

# Исследование теплового расширения, фазовых диаграмм и барокалорического эффекта в оксифторидах $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$

© М.В. Горев<sup>\*,\*\*</sup>, Е.В. Богданов<sup>\*</sup>, И.Н. Флёрв<sup>\*,\*\*</sup>, А.Г. Кочарова<sup>\*</sup>, Н.М. Лапташ<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>\*\*</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>\*\*\*</sup> Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

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

(Поступила в Редакцию 28 апреля 2009 г.

В окончательной редакции 9 июня 2009 г.)

Выполнены исследования теплового расширения вдоль главных кристаллографических направлений оксифторидов  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ . Аномальное поведение  $\alpha_i(T)$ , связанное с фазовыми переходами, обнаружено при  $T_1 = 271.4$  К и  $T_2 \approx 180$  К для молибдата и при  $T_1 = 201.5$  К и  $T_2 \approx 161$  К для вольфрамата. Величины  $dT/dp$  и  $dT/d\sigma_i$ , характеризующие зависимость температур переходов от гидростатического и одноосного давлений, определены из анализа результатов исследований теплового расширения и теплоемкости на основе соотношений Пиппарда. Фазовые диаграммы  $T-p$  и  $T-\sigma_i$  отражают различный характер влияния давления на устойчивость исходной и искаженных фаз оксифторидов. Определены величины экстенсивного и интенсивного барокалорического эффекта в окрестности структурных фазовых переходов:  $\Delta S_{\text{ВСЕ}} \approx -10 \text{ — } -17 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  и  $\Delta T_{\text{AD}} \approx 8-17$  К (молибдат),  $\Delta S_{\text{ВСЕ}} \approx -10 \text{ — } -17 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  и  $\Delta T_{\text{AD}} \approx 8-13$  К (вольфрамат).

Работа выполнена в рамках Междисциплинарного интеграционного проекта № 34 СО РАН, при поддержке Красноярского краевого фонда науки и РФФИ в рамках проекта „Сибирь“ (грант № 09-02-98001) и гранта президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-1011.2008.2).

## 1. Введение

Интерес к соединениям, содержащим в структуре искаженные октаэдрические ионные группы  $|\text{MO}_x\text{F}_{6-x}|$  ( $x = 1, 2, 3$ ) со смещенным из центра ионом  $M$ , связан, как правило, с поиском критериев конструирования нецентросимметричных материалов, обладающих сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими и пироэлектрическими свойствами. Однако большинство этих соединений кристаллизуется в центросимметричных пространственных группах вследствие ориентационного разупорядочения структурных элементов. Для создания полярных материалов необходимо понять природу ориентационного беспорядка оксифторидных анионов и исключить как разупорядочение кислородных и фторидных лигандов в анионе, так и центросимметричное расположение октаэдрических анионов в кристаллической решетке по отношению друг к другу.

В случае оксифторидов с ионными группами  $|\text{MO}_x\text{F}_{6-x}|^{2-}$  ( $x = 2, M = \text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}$ ) исследовались в основном соединения с органическими и гибридными органическими и неорганическими катионами [1,2]. В неорганических соединениях  $A_2\text{MO}_2\text{F}_4$  [3–7] анионы разупорядочены во всех случаях, за исключением  $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$  [3] и  $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  [4]. К сожалению, большинство исследований проводилось лишь при комнатной

температуре и сведений о наличии в этих соединениях фазовых переходов нет. Между тем исследование ориентационного упорядочения ионных групп в результате фазовых переходов может дать дополнительную информацию и способствовать созданию полярных соединений с требуемыми свойствами.

Поиск и исследование фазовых переходов в ряду оксифторидов  $A_2\text{MO}_2\text{F}_4$  выполнены в последнее время лишь для аммонийных соединений. Кристаллы  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  при комнатной температуре имеют орторомбическую структуру  $G_0 = Cmc2_1$ ,  $Z = 4$  [7–10], а при понижении температуры испытывают последовательно два фазовых перехода  $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$  [8–15]. Первое структурное превращение является переходом первого рода типа порядок–беспорядок со значительным изменением энтропии  $\Delta S_1 \approx R \ln 8 - R \ln 9$  [9,11,15]. Существенно меньшее изменение энтропии в обоих оксифторидах при втором переходе ( $\Delta S_2 \approx 0.15R$ ) связывалось с фазовым переходом типа смещения.

