

06,11

# Фазовые переходы и калорические эффекты в сегнетоэлектрических твердых растворах гидросульфатов аммония и рубидия

© Е.А. Михалёва<sup>1,2</sup>, И.Н. Флёров<sup>1,2</sup>, В.С. Бондарев<sup>1,2</sup>, М.В. Горев<sup>1,2</sup>, А.Д. Васильев<sup>1,2</sup>, Т.Н. Давыдова<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия<sup>2</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: mihaleva@iph.krasn.ru, flerov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 24 июня 2010 г.)

Выполнены структурные, калориметрические, диэлектрические и электрокалориметрические исследования сегнетоэлектрических твердых растворов  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$ . Обнаружена неоднородная заселенность атомами рубидия неэквивалентных кристаллографических позиций в структуре  $P2_1/c$ . Выяснен характер влияния концентрации рубидия на последовательность фазовых переходов в  $NH_4HSO_4$ . Установлена применимость в широкой области температур следствий теории Ландау к описанию температурных зависимостей аномальной теплоемкости и электрокалорического эффекта. Проведены сравнительные оценки электро- и барокалорических эффектов в кристаллах гидросульфатов и триглицинсульфата.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-02-98001-Сибирь) и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4645.2010.2).

## 1. Введение

Электро- (ЭКЭ), магнито- (МКЭ) и барокалорический (БКЭ) эффекты в твердых телах привлекают в последние годы повышенное внимание, что обусловлено как фундаментальными, так и прикладными аспектами явлений. В последнем случае речь идет о возможности использования материалов, обладающих калорическими эффектами (КЭ), в твердотельных охлаждающих устройствах [1,2]. Способ охлаждения на основе любого из КЭ заключается в обратимом изменении температуры или энтропии термодинамической системы (сегнетоэлектрической, ферромагнитной, сегнетоэластической) под воздействием внешнего поля (электрического, магнитного или механических напряжений) соответственно в адиабатических или изотермических условиях, что позволяет организовать классический обратный цикл Карно. В течение долгого времени МКЭ и ЭКЭ не привлекали серьезного внимания, так как их величины в известных к тому времени материалах были слишком небольшими для обеспечения высокой эффективности холодильных циклов. Однако постепенный прогресс теоретических и экспериментальных методов исследования магнито- и электротепловых свойств материалов, а также обнаружение новых соединений-ферроиков, обладающих фазовыми переходами, сопровождающимися значительными изменениями энтропии, способствовали возобновлению научного и практического интереса к исследованию МКЭ и ЭКЭ. Сегодня существует широкий круг магнетиков и довольно ограниченное количество сегнетоэлектриков, которые могут быть рекомендованы к использованию в качестве твердых хладагентов [1–3]. Среди магнитных материалов большие величины интенсивного  $\Delta T_{ad}$  и экстенсивного  $\Delta S_{ce}$  эффектов ока-

зались характерными для перовскитоподобных манганитов, сплавов, интерметаллических соединений и т.д. В семействе сегнетоэлектриков фазовые переходы типа порядок–беспорядок, т.е. связанные с большим изменением энтропии  $\Delta S/R > \ln 2$ , встречаются реже. Наибольший ЭКЭ был реализован в тонких пленках PZT, и только в таком виде материал оказался конкурентоспособным по калорической эффективности с наиболее перспективными магнитными твердотельными хладагентами [1,4].

БКЭ, давно используемый в парогазовых холодильных циклах, в твердых телах начали экспериментально исследовать сравнительно недавно, и соответственно изучен он в значительно меньшей степени по сравнению с МКЭ и ЭКЭ. Способ адиабатного охлаждения в окрестности индуцированного внешним давлением структурного фазового перехода в соединениях, содержащих редкоземельные ионы, был предложен лишь в 1998 г [5]. Позже при исследовании БКЭ в сегнетоэластиках обнаружено, что при относительно невысоких гидростатических давлениях во фторкислородных соединениях, испытывающих фазовые переходы, связанные с упорядочением катионов и анионов, можно реализовать величины  $\Delta S_{ce}$  и  $\Delta T_{ad}$ , сопоставимые с лучшими параметрами МКЭ в магнетиках [6,7]. Показано, что одной из причин высокой калорической эффективности сегнетоэластических материалов является аномально большая восприимчивость температур переходов к внешнему давлению. Необходимо заметить, что БКЭ более универсальный эффект по сравнению с МКЭ и ЭКЭ, так как давление может оказывать влияние на подсистемы различной физической природы, образующие термодинамическую систему в целом. Именно поэтому особый

интерес представляет изучение возможности реализации разных калорических эффектов (ЭКЭ, МКЭ, БКЭ) в одном и том же материале. Во-первых, это позволяет получить дополнительную информацию о природе и механизме фазовых переходов, а во-вторых, одновременное воздействие нескольких внешних полей может быть использовано для увеличения совокупной калорической эффективности материала. Так, например, сильное магнитоупругое взаимодействие привело к аномально большой величине МКЭ в MnAs [8]. В сегнетоэлектриках, насколько нам известно, БКЭ не исследовался.

