

06,11

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

© Е.А. Михалёва^{1,2}, И.Н. Флёров^{1,2}, В.С. Бондарев^{1,2}, М.В. Горев^{1,2}, А.Д. Васильев^{1,2}, Т.Н. Давыдова²¹ Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия² 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), магнето- (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 магнето- 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 ΔT_{ad} и экстенсивного ΔS_{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 ΔS_{ce} и ΔT_{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/%.

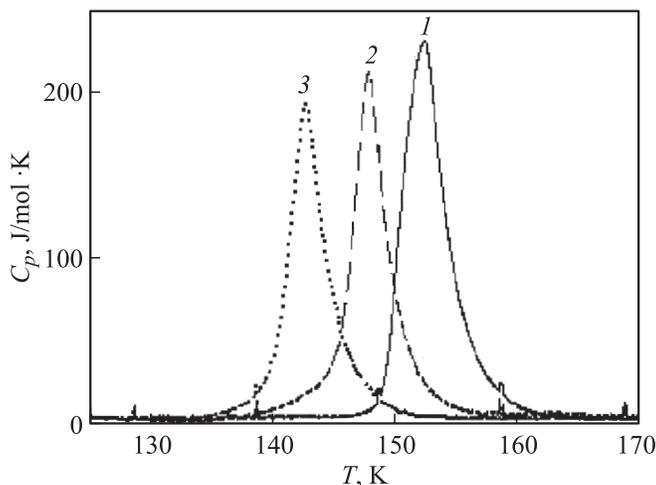


Рис. 1. Температурная зависимость избыточной теплоемкости в окрестности фазового перехода $Pc \rightarrow P-1$ в твердых растворах $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$. $x = 0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3).

Изменения энтальпии ΔH_2 (J/mol) и энтропии ΔS_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 ± 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 $C_{\text{lat}}(T)$. 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

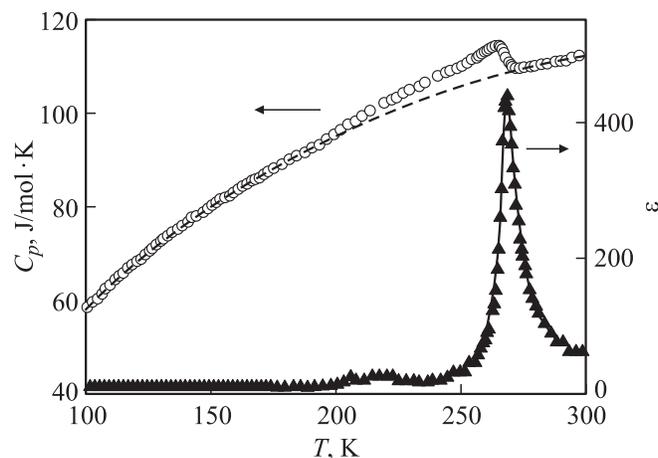


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости и диэлектрической проницаемости кристалла $Rb_{0.33}(NH_4)_{0.67}HSO_4$. Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

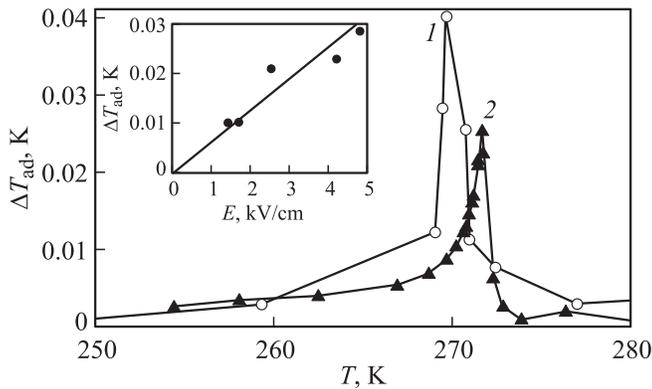


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивного ЭКЭ в области перехода $P2_1/c \rightarrow Pc$ для $\text{Rb}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67}\text{HSO}_4$ при $E = 3.4 \text{ kV/cm}$ (1) и NH_4HSO_4 при $E = 1.5 \text{ kV/cm}$ (2) [9]. На вставке — зависимость $\Delta T_{\text{ad}}(E)$ для $\text{Rb}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67}\text{HSO}_4$ 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 ΔT_{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 ΔT_{ad} для обоих кристаллов связано с различными напряженностями использованных в экспериментах электрических полей. Приведенные величины интенсивного ЭКЭ $\Delta T_{\text{ad}}/E$ ($\text{K} \cdot \text{cm/kV}$) оказались весьма близкими: 0.016 (NH_4HSO_4) и 0.012 ($\text{Rb}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67}\text{HSO}_4$).

Скорость изменения интенсивного ЭКЭ в $\text{Rb}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67}\text{HSO}_4$ на изотерме остается практически постоянной $d(\Delta T_{\text{ad}})/dE \approx 0.06 \text{ K} \cdot \text{cm/kV}$ (вставка на рис. 3) по крайней мере до полей напряженностью 5 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 $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$ построена фазовая диаграмма температура—концентрация (рис. 4).