Несмотря на небольшое различие в величине ионных радиусов молибдена и вольфрама и одинаковую симметрию исходной фазы  $G_0$ , наблюдается значительное различие в температурах фазовых переходов, симметрии искаженных фаз и свойствах соединений  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ . Структура искаженной фазы  $G_1$  вольфрамата триклинная  $P\bar{1}$ ,  $Z = 4$  [7], в то время как

для молибдата она определена как ромбическая  $R\bar{3}m$ ,  $Z = 4$  [10]. В обоих оксифторидах не обнаружено заметных структурных различий между промежуточной  $G_1$  и низкотемпературной  $G_2$  искаженными фазами. Исходная фаза  $Стст$  в результате замещения W на Mo становится менее устойчивой к изменению внешних параметров (температуры и давления), что выражается как в значительном росте температуры  $T_1$ , так и в аномально большой величине барического коэффициента  $dT_1/dp$  [15], значительно превышающей установленную для  $(NH_4)_2WO_2F_4$  [9]. В то же время за счет существенно меньшего изменения  $T_2$  интервал существования промежуточной фазы значительно расширяется — с 40 до 90 К.

Анализ структуры и энтропия фазовых переходов позволил в [15] предложить модели высокотемпературных переходов в вольфрамите и молибдате и связать значительные изменения энтропии с упорядочением аммонийных групп, а также с полным в  $(NH_4)_2WO_2F_4$  и частичным в  $(NH_4)_2MoO_2F_4$  упорядочением фторкислородных октаэдров.

Природа фазовых переходов в исследуемых оксифторидах определена как несегнетоэлектрическая [15], поэтому давление является основным внешним параметром, позволяющим изменять температуру и последовательность структурных искажений. Для  $(NH_4)_2WO_2F_4$  фазовая  $T-p$  диаграмма была получена экспериментальным путем [9]. Температуры обоих фазовых переходов с увеличением давления растут нелинейно, причем  $dT_1/dp < dT_2/dp$ , т.е. при увеличении гидростатического давления область существования промежуточной фазы сужается. Тройных точек и фаз, индуцированных давлением, вплоть до 0.5 GPa обнаружено не было. Однако из характера зависимостей  $T_i(p)$  выклинивание промежуточной искаженной фазы и наличие тройной точки можно предполагать в районе 0.7 GPa. В  $(NH_4)_2MoO_2F_4$  под давлением удалось зафиксировать лишь фазовый переход при  $T_1$  с барическим коэффициентом  $dT_1/dp = 92.8$  K/GPa [15].

Чрезвычайно высокая степень разупорядочения ионных групп в высокосимметричных фазах оксифторидов и упорядочение их в результате единичных или последовательных фазовых переходов, сопровождающихся большими величинами изменения энтропии, достигающими значений  $\Delta S \geq R \ln 8$ , а также значительная чувствительность к внешнему давлению делают эти материалы перспективными с точки зрения реализации в них значительных калорических эффектов.

Калорические эффекты различной физической природы в твердых телах и основанные на них охлаждающие устройства привлекают в последнее время все большее внимание исследователей [16,17]. Вообще говоря, эти эффекты связаны с изменением энтропии и температуры термодинамической системы при изменении обобщенных внешних полей (электрического, магнитного) соответственно в изотермическом и адиабатном процессах. Вполне очевидно, что наряду

с магнитным и электрическим полями воздействие на энтропию термодинамической системы могут оказывать и гидростатическое давление или одноосные (сжимающие или растягивающие) механические напряжения, приводящие к баро- (БКЭ) или пьезокалорическому эффекту (ПКЭ).

