

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 537.624

АНОМАЛЬНАЯ МАГНИТНАЯ ВЯЗКОСТЬ В СПЛАВАХ (Sm,Zr)Fe₁₁Ti
СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ThMn₁₂

© 2023 г. Д. С. Незнахин^а, *, А. С. Волегов^а, В. Е. Мальцева^а, С. В. Андреев^а

^аУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: D.S.Neznakhin@urfu.ru

Поступила в редакцию 04.05.2023 г.

После доработки 07.08.2023 г.

Принята к публикации 19.09.2023 г.

Исследованы магнитные свойства микрокристаллических сплавов Sm_{1-x}Zr_xFe₁₁Ti ($x = 0, 0.1, 0.2$) со структурой типа ThMn₁₂. В области низких температур (2–4 К) на петлях магнитного гистерезиса обнаружены необратимые скачки намагниченности. Они носят случайный характер как по величине магнитного поля, в котором они происходят, так и по амплитуде, и не зависят от химического состава. Для каждого сплава существует своя температура отжига, выше которой в отожженных сплавах скачки намагниченности не наблюдаются при низких температурах. Исследована магнитная вязкость сплава Sm_{0.9}Zr_{0.1}Fe₁₁Ti при температурах 2–4 К, отожженного при 700°C. Обнаружено, что коэффициент магнитной вязкости имеет разрыв в поле скачка намагниченности. Данное поведение объясняется термическими процессами, происходящими при перемагничивании сплава через скачок намагниченности.

Ключевые слова: необратимое перемагничивание, скачки намагниченности, аномальная магнитная вязкость, отрицательная магнитная вязкость, фаза типа ThMn₁₂

DOI: 10.31857/S0015323023600727, EDN: GGOETV

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитная релаксация, или магнитное последствие, наблюдается во всех магнитных материалах [1–4]. Она позволяет лучше понять процессы перемагничивания, особенно в области коэрцитивной силы. Магнитное последствие в случае набора времен релаксации описывается уравнением:

$$M(t) = M_0 - S \ln(t - t_0), \quad (1)$$

где M_0 – намагниченность в момент установления заданной напряженности магнитного поля, S – коэффициент магнитной вязкости, t_0 – время установления магнитного поля. Как правило, зависимость $S(H)$ имеет максимум в районе коэрцитивной силы, и в зависимости от особенностей перемагничивания пик может иметь разную ширину. Связано это с термоактивационными процессами перемагничивания. Однако существует ряд работ, в которых показана аномалия в поведении магнитной вязкости [5–10].

Так, в работах [5–8] показано немонотонное изменение намагниченности с течением времени. Немонотонные зависимости получены при измерении на кривых возврата в отрицательном магнитном поле после приложения размагничивающего поля, равного релаксационной коэрци-

тивной силе. Данную особенность удалось объяснить с использованием модели Прейзаха. Авторы утверждают, что немонотонная зависимость является универсальной особенностью двухстадийного процесса перемагничивания в ферромагнитных материалах, а его наблюдение зависит от ключевых свойств материала и условий эксперимента. В работе [9] авторы рассматривают перемагничивание обменно-связанного композита α -(Fe,Co)/(Nd,Pr)₂Fe₁₄B под действием различных магнитных полей. Изменяя приложенное магнитное поле по различным протоколам во время процесса перемагничивания, было обнаружено, что при достаточно большом изменении поля возникает эффект памяти намагниченности, что сильно сказывается на релаксационных кривых. Механизм этого явления обусловлен распределением энергетического барьера для перемагничивания частиц обменно-связанного композита. В работе [10] установлено, что коэффициент магнитной вязкости S сильно зависит от необратимой намагниченности. В области интенсивного перемагничивания S меняет свой знак с положительного на отрицательный на частных петлях гистерезиса.

