

01,05

## Увеличение магнитокалорической эффективности прослойки Gd между сильными ферромагнетиками

© И.Ю. Пашенькин<sup>1</sup>, Н.И. Полушкин<sup>1</sup>, М.В. Сапожников<sup>1</sup>, Е.С. Демидов<sup>2</sup>, Е.А. Кравцов<sup>3,4</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

<sup>3</sup> Институт физики металлов РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup> Уральский федеральный университет,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: nip@ipmras.ru

Поступила в Редакцию 29 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2022 г.

Принята к публикации 12 мая 2022 г.

Экспериментально исследуются магнитокалорические свойства тонкой прослойки гадолиния между слоями „сильных“ ферромагнетиков (со сравнительно высокими температурами Кюри). Обнаружено, что магнитокалорическая эффективность  $\Delta S/\Delta H$  ( $\Delta S$  — изотермическое изменение магнитной энтропии,  $\Delta H$  — диапазон прикладываемых магнитных полей) прослойки Gd толщиной 3 nm при комнатных температурах на два порядка превышает эту величину в отдельном более толстом (30 nm) слое Gd. Это открывает возможности для использования магнитокалорического эффекта в микро(нано)электронике и биомедицине с использованием сравнительно слабых магнитных полей  $H < 1$  кОе. Наблюдаемое увеличение магнитокалорической эффективности объясняется влиянием прямой обменной связи между прослойкой Gd и берегами, что изменяет распределение намагниченности в прослойке и в конечном итоге — магнитокалорический потенциал.

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

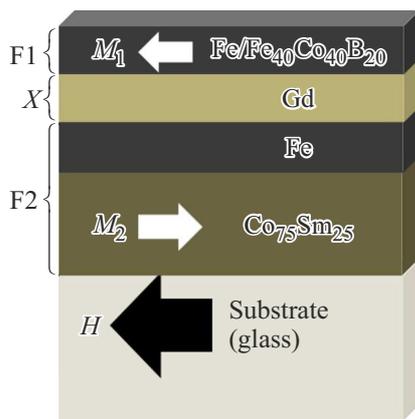
DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53073.30NN

### 1. Введение

Обычно достаточно большой (до  $\sim 10$  градусов Кельвина) магнитокалорический эффект (МКЭ) достигается приложением к рефрижеранту магнитного поля  $H$  в несколько десятков килоэрстед при температурах  $T$ , близких к температуре Кюри  $T_C$  [1,2]. Однако такие сильные поля могут создаваться только с помощью громоздких магнитов, которые нежелательно использовать для магнитного охлаждения [3,4]. Это особенно касается возможностей применения МКЭ в устройствах микро(нано)электроники, а также микро(нано)электромеханических системах [4–6] и биомедицине [7]. Такие приложения требуют охлаждения/нагрева микроскопически малого объема, что может быть реализовано с тонкопленочным магнитокалорическим материалом. В нашей работе исследуется возможность получения МКЭ в тонком магнитном слое, к которому прикладывается сравнительно слабое поле  $H < 1$  кОе. Исследуемая в этой работе система представляет собой прослойку рефрижеранта толщиной в несколько нанометров между слоями „сильных“ ферромагнетиков, температуры Кюри которых значительно превышают  $T_C$  рефрижеранта. Между рефрижерантом и берегами имеет

место обменное взаимодействие (ОВ) на границах раздела [8–14]. Магнитное поле напряженностью не более чем несколько сотен эрстед, приложенное к такой системе, вызывает перемагничивание магнитомягкого берега и значит — переориентацию намагниченностей берегов системы относительно друг друга, что в конечном итоге приводит к изменению магнитной энтропии прослойки в результате перераспределения намагниченности в ней. Теоретически было показано [8–10], что МКЭ в такой системе может достигать величины до нескольких градусов Кельвина при  $H < 1$  кОе.

