

## МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИОННОГО НАМАГНИЧИВАНИЯ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ

© В.Е. Тараничев, О.Ю. Немова

Московский государственный институт стали и сплавов,  
117936 Москва, Россия  
(Поступила в Редакцию 29 сентября 1995 г.)

Предложен способ расчета полевых зависимостей магнитной восприимчивости и пьезомагнитной константы для ферромагнетиков с одноосной магнитной анизотропией. Расчет основан на модели доменной структуры Ландау–Лифшица при аксиальном приложении магнитного поля и одноосного напряжения вдоль нормали к оси легкого намагничивания. Получены выражения, описывающие полевые зависимости пьезомагнитной константы в приближениях преобладания смещения  $90^\circ$  границ доменов и одновременного действия смещения границ и вращения векторов спонтанной намагченности. Показано, что предложенная теория объясняет разнообразие экспериментальных данных для аморфных сплавов с низкой магнитострикцией.

Аморфные сплавы обладают весьма своеобразными магнитоупругими свойствами. Это своеобразие определяется сочетанием высоких значений магнитной проницаемости и магнитострикции и наличием одноосной магнитной анизотропии. Важное прикладное значение имеют полученные экспериментально гигантские значения  $\Delta E$ -эффекта и пьезомагнитной константы [1,2]. Теоретический анализ магнитоупругих явлений ранее проводился на основе механизма вращения спонтанной намагченности под действием магнитного поля и деформации [3–5]. Однако расхождение между экспериментальными данными и теоретическими представлениями заставило выдвинуть предположение о существенном вкладе в магнитоупругие явления в аморфных сплавах механизма смещения  $90^\circ$  границ доменов [6,7]. Настоящая работа посвящена теоретическому анализу полевых зависимостей пьезомагнитной константы с учетом как вращения намагченности, так и смещения границ доменов в магнитном и упругом полях. Проверка выводов теории проведена для зависимостей пьезомагнитной константы от постоянного магнитного поля на примере данных работы [7], в которой изучались пьезомагнитные константы низкострикционных аморфных сплавов  $\text{Co}_{80}\text{Mo}_{10}\text{Zr}_{10}$ ,  $\text{Co}_{80}\text{Mo}_9\text{Ni}_1\text{Zr}_{10}$ ,  $\text{Co}_{80}\text{Mo}_8\text{Ni}_2\text{Zr}_{10}$  после отжига в магнитном поле.

## 1. Описание модели

Наиболее типичной для аморфных сплавов является доменная структура типа Ландау-Лифшица, изображенная на рис. 1,а. Ее характерные черты — поперечные по отношению к направлению длины аморфной ленты основные домены со  $180^\circ$  границами и замыкающие приповерхностные домены, отделенные от основных доменов  $90^\circ$  границами. Такая доменная структура обусловлена одноосной магнитной анизотропией ферромагнетика, ось легкого намагничивания которого задает направление спонтанной намагченности основных доменов. Положим, что ферромагнетик имеет положительную магнитострикцию, и рассмотрим процесс его намагничивания как в магнитном поле, так и в поле упругих деформаций. Пусть магнитное поле направлено по нормали к векторам спонтанной намагченности основных доменов (слева направо в плоскости рис. 1). Тогда намагничивание будет осуществляться двумя механизмами: смещением  $90^\circ$  границ и вращением спонтанной намагченности основных доменов. Рассмотрим вначале полевые зависимости магнитных свойств для случая намагничивания такого образца только путем смещения границ доменов.

