

PACS numbers: 65.80.-g, 75.30.Sg, 75.45.+j, 75.50.Bb, 75.50.Cc, 75.60.Ch, 75.75.Fk

Магнетокалоричні властивості циліндричних нікелевого та залізного нанодротів, які містять поперечну доменну стінку

А. Б. Шевченко

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Оглянуто магнетокалоричний ефект (МКЕ) у циліндричних феромагнетних нанодротах (ФН), магнетна структура яких характеризується локальною просторовою областю із Неєлевим типом перетворення вектора намагнетованості \mathbf{M} — поперечною доменною стінкою (ДС). На прикладі нікелевого та залізного нанодротів показано, що вплив теплового руху ДС у слабкому магнетному полі, істотно меншому за $2\pi M$, приводить до негативного МКЕ в системі. У разі відсутності ДС у дротах має місце позитивний МКЕ. Оцінки показують, що, використовуючи негативний МКЕ, можна зменшити (збільшити за зворотної зміни магнетного поля) температуру компактів із 10^3 – 10^4 нікелевих (залізних) нанодротів на 1 К. Наведені в огляді результати мають практичне значення у контексті розробки модернових технологій, які ґрунтуються на магнетокалоричних властивостях циліндричних ФН, які містять поперечну ДС.

Ключові слова: циліндричний феромагнетний нанодріт, поперечна доменна стінка, магнетне поле, магнетокалоричний ефект, ентропія.

The magnetocaloric effect (MKE) in cylindrical ferromagnetic nanowires (FN), the magnetic structure of which is characterized by a local spacing region with a Néel's type of transformation of magnetization vector \mathbf{M} —a cross domain wall (DW), is reviewed. For nickel and iron nanowires, it is shown that the influence of the thermal motion of DW in a weak magnetic field

Corresponding author: Andriy Borysovyeh Shevchenko
E-mail: andborshev@ukr.net

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: A. B. Shevchenko, Magnetocaloric Properties of Cylindrical Nickel and Iron Nanowires Containing a Cross Domain Wall, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 7: 621–636 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.07.0621](https://doi.org/10.15407/mfint.46.07.0621)

smaller significantly than $2\pi M$ causes a negative MKE. In the absence of DW, there is a positive MKE in wires. Estimates show that it is possible by means of a negative MKE to reduce (or to increase with the reverse change of the magnetic field) the temperature of a compact comprised of 10^3 – 10^4 nickel (iron) nanowires by 1 K. The results presented in review are of practical importance in the context of the development of state-of-the-art technologies, which are based on the magnetocaloric properties of cylindrical FN with a cross DW.

Key words: cylindrical ferromagnetic nanowire, cross domain wall, magnetic field, magnetocaloric effect, entropy.

(Отримано 25 травня 2024 р.; остаточн. варіант — 6 червня 2024 р.)

1. ВСТУП

Одним із перспективних напрямів пошуку нових методів охолодження/розігріву є розробка твердотільних кріоелектронних інтегральних систем, пов'язаних із калоричними ефектами різної фізичної природи, які мають місце у твердих тілах. У загальному випадку ці явища спричинено зміною ентропії та температури термодинамічних систем із зміною узагальнених зовнішніх полів (електричних, магнетних, зовнішніх напружень, тиску) в ізотеричному й адіабатичному процесах відповідно. Воднораз ефект охолодження/розігріву виникає за рахунок взаємодії зовнішніх полів із мікро/наноструктурними складовими самого твердого тіла: доменами, домішками, йонами, ядрами.

Серед калоричних явищ у твердих тілах вирізняють електро-, баро-, еласто- та магнетокалоричний ефекти. У подальшому зупинимось на останньому. Даний ефект був відкритий П. Вейссом та А. Піккардом у 1918 році [1], а його перші системні вимірювання було виконано в роботі [2]. Магнетокалоричний ефект (МКЕ) є дієвим фізичним механізмом, який уможливорює впливати на температуру й ентропію магнетних матеріалів. У процесі адіабатної зміни величини зовнішнього магнетного поля розрізнять позитивний і негативний магнетокалоричні ефекти. У першому випадку температура системи із збільшенням (зменшенням) амплітуди поля зростає (понижується), у другому — понижується (зростає). Використовуючи цей ефект, можна досліджувати магнетну ентропію та тепломісткість магнетика, дані про які дають інформацію щодо взаємозв'язку між його термодинамічними та магнетними характеристиками, а також доповнюють відомості про його магнетне впорядкування. Крім того, МКЕ характеризує поведінку магнетика у зовнішньому магнетному полі. Більш докладно про дане явище, методи мірювання, матеріали, у яких воно відбувається, практичні аспекти та перспективи його застосування можна ознайомитися в

оглядах [3–10].

Сучасний стан розвитку фізичної науки зумовлює особливий інтерес до наномасштабних феромагнетних матеріалів [11], серед яких окремо вирізняють протяжні системи: наносмуги, нанодроги, нанонитки тощо. Унікальні структурні та термодинамічні властивості цих об'єктів роблять їх вельми привабливими щодо застосування в перспективних нано-, біо- та медичних технологіях [12]. У даному контексті слід відмітити роботу [13], у якій вперше МКЕ досліджувався у циліндричному феромагнетному нанодроті (ФН), який містив поперечну доменну стінку (ДС). Було встановлено, що у ферит-гранатовому нанодроті у слабких магнетних полях, величина яких істотно менша за поле магнетування дроту, чинник теплового руху ДС зумовлює негативний МКЕ. Водночас сам ефект має яскраво виражений розмірний характер: слабшає із збільшенням діаметра нанодроту. Крім того, у роботі [14] було показано, що процес адіабатичної зміни зовнішнього магнетного поля у нанодротах, які містять ДС, узгоджується із засадничим принципом саморегульованих систем Ле Шательє–Брауна [15]. МКЕ у залізному та нікелевому нанодротах, магнетна структура яких характеризується поперечною ДС, вивчався у статті [16].

