

# Магнитокалорический эффект в многослойных структурах ферромагнетик/парамагнетик

А. А. Фраерман<sup>1)</sup>, И. А. Шерешевский

Институт физики микроструктур РАН, 603950 Н. Новгород, Россия

Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, 603950 Н. Новгород, Россия

Поступила в редакцию 17 февраля 2015 г.

После переработки 24 марта 2015 г.

В рамках феноменологической теории фазовых переходов Ландау исследован магнитокалорический эффект в многослойных структурах ферромагнетик/парамагнетик. Сделанные оценки указывают на возможность получения рекордных значений эффективности охлаждения в этих системах.

DOI: 10.7868/S0370274X15090076

Магнитокалорический эффект (МКЭ) заключается в изменении температуры образца при приложении внешнего магнитного поля. Классическим примером МКЭ является охлаждение парамагнитных солей до сверхнизких ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  К) температур при их адиабатическом размагничивании [1]. В последние годы интерес к МКЭ связан с возможностью создания “магнитных холодильников” на основе сплавов гадолиния, работающих при комнатной температуре [2, 3]. Эффективность адиабатического магнитного охлаждения характеризуется отношением  $dT/dH$  изменения температуры образца к изменению магнитного поля. Достигнутые к настоящему времени значения эффективности охлаждения при адиабатическом размагничивании в однородном внешнем поле не превышают 10 град./Тл [4]. Целью данной работы является исследование магнитокалорического эффекта в магнитных многослойных структурах, для которых намагничивание (или размагничивание) определяется эффектом “близости”, связанным с обменным взаимодействием различных магнитных слоев. Мы покажем, что эффективность магнитного охлаждения в этих системах может достигать предельного значения в однородных системах, или даже превышать его [4]. Отметим, что изучение особенностей МКЭ в наноструктурах вызывает возрастающий интерес [5, 6].

Рассмотрим многослойную структуру F/f/F, где под F понимается “сильный” ферромагнетик, температура Кюри которого выше температуры образца ( $T_F > T$ ), а под f – прослойка “слабого” ферромагнетика, для которого температура Кюри  $T_f < T_F$ . Тем-

пературная зависимость обменной связи между ферромагнитными слоями в такой системе исследовалась теоретически и экспериментально [7–9]. В качестве прослойки “слабого” ферромагнетика использовались пленки сплавов  $Ni_xCu_{1-x}$ , температурой Кюри которых можно управлять, изменяя их концентрацию. Для упрощения расчетов будем предполагать, что  $T_f < T$ , т.е. прослойка парамагнитна. Здесь мы рассчитаем изменение энтропии многослойной системы ферромагнетик/парамагнетик при изменении взаимной ориентации магнитных моментов ферромагнетиков, граничащих с пленкой парамагнетика. В рамках феноменологической теории свободная энергия системы на единицу площади записывается в виде

$$F = \int_{|z|<d} \left[ \frac{1}{2} l_{10}^2 \left( \frac{\partial \mathbf{m}_1}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} \tau_1 \mathbf{m}_1^2 + \frac{1}{4M_1^2} \mathbf{m}_1^4 \right] dz + \\ + \int_{|z|>d} \left[ \frac{1}{2} l_{20}^2 \left( \frac{\partial \mathbf{m}_2}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} \tau_2 \mathbf{m}_2^2 + \frac{1}{4M_2^2} \mathbf{m}_2^4 \right] dz + \\ + \frac{1}{2} l_J (\mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_1)^2 \Big|_{z=-d} + \frac{1}{2} l_J (\mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_1)^2 \Big|_{z=d}, \quad (1)$$

где ось  $z$  направлена перпендикулярно границам пленок, область  $-d < z < d$  занята пленкой парамагнетика, а вне этой области располагается ферромагнетик. Магнитный момент и феноменологические константы в указанных областях обозначены индексами “1” и “2” соответственно,  $\tau_{1,2} = \pm(T - T_{f,F})/T_{f,F}$ . Два последних слагаемых в (1) описывают обменное взаимодействие парамагнитной пленки с ферромагнитными берегами, которое характеризуется константой

