

05,08

## Магнитокалорический эффект в структуре Fe/FeAl/Fe

© И.Ю. Пашенькин<sup>1</sup>, Н.И. Полушкин<sup>1</sup>, М.В. Сапожников<sup>1,2</sup>, Д.А. Татарский<sup>1,2</sup>, А.А. Фраерман<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики микроструктур РАН,  
Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия

E-mail: pashenkin@ipmras.ru

Поступила в Редакцию 18 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2024 г.

Принята к публикации 8 мая 2024 г.

Экспериментально исследованы магнитокалорические свойства тонкой прослойки FeAl(5) между слоями Fe в слоистой системе Cr(50)/CoSm(30)/Fe(1)/Fe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>(5)/Fe(5)/Ta(5) ( $x = 0.55$ ). В таких структурах имеет место усиление магнитокалорической эффективности  $\Delta S/\Delta H$  ( $\Delta S$  — изменение магнитной энтропии,  $\Delta H$  — величина приложенного магнитного поля), благодаря обменному взаимодействию на границах раздела между прослойкой и берегами. Значения  $\Delta S/\Delta H$  определялись из измерения кривых магнитооптического вращения с использованием соотношения Максвелла. Обнаружено резкое увеличение этого параметра при увеличении температуры измерений до  $T^* = 400$  К. Дальнейшее увеличение температуры выше  $T^*$  приводило к разрушению структуры вследствие перемешивания слоев. При уменьшении концентрации Fe в прослойке ниже значения  $x = 0.55$  происходило сильное уменьшение намагниченности прослойки и значения  $T_C$  в ней.

**Ключевые слова:** магнитокалорический эффект, магнитные гетероструктуры, обмен на границах раздела, температура Кюри.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58372.32NH

### 1. Введение

Магнитокалорический эффект (МКЭ) заключается в изменении температуры магнетика при изменении приложенного к нему внешнего магнитного поля. В основе эффекта лежит изменение магнитной энтропии  $\Delta S$  материала при его адиабатическом намагничивании или размагничивании. Величину  $\Delta S$  называют магнитокалорическим потенциалом. Исследование МКЭ в магнитных материалах актуально как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. МКЭ может дать информацию о магнитных фазовых переходах и спиновых структурах. Практический интерес к МКЭ связан, главным образом, с возможностью его применения в энергоэффективных и экологически чистых магнитных холодильниках. Кроме того, МКЭ может быть использован в одном из методов лечения злокачественных опухолей — гипертермии [1]. Оба этих приложения предъявляют высокие требования к магнитокалорической эффективности  $\Delta S/\Delta H$  ( $\Delta H$  — изменение внешнего магнитного поля) используемых материалов.

Характерные изменения температуры наиболее известных магнитокалорических материалов составляют около 10 К и достигаются приложением магнитного поля величиной в несколько тесла к ферромагнетику вблизи температуры Кюри ( $T_C$ ) [2,3]. Такие поля обычно создаются громоздкими магнитами, которые нежелательно использовать для магнитного охлаждения [4,5]. Это обуславливает поиск способов увеличения магнитокало-

рической эффективности, которые могли бы позволить уменьшить величину магнитного поля, необходимую для функционирования перспективных устройств. Авторами работы [6] предложен новый подход к повышению эффективности магнитного охлаждения, основанный на использовании эффекта магнитной близости „слабого“ ферромагнетика (PM) с „сильными“ ферромагнетиками (FM) в тонкопленочных наноструктурах FM<sub>1</sub>/PM/FM<sub>2</sub>. Под „слабым“ и „сильным“ ферромагнетиками подразумеваются ферромагнетики с различными  $T_C$  в том случае, если  $T_C$  „слабого“ лежит в диапазоне температур, при которых ведется исследование, а  $T_C$  „сильного“ выше этого диапазона. Вследствие наличия обменного взаимодействия на границах PM и FM, средняя намагниченность PM прослойки будет зависеть от взаимной ориентации намагниченности FM берегов, которой можно управлять приложением относительно небольшого внешнего магнитного поля порядка  $10^{-2}$  Т. Эффективность такого способа изменения намагниченности (энтропии) „слабого“ ферромагнетика возрастает с уменьшением его толщины, и  $\Delta S/\Delta H$  при этом может достигать гигантских значений [6–8]. В работе [9] экспериментально продемонстрирована возможность обменного усиления магнитокалорической эффективности прослойки Gd в структурах CoFeB/Fe/Gd/Fe/CoSm. Однако, данная система не допускает перехода к объемному материалу, способному к магнитному охлаждению реальных объектов. Гипотетический объемный материал с обменным усилением магнитокалорического эффекта

может представлять собой частицы сильного ферромагнетика, помещенные в матрицу слабого ферромагнетика, которая будет подмагничиваться обменными полями в случае, когда все ферромагнитные частицы упорядочены приложенным полем.