Окрім циліндричних ФН, МКЕ досліджували також і в нанодротах, одержаних електроосадженням Гойслерових стопів (див., наприклад, роботи [17–20]). Так, у статті [17] МКЕ вивчали у дротах на основі сполуки Ni–Mn–Ga. Авторами було встановлено ізотермічний стрибок ентропії в області мартенситного перетворення дротів. Аналогічне явище було зафіксовано і в роботі [18] для нанодротів на основі Ni₂MnGa, вкритих скляною оболонкою, та у статтях [19, 20] для мікродротів на основі стопів Ni–Mn–Ga–Co–Gd і Ni₂FeGa відповідно. Воднораз сам ефект у вказаних вище матеріалах відбувався, як і у випадку циліндричних ФН із поперечною ДС, у області слабких магнетних полів. Зазначимо, що дані матеріали вельми затребувані в якості холодоагентів, приводів, давачів, сенсорів, термореле тощо.

Зазначені вище роботи започатковують новий актуальний напрям у фізиці наномасштабних систем — вивчення калоричних явищ у протяжних наносистемах із широким спектром функціональних можливостей. Вочевидь, що він мав би також включати й дослідження впливу нанорозмірних домішок на перебіг самих калоричних процесів. Так, наприклад, за допомогою поперечної ДС можна не тільки впливати на термодинамічні стани нанодротів [21, 22], але й змінювати температурний знак МКЕ [16], який в них відбувається. Саме розгляду МКЕ у циліндричних нікелевому та залізному нанодротах із поперечною ДС і присвячено дану роботу. Сформульовані в ній на основі результатів статей [13, 14, 16] і монографії [23] висновки й узагальнення мають сприяти формуванню вка-

заного напрямку досліджень.

2. МАГНЕТНА ЕНТРОПІЯ ЦИЛІНДРИЧНОГО ФН, ЯКИЙ МІСТИТЬ ПОПЕРЕЧНУ ДС

Вважаючи процес адіабатичним, із умови $dS = 0$ (S — ентропія системи) одержуємо залежність між зміною амплітуди зовнішнього магнетного поля $h_z \ll 1$ ($h_z = H_z / (4\pi M)$, вісь Oz Декартової системи координат напрямлено вздовж довгої осі циліндра) та температурою T нанодроту, який містить поперечну ДС:

$$\frac{dh_z}{dT} = - \frac{c_{V,h_z} / T}{(\partial S_{\text{DW}} / \partial h_z)_{V,T} + (\partial S_m / \partial h_z)_{V,T}}, \quad (1)$$

де c_{V,h_z} — теплоємність дроту, S_{DW} — ентропія, зумовлена тепловим рухом ДС у магнетному полі H_z , S_m — ентропія магнетонів.

У відповідності до [23] ентропію теплового руху поперечної ДС запишемо наступним чином:

$$S_{\text{DW}} = \frac{Nk_B c e^{-a}}{2\delta_t} \times \left[(1+a) \left(1 + \ln D - \frac{1}{2} \ln a + \ln(\text{sh}(ah_z) / (ah_z)) \right) + \frac{3}{2} - ah_z \text{cth}(ah_z) \right], \quad (2)$$

де k_B — Больцманова стала, c — параметер ґратниці матеріалу нанодроту, $a = \pi^{3/2} A^{1/2} M d^2 / (k_B T)$, A — параметер обміну, d — діаметер нанодроту, $\delta_t = (A / (\pi M^2))^{1/2}$ — параметер ширини поперечної ДС. Вираз для S_{DW} було одержано нами за формулою

$$S_{\text{DW}} = -\partial F_{\text{DW}} / \partial T, \quad (3)$$

де $F_{\text{DW}} = -Nk_B T (c / (2\delta_t)) e^{-a} (1 + \ln D - 2^{-1} \ln a + \ln(\sinh(ah_z) / (ah_z)))$ — вільна енергія теплового руху поперечної ДС, $D = d^2 A^{1/2} / (2\sqrt{2}\gamma\hbar)$, γ — гіромагнетне відношення, \hbar — Планкова стала.

Використовуючи F_{DW} , можна також визначити \bar{M} — середній магнетний момент нанодроту, спричинений тепловим рухом ДС:

$$\bar{M} = - \frac{1}{2\pi M} \frac{\partial F_{\text{DW}}}{\partial h_z} = VM e^{-a} L(ah_z), \quad (4)$$

де $L(x) = \text{cth}x - 1/x$ — Лянжевенієва функція.

Зважаючи на те, що зазвичай $a \ll 1$, із (4) для множини частинок, поперечний розмір яких складає $2\delta_t$, можна одержати вираз

для середньої намагнетованості ансамблю парамагнетних йонів у зовнішньому магнетному полі (див. формулу (23.52) у монографії [24]). Більш докладно із властивостями \bar{M} можна ознайомитись за роботою [22].

Диференціюючи далі за полем h_z вираз (2), одержуємо наступне співвідношення:

$$\frac{\partial S_{\text{DW}}}{\partial h_z} = N k_B \frac{c}{2\delta_t} a e^{-a} \left(aL(ah_z) - ah_z \frac{\partial L(ah_z)}{\partial ah_z} \right). \quad (5)$$

Враховуючи (4), вираз (5) перепишемо у вигляді:

$$\frac{\partial S_{\text{DW}} / N_t}{\partial H_z} = \frac{a\bar{M} - H_z \partial \bar{M} / \partial H_z}{T},$$

де $N_t = \pi d^2 / (4c^2)$ — кількість фонових у поперечному напрямку нанодроту.

Нехтуючи членом $a\bar{M} / T$, останню формулу можна перетворити наступним чином:

$$\frac{\partial \bar{S}_{\text{DW}}}{\partial H_z} = \frac{\bar{M}}{T}, \quad (6)$$

де $\bar{S}_{\text{DW}} = S_{\text{DW}} / N_t + \bar{M} H_z$ — середня ентропія (на одиницю квазічастинки), визначена з точністю до сталої (див. формулу (3)), яка залежить від поля H_z .

Легко бачити, що вираз (6) узгоджується із відомим співвідношенням між ентропією та середнім магнетним моментом квазічастинки [15].