В этой статье приводятся результаты экспериментальных исследований МКЭ в слое Gd, который по обоим границам находится в прямом контакте соответственно со слоями магнитомягкого (Fe/FeCoB) и магнито жесткого (Fe/CoSm) материалов. Как хорошо известно [1,2], Gd является одним из лучших магнитокалорических материалов и используется для охлаждения в виде как массивных [1,2], так и тонкопленочных [15,16] образцов. Полученные в наших экспериментах, значения магнитокалорической эффективности  $\Delta S/\Delta H$ , где  $\Delta S$  — изменение магнитной энтропии, а  $\Delta H$  — диапазон прикладываемых магнитных полей, сравниваются со значениями этой величины в отдельном слое Gd [15].



**Рис. 1.** Схематический вид исследуемой системы F1/Gd/F2. Показана антиферромагнитная конфигурация намагниченностей  $M_1$  и  $M_2$  сильных ферромагнетиков F1 и F2. Переориентация  $M_1$  относительно  $M_2$  происходит в магнитном поле  $H$ , превышающем поле переключения магнитомягкого берега F1, но не превышающем поле переключения магнито жесткого слоя F2.

## 2. Эксперимент

Точный состав исследуемой системы — подложка (стекло)/TaO/F1/Gd/F2/TaO, где F1 — это бислой сильного ферромагнетика (2 nm)Fe<sub>40</sub>Co<sub>40</sub>B<sub>20</sub>/(1 nm)Fe, а F2 — слой (2 nm)Fe с подслоем Co<sub>75</sub>Sm<sub>25</sub> толщиной 30 nm (рис. 1). Образцы приготавливались магнетронным распылением в многокамерной системе AJA 2200 при базовом давлении  $5.0 \cdot 10^{-8}$  Торр. Подчеркнем, что слой Fe в F1 примыкал к Gd. Считается, что такая последовательность распыления обеспечивает сильное ОБ на границе между Fe и Gd (40 erg/cm<sup>2</sup>) [17]. Толщина слоя Gd варьировалась от 2.5 до 5.0 nm. Слои TaO (толщиной 5 nm) наносились, чтобы предотвратить

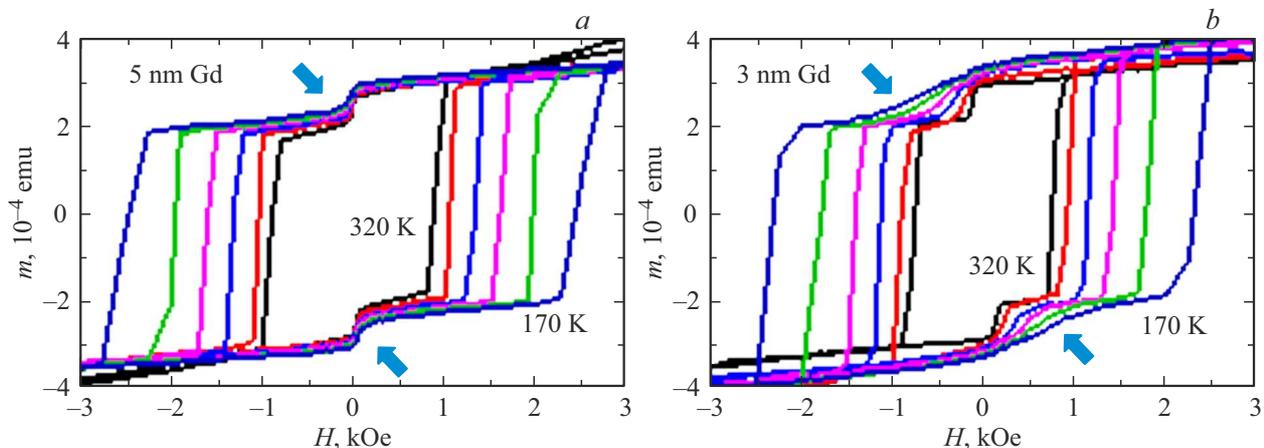
окисление и реакцию с подложкой магнитных слоев и особенно — слоя Gd.

