

# Ni<sub>43</sub>Mn<sub>41</sub>Co<sub>5</sub>Sn<sub>11</sub>合金异质结构薄膜的磁特性及其调制

李赫, 徐宏宇, 林小燕, 叶晴莹, 李智炜, 陈水源\*

福建师范大学物理与能源学院, 福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福建 福州

收稿日期: 2023年2月10日; 录用日期: 2023年3月13日; 发布日期: 2023年3月20日

## 摘要

采用脉冲激光沉积法在PMN-PT铁电单晶上沉积Ni<sub>43</sub>Mn<sub>41</sub>Co<sub>5</sub>Sn<sub>11</sub>合金, 制备得到NMCS/Au/PMN-PT复合磁电薄膜。采用X射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)对样品进行结构分析; 利用综合物性测量系统(PPMS)和磁电综合测试系统研究了磁特性及电场对磁性的调制作用, 实验结果表明, Ni<sub>43</sub>Mn<sub>41</sub>Co<sub>5</sub>Sn<sub>11</sub>铁磁形状记忆合金在测量温区实现了奥氏体到马氏体的一级相变, 伴随着磁性的明显变化; 电场对薄膜的磁性有调制作用, 即存在逆磁电效应。这一体系中的电场调制磁性具有丰富的基础物理研究意义, 在传感、电磁探测和信息存储领域有着潜在应用前景。

## 关键词

Heusler合金, 磁电异质结, 脉冲激光沉积, 磁特性, 逆磁电效应

# Magnetic Property and Its Electric-Field Modulation Effect in Ni<sub>43</sub>Mn<sub>41</sub>Co<sub>5</sub>Sn<sub>11</sub>/PMN-PT Laminate Thin Film

He Li, Hongyu Xu, Xiaoyan Lin, Qingying Ye, Zhiwei Li, Shuiyuan Chen\*

Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian

Received: Feb. 10<sup>th</sup>, 2023; accepted: Mar. 13<sup>th</sup>, 2023; published: Mar. 20<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

NMCS/Au/PMN-PT composite magnetoelectric thin film was prepared by pulsed laser deposition.

\*通讯作者。

文章引用: 李赫, 徐宏宇, 林小燕, 叶晴莹, 李智炜, 陈水源. Ni<sub>43</sub>Mn<sub>41</sub>Co<sub>5</sub>Sn<sub>11</sub>合金异质结构薄膜的磁特性及其调制[J]. 材料科学, 2023, 13(3): 143-149. DOI: 10.12677/ms.2023.133018

X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were used to analyze the structure of the thin film. The magnetic properties of  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{41}\text{Co}_5\text{Sn}_{11}$  ferromagnetic shape memory alloy (FSMA) and the modulation effect of electric field on magnetic properties were studied by the Physical Properties Measurement System (PPMS) and the Magnetoelectric Measurement System. The experimental results show that, accompanied by obvious magnetization change, the NMCS alloy processes the first-order phase transition from austenite to martensite in the measured temperature region. The electric field can obviously modulate the magnetism of the film, that is, there exists converse magnetoelectric effect (CME). The electric-field modulating effect on magnetism in this system has abundant basic physics research significance, and presents potential application prospect in the fields of sensors, electromagnetic detection and information storage.

## Keywords

Heusler Alloy, Magnetoelectric Heterojunction, Pulsed Laser Deposition, Magnetic Properties, Converse Magnetoelectric Effect