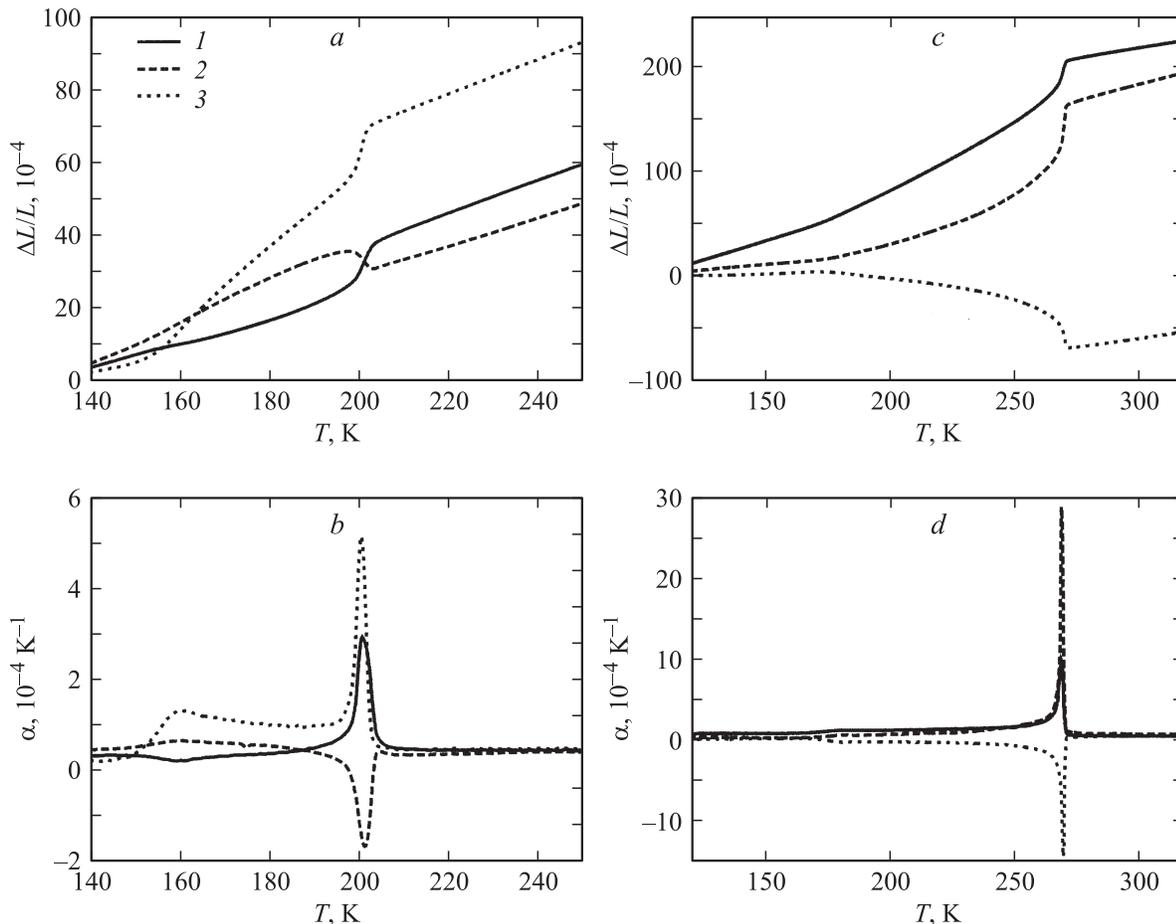
Энтропия твердого тела представляет собой сумму энтропий различных подсистем — решеточной ( $S_L$ ), электронной ( $S_e$ ), магнитной ( $S_M$ ) и электрической ( $S_{EL}$ ), а также аномальной энтропии, связанной с фазовыми переходами ( $\Delta S_{an}$ ). Все перечисленные виды энтропии в той или иной степени зависят от внешнего давления, и их изменения могут вносить вклад в БКЭ. Приоритетной работой по изучению БКЭ в области структурных фазовых переходов следует считать работу, выполненную Мюллером на твердых растворах  $Pr_{1-x}La_xNiO_3$  [18]. БКЭ был исследован также и в материалах с другими физическими механизмами изменения энтропии при воздействии давления [19–23]. В некоторых случаях экстенсивный  $\Delta S_{ВСЕ}$  и интенсивный  $\Delta T_{AD}$  БКЭ при давлениях меньше 1 GPa оказались достаточно большими и сопоставимыми с изменением  $\Delta S$  и  $\Delta T$  при магнетокалорическом эффекте [19,20].

Очевидно, что чем больше степень разупорядочения структурных элементов в исходной высокотемпературной фазе материала, тем больше вероятность при понижении температуры реализации в нем фазового перехода типа порядок–беспорядок, в окрестностях температуры которого возможно осуществление значительного БКЭ.