В настоящей работе выполнены исследования магнитной вязкости сплавов Sm_{1-x}Zr_xFe₁₁Ti ($x =$

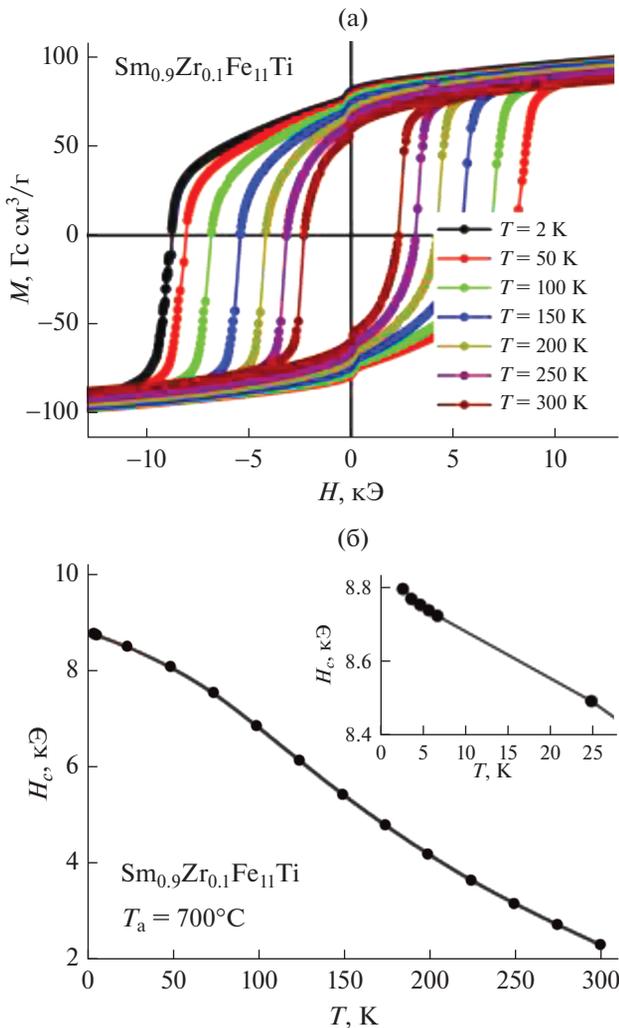


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса (а) и температурная зависимость величины коэрцитивной силы (б) сплава $\text{Sm}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$, отожженного при 700°C .

$= 0, 0.1, 0.2$) со структурой типа ThMn_{12} в условиях низких температур ввиду повышенного интереса к постоянным магнитам с уменьшенным содержанием редкоземельных металлов [11–13].

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выбраны быстрозакаленные сплавы $\text{Sm}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$), отожженные при температурах $600\text{--}1000^\circ\text{C}$. Особенности синтеза и результаты детального исследования микроструктуры отожженных сплавов приведены в работах [14, 15].

Измерения петель магнитного гистерезиса проводили на измерительной установке PPMS DynaCool T9 с опцией вибрационного магнитометра с напряженностью магнитного поля до

90 кЭ в температурном интервале $2\text{--}300\text{ K}$. Скорость развертывания магнитного поля варьировали от 10 до 200 Э/с. Измерения магнитной вязкости выполнены на магнитоизмерительной установке MPMS XL 7 ЕС с напряженностью магнитного поля до 70 кЭ. В отличие от PPMS DynaCool, в MPMS сверхпроводящий соленоид может использоваться в электрически замкнутом режиме, при котором нестабильность напряженности магнитного поля не превышает 0.1 Э. Для установки магнитного поля использовали режим No Overshoot. В этом случае магнитное поле изменяли до указанного в программе измерений значения, после чего происходила стабилизация магнитного поля посредством отключения сверхпроводящего соленоида от источника тока. Время между установкой магнитного поля и получением первого измеренного значения магнитного момента не превышало 20 с. Измерения временных зависимостей намагниченности для определения магнитной вязкости проводили следующим образом. Образец намагничивали в магнитном поле напряженностью 70 кЭ. Затем размагничивали до магнитного поля, близкого к значению коэрцитивной силы. После этого, магнитное поле меняли в интервале от -8 до -10 кЭ с шагом -25 Э и при каждом значении поля в течение 30 мин измеряли намагниченность.

3. НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ

Сплавы $\text{Sm}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$), отожженные при температурах $600\text{--}1000^\circ\text{C}$, имеют невысокие значения коэрцитивной силы и в то же время демонстрируют высокую восприимчивость на предельной петле гистерезиса при размагничивающих полях, чуть превышающих коэрцитивную силу, при различных температурах. На рис. 1а в качестве примера представлены петли магнитного гистерезиса сплава $\text{Sm}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$, отожженного при $T_a = 700^\circ\text{C}$. В области малых магнитных полей на кривых размагничивания наблюдается незначительный перегиб во всем диапазоне температур измерений петель магнитного гистерезиса. Этот перегиб связан с наличием магнитомягкой фазы $\alpha\text{-Fe}$, его наблюдали ранее при комнатной температуре во всех исследуемых сплавах [14, 15].

Коэрцитивная сила сплава $\text{Sm}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ (рис. 1б) возрастает с уменьшением температуры. Зависимость $H_c(T)$ сплавов всех составов и температур отжига имеет схожий характер. В области низких температур отсутствует резкое снижение коэрцитивной силы, которое могло бы свидетельствовать об особенностях перемагничивания.

Тем не менее измерение зависимостей $M(H)$ в диапазоне температур от 2 до 8 К позволило обнаружить низкотемпературные скачки намагниченности, подобные скачкам намагниченности на предельных петлях гистерезиса как микрокристаллических сплавов на основе фаз Nd₂Fe₁₄B [16, 17], Sm(Co,Cu)₅ [18] и Sm₂Co₁₇ [19], так и нанокристаллических сплавов на основе фазы Nd₂Fe₁₄B [20]. На рис. 2 представлены фрагменты предельных кривых размагничивания сплавов Sm_{1-x}Zr_xFe₁₁Ti ($x = 0, 0.1, 0.2$), отожженных при различных температурах. При этом, чем меньше скорость развертывания магнитного поля, тем более резко происходит изменение намагниченности при перемагничивании скачком. Подобный результат наблюдали в соединении Sm₂Co₁₇ в работе [19]. Далее представлены результаты измерения при скорости изменения магнитного поля 100 Э/с, так как именно при этой скорости скачки еще достаточно четко различимы, но в то же время само измерение происходит за приемлемое время. Для удобства результаты представлены в относительных единицах намагниченности.

Для сплава SmFe₁₁Ti (рис. 2а), отожженного при 600°C, скачки намагниченности наблюдаются на кривых размагничивания при температурах 2–4 К; при $T_a = 700^\circ\text{C}$ скачки наблюдаются при 2 и 3 К; в случае сплавов, отожженных выше 800°C скачки не наблюдаются. Как видно, критическая температура, при которой могут наблюдаться скачки намагниченности на предельных петлях гистерезиса сплавов после отжига, снижается при увеличении T_a . Подобная ситуация наблюдается для составов Sm_{1-x}Zr_xFe₁₁Ti с $x = 0.1$ и 0.2: скачки наблюдаются только при температуре 2 К для сплава Sm_{0.9}Zr_{0.1}Fe₁₁Ti, отожженного при температуре меньше 800°C, и сплава Sm_{0.8}Zr_{0.2}Fe₁₁Ti, отожженного при $T_a < 700^\circ\text{C}$. При более высоких температурах отжига петли гистерезиса становятся гладкими.

Согласно данным работ [14, 15] при изменении температуры отжига происходит изменение размера кристаллитов, но не фазового состава. Поэтому можно предположить, что на формирование скачков перемагничивания существенное влияние оказывает механизм перемагничивания.

В ходе измерений кривых размагничивания обнаружено, что сплав Sm_{0.9}Zr_{0.1}Fe₁₁Ti с температурой отжига $T_a = 700^\circ\text{C}$ обладает наиболее выраженными низкотемпературными скачками намагниченности при скорости развертывания магнитного поля не более 100 Э/с. Эти скачки намагниченности происходят в очень узком полевом интервале, шириной примерно 1 кЭ. Согласно данным [15], соединение Sm_{0.9}Zr_{0.1}Fe₁₁Ti

