

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА
В КАТИОНЗАМЕЩЕННОМ 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 магнитные свойства и магнитокалорический эффект соединений BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Nd}, \text{La}$). При исследованиях использована основанная на теории фазовых переходов Бина-Родбелла феноменологическая модель для расчета температурной зависимости намагниченности и изучения магнитокалорического эффекта в области магнитных фазовых переходов «слабый ферромагнетик-антиферромагнетик». Установлены закономерности изменения термодинамических характеристик в зависимости от температуры и типа замещающего катиона.

Ключевые слова: феррит висмута, поляризация, магнитокалорический 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) [1,2]. В мультиферроиках, в которых существует прямая или косвенная связь между различными параметрами «ферро» – упорядочения, воздействие внешнего поля определенного типа на один параметр может повлиять на калорические свойства другого типа. Полученный КЭ в этом случае называют мультикалорическим [3]. Магнитокалорический эффект (МКЭ) – явление, при котором температура магнитного материала изменяется под воздействием переменного магнитного поля, активно исследуют благодаря его потенциальным применениям в области магнитного охлаждения, которое может стать энергоэффективной альтернативой традиционным методам получения низких температур. Моделирование МКЭ является важным инструментом для понимания и оптимизации данного эффекта в различных материалах.

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 различных применений в электронике и спинтронике. Высокая изоморфная емкость соединений катионзамещенного BiFeO_3 позволяет в широком диапазоне значений изменять их состав и физические свойства. При малых ($x < 0,10$) степенях замещения катионов Bi^{3+} катионами редкоземельных элементов (РЗЭ) соединения $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ кристаллизуются в ромбоэдрической решетке $R\bar{3}c$, изоструктурной решетке BiFeO_3 [4, 5]. В системе $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ наблюдают изменения магнитных характеристик соединений обусловленные малыми искажениями кристаллических решеток, вызванные эффектом химического давления из-за различия величин радиусов изовалентных катионов Bi^{3+} и R^{3+} . Величины ионных радиусов R^{3+} , меньшие по отношению к ионному радиусу Bi^{3+} способствуют увеличению искажения кристаллической решетки, что приводит к изменению структурно чувствительных физических свойств образцов. Известно относительно небольшое количество работ, в которых описаны результаты исследования магнитокалорического эффекта в BiFeO_3 и соединениях на его основе с частичным изовалентным замещением катионов Bi^{3+} изовалентными катионами РЗЭ [6–8]. Целью работы является определение абсолютных величин термодинамических характеристик магнитокалорического эффекта в феррите висмута и соединениях $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Nd}, \text{La}$) на основании результатов компьютерного моделирования.

Известны различные методы моделирования МКЭ, которые позволяют предсказать поведение материала под воздействием магнитного поля: метод молекулярной динамики, метод Монте-Карло, метод функционала плотности. В работе использован подход, базирующийся на основе двух моделей. Задача первой из них рассчитать температурные зависимости величин удельных намагниченностей соединений под действием внешнего магнитного поля. Вторая модель используется для расчета термодинамических характеристик магнитокалорического эффекта. Модель расчета температурной зависимости величины удельной намагниченности основана на теории фазовых переходов Бина–Родбелла [9]. Намагниченность образца рассчитана с использованием выражения:

$$M = \frac{R \cdot \rho}{\mu} (M_{0a} \cdot \xi_a \cdot y_a), \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная;

ρ – плотность материала;

μ – молярная масса соединения;

M_{0a} – намагниченность насыщения;

$\xi_a = 1$ – объемная доля;

y_a – относительная намагниченность [10].

Уравнение для относительной намагниченности записано с использованием функции Бриллюэна B_J

$$y_a = B_J Y_a = \frac{2J_a + 1}{2J_a} \cdot \coth\left(\frac{(2J_a + 1) \cdot Y_a}{2J_a}\right) - \frac{1}{2J_a} \cdot \coth\left(\frac{1}{2J_a}\right), \quad (4)$$

где

$$Y_a = \frac{1}{T}((A_a + \zeta \cdot B_a(T - T_m))y_a + \frac{R \cdot \rho}{\mu} \cdot \left(\frac{B_a^2 y_a^3}{2C}\right) + M_{0a} \mu_0 H), \quad (3)$$

ζ – коэффициент теплового расширения;
 A_{0a} – параметр обменного взаимодействия;
 B_a – константа магнитострикции [10].

Параметр обменного взаимодействия и намагниченность насыщения определяют выражения

$$A_a = \frac{3J_a T_{Ca}}{J_a + 1} \text{ и } M_{0a} = \frac{\mu_B g_a J_a}{k_B}, \quad (5)$$

где J_a – полный угловой момент;
 T_{Ca} – температура Кюри;
 g_a – фактор Ланде;
 μ_B – магнетон Бора [10].