В рамках настоящей работы экспериментально исследована магнитокалорическая эффективность сплава  $\text{Fe}_{0.55}\text{Al}_{0.45}$  в составе многослойной наноструктуры  $\text{Fe}/\text{FeAl}/\text{Fe}/\text{CoSm}$ . Интерес к бинарному сплаву  $\text{FeAl}$  обусловлен тем, что при определенных условиях он способен упорядочиваться, образуя сверхструктуру [10,11]. Причем упорядоченный сплав  $\text{FeAl}$  имеет меньшую температуру Кюри, чем неупорядоченный. В работе [11] показана возможность формирования ионным облучением локальных разупорядоченных ферромагнитных областей исходно парамагнитной упорядоченной пленки  $\text{FeAl}$ . Это обстоятельство открывает новые возможности получения неоднородного объемного материала с улучшенными магнитокалорическими свойствами за счет эффекта магнитной близости. Разработка такого материала, вероятно, потребует проведения большого объема исследований, включающих подбор энергии и массы ионов, необходимых доз облучения, а также геометрических параметров облученных областей. Такого рода исследования сопряжены с технологическими трудностями и существенными временными затратами. Поэтому, прежде чем приступить к разработке объемного магнитокалорического материала на основе бинарного сплава  $\text{FeAl}$ , в данной работе были исследованы его магнитокалорические свойства в пленочной системе  $\text{Fe}/\text{FeAl}/\text{Fe}/\text{CoSm}$ , как это было ранее сделано в структуре с  $\text{Gd}$  [9].

## 2. Эксперимент

Исследованная многослойная наноструктура  $\text{Cr}(50)/\text{CoSm}(30)/\text{Fe}(1)/\text{Fe}_{0.55}\text{Al}_{0.45}(5)/\text{Fe}(5)/\text{Ta}(5)$  (толщины указаны в нм) (рис. 1) была выращена методом магнетронного распыления при комнатной температуре на установке АТС2200-V (AJA International Inc.). Остаточное давление в ростовой камере не превышало  $7 \cdot 10^{-8}$  Торр. Слой  $\text{CoSm}(30)/\text{Fe}(1)$  ( $\text{FM}_2$ ) выполняет функцию закрепленного слоя. Подслой  $\text{Cr}$  необходим для обеспечения магнитной жесткости  $\text{CoSm}$ . Слой  $\text{Fe}(5)$  ( $\text{FM}_1$ ) является свободным и перемагничивается в относительно небольших магнитных полях. Прослойка  $\text{Fe}_{0.55}\text{Al}_{0.45}(5)$  (PM) играет роль „слабого“ ферромагнетика или „рефрижеранта“. Слой  $\text{Ta}(5)$  защищает структуру от окисления. Таким образом, в полученной структуре могут быть реализованы состояния с направленной и противоположно направленной взаимной ориентацией намагниченности „сильных“ ферромагнетиков и, соответственно, эффективных обменных полей, действующих на „слабый“ ферромагнетик  $\text{FeAl}$  (PM).

Магнитные и магнитокалорические свойства изготовленной структуры были исследованы методом магнито-

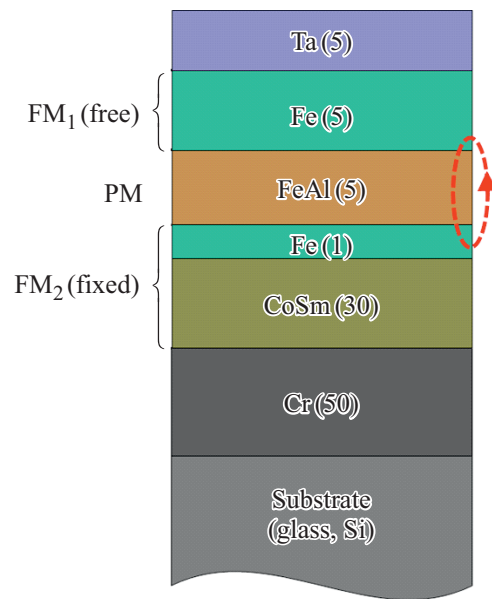


Рис. 1. Схема исследуемой структуры.