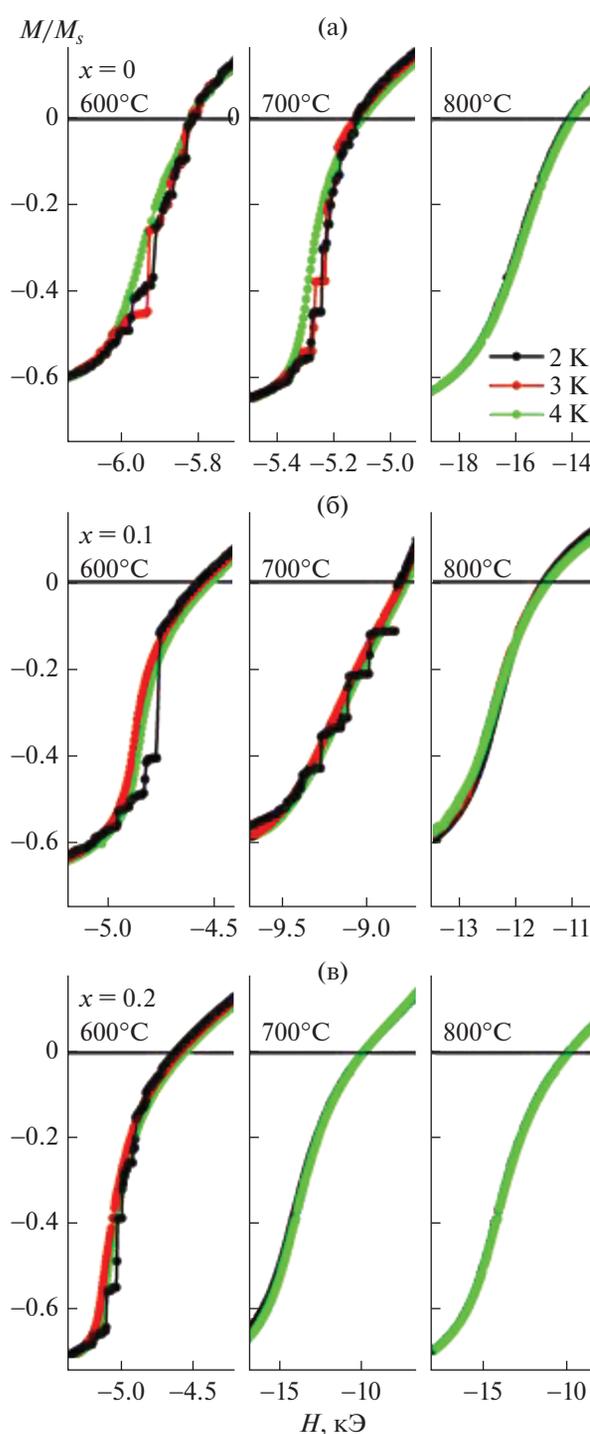


Рис. 2. Фрагменты кривых размагничивания, измеренных при температуре 2–4 К, сплавов Sm_{1-x}Zr_xFe₁₁Ti, отожженных при различных температурах.

имеет меньше примесных фаз в сравнении со сплавами SmFe₁₁Ti и Sm_{0.8}Zr_{0.2}Fe₁₁Ti, отожженных при температурах 600–1000°C. Поэтому в дальнейшем именно на образце состава Sm_{0.9}Zr_{0.1}Fe₁₁Ti, отожженного при 700°C, производили измерения магнитной вязкости.

