

07,13

Барокалорические свойства керамического $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

© В.С. Бондарев^{1,2}, Е.А. Михалева¹, М.В. Горев^{1,2}, А.В. Карташев^{1,4}, М.С. Молокеев^{1,2},
Е.В. Богданов^{1,3}, А.И. Зайцев¹, И.Н. Флёров^{1,*}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

² Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

³ Институт инженерных систем и энергетики, Красноярский государственный аграрный университет,
Красноярск, Россия

⁴ Красноярский государственный медицинский университет им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого,
Красноярск, Россия

*E-mail: flerov@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 2 августа 2024 г.

В окончательной редакции 13 сентября 2024 г.

Принята к публикации 17 сентября 2024 г.

Выполнены экспериментальные исследования теплоемкости, теплового расширения и чувствительности к гидростатическому давлению керамических образцов сегнетоэластика $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ в области низкотемпературных переходов между фазами $A2/a \leftrightarrow (P2/n)_1 \leftrightarrow (P2/n)_2 \leftrightarrow P-1$. Определены основные термодинамические характеристики: энтропия, объемная деформация, барические коэффициенты, связанные с последовательными искажениями кристаллической решетки. Уточнено положение границ раздела фаз $(P2/n)_1$, $(P2/n)_2$ и $P-1$ на диаграмме температура — давление. На основе анализа функций $S(T, p)$ установлены величины и характер температурного и барического поведения параметров экстенсивного и интенсивного барокалорических эффектов. Отсутствие температурного гистерезиса и широкая область существования аномальной теплоемкости при переходе $A2/a \leftrightarrow P2/n$ обеспечивают высокую воспроизводимость процессов термо- и бароциклирования и значительную относительную мощность охлаждения $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Ключевые слова: фазовые переходы, теплоемкость, тепловое расширение, давление, барокалорический эффект.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59087.244

1. Введение

Среди множества сложных сульфатов/селенатов соединения с одновалентными катионами и общими формулами $A^+(A')^+(S/Se)O_4$ и $(A^+)_xH[(S/Se)O_4]_y$ ($A^+(A')^+$: Na, K, NH_4 , Rb, Cs; $x = 1, 3$; $y = 1, 2$) выделяются высокой податливостью структуры к изменению температуры, внешнего и внутреннего (химического) давлений, что приводит к богатому разнообразию фазовых переходов, в том числе ферроидной природы. Именно к такого рода соединениям относится и редкий минерал летовицит — гидродисульфат триаммония — $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (TAHS) [1], который, однако, довольно легко синтезируется и выращивается в виде монокристаллов в лабораторных условиях.

Несмотря на многолетние активные исследования структуры и физических свойств TAHS, интерес к этому материалу сохраняется буквально до настоящего времени [2–18]. Главная причина повышенного внимания определяется следующими обстоятельствами. Во-первых, при комнатной температуре и атмосферном давлении TAHS является сегнетоэластиком и при охлаждении испытывает богатую последовательность фазовых переходов II ($A2/a$) $T_2 = 265 \text{ K} \leftrightarrow$ III ($P2/n$)₁

$T_3 = 140 \text{ K} \leftrightarrow$ IV ($P2/n$)₂ $T_4 = 133 \text{ K} \leftrightarrow$ V ($P-1$) $T_5 = 63 \text{ K} \leftrightarrow$ VII ($P1$). Здесь и далее используется общепринятая нумерация фаз и температур фазовых превращений [3,8,16,19]. Во-вторых, в отличие от других аммонийных гидросульфатов/селенатов сегнетоэлектрическое состояние в TAHS (фаза VII ($P1$)) при атмосферном давлении реализуется в результате фазового перехода первого рода, происходящего при необычно низкой температуре в режиме охлаждения, $T_5 = 46 \text{ K}$, и сопровождающегося гигантским температурным гистерезисом при нагревании, $\delta T_5 = 32 \text{ K}$ [8]. В-третьих, еще одна сегнетоэлектрическая фаза может быть индуцирована в этом кристалле либо высоким гидростатическим давлением, $p > 0.5 \text{ GPa}$ [4,5,8,20], либо путем дейтерирования [21]. В-четвертых, в результате нагревания TAHS испытывает при 413 K переход из сегнетоэлектрического состояния в суперионную фазу I ($R-3m$) [2,22].

Результаты исследований методами некогерентного рассеяния нейтронов, а также нейтронной и рентгеновской порошковой дифракции позволили сделать вывод о том, что искажения структуры при низкотемпературных фазовых переходах в TAHS являются следствием изменения ориентационного упорядочения ионов аммония [12,23]. Достаточно надежным

подтверждением этого заключения являются данные изучения влияния даже частичного замещения тетраэдрического катиона аммония на сферический рубидий. Например, в кристаллах $[(\text{NH}_4)_{0.82}\text{Rb}_{0.18}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ [23] и $[(\text{NH}_4)_{0.46}\text{Rb}_{0.52}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (ТАНС) [18] сегнетоэластическая фаза II является стабильной до ~ 6 К, а ориентационный беспорядок ионов аммония, присутствующих в структуре твердых растворов, оказывается „замороженным“ в результате перехода кристалла в фазу дипольного стекла при $T_g \approx 70$ К.