<sup>1)</sup>e-mail: andr@ipmras.ru

$l_J$ , имеющей размерность длины. Мы не учитываем влияния внешнего поля на распределение магнитного момента, предполагая, что это влияние мало по сравнению с влиянием обменного взаимодействия, действующего на границах пленки парамагнетика. Условия применимости данного приближения будут представлены ниже. Уравнения, соответствующие экстремуму функционала (1), и граничные условия имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} l_{10,20}^2 \frac{\partial^2 \mathbf{m}_{1,2}}{\partial z^2} \mp \tau_{1,2} \mathbf{m}_{1,2} - \frac{1}{M_{1,2}^2} m_{1,2}^3 &= 0, \\ -l_{10,20}^2 \frac{\partial \mathbf{m}_{1,2}}{\partial z} &= l_J (\mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_1) \Big|_{z=-d}, \\ l_{10,20}^2 \frac{\partial m_{1,2}}{\partial z} &= l_J (\mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_1) \Big|_{z=d}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $l_{10,20}^2 \approx kT_{f,F}/aM_{1,2}^2$ ,  $M_{1,2}$  – магнитные моменты насыщения пара- и ферромагнетика,  $a$  – межатомное расстояние [10]. Ограничимся рассмотрением параллельной и антипараллельной ориентации магнитных моментов ферромагнитных берегов. В этих случаях магнитный момент имеет только одну компоненту, отличную от нуля,  $\mathbf{m}_{1,2} = (0, m_{1,2}(z), 0)$ . Величина взаимного влияния ферромагнитных берегов определяется отношением толщины парамагнитной пленки ( $2d$ ) и корреляционной длины ( $l_1 = l_{10}/\sqrt{\tau_1}$ ). Если это отношение много больше единицы, то взаимодействие ферромагнетиков экспоненциально мало [11]. Интересуясь эффектом взаимодействия, будем рассматривать предельный случай малой толщины пленки,  $2d \ll l_1$ . Мы пренебрегаем другими механизмами межслойного обменного взаимодействия поскольку, как показано, например, в [12], эти механизмы играют роль в существенно более тонких слоях, чем рассматриваемые в нашей работе.

Для параллельной ориентации магнитных моментов в ферромагнитных берегах приближенное решение уравнений (2), удовлетворяющее граничным условиям, есть константа:  $m_1 = m_2 = m_{20}$ ,  $m_{20} = M_2 \sqrt{\tau_2}$ . Это решение справедливо при условии  $d \ll \ll (M_1/m_{20})l_{10}$ . Таким образом, параллельно намагниченные ферромагнетики индуцируют в парамагнитной прослойке магнитный момент, равный равновесному значению в ферромагнетике, что возможно при условии  $m_{20} < M_1$ . При антипараллельной конфигурации распределение магнитного момента является нечетной функцией координаты  $z$ . Ограничиваясь низшими членами в разложении магнитного мо-

мента парамагнетика по параметру  $d/l_{10}$ , будем искать решение уравнений (2) в виде

$$\begin{aligned} m_1 &= m_{10} \alpha \frac{z}{l_1}, \\ m_2 &= m_{20} \operatorname{th} \frac{z-d-z_0}{l_2}, \quad z > d, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $l_2 = l_{20} \sqrt{\frac{2}{\tau_2}}$  – корреляционная длина в ферромагнетике,  $m_{10} = M_1 \sqrt{\tau_1}$ . Неизвестные константы  $\alpha$  и  $z_0$  находятся из граничных условий:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{l_{20}^2 m_{20} l_1}{l_{10}^2 m_{10} l_2} \left( 1 - \operatorname{th}^2 \frac{z_0}{l_2} \right), \\ \operatorname{th} \frac{z_0}{l_2} &= \frac{\sqrt{1+4A^2}-1}{2A}, \quad A = \frac{l_{20}^2}{l_2 l_J} + \frac{l_{20}^2 d}{l_{10}^2 l_2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Как следует из (4), в случае антипараллельной ориентации ферромагнетики “размагничиваются” вблизи границ с парамагнитной пленкой. Величина “размагничивания” определяется соотношением обменных длин в объеме ( $l_{20}, l_2$ ) и на границе ( $l_J$ ) ферромагнетика, т.к. слагаемое, пропорциональное толщине пленки парамагнетика, при выбранных условиях мало ( $d < l_{10}^2/l_J$ ). Если обменное взаимодействие на границе велико ( $l_J \gg l_{20}^2/l_2$ ), то магнитный момент ферромагнетика вблизи границы мал. В обратном предельном случае он близок к своему равновесному значению в объеме. При этом средний (по толщине) магнитный момент парамагнитной пленки остается малым по сравнению со случаем параллельной ориентации берегов, как для “сильного”, так и для “слабого” обменного взаимодействия на границе.