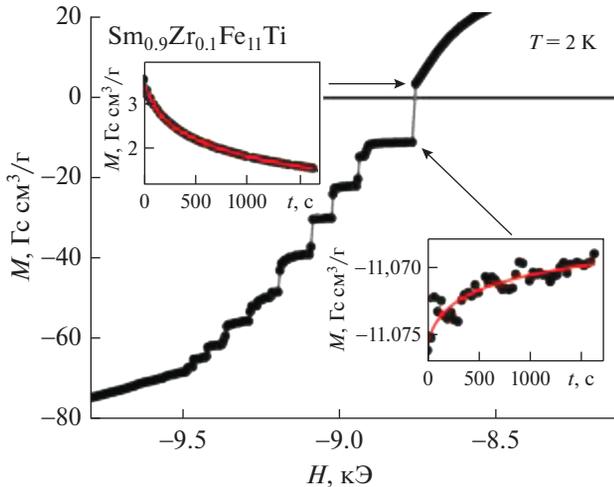


Рис. 3. Участок кривой размагничивания сплава $\text{Sm}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$, $T_a = 700^\circ\text{C}$ при $T = 2\text{ K}$. На вставках представлена зависимость удельной намагниченности от времени в поле $H = 8750\text{ Э}$ до низкотемпературного скачка намагниченности и в поле $H = 8775\text{ Э}$ после низкотемпературного скачка намагниченности.

4. МАГНИТНАЯ ВЯЗКОСТЬ

Измерения зависимости удельной намагниченности от времени сплава $\text{Sm}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$, отожженного при 700°C , выполнены при температурах 2–4 К. Типичный вид зависимостей $M(t)$ до скачка намагниченности и после представлен на рис. 3. Зависимости $M(t)$ были аппроксимированы в соответствии с соотношением (1) при последовательном увеличении напряженности магнитного поля. Как видно, характер кривой резко меняется, что вызывает изменение знака S .

Зависимость M_0 от напряженности внешнего магнитного поля (рис. 4а) подобна кривой размагничивания, представленной на рис. 3.

На рис. 4б представлена зависимость коэффициента магнитной вязкости S от напряженности внешнего магнитного поля, определенная при различных температурах. При температурах 3 К и выше коэффициент S имеет постоянный знак и характерную зависимость с максимумом. Такое поведение аналогично магнитной вязкости в магнитотвердых материалах, например, на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [1]. Зависимость $S(H)$ имеет широкий пик, что связано с дисперсией коэрцитивности в отдельных зернах магнитотвердого материала [21].

Зависимость $S(H)$ кардинально меняется при температуре 2 К (рис. 4б): после каждого скачка намагниченности происходит изменение коэффициента S вплоть до смены знака (рис. 4в). Причина заключается в том, что значительное изменение намагниченности (перемангничивание до четверти объема образца) при постоянном внеш-

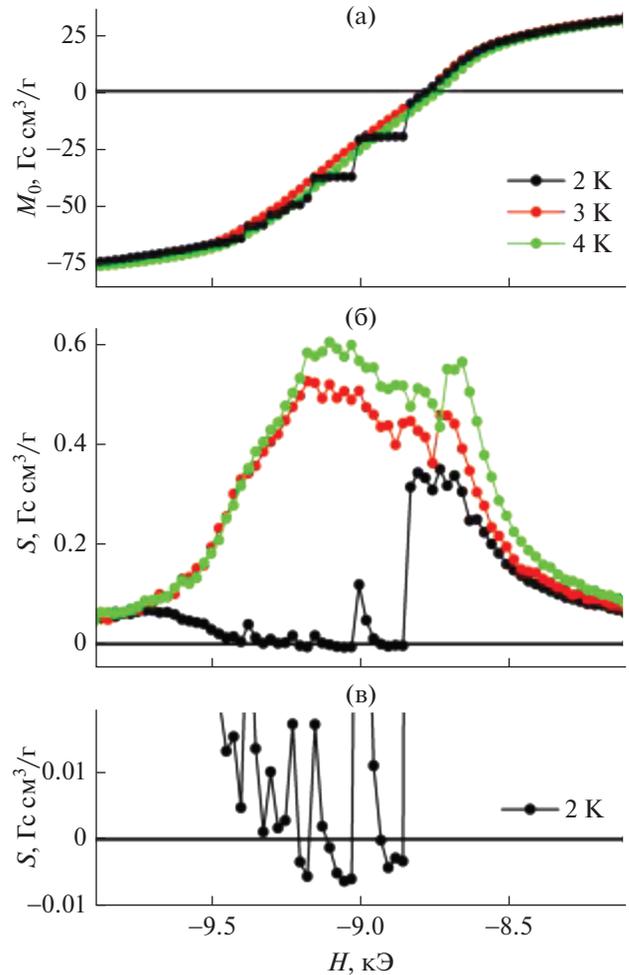


Рис. 4. Зависимость M_0 (а) и магнитной вязкости S (б) от напряженности магнитного поля. Увеличенная область зависимости $S(H)$ (в).