1) Намагничивание путем смещения доменных границ. Такое рассмотрение можно провести на основе анализа геометрических изменений доменной структуры на плоскости сечения. Очевидно, что намагничивание будет проходить в два этапа. На первом этапе растут замыкающие домены с направлением векторов спонтанной намагченности  $I_S$ , совпадающим с направлением поля  $H$  («положительные» домены) (рис. 1,б). Замыкающие домены с противоположным направлением  $I_S$  («отрицательные» домены) уменьшаются. Этот этап заканчивается образованием сплошных приповерхностных однородно намагниченных областей. На втором этапе эти области растут в глубь материала за счет основных доменов (рис. 1,с,д). На первом этапе намагченность возрастает как за счет увеличения «положительных», так и за счет уменьшения «отрицательных» доменов. На втором этапе намагченность увеличивается благодаря росту приповерхностных областей — «наследников» «положительных» доменов. Приняв намагченность «положительных» доменов за +1, «отрицательных» — за -1, «нейтральных» (основных) — за нуль, общую приведенную намагченность материала  $m$  можно рассчитать из соотношения площадей указанных доменов в прямоугольнике  $ABCD$  (рис. 1). Примем толщину образца ( $2 \times AD$ ) за  $2T$  ( $AD = T$ ), ширину основных доменов за  $2L$ . Приведенная ширина доменов  $l = L/T$ . Приведенную намагченность  $m$  на первом этапе рассчитаем как разницу площадей треугольников  $AFE$  и  $FBG$ , отнесенную к площади прямоугольника  $ABCD$ :  $m = (S_{AFE} - S_{FBG})/S_{ABCD}$  (рис. 1,а, б). На втором этапе  $m$  равна (рис. 1,с, д) отношению  $m = S_{ABFE}/S_{ABCD}$ . В наших обозначениях точки  $A, B, C, D$  неподвижны, а точки  $E, F, G$  подвижны. Обозначив смещение точки  $E$  по вертикальной координате через  $Y = yT$  ( $y$  — приведенное смещение) и учитывая, что  $AF = AE$  и  $FB = BG$ , имеем (рис. 1,а-с)