У свою чергу, ентропію S_m знаходимо із термодинамічного потенціалу системи магніонів у феромагнетикі Ω_m :

$$S_m = -\partial \Omega_m / \partial T, \quad (7)$$

який, згідно з [24], має вигляд

$$\Omega_m = -N \frac{k_B T}{6\pi^2} \left(\frac{T}{T_K} \right)^{3/2} \int_0^{\pi/2} d\theta I(\theta, \alpha, \beta) \sin \theta, \quad (8)$$

де $\alpha = 4\pi \mu_B M / (k_B T)$, $\beta = 2\mu_B H_z / (k_B T)$, μ_B — Борів магнетон, а

$$I(\theta, \alpha, \beta) = \int_{\sqrt{\beta^2 + \alpha \beta \sin^2 \theta}}^{\infty} \frac{dx}{e^x - 1} [(\alpha^2 \sin^4 \theta + x^2)^{1/2} - (\alpha \sin^2 \theta + \beta)]^{3/2}.$$

Неважно бачити, що $h_z = \beta / \alpha$. Враховуючи даний факт, інтеграл $I(\theta, \alpha, \beta)$ у (8) перепишемо наступним чином:

$$I(\theta, \alpha, \beta) = I(\theta, \alpha, h_z) = \int_{a(\theta, h_z)}^{\infty} dx f(x, \theta, \alpha, h_z), \quad (9)$$

де $f(x, \theta, \alpha, h_z) = \frac{\alpha^{3/2} \left([1 + x^2 / (\alpha^2 \sin^4 \theta)]^{1/2} - (1 + h_z \sin \theta) \right)^{3/2} \sin^3 \theta}{e^x - 1}$, а

нижня границя $a(\theta, h_z) = \alpha \sqrt{h_z^2 + 2h_z \sin^2 \theta}$.

Вочевидь, що у випадку слабких магнетних полів ($h_z \ll 1$) вираз (9) можна розвинути в ряд за степенями h_z . Тоді (для спрощення сприйняття формул опускаємо в них залежність від змінних θ і α):

$$I(h_z) = I(0) + \left(\frac{\partial I(h_z)}{\partial h_z} \right)_{h_z=0} h_z, \quad (10)$$

де у відповідності до формули Ньютона–Ляйбніца

$$\frac{\partial I(h_z)}{\partial h_z} = \int_{a(h_z)}^{\infty} dx \frac{\partial}{\partial h_z} f(x, h_z) - f(a(h_z), h_z) \frac{\partial a(h_z)}{\partial h_z}.$$

Записуючи даний вираз, ми врахували, що доданок, який відповідає верхній границі інтегрування, обертається в нуль.

Враховуючи, що $\alpha \ll 1$, після підстановки першого доданку із формули (10) у (8) та інтегрування одержаного результату за полярним кутом θ одержуємо відомий вираз для термодинамічного потенціалу системи магніонів Ω_m^0 за відсутності зовнішнього магнетного поля [24]:

$$\Omega_m^0 = -N \frac{k_B T}{6\pi^2} \left(\frac{T}{T_K} \right)^{3/2} \Gamma(5/2) \zeta(5/2),$$

де $\Gamma(x)$ — гамма-функція.

Далі, виходячи із розвинення (10), після ряду нескладних перетворів знаходимо

$$\left(\frac{\partial I(h_z)}{\partial h_z} \right)_{h_z=0} = -\frac{3}{2} \alpha^{1/2} \Gamma(3/2) \zeta(3/2) \sin^2 \theta. \quad (11)$$

Враховуючи формули (7), (8), (11), одержуємо вирази для термодинамічного потенціалу Ω_{m, h_z} й ентропії S_{m, h_z} системи феромагнетних магніонів у слабкому магнетному полі H_z :

$$\Omega_{m, h_z} = \frac{N \gamma \hbar M \zeta(3/2)}{6\pi^{1/2}} \left(\frac{T}{T_K} \right)^{3/2} h_z, \quad S_{m, h_z} = -\frac{N k_B}{4\pi^{1/2}} \zeta(3/2) \frac{\gamma \hbar M}{k_B T} \left(\frac{T}{T_K} \right)^{3/2} h_z. \quad (12)$$

Таким чином, використовуючи співвідношення (5), (12), знаходимо $g(a, h_z) = ((\partial S_{\text{DW}} / \partial h_z)_{V, T} + (\partial S_m / \partial h_z)_{V, T}) / (Nk_B)$ — магнетну ентропію нанодроту, знак якої, у відповідності до (1), визначає тип його термодинамічної взаємодії із зовнішнім магнетним полем H_z :

$$g(a, h_z) = \frac{c}{2\delta_t} a e^{-a} \left(aL(ah_z) - ah_z \frac{\partial L(ah_z)}{\partial ah_z} \right) - \frac{\zeta(3/2)\gamma\hbar M a \delta_t}{4\pi^{3/2} d^2 A} \left(\frac{\pi d^2 A}{a\delta_t k_B T_K} \right). \quad (13)$$

Так, якщо $g(a, h_z) > 0$, температура системи зменшується із збільшенням величини поля H_z , а якщо $g(a, h_z) < 0$, має місце зворотній ефект. Дані температурні режими нанодроту являють собою так звані магнетокалоричні властивості, які характеризують зміну його температури у зовнішньому магнетному полі. Відповідно, в першому випадку в ФН відбувається негативний МКЕ, в другому — позитивний МКЕ.

Використовуючи наступні чисельні дані: $c_{\text{Ni}} = 3,524 \cdot 10^{-8}$ см, $c_{\text{Fe}} = 2,866 \cdot 10^{-8}$ см, $M_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^2$ Гс, $M_{\text{Fe}} = 1,7 \cdot 10^3$ Гс, $A_{\text{Ni}} = 10^{-6}$ ерг·см⁻¹, $A_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{-6}$ ерг·см⁻¹, проводимо розрахунок функцій $g(a, h_z)$ для нікелевого та залізного нанодротів (див. рис. 1 і 2 відповідно).