нем магнитном поле сопровождается резким уменьшением внутреннего магнитного поля. Такое уменьшение поля вызывает увеличение энергетического барьера между противоположными ориентациями намагниченности. Тепловая энергия становится недостаточной для преодоления энергетического барьера, в результате чего коэффициент магнитной вязкости уменьшается практически до нуля. Отрицательное значение коэффициента магнитной вязкости может быть обусловлено особенностями процессов перемангничивания образца во время скачка и требует дополнительных исследований.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы необратимые процессы перемангничивания в микрокристаллических сплавах $\text{Sm}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) на основе фазы типа ThMn_{12} .

Впервые обнаружены низкотемпературные скачки намагниченности на магнитотвердом материале со структурой типа ThMn₁₂. Критическая температура их появления составляет 2–4 К в зависимости от состава и размера кристаллитов, который зависит от температуры отжига.

Проведены исследования магнитной вязкости в широком интервале магнитных полей в области коэрцитивной силы на соединении Sm_{0,9}Zr_{0,1}Fe₁₁Ti, отожженного при 700°C, в области необратимых скачков намагниченности. Обнаружено, что при переходе через скачок намагниченности коэффициент магнитной вязкости меняет свой знак, что, по-видимому, обусловлено суперпозицией действия магнитного поля и нагрева образца, вызванного скачкообразным изменением намагниченности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-10104, <https://rscf.ru/project/21-72-10104/>, ФГАОУВО Уральский федеральный университет, Свердловская обл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Givord D., Lienard A., Tenaud P., Viadieu T. Magnetic viscosity in Nd–Fe–B sintered magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 1987. V. 67. P. L281–L285.
- Calvo-de La Rosa J., Danilyuk A.L., Komissarov I.V., Prischepa S.L., Tejada J. Magnetic Relaxation Experiments in CNT-Based Magnetic Nanocomposite // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2019. V. 32. P. 3329–3337.
- Volegova E.A., Andreev S.V., Selezneva N.V., Urzhumtsev A.N., Volegov A.S. Effect of intergrain exchange interaction on magnetic viscosity of nanocrystalline isotropic NdFeB magnets // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1389. P. 012121.
- Müller K.-H. Magnetic viscosity. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology.* 2001. P. 4997–5004.
- Collocott S.J., Dunlop J.B. Anomalous magnetic viscosity in the bulk-amorphous ferromagnet Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 224420.
- Collocott S.J., Dunlop J.B. Anomalous magnetic viscosity in the bulk amorphous ferromagnets Nd₆₀Fe₃₀Al₁₀ and Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009. V. 144. P. 012059.
- Collocott S.J., Dunlop J.B. The fluctuation field and anomalous magnetic viscosity in commercial NdFeB alloys, AlNiCo and the bulk amorphous ferromagnets and // *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. V. 320. P. 2089–2093.
- Collocott S.J., Watterson P.A., Tan X.H., Xu H. The peak in anomalous magnetic viscosity // *J. Magn. Magn. Mater.* 2014. V. 360. P. 118–125.
- Hai N.H., Chau N., Ngo D.T., Gam D.T.H. Anomalous magnetic viscosity in α -Fe(Co)/(Nd,Pr)₂Fe₁₄B exchange-spring magnet // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. P. 3156–3161.
- Wang L., Ding J., Li Y., Feng Y.P., Wang X.Z. Anomalous magnetic viscosity in bulk-amorphous materials // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 206. P. 127–134.
- Protasov A.V., Popov A.G., Volegov A.S., Gaviko V.S., Shitov A.V., Golovnya O.A. The Microstructure and Magnetic Properties of the Strip-Cast (Sm,Zr)(Fe,Co)_{10,3}Ti_{0,7} Alloy // *Phys. Metals Metallogr.* 2023. V. 124. № 1. P. 15–21.
- Zhang J.S., Tang X., Bolyachkin A.S., Srinithi A.K., Ohkubo T., Sepehri-Amin H., Hono K. Microstructure and extrinsic magnetic properties of anisotropic Sm(Fe,Ti,V)₁₂-based sintered magnets // *Acta Mater.* 2022. V. 238. P. 118228.
- Neznakhin D.S., Maltseva V.E., Andreev S.V., Selezneva N.V., Patrakov E.I., Golovnia O.A., Volegov A.S. Phase composition and magnetic properties of (Sm,Zr)Fe₁₁Ti magnets produced by selective laser melting // *J. Magn. Magn. Mater.* 2022. V. 563. P. 169937.
- Neznakhin D.S., Andreev S.V., Semkin M.A., Selezneva N.V., Volochaev M.N., Bolyachkin A.S., Kudrevatykh N.V., Volegov A.S. Structure and magnetic properties of (Sm_{0,9}Zr_{0,1})Fe₁₁Ti alloys with ThMn₁₂-type structure // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 484. P. 212–217.
- Ryzhikhin I., Andreev S., Semkin M., Selezneva N., Volegov A., Kudrevatykh N. Structure and magnetic properties of (Sm_{1-x}Zr_x)Fe₁₁Ti (x = 0–0.2) alloys // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1389. P. 012117.
- Otani Y., Coey J.M.D., Barbara B., Miyajima H., Chikazumi S., Uehara M. Anomalous demagnetization process at very low temperature in Nd-Fe-B magnets // *J. Appl. Physics.* 1990. V. 67. P. 4619–4621.
- Baranov N.V., Sinitsyn E.V., Ignatyev E.A., Andreev S.V. Magnetization reversal of Nd–Fe–B sintered magnets at low temperatures // *J. Magn. Magn. Mater.* 1994. V. 130. P. 133.
- Uehara M. Magnetization reversal in SmCo_{3,5}Cu_{1,5} single crystal and Sm(Co–Cu–Fe–Ti)_{6,8} sintered magnet at very low temperatures // *J. Magn. Magn. Mater.* 1983. V. 31. P. 1017.
- Handstein A., Eckert D., Müller K.H., Wall B., Rodewald W. Jumps of magnetic polarization in Sm₂Co₁₇-based magnets // *IEEE Trans. Magn.* 1994. V. 30. № 2. P. 598–600.
- Neznakhin D.S., Bolyachkin A.S., Volegov A.S., Markin P.E., Andreev S.V., Kudrevatykh N.V. Magnetization jumps in nanostructured Nd–Fe–B alloy at low temperatures // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 377. P. 477–479.
- Volegov A.S., Müller K.H., Bittner F., Mix T., Neznakhin D.S., Volegova E.A., Nenkov K., Schultz L., Woodcock T.G. Magnetic viscosity of L1₀ structured Mn-Ga and Mn–Al alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 441. P. 750–756.