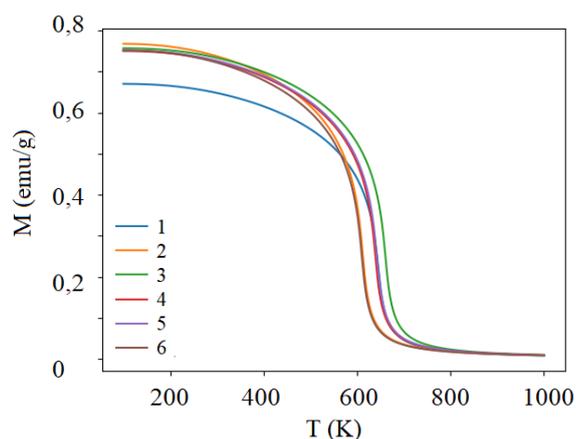
Моделирование выполнено с использованием языка программирования Python. Для визуализации данных использована библиотека matplotlib. Для получения зависимости намагниченности от температуры определены функции M_T и $temp_magnet$, которые в качестве параметров принимают значения, приведенные в таблице 1. На рисунке 1 изображены рассчитанные температурные зависимости величин удельных намагниченностей BiFeO_3 и катионзамещенных соединений в магнитном поле 3 Тл. Вторая часть модели практически идентична модели [11]. При этом в соответствующих формулах начальное P_i и конечное P_f значения электрической поляризации при переходе от ферроэлектрического к параэлектрическому состоянию заменены на M_i – начальное и M_f – конечное значения намагниченности при переходе от слабого ферромагнитного к антиферромагнитному состоянию. Например, магнитный вклад в изменение энтропии ΔS_M изменяется в зависимости от величины внешнего магнитного поля:

$$\Delta S_M = \left(-A \cdot \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) \text{sech}^2(A(T_N - T)) + B \right) \cdot H. \quad (6)$$

Таблица 1. – Параметры модели температурной зависимости удельной намагниченности соединений BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($R = \text{Sm, La, Nd, Eu, Dy}$)

Состав	BiFeO_3	Sm	La	Nd	Eu	Dy
μ [кг/моль]	0,313	0,308	0,306	0,306	0,307	0,308
ρ [кг/м ³]	7510	8470	8290	8230	8270	8300
T_m [K]	500					
C [ГПа]	140					
T_{Ca} [K]	631	598	646	625	628	596
g_a	2,0					
J_a	2,5					
η_a	1,1					

Рисунок 1. – Температурные зависимости величин удельных намагниченностей соединений BiFeO_3 (1), $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{Sm}(2), \text{La}(3), \text{Nd}(4), \text{Eu}(5), \text{Dy}(6)$)



В таблице 2 приведены параметры модели, восстановленные из зависимостей, изображенных на рисунке 1. Моделирование выполнено с использованием языка программирования Python. Для расчета абсолютных величин ΔS_M – магнитного вклада в изменение энтропии, δT_{FWHM} – полной ширины на половине высоты максимума пика, RCP – относительной мощности охлаждения были написаны соответствующие функции

Таблица 2 – Параметры модели для расчета магнитокалорических характеристик соединений BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Nd}, \text{La}$)

Состав	M_i (emu/g)	M_f (emu/g)	B (emu/g·K)	$(dM/dT)_{T=T_N}$ (emu/g·K)	T_N (K)
BiFeO_3	0,475	0,029	-0,0052	-0,00043	631
$\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$	0,596	0,051	-0,0062	-0,00036	598
$\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{FeO}_3$	0,555	0,049	-0,0058	-0,00045	646
$\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$	0,582	0,045	-0,0059	-0,00034	625
$\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{FeO}_3$	0,579	0,050	-0,0059	-0,00035	628
$\text{Bi}_{0,90}\text{Dy}_{0,10}\text{FeO}_3$	0,588	0,048	-0,0061	-0,00034	596

Таблица 3. – Рассчитанные значения магнитокалорических характеристик соединений BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Nd}, \text{La}$) в поле 3 Тл

Материал	δT_{FWHM} (K)	ΔS_{Mmax} (Дж/(кг·K))	RCP Дж/(кг)	ΔC_{pmax} (Дж/(кг·K))
BiFeO_3	39,95	0,015	0,62	15,90
$\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$	40,97	0,019	0,77	18,31
$\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{FeO}_3$	40,55	0,017	0,71	18,08
$\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$	42,41	0,018	0,75	17,57
$\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{FeO}_3$	41,79	0,017	0,74	17,90
$\text{Bi}_{0,90}\text{Dy}_{0,10}\text{FeO}_3$	41,37	0,018	0,76	17,77