Магнитные и магнитокалорические свойства приготовленных образцов исследовались детектированием магнитного момента  $m$  образца на вибро-магнитометре Lake Shore Cryotronics, Inc. в поле  $H$ , приложенном в плоскости образца вдоль оси легкого намагничивания, при температурах в диапазоне 170–320 K с шагом в 30 K. Из полученных зависимостей  $m(H)$  с помощью термодинамического соотношения Максвелла определялось изменение магнитной энтропии системы (магнитокалорический потенциал).

## 3. Результаты

Диапазон температур, в котором измерялись зависимости  $m(H)$ , выбирался с учетом того, что температура Кюри очень тонкого (< 10 nm) слоя Gd может быть значительно меньше комнатной температуры ( $T_C$  примерно равна 200 K [15,18]) и сильно зависит от его толщины [19,20]. Ожидается, что поля переключения намагниченности в мягком F1 и жестком F2 слоях должны настолько различаться, что перемагничивание в системе будет происходить в два этапа. На первом этапе (в сравнительно слабых полях  $H_1$ ) переключается намагниченность в F1, а на втором (в сильных полях  $H_2$ ) — намагниченность в F2. В полях  $H_1 < H < H_2$  происходит перераспределение намагниченности в прослойке, обменно-связанной как с F1, так и с F2, и значит — изменение магнитной энтропии в ней [8–10].

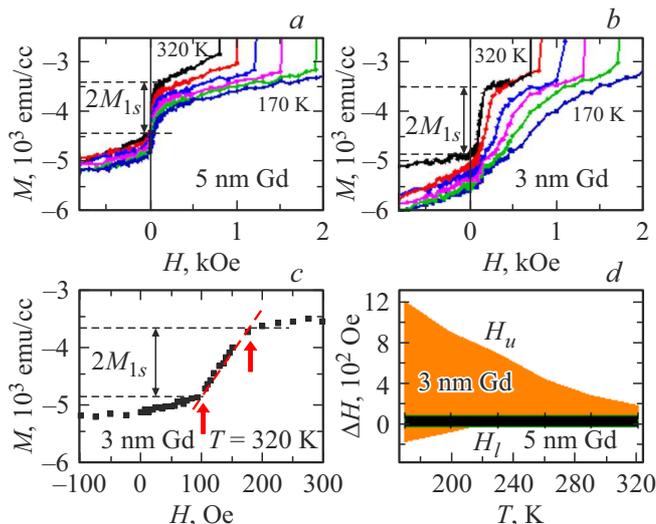
На рис. 2 показаны полученные зависимости магнитного момента  $m$  образца от магнитного поля  $H$ , прикладываемого к образцам F1/Gd/F2 с толщиной прослойки Gd 5 и 3 nm. Представленные зависимости  $m(H)$  демонстрируют двухступенчатое и симметричное относительно  $H = 0$  переключение намагниченности как при  $H > 0$ , так и  $H < 0$ . На обоих графиках стрелками



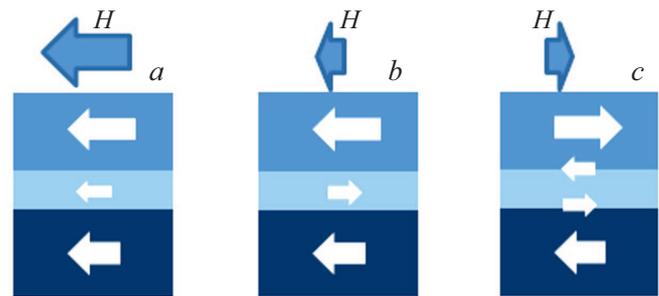
**Рис. 2.** Петли гистерезиса образцов F1/Gd/F2 с толщиной прослойки Gd 5 (a) и 3 (b) nm в интервале температур от 320 до 170 K. Стрелками указана первая (низкополевая) ступень кривой намагничивания — перемагничивание F1. Перемагничивание F2 происходит в больших полях.