Полученные приближенные решения позволяют оценить изменение свободной энергии и энтропии системы при изменении взаимной ориентации магнитных моментов ферромагнитных берегов. В случае параллельной ориентации для свободной энергии системы имеем

$$F_p = F_0 + 2d \left( \frac{1}{2} \tau_1 m_{20}^2 + \frac{1}{4M_1^2} m_{20}^4 \right), \quad (5)$$

где  $F_0$  – свободная энергия ферромагнитных берегов при равновесном значении магнитного момента. В случае антипараллельной ориентации, пренебрегая вкладом парамагнитной прослойки в свободную энергию и подставляя решение (4) в (1), находим

$$\begin{aligned} F_a &= F_0 + \frac{1}{3} m_{20}^2 l_2 \tau_2 \left( 2 - 3 \operatorname{th} \frac{z_0}{l_2} + \operatorname{th}^3 \frac{z_0}{l_2} \right) + \\ &+ l_J m_{20}^2 \operatorname{th}^2 \frac{z_0}{l_2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Из (6) при малых и больших значениях обменного взаимодействия на границах получаем

$$F_a \approx F_0 + \begin{cases} m_{20}^2 l_J, & l_J \ll l_{20}^2/l_2, \\ \frac{2}{3} m_{20}^2 l_2 \tau_2, & l_J \gg l_{20}^2/l_2. \end{cases} \quad (7)$$

Характер взаимодействия между ферромагнетиками через парамагнитную прослойку определяется соотношением свободных энергий  $F_p$  и  $F_a$ . Если взаимодействие на границе мало ( $l_J < d$ ), то  $F_p > F_a$  и минимуму свободной энергии соответствует антипараллельная ориентация. В этом случае основной вклад в энергию системы вносит намагничивание парамагнитной прослойки, что энергетически невыгодно. При  $l_J > d$  доминирующим является вклад, обусловленный “размагничиванием” ферромагнитных берегов, который приводит к основному состоянию с параллельной ориентацией магнитных моментов. Эффективное обменное взаимодействие ферромагнетиков через парамагнитную прослойку приводит к существованию поля сдвига  $H_{ex} = \frac{F_a - F_p}{M_2 L}$ , где  $L$  – суммарная толщина магнитных пленок. Пользуясь формулами (5), (7), получим  $H_{ex} \approx \frac{m_{20}^2 l_2 \tau_2}{M_2 L}$ ,  $l_J > d$ . Если направление магнитного момента одной из ферромагнитных пленок фиксировано, то изменение взаимной ориентации магнитных моментов ферромагнетиков происходит при приложении поля порядка поля сдвига  $H_{ex}$  [7–9]. При внешнем поле, большем  $-(H_{ex} - H_c/2)$ , реализуется параллельная, а при меньшем  $-(H_{ex} + H_c/2)$  – антипараллельная ориентация магнитных моментов ферромагнетиков (здесь  $H_c$  – поле коэрцитивности “свободной” пленки). Сделанное выше предположение о малости влияния внешнего магнитного поля на распределение магнитного момента в ферромагнетике и парамагнитной пленке означает, что должны выполняться следующие условия:  $H_{ex} < M_2 \tau_2^{3/2}$ ,  $H_{ex} < m_1(d) \tau_1$ . Подставляя сюда выражения для поля сдвига и  $m_1(d)$ , находим  $l_{20} < L$ ,  $\frac{\sqrt{\tau_2}}{\tau_1} < dL/l_{10}^2$ . Дифференцируя выражения (5) и (7) по температуре, получим значения энтропии  $S = -\partial F/\partial T$  при различной ориентации магнитных моментов в ферромагнитных берегах:

$$S_p = S_0 + dM_2^2 \left[ \frac{\tau_1}{T_F} - \frac{\tau_2}{T_f} + \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^2 \frac{\tau_2}{T_F} \right], \quad (8)$$

$$S_a \approx S_0 + \begin{cases} \frac{1}{T_F} M_2^2 l_J, & l_J \ll \frac{l_{20}^2}{l_2}, \\ \frac{1}{T_F} M_2^2 \frac{l_{20}^2}{l_2}, & l_J \gg \frac{l_{20}^2}{l_2}. \end{cases} \quad (9)$$