В кристаллах с $x = 0$ и 1 [10] температуры перехода $P2_1/c \rightarrow Pc$ различаются лишь на 7 K . Так как ион-

ные радиусы рубидия и аммония весьма близки, нет сомнений, что соединения $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$ 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 $\text{Rb}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67}\text{HSO}_4$ 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 $\text{Rb}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67}\text{HSO}_4$ 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

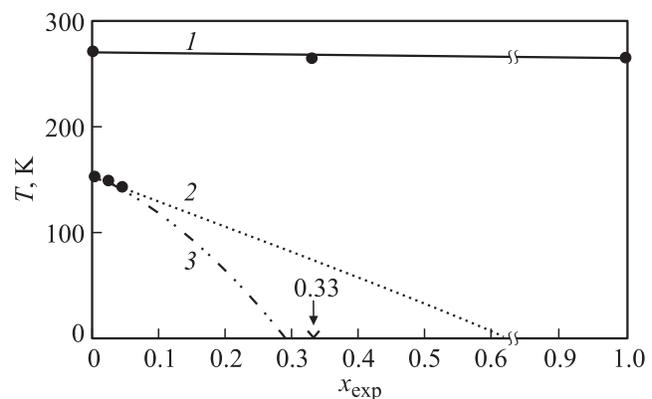


Рис. 4. Фазовая диаграмма температура—концентрация для системы твердых растворов $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$: 1 — фаза $P2_1/c$, 2 — Pc , 3 — $P-1$. Пунктирная линия — фазовая граница, ожидаемая из данных для $x = 0\text{--}0.04$. Штрихпунктирная линия — условное ограничение существования фазы $P-1$.

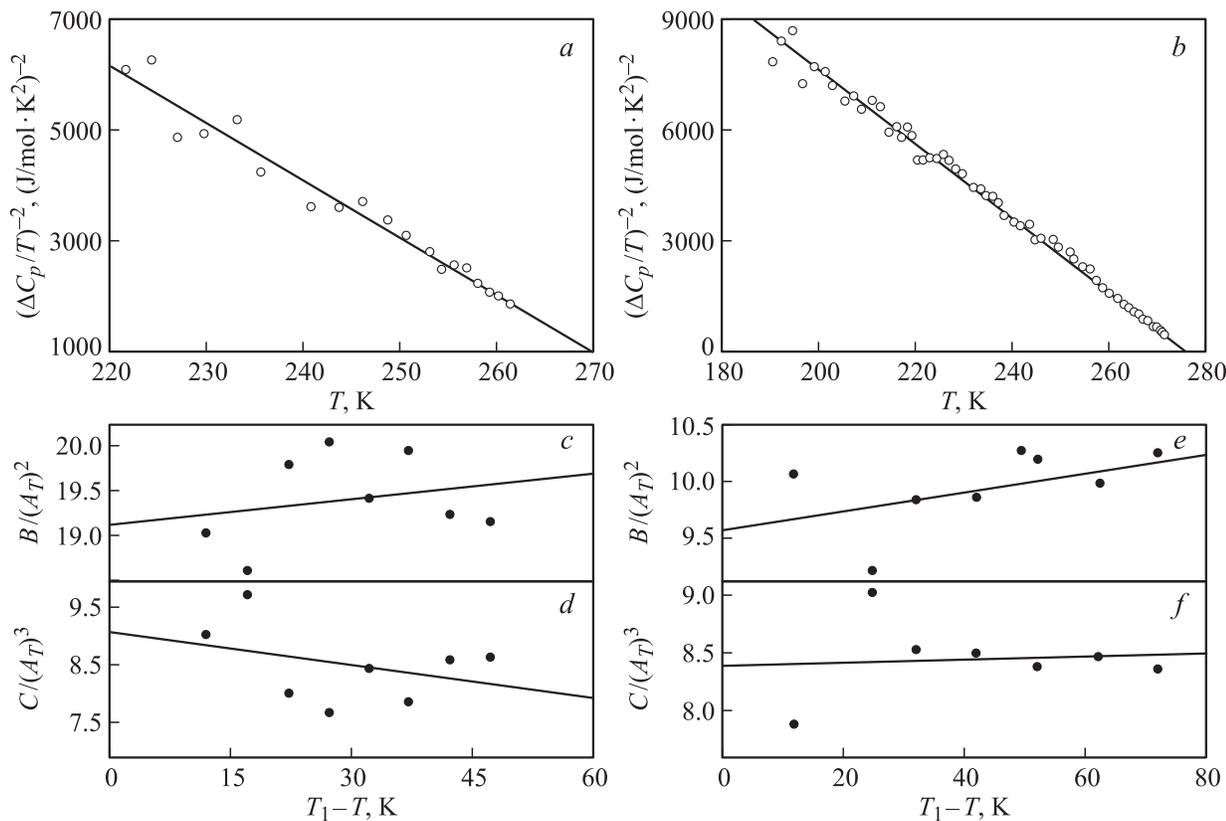


Рис. 5. Температурные зависимости квадрата обратной избыточной теплоемкости $\text{Rb}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67}\text{HSO}_4$ (a) и NH_4HSO_4 (b) и отношения коэффициентов $\frac{B}{(A_T)^2}$ $[(\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}^2)^{-1}]$ c, e и $\frac{C}{(A_T)^3}$ $[(\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}^{3/2})^{-2}]$ (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 NH_4HSO_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 ΔT_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_{exp}	T_1 , К	ΔT_1 , К	A_T , 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 ε_{max} примерно в 15 раз в образце $\text{Rb}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67}\text{HSO}_4$ по сравнению с NH_4HSO_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 ΔT_{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 NH_4HSO_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 ΔS энтропий. Сравнительно невысокие

