0 — намагниченность в одночастичном приближении, определяемая из (4). С формальной точки зрения используемое нами выражение (6) для эффективного поля есть не что иное, как разложение H_e в ряд по степеням концентрации и ограничение линейной зависимостью: M_0 строго пропорциональна числовой плотности частиц. Этим оно качественно отличается от эффективного поля Вейсса, для которого добавка к внешнему полю пропорциональна самой намагниченности M и растет с концентрацией быстрее, чем по линейному закону. Применение модели Вейсса к магнитным жидкостям неизбежно привело бы к спонтанному "ферромагнитному" упорядочению магнитных моментов всех частиц. Хотя такого рода предсказания и были сделаны в ряде работ, однако известные экспериментальные данные однозначно свидетельствуют об его отсутствии в больших (по сравнению с размером частицы) объемах. В рамках приближения эффективного поля имеем

$$M(\mathbf{H}) = \frac{1}{4\pi} \int (M_1(\mathbf{n}, \mathbf{H}_e) + M_2(\mathbf{n}, \mathbf{H}_e) + M_3(\mathbf{n}, \mathbf{H}_e)) d\mathbf{n}, \quad (7)$$

а в пределе слабых полей ($\xi \rightarrow 0$)

$$\chi = \chi_0(1 + \chi_0/3), \quad (8)$$

где χ_0 — восприимчивость в одночастичном приближении, вычисляемая по (5). Из (8) видно, что величину χ_0 можно рассматривать как безразмерный параметр, определяющий степень влияния магнитодипольных межчастичных взаимодействий на намагниченность ферроколлоидов в слабом поле. Это влияние мало при $\chi_0 \ll 1$ и приводит к двукратному увеличению намагниченности при $\chi_0 = 3$.

3. Результат расчета и сравнение с экспериментом

Намагниченность отвержденных ферроколлоидов рассчитывалась нами по уравнениям (2)–(7) для параметров распределения частиц по размерам, определенных в опытах с магнитной жидкостью при $\tau = 100$ с и комнатной температуре 293 К. Остальные параметры варьировались для оценки роли различных факторов в формировании магнитных свойств ферроколлоидов. Единственным подгоночным параметром была константа эффективной анизотропии. Она определялась из условия совпадения расчетной остаточной намагниченности с экспериментально измеренной. Поскольку дисперсный

состав частиц в образцах был одинаков, разброс по константам магнитной анизотропии оказался небольшим. Величина K изменялась в диапазоне от 14.3 до 16.6 кДж/м³. Наличие магнитной анизотропии и потеря суперпарамагнитными частицами вращательных степеней свободы приводят к уменьшению их вклада в намагниченность твердого коллоида по сравнению с ланжевендовской теорией. Относительное уменьшение намагниченности находится на уровне 10–16% и достигает максимума в полях, приближающихся по порядку величины к полю анизотропии.

Учет тепловых флуктуаций "блокированных" магнитных моментов приводит к поправкам около 1–2%, которыми можно пренебречь без заметного ущерба. Это означает, что направления "блокированных" магнитных моментов можно с хорошей точностью считать совпадающими с направлениями, соответствующими минимумам потенциальной энергии. Роль самой блокировки (т. е. отклонение системы от равновесной) оказывается уже существенной. Соответствующее уменьшение намагниченности в слабых полях достигает 10–40%. Эффект блокировки и влияние анизотропии на поведение суперпарамагнитных частиц в области средних полей складываются и дают суммарное уменьшение намагниченности отвержденного ферроколлоида по сравнению с жидким, показанное на рис. 2.

Влияние межчастичных взаимодействий на намагниченность ферроколлоида ($M_\infty = 83$ кА/м) показано на рис. 3, где через M_0 обозначена намагниченность в одночастичном приближении. Количественной мерой этого влияния выбрано относительное приращение намагниченности при "включении" межчастичных взаимодействий. Поскольку в реальном эксперименте межчастичные взаимодействия "выключить" невозможно, намагниченность M_0 вычислялась по концентрации маг-

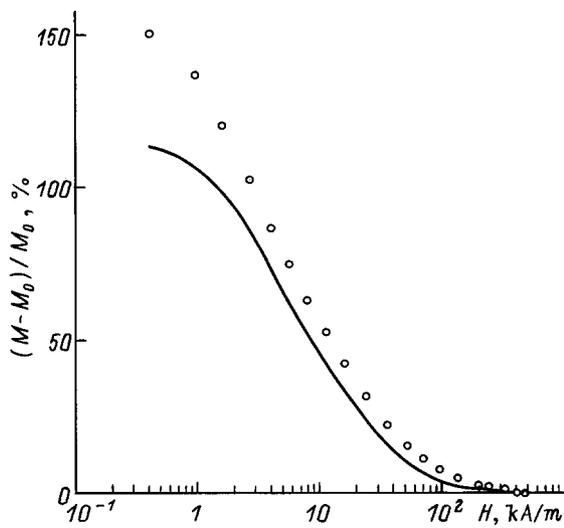


Рис. 3. Влияние магнитодипольных межчастичных взаимодействий на намагниченность отвержденного ферроколлоида. Сплошная линия — расчет по формулам (2)–(7), точки — эксперимент.