указана первая ступень — перемагничивание F1. Как видно, перемагничивание магнитомягкого слоя F1 хорошо отличимо от перемагничивания магнитожесткого слоя F2, так что можно определить изменение магнитной энтропии в этих образцах при перемагничивании F1. В частности, в образце с прослойкой Gd толщиной 5 nm перемагничивание F1 имеет место в полях  $H$  порядка 100 Oe во всем исследуемом температурном диапазоне, тогда как F2 перемагничивается в полях  $H$ , достигающих значений в 1 kOe и выше (рис. 2, *a*). Хорошо также заметна чувствительность кривой перемагничивания F1 к изменению температуры  $T$ , которая сильнее проявляется в образце с более тонкой (3 nm) прослойкой (рис. 2, *b*). Очевидно, что чем сильнее эта температурная чувствительность, тем выше магнитокалорический потенциал исследуемой системы.

Именно на перемагничивании F1 концентрировалось наше внимание, поскольку оно происходит в сравнительно небольших полях  $H$ . На рис. 3, *a, b* показаны фрагменты петель гистерезиса в единицах измерения намагниченности  $M = m/V_{F1}$  ( $V_{F1}$  — объем, занимаемый слоем F1), иллюстрирующие переключение намагниченности в F1. Характерный вид кривых — с изломами на пересечении кривых намагничивания с пунктирными горизонтальными линиями на рис. 3, *a, b* — позволяет идентифицировать участки, на которых собственно и происходит переориентация вектора  $\mathbf{M}_1$ , так что полное изменение намагниченности есть  $2M_{1s}$ , где  $M_{1s}$  — намагниченность насыщения в F1. Более детально определение интервала полей  $\Delta H = H_u - H_l$ , в котором имеет место перемагничивание слоя F1, показано на рис. 3, *c*,



**Рис. 3.** (*a, b*) Фрагменты кривых намагничивания в единицах измерения намагниченности  $M = m/V_{F1}$  ( $V_{F1}$  — объем F1) образцов F1/Gd/F2 с прослойкой толщины 5 и 3 nm в температурном интервале от 320 до 170 K. (*c*) Пример определения интервала полей  $\Delta H = H_u - H_l$ , в котором происходит перемагничивание F1. (*d*)  $\Delta H$  как функция  $T$  для образцов с толщиной прослойки 5 и 3 nm.



**Рис. 4.** Схематический вид конфигураций намагниченности в структуре F1/Gd/F2 в зависимости от величины и направления  $H$ : (*a*) Приложенное поле  $H < 0$  настолько велико, что прослойка Gd полностью намагничивается по направлению намагниченности берегов. (*b*) Величина  $H < 0$  уменьшается так, что направление намагниченности Gd меняется на противоположное. (*c*) Переориентация намагниченности в магнитомягком слое F1 (верхний слой) при переключении направления (знака) поля  $H$  вызывает перераспределение намагниченности в прослойке Gd между берегами F1 и F2 (нижний слой).