оптического эффекта Керра. Кривые магнитооптического вращения были получены при различных температурах в диапазоне от 295 до 398 К в магнитном поле, приложенном в плоскости образца. Магнитокалорический потенциал прослойки  $\text{FeAl}$  оценивался с использованием соотношения Максвелла:

$$\Delta S = \int_{H_{\uparrow\uparrow}}^{H_{\uparrow\downarrow}} \left( \frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right) dH. \quad (1)$$

## 3. Результаты

На рис. 2 приведены нормированные кривые магнитооптического вращения исследуемых структур. Они демонстрируют ступенчатое поведение. Сначала в относительно небольшом магнитном поле ( $< 250$  Ое) перемагничивается свободный слой железа, затем в поле (500–1200 Ое) переключается закрепленный слой. Видно, что поле переключения слоя  $\text{Fe}$  уменьшается с ростом температуры. Это можно объяснить тем, что существующее между свободным и закрепленным слоем межслоевое обменное взаимодействие также зависит от температуры и определяется магнитными свойствами прослойки  $\text{FeAl}$ , а именно, корреляционной длиной обменного взаимодействия. Нас будет интересовать диапазон магнитных полей, в котором происходит перемагничивание свободного слоя (рис. 1, b), поскольку при этом происходит перераспределение намагниченности в прослойке за счет перераспределения подмагничивающего эффективного обменного поля, и значит — изменение магнитной энтропии в ней [4–6]. Пользуясь соотношением Максвелла, из полученных магнитооптических

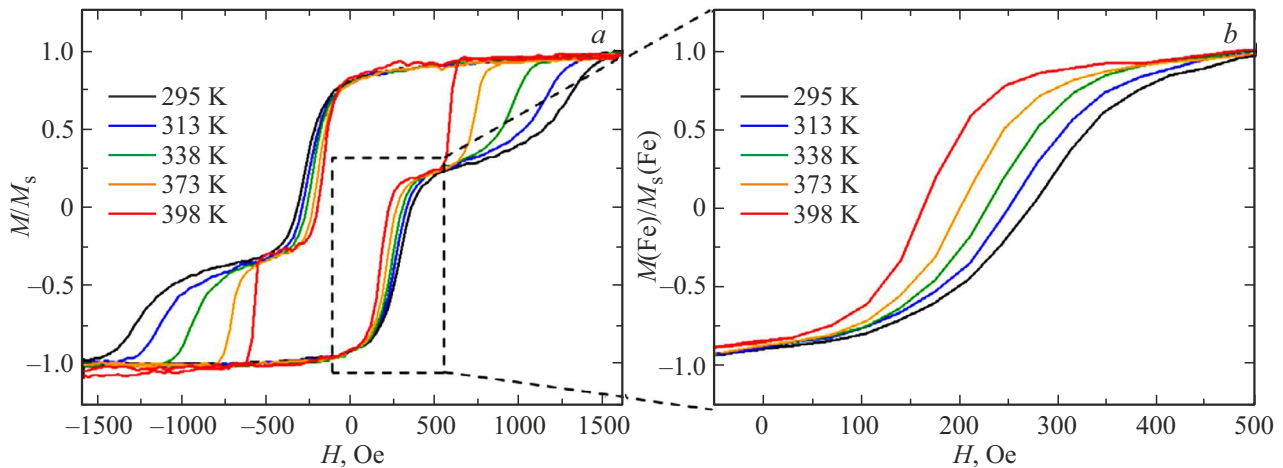


Рис. 2. Нормированные кривые магнитооптического вращения исследуемой структуры.