Значительные изменения симметрии ТАНС в результате обилия фазовых переходов сопровождаются аномальным поведением теплового расширения и теплоемкости [7,24]. Причем в первом случае соотношение между отрицательным и положительным коэффициентами линейного расширения, обусловленными анизотропией низкосимметричного кристалла, приводит к существенным вариациям величин и знаков объемных барических коэффициентов dT/dp . В связи с этим несомненный интерес представляют исследования баро(БКЭ)- и пьезо(ПКЭ)-калорических эффектов в $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, суть которых заключается в изменении энтропии/температуры твердого тела при варьировании соответственно гидростатического/одноосного давлений в изотермических/адиабатных условиях. Так как ранее отмечалось, что не исключено растрескивание кристаллов ТАНС при фазовых переходах первого рода, то с практической точки зрения не менее важным является получение информации о реализации БКЭ в керамическом образце. Решению именно такого рода задачи посвящена настоящая работа. Выполнены тщательные исследования температурных зависимостей теплоемкости, теплового расширения и чувствительности к давлению керамического образца ТАНС, что позволило: 1) восполнить отсутствовавшие сведения о положении границ между фазами III–IV–V на фазовой диаграмме T – p и, таким образом, получить надежную информацию о знаках и величинах соответствующих барических коэффициентов; 2) выполнить анализ фазовой диаграммы энтропия–температура–давление и определить величины и зависимость от температуры и давления экстенсивных и интенсивных параметров барокалорического эффекта, а также интегральную характеристику — относительную мощность охлаждения.

2. Образцы и экспериментальные методы

Бесцветные монокристаллы ТАНС были выращены путем медленного выпаривания водного раствора трех молей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и одного моля H_2SO_4 при $\sim 30^\circ\text{C}$. Получены массивные кристаллы объемом 1 – 4 см³, представляющие собой квази-гексагональные пластины с наиболее развитой гранью (001).

В соответствии с поставленной в настоящей работе задачей на первом этапе исследования проводились на

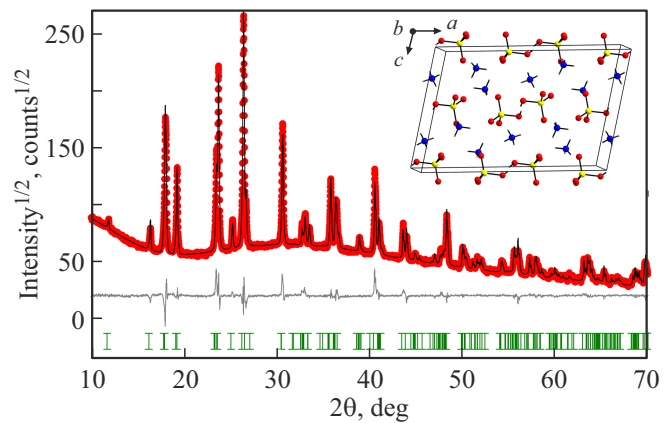


Рис. 1. Результаты уточнения структуры ТАНС методом Ритвельда. На вставке — структура фазы $A2/a$.

квази-керамических образцах в форме таблеток диаметром 8 мм и толщиной 1–2 мм, приготовленных путем прессования (под давлением ~ 1 ГПа) порошка, полученного перетиранием монокристалла. Термообработка керамик не проводилась в связи с наличием в структуре ионов аммония. Оцененная плотность керамик составляет $\rho \approx 1.823$ г/см³.

Рентгеноструктурные исследования керамических образцов ТАНС выполнены при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Наоуан с $\text{Cu-K}\alpha$ излучением и линейным детектором. Шаг детектора 2θ составлял 0.01° с экспозицией в каждой точке в течение 0.2 с. Экспериментальная дифрактограмма и результаты ее анализа по методу Ритвельда ($R_{wp} = 7.621$, $R_p = 4.964$, $\chi^2 = 4.339$) представлены на рис. 1.

Установлено, что, во-первых, как и следовало ожидать, образцы характеризуются моноклинной симметрией ($A2/a$, $Z = 4$), во-вторых, в них отсутствуют какие-либо посторонние фазы и примеси и, в-третьих, параметры элементарной ячейки: $a = 15.43719(48)$ Å, $b = 5.86170(21)$ Å, $c = 10.17072(36)$ Å, $\alpha = \gamma = 90$ deg, $\beta = 101.8664(20)$ deg, $V = 900.662(54)$ Å³ — вполне удовлетворительно согласуются с определенными ранее [6,10,15]. Размер кристаллитов в керамике варьируется в пределах 600–1000 нм.

Измерения теплоемкости $C_p(T)$ ТАНС в интервале температур 80–300 К проводились на адиабатическом калориметре [25] с погрешностью, не превышавшей 0.3–0.5%. Использовались режимы дискретных ($\Delta T = 0.5$ – 3.0 К) и непрерывных ($dT/dt = 0.1$ – 0.3 К/мин) нагревов. Образец массой 0.0635 г монтировался на фурнитуре (нагреватель + экран) с помощью контактной смазки, теплоемкости которых определялись в отдельных экспериментах.

Исследования температурного поведения линейной деформации $\Delta L/L_0(T)$ и коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(T)$ выполнены в диапазоне температур 100–350 К с использованием индукционного

дилатометра NETZSCH модели DIL-402 C. Измерения проводились в режиме нагрева со скоростью 3 K/min в потоке сухого He. Нагрузка штока на образец не превышала 30 сН. Для калибровки и учета расширения измерительной системы использовался эталон из плавленого кварца. Расхождение экспериментальных результатов, полученных в нескольких сериях измерений, не превышало 2–3%.

