

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ФЕРРИТЕ ВИСМУТА

И.И. Макоед, канд. физ.-мат. наук,

доц. кафедры общей и теоретической физики¹,

А.М. Петрусевич, студент физико-математического факультета¹,

Е.К. Зыбайло, студент физико-математического факультета¹

Г.С. Римский, канд. физ.-мат. наук,

зав. лабораторией радиационных воздействий²

¹Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина,

Брест, Беларусь

²ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

Изучены электрические свойства и электрокалорический эффект в BiFeO_3 . При исследованиях использована феноменологическая модель расчета температурной зависимости электрической поляризации и электрокалорического эффекта в области фазового перехода «сегнетоэлектрик-параэлектрик», основанная на теории феноменологического метода Ландау. Установлены закономерности изменения термодинамических характеристик в зависимости от температуры и величины внешнего электрического поля.

Ключевые слова: феррит висмута, поляризация, электрокалорический эффект.

Калорические эффекты (КЭ), наблюдаемые в материалах с ферроидными свойствами, такими как сегнетоэлектричество и ферромагнетизм представляют интерес благодаря их способности обратимо изменять энтропию или температуру системы под воздействием внешних полей в изотермических или адиабатических условиях. Данные эффекты в зависимости от отклика материала на внешнее воздействие делят на электрокалорический (ЭК) и магнитокалорический (МК) [1]. В мультиферроиках, в которых существует прямая или косвенная связь между различными параметрами «ферро» – упорядочения, воздействие внешнего поля определенного типа на один параметр может влиять на калорические свойства другого типа. Полученный КЭ в этом случае называют мультикалорическим [2]. Электрокалорический эффект (ЭКЭ) – явление, при котором температура материала, в котором существует зарядовое упорядочение, изменяется под воздействием переменного электрического поля, активно исследуют благодаря его потенциальным применениям в области электрического охлаждения, которое может стать энергоэффективной альтернативой традиционным методам получения низких температур.

Феррит висмута (BiFeO_3) является примером материала, сочетающего в себе сегнетоэлектрические и антиферромагнитные свойства при температурах, больших комнатной, что представляет интерес в связи с возможностью фундаментальных исследований

и применений в электронике и спинтронике. Известно относительно небольшое количество работ, в которых описаны результаты исследования электрокалорического эффекта в BiFeO_3 [3]. Целью работы является определение абсолютных величин термодинамических характеристик электрокалорического эффекта в феррите висмута на основании результатов компьютерного моделирования.

Моделирование ЭКЭ является важным инструментом для понимания и оптимизации данного эффекта в различных материалах. Известны различные методы моделирования ЭКЭ, которые позволяют предсказать поведение материала под воздействием электрического поля: метод молекулярной динамики, метод Монте-Карло, метод функционала плотности. В работе использован подход, базирующийся на основе двух моделей. Задача первой из них – расчет температурных зависимостей величин электрической поляризации феррита висмута под действием внешнего электрического поля. Вторая модель используется для расчета термодинамических характеристик электрокалорического эффекта. Модель расчета температурной зависимости величины электрической поляризации основана на теории феноменологического метода Ландау, в рамках которой энергия Гиббса сегнетоэлектрического материала выражается в виде степенного ряда по поляризации P [4]:

$$G(P, T) = G_0 + \frac{a_0}{2}(T - T_0)P^2 + \frac{b}{4}P^4 + \frac{c}{6}P^6 - PE, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура;

T_0 – температура Кюри-Вейсса;

E – напряженность внешнего электрического поля;

G_0 – свободная энергия Гиббса неполяризованного состояния.

Параметры a_0 , b и c являются феноменологическими коэффициентами. Обычно предполагают, что эти коэффициенты не зависят от температуры. Для фазового перехода первого порядка параметры a_0 и c должны быть положительными, а параметр b отрицательным, чтобы обеспечить наличие двух минимумов функционала для $P > 0$ при двух различных значениях поляризации вблизи температуры фазового перехода, T_C ($T_C > T_0$). Эти минимумы для заданной температуры и электрического поля могут быть найдены из условия теплового равновесия: $\partial G / \partial P = 0$ (2).

На основании уравнения (1) и условия (2) получаем температурную зависимость поляризации под действием внешнего электрического поля. Параметры, обеспечивающие наилучшее согласование с температурными зависимостями поляризации P , полученными методом молекулярной динамики (МД): $T_0 = 1083$ К, $a_0 = 4.8 \cdot 10^5$ Дж·м²/Кл·К, $b = -2 \cdot 10^8$ Дж·м²/Кл, $c = 6 \cdot 10^9$ Дж·м²/Кл. Моделирование выполнено с использованием языка программирования Python. Для визуализации данных использована библиотека matplotlib. Для получения зависимости намагниченности от температуры определены функции, с аргументами, приведенными в таблице 1. На рисунке 1 изображены рассчитанные температурные зависимости величин электрической поляризации BiFeO_3 в различных электрических полях.