Anomalous Magnetic Viscosity in (Sm,Zr)Fe₁₁Ti Alloys with ThMn₁₂-Type Structure

D. S. Neznakhin^{1, *}, A. S. Volegov¹, V. E. Maltseva¹, and S. V. Andreev¹

¹Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: D.S.Neznakhin@urfu.ru

Abstract—Magnetic properties of the microcrystalline Sm_{1-x}Zr_xFe₁₁Ti ($x = 0, 0.1, 0.2$) alloys with ThMn₁₂-type structure were investigated. Irreversible jumps of magnetization on major hysteresis loops at low temperatures (2–4 K) were found. The jumps are random either in the magnitude of the magnetic field in which they occur or in their amplitude, and are independent of the chemical composition. There is a specific annealing temperature for each alloy, above which magnetization jumps are not observed in annealed alloys at low temperatures. The magnetic viscosity of Sm_{0.9}Zr_{0.1}Fe₁₁Ti alloy annealed at 700°C was investigated at temperatures of 2–4 K. The magnetic viscosity coefficient has a discontinuity in the field of magnetization jump. This behavior is explained by thermal processes occurring during magnetization of the alloy through the magnetization jump.

Keywords: irreversible magnetization reversal, magnetization jumps, anomalous magnetic viscosity, negative magnetic viscosity, ThMn₁₂-type phase