Легко бачити, що в обох випадках є температурні інтервали $\Delta T_{\text{Ni,Fe}}$, в межах яких $g(a, h_z) > 0$, тобто в даних системах відбувається негативний МКЕ. Водночас ширини зазначених інтервалів зрос-

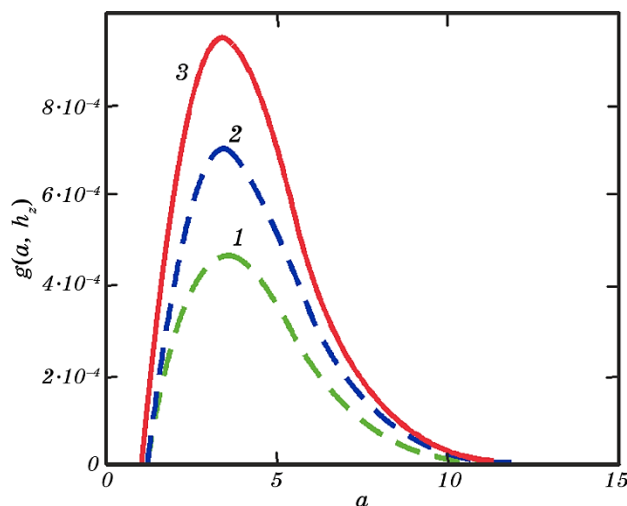


Рис. 1. Температурні залежності функції $g(a, h_z)$ для нікелевого нанодроту діаметром $d = 1,25$ нм за різних значень поля h_z : 1 — $h_z = 0,1$, 2 — $h_z = 0,15$, 3 — $h_z = 0,2$.

Fig. 1. Temperature dependences of function $g(a, h_z)$ for nickel nanowire of diameter $d = 1.25$ nm at various values of field h_z : 1— $h_z = 0.1$, 2— $h_z = 0.15$, 3— $h_z = 0.2$.

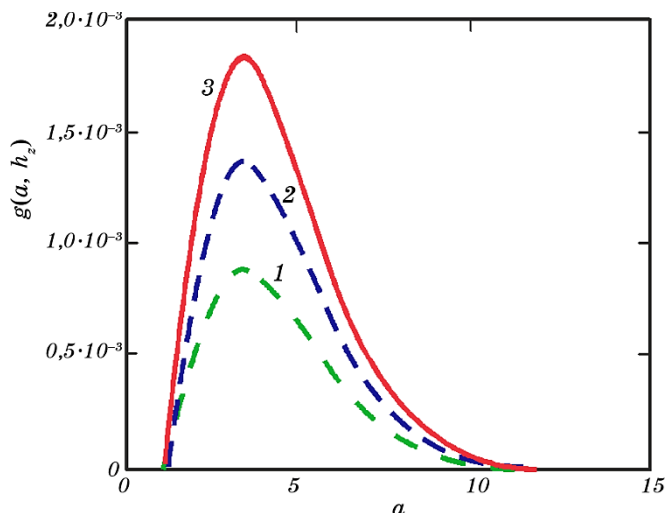


Рис. 2. Температурні залежності функції $g(a, h_z)$ для залізного нанодроту діаметром $d = 1$ нм за різних значень поля h_z : 1 — $h_z = 0,1$, 2 — $h_z = 0,15$, 3 — $h_z = 0,2$.

Fig. 2. Temperature dependences of function $g(a, h_z)$ for iron nanowire of diameter $d = 1$ nm at various values of field h_z : 1— $h_z = 0.1$, 2— $h_z = 0.15$, 3— $h_z = 0.2$.

тають із збільшенням амплітуди магнетного поля. Так, для нікелевого нанодроту ($d = 1,25$ нм) маємо: $277,7 \text{ К} \geq \Delta T_{\text{Ni}} \geq 28,5 \text{ К}$ ($h_z = 0,1$), $288,7 \text{ К} \geq \Delta T_{\text{Ni}} \geq 27,3 \text{ К}$ ($h_z = 0,15$), $303,7 \text{ К} \geq \Delta T_{\text{Ni}} \geq 26,1 \text{ К}$ ($h_z = 0,2$); для залізного нанодроту ($d = 1$ нм): $819,3 \text{ К} \geq \Delta T_{\text{Fe}} \geq 92,1 \text{ К}$ ($h_z = 0,1$), $860 \text{ К} \geq \Delta T_{\text{Fe}} \geq 88 \text{ К}$ ($h_z = 0,15$) і $917 \text{ К} \geq \Delta T_{\text{Fe}} \geq 83,6 \text{ К}$ ($h_z = 0,2$).

Таке ж явище має місце й для температур $T_{\text{max Ni, Fe}}$, які відповідають максимумам функцій $g(a, h_z)$. Це демонструють наступні ряди значень для нікелевого нанодроту ($d = 1,25$ нм): $T_{\text{max Ni}} = 92 \text{ К}$ ($h_z = 0,1$), $T_{\text{max Ni}} = 92,7 \text{ К}$ ($h_z = 0,15$), $T_{\text{max Ni}} = 94,6 \text{ К}$ ($h_z = 0,2$) та й залізного нанодроту ($d = 1$ нм): $T_{\text{max Fe}} = 283,2 \text{ К}$ ($h_z = 0,1$), $T_{\text{max Fe}} = 285 \text{ К}$ ($h_z = 0,15$), $T_{\text{max Fe}} = 291 \text{ К}$ ($h_z = 0,2$).