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来,磁电耦合效应由于在精密自动控制系统、传感器、信息存储介质等高新技术领域有着重要的潜在应用而受到人们的广泛关注[1]-[7]。磁电耦合效应是指材料具有铁电有序以及磁有序两种有序的共存,且两种有序之间以某种形式进行耦合。磁电耦合效应分为正磁电耦合效应[8]和逆磁电耦合效应[9],在磁场作用下产生铁电极化的即正磁电效应,在电场作用下产生磁极化的特性的即逆磁电效应。1926年,Debye提出了磁电(Magneto-electricity, ME)的概念。1959年Dzyaloshiniski等人通过理论分析指出反铁磁 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 中存在磁电耦合效应,该预言随后被Astrov等人的实验所证实[10],从而掀起了人们对磁电效应研究的第一波热潮。1961年,Folen在实验中首次发现了 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 晶体在低温下存在线性磁电耦合效应[11]。1966年,Schmid等人发现了硼酸盐 $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ 晶体在60 K以下弱磁性和铁电性共存,并观察到铁磁和铁电序存在耦合效应[12]。随后, $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$ 、 $\text{BiFeO}_3$  [1]等一系列材料相继被发现存在磁电耦合效应。然而,在单相多铁材料中,大部分材料磁有序和铁电有序共存发生在低温,即室温单相多铁性材料相对较少,磁电耦合效应小,这些都极大地限制了单相多铁材料的发展。因此,包含磁性材料和铁电材料的FM/FE异质复合结构材料得到了人们的广泛关注。其中,层状磁电复合薄膜在制作工艺上可以实现纳米尺度上的控制和调节,可以有效的降低界面耦合损失,并且磁电复合薄膜在生产上更容易实现器件的微型化,因此复合磁电薄膜材料的研究成为多铁领域新的研究热点[13]。

目前实现FM/FE多铁异质结中电控磁的强磁电耦合效应的方法大致有以下三种:应变效应、交换偏置效应和场效应。因为应变效应的简单易操作,所以越来越多的人采用应变效应来实现磁电效应。有实验表明,通过将多铁薄膜生长在铁电衬底 $\text{BaTiO}_3$ 或者PMN-PTu单晶上,研究应变对其磁性能的调控是一种直接、简单而且有效的实现强的磁电耦合效应的方法。然而由于室温下具有多铁特性及大的磁电耦合效应的材料很少,因而更多的应变调控效应是将铁磁薄膜(Ferromagnetic, FM)直接制备在铁电衬底(Ferroelectric, FE)上,从而构建具有良好界面的FM/FE磁电多铁异质结。在这种多铁异质结中,对铁电衬底施加电压,通过应变传递调控铁磁材料的磁性,实现室温下明显的磁电耦合效应。人们在这一研究中发现了许多令人激动的现象,特别是应变驱动的电控磁翻转等为应变驱动的磁电器件研发提供重要基础。由于电场调控磁性(即

逆磁电效应)的基础物理属性及其潜在的应用前景,人们对逆磁电效应的研究越来越多[14][15][16][17]。

研究表明,获得大的磁电耦合系数的关键是寻找具有明显压电效应铁电体和大磁致伸缩系数磁性材料进行复合。在一类特殊的磁性材料,即 Ni-Mn 基铁磁形状记忆合金中,研究发现其磁特性易受到温度、应力及磁场的影响。这使得在“Ni-Mn 基铁磁形状记忆合金/铁电体”复合磁电材料中有可能更易于实现大的磁电耦合效应。当在新型弛豫铁电体 PMN-PT 单晶[011]方向施加电场时,晶片就会在平面内[01-1]方向产生张应变,在[100]方向产生压应变。利用这种面内各向异性的应变,将(011)取向的晶片和面内易磁化的 Ni-Mn 基铁磁形状记忆合金薄膜复合,就有可能实现磁易轴的面内旋转,从而得到很大的电场调控磁性。

综合以上分析,本文开展了“Ni-Mn 基铁磁形状记忆合金/铁电体”异质复合结构薄膜的制备、磁特性及其电场调制效应研究。

## 2. 实验

1)  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{41}\text{Co}_5\text{Sn}_{11}$  靶材及薄膜的制备。将按化学式  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{41}\text{Co}_5\text{Sn}_{11}$  中各元素比例配好金属混合前驱物通过真空电弧熔炼的方法熔炼多次,以确保其成分分布均匀,然后将熔炼好的合金封闭在石英管内并在  $900^\circ\text{C}$  下真空退火 96 小时,之后将石英管迅速放入冷水中快淬,得到  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{41}\text{Co}_5\text{Sn}_{11}$  合金锭。通过线切割法将其切割成为适合于脉冲激光沉积设备的靶材;通过脉冲激光沉积法,先在 PMN-PT 铁电单晶衬底上沉积一层 Au,再沉积  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{41}\text{Co}_5\text{Sn}_{11}$  薄膜。具体参数如下:激光器的工作气体: KrF 气体;衬底温度:  $200^\circ\text{C}$ ,腔体真空度:  $4 \times 10^{-5}$  Pa;激光波长: 248 nm;激光工作能量: 390 mJ,工作频率: 3 Hz;Au 层沉积时间: 3 mins,  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{41}\text{Co}_5\text{Sn}_{11}$  薄膜沉积时间: 145 mins。