Настоящая работа является продолжением изучения калорических эффектов в кристаллах семейства гидросульфатов  $A^+HSO_4$ , начатого нами в [9] на кристалле  $NH_4HSO_4$ . Напомним, что форма катиона  $A^+$  оказывает значительное влияние на последовательность структурных искажений. Кристалл с тетраэдрическим катионом  $NH_4^+$  испытывает два фазовых перехода  $P2_1/c(T_1) \rightarrow Pc(T_2) \rightarrow P-1$ , а  $RbHSO_4$  — только один  $P2_1/c(T_1) \rightarrow Pc$  [10]. Температура  $T_1$  и соответствующее ей изменение энтропии  $\Delta S_1/R \approx 0.2$  незначительно изменяются при замещении  $NH_4 \rightarrow Rb$ , что позволило считать анионы  $SO_4^{2-}$  ответственными за появление сегнетоэлектрической фазы  $Pc$ . Низкотемпературный переход в кислом сульфате аммония является ярко выраженным превращением первого рода с достаточно большой энтропией  $\Delta S_2/R \approx 1$ . Возникновение анти-сегнетоэлектрической фазы  $P-1$  в [11] связывалось с упорядочением катионов аммония, а в модели, предложенной в [10], с изменением ориентации анионов. До последнего времени оставался открытым вопрос о характере влияния постепенного замещения тетраэдрического катиона сферическим в ряде твердых растворов  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$  на 1) устойчивость антисегнетоэлектрической фазы  $P-1$ , 2) характер изменения энтропии при температурах переходов разной физической природы, 3) величины интенсивного ЭКЭ. Сведения о БКЭ отсутствовали вовсе.

Задачи настоящей работы заключались в 1) уточнении структуры, исследовании теплоемкости, диэлектрической проницаемости, фазовой диаграммы  $T-x$  и ЭКЭ в соединениях  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$  с  $x = 0, 0.02, 0.04, 0.33$ , 2) расчете ЭКЭ и БКЭ для  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$  и кристалла ТГС на основе электрического уравнения состояния с использованием данных о теплоемкости, диэлектрической проницаемости и энтропии, а также фазовых диаграмм температура—давление.

## 2. Синтез и характеристика образцов

Монокристаллы твердых растворов  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$  были выращены из водного раствора солей  $NH_4HSO_4$  и  $RbHSO_4$ , взятых в соответствующем отношении. Наиболее совершенные кристаллы были получены при использовании условий роста, максимально приближенных к равновесным, при минимальном

пересыщении раствора и при минимальном градиенте температуры.

Качество выращенных образцов и уточнение процентного соотношения катионов  $Rb^+$  и  $NH_4^+$  выполнялось с помощью рентгеновского автодифрактометра SMART APEX II (Bruker). Установлено, что действительные концентрации рубидия  $x_{exp}$  (0.02, 0.04, 0.33) существенно превышают величины  $x_{calc}$  (0.0025, 0.01, 0.10), ожидаемые из ростовых экспериментов. Видно, что различие между этими величинами уменьшается с ростом концентрации рубидия.

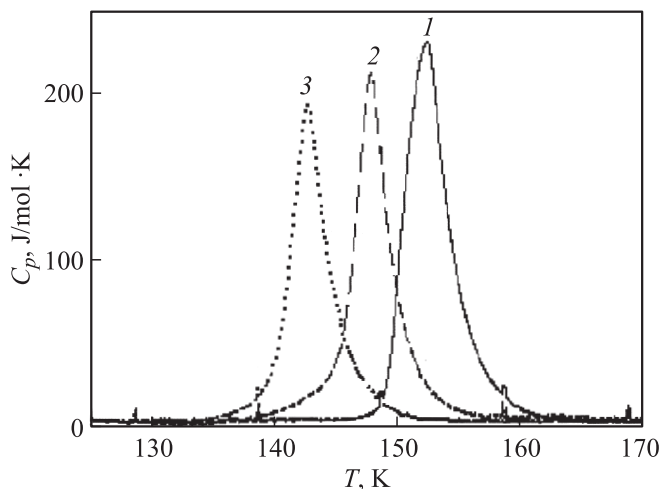
Наиболее подробные структурные исследования выполнены на образце твердого раствора  $Rb_{0.33}(NH_4)_{0.67}HSO_4$ . Симметрия исходной фазы моноклинная с пространственной группой  $P2_1/c$ ,  $z = 4$ . Фактор надежности определения структурных параметров оказался вполне удовлетворительным:  $R_1 = 0.0192$ .

При уточнении структуры обнаружено, что атомы Rb заполняют две существующие в структуре неэквивалентных позиции в разном соотношении  $Rb1/Rb2 = 0.368/0.292$ . Как показано далее, неоднородное распределение катионов привело к особенностям поведения аномальных физических свойств в области фазовых переходов.

## 3. Калориметрические, диэлектрические и электрокалорические исследования

Первичные измерения теплоемкости были проведены на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-10М на образцах  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$  массой 0.10–0.12 г. Скорость изменения температуры в режимах нагрева и охлаждения составила 8 К/мин. В связи с тем, что высокотемпературный фазовый переход в кристаллах гидросульфатов  $A^+HSO_4$  является превращением второго рода с весьма небольшой аномалией теплоемкости, составляющей около 10% от решеточной теплоемкости, зарегистрировать его в этих измерениях не удалось.