кривых можно приближенно рассчитать изменение энтропии  $\Delta S_v$  единицы объема прослойки FeAl, интегрируя разность намагниченностей структуры при различных температурах по магнитному полю в диапазоне, в котором происходит переключение свободного слоя

$$\Delta S_v \approx \frac{h_1}{h_s} \int_{H_{\uparrow\downarrow}}^{H_{\uparrow\uparrow}} \left( \frac{M(T_i) - M(T_{i+1})}{T_i - T_{i+1}} \right) dH, \quad (2)$$

где  $h_1$  — толщина свободного слоя,  $h_s$  — толщина прослойки,  $i = 1, 2, 3, 4$  и  $T_i$  — температуры от  $T_1 = 398$  до  $T_5 = 295$  К. На каждом температурном интервале  $T_i - T_{i+1}$  полученное значение  $\Delta S_v(T_i)$  приписывалось среднему значению температуры в этом интервале,  $(T_i + T_{i+1})/2$ .

При расчете было принято, что намагниченность закрепленного слоя в диапазоне интегрирования не изменяется. Значение намагниченности насыщения свободного слоя Fe было взято из измерений ферромагнитного резонанса аналогичных пленок железа, выращенных на той же установке при схожих технологических условиях, и составляло 1400 Г. Пределы интегрирования  $H_{\uparrow\uparrow}$  и  $H_{\uparrow\downarrow}$  по магнитному полю соответствовали точкам перегиба кривых намагничивания свободного слоя структуры. Магнитокалорическая эффективность определялась как отношение магнитокалорического потенциала  $\Delta S_v(T_i)$  к диапазону магнитных полей  $\Delta H = H_{\uparrow\uparrow} - H_{\uparrow\downarrow}$ , в котором он был вычислен. Рис. 3 иллюстрирует полученную температурную зависимость магнитокалорического потенциала  $\Delta S_v$  и магнитокалорической эффективности  $\Delta S_v/\Delta H$  исследуемой структуры.

Максимальное значение  $\Delta S_v/\Delta H$  наблюдается при температуре 385 К и составляет  $2.05 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Oe}$ . Эта величина сопоставима с магнитокалорической эффективностью прослойки Gd толщиной 3 нм, исследованной в работе [7].

Следует отметить, что от температуры зависит не только поле переключения, но и наклон кривых пе-

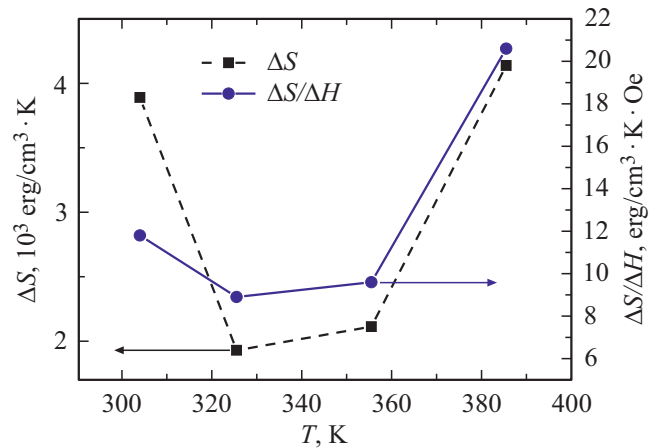


Рис. 3. Температурная зависимость магнитокалорического потенциала  $\Delta S_v$  и магнитокалорической эффективности  $\Delta S_v/\Delta H$ .

ремагничивания как свободного, так и закрепленного слоев, что может быть связано с неоднородностью межслоевого обменного взаимодействия по площади образца. Неоднородность межслоевого обменного взаимодействия, в свою очередь, вызвана частичной упорядоченностью сплава FeAl непосредственно после напыления структуры, т.е. наличием в слое FeAl областей, обладающих сверхструктурой, что подтверждается исследованием электронной микродифракции.

Для проведения структурных исследований методом просвечивающей электронной микроскопии была выращена пленка  $\text{Fe}_{0.55}\text{Al}_{0.45}$  толщиной 20 нм на свободновисящей мембране нитрида кремния (Tedpella). Исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе LIBRA 200MC (Carl Zeiss, Jena), работающем при ускоряющем напряжении 200 кВ, оснащенный монохроматором и цифровой камерой Gatan Ultrascan 4k. Обработка экспериментальных данных осуществлялась в программном пакете Gatan Microscopy Suite 3.5.0.