В соответствии с результатами предварительных калориметрических исследований энтропии фазовых переходов в ТАНС или невелики, или их изменение происходит в широких температурных интервалах [24]. То есть традиционная методика дифференциального термического анализа для построения фазовой диаграммы температура–давление ($T-p$) выглядела малоэффективной. Поэтому чувствительность температур фазовых переходов к давлению, $T_i(p)$, определялась путем исследования температурной и барической зависимостей емкости образца $C(T, p)$. Учитывая, что фазовые переходы II–III–IV–V в ТАНС имеют несегнетоэлектрическую природу и что в керамическом образце зависимости $C(T, p)$, безусловно, окажутся размытыми, соответствующие исследования были выполнены на монокристаллическом образце. На наибольшие по площади грани пластинки с размерами $0.75 \times 6 \times 10 \text{ mm}$, перпендикулярные оси c , были нанесены серебряные электроды из проводящей пасты. Измерения проводились в камере высокого давления, соединенной через мультипликатор с насосной станцией. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь силиконового масла и пентана. Измерения температуры и давления с точностью $\pm 0.3 \text{ K}$ и $\pm 10^{-3} \text{ GPa}$ проводились соответственно с помощью медь–константановой термопары и манганинового резистивного датчика.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Тепловые свойства

Результаты калориметрических исследований ТАНС в широком интервале температур представлены на рис. 2, *a* в виде температурной зависимости изобарной молярной теплоемкости. Обнаружено аномальное поведение $C_p(T)$ при трех температурах: $T_2 = 265.8 \pm 0.2 \text{ K}$; $T_3 \approx 142 \text{ K}$; $T_4 = 138.9 \pm 0.5 \text{ K}$, соответствующих фазовым переходам II–III–IV–V и вполне удовлетворительно согласующихся с данными других исследований [7,24].

Штриховая линия на рис. 2, *a* соответствует решеточной теплоемкости, $C_{\text{lat}}(T)$, определенной путем аппроксимации зависимостей $C_p(T)$ на участках, удаленных от температур структурных превращений, комбинацией функций Дебая и Эйнштейна $C_{\text{lat}}(T) = K_D C_D(T, \Theta_D) + K_E C_E(T, \Theta_E)$ (K_D , K_E , Θ_D , Θ_E — подгоночные параметры).

Аномальная теплоемкость, $\Delta C_p = C_p - C_{\text{lat}}$, существует в широких температурных интервалах, особенно при

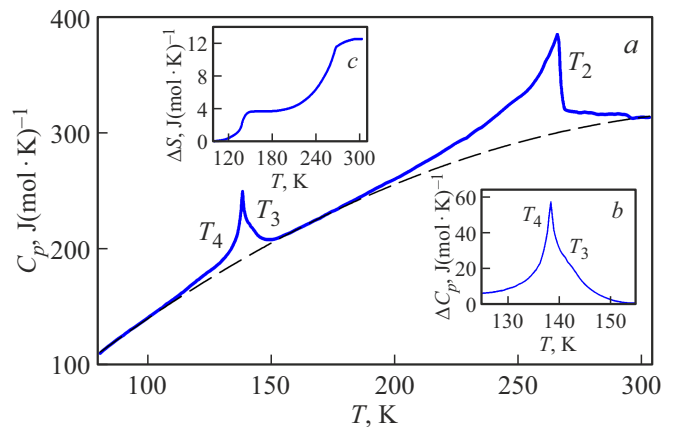


Рис. 2. *a* — температурная зависимость изобарной молярной теплоемкости керамического ТАНС. Штриховая линия — решеточная теплоемкость. *b* — аномальная теплоемкость в области фазовых переходов при T_3 и T_4 . *c* — поведение аномальной энтропии при последовательных фазовых переходах $\text{II} \leftrightarrow \text{III} \leftrightarrow \text{IV} \leftrightarrow \text{V}$.

$T < T_2$. Последнее обстоятельство может быть связано с постепенной локализацией динамически разупорядоченного кислотного протона на водородной связи [16].

Наличие ΔC_p в параэластической фазе, $\sim (T_2 + 35 \text{ K})$, может быть обусловлено не только физической причиной, но и размытием теплоемкости в керамическом образце. В пользу подобного предположения свидетельствует также едва фиксируемая аномалия $\Delta C_p(T)$ при T_3 (рис. 2, *b*). Однако справедливость этого предположения может быть проверена лишь прямыми измерениями $C_p(T)$ монокристалла, которые запланированы на следующий этап исследования БКЭ и ПКЭ в ТАНС.

Изменения энтальпии и энтропии, связанные с фазовыми переходами, были определены путем интегрирования соответствующих функций $\Delta H_i = \int \Delta C_p dT$ и $\Delta S_i = \int (\Delta C_p/T) dT$: $\Delta H_2 = 2200 \pm 180 \text{ J/mol}$; $\Delta H_{3+4} = 500 \pm 40 \text{ J/mol}$; $\Delta S_2 = 8.87 \pm 0.71 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; $\Delta S_{3+4} = 3.64 \pm 0.29 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$. В связи со слабой выраженностью аномалии при T_3 сведения об интегральных характеристиках для переходов III–IV–V приведены в виде сумм. Температурная зависимость аномальной энтропии в широкой области температур показана на рис. 2, *c*. В соответствии с величинами $\Delta S_2 = 1.07R \approx R \ln 3$ и $\Delta S_{3+4} = 0.44R \ll R \ln 2$ лишь переход при T_2 можно уверенно считать связанным с процессами ориентационного упорядочения аммонийных групп, предполагавшегося на основе анализа данных нейтронографических исследований [23]. Что касается структурных превращений при T_3 и T_4 , то небольшой суммарный энтропийный параметр согласуется с выводами исследований методами рентгеновской дифракции о статистическом или динамическом движении в фазе II атомов H, участвующих в водородных связях, между неглубокими двойными потенциальными минимумами [6]. То есть в случае динамического движения можно

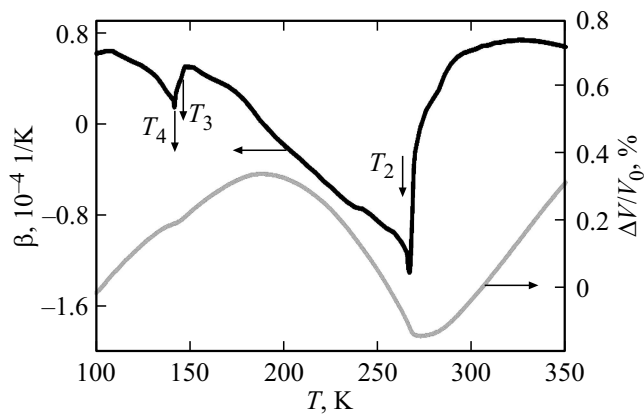


Рис. 3. Температурные зависимости объемной деформации $\Delta V/V_0(T)$ и коэффициента объемного расширения $\beta(T)$.