Даний результат є наслідком збільшення магнетним полем H_z кількості мікростанів ДС в одиничній комірці $2\delta_t$ її фазового простору. Зрозуміло, що подальше зростання H_z приводить до підсилення цього явища (див. рис. 3, 4), тобто до збільшення ентропії теплового руху ДС. Як наслідок, відбувається збільшення величини $T_{\text{max Ni, Fe}}$, а також граничних значень температурних інтервалів $\Delta T_{\text{Ni, Fe}}$. Крім того, температура верхньої (нижньої) границі інтервалу $\Delta T_{\text{Ni, Fe}}$ підвищується (понижується) також і за рахунок включення в температурний діапазон точок визначення функції $g(a, h'_z)$, які відповідають амплітудам зовнішніх магнетних полів h'_z , менших за

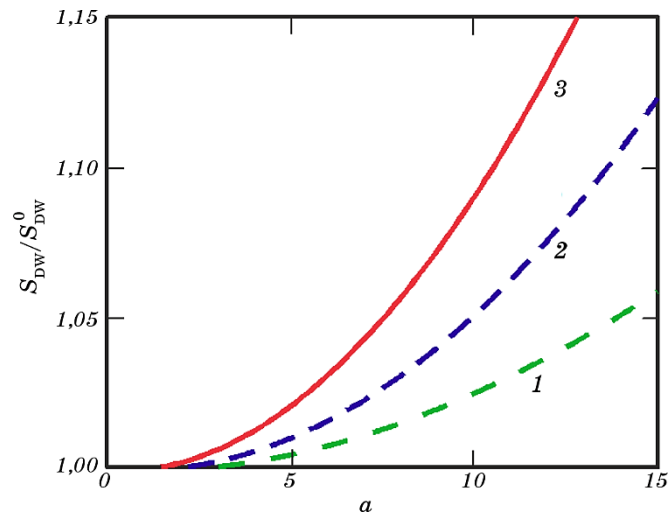


Рис. 3. Температурні залежності відносної ентропії $S_{\text{DW}} / S_{\text{DW}}^0$ (S_{DW}^0 — ентропія теплового руху поперечної ДС без магнетного поля) за різних значень зовнішнього магнетного поля для циліндричного нікелевого нанодроту ($d = 1,25$ нм): 1 — $h_z = 0,1$, 2 — $h_z = 0,15$, 3 — $h_z = 0,2$.

Fig. 3. Temperature dependences of relative entropy $S_{\text{DW}} / S_{\text{DW}}^0$ (S_{DW}^0 is the entropy of thermal motion of a cross DW without magnetic field) at various values of external magnetic field for a cylindrical nickel nanowire ($d = 1.25$ nm): 1— $h_z = 0.1$, 2— $h_z = 0.15$, 3— $h_z = 0.2$.

величини поля h_z .

Температурно-польові залежності, аналогічні до наведених вище, мають місце також і для циліндричного ферит-гранатового нанодроту [14].

Відмітимо, що негативний МКЕ є наслідком порівнянності тепломісткості теплового руху поперечної ДС із магнетною тепломісткістю нанодроту. Як показують розрахунки, виконані в роботах [13, 21, 25], дане явище помітно слабшає за температур, більших за температуру Дебая T_D матеріалів дротів. Втім, негативний МКЕ може бути посилений шляхом зменшення величини намагнетованості нанодроту (див. нижче).

Вочевидь, що збільшення діаметра нанодроту зумовлює послаблення чинника теплового руху ДС. Це, в свою чергу, приводить до зменшення області визначення ефекту, який розглядається. Критичний діаметер d_{cr} нікелевого нанодроту, за якого ще має місце МКЕ, знаходимо з умови рівності кореня рівняння, яке визначає нижню границю інтервалу явища — $g(a_{\text{cr}}, h_z) = 0$, температурі Кюрі нікелю. Відповідні розрахунки, виконані для $h_z = 0,15$, дають $d_{\text{cr, Ni}} = 5,4$ нм. Аналіза кривої $g(a, h_z)$, зроблена для того ж значення

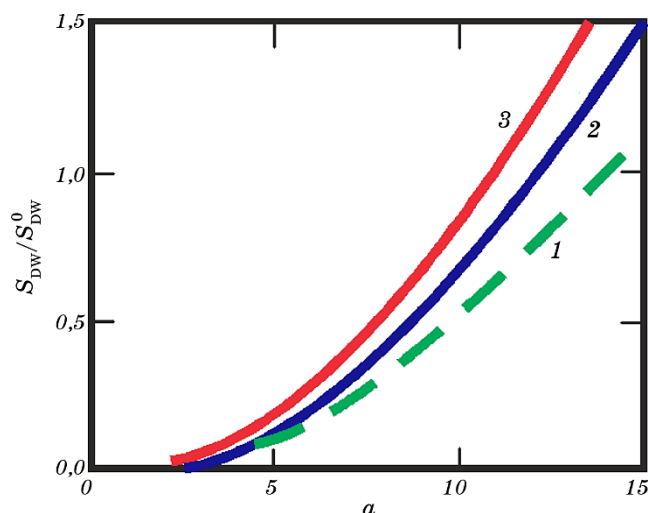


Рис. 4. Температурні залежності відносної ентропії $S_{\text{DW}} / S_{\text{DW}}^0$ за різних значень зовнішнього магнетного поля для циліндричного залізного нанодроту ($d = 1$ нм): 1 — $h_z = 0,1$, 2 — $h_z = 0,15$, 3 — $h_z = 0,2$.

Fig. 4. Temperature dependences of relative entropy $S_{\text{DW}} / S_{\text{DW}}^0$ at various values of external magnetic field for a cylindrical iron nanowire ($d = 1$ nm): 1 — $h_z = 0.1$, 2 — $h_z = 0.15$, 3 — $h_z = 0.2$.

магнетного поля, показує, що для залізного нанодроту $d_{\text{cr,Fe}} = 3,16$ нм. Наведені дані вказують, що розглянутий нами ефект є суто наномасштабним явищем. Крім того, значення критичних радіусів нанодротів помітно перебільшують параметер ґратниці матеріалів, що узгоджується із наближенням застосування формул (12). Разом з тим, дані величини мають бути меншими за радіуси $3,1 \cdot 10^2$ нм для нікелевого і $1,3 \cdot 10^2$ нм для залізного дротів, за яких починає формуватися ДС із Блоховою точкою [26].

У граничному випадку $d \rightarrow \infty$ (перехід до об'ємних ферромагнетиків) безрозмірний параметер $a = 4AS_n / (\delta_t k_B T) = \pi A d^2 / (\delta_t k_B T)$ також прямує до ∞ . Враховуючи цей факт, із формули (13) одержуємо, що магнетна ентропія системи визначається виключно ентропією ферромагнетних магنونів, і в системі відбувається тільки позитивний МКЕ.