$$S_{ABCD} = 2LT = 2lT^2,$$

$$S_{AFE} = AE \times AF / 2 = (L + Y)^2 / 2 = T^2(l + y)^2 / 2,$$

$$S_{FBG} = FB \times BG / 2 = (L - Y)^2 / 2 = T^2(l - y)^2 / 2,$$

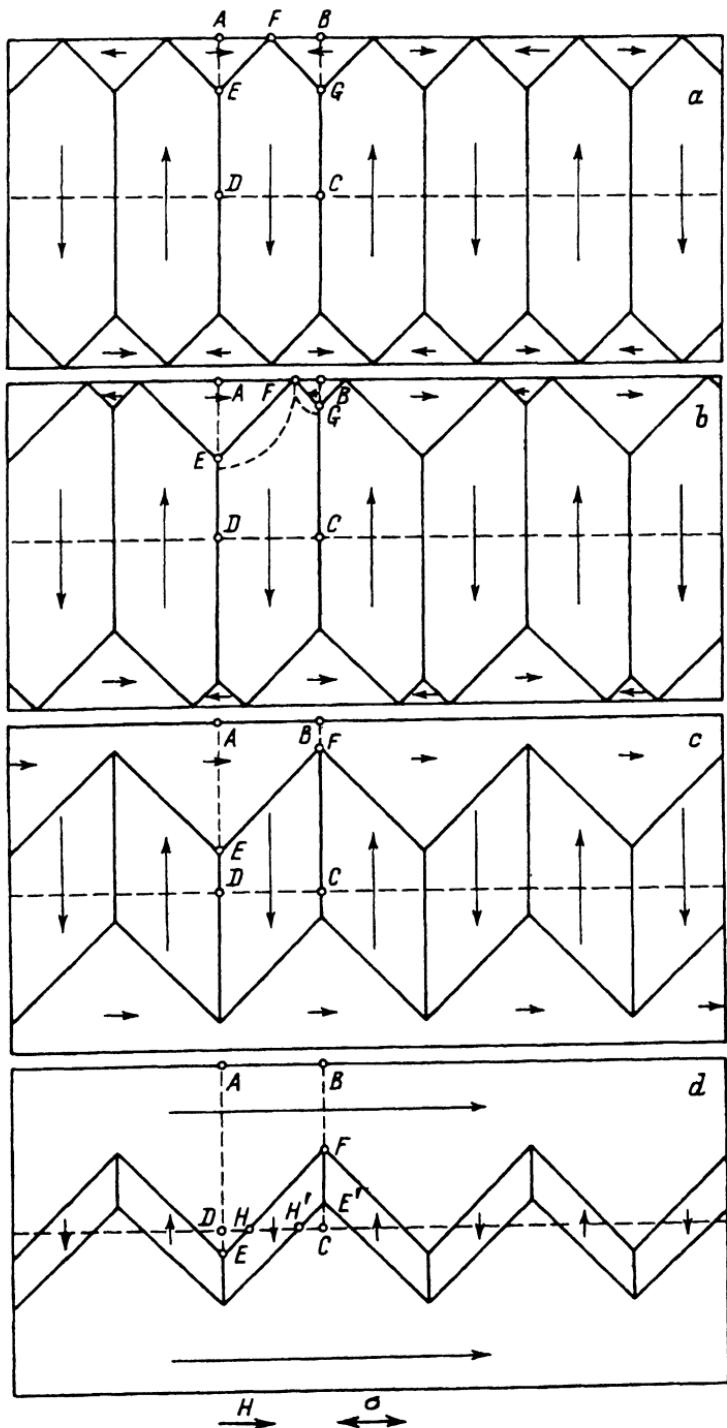


Рис. 1. Модельная доменная структура ферромагнетика с одноосной анизотропией.

Внешнее магнитное поле  $H$ : *a* —  $H = 0$ , *b* —  $H < H_K$  (см. текст), *c* —  $H = 0.5H_S$ , *d* —  $H = 0.9H_S$ .  $H_S$  — поле насыщения.

$$S_{ABFE} = AB \times (AE + BF)/6 = 2lyT^2. \quad (1)$$

Тогда намагниченность равна

$$m = T^2 \left[ (l+y)^2/2 - (l-y)^2/2 \right] / (2lT^2) = y, \quad y \leq 1,$$

$$m = 2lyT^2/(2lT^2) = y, \quad y > 1. \quad (2)$$

Очевидно, что формула  $m = y$  будет верна и после совмещения точек  $E$  и  $D$  ( $y \geq 1$ ), поскольку (рис. 1,d)  $S_{ABFE} = S_{ABFHD} + S_{DHE}$ ,  $S_{DHE} = S_{H'E'C'}$ . Следует отметить, что зависимость (2) показывает отсутствие влияния на  $m$  размерных характеристик доменной структуры. Допустим линейную связь между координатами  $90^\circ$  доменной границы и внешним магнитным полем  $H$  ( $y = p_1 H$ ). Коэффициент  $p_1$  имеет смысл магнитной восприимчивости для смещения. В этом случае дифференциальная магнитная восприимчивость материала  $\partial m/\partial H = p_1$ . В графическом виде зависимости  $m(H)$  и  $(\partial m/\partial H)(H)$  изображены на рис. 2,a, b (кривые 1). Смена этапов намагничивания при  $y = 1$  произойдет в критическом поле, которое обозначим как  $H_K = l/p_1$ , а завершение намагничивания — в поле  $H_S = 1/p_1$ .

Пьезомагнитный отклик образца рассчитаем в условиях приложения одноосных механических напряжений  $\sigma$  аксиально с магнитным полем. В отличие от случая  $\partial m/\partial H$  полевые зависимости пьезомагнитной константы  $\partial m/\partial \sigma$  будут иметь принципиально различный характер на первом и втором этапах намагничивания. Это обусловлено четностью прямого и обратного магнитострикционных эффектов. Известно, что магнитострикционные эффекты могут быть обусловлены как вращением  $I_S$ , так и смещением  $90^\circ$  границ. С другой стороны, очевидно, что в нулевом поле и при намагничивании на первом этапе смещения границ за счет деформации не будет. Причиной является то, что оба типа замыкающих доменов имеют равные энергетические предпосылки к росту, поэтому не будет расти ни один (по крайней мере за счет плоскопараллельного смещения границ). В противном случае рост одного домена означал бы уменьшение другого. Другими словами, точки, подобные точке  $F$  (рис. 1,a, b), должны быть неподвижны при приложении  $\sigma$ . Рост замыкающих доменов возможен лишь за счет основных доменов, что может осуществляться путем смещения точек типа  $E$  и  $G$  (рис. 1,a, b). Такое неплоскопараллельное смещение границ вызовет образование на них магнитных зарядов, т.е. приведет к возрастанию магнитостатической энергии. Это возрастание может быть несколько ослаблено благодаря изгибу границ. Результирующая конфигурация границ изображена на рис. 1,b штриховыми линиями. На втором этапе намагничивания приложение осевой деформации вызовет плоскопараллельное смещение  $90^\circ$  границ, т.е. действие деформации будет аналогично действию магнитного поля.