говорить о процессах, в которых времена жизни атома H в минимумах потенциала сопоставимы с временами перескока между ними. Изменение энтропии при этом может быть больше или меньше величин, характерных соответственно для классических превращений типа смещения ($\Delta S \approx (0.1-0.2)R$) и порядок–беспорядок ($\Delta S > R \ln 2$), и определяется степенью ангармонизма колебаний критических атомов, которая характеризуется квадратом отношения амплитуды колебаний ионов к среднему межатомному расстоянию [26].

В dilatометрических экспериментах определялось изменение линейного размера вдоль диаметра цилиндрического образца. Из-за небольшой площади образующей поверхности таблетки невозможно было выполнить рентгеновские исследования для установления наличия/отсутствия текстуры в керамических образцах TAHS. Поэтому мы посчитали возможным воспользоваться следующими общепринятыми соотношениями между объемными и линейными, измеряемыми экспериментально, характеристиками теплового расширения $\Delta V/V_0(T) = 3(\Delta L/L_0)(T)$ и $\beta(T) = 3\alpha(T)$. Температурные зависимости объемной деформации и коэффициента объемного теплового расширения показаны на рис. 3.

Как и в случае теплоемкости, аномалии теплового расширения, связанные с фазовыми переходами, наиболее ярко проявляются в виде острых пиков при температурах $T_2 = 266.8 \pm 1.0$ К и $T_4 = 142 \pm 1$ К, а переход III–IV характеризуется лишь небольшим выступом на зависимости $\beta(T)$ при $T_3 \approx 145$ К. Некоторое отличие величин T_i , определенных в калориметрическом и dilatометрическом экспериментах, обусловлено тем, что измерения $C_p(T)$ и $(\Delta L/L_0)(T)$ выполнены в разных термодинамических условиях. Более близкими к равновесным являются условия измерений теплоемкости в адиабатическом процессе при скорости нагрева, значительно меньшей по сравнению со скоростью в измерениях теплового расширения.

Замечательной особенностью керамического TAHS является наличие отрицательного коэффициента объемного теплового расширения в широкой области температур $\sim (190-270)$ К (рис. 3), что, как будет показано ниже, является причиной реализации обратного БКЭ в керамическом TAHS. Присутствие аномального вклада $\Delta\beta(T)$ значительно выше T_2 согласуется с наличием и поведением аномальной теплоемкости в параэластической фазе II.

3.2. Фазовая $T-p$ -диаграмма

Исследования емкости $C(T, p)$ конденсатора на основе TAHS в процессе нагревания выполнены в интервале давлений 0–0.3 ГПа. При $p = 0$ поведение $C(T)$ согласуется с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости, исследованной ранее в том же интервале температур [3]. Аномалии $C(T)$, связанные с фазовыми переходами в исследуемом образце, наблюдались при температурах, близких к установленным в калориметрических и dilatометрических экспериментах: $T_2 = 265.4 \pm 1.0$ К; $T_3 = 141.5 \pm 1.5$ К; $T_4 = 138.0 \pm 1.0$ К. Положение T_3 и T_4 соответствует двум характерным точкам изменения поведения $C(T)$, связанного соответственно с началом ступенчатого уменьшения емкости и с максимальной производной dC/dT (рис. 4, b). Температура T_2 определялась, как и в работе [3], по излому на температурной зависимости обратной емкости $1/C$ (рис. 4, c).

На кривой $C(T)$ обнаружены еще две ярко выраженные аномалии при температурах ~ 220 и ~ 250 К (рис. 4, a), которые ранее также наблюдались и были предложены гипотетические причины их появления [3, 27]. В первом случае считалось, что диэлектрическая релаксация, характерная для стеклоподобных материалов и наблюдаемая при $T > 220$ К, является результатом переориентации дипольных молекулярных групп H_2SO_4 или HSO_4^- , получающихся путем случайной локализации кислотных протонов в статически неупорядоченных водородных связях $O-H \cdots O$ [27]. Природа диффузного пика в районе 250 К была объяснена на основе анализа двухподрешеточной модели структуры TAHS постепенным изменением поляризации подрешеток, которое при давлении выше 0.5 ГПа приводит к появлению двух сегнетоэлектрических фаз [4].

Ранее в экспериментах с гидростатическим давлением авторы [4, 5, 8, 20] без объяснения причин ограничивались лишь исследованием области температур, где происходит фазовый переход II–III. А часть фазовой $T-p$ -диаграммы, связанная с переходами III–IV–V, восстанавливалась по данным о барических коэффициентах dT_3/dp и dT_4/dp , рассчитанных из соотношений Клапейрона–Клаузиуса и Эренфеста с использованием данных, полученных при $p = 0$ [7].

Из зависимостей $C(T, p)$, определенных в настоящей работе, отчетливо видно, что аномалии, как связанные, так и несвязанные с фазовыми переходами, в малой

степени подвержены влиянию давления, по крайней мере, в исследованном интервале p (рис. 4).