Зауважимо, що у роботах [13, 21, 22] було встановлено посилення впливу теплового руху ДС на термодинамічні властивості ФН із зменшенням їхньої намагнетованості. Цей висновок узгоджується із одержаними нами значеннями критичного діаметра ефекту для нанодротів, величина M яких менша за намагнетованість насичу нікелю і заліза: $d_{\text{cr,Ni}} = 8$ нм (збільшення на 48%) для $M_{\text{Ni}} = 2,5 \cdot 10^2$ Гс і $d_{\text{cr,Fe}} = 4,03$ нм (збільшення на 27,5%) для $M_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^3$ Гс ($h_z = 0,15$)

відповідно.

3. ОЦІНКА МКЕ В НІКЛЕВОМУ ТА ЗАЛІЗНОМУ НАНОДРОТАХ, ЯКІ МІСТЯТЬ ПОПЕРЕЧНУ ДС

Оцінимо величину негативного МКЕ в циліндричних ніклевому та залізному нанодротах. Під час розгляду даного питання будемо враховувати фонону тепломісткість системи, порядок величини якої відповідає даній термодинамічній характеристиці ніклю та заліза. Визначимо верхню границю температурного інтервалу функцій $g_{\text{Ni,Fe}}(a, h_z)$ температурою T_D . Тоді для $T < T_D$ формулу (1) можна переписати у вигляді

$$G(a, h_z)dh_z = \frac{12\pi^4 C^3}{5} da, \quad (14)$$

де $G(a, h_z) = a^4 g(a, h_z)$, $C = \pi^{3/2} d^2 A^{1/2} M / (k_B T_D)$.

Графіки функцій $G(a, h_z)$ для нікелевого та залізного нанодротів наведено на рис. 5 і 6 відповідно. Видно, що $G(a, h_z)$ мають достатньо різкий максимум, в якому, як показують розрахунки,

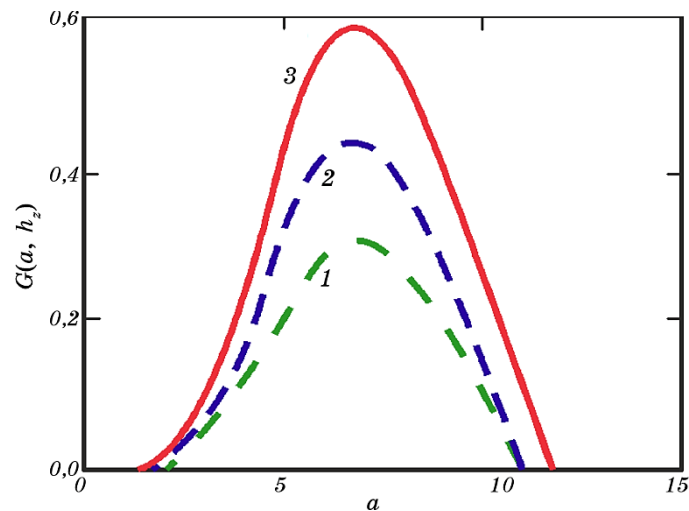


Рис. 5. Температурні залежності функції $G(a, h_z)$ за різних магнетних полів h_z для нікелевого нанодроту діаметром $d = 1,25$ нм: 1 — $h_z = 0,1$, 2 — $h_z = 0,15$, 3 — $h_z = 0,2$.

Fig. 5. Temperature dependences of function $G(a, h_z)$ at various magnetic fields h_z for a nickel nanowire of diameter $d = 1.25$ nm: 1— $h_z = 0.1$, 2— $h_z = 0.15$, 3— $h_z = 0.2$.

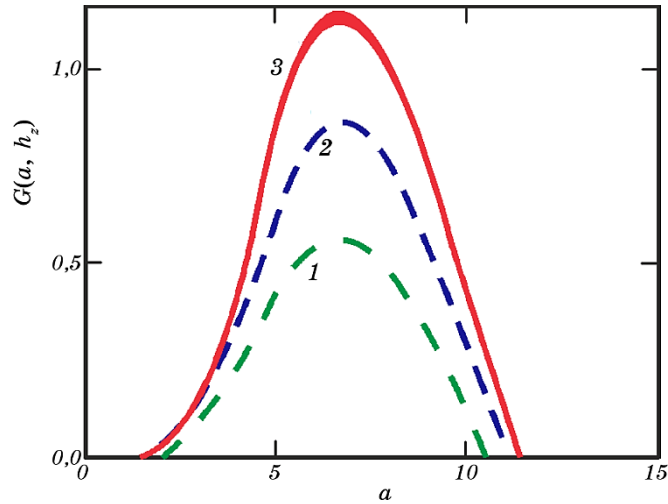


Рис. 6. Температурні залежності функції $G(a, h_z)$ за різних магнетних полів h_z для залізного нанодроту діаметром $d = 1$ нм: 1 — $h_z = 0,1$, 2 — $h_z = 0,15$, 3 — $h_z = 0,2$.

Fig. 6. Temperature dependences of function $G(a, h_z)$ at various magnetic fields h_z for an iron nanowire of diameter $d = 1$ nm: 1— $h_z = 0.1$, 2— $h_z = 0.15$, 3— $h_z = 0.2$.

$$G(a_{\max}, h_z) \gg \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial a^2} \right) \Big|_{a=a_{\max}} .$$

Тому зробимо оцінку МКЕ поблизу точки a_{\max} , оскільки саме в цій області найбільш сильно проявляється дане явище.

Розвиваючи далі в околі a_{\max} функцію $G(a, h_z)$, після інтегрування одержаного виразу із (14) знаходимо:

$$G(a_{\max_c}, h_{z_c}) \Delta h_z = \frac{12\pi^4 C^3 \Delta T}{5T_{\max}}, \quad (15)$$

де a_{\max_c} — значення a_{\max} , яке відповідає середньому значенню магнетного поля h_{z_c} , обраному на інтервалі: $\Delta h_z = h_{z_2} - h_{z_1}$, $\Delta T = T_1 - T_2$, де T_1 — початкова температура нанодроту, T_2 — кінцева.