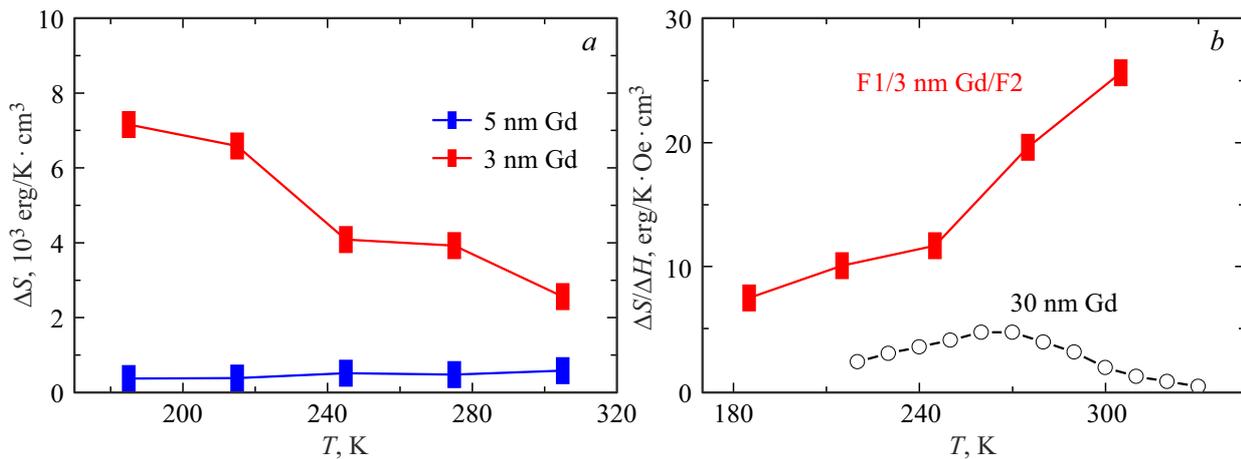
тогда как рисунок 3, *d* иллюстрирует зависимость  $\Delta H$  от  $T$  для образцов с толщиной Gd 5 и 3 nm. В наблюдаемых кривых намагничивания обращает на себя внимание тот факт, что намагниченность начинает сильно изменяться еще до переключения направления  $H$  после насыщения в большом приложенном поле. Эту особенность можно объяснить переориентацией магнитных моментов в прослойке Gd, так чтобы они были направлены антипараллельно ориентации намагниченностей берегов [17] в достаточно слабом поле. Рис. 4 схематически иллюстрирует это поведение, а также перемагничивание F1 при изменении направления  $H$ .

При сравнении кривых перемагничивания F1 в образцах с прослойкой Gd разной толщины обращает на себя внимание тот факт, что имеет место затягивание начала перемагничивания с утоньшением прослойки. Если в образце с прослойкой Gd толщиной 5 nm слой F1 начинает перемагничиваться при  $H$  примерно равном 10 Oe, то в образце с прослойкой Gd толщиной 3 nm перемагничивание F1 происходит только при  $H > 100$  Oe. Этот факт указывает на несплошность прослойки Gd толщиной 3 nm, в результате чего появляется прямое обменное взаимодействие через прослойку.

Магнитокалорический потенциал исследуемых образцов F1/Gd/F2 определялся по кривым намагничивания  $M-H$  в интервале полей  $\Delta H$  от  $H_l$  до  $H_u$  с учетом термодинамического соотношения Максвелла

$$\Delta S = \int_{H_l}^{H_u} \frac{\partial M(H, T)}{\partial T} dH. \quad (1)$$

Границы интервала полей  $\Delta H$ , т.е.,  $H_l$  и  $H_u$ , определялись соответственно как первый и второй перегибы кривой намагничивания (рис. 3, *a-c*). С дальнейшим увеличением  $H$  имеет место сначала постепенное, а



**Рис. 5.** Температурные зависимости магнитокалорического потенциала  $\Delta S$  (a) и эффективности  $\Delta S/\Delta H$  (b) в структуре F1/Gd/F2. Значения  $\Delta S$  показаны для образцов с толщиной прослойки 5 и 3 нм, тогда как  $\Delta S/\Delta H$  приводится для образца с прослойкой Gd толщиной 3 нм и сравнивается с той же величиной в отдельном более толстом (толщиной 30 нм) слое Gd [15].

потом и резкое (после третьего перегиба) переманчивание слоя F2. Величина  $\Delta S$ , которая зависит от  $T$ , определялась приближенно вычислением значений  $[M(H, T_i) - M(H, T_{i+1})]/\Delta T$ , где  $i = 1, 2, 3, 4, 5$  и  $T_i$  — температуры от  $T_1 = 320$  К до  $T_6 = 170$  К с шагом  $\Delta T = T_i - T_{i+1} = 30$  К, и затем интегрированием результата вычислений по интервалу полей  $\Delta H = H_u - H_l$ , соответствующему значению температуры  $T_i$ . На каждом температурном интервале  $T_i - T_{i+1}$  полученное значение  $\Delta S$  приписывалось среднему значению температуры в этом интервале,  $(T_i + T_{i+1})/2$ .