В настоящей работе проведены исследования теплового расширения кристаллов  $(NH_4)_2WO_2F_4$  и  $(NH_4)_2MoO_2F_4$  с целью получения дополнительной информации о фазовых переходах, определения термодинамических параметров и выяснения вида фазовых диаграмм температура–гидростатическое давление  $T-p$  и температура–одноосное давление  $T-\sigma$ . Кроме того, мы определили величины интенсивного и экстенсивного барокалорического и пьезокалорических эффектов на основе данных о температурной зависимости теплоемкости при атмосферном давлении и полученных в ходе исследований фазовых диаграмм  $T-p$  и  $T-\sigma$ .

## 2. Образцы и экспериментальные методы

Сравнительно крупные монокристаллы  $(NH_4)_2WO_2F_4$  и  $(NH_4)_2MoO_2F_4$  в виде призм или толстых пластин были получены из растворов по методикам, описанным в [8,13], в результате медленного испарения на воздухе. Для дилатометрических измерений приготовлены образцы в виде параллелепипедов с размерами 5.08, 10.108 и 2.385 mm ( $(NH_4)_2WO_2F_4$ ) и 7.892, 1.579 и 2.843 mm ( $(NH_4)_2MoO_2F_4$ ) вдоль кристаллографических направлений  $a$ ,  $b$  и  $c$  соответственно.



**Рис. 1.** Температурные зависимости деформации  $\Delta L/L$  (*a, c*) и коэффициентов линейного теплового расширения  $\alpha$  (*b, d*) вдоль кристаллографических направлений *a* (1), *b* (2) и *c* (3). *a, b* —  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ , *c, d* —  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ .

Измерения теплового расширения были выполнены на dilatометре DIL-402C фирмы NETZSCH в температурном диапазоне 140–320 К в динамическом режиме со скоростью нагрева 3 К/мин. Для калибровки и учета расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленного кварца.

### 3. Результаты исследований

3.1. Тепловое расширение. Температурные зависимости деформации  $\Delta L/L$  и коэффициентов линейного теплового расширения  $\alpha$  вдоль трех кристаллографических направлений *a*, *b* и *c* для  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  показаны на рис. 1. Для каждого из направлений выполнено несколько серий измерений, результаты которых удовлетворительно согласуются между собой. Аномальное поведение  $\alpha(T)$  при  $T_1 = 201.5$  К и  $T_2 \approx 161$  К в  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  и при  $T_1 = 271.4$  К и  $T_2 \approx 180$  К в  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  связано с обнаруженными в [8–15] фазовыми переходами. Температуры переходов оказались несколько выше, чем полученные при измерениях теплоемкости в адиабатическом калори-

метре [9,15], что связано с динамическим характером измерений в dilatометре.

Как и ожидалось, исходя из структурных данных о различии симметрии искаженных фаз, поведение теплового расширения  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  заметно различается. Если при понижении температуры деформация  $\Delta L_a/L_a$  уменьшается при  $T_1$  для обоих кристаллов, то  $\Delta L_b/L_b$  увеличивается для  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  и уменьшается для  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ , а  $\Delta L_c/L_c$ , наоборот, уменьшается для вольфрамата и увеличивается для молибдата. Несмотря на это, характер изменения объема  $\Delta V/V$  и коэффициента объемного теплового расширения  $\beta = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$  для обоих кристаллов качественно подобен и определяется в основном поведением теплового расширения вдоль оси *c* для  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  и вдоль оси *b* для  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ .

Для выделения и анализа аномального вклада в деформацию необходимо корректное описание неаномальных вкладов в деформацию и коэффициенты теплового расширения. Мы выполнили оценку этих вкладов, используя аппроксимацию „решеточной“ составляющей  $\Delta V/V$  двумя методами. При традиционном подходе, когда удлинение при температурах  $T > T_1$  аппроксимируется

линейной зависимостью, величина аномального вклада в деформацию бывает, как правило, завышена и зависит от температурного диапазона, в котором осуществляется аппроксимация. Кроме того, исследованные нами температурные зависимости  $\Delta L/L(T)$  явно нелинейные, а коэффициенты теплового расширения  $\alpha(T)$  не являются постоянными.