Результаты исследования перехода первого рода при  $T_2$  между сегнето- и антисегнетоэлектрической фазами показаны на рис. 1 в виде температурных зависимостей избыточной теплоемкости твердых растворов. Для надежного определения смещения температуры  $T_2$  и изменения соответствующей величины энтропии были выполнены также исследования исходного соединения  $NH_4HSO_4$ . Как и следовало ожидать, температура перехода убывает с ростом концентрации рубидия, а в кристалле с  $x = 0.33$  не наблюдается вплоть до 120 К, т.е. до нижнего температурного предела измерений на ДСМ. Для малых концентраций рубидия зависимость  $T_2(T)$  является практически линейной с коэффициентом  $dT_2/dx = 2.4$  К/%.



**Рис. 1.** Температурная зависимость избыточной теплоемкости в окрестности фазового перехода  $Pc \rightarrow P-1$  в твердых растворах  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$ .  $x = 0$  (1), 0.02 (2), 0.04 (3).

Изменения энтальпии  $\Delta H_2$  (J/mol) и энтропии  $\Delta S_2$  (J/mol·K), определенные интегрированием функций  $\Delta C_p(T)$  и  $(\Delta C_p/T)(T)$ , оказались следующими:  $x = 0$ :  $\Delta H_2 = 1100 \pm 160$ ,  $\Delta S_2 = 7.0 \pm 1.0$ ;  $x = 0.02$ :  $\Delta H_2 = 900 \pm 140$ ,  $\Delta S_2 = 6.0 \pm 0.9$ ;  $x = 0.04$ :  $\Delta H_2 = 800 \pm 120$ ,  $\Delta S_2 = 5.6 \pm 0.8$ .

Уменьшение этих характеристик с ростом  $x$  обусловлено, вероятнее всего, размытием фазового перехода, в частности, за счет установленного в структурных экспериментах неравномерного распределения атомов рубидия по неэквивалентным кристаллографическим позициям.

Образец состава  $Rb_{0.33}(NH_4)_{0.67}HSO_4$  был выращен в виде монокристалла значительного объема, что позволило измерить его теплоемкость в адиабатическом калориметре в широкой области температур, в которой в  $NH_4HSO_4$  реализуется последовательность переходов  $P2_1/c(T_1) \rightarrow Pc(T_2) \rightarrow P-1$  [10]. Образец был вырезан в виде прямоугольного параллелепипеда, и на наибольшие по площади грани, перпендикулярные сегнетоэлектрической оси  $c$ , напылялись серебряные электроды. Это позволяло проводить измерения теплоемкости на электрически закороченном образце, т.е. в условиях  $E = 0$ . В результате измерений (рис. 2) зарегистрирована лишь одна аномалия теплоемкости, соответствующая фазовому переходу между пара- и сегнетоэлектрической фазами. Параллельно выполнялись измерения зависимости диэлектрической проницаемости кристалла от температуры  $\epsilon(T)$  (рис. 2).

Температура максимума теплоемкости  $T_1(C_{\max}) = 265.2$  К оказалась ниже, чем  $T_1(\epsilon_{\max}) = 269$  К. Значительное несовпадение этих температур связано с размытием аномалии теплоемкости, на которой в соответствии с [12] температуре перехода в действительности соответствует температура максимума производной  $dC_p/dT$

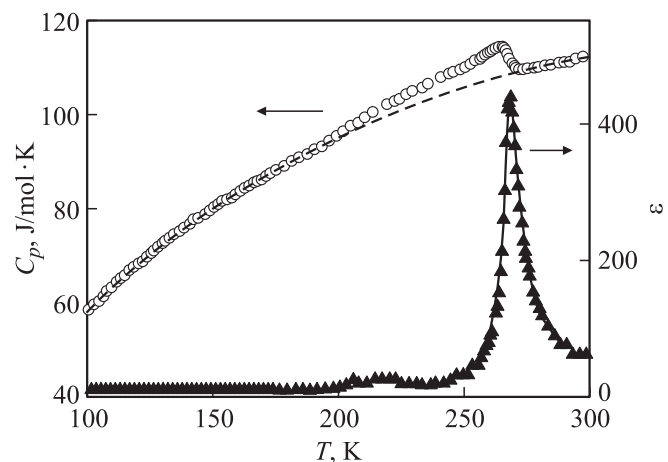
при  $T > T_1(C_{\max})$ . В нашем случае эта температура составляет  $269 \pm 0.2$  К.

Для выделения аномального вклада в полную теплоемкость образца необходимо было определить решеточную теплоемкость  $C_{lat}$ . С этой целью экспериментальные данные  $C_p(T)$  вдали от  $T_1$  были аппроксимированы как полиномиальной функцией, так и комбинацией функций Дебая и Эйнштейна. Оба варианта дали удовлетворительно согласующиеся результаты относительно вида зависимости  $C_{lat}(T)$ . Максимальное значение аномальной теплоемкости в исследованном образце составило  $\sim 5.6\%$  от теплоемкости  $C_{lat}$ . Выше  $T_1$  избыточная теплоемкость обнаружена в значительно более широком интервале температур, чем это было характерно для аммонийного и рубидиевого гидросульфатов [10,13]. Одной из причин данного явления, безусловно, является неоднородное распределение атомов Rb по неэквивалентным кристаллографическим позициям, обнаруженное нами в рентгеновских исследованиях (см. раздел 2) и приводящее к „размытию“ аномалий физических свойств.