2)  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{41}\text{Co}_5\text{Sn}_{11}$  薄膜结构及性能测试。通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)分别测试薄膜的晶体结构及表面形貌;利用综合物性测量系统(PPMS DynaCool-9)和磁电综合测试系统测量样品的磁性及磁电耦合效应。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. X-射线衍射结构分析

图 1 给出了 NMCS/Au/PMN-PT 样品的 X 射线衍射结果。其中二个最强的衍射峰为衬底 PMN-PT 的

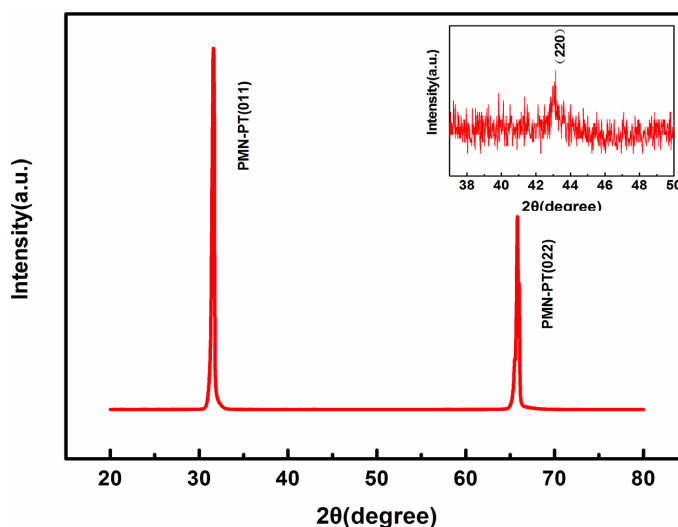


Figure 1. XRD patterns of the NMCS/Au/PMN-PT(011) thin film)  
图 1. NMCS/Au/PMN-PT(011)薄膜样品的 X 射线衍射图谱

特征峰，分别为(011) (022)，从图中放大的区域可以看到在  $2\theta = 43^\circ$  为 NMCS(220)的峰，说明样品已经成相。

图 2 是 NMCS/Au/PMN-PT 薄膜样品的断面形貌的 SEM 图，在 NMCS/Au/PMN-PT 薄膜结构中，通过样品截面的扫描电子显微镜图像可以清晰的看到界面。NMCS 合金薄膜的厚度约为 80 nm，在 NMCS 和 PMN-PT 之间较亮的部分为 Au 缓冲层。综合样品的 XRD 图和断面形貌 SEM 图分析，可以知道该样品的成相情况良好。

### 3.2. NMCS/Au/PMN-PT 的磁化特性

为了研究样品的磁性随温度变化的关系，我们测量了样品 NMCS/Au/PMN-PT 薄膜在 1000 Oe 外场下的升温 and 降温的热磁曲线。测量结果如图 3 所示。从图中可以看出，在整个降温过程中，热磁曲线一