В результате исследований, выполненных в режимах нагрева и повышения давления, построена часть фазовой $T-p$ -диаграммы в интервале давлений 0–0.3 GPa, на которой, в частности, впервые приведены результаты прямых экспериментальных измерений зависимостей $T_3(p)$ и $T_4(p)$ (рис. 5). Величины барических коэффициентов $dT_2/dp = -49.4 \pm 2.5$ K/GPa, $dT_3/dp = -21.8 \pm 2.5$ K/GPa и $dT_4/dp = -30.8 \pm 1.5$ K/GPa удовлетворительно согласуются с данными, полученными ранее для перехода II–III прямыми измерениями [5] и перехода IV–V путем расчетов [7].

Однако, хотя экспериментальные результаты относительно dT_3/dp и dT_4/dp свидетельствуют о расширении под давлением температурной области устойчивости фазы IV, температура T_3 при этом понижается, что не согласуется с ее повышением, следующим из расчетов в рамках уравнения Эренфеста [7]. Причина разных знаков dT_3/dp , на наш взгляд, скорее всего, связана с затруднениями надежного определения скачков коэффициента линейного теплового расширения $\Delta\alpha_i$ при переходе второго рода и, как результат, величины $\Delta\beta = \Sigma\Delta\alpha_i$, ис-

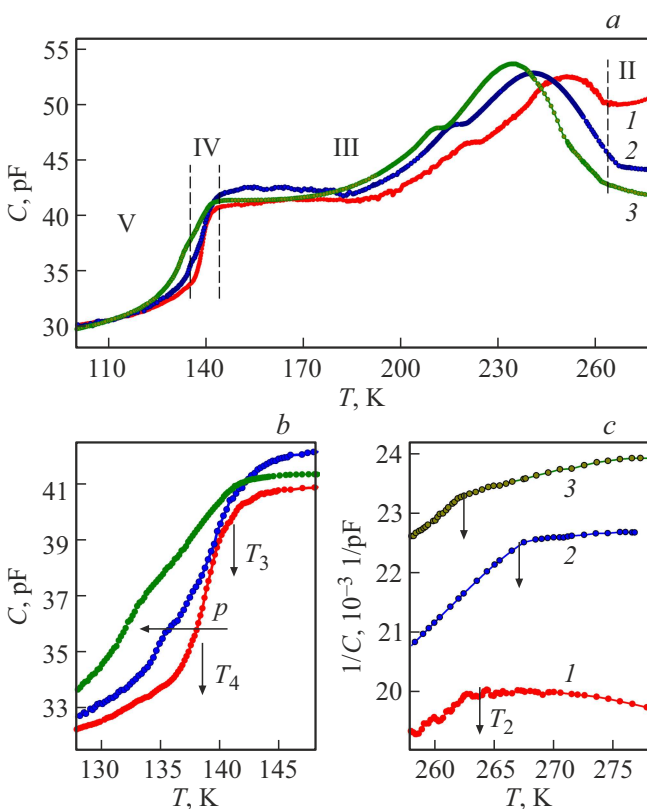


Рис. 4. Температурные зависимости емкости, $C(T)$, вдоль оси c кристалла ТАНС при давлениях, GPa: 1 — 0, 2 — 0.10, 3 — 0.17 в широком интервале температур (а) и в окрестностях T_3 и T_4 (b), а также обратной емкости, $1/C$, в области перехода II–III (с). Вертикальные штриховые линии — границы раздела фаз при $p = 0$.

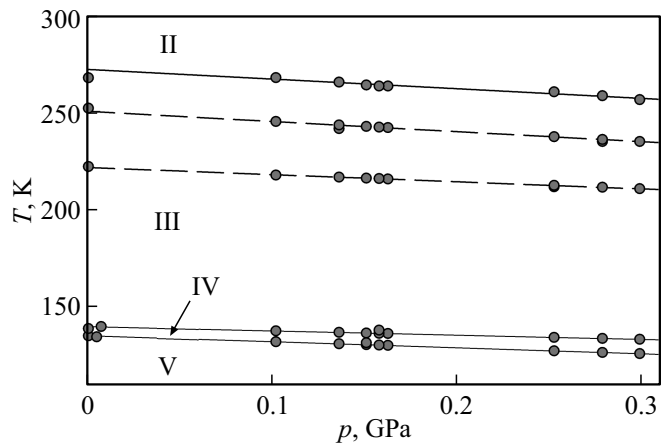


Рис. 5. Фазовая $T-p$ -диаграмма. Штриховые линии соответствуют изменению температур аномалий в районе 220 и 250 K (при $p = 0$), не связанных с фазовыми превращениями.

пользованной в расчетах барического коэффициента [7]. Отрицательный знак аномалий $(\Delta V/V)(T)$ и $\beta(T)$ для керамического ТАНС при температурах T_2 , T_3 и T_4 (рис. 3) соответствует их снижению под давлением, установленному экспериментально (рис. 5).

Обе диффузные аномалии, обнаруженные на кривой $C(T)$ в фазе III, с ростом давления становятся более ярко выраженными (рис. 4, а) и зависимость температур их максимумов от давления близка к величине dT_2/dp (рис. 5).

3.3. Барокалорический эффект

Физические представления о барокалорическом эффекте основаны на рассмотрении дифференциального уравнения $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$, следующего из выражения для энергии Гиббса: $d\Phi = -SdT + Vdp$. В качестве главных критериев барокалорической эффективности материалов приняты обратимые изменения энтропии в изотермическом процессе (экстенсивный БКЭ)

$$\Delta S_{\text{ВКЭ}}(T, p) = S(T, p) - S(T, 0) \quad (1)$$

и температуры в адиабатном процессе (интенсивный БКЭ)

$$\Delta T_{\text{АД}}(T, p) = T(S, p) - T(S, 0) \quad (2)$$

в результате изменения внешнего гидростатического давления $0 \leftrightarrow p$.