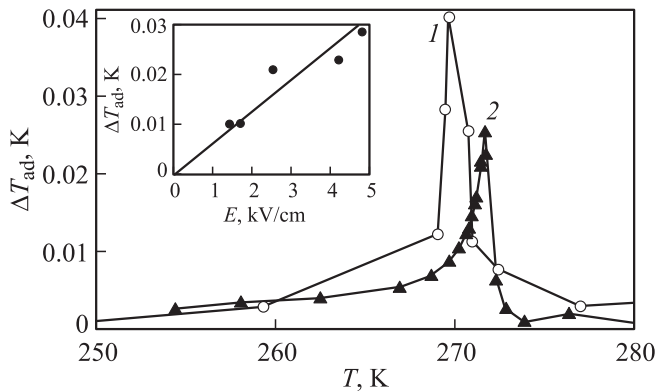
Естественно, что величины энтальпии  $\Delta H_1 = 255$  J/mol и энтропии  $\Delta S_1 = 1.1$  J/mol·K также оказались меньше, чем установленные ранее для  $NH_4HSO_4$  ( $\Delta H_1 = 400$  J/mol,  $\Delta S_1 = 1.7$  J/mol·K) и  $RbHSO_4$  ( $\Delta H_1 = 340$  J/mol,  $\Delta S_1 = 1.6$  J/mol·K) [10,13].

Поиск аномалии теплоемкости, связанной с переходом  $Pc(T_2) \rightarrow P-1$ , был продолжен на установке PPMS (Physical Properties Measurements System) в интервале температур 4–90 К и тоже не дал положительных результатов. Таким образом, антисегнетоэлектрическая фаза  $P-1$  в твердом растворе  $Rb_{0.33}(NH_4)_{0.67}HSO_4$  отсутствует.

Исследования интенсивного ЭКЭ для  $Rb_{0.33}(NH_4)_{0.67}HSO_4$  в области фазового перехода второго рода выполнены в адиабатических условиях по методике, которая была использована нами ранее при исследовании  $NH_4HSO_4$  [9]. Измерения проводились



**Рис. 2.** Температурные зависимости теплоемкости и диэлектрической проницаемости кристалла  $Rb_{0.33}(NH_4)_{0.67}HSO_4$ . Штриховая линия — решеточная теплоемкость.



**Рис. 3.** Температурные зависимости интенсивного ЭКЭ в области перехода  $P21/c \rightarrow Pc$  для  $Rb_{0.33}(NH_4)_{0.67}HSO_4$  при  $E = 3.4 \text{ kV/cm}$  (1) и  $NH_4HSO_4$  при  $E = 1.5 \text{ kV/cm}$  (2) [9]. На вставке — зависимость  $\Delta T_{ad}(E)$  для  $Rb_{0.33}(NH_4)_{0.67}HSO_4$  при  $T = 269 \text{ K}$ .

как в условиях постоянного электрического поля  $E = 3.4 \text{ kV/cm}$  в интервале температур  $240\text{--}310 \text{ K}$ , так и в изотермических условиях при  $T = 269 \text{ K}$  при варьировании поля в пределах  $E = 0\text{--}5 \text{ kV/cm}$ . Обнаружено, что проводимость образца твердого раствора оказалась сравнимой с проводимостью  $NH_4HSO_4$  [9]. Об этом свидетельствовало увеличение скорости изменения температуры образца в процессе  $E \neq 0$  по сравнению с условиями  $E = 0$  за счет выделения джоулева тепла на его внутреннем сопротивлении. Несмотря на это, обратимость ЭКЭ оказалась достаточно высокой — отличие изменений температуры образца  $\Delta T_{ad}$  в процессах включения и выключения электрического поля было в пределах погрешности измерений.

Результаты измерений ЭКЭ показаны на рис. 3, где для сравнения приведены данные для  $NH_4HSO_4$ . Отличие максимальных значений  $\Delta T_{ad}$  для обоих кристаллов связано с различными напряженностями использованных в экспериментах электрических полей. Приведенные величины интенсивного ЭКЭ  $\Delta T_{ad}/E$  ( $\text{K} \cdot \text{cm/kV}$ ) оказались весьма близкими:  $0.016$  ( $NH_4HSO_4$ ) и  $0.012$  ( $Rb_{0.33}(NH_4)_{0.67}HSO_4$ ).

Скорость изменения интенсивного ЭКЭ в  $Rb_{0.33}(NH_4)_{0.67}HSO_4$  на изотерме остается практически постоянной  $d(\Delta T_{ad})/dE \approx 0.06 \text{ K} \cdot \text{cm/kV}$  (вставка на рис. 3) по крайней мере до полей напряженностью  $5 \text{ kV/cm}$ .

#### 4. Анализ и обсуждение результатов

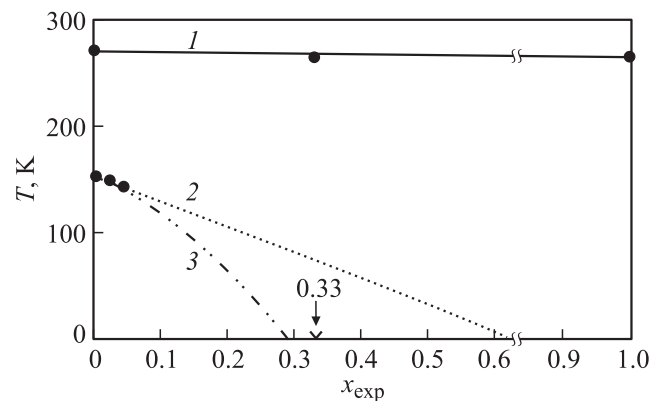
На основании калориметрических данных о влиянии катионного замещения на температуры фазовых переходов  $T_1$  и  $T_2$  в ряде твердых растворов  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$  построена фазовая диаграмма температура—концентрация (рис. 4).