При уменьшении температуры коэффициенты теплового расширения должны стремиться к нулю, и в низкотемпературной области ( $T < T_i < \Theta_D$ ) необходимо учитывать связь теплового расширения и теплоемкости и температурную зависимость теплоемкости хотя бы в рамках модели Дебая. Однако достаточно узкий доступный для обработки интервал температур неаномального поведения теплового расширения выше  $T_1$  (280–320 К для молибдата и 220–270 К для вольфрамата) затрудняет такой анализ. Поэтому мы были вынуждены ограничиться предположением, что при  $T > T_1$  коэффициенты  $\alpha(T)$  практически линейно зависят от температуры. Это приближение значительно улучшает аппроксимацию экспериментальных температурных зависимостей  $\alpha(T)$  и деформации при  $T > T_1$  и позволяет оценить скачки объема при фазовых переходах первого рода. При удалении от  $T_1$  в низкотемпературную область ошибка выделения аномального вклада, естественно, возрастает.

3.2. Соотношения Клапейрона–Клаузиуса и Пиппарда. При исследовании фазовых диаграмм температура–давление в молибдате [15] удалось зафиксировать лишь фазовую границу  $G_0 \rightarrow G_1$ . Наличие данных по теплоемкости [9,15] и тепловому расширению позволяет вычислить величины сдвига температур переходов под влиянием гидростатического и одноосных давлений и построить полные фазовые диаграммы.

В случае переходов первого рода при  $T_0$  можно воспользоваться соотношением Клапейрона–Клаузиуса

$$\frac{dT_0}{dp} = \frac{\delta V}{\delta S}, \quad (1)$$

где  $\delta V$  и  $\delta S$  — скачки объема и энтропии в точке перехода. Однако фазовые переходы при  $T_1$  в обоих соединениях достаточно близки к трикритической точке [9,15]; кроме того, вблизи температур фазовых переходов существует размытие аномалий теплоемкости и теплового расширения, обусловленное как несовершенством образцов, так и динамическим характером измерений теплового расширения. Поэтому определение скачков энтропии и объема при  $T_1$  весьма затруднительно и сопряжено с большой ошибкой. Приближенные оценки дают величины  $dT_1/dp \approx 17$  К/Па для вольфрамата и  $dT_1/dp \approx 74$  К/Па для молибдата.

Для более точного определения как  $dT_1/dp$ , так и  $dT_2/dp$  мы воспользовались соотношениями Пиппарда [24], устанавливающими связь между теплоемкостью и коэффициентами теплового расширения вблизи темпе-

ратуры фазового перехода

$$C_p = \frac{V_m T_0}{\gamma_i} \alpha_i + \text{const}, \quad C_p = \frac{V_m T_0}{\gamma} \beta + \text{const}, \quad (2)$$

где  $C_p$  — теплоемкость,  $V_m$  — молярный объем,

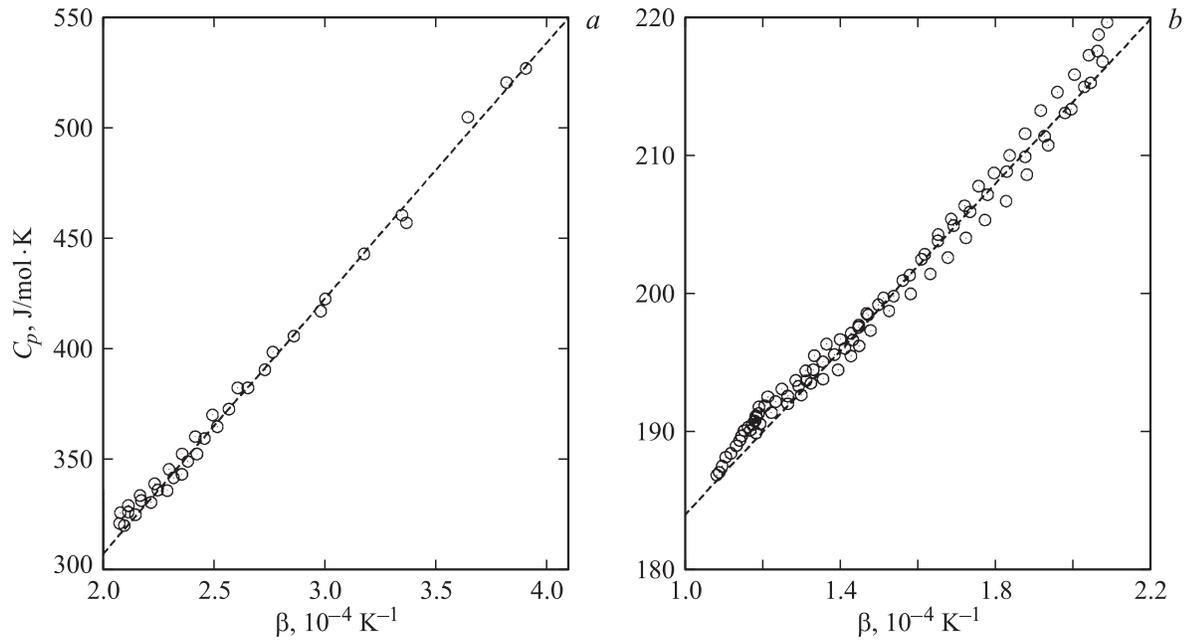
$$\gamma_i = \frac{dT_0}{d\sigma_i}, \quad \gamma = \frac{dT_0}{dp} = \sum_i \gamma_i. \quad (3)$$