Рис. 5 иллюстрирует полученную температурную зависимость магнитокалорического потенциала  $\Delta S$  и магнитокалорической эффективности  $\Delta S/\Delta H$  в исследуемых образцах F1/Gd/F2. Значения  $\Delta S$  приводятся для образцов с толщиной прослойки 5 и 3 нм, тогда как  $\Delta S/\Delta H$  приводится для образца с прослойкой Gd толщиной 3 нм и сравнивается с этой величиной в отдельном более толстом (30 нм) слое Gd [15]. Как видно, величина  $\Delta S$  сильно уменьшается с утолщением прослойки до 5 нм (рис. 5, a). Обращает также на себя внимание, что магнитокалорическая эффективность  $\Delta S/\Delta H$  в образце F1/(3 нм)Gd/F2 существенно превышает эту величину в отдельном слое Gd. Более того, в области температур вблизи комнатной, которая важна в плане возможных применений МКЭ, это превышение достигает двух порядков по величине. Таким образом, при условии организации многоциклического процесса магнитного охлаждения в слабых магнитных полях  $H \sim 100$  Ое, было бы привлекательно использовать структуру F1/Gd/F2.

#### 4. Обсуждение

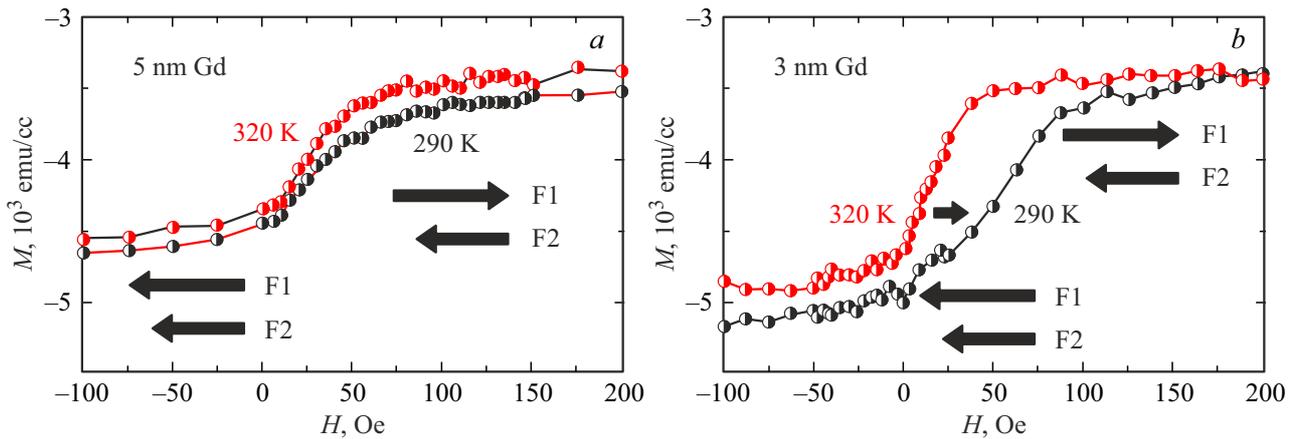
Наблюдаемое увеличение магнитокалорической эффективности  $\Delta S/\Delta H$  в исследуемых образцах F1/Gd/F2 по сравнению с отдельным слоем Gd (рис. 5, b) можно