В кристаллах с  $x = 0$  и  $1$  [10] температуры перехода  $P21/c \rightarrow Pc$  различаются лишь на  $7 \text{ K}$ . Так как ион-

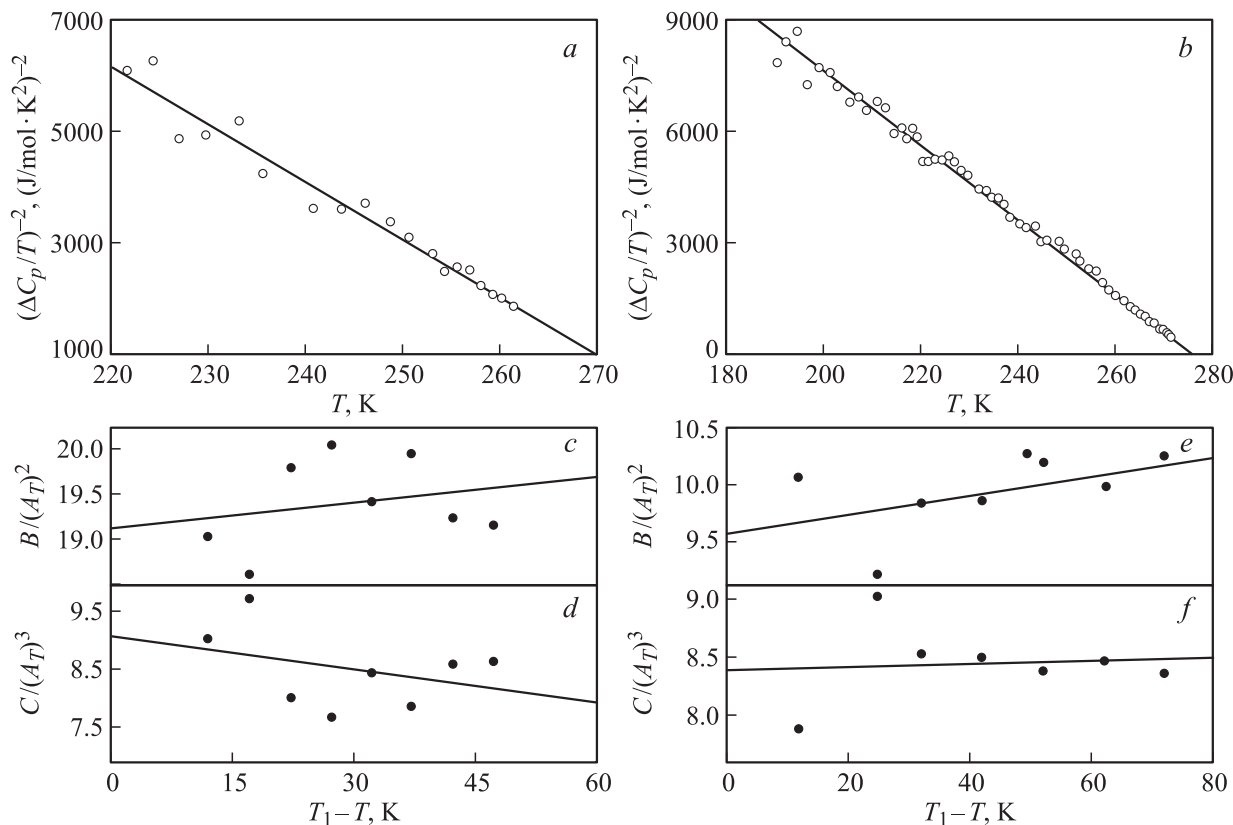
ные радиусы рубидия и аммония весьма близки, нет сомнений, что соединения  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$  образуют непрерывный ряд твердых растворов, и тогда, согласно правилу Вегарда [14], фазовая граница характеризуется коэффициентом  $dT_1/dx \sim 0.07 \text{ K/\%}$ . Ожидаемая температура перехода  $T_1 = 269.3 \text{ K}$  в образце с  $x = 0.33$  удовлетворительно согласуется с температурой максимума  $269 \pm 0.2 \text{ K}$  производной  $dC_p/dT$ , выбранной нами в качестве температуры этого превращения (см. раздел 3).

В соответствии с установленным линейным снижением температуры  $T_2$  в образцах с малыми значениями  $x$  фазовый переход  $Pc \rightarrow P-1$  в образце  $Rb_{0.33}(NH_4)_{0.67}HSO_4$  можно было ожидать в районе  $\sim 80 \text{ K}$ . Однако, как указывалось ранее, аномалий теплоемкости не обнаружено нами вплоть до гелиевых температур. Именно поэтому зависимость  $T_2(x)$  на диаграмме  $T-x$  условно показана в виде нелинейной границы раздела фаз (рис. 4).