Соотношения (2) позволяют определить сдвиг температуры перехода как под гидростатическим давлением  $dT_0/dp$ , так и при воздействии одноосных напряжений  $dT_0/d\sigma$  и получить фазовые диаграммы  $T-\sigma_i$ .

Так как величины  $dT/dp$  и  $dT/d\sigma$  и выполнимость соотношений (2) сильно зависят от точности совмещения по температуре данных вблизи фазовых переходов, небольшие расхождения в температурных шкалах при измерении теплоемкости и адиабатическом калориметре (датчик температуры — платиновый термометр сопротивления) и теплового расширения в dilatометре (термопара) будут приводить к значительным ошибкам в результатах расчетов. Поэтому данные по тепловому расширению и теплоемкости были приведены к одной температурной шкале совмещением температур фазовых переходов. Величины молярных объемов определялись из структурных данных [7,9,13].

Результаты совместной обработки теплоемкости и коэффициентов объемного теплового расширения в искаженных фазах  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  вблизи температур  $T_1$  и  $T_2$  показаны на рис. 2. Соотношения Пиппарда (2) достаточно хорошо выполняются для обоих фазовых переходов. Отклонения от зависимостей (2) наблюдаются при достаточном удалении от температур фазовых переходов  $T_1 - T \gtrsim 15$  К и  $T_2 - T \gtrsim 15$  К, а также в непосредственной окрестности превращений  $T_1 - T \lesssim 1.5$  К и  $T_2 - T \lesssim 3.5$  К, где наиболее сильно сказывается влияние несовершенства образцов, динамический характер измерений теплового расширения и недостаточная точность совмещения температурных шкал массивов данных  $C_p(T)$  и  $\alpha(T)$ . Подобная картина поведения теплового расширения и теплоемкости наблюдается и для  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ .

Значения экспериментальных и вычисленных из соотношений Пиппарда (2) барических коэффициентов температур фазовых переходов  $\gamma = dT/dp$  и  $\gamma_i = dT/d\sigma_i$  для обоих оксифторидов представлены в табл. 1. Для вольфрамата наблюдается удовлетворительное согласие экспериментально определенных барических коэффициентов  $dT_1/dp$  и  $dT_2/dp$  [9] с величинами, полученными из анализа данных о теплоемкости и коэффициентах объемного и линейного теплового расширения. Эти факты, а также хорошее совпадение экспериментального и вычисленного значений  $dT_1/dp$  для молибдата (табл. 1) позволяют надеяться, что и величина  $dT_2/dp$  для этого кристалла, которая не была определена экспериментально [15], вычислена нами достаточно точно.



**Рис. 2.** Зависимости молярной теплоемкости от коэффициента объемного теплового расширения  $\beta$  ниже  $T_1$  (а) и  $T_2$  (б) для  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ .

В табл. 1 представлены также значения  $dT_1/d\sigma_i$  и  $dT_2/d\sigma_i$  для обоих оксифторидов.