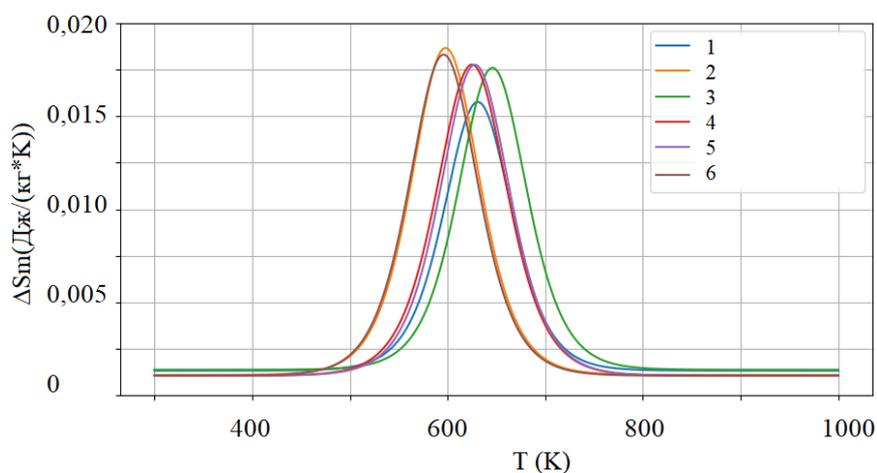


Рисунок 2. – Температурные зависимости абсолютных значений изменения магнитного вклада в энтропию соединений BiFeO_3 (1), $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{Sm}$ (2), La (3), Nd (4), Eu (5), Dy (6)) во внешнем магнитном поле 3 Тл

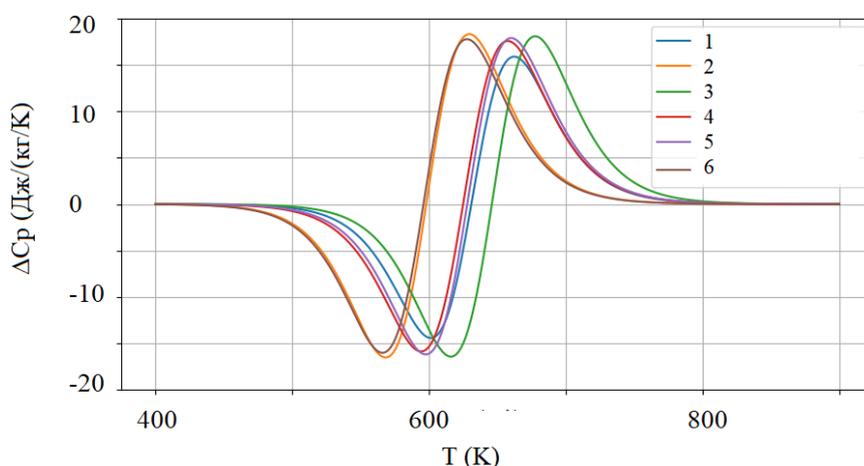


Рисунок 3. – Температурные зависимости абсолютных значений изменения магнитного вклада в теплоемкость соединений BiFeO_3 (1), $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{Sm}$ (2), La (3), Nd (4), Eu (5), Dy (6)) во внешнем магнитном поле 3 Тл

Полученные результаты могут быть использованы как при исследованиях магнитокалорического эффекта в подобных соединениях, так и при синтезе новых изоструктурных материалов с заданными физическими свойствами.

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. Флёров, И. Н. Калорические и мультикалорические эффекты в кислородных ферроиках и мультиферроиках / И. Н. Флёров [и др.] // Физика твердого тела. – 2015. – №3. – С. 421–431.
3. Амиров, А.А. Мультикалорики – новые материалы энергетики и стрейтронники *(Обзор) / А.А. Амиров, А.М. Тишин, О.В. Пахомов//Физика твердого тела. – 2022. – №4. – С. 395–411.
4. Gatalan, G. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J.F. Scott. // Adv. Mater. – 2009. – Vol. 21, – P. 2463–2485.
5. Arnold, D.C. Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped BiFeO_3 ceramics: a review / D.C. Arnold // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr. Freq. Contr. – 2015. – Vol. 62, – P. 62–82.

6. 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.
7. Makoed, I.I. Predicted model of magnetocaloric effect in BiFeO₃-based multiferroics / I.I. Makoed [et al.] // Solid Stat. Sci. – 2019. – Vol. 95 – P. 105920-1-105920-7.
8. Li, S. Cross-caloric effect in multiferroic bismuth ferrite / S. Li [et al.] // Phys. Rev. – 2024. – Vol. B109. – P. 214110-1-214110-9.
9. Bean, C. P. Magnetic disorder as a first-order phase transformation / C.P. Bean, D. S. Rodbell // Physical Review. – 1962. – Т. 126. – №. 1. – P. 104–115.
10. Мирошкина, О. Н. Теоретический подход к исследованию магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера Ni–Mn–Ga / О. Н. Мирошкина [и др.] // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62, № 5. – С. 697–704.
11. Hamad, M. A. Theoretical investigations on electrocaloric properties of (111)-oriented PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ single crystal / M. A. Hamad // Journal of Advanced Ceramics. – 2013. – № 2. – P. 308–312.