В [15] было показано, что поведение аномальной теплоемкости в сегнетоэлектрической фазе кристалла  $NH_4HSO_4$  удовлетворительно описывается в рамках теории Ландау в интервале температур  $\sim (T_1 - 10 \text{ K})$ . Представление избыточной теплоемкости  $Rb_{0.33}(NH_4)_{0.67}HSO_4$  в соответствии с уравнением  $(\Delta C_p/T)^{-2} = 4B^2/(A_T)^4 + 12C(T_1 - T)/(A_T)^3$ , следующим из термодинамического потенциала  $\Delta\Phi = A_T(T - T_1)P^2 + BP^4 + CP^6$ , показывает, что линейная зависимость  $(\Delta C_p/T)^{-2}(T)$  наблюдается в гораздо более широком интервале температур, а именно  $\sim (T_1 - 40 \text{ K})$  (рис. 5, a). Последнее обстоятельство послужило поводом проанализировать вновь теплоемкость  $NH_4HSO_4$  с учетом данных [10] и описанного выше подхода к разделению решеточного и аномального вкладов в полную теплоемкость кристалла. Оказалось, что и в этом случае квадрат обратной избыточной теплоемкости пропорционален температуре в гораздо более широкой области сегнетоэлектрической фазы  $\sim (T_1 - 80 \text{ K})$  (рис. 5, b). Для проверки влияния



**Рис. 4.** Фазовая диаграмма температура—концентрация для системы твердых растворов  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$ : 1 — фаза  $P21/c$ , 2 —  $Pc$ , 3 —  $P-1$ . Пунктирная линия — фазовая граница, ожидаемая из данных для  $x = 0\text{--}0.04$ . Штрихпунктирная линия — условное ограничение существования фазы  $P-1$ .



**Рис. 5.** Температурные зависимости квадрата обратной избыточной теплоемкости  $\text{Rb}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67}\text{HSO}_4$  (a) и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (b) и отношения коэффициентов  $\frac{B}{(A_T)^2}$   $[(\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}^2)^{-1}]$  c, e и  $\frac{C}{(A_T)^3}$   $[(\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}^{3/2})^{-2}]$  (d, f) в зависимости от  $\Delta T_L = T_1 - T$  для  $\text{Rb}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67}\text{HSO}_4$  (c, d) и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (e, f).

включаемого в анализ интервала температур  $\Delta T_L = T_1 - T$  на параметры уравнения  $(\Delta C_p/T)^{-2}(T)$  были зафиксированы ближайшие к  $T_1$  данные и варьировался нижний температурный предел. Такая процедура позволяет оптимально определить достоверный интервал температур, в котором возможно применение термодинамической теории. Варьирование в широких пределах температурного интервала  $\Delta T_L$  сопровождается изменениями отношений коэффициентов потенциала  $B/(A_T)^2$  и  $C/(A_T)^3$  в пределах 5–8% для обоих кристаллов (рис. 5, c–f).

Величины коэффициентов  $B$  и  $C$ , а также параметр  $N = (B^2/3A_TCT_1)^{1/2}$ , характеризующий степень близости переходов к трикритической точке, были вычислены с использованием значения коэффициента  $A_T$ , определенного из данных о зависимости  $\varepsilon(T)$  (см. таб-

Некоторые термодинамические параметры фазового перехода  $P2_1/c \rightarrow Pc$  в твердых растворах  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$

$x_{\text{exp}}$	$T_1$ , К	$\Delta T_1$ , К	$A_T$ , $\text{K}^{-1}$	$B$ , $(\text{J}/\text{mol})^{-1}$	$C$ , $(\text{J}/\text{mol})^{-2}$	$N$
0.33	269	220–265	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	0.24
0	271.7	190–271.7	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$8.9 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	0.12

лицу). Следует заметить, что, несмотря на уменьшение величины  $\varepsilon_{\text{max}}$  примерно в 15 раз в образце  $\text{Rb}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67}\text{HSO}_4$  по сравнению с  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  [10], коэффициент  $A_T$  уменьшился лишь вдвое. Судя по заметному увеличению  $N$  для твердого раствора, изменение внутреннего давления за счет катионного замещения  $\text{Rb} \rightarrow \text{NH}_4$  привело к удалению фазового перехода второго рода  $P2_1/c \rightarrow Pc$  от трикритической точки.

Наличие сведений о коэффициентах потенциала позволяет построить термодинамическую поверхность  $E-P-T$ , используя электрическое уравнение состояния  $E = 2A_T(T - T_1)P + 4BP^3 + 6CP^5$ . На основе анализа этой поверхности в соответствии с уравнением [16]

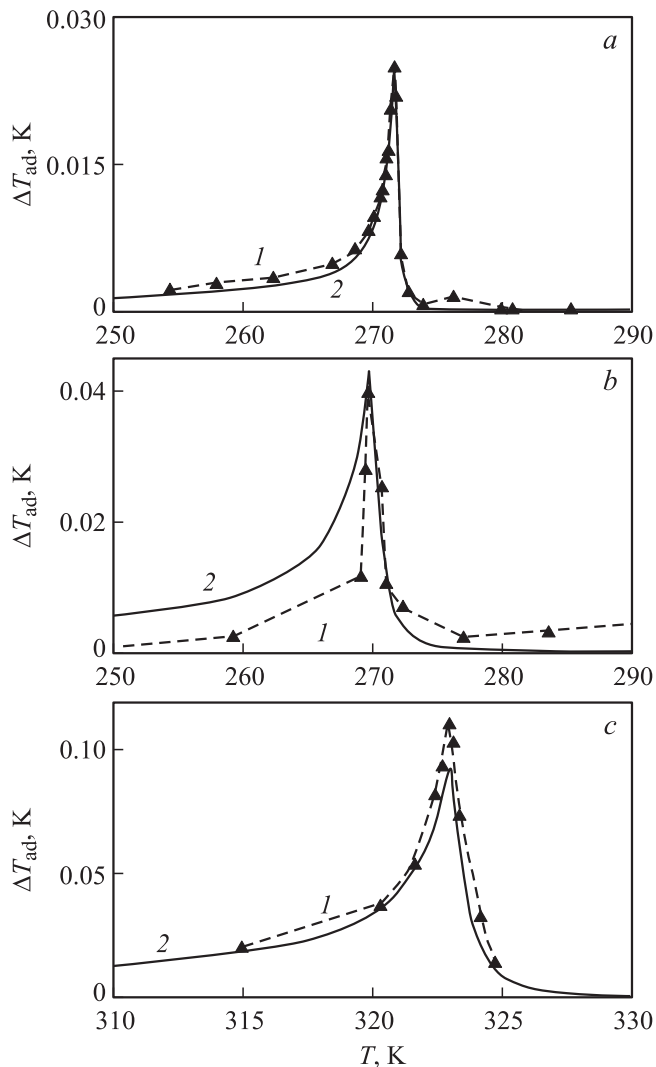
$$dT = -(T/C_{p,E})(\partial P/\partial T)_{p,E}dE \quad (1)$$