Таким образом, свободная энергия и энтропия системы существенно зависят от взаимной ориентации ферромагнитных пленок, которая может изменяться под действием внешнего магнитного поля, подобно тому как это происходит в магниторезистивных спин-вентильных элементах [13]. Предполагая адиабатичность процесса изменения взаимной ориентации магнитных моментов, оценим эффективность “магнитного охлаждения”:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dH} \Big|_{H=-H_{ex}} &\approx -\frac{T}{C} \frac{\partial S}{\partial H} \Big|_{H=-H_{ex}} \approx \\ &\approx -\frac{T}{C} \frac{S(-H_{ex} + H_c/2) - S(-H_{ex} - H_c/2)}{H_c} \approx \\ &\approx -\frac{T}{C} \frac{S_p - S_a}{H_c}, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $C$  – теплоемкость, которая при достаточно высокой температуре определяется колебаниями кристаллической решетки,  $C = 3kNv$ ,  $N$  – концентрация атомов,  $v$  – объем системы,  $k$  – постоянная Больцмана. Пренебрегая энтропией парамагнитной прослойки, получаем  $\frac{dT}{dH} \approx \frac{M_2^2 l_{20}^2}{3kN l_2 L} \frac{1}{H_c}$ . Отметим, что это предположение лишь занижает величину эффективности магнитного охлаждения. Для  $M_2 \sim 500$  Гс,  $l_2 \sim l_{20} \sim 20$  нм  $\sim L/3$ ,  $H_c \sim 10$  Э, соответствующих данным, приведенным в работе [7] для сплава  $Ni_{0.8}Cu_{0.2}$  ( $T_F \sim 300$  К), получим  $\frac{dT}{dH} \approx 20$  град/Тл.

В рамках рассматриваемой нами модели поле коэрцитивности “свободной” ферромагнитной пленки равно нулю. Чтобы учесть конечную коэрцитивность, обусловленную, например, одноосной анизотропией, нужно к энергии (1) добавить слагаемое вида  $-K m_{2y}^2$ , соответствующее одноосной магнитной анизотропии. При этом коэрцитивность станет равной  $H_c = K/M_2$ . Такая добавка не скажется на полученных результатах для разности энтропий (10), т.к. в рассматриваемых нами коллинеарных конфигурациях изменение магнитного момента обусловлено изменением его модуля, а не ориентации. Выполненная оценка величины магнитокалорического эффекта указывает на возможность существенного увеличения эффективности магнитного охлаждения в рассматриваемой неоднородной системе. Обменное взаимодействие на границах парамагнетика с ферромагнитными берегами приводит к уменьшению модуля магнитного момента парамагнитной пленки и ферромагнетиков в случае антипараллельной ориентации их магнитных моментов и, следовательно, к возрастанию энтропии системы по сравнению со случаем параллельной ориентации. Переключение между состояниями с разной энтропией осуществляется

небольшим внешним полем порядка поля коэрцитивности “свободного” ферромагнитного слоя при условии, что к системе приложено постоянное поле, компенсирующее обменное взаимодействие между пленками ферромагнетика.

Работа выполнена при поддержке гранта #02.49.21.0003 в рамках соглашения между МОН РФ и ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

1. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, М. (1971).
2. А. М. Tishin and Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its application*, IOP Publishing Ltd. (2003).
3. V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
4. V. I. Zverev, A. M. Tishin, and M. D. Kuz'min, *J. Appl. Phys.* **107**, 043907 (2010).
5. C. W. Miller, D. D. Belyea, and B. J. Kirby, *J. Vac. Sci. Tech. A* **32**, 040802 (2014).
6. T. Mukherjee, S. Sahoo, R. Skomski, D. J. Sellmyer, and Ch. Binek, *Phys. Rev. B* **79**, 144406 (2009).
7. A. F. Kravets, A. N. Timoshevskii, B. Z. Yanchitsky, M. A. Bergmann, J. Buhler, S. Andersson, and V. Korenivski, *Phys. Rev. B* **86**, 214413 (2012).
8. A. F. Kravets, Yu. I. Dzhezherya, A. I. Tovstolytkin, I. M. Kozak, A. Gryshchuk, Yu. O. Savina, V. A. Pashchenko, S. L. Gnatchenko, B. Koop, and V. Korenivski, *Phys. Rev. B* **90**, 104427 (2014).
9. A. M. Kadigrobov, S. Andersson, D. Radić, R. I. Shekhter, M. Jonson, and V. Korenivski, *J. Appl. Phys.* **107**, 123706 (2010).
10. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Статистическая физика*, Наука, М. (1978), ч. 2.
11. D. Schwenk, F. Fishman, and F. Schwabl, *Phys. Rev. B* **38**, 11618 (1988).
12. S. O. Demokritov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 925 (1998).
13. А. Ферг, П. А. Грюнберг, *УФН* **178**, 1335 (2008).