качественно объяснять наличием обменного взаимодействия прослойки „слабого“ ферромагнетика Gd с берегами „сильных“ ферромагнетиков F1 и F2. При намагничивании системы в достаточно большом поле  $H$  магнитные моменты берегов и прослойка Gd ориентируются в одном направлении (рис. 4, a), так что магнитная энтропия прослойки минимальна. Можно предполагать, что энтропия остается все еще маленькой при переориентации намагниченности Gd с уменьшением  $H$  (рис. 4, b) из-за антиферромагнитной связи между берегами и Gd через границы раздела [17,20]. Однако переключение ориентации  $H$  с последующим увеличением напряженности поля приводит к переориентации намагниченности магнитомягкого берега F1, тогда как направление намагниченности магнито жесткого берега F2 не изменяется (рис. 4, c), если величина  $H$  еще недостаточно велика для переориентации намагниченности F2 под действием поля. При такой антиферромагнитной конфигурации берегов намагниченность Gd становится неоднородной по толщине прослойки, так что намагниченность прослойки вблизи границ раздела с F1 и F2 становится ориентированной антипараллельно намагниченностям F1 и F2 (рис. 4, c). При температуре, близкой к точке Кюри ( $T_C \approx 200$  К) [15,18], энтропия неоднородно намагниченного ферромагнетика может быть увеличена по сравнению с энтропией однородно намагниченного ферромагнетика [8–10].

В рамках феноменологической модели межслойного обмена [21] свободная энергия системы F1/Gd/F2 записывается в виде

$$F = -J(T)M_1M_2 \cos \vartheta + M_1H \cos \vartheta, \quad (2)$$

где  $J$  — зависящая от температуры  $T$  константа межслойного обмена между F1 и F2 через прослойку Gd, а  $\vartheta$  — угол между намагниченностями  $M_1$  и  $M_2$ . В зависимости от величины и знака  $H$  в системе реализуется



**Рис. 6.** Перемагничивание F1 при  $T = 320$  К и  $T = 290$  К в образцах с толщиной прослойки Gd 5 (a) и 3 (b) nm. В температурном диапазоне 320–290 К магнитокалорическая эффективность является наибольшей из-за сравнительно узкого интервала полей  $\Delta H$  (рис. 3, d), в котором происходит перемагничивание F1. Сам факт увеличения эффективного поля перемагничивания F1 с уменьшением температуры качественно характеризует способность системы к МКЭ. Чем сильнее задержка начала перемагничивания, тем больше магнитокалорический потенциал системы.

равновесное состояние или при  $\vartheta = 0$  (рис. 4, a, b), или при  $\vartheta = \pi$ . (рис. 4, c). С учетом соотношения  $S = -\partial F/\partial T$  изменение магнитной энтропии при переориентации F1 есть [12,13]:

$$\Delta S = 2 \frac{dJ}{dT} M_1 M_2, \quad (3)$$

где величина  $J M_2$  есть эффективное обменное поле, действующее на берег F1 со стороны магнито жесткого берега F2. Величина этого поля может быть определена из эксперимента как магнитное поле  $H$ , в котором происходит переключение намагниченности  $M_1$ . Поскольку в реальной системе такое переключение является размытым в диапазоне полей до нескольких сотен эрстед (рис. 3, a, b), то качественно изменение энтропии определяется по увеличению эффективного поля переключения намагниченности F1 при уменьшении  $T$  (рис. 6). Величину этого эффективного поля переключения можно определить как  $\Delta H/2$  (рис. 3, d). Интересно, что сдвиг поля переключения с изменением температуры существенно больше в образце с толщиной прослойки 3 nm, чем в образце с толщиной прослойки 5 nm. Это качественно отражает усиление МКЭ с утоньшением прослойки. Количественная разница определяется подсчетом  $\Delta S$  с помощью соотношения Максвелла (1), что проиллюстрировано на рис. 5, a.

## 5. Заключение

Экспериментально исследованы магнитокалорические свойства ультратонких слоев Gd, которые с обеих сторон находятся в прямом контакте с „сильными“ ферромагнетиками F1 и F2 (со сравнительно высокими температурами Кюри). Эта работа проводилась с