Для нікелевого нанодроту з діаметром $d = 1,25$ нм для зміни магнетного поля $\Delta h_z = 0,1-0,2$ маємо: $h_{z_c} = 0,15$, $a_{\max_c} = 6,864$, $G(a_{\max_c}, h_{z_c}) = 0,451$, $T_{\max} \cong 46$ К. Тоді з формули (15) знаходимо $\Delta T \cong 2 \cdot 10^{-3}$ К.

Розрахунки показують, що подальше збільшення діаметра нанодроту приводить до послаблення негативного МКЕ. Так, для $d = 2$ нм $T_{\max} \cong 120,3$ К, $\Delta T \cong 3,3 \cdot 10^{-4}$ К; для $d = 2,5$ нм $T_{\max} \cong 188$ К, $\Delta T \cong 1,4 \cdot 10^{-4}$ К. Вочевидь, що зміна магнетного поля в зворотньому напрямку $\Delta h_z = 0,2-0,1$ змінює знак інтервалу ΔT на протилежний.

Оцінка згідно з виразом (15) негативного МКЕ для залізного нанодроту (в тому ж діапазоні магнетних полів) дає наступний ряд значень: для $d = 1$ нм $T_{\max} \cong 142,8$ К, $\Delta T \cong 8,5 \cdot 10^{-4}$ К; для $d = 1,25$ нм $T_{\max} \cong 225$ К, $\Delta T \cong 3,45 \cdot 10^{-4}$ К; для $d = 1,5$ нм $T_{\max} \cong 326,56$ К, $\Delta T \cong 1,7 \cdot 10^{-4}$ К.

Наведені вище розрахунки вказують на можливість зміни за допомогою негативного МКЕ початкової температури масиву із $\sim 10^3-10^4$ ніклевих і залізних нанодротів на величину ~ 1 К. Водночас діаметри нанодротів, які відповідають даному явищу, збільшуються із зменшенням величини їхньої намагнетованості. Наприклад, у ніклевому нанодроті з $M = 10^2$ Гс значення $\Delta T \cong 1,4 \cdot 10^{-4}$ К досягається вже для $d = 5,6$ нм. В свою чергу, в залізному нанодроті з $M = 10^3$ Гс зміна температури $\Delta T \cong 1,7 \cdot 10^{-4}$ К реалізується для $d = 2$ нм.

Зрозуміло, що за відсутності ДС у нанодроті має відбуватися позитивний МКЕ. В цьому випадку функція $g(a, h_z) < 0$.

Далі, виходячи з формул (12), (14), для малої відносної зміни температури системи $\Delta T/T_1 \ll 1$, де $\Delta T = T_2 - T_1$, знаходимо

$$\Delta T = \frac{5\zeta(3/2)\gamma\hbar M}{48\pi^{4,5}k_B T_D} \left(\frac{T_D}{T_K}\right)^{3/2} \left(\frac{T_D}{T_1}\right)^{5/2} \Delta h_z T_1. \quad (16)$$

Оцінка виразу (16) для нікелевого нанодроту для $\Delta h_z = 0,1-0,2$ і температур T_1 із інтервалу $T_1 = 46-188$ К дає наступний діапазон $\Delta T \cong 1,2 \cdot 10^{-4}-1,5 \cdot 10^{-5}$ К; для залізного $\Delta T \cong 6,7 \cdot 10^{-5}-2 \cdot 10^{-5}$ К для $T_1 = 142,8-326,56$ К і $\Delta h_z = 0,1-0,2$.

Зіставлення одержаних вище оцінок $\Delta T_{\text{Ni,Fe}}$ із аналогічними характеристиками для позитивного МКЕ $\Delta T_{\text{Ni,Fe}}$ показує, що $\Delta T_{\text{Ni,Fe}}/\Delta T_{\text{Ni,Fe}} \sim 10$. Таким чином, за відсутності поперечної ДС нанодріт зазнає помітно слабший за негативний позитивний МКЕ. Із збільшенням амплітуди магнетного поля ефект, як це слідує із формули (16), має зростати.

Зауважимо, що одержаний нами результат узгоджується із фундаментальним термодинамічним принципом саморегульованих систем Ле Шательє–Брауна. Дійсно, збільшення величини магнетного поля приводить до зростання магнетостатичної енергії феромагнетного нанодроту, що зумовлена його магнетуванням (магнетостатична енергія збільшується також і за рахунок деформації полем магнетної структури ДС). Таке збільшення енергії система намагається компенсувати зменшенням своєї внутрішньої енергії, що й відображається в пониженні температури дроту. Навпаки, із змен-

шенням амплітуди поля внутрішня енергія та температура нанодроту зростають.

В сильних магнетних полях ($h_z > 1$) дріт повністю намагнетований вздовж довгої осі циліндра; його подальше магнетування не приводить до зміни магнетостатичної енергії. В магнетному полі, істотно більшому за h_z (полях порядку величини магнетного поля, зумовленого рухом електронів усередині атомів, $\sim 1-10$ кЕ), із зростанням його амплітуди відбувається орієнтація спінів вздовж напрямку поля. Це зумовлює зменшення обмінної енергії атомів, яке, у відповідності до принципу Ле Шательє–Брауна, система намагається компенсувати за рахунок збільшення своєї внутрішньої енергії, тобто має місце позитивний МКЕ.