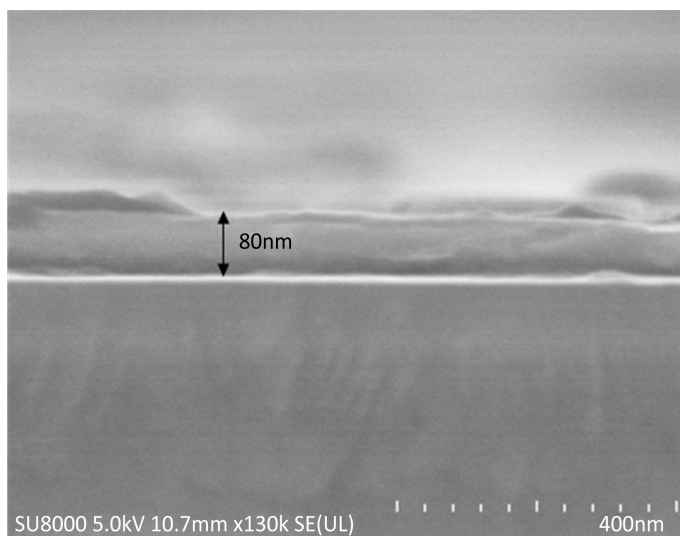


Figure 2. Cross-section SEM morphology of the NMCS/Au/PMN-PT thin film

图 2. NMCS/Au/PMN-PT 薄膜断面形貌的 SEM 图

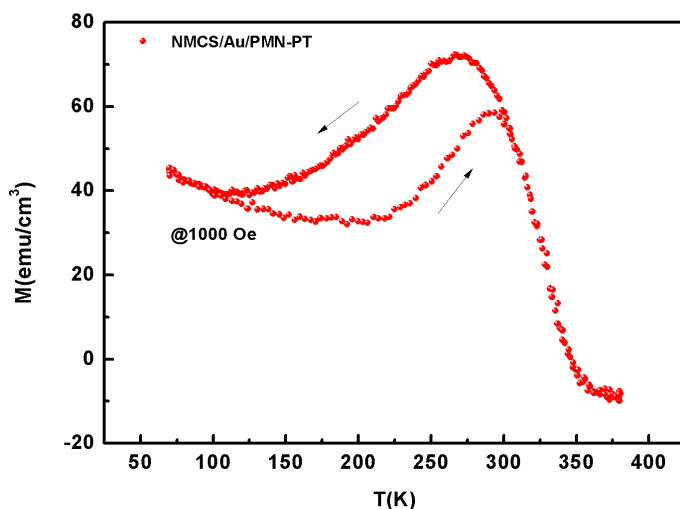


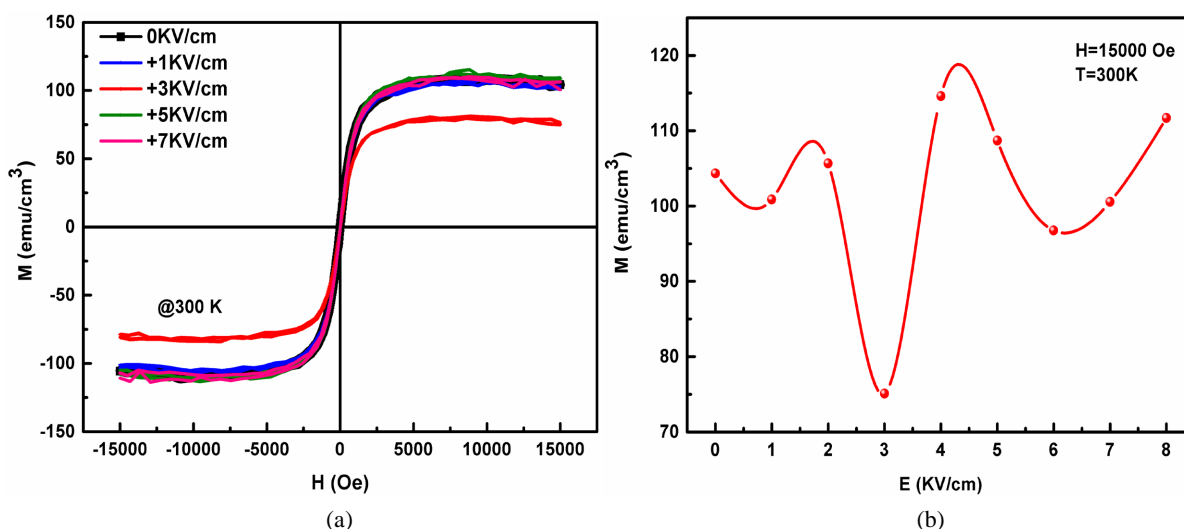
Figure 3. Thermomagnetic curve of the NMCS/Au/PMN-PT thin film under  $H = 0.1 \text{ T}$