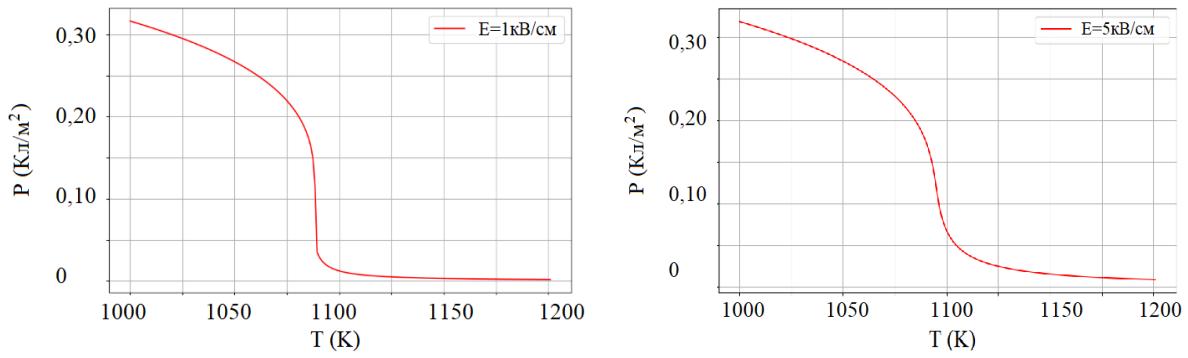


Рисунок 1. – Температурные зависимости электрической поляризации BiFeO_3 в различных электрических полях

Согласно феноменологической модели [5], зависимость поляризации от изменения температуры и температуры Кюри T_C представлена следующим образом:

$$P = \left(\frac{P_i - P_f}{2} \right) \tanh(A(T_C - T)) + BT + C, \quad (3)$$

где P_i – начальное, а P_f – конечное значения поляризации при переходе от сегнето-электрического к параэлектрическому состоянию;

A, B, C – параметры, характеризующие скорость изменения поляризации в точке перехода и ее окрестностях.

Изменение энтропии ΔS_E , вызванное изменением внешнего электрического поля от E_1 до E_2 , определяется выражением:

$$\Delta S_E = \left(-A \left(\frac{P_i - P_f}{2} \right) \operatorname{sech}^2(A(T_C - T) + B) \frac{\Delta E}{\rho} \right), \quad (4)$$

где ρ – плотность материала. Максимальное изменение энтропии $\Delta S_{\max}^E$ (при $T = T_C$):

$$\Delta S_{\max}^E = \left(-A \left(\frac{P_i - P_f}{2} \right) + B \right) \frac{\Delta E}{\rho}. \quad (5)$$

Полная ширина на половине максимума (FWHM) δT_{FWHM} рассчитана следующим образом:

$$\delta T_{FWHM} = \cosh^{-1} \left(\sqrt{\frac{2A(P_i - P_f)}{A(P_i - P_f) + 2B}} \right). \quad (6)$$

Эффективность электрокалорического охлаждения характеризуется относительной мощностью охлаждения (RCP) и рассчитана с учета величины максимального изменения энтропии $\Delta S_{\max}^E$ и ее полной ширины на половине максимума (FWHM) δT_{FWHM} :

$$RCP = \Delta S_{\max}^E(T, \Delta E) \delta T_{FWHM}. \quad (7)$$

Изменение теплоемкости в зависимости от поляризации определяется формулой:

$$\Delta C_{P,E} = -2TA^2 \left(\frac{P_i - P_f}{2} \right) \text{sech}^2(A(T_C - T) + B) \frac{\Delta E}{\rho} . \quad (8)$$

Изменение температуры при адиабатическом изменении электрического поля от начального значения E_1 до конечного значения E_2 :

$$\Delta T = \frac{AT(P_i - P_f)}{2C_E \rho} \text{sech}^2(A(T_C - T) + B) \Delta E , \quad (9)$$

где C_E – удельная теплоемкость при постоянном электрическом поле.

Параметры феноменологической модели, восстановленные из рассчитанных зависимостей $P(T)$ приведены в таблице 1. Теплоемкость составляет 500 Дж/(кг·К), плотность равна 8,33 г/см³. На рисунке 2 изображены температурные зависимости изменения энтропии при различных величинах электрического поля.