Очевидно, что БКЭ, будучи связанным с тепловым расширением, свойственен любым физическим системам. Однако в твердых телах, испытывающих фазовые переходы, помимо тривиального БКЭ, обусловленного тепловым расширением кристаллической решетки, могут наблюдаться аномально большие калорические эффекты, связанные со значительным ростом величины производной $(\partial V/\partial T)_p$ при изменениях симметрии

кристаллической решетки. И, конечно, следует иметь в виду, что обе барокалорические характеристики, ΔS_{BCE} и ΔT_{AD} , в значительной мере зависят от чувствительности материалов к изменению давления, то есть от величины барического коэффициента dT/dp , характеризующего смещение температуры перехода под давлением. Так как в ближайшее время мы планируем выполнить сравнительные исследования особенностей развития фазовых переходов и реализации БКЭ, связанных с размерным фактором образцов ТАНС (монокристалл и керамический поликристалл), в настоящей работе мы ограничиваемся определением параметров БКЭ только при структурных превращениях в керамике.

В соответствии с (1) и (2) экстенсивный и интенсивный барокалорические параметры могут быть определены путем анализа диаграммы $S-T-p$, где S — полная энтропия системы, представляющая собой сумму решеточного и аномального вкладов, определенных интегрированием соответствующих компонентов теплоемкости, представленных выше (раздел 3.1)

$$S(T) = S_{\text{lat}}(T) + \Delta S(T) = \int (C_{\text{lat}}/T) dT + \int (\Delta C_p/T) dT. \quad (3)$$

Однако более удобно рассматривать двухкоординатную диаграмму энтропия–температура, на которой представлены зависимости $S(T)$, соответствующие разным давлениям. При этом положение аномальной энтропии при этих давлениях $\Delta S(T, p)$ определяется сдвигом функции $\Delta S(T, 0)$ при $p = 0$ вдоль температурной шкалы в соответствии с барическим коэффициентом dT/dp

$$\Delta S(T, p) = \Delta S(T + p dT/dp, 0). \quad (4)$$

Предполагалось, что энтропии фазовых переходов II–III, III–IV и IV–V, а также степень их близости к трикритической точке не зависят от давления. Так как в калориметрических экспериментах на керамическом образце не удалось разделить аномальные вклады в энтропию при T_3 и T_4 , а величины dT_3/dp и dT_4/dp достаточно близки, то зависимости $S(T, p)$ в области фазовых переходов III–IV–V практически неразделимы и выглядят в виде общей функции.

В соответствии с отрицательными знаками барических коэффициентов исследованных нами структурных превращений барокалорические эффекты в ТАНС являются обратными, то есть увеличение гидростатического давления приводит к росту энтропии и уменьшению температуры. На рис. 6, *a* и 6, *b* показано поведение экстенсивного и интенсивного БКЭ, связанных с последовательностью структурных переходов II–III–IV–V.

В случае исключения из анализа вклада в БКЭ теплового расширения кристаллической решетки, максимальные величины экстенсивного и интенсивного параметров ограничены величиной энтропии фазового перехода [28]. Для ТАНС эти величины равны: $(\Delta S_{\text{BCE}}^{\text{max}})_{T_2} = \Delta S_2 = 35.9 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$, $(\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}})_{T_2} = -7.8 \text{ K}$; $(\Delta S_{\text{BCE}}^{\text{max}})_{T_3+T_4} = \Delta S_{3+4} = 14.7 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$, $(\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}})_{T_3+T_4} = 2.9 \text{ K}$.

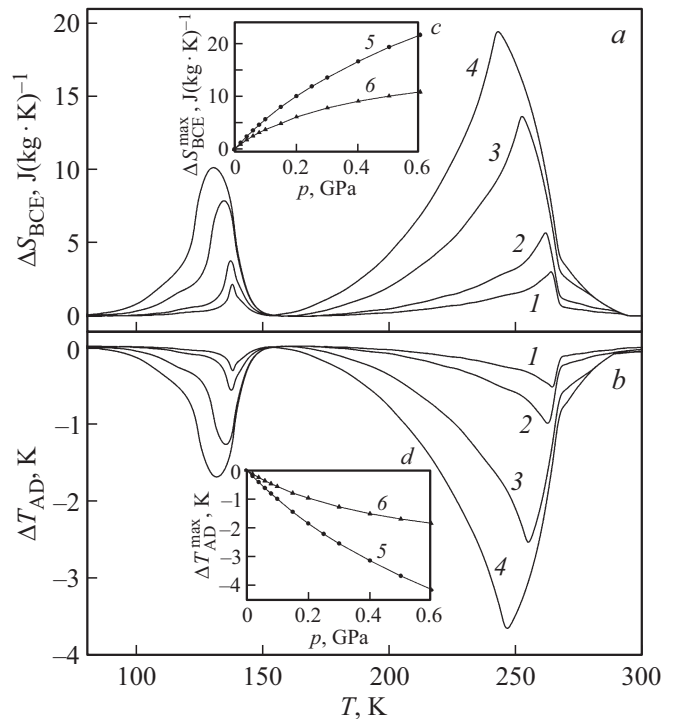


Рис. 6. Температурные зависимости экстенсивного ΔS_{BCE} (*a*) и интенсивного ΔT_{AD} (*b*) БКЭ в области фазовых переходах II–III–IV–V при давлениях, GPa: 1 — 0.05; 2 — 0.10; 3 — 0.30; 4 — 0.50. Зависимости от давления максимальных величин экстенсивного (*c*) и интенсивного (*d*) БКЭ при T_2 (5) и $T_3 + T_4$ (6).