图 3. NMCS/Au/PMN-PT 薄膜 0.1 T 外场下的热磁曲线

共出现三次磁相变。首先, 样品在高温区表现出顺磁行为, 随着温度降低, 样品由奥氏体顺磁相到奥氏体铁磁相的相变, 磁性在奥氏体居里温度处明显增强。其次, 随着温度的降低, 样品的磁化强度出现急剧降低, 发生奥氏体铁磁相到马氏体弱磁相的相变, 分别对应马氏体开始转变温度和马氏体结束温度。最后是马氏体弱磁相到马氏体铁磁相转变。此外, 在升、降温过程中正反马氏体相变并不在同一曲线上, 存在热滞现象, 说明样品发生的是具有一级相变特征的热弹性马氏体相变。而在接近居里温度处没有发生明显的热滞现象, 说明该相变为二级相变。

### 3.3. NMCS/Au/PMN-PT 复合磁电薄膜磁特性的电场调制

图 4(a)给出了 300 K 下, 在衬底 PMN-PT 铁电单晶上施加不同正向电场时薄膜的 M-H 曲线。从图中可以看到, 样品具有明显的室温铁磁性, 其矫顽力小, 饱和磁化强度较大。外加电场为 3 kV/cm 时, 薄膜的磁性变化明显。表明在这一层状复合结构中, 静电场对薄膜的磁特性有明显的调制效果。这一体系中电场调制磁性的原理是, 加在 PMN-PT 单晶衬底两侧的电压引起衬底极化, 极化过程伴随着单晶形变, 从而对沉积在其表面的 NMCS 合金薄膜有应力作用。我们知道, 磁场、温度、应力等会对铁磁形状记忆合金相变过程产生影响, 在相变过程中伴随着磁化强度的明显变化。因此, 由 PMN-PT 衬底传递到 NMCS 的应力将影响薄膜的相变, 进而产生磁性变化。



**Figure 4.** (a) M-H loops of the thin film under position applied electric fields at room temperature; (b) The dependence of saturation magnetization on the position electric field

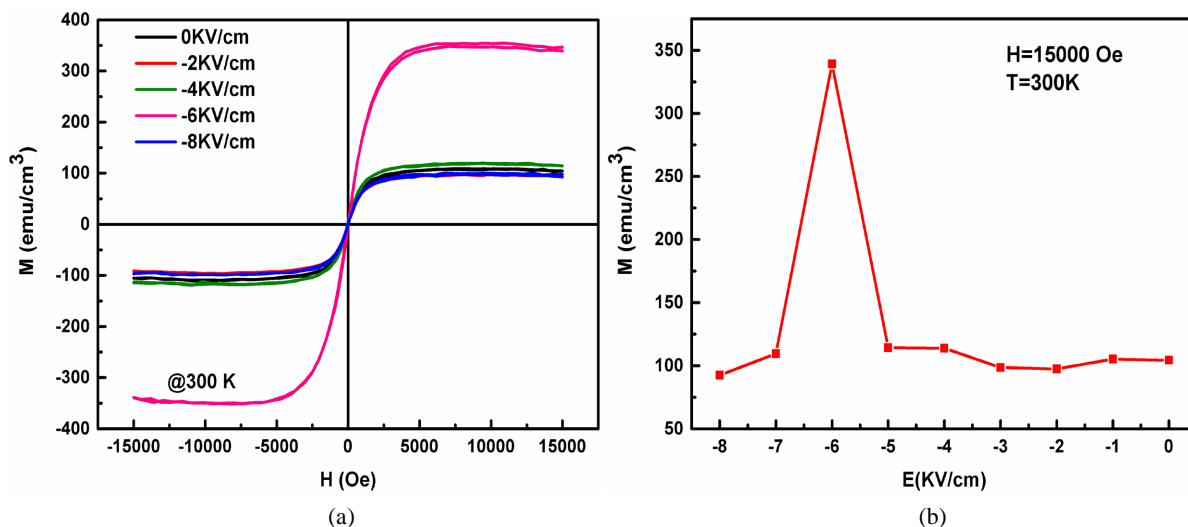
**图 4.** (a) 室温下外加正向电场时样品的磁滞回线; (b) 饱和磁化强度随外加正电场的变化曲线

为了更明显地比较不同电场对磁化强度的影响, 我们从图 4(a)中获取样品的饱和磁化强度随外加电场的变化, 得到如图 4(b)所示的 M-E 曲线。可以看到随着所施加的电场变化, 磁化强度也出现变化, 即外加电场对样品的饱和磁化强度产生影响, 但并不是线性的关系。当外加正向电场在  $E = 3$  kV/cm 时, 饱和磁化强度的变化率  $\Delta M$  最大, 达到 53.3%。这与 PMN-PT 铁电衬底的应力输出与外加电场的变化是一致的, 在铁电矫顽电场  $E_c$  附近, 会出现明显的电极化反转现象, 对应应力输出的明显变化。