Электронная микродифракция на образце имеет типичную для поликристаллов кольцевую структуру. Сверхструктурные пики на сечении кольцевой дифракции отмечены стрелками (рис. 4).

Для неупорядоченной ОЦК-структуры типа A2 характерно погасание дифракционного кольца с индексами (100). В случае возникновения ОЦК-фазы с упорядочением (структурный тип B2), появляется данное кольцо небольшой относительной интенсивности. Степень упорядочения можно определить, проводя сравнение с известными дифракционными данными по следующему соотношению:

$$S = \frac{\sqrt{I_{100}^{\text{exp}}/I_{200}^{\text{exp}}}}{\sqrt{I_{100}^{\text{pdf}}/I_{200}^{\text{pdf}}}},$$

где  $I_{100}^{\text{exp}}$  и  $I_{200}^{\text{exp}}$  — соответствующие экспериментально измеренные интенсивности дифракционных колец с соответствующими индексами, а  $I_{100}^{\text{pdf}} = 8\%$  и  $I_{200}^{\text{pdf}} = 14\%$  — интенсивность дифракционных колец, известная из кристаллографической базы данных порошковой дифракции (карточка PDF 00-033-0020). Измеренные интенсивности составили  $I_{100}^{\text{exp}} = 302$  и  $I_{200}^{\text{exp}} = 382.1$ , что дает значение параметра упорядочения  $S = 0.37 \pm 0.05$ . После термического отжига при температуре  $400^\circ\text{C}$  в течении 2 часов это значение увеличивается до  $S = 0.75 \pm 0.05$ .

Таким образом, ввиду одновременного присутствия упорядоченных и неупорядоченных фаз в прослойке FeAl можно ожидать, что ее магнитный фазовый переход окажется сильно „растянутым“ по температуре. Этим может объясняться отсутствие выраженной температурной зависимости магнитокалорического потенциала и магнитокалорической эффективности. Кроме того, как уже было упомянуто, частичное упорядочение прослойки сказывается на ширине фронтов перемагничивания свободного и закрепленного слоев. Неоднородность магнитных свойств прослойки FeAl влечет за собой неоднородность величины эффективного поля межслоевого обменного взаимодействия по площади структуры.

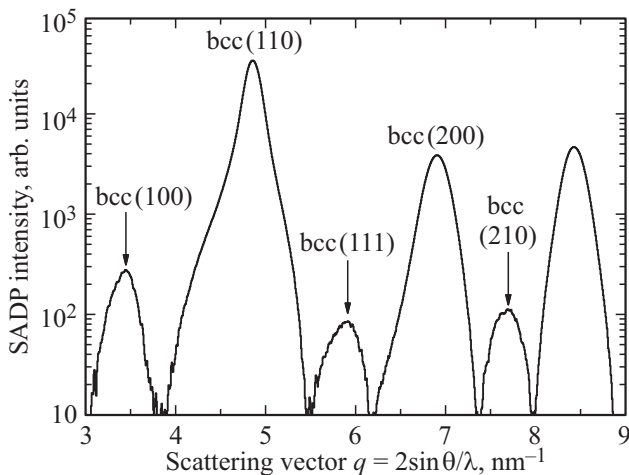


Рис. 4. Сечение кольцевой дифракции пленки FeAl.

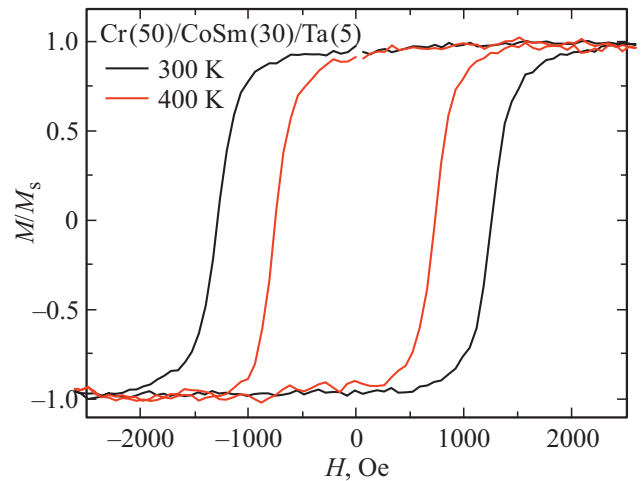


Рис. 5. Кривая магнитооптического вращения слоя CoSm.