Рис. 6, *c* и 6, *d* демонстрируют характер изменения барокалорических параметров, $\Delta S_{\text{BCE}}^{\text{max}}$ и $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}}$, при увеличении давления. Для достижения максимально возможных величин обоих параметров БКЭ нужны довольно большие и в то же время разные по величине давления, так как ΔT_{AD} в большей мере зависит еще и от производной dS/dT : $(\Delta S_{\text{BCE}}^{\text{max}})_{T_2-p} \approx 2.2 \text{ GPa}$, $(\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}})_{T_2-p} > 3.0 \text{ GPa}$; $(\Delta S_{\text{BCE}}^{\text{max}})_{T_3+T_4-p} = 1.7 \text{ GPa}$, $(\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}})_{T_3+T_4-p} > 2.5 \text{ GPa}$.

Выше было сказано, что абсолютные величины экстенсивного и интенсивного БКЭ принято рассматривать в качестве одних из главных критериев оценки перспективности использования материала в качестве твердотельного хладагента. По обоим параметрам, связанным со структурным превращением при T_2 , ТАНС уступает другим ферроидным материалам. Наиболее информативным в этом отношении выглядит, с нашей точки зрения, сравнение с БКЭ в родственных сульфатах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [29] и NH_4HSO_4 [30,31], которое представлено в таблице.

Однако для ТАНС характерен ряд других, не менее важных достоинств. Во-первых, вследствие наличия в очень широкой области температур $\sim (150-290) \text{ K}$ аномальной энтропии перехода II–III, и как результат ΔS_{BCE} , достойным внимания оказывается весьма важный

Абсолютные и интегральные барокалорические параметры в ряде родственных сульфатов при $p = 0.5 \text{ GPa}$. * — данные настоящей работы

Материал	$\Delta S_{\text{BCE}}, \text{ J/kg} \cdot \text{K}$	$\Delta T_{\text{AD}}, \text{ K}$	RCP, J/kg	$\delta T, \text{ K}$	$dT/dp, \text{ K/GPa}$	$p_{\text{rev}}, \text{ GPa}$	Литература
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	100.0	-13.3	2600	1.0	-49	0.02	[29]
NH_4HSO_4	65.5	-11.0	3500	2.5	-123	0.02	[30,31]
$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	19.4	-3.7	800	0	-49	0	*

интегральный барокалорический параметр — относительная мощность охлаждения (RCP — relative cooling power [32]) (см. таблицу)

$$\text{RCP} = \Delta S_{\text{BCE}}^{\text{max}} \cdot \Delta T_{\text{FWHM}}, \quad (5)$$

здесь ΔT_{FWHM} — полная ширина на половине высоты пика $(\Delta S_{\text{BCE}})_p$.

Во-вторых, фазовый переход II–III является превращением второго рода. Связанное с этим отсутствие температурного гистерезиса, $\delta T = 0$, гарантирует очень высокую обратимость БКЭ по сравнению с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4HSO_4 , испытывающими переходы первого рода, $\delta T > 0$ (см. таблицу). То есть при термо- и бароциклировании в рамках термодинамического цикла охлаждения на основе TANS в качестве хладагента пути составляющих прямых и обратных процессов совпадают, что позволяет избежать значительных тепловых потерь. Давление, необходимое для достижения обратимого БКЭ в случае перехода первого рода, может быть оценено с использованием выражения, $p_{\text{rev}} = \delta T / |dT/dp|$ [33]. Хотя для $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4HSO_4 это давление оказалось довольно низким (см. таблицу), следует учитывать, что неизбежен и барический гистерезис, который, безусловно, тоже будет вносить определенный вклад в тепловые потери при реализации термодинамического цикла.

Весьма интересным, с нашей точки зрения, является экспериментально установленный факт, связанный с тем, что фазовые переходы в представленных в таблице сульфатах, как, кстати, и в кислом селенате NH_4HSeO_4 [34], характеризуются отрицательными величинами барических коэффициентов, $dT/dp < 0$, что является причиной реализации в них обратных БКЭ. Так как коэффициент объемного теплового расширения вдали от структурных превращений в этих материалах, как правило, положительный, то учет этого явления при анализе в рамках (1)–(4) приводит к уменьшению суммарных параметров БКЭ [29,30]. Однако вследствие довольно низкой симметрии сульфатам/селенатам свойственна значительная анизотропия линейного теплового расширения, что не исключает существования в них кристаллографических направлений, в которых совпадают знаки вкладов в ПКЭ, связанных с аномальным поведением $\Delta\alpha(T)$ при фазовых переходах и линейным расширением кристаллической решеткой $\alpha_{\text{lat}}(T)$.

4. Заключение

Выполнены экспериментальные исследования теплоемкости, теплового расширения и чувствительности к гидростатическому давлению керамического гидроди-сульфата триаммония — $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (TANS). Определены основные термодинамические параметры последовательных фазовых переходов II ↔ III ↔ IV ↔ V: аномальные изменения энтропия и деформации, а также барические коэффициенты, что позволило, в частности, устранить „белое пятно“ на фазовой диаграмме температура–давление, связанное с положением границ раздела фаз III, IV и V. Обнаружено наличие отрицательного коэффициента объемного расширения в широкой области температур (190–270) К фазы III, который определяет реализацию обратного БКЭ в TANS.