рассчитан интенсивный ЭКЭ в соединениях  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$ . Для сравнения расчеты выполнены и для кристалла триглицинсульфата (ТГС) с использованием необходимых данных из [15,17]. При этом предполагалось, что электрическое поле не влияет на коэффициенты потенциала. В пользу этого свидетельствовали данные для ТГС [18], из которых можно сделать вывод о неизменности по крайней мере коэффициента  $A_T$  в полях  $E = 0-1.8 \text{ kV}/\text{cm}$ . Удовлетворительное согласие экспериментально опре-

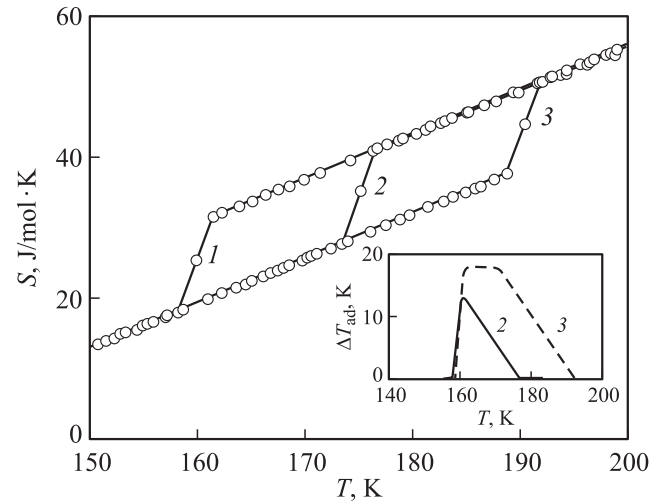
деленных и рассчитанных при тех же напряженностях электрического поля температурных зависимостей  $\Delta T_{ad}$  (рис. 6) является убедительным подтверждением справедливости сделанного выше предположения.

Анализ барокалорической эффективности был проведен на основе подхода, развитого в [6,7] с использованием данных о теплоемкости и фазовых диаграммах температура–давление для  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  [10,19] и ТГС [17,20]. В работах [19,21] было установлено незначительное влияние гидростатического давления на коэффициенты термодинамического потенциала. Это означает, что в соответствии с выражением для энтропии фазового перехода  $\Delta S = A_T P^2$  [15] ее величина при изменении давления остается практически постоянной.

Полная энтропия сегнетоэлектрических кристаллов  $S$  как функция и температуры, и давления представляет собой сумму главным образом решеточной  $S_{lat}$  и аномальной  $\Delta S$  энтропий. Сравнительно невысокие



**Рис. 6.** Экспериментальные (1) и рассчитанные (2) интенсивные ЭКЭ. *a* —  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  ( $E = 1.5 \text{ kV/cm}$ ), *b* —  $\text{Rb}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67}\text{HSO}_4$  ( $E = 3.4 \text{ kV/cm}$ ), *c* — ТГС ( $E = 1.6 \text{ kV/cm}$ ).



**Рис. 7.** Температурные зависимости полной энтропии  $S$  и интенсивного БКЭ  $\Delta T_{ad}$  (на вставке) в окрестности перехода  $P_c \rightarrow P-1$  в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  при давлениях 0 (1), 0.02 (2) и 0.04 GPa (3).

давления ( $p < 1 \text{ GPa}$ ) практически не влияют на  $S_{lat}$  и в соответствии с  $dT/dp$  приводят к смещению на зависимости  $S_{lat}(T)$  положения температуры перехода и соответственно  $\Delta S$ . Величина экстенсивного БКЭ определяется как разность полных энтропий под давлением и без давления  $\Delta S_{VCE}(T, p) = S(T, p \neq 0) - S(T, p = 0)$  при постоянной температуре.

На рис. 7 представлены температурные зависимости  $S(p = 0)$  и  $S(p \neq 0)$  в области перехода  $P_c \rightarrow P-1$  в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Очевидно, что величина  $\Delta S_{VCE}$  стремится в пределе к энтропии фазового перехода, которая довольно велика  $\sim R \ln 1.1$  в соответствии с данными, полученными на адиабатическом калориметре [10].