Рассчитать пьезомагнитную константу  $\partial m/\partial \sigma$  можно по разности площадей «положительного» и «отрицательного» доменов при изгибном перемещении границ. Для простоты пренебрежем вертикальным смещением точек типа  $E$  и  $D$ . Положим постоянным радиус кривизны  $R$  изгиба границ и обратимся к схеме на рис. 3. Горизонтальные линии представляют собой  $90^\circ$  границы в поле  $H < H_K$ , т.е. в положении

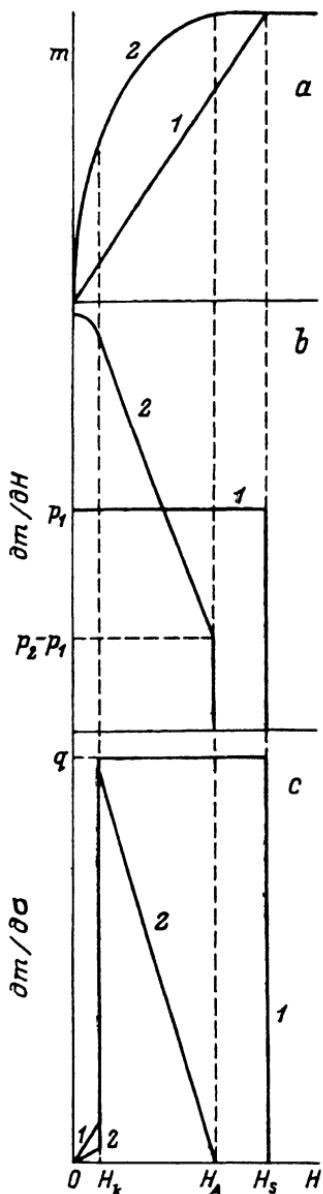


рис. 1, б. Их длины равны  $d_{+,-} = 2(l \pm y)$ . Индексы + и - отвечают «положительным» и «отрицательным» доменам соответственно. Границы видны из центра кривизны под углами  $\alpha_{+,-}$ , синусы которых равны  $\sin \alpha_{+,-} = d_{+,-}/2R$ . Величину  $dm/d\sigma$  рассчитаем как разность площадей заштрихованных сегментов. Учитывая площадь каждого сегмента, имеем

$$\frac{\partial m}{\partial \sigma} = R^2 \left( \alpha_+ - \alpha_- + \frac{1}{2R} \sin 2\alpha_- - \frac{1}{2R} \sin 2\alpha_+ \right). \quad (3)$$

На втором этапе намагничивания  $dm/d\sigma$  не будет зависеть от  $H$ , что эквивалентно предположению  $y = q\sigma$ , где  $q$  имеет смысл восприимчивости

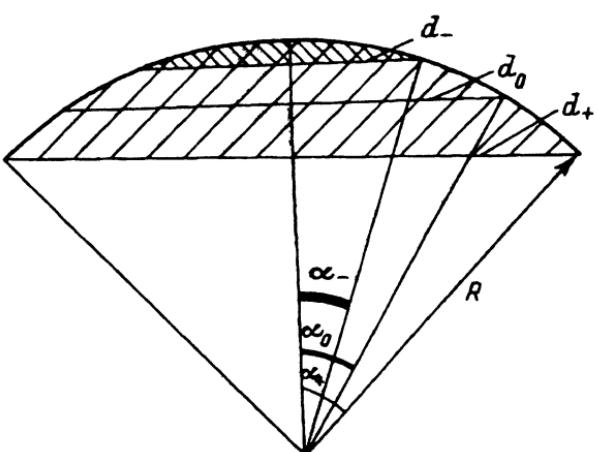


Рис. 3. К расчету пьезомагнитной константы на первом этапе намагничивания.