Проведен анализ фазовой диаграммы энтропия–температура–давление и определены температурные и барические зависимости параметров БКЭ. По абсолютным барокалорическим величинам TANS уступает другим ферроидным материалам, в частности, родственным сульфатам/селенатам. Однако к его очевидным достоинствам следует отнести следующие. Во-первых, второй род фазового перехода II–III, характеризующегося наибольшими БКЭ параметрами, гарантирует практически полную воспроизводимость процессов термо- и бароциклирования. Во-вторых, наличие соответствующей барокалорической энтропии в весьма широком интервале температур фаз II и III свидетельствует о значительной величине относительной мощности охлаждения даже при невысоких давлениях и возможности организации термодинамического рефрижераторного цикла в том же интервале температур.

Благодарности

Рентгенографические и дилатометрические данные получены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-10014, Красноярского краевого фонда науки, <https://rscf.ru/project/23-22-10014/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Palache, H. Berman, C. Frondel. Dana's System of Mineralogy, Vol. II: Halides, Nitrates, Borates, Carbonates, Sulfates, Phosphates, Arsenates, Tungstates, Molybdates, Etc. (Seventh Edition). John Wiley and Sons, Inc., N.Y. (1960).
- [2] B. Gossner. Z. Kristallogr. **38**, 110 (1904).
- [3] K. Gesi. Phys. Status Solidi A **33**, 479 (1976).
- [4] K. Gesi. J. Phys. Soc. Japan **41**, 1437 (1976).
- [5] K. Gesi, K. Ozawa. J. Phys. Soc. Japan **43**, 570 (1977).
- [6] Sh. Suzuki, Ya. Makita. Acta Cryst. B **34**, 732 (1978).
- [7] Sh. Suzuki. J. Phys. Soc. Japan **47**, 1205 (1979).
- [8] K. Gezi. Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 1051 (1980).
- [9] M. Fujimoto, B.V. Sinha. Ferroelectrics **46**, 227 (1983).
- [10] A. Leclaire, M. Ledesert, J.C. Monier. Acta Cryst. B **41**, 209 (1985).
- [11] M. Kamoun, M.H. Ben Ghazlen, A. Daoud. Phase Transit. **9**, 247 (1987).
- [12] R.H. Chen, L.-M. Wang, S.C. Yang. Phase Transit. **37**, 141 (1992).
- [13] В.В. Сеницын, А.И. Баранов, Е.Г. Понятовский. ФТТ **37**, 2059 (1995).
- [14] R.H. Chen, T.M. Chen, C.S. Shern. J. Phys. Chem. Solids **61**, 1399 (2000).
- [15] K. Friese, I. Aroyo, L. Schwalowsky, G. Adiwidjaja, U. Bismayer. J. Solid State Chem. **165**, 136 (2002).
- [16] P.M. Dominiak, J. Herold, W. Kolodziejewski, K. Woźniak. Inorg. Chem. **42**, 1590 (2003).
- [17] R. Sobiestianskas, J. Banys, A. Brilingas, J. Grigas, A. Pawłowski, B. Hilczer. Ferroelectrics **348**, 75 (2007).
- [18] K.-S. Lee, J.-H. Ko. J. Korean Phys. Soc. **74**, 695 (2019).
- [19] G.J. McIntyre, L.S. Smirnov, A.I. Baranov, V.V. Dolbinina, M.V. Frontasyeva, S.S. Pavlov, Yu.S. Pankratova. Crystallogr. Rep. **58**, 78 (2013).
- [20] K. Gesi. J. Phys. Soc. Japan **41**, 1941 (1977).
- [21] T. Osaka, Y. Makita, K. Gesi. J. Phys. Soc. Japan **43**, 933 (1977).
- [22] V.V. Sinitsyn, A.I. Baranov, E.G. Ponyatovsky, L.A. Shuvalov. Solid State Ion. **77**, 118 (1995).
- [23] Л.С. Смирнов, А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Л. Бобрович-Сарга, И. Натканец, С. Вала. ФТТ **43**, 115 (2001).
- [24] Sh. Suzuki, Ya. Oshino, K. Gesi, Ya. Makita. J. Phys. Soc. Japan **47**, 874 (1979).
- [25] А.В. Карташев, И.Н. Флёров, Н.В. Волков, К.А. Саблина. ФТТ **50**, 2027 (2008).
- [26] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Наука, М. (1973). 327 с.
- [27] H.K. Shin. Solid State Commun. **128**, 131 (2003).
- [28] R. Pirc, Z. Kutnjak, R. Blinc, Q.M. Zhang. Appl. Phys. Lett. **98**, 021909 (2011).
- [29] E.A. Mikhaleva, I.N. Flerov, M.V. Gorev, V.S. Bondarev, E.V. Bogdanov. Crystals **10**, 51 (2020).
- [30] M.V. Gorev, E.A. Mikhaleva, I.N. Flerov, E.V. Bogdanov. J. Alloys Compd. **806**, 1047 (2019).
- [31] E.A. Mikhaleva, M.V. Gorev, M.S. Molokeev, A.V. Kartashev, I.N. Flerov. J. Alloys Compd. **839**, 155085 (2020).
- [32] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. The Magnetocaloric Effect and its Applications. Institute of Physics Publishing, Bristol (2003). 475 p.
- [33] A. Aznar, P. Lloveras, M. Barrio, P. Negrier, A. Planes, L. Mañosa, N.D. Mathur, X. Moya, J. Tamarit. J. Mater. Chem. A **8**, 639 (2020).
- [34] V.S. Bondarev, E.A. Mikhaleva, M.V. Gorev, M.S. Molokeev, I.N. Flerov, E.V. Bogdanov, A.V. Cherepakhin. Solid State Sci. **148**, 107440 (2024).

Редактор К.В. Емцев