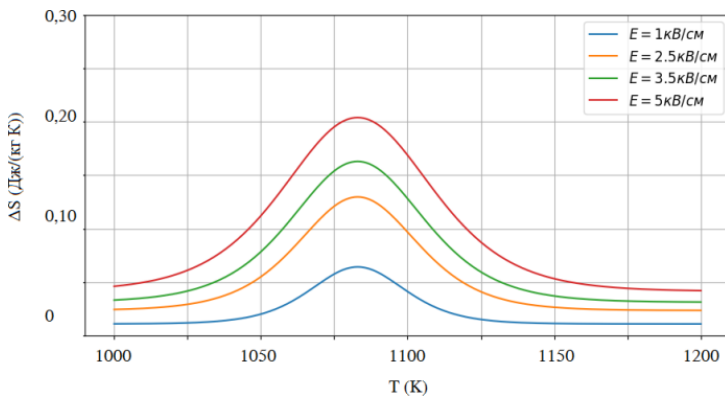


Рисунок 2. – Температурные зависимости изменения энтропии BiFeO_3 в различных электрических полях

Для определения значений δT_{FWHM} , $|\Delta S_{\max}^E|$, $|\Delta T_{\max}|$, RCP , RC и ΔC были написаны соответствующие функции на языке Python и рассчитаны основные термодинамические характеристики, приведенные в таблице 2. При значении приложенного электрического поля $\Delta E = 5,0$ кВ/см пиковое значение $\Delta S_{\max}$ равно 0,2 Дж/(кг·К). Максимальное значение ΔS у тонкой пленки $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$, составляет 0,6 Дж/(кг·К) при сдвиге электрического поля $\Delta E = 30$ кВ/см [6].

Таблица 1. – Параметры модели для BiFeO_3 при различных величинах электрического поля

E (кВ/см)	P_i (Кл/м ²)	P_f (Кл/м ²)	B (Кл/(м ² ·К))	$(dP/dT)_{T=T_C}$ (Кл/(м ² ·К))
1,0	0,21	0,018	−0,00091	−0,0054
2,5	0,22	0,028	−0,00078	−0,0043
3,5	0,22	0,032	−0,00074	−0,0039
5,0	0,22	0,037	−0,00069	−0,0034

Таблица 2. – Рассчитанные значения электрокалорических свойств BiFeO_3 при различных величинах электрического поля

ΔE (кВ/см)	δT_{FWHM} (К)	$ \Delta S_{\max}^E $ (Дж/(кг·К))	$ \Delta T_{\max} $ (К)	RCP (Дж/(кг))	RC (Дж/(кг))	$\Delta C_{\max}$ (Дж/(кг·К))
1,0	33,95	0,06	0,115	2,183	1,884	2,084
2,5	41,97	0,13	0,229	5,447	4,728	3,319
3,5	45,69	0,16	0,285	7,449	6,501	3,734
5,0	50,58	0,20	0,352	10,321	8,366	4,095

Таким образом, BiFeO_3 демонстрирует конкурентоспособные электрокалорические свойства при более низком электрическом поле, и является перспективным материалом для применения в устройствах с электрокалорическим эффектом. Полученные результаты могут быть использованы как при исследованиях электрических свойств подобных соединений, так и при синтезе новых изоструктурных материалов с заданными физическими свойствами. Практическая ценность работы определяется возможностью использования полученных результатов для решения задач поиска и исследования материалов, в которых наблюдается электрокалорический эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tishin, A. M. The Magnetocaloric effect and its Application / A. M. Tishin, Y. I. Spichkin. – Boca Raton : Изд-во «CRC Press», 2003. – Изд. 1. – 476 с.
2. Амиров, А.А., Мультикалорики – новые материалы энергетики и стрейнтроники *(Обзор) / А.А. Амиров, А.М. Тишин, О.В. Пахомов// Физика твердого тела. – 2022. – №4. – С. 395–411.
3. Amirov, A.A. Multicaloric effect in bismuth ferrite / A.A. Amirov, I.I. Makoed, D.M. Yusupov // Chelyabinsk Phys. Math. J. – 2020. – Vol. 5(2), – P. 140–149.
4. Li, X. Pyroelectric and electrocaloric materials / X. Li [et al] // J. Mater. Chem. – 2013. – Vol. 1. – P. 23–27.
5. Hamad, M. A. Theoretical investigations on electrocaloric properties of (111)–oriented $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ single crystal / M. A. Hamad // Journal of Advanced Ceramics. – 2013. – №2. – P. 308–312.
6. Mischenko, A.S. Giant electrocaloric effect in thin film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ / A. S. Mischenko [et al] // Science. – 2006. – №311. – P. 1270–1271.