$R$  — радиус изгиба доменных границ,  $d$  — длины  $90^\circ$  доменных границ. Индексы соответствуют исходной доменной границе (0), границам «положительного» (+) и «отрицательного» (-) доменов после приложения некоторого магнитного поля.

Рис. 2. Расчетные зависимости удельной намагниченности  $m$  (а), дифференциальной магнитной восприимчивости  $dm/dH$  (б) и пьезомагнитной константы  $dm/d\sigma$  (с) от магнитного поля.

1 — намагничивание осуществляется только смещением  $90^\circ$  границ доменов, 2 — как смещением, так и вращением спонтанной намагниченности основных доменов.

имчивости для смещения границ под действием  $\sigma$ . Поэтому  $\partial m / \partial \sigma = q$  при  $H > H_K$ . График зависимости  $\partial m / \partial \sigma = f(H)$  изображен на рис. 2,б (кривая 1).

2) Учет вращения векторов намагниченности в магнитном поле. Намагничивание ферромагнетика с попечной анизотропией по механизму вращения было проанализировано Ливингстоном в [3]. Для намагниченности  $m$  его расчет дает зависимость от поля  $H$  в виде  $m = H/H_A = p_2 H$ , где  $H_A$  — поле анизотропии,  $p_2 = 1/H_A$ . Приложение этого вывода к материалу с рассматриваемой доменной структурой требует учета того факта, что с ростом  $H$  будет сокращаться объем ферромагнетика, в котором имеет место вращение  $I_S$ , т.е. объем основных доменов. Поэтому намагниченность связана с полем выражением вида

$$m = p_2 H V(H) + m_{sh}, \quad (4)$$

где  $V$  — приведенный объем основных доменов,  $m_{sh}$  — намагниченность за счет смещения согласно (2).

На первом этапе намагничивания  $V$  сокращается за счет роста «положительных» доменов и увеличивается за счет уменьшения «отрицательных» доменов. Нетрудно установить, что для первого этапа  $V = 1 - 1/2 - y^2/2l$ , для второго этапа  $V = 1 - y$ . Учитывая  $V$  и используя (2), (4), получим

$$m = p_2 H (1 - l/2 - y^2/2l) + y, \quad y \leq 1, \quad (5a)$$

$$m = p_2 H (1 - y) + y, \quad y > 1. \quad (5b)$$

На рис. 2,а изображен типичный ход кривой намагничивания, рассчитанной по формулам (5) с учетом  $y = p_1 H$  (кривая 2). Аналогично способу определения  $\partial m / \partial H$  в предыдущем разделе, учитывая, что  $\partial y / \partial H = p_1$ , для первого этапа имеем

$$\frac{\partial m}{\partial H} = p_1 + \frac{l}{2} p_2 - \frac{3p_1^2 p_2}{2l} H^2, \quad H \leq H_K. \quad (6)$$

Для второго этапа получаем

$$\frac{\partial m}{\partial H} = p_1 + p_2 - 2p_1 p_2 H, \quad H > H_K. \quad (7)$$

На рис. 2,б изображена зависимость  $(\partial m / \partial H)(H)$  для случая одновременного действия механизмов смещения и вращения (кривая 2), рассчитанного по формулам (6), (7). Подставляя в (7) значения  $H = H_A$ ,  $H = H_S$ , т.е. поля, в которых завершаются процессы вращения и смещения, соответственно получаем

$$\left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_{H=H_A} = p_2 - p_1, \quad \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_{H=H_S} = p_1 - p_2. \quad (8)$$

Формулы (8) позволяют лучше понять смысл восприимчивостей  $p_1$  и  $p_2$  с точки зрения соотношения вкладов смещения и вращения в намагничивание. При  $p_1 > p_2$  преобладает смещение, при  $p_1 < p_2$  — вращение. В последнем случае намагничивание закончится не в поле  $H_S$ , а в поле  $H = H_A$  (кривые 2 на рис. 2, a, b). Наконец, граничный случай  $p_1 = p_2$  соответствует одновременному завершению намагничивания за счет вращения в поле  $H = H_A = H_S$ .