Интенсивный БКЭ также определялся из зависимостей  $S(T)$  как изменение температуры на изоэнтропе при определенном давлении. Температурные зависимости  $\Delta T_{ad}(T)$  представлены в виде изобар на вставке к рис. 7. Максимальная величина  $\Delta T_{ad} \approx 19 \text{ K}$  для перехода  $P_c \rightarrow P-1$  в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  является весьма значительной и, что очень важно, реализуется при очень низких давлениях  $p \geq 0.03 \text{ GPa}$ . Оба обстоятельства обусловлены в немалой степени аномально большой величиной сдвига температуры  $T_2$  в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  под давлением:  $dT_2/dp \approx 750 \text{ K/GPa}$  [19]. Таким образом, по параметру  $\Delta T_{ad}$  гидросульфат аммония не уступает многим твердотельным хладагентам, испытывающим ферромагнитные и сегнетоэлектрические фазовые переходы [3].

В соответствии с небольшими энтропиями для переходов второго рода в сегнетоэлектрическую фазу в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  и ТГС величины  $\Delta T_{ad}$  оказываются также невелики — соответственно 0.45 и 0.14 K при  $p = 0.04 \text{ GPa}$ . Несмотря на разную природу БКЭ и ЭКЭ, мы все же определили величины давлений, которые приводят к тем же значениям  $\Delta T_{ad}$ , которые были

вызваны электрическими полями. Для  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  величине  $\Delta T_{\text{ad}} = 0.025$  К соответствуют  $E = 1.5$  кВ/см и  $p = 0.002$  ГПа; для ТГС  $\Delta T_{\text{ad}} = 0.120$  К реализуется при  $E = 1.6$  кВ/см и  $p = 0.032$  ГПа. Очевидно, что при одном и том же давлении барокалорическая эффективность  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  при рассматриваемых сегнетоэлектрических переходах в несколько раз выше.

## 5. Заключение

Исследовано влияние замещения тетраэдрического катиона аммония на сферический катион рубидия в твердых растворах  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$  и построена фазовая диаграмма температура–концентрация, из которой следует, что уже при  $x = 0.33$  переход в антисегнетоэлектрическую фазу отсутствует.

Поведение теплоемкости в сегнетоэлектрической фазе и согласие экспериментальных и рассчитанных на основе анализа электрического уравнения состояния величин интенсивного ЭКЭ свидетельствует о применимости теории Ландау в широком интервале температур к описанию свойств твердых растворов.

Впервые выполненный анализ барокалорической эффективности сегнетоэлектрических кристаллов показал, что даже при фазовых переходах с небольшими изменениями энтропии сравнительно низкие давления могут инициировать значительный интенсивный калорический эффект.

Авторы признательны А.В. Карташеву за измерения теплоемкости на установке PPMS.

## Список литературы

- [1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. The magnetocaloric effect and its applications. Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia (2003). 475 p.
- [2] Ю.В. Синявский. Хим. и нефт. машиностроение **6**, 5 (1995).
- [3] И.Н. Флёров. Изв. Санкт-Петербургского университета низкотемпературных и пищевых технологий **1**, 41 (2008).
- [4] A.S. Mischenko, Q. Zhang, J.F. Scott, R.W. Whatmore, N.D. Mathur. Science **311**, 1270 (2006).
- [5] K.A. Müller, F. Fauth, S. Fischer, M. Koch, A. Furrer, Ph. Lacorre. Appl. Phys. Lett. **73**, 1056 (1998).
- [6] М.В. Горев, И.Н. Флёров, Е.В. Богданов, В.Н. Воронов, Н.М. Лапташ. ФТТ **52**, 351 (2010).
- [7] М.В. Горев, Е.В. Богданов, И.Н. Флёров, А.Г. Кочарова, Н.М. Лапташ. ФТТ **52**, 156 (2010).
- [8] S. Gama, A.A. Coelho, A. de Campos, A.M.G. Carvalho, F.C.G. Gandra, P.J. von Ranke, N.A. de Oliveira. Phys. Rev. Lett. **93**, 237 202 (2004).
- [9] И.Н. Флёров, Е.А. Михалёва. ФТТ **50**, 461 (2008).
- [10] И.Н. Флёров, В.И. Зиненко, Л.И. Жеребцова, И.М. Искорнев, Д.Х. Блат. Изв. АН СССР. Сер. физ. **39**, 752 (1975).
- [11] S.R. Miller, R. Blinc, M. Brenman, I.S. Wang. Phys. Rev. **126**, 528 (1962).
- [12] Б.А. Струков, С.А. Тараскин, В.А. Копчик. ЖЭТФ **51**, 1037 (1966).

- [13] И.Н. Флёров, И.М. Искорнев. ФТТ **18**, 3666 (1976).
- [14] L. Vegard. Z. Phys. **V**, 17 (1921).
- [15] К.С. Александров, И.Н. Флёров. ФТТ **21**, 327 (1979).
- [16] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [17] Б.А. Струков, Е.П. Рагула, С.В. Архангельская, И.В. Шнайдштейн. ФТТ **40**, 106 (1998).
- [18] И.М. Сильвестрова. Кристаллография **6**, 582 (1961).
- [19] И.Н. Поландов, В.П. Мылов, Б.А. Струков. ФТТ **10**, 2232 (1968).
- [20] Г.Г. Леонидова, И.Н. Поландов, И.П. Голентовская. ФТТ **4**, 3337 (1962).
- [21] Г.Г. Леонидова, Н.П. Нетесова, Т.Р. Волк. ФТТ **9**, 593 (1967).