Слід особливо підкреслити, що із наведених вище оцінок випливає можливість впливу масивів, утворених із великої кількості ніклевих і залізних нанодротів, які містять поперечну ДС, на температуру взаємодійного з ними середовища. Справді, вище було встановлено, що, використовуючи негативний МКЕ, можна зменшити (збільшити за зворотньої зміни магнетного поля) температуру компакту із $\sim 10^3-10^4$ нанодротів на 1 К. Вочевидь, що, застосувавши серію таких компактів, ми зможемо досягти (після встановлення термодинамічної рівноваги) помітної зміни початкової температури середовища. Цей практичний висновок являє інтерес для створення нових технологій, заснованих на магнетокалоричних властивостях нанодротів, зокрема в онкології для знищення ракових клітин. Разом з тим зрозуміло, що подальший розвиток даного положення потребує ряд додаткових досліджень, зокрема визначення впливу агрегації нанодротів на магнетні та термодинамічні характеристики компактів. Слід також зважати на можливі макроскопічні квантові ефекти (див. огляд [27]) у даних наносистемах.

4. ВИСНОВКИ

Оглянуто магнетокалоричний ефект у циліндричних ніклевому та залізному нанодротах, магнетна структура яких характеризується наявністю поперечної ДС.

Встановлено, що у слабких зовнішніх магнетних полях тепловий рух поперечної ДС зумовлює негативний МКЕ. Дане явище узгоджується із термодинамічним принципом саморегульованих систем Ле Шательє–Брауна.

Показано, що за відсутності поперечної ДС у нанодротах відбувається слабший за негативний позитивний МКЕ.

Передбачено, що негативний МКЕ посилюється із зменшенням величини намагнетованості нанодротів. Цей результат відкриває перспективу керування температурним діяпазоном даного ефекту шляхом варіювання намагнетованості дротів.

Передбачено можливість за допомогою негативного МКЕ зменшувати (збільшувати за зворотньої зміни магнетного поля) температуру компакту із 10^3 – 10^4 циліндричних ніклевих і залізних нанодротів на 1 К, що дає змогу після застосування серії таких компактів досягати заданого збільшення (зменшення) початкової температури взаємодійного із нанодротоми середовища.

Наведені результати мають практичне значення у контексті розвитку нанотехнологій, які ґрунтуються на магнетокалоричних властивостях феромагнетних нанодротів, що містять поперечну ДС, зокрема в онкології для розробки нових гіпертермічних методів знищення ракових клітин злоякісних пухлин.

Роботу виконано в рамках бюджетної програми НАН України КПКВК 6541230 на 2023–2024 рр. (номер держреєстрації НДР 0123U100898).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. P. Weiss and A. Piccard, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **166**: 352 (1918).
2. P. Weiss and R. Forrer, *Ann. Phys. Paris*, **5**: 153 (1926).
3. E. Ambler and R. P. Hudson, *Report on Progress in Phys.*, **18**: 255 (1955).
4. A. S. Andreenko, K. P. Belov, S. A. Nikitin, and A. M. Tishin, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **32**, No. 8: 649 (1089) (in Russian).
5. V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, Nos. 1–3: 44 (1999).
6. A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and Its Application* (CRC Press: 2003).
7. M.-H. Phan and S.-C. Yu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **108**, No. 2: 325 (2007).
8. A. M. Tishin, Y. I. Spichkin, V. I. Zverev, and P. W. Egolf, *Int. J. Refrigeration*, **68**: 177 (2016).
9. N. R. Ram, M. Prakash, U. Naresh, N. S. Kumar, T. S. Sarmash, T. Subbarao, R. J. Kumar, G. R. Kumar, and K. C. B. Naidu, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **31**, No. 7: 1971 (2018).
10. V. Franco, J. S. Blázquez, J. J. Ipus, J. Y. Law, L. M. Moreno-Ramírez, and A. Conde, *Progress Mater. Sci.*, **93**: 112 (2018).
11. A. P. Malozemoff and J. C. Slonczuski, *Domennyye Stenki v Materialakh s Tsilindricheskimi Magnitnymi Domenami* [Magnetic Domain Walls in Bubble Materials] (Moskva: Mir: 1982) (Russian translation).
12. E. Bruck, *Handbook of Magnetic Materials: Nanowires and Nanotubes* (Elsevier: 2018).
13. A. B. Shevchenko and M. Yu. Barabash, *Phys. B: Cond. Mater.*, **556**: 114 (2019).
14. A. B. Shevchenko and M. Yu. Barabash, *J. Nano-Electron. Phys.*, **12**, No. 4: 04039 (2020).
15. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statisticheskaya Fizika* [Statistical Physics] (Moskva: Nauka: 1964) (in Russian).
16. A. B. Shevchenko and M. Yu. Barabash, *Appl. Nanosci.*, **12**, No. 3: 343 (2022).
17. M. Varga, L. Galdun, P. Diko, K. Saksl, and R. Varga, *J. Alloys Compd.*, **944**: 169196 (2023).

18. Y. C. Zhang, F. X. Qin, D. Estevez, V. Franco, and H. X. Peng, *J. Magn. Magn. Mater.*, **513**: 167100 (2020).
19. S. Fu, J. Gao, K. Wang, L. Ma, and J. Zhu, *Intermetallics*, **169**: 108276 (2024).
20. M. Hennel, L. Galdun, and R. Varga, *J. Magn. Magn. Mater.*, **560**: 189646 (2022).
21. A. B. Shevchenko, M. Yu. Barabash, and I. M. Zabolotnyi, *Result in Phys.*, **16**: 102988 (2020).
22. A. B. Shevchenko, M. Yu. Barabash, O. V. Oliinyk, and O. V. Stepanov, *Result in Phys.*, **44**: 106133 (2023).
23. A. Shevchenko, M. Barabash, A. Minitskiy, and A. Kushko, *Magnetic Solitons in Extended Ferromagnetic Nanosystems Based on Iron and Nickel: Quantum, Thermodynamic, and Structural Effects* (SpringerBriefs in Materials: 2023).
24. S. V. Vonsovsky, *Magnetizm* [Magnetism] (Moskva: Nauka: 1971) (in Russian).
25. A. Shevchenko and O. Oliinyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 4: 807 (2021) (in Ukrainian).
26. A. Shevchenko and M. Barabash, *Appl. Nanosci.*, **12**, No. 5: 1747 (2022).
27. A. B. Shevchenko, *Uspehi Fiziki Metallov*, **19**, No. 2: 115 (2018) (in Russian).