接下来, 我们测试了在衬底上外加反向电场时样品的磁化特性。图 5(a)给出了室温下在衬底上分别施加反向电压时的 M-H 回线。可以看到, 样品的磁滞回线大致与外加正向电场时的相似, 其饱和磁化强度在电场作用下发生一定的变化。同样地, 我们从图 5(a)中取获取外磁场为 15,000 Oe 时, 不同外电场下薄膜的饱和磁化强度值, 得到如图 5(b)的 M-E 曲线, 我们看到, 与正向电场类似, 负向电场对样品磁性



也有明显的调制。在 M-E 曲线中, 在 0~5 kV/cm 电场变化范围内, 饱和磁化强度虽然有波动, 但变化不明显。而当电场在-5~-7 kV/cm 内变化时, 引起了薄膜磁性的明显变化, 从图中参数计算可以得到, 在  $E = -6$  kV/cm 时, 其饱和磁化强度的变化率最大, 为 69.7%。由 PMN-PT 的电滞回线和逆磁电效应的机制可知, 这是由于 PMN-PT 的电极化强度的转变而引起的输出应力的改变导致的, 在本样品中, 当反向电场增大到-6 kV/cm 时, PMN-PT 输出最大的应力, 从而得到最大的磁化强度变化率。



**Figure 5.** (a) M-H loops of the thin film under negative applied electric fields at room temperature; (b) The dependence of saturation magnetization on the negative electric field

**图 5.** (a) 不同外加负电场的磁滞回线; (b) 饱和磁化强度随外加负电场的变化曲线

此外, 从图 4、图 5 可以看到, 正、反电场作用下饱和磁化强度的变化情况不太一致, 与 PMN-PT 衬底对称的电滞回线不太吻合。我们认为这是由于实验过程中, PMN-PT 衬底两个电极使用不同材料的结果, 其中一个电极用 Au, 另一个电极直接使用 NMCS/Au, 而 NMCS 合金的电导率低于 Au, 从而导致在 PMN-PT 衬底加上正向电压和负向电压时, 其极化情况有差别, 进而引起正、负向电场对磁化强度的调制情况有差别。

#### 4. 结论

本文通过脉冲激光沉积法(PLD)在 PMN-PT 衬底上制备了  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{41}\text{Co}_5\text{Sn}_{11}$  合金薄膜。通过 X 射线衍射仪测出样品的 XRD 图进行成分分析, 利用扫描电镜(SEM)分析样品的断面形貌, 测试结果表明薄膜样品成相良好。利用综合物性测量系统(PPMS)和磁电综合测试系统测试了 NMCS/Au/PMN-PT 复合磁电薄膜的磁特性及其电场调制特性, 研究电场对磁场调制作用。基于以上实验, 我们得出以下几个结论:

1) 从热磁曲线 M-T 可以看出 NMCS 合金薄膜表现出三个相变: 奥氏体顺磁相到奥氏体铁磁相的相变、奥氏体铁磁相到马氏体弱磁相的相变、马氏体弱磁相到马氏体铁磁相的相变。并且, 马氏体转变并没有伴随着陡峭的磁性变化而是经过一段温区后相变才完成, 而且存在热滞后, 表明了马氏体转变为一级相变。而在奥氏体居里温度附近未发现明显的热滞现象, 表明了这两个相变为二级相变。

2) 测量了室温条件下外加不同电场时薄膜的磁滞回线, 当外加电场为  $E = +3$  kV/cm 时, 最大饱和磁化强度变化率  $\Delta M$  达到 69.7%。表明电场对 NMCS/Au/PMN-PT 复合磁电薄膜的磁性具有明显调制作用。这种电场对磁性调制的原理是, 当电压作用在 PMN-PT 单晶衬底上时, 由于极化过程伴随着单晶的微小形变, 从而输出应力, 作用在 NMCS 合金薄膜上, 由于 NMCS 合金的磁特性易受到温度、应力、磁场等