нитной фазы в образце как величина, строго пропорциональная этой концентрации. Коэффициент пропорциональности, зависящий от напряженности поля, находился по результатам измерений со слабоконцентрированным коллоидом, т. е. с наименьшим влиянием межчастичных взаимодействий на намагниченность. Можно считать, что результаты расчета удовлетворительно согласуются с данными эксперимента и свидетельствуют о применимости модели эффективного поля (6) к отверженным ферроколлоидам. Видно, что их влияние в случае слабых полей и концентрированных коллоидов приводит к увеличению намагниченности примерно в 2 раза. Хотя в отверженных коллоидах этот эффект оказывается немного слабее, чем в магнитных жидкостях, он выражен достаточно сильно и пренебрегать им, разумеется, нельзя.

Одним из следствий межчастичных взаимодействий является нелинейная зависимость начальной восприимчивости от концентрации магнитной фазы. Поскольку одночастичная восприимчивость χ_0 пропорциональна числовой плотности частиц, в рамках выбранной нами теоретической модели концентрационная зависимость начальной восприимчивости должна описываться параболой (8). Сопоставление формулы (8) с экспериментальными данными для различных образцов показало их хорошее согласие при условии, что коэффициент пропорциональности между объемной долей магнитной фазы и одночастичной восприимчивостью χ_0 определяется по данным для ферроколлоида с наименьшей концентрацией.

Итак, нами проведено экспериментальное и теоретическое исследование диэлектрических ферроколлоидов с однодоменными магнетитовыми частицами, помещенными в твердую матрицу. Для выбранных систем характерны хаотическая ориентация осей легкого намагничивания и широкое распределение частиц по размерам при среднем диаметре магнитного ядра 7–9 нм. Основное внимание было уделено изучению различных факторов, существенно влияющих на свойства системы. Предложена теоретическая модель, описывающая свойства системы однодоменных частиц с учетом этих факторов, и проведено сравнение с экспериментальными данными.

Оказалось, что наибольшее влияние на намагниченность системы оказывают межчастичные магнитодипольные взаимодействия. Последние приводят к увеличению начальной восприимчивости примерно в 2 раза, их влияние на суперпарамагнитную фракцию частиц может быть описано вполне корректно в рамках модифицированной модели эффективного поля с одновременной перенормировкой эффективной константы анизотропии. Магнитная анизотропия крупнодисперсной фракции частиц проявляется в слабых полях вследствие блокировки магнитных моментов в локальном потенциальном минимуме. Она приводит к очень слабому гистерезису и уменьшению намагниченности на несколько десятков процентов по сравнению с равновесным значением. Остаточная намагниченность концентрированных ферроколлоидов находится на уровне нескольких десятков А/м и на три

порядка меньше их намагниченности в сильных полях. Магнитная анизотропия мелкодисперсной фракции проявляется в области средних полей, сопоставимых с полем анизотропии, и уменьшает намагниченность примерно на 10–20% по сравнению с ланжевенским значением. Что касается тепловых флуктуаций ”блокированных” магнитных моментов, то они практически не влияют на намагниченность системы.

Авторы благодарны К.И. Морозову и В.И. Степанову за обсуждение результатов и полезные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 97-03-32119).

Список литературы

- [1] R.W. Chantrell, J. Popplewell, S.W. Charles. *J. Magn. Magn. Mater.* **15–18**, 2, 1123 (1980).
- [2] A. Tari, J. Popplewell, S.W. Charles. *J. Magn. Magn. Mater.* **15–18**, 2, 1125 (1980).
- [3] K. O’Grady, R.W. Chantrell. In: *Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and their Relevance to Materials Science*. Elsevier Science Publishers B.V. (1992). P. 93.
- [4] M. Hanson, V. Johansson, M.S. Pedersen, S. Morup. *J. Phys.: Condens. Mater.* **7**, 9269 (1995).
- [5] J.L. Dormann. In: *Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and their Relevance to Materials Science*. Elsevier Science Publishers B.V. (1992). P. 115.
- [6] А.Ф. Пшеничников, А.В. Лебедев, К.И. Морозов. *Магнит. гидродинамика* **1**, 37 (1987).
- [7] A.F. Pshenichnikov, V.V. Mekhonoshin, A.V. Lebedev. *J. Magn. Magn. Mater.* **161**, 94 (1996).
- [8] Ю.Л. Райхер. *ДАН СССР* **279**, 2, 354 (1984).
- [9] М.И. Шлиомис. *УФН* **112**, 3, 427 (1974).
- [10] L. Néel. *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949).
- [11] A.F. Pshenichnikov. *J. Magn. Magn. Mater.* **145**, 319 (1995).
- [12] К.И. Морозов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **51**, 6, 1073 (1987).