Пьезомагнитную константу, определяемую вращением, найдем, дифференцируя первое слагаемое из (5а),

$$\frac{\partial m}{\partial \sigma} = -\frac{p_2 q^2 \sigma}{l} H. \quad (9)$$

Для расчета  $\partial m / \partial \sigma$  при одновременном действии смещения и вращения на первом этапе суммируем (3), (9)

$$\frac{\partial m}{\partial \sigma} = R^2 \left( \alpha_+ - \alpha_- + \frac{1}{2R} \sin 2\alpha_- - \frac{1}{2R} \sin 2\alpha_+ \right) - \frac{p_2 q^2 \sigma}{l} H, \quad (10a)$$

на втором этапе

$$\frac{\partial m}{\partial \sigma} = q(1 - p_2 H). \quad (10b)$$

На рис. 2, c приведен график  $\partial m / \partial \sigma = f(H)$  согласно формулам (10) (кривая 2).

Выражение (10b) отражает полевую зависимость пьезомагнитной константы, обусловленной смещением  $90^\circ$  границ в материале, который намагничивается как смещением, так и вращением. Другими словами, в описанной модели молчаливо предполагается, что деформация не вызывает вращения векторов  $I_S$ . Математически это эквивалентно условию  $\partial p_2 / \partial \sigma = 0$ . Уменьшение  $\partial m / \partial \sigma$  с полем на втором этапе (рис. 2, c) определяется тем, что составляющая намагченности от основных доменов в направлении поля непрерывно увеличивается с ростом  $H$ , поэтому приращение намагченности от перемагниченных за счет смещения объемов непрерывно уменьшается. Другими словами, при отсутствии вращения продольная намагченность основных доменов равна нулю, а при вращении она больше нуля и увеличивается с ростом  $H$ . Отсюда ясно, что в больших полях смещение слабее намагничивает материал, чем в малых полях, поскольку в больших полях материал уже намагначен за счет вращения и смещению остается все меньше «ресурсов» для увеличения намагченности. Этот факт проявляется в линейном уменьшении  $\partial m / \partial H$  и  $\partial m / \partial \sigma$  с полем на втором этапе намагничивания (кривые 2 на рис. 2, b, c при  $H > H_K$ ). Учесть вклад в пьезомагнитную константу вращения намагченности под действием деформации можно, следуя теории Ливингстона, приняв  $\partial p_2 / \partial \sigma \neq 0$ .

3) Вращение намагченности при деформации. Поле анизотропии  $H_A$ , согласно [3], равно  $H_A = (2K - 3\lambda_S \sigma) / I_S$ , где  $K$  — константа одноосной анизотропии,  $\lambda_S$  — магнитострикция насыщения. Проведем расчет  $\partial m / \partial \sigma$  только для второго этапа намагничивания. Как будет видно далее, именно на этом этапе присутствуют

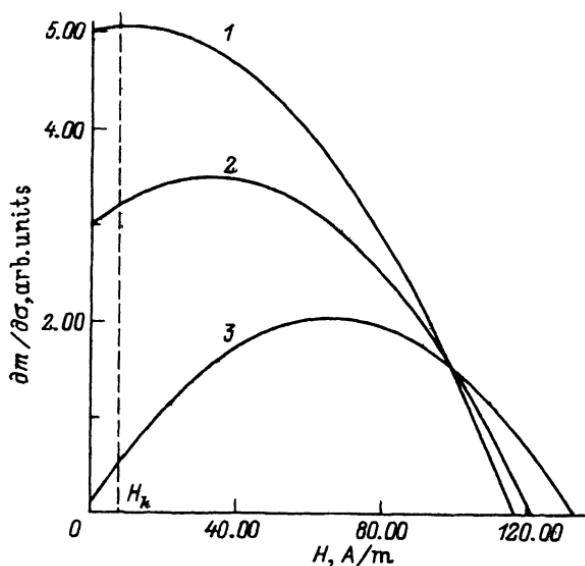


Рис. 4. Полевые зависимости пьезомагнитной константы  $\partial m / \partial \sigma$  в соответствии с формулой (13).  
 $(10^{-6} \text{ MPa}^{-1})$ : 1 — 5, 2 — 3, 3 — 0.1.