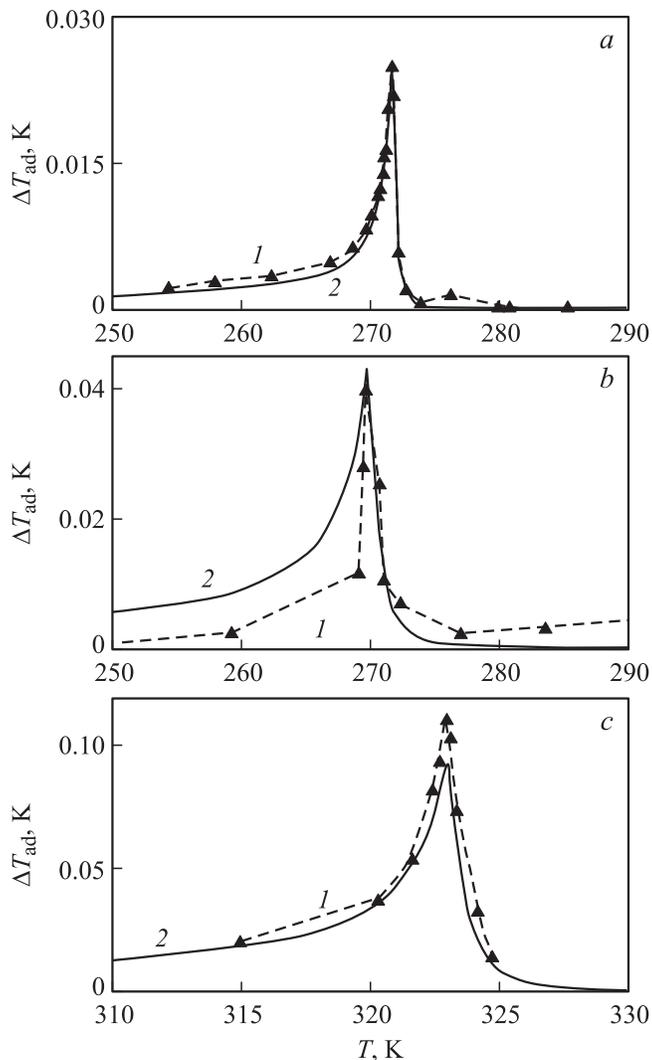


Рис. 6. Экспериментальные (1) и рассчитанные (2) интенсивные ЭКЭ. *a* — NH_4HSO_4 ($E = 1.5 \text{ kV/cm}$), *b* — $\text{Rb}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67}\text{HSO}_4$ ($E = 3.4 \text{ kV/cm}$), *c* — ТГС ($E = 1.6 \text{ kV/cm}$).

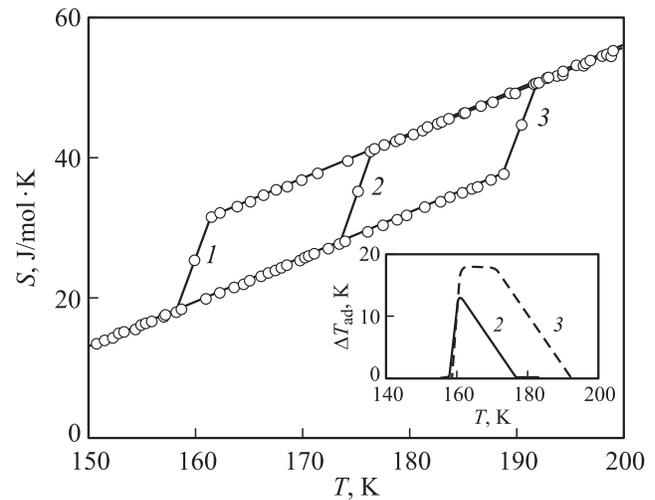


Рис. 7. Температурные зависимости полной энтропии S и интенсивного БКЭ ΔT_{ad} (на вставке) в окрестности перехода $P_c \rightarrow P-1$ в NH_4HSO_4 при давлениях 0 (1), 0.02 (2) и 0.04 GPa (3).

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 ΔS . 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 NH_4HSO_4 . Очевидно, что величина ΔS_{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 NH_4HSO_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 NH_4HSO_4 под давлением: $dT_2/dp \approx 750 \text{ K/GPa}$ [19]. Таким образом, по параметру ΔT_{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 NH_4HSO_4 и ТГС величины ΔT_{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 ΔT_{ad} , которые были

вызваны электрическими полями. Для NH_4HSO_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 NH_4HSO_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).