целью проверки гипотезы о том, что магнитокалорическая эффективность Gd как компонента гетеросистемы F1/Gd/F2 может быть увеличена за счет обмена через границу, а встроенное магнитное поле в системе обменной природы играет роль внешнего магнитного поля. Показано, что при температурах вблизи комнатных магнитокалорический потенциал прослойки Gd толщиной 3 nm во внешнем магнитном поле  $H$  порядка 100 Oe существенно (до двух порядков по величине) превышает эту величину для отдельного более толстого (30 nm) слоя Gd. Это открывает возможности для применения магнитокалорического эффекта в устройствах микро- и нанoeлектроники, микро- и нанoeлектромеханических системах, а также в биомедицине.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-02-00356), а также — Министерства науки и высшего образования РФ (№ 0030-2021-0021 и 0030-2022-0006)).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. The magnetocaloric effect and its application. IOP Publishing Ltd., Bristol and Philadelphia (2003). 475 p.
- [2] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol. Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [3] T. Mukherjee, S. Sahoo, R. Skomski, D. J. Sellmyer, Ch. Binck. Phys. Rev. B **79**, 144406 (2009).

- [4] M.R. Dudek, K.K. Dudek, W. Wolak, K.W. Wojciechowski, J.N. Grima. *Sci. Rep.* **9**, 17607 (2019).
- [5] M.H. Phan, S. Chandra, N.S. Bingham, H. Srikanth, C.L. Zhang, S.W. Cheong, T.D. Hoang, H.D. Chinh. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 242506 (2010).
- [6] P. Lampen-Kelley, R. Madhogaria, N.S. Bingham, M.H. Phan, P.M.S. Monteiro, N.-J. Steinke, A. Ionescu, C.H.W. Barnes, H. Srikanth. *Phys. Rev. Mater.* **5**, 094404 (2021).
- [7] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, V.I. Zverev, P.W. Egolf. *Int. J. Refrig.* **68**, 177 (2016).
- [8] A.A. Фраерман, И.А. Шерешевский. *Письма в ЖЭТФ* **101**, 9–10, 693 (2015).
- [9] A.A. Фраерман. *Письма в ЖЭТФ* **113**, 5, 353 (2021).
- [10] M.A. Кузнецов, A.B. Дровосек, A.A. Фраерман. *ЖЭТФ* **159**, 1, 95 (2021).
- [11] E.B. Скороходов, E.C. Демидов, C.H. Вдовичев, A.A. Фраерман. *ЖЭТФ* **151**, 4, 724 (2017).
- [12] S.N. Vdovichev, N.I. Polushkin, I.D. Rodionov, V.N. Prudnikov, J. Chang, A.A. Fraerman. *Phys. Rev. B* **98**, 014428 (2018).
- [13] N.I. Polushkin, I.Y. Pashenkin, E. Fadeev, E. Lahderanta, A.A. Fraerman. *J. Magn. Magn. Mater.* **491**, 165601 (2019).
- [14] M.A. Kuznetsov, I.Y. Pashenkin, N.I. Polushkin, M.V. Sapozhnikov, A.A. Fraerman. *J. Appl. Phys.* **127**, 18, 183904 (2020).
- [15] C.W. Miller, D.D. Belyea, B.J. Kirby. *J. Vac. Sci. Techn. A* **32**, 040802 (2014).
- [16] L. Helmich, M. Bartke, N. Teichert, B. Schleicher, S. Fähler, A. Hütten. *AIP Adv.* **7**, 056429 (2017).
- [17] D. Haskel, G. Srajer, J.C. Lang, J. Pollmann, C.S. Nelson, J.S. Jiang, S.D. Bader. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 20, 207201 (2001).
- [18] A.B. Drovosekov, N.M. Kreines, A.O. Savitsky, E.A. Kravtsov, M.V. Ryabukhina, V.V. Proglyado, V.V. Ustinov. *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 115802 (2017).
- [19] B. Khodadadi, J.B. Mohammadi, C. Mewes, T. Mewes, M. Manno, C. Leighton, C.W. Miller. *Phys. Rev. B* **96**, 054436 (2017).
- [20] M. Taborelli, R. Allenspach, G. Boffa, M. Landolt. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2869 (1986).
- [21] J.F. Cochran, J.R. Dutcher. *J. Appl. Phys.* **64**, 6092 (1988).

*Редактор Е.Ю. Флегонтова*