характерные признаки полевой зависимости, которые позволяют идентифицировать механизм намагничивания по экспериментальным данным.

Продифференцировав формулу (5б) по  $\sigma$ , с учетом  $y = p_1 H + q\sigma$  получим

$$\frac{\partial m}{\partial \sigma} = q(1 - p_2 H) + (1 + p_1 H - q\sigma) \frac{\partial p_2}{\partial \sigma}. \quad (11)$$

Распишем  $\partial p_2 / \partial \sigma$

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} p_2 = \frac{\partial}{\partial \sigma} \frac{1}{H_A} = \frac{\partial}{\partial \sigma} \frac{I_S}{2K - 3\lambda_S \sigma} = \frac{I_S}{(2K - 3\lambda_S \sigma)^2} 3\lambda_S = \frac{3\lambda_S}{I_S} p_2^2. \quad (12)$$

В результате получаем

$$\frac{\partial m}{\partial \sigma} = q + p_2 \left( \frac{3\lambda_S}{I_S} p_2 - \frac{3\lambda_S}{I_S} p_2 q\sigma - q \right) H - \frac{3\lambda_S}{I_S} p_1 p_2^2 H^2. \quad (13)$$

Максимум выражения (13) наблюдается в поле

$$H_{\max} = \frac{1}{2p_1} \left( 1 - \frac{2K}{3\lambda_S} q \right). \quad (14)$$

Отметим, что при  $p_1 = 0$  и  $q = 0$ , т.е. при намагничивании только за счет вращения, формула (13) вырождается в

$$\frac{\partial m}{\partial \sigma} = \frac{3\lambda_S}{I_S} p_2^2 H. \quad (15)$$

Последний тип полевой зависимости совпадает с результатом Лингстона в [3], который рассматривал только процесс вращения. На рис. 4 представлены зависимости  $\partial m / \partial \sigma = f(H)$ , рассчитанные по (13), с различными числовыми значениями  $q$  в качестве параметра и при одинаковых значениях  $p_1 = p_2 = 0.01$ . Величины  $I_S, K, \lambda_S$  и  $\sigma$  положили равными 0.5 Т, 10 Дж/м<sup>3</sup>, 10<sup>-7</sup> и 1 МПа соответственно. Такие значения являются типичными для аморфных сплавов Со [8]. Видно, что с уменьшением величины  $q$ , т.е. с возрастанием вклада вращения в процесс намагничивания, максимум пьезомагнитной константы сдвигается в сторону больших полей и уменьшается по амплитуде. Видно также, что экстремум лежит в интервале полей второго этапа намагничивания. Поведение же пьезомагнитной константы на первом этапе (при  $H < H_K$ ) не описывается формулой (13) и будет примерно таким же, какое описано в предыдущем разделе для случая преобладания смещения, а при малых  $q$  почти не будет отличаться от поведения на втором этапе. Таким образом, мы получили четыре типа полевых зависимостей пьезомагнитной константы.

1) Для случая отсутствия процессов вращения вообще — слабый рост в малых полях, резкий скачок в некотором критическом поле и постоянство вплоть до насыщения (кривая 1 на рис. 2,с).

2) Для случая полевого намагничивания как смещением, так и вращением и отсутствия вращения при деформации — слабый рост в малых полях, резкий скачок в критическом поле, линейное уменьшение в полях выше критического (кривая 2 на рис. 2,с).

3) Для случая наличия смещения и вращения в магнитном и упругом полях — параболическая зависимость в широком интервале полей с максимумом, лежащим тем правее (больше поля), чем сильнее выражены процессы вращения (кривые 1-3 на рис. 4).

4) Для случая отсутствия смещения вообще — линейный рост пьезомагнитной константы до достижения максимума в поле анизотропии (15).