外界条件的影响, 在来自于衬底的应力作用下, 薄膜的磁化强度发生改变, 从而达到通过静电场调制薄膜磁性的目的。NMCS/Au/PMN-PT 复合磁电薄膜中的逆磁电效应在新型传感、电磁探测、信息存储等领域有着很好的潜在应用前景。

## 基金项目

本工作得到了国家自然科学基金(编号: 11004031)、福建省自然科学基金(编号: 2020J01192, 2021J01191)和国家级大学生创新创业训练计划项目(编号: FJNU202110394016, cxx1-2022170)的资助。

## 参考文献

- [1] Fiebig, M. (2005) Revival of the Magnetoelectric Effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38**, R123. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/R01>
- [2] Eerenstein, W., Mathur, N.D. and Scott, J.F. (2006) Multiferroic and Magnetoelectric Materials. *Nature*, **442**, 759. <https://doi.org/10.1038/nature05023>
- [3] Geprägs, S., Brandlmaier, A., Opel, M., *et al.* (2010) Electric Field Controlled Manipulation of the Magnetization in Ni/BaTiO<sub>3</sub> Hybrid Structures. *Applied Physics Letters*, **96**, Article ID: 142509. <https://doi.org/10.1063/1.3377923>
- [4] Ramesh, R. and Spaldin, N.A. (2007) Multiferroics: Progress and Prospects in Thin Films. *Nature Materials*, **6**, 21-29. <https://doi.org/10.1038/nmat1805>
- [5] 何泓材, 林元华, 南策文. 多铁性磁电复合薄膜[J]. 科学通报, 2008, 53(10): 1136.
- [6] Nan, C.W., Bichurin, M.I., Dong, S., *et al.* (2008) Multiferroic Magnetoelectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions. *Journal of Applied Physics*, **103**, Article ID: 031101. <https://doi.org/10.1063/1.2836410>
- [7] You, W.B., Lian, G.J., Yang, L.T., *et al.* (2023) Direct Imaging of Stress-Induced Magnetic Behavior Transitions. *Journal of Materials Science & Technology*, **146**, 72. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.11.005>
- [8] Lewkowitz, M., Adams, J., Sullivan, N.S., *et al.* (2023) Direct Observation of Electric Field-Induced Magnetism in a Molecular Magnet. *Scientific Reports*, **13**, Article No. 2769. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-29840-1>
- [9] 姚一平. 多铁复合材料的磁电耦合及电阻转换效应[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.
- [10] 郑仁奎, 李晓光. 多铁性磁电复合薄膜研究[J]. 物理学进展, 2013(6): 359-368.
- [11] Astrov, D.N. (1960) The Magnetoelectric Effects in Antiferromagnetics. *Soviet Physics JETP*, **11**, 708-709.
- [12] Folen, V.J., Rado, G.T. and Stalder, E.W. (1961) Anisotropy of Magnetoelectric Effect in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, **6**, 607. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.6.607>
- [13] Ascher, E., Rieder, H., Schmid, H., *et al.* (1966) Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite Ni<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>I. *Journal of Applied Physics*, **18**, 1404-1405. <https://doi.org/10.1063/1.1708493>
- [14] Cherifi, R.O., Ivanovskaya, V., Phillips, L.C., *et al.* (2014) Electric-Field Control of Magnetic Order above Room Temperature. *Nature Materials*, **13**, 345-351.
- [15] Sahoo, S., Polisetty, S., *et al.* (2007) Ferroelectric Control of Magnetism in BaTiO<sub>3</sub>/Fe Heterostructures via Interface Strain Coupling. *Physical Review B*, **76**, Article ID: 092108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.092108>
- [16] Lahtinen, T.H.E., Tuomi, J.O. and van Dijken, S. (2011) Pattern Transfer and Electric-Field-Induced Magnetic Domain Formation in Multiferroic Heterostructures. *Advanced Materials*, **23**, 3187-3191. <https://doi.org/10.1002/adma.201100426>
- [17] Franke, K.J.A., Van de Wiele, B., Shirahata, Y., *et al.* (2015) Reversible Electric-Field-Driven Magnetic Domain-Wall Motion. *Physical Review X*, **5**, Article ID: 011010. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.011010>