При уменьшении температуры образца вместе с ростом среднего эффективного поля растет и его разброс, что вызывает уширение кривой намагничивания. Так, диапазон поля перемагничивания свободного слоя увеличился с 200 до 350 Oe при изменении температуры на  $80^\circ\text{C}$ , а закрепленного — со 100 до 450 Oe. Для сравнения на рис. 5 приведены кривые магнитооптического вращения изолированного слоя CoSm в структуре Cr(50)/CoSm(30)/Ta(5).

Как и в составе многослойной структуры коэрцитивность изолированного слоя CoSm уменьшается с ростом температуры, однако ширина фронта перемагничивания практически не изменяется, тогда как в многослойной структуре она меняется более чем в 4 раза. Это подтверждает предположение о том, что уширение кривой намагничивания обусловлено неоднородностью межслоевого обменного взаимодействия по площади структуры. Увеличение диапазона магнитных полей, в которых происходит перемагничивание свободного слоя, приводит к снижению магнитокалорической эффективности. Эту проблему можно было бы решить, используя однородную упорядоченную прослойку FeAl, однако для формирования сверхструктуры необходим термический отжиг при температуре около  $400^\circ\text{C}$ , который приведет к частичному перемешиванию прослойки FeAl и прилегающих к нему слоев Fe.

## 4. Заключение

Экспериментально исследованы магнитокалорические свойства тонкой прослойки FeAl(5) между сильными ферромагнетиками Fe в составе многослойной наноструктуры Cr(50)/CoSm(30)/Fe(1)/Fe<sub>55</sub>Al<sub>45</sub>(5)/Fe(5)/Ta(5). Максимальная величина магнитокалорической эффективности, полученная из результатов измерения кривых магнитооптического вращения с использованием соотношения Максвелла составила

$2.05 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{Oe}$ , что близко к значению, полученному для тонкой прослойки Gd [7]. Температурная зависимость ширины фронта перемагничивания свободного и закрепленного слоев структуры, обусловленная неоднородностью межслоевого обменного взаимодействия, вызвана частичной упорядоченностью прослойки FeAl, что подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями. Проведенные исследования показывают возможность использования FeAl для создания объемных образцов композитных магнитокалорических материалов FM/PM с эффектом обменного усиления магнитокалорического потенциала.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00044).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Способ проведения магнитной терапии злокачественных образований. Патент России № 2295933.2007. Бюл. № 9.
- [2] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. The magnetocaloric effect and its application. IOP Publishing Ltd., Bristol and Philadelphia (2003). 475 p.
- [3] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol. Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [4] T. Mukherjee, S. Sahoo, R. Skomski, D.J. Sellmyer, Ch. Binck. Phys. Rev. B **79**, 144406 (2009).
- [5] M.R. Dudek, K.K. Dudek, W. Wolak, K.W. Wojciechowski, J.N. Grima. Sci. Rep. **9**, 17607 (2019).
- [6] А.А. Фраерман, И.А. Шерешевский. Письма в ЖЭТФ **101**, 9–10, 693 (2015).
- [7] А.А. Фраерман. Письма в ЖЭТФ **113**, 5, 353 (2021).
- [8] М.А. Кузнецов, А.Б. Дровосек, А.А. Фраерман. ЖЭТФ **159**, 1, 95 (2021).
- [9] И.Ю. Пашенькин, Н.И. Полушкин, М.В. Сапожников, Е.С. Демидов, Е.А. Кравцов, А.А. Фраерман. ФТТ **64**, 10 (2022).
- [10] R. Bali, S. Wintz, F. Meutzner, R. Hübner, R. Boucher, A.A. Ünal, S. Valencia, A. Neudert, K. Potzger, J. Bauch, F. Kronast, S. Facsko, J. Lindner, J. Fassbender. NanoLett. **14**, 2, (2014).
- [11] J. Fassbender, M.O. Liedke, T. Strache, W. Möller, E. Menéndez, J. Sort, K.V. Rao, S.C. Deevi, J. Nogués. Phys. Rev. B **77**, 174430 (2008).

Редактор Т.Н. Василевская