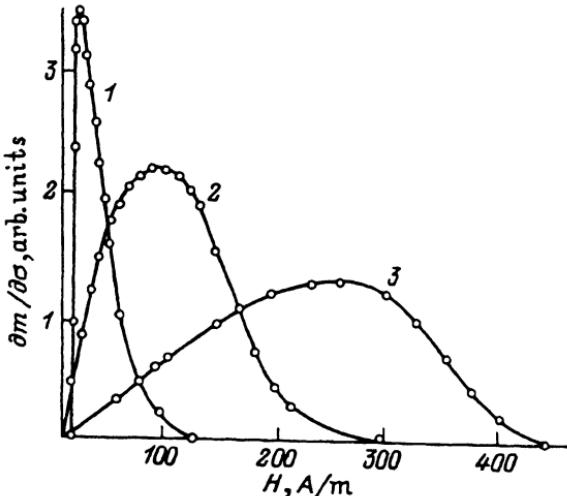


Рис. 5. Экспериментальные зависимости пьезомагнитной константы  $\partial m / \partial \sigma$  от магнитного поля для аморфных сплавов.

1 —  $\text{Co}_{80}\text{Mo}_{10}\text{Zr}_{10}$ , 2 —  $\text{Co}_{80}\text{Mo}_9\text{Ni}_1\text{Zr}_{10}$ , 3 —  $\text{Co}_{80}\text{Mo}_8\text{Ni}_2\text{Zr}_{10}$ .

## 2. Сопоставление с экспериментом

На рис. 5 приведены зависимости пьезомагнитных констант от поля для трех аморфных сплавов [7]. Измерения проводились вибрационным методом, описанным в [6,9]. Очевидно, что кривая 1 на рис. 5 отвечает случаю 2, а кривые 2 и 3 на рис. 5 — случаю 3, причем интенсивность процесса вращения намагниченности сильнее выражена в сплаве  $\text{Co}_{80}\text{Mo}_8\text{Ni}_2\text{Zr}_{10}$  (кривая 3 на рис. 5).

Из рис. 5 видно, что форма экспериментальных кривых отличается от теоретических зависимостей. Наиболее существенны следующие различия: 1) вместо скачка  $\partial t/\partial\sigma$  в критическом поле (рис. 2,с) имеет место резкое увеличение в узком интервале полей (кривая 1 на рис. 5); 2) на кривых на рис. 5 присутствуют высокополевые вогнутые «хвосты», которые не предсказываются теорией.

Причиной перечисленных отличий может выступать различие между модельной и реальной доменными структурами. В частности, неизменство ширины доменов приводит к размытию критического поля в некоторый интервал полей. Присутствие в образцах участков с доменной структурой иной конфигурации, чем модельная, также оказывается на экспериментальных результатах.

С другой стороны, модель не учитывает искажений доменной структуры в больших полях. В самом деле, поворот векторов  $I_5$  приведет к изменению типа границ: они перестанут быть 90- и 180-градусными. При больших углах поворота  $90^\circ$  границы будут приближаться к  $180^\circ$  типу. Это, безусловно, должно повлиять на их подвижность, в частности привести к изменению величин  $p_1$  и  $q$ . Описанная же модель предполагает постоянство этих параметров во всем интервале полей. Указанный фактор может служить причиной второго отличия.

### Список литературы

- [1] Wun-Fogle M., Savage H.T., Spano M.L. J. Mater. Eng. **11**, 1, 103 (1989).
- [2] Hernando A., Vazquez M., Barandiaran J.M. J. Phys. E.: Sci. Instrum. **21**, 1129 (1988).
- [3] Livingston J.D. Phys. Stat. Sol. (a) **70**, 2, 591 (1982).
- [4] Spano M.L., Hathaway K.U., Savage H.T. J. Appl. Phys. **53**, 4, 2667 (1982).
- [5] Тараничев В.Е., Немова О.Ю. ФТТ **36**, 3, 754 (1994).
- [6] Кекало И.Б., Немова О.Ю., Тараничев В.Е. Изв. РАН. Сер. физ. **57**, 11, 188 (1993).
- [7] Kekalo I.B., Nemova O.Yu., Taranichev V.E. J. Magn. & Magn. Mater. In press.
- [8] Кекало И.Б., Клычева В.А., Тараничев В.Е. ФММ **67**, 4, 700 (1989).
- [9] Taranichev V.E., Alenov M.N., Nemova O.Yu. J. Magn. & Magn. Mater. **131**, 1-2, 229 (1994).