3.3. Фазовые диаграммы. Вычисленные значения  $dT/dp$  и  $dT/d\sigma$  позволяют построить фазовые диаграммы  $T-p$  (рис. 3). На том же рисунке показаны экспериментальные данные [9,15]. Следует обратить внимание на то, что значения температуры  $T_1$  в вольфрамите, определенные при калориметрических, оптических, дилатометрических исследованиях и исследованиях методом дифференциального термического анализа (ДТА), хорошо согласуются друг с другом. Однако температура  $T_2$ , полученная при ДТА-измерениях, оказалась на 12–15 К выше, чем при исследованиях теплоемкости и теплового расширения, что связывалось в [9] с влиянием на  $T_2$  большой скорости изменения температуры в ДТА-измерениях и возможными одноосными напряжениями, возникающими при при-

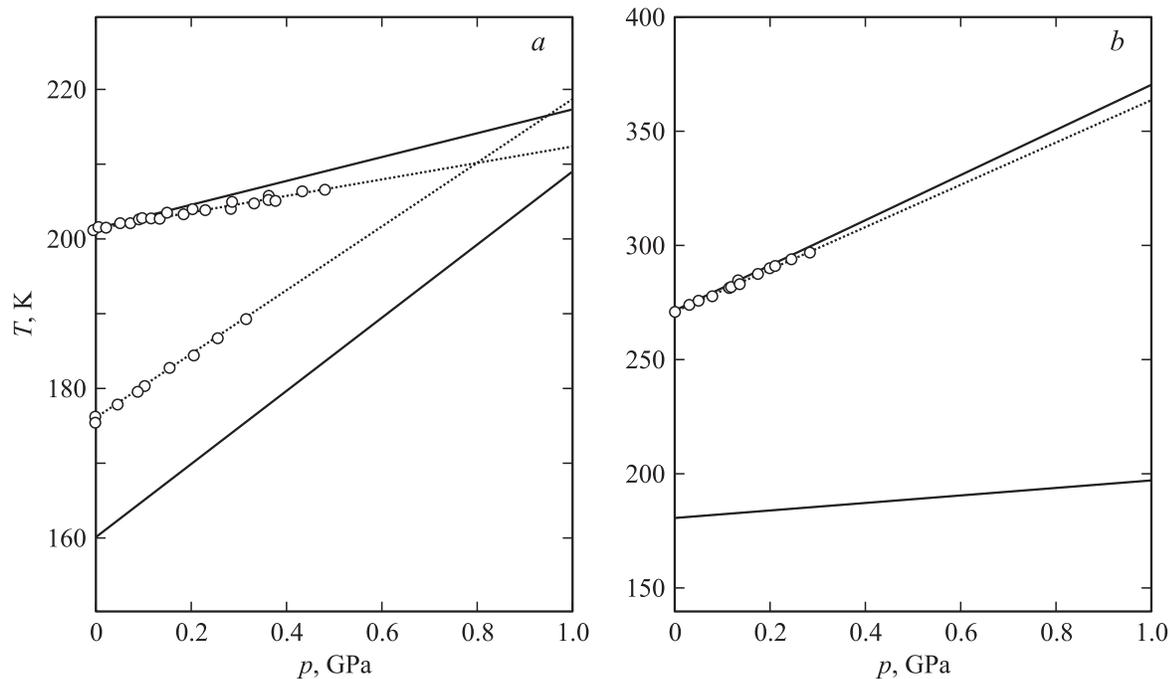
клеивании образца к спаю дифференциальной термопары.

Как видно из табл. 1, замещение вольфрама на молибден вызывает существенный рост  $dT_1/dp$  и уменьшение в 3 раза  $dT_2/dp$ , что ведет к расширению температурной области устойчивости фазы  $G_1$  с ростом давления.

Одноосные напряжения вдоль оси  $c$  в вольфрамите и вдоль  $b$  в молибдате практически не изменяют вид фазовых диаграмм  $T-\sigma$  по сравнению с диаграммами  $T-p$ , что следует из значений барических коэффициентов (табл. 1). Радикальные изменения фазовой диаграммы вольфрамата связаны лишь с напряжением вдоль оси  $a$ . В этом случае температурная область устойчивости фазы  $G_1$  расширяется с ростом  $\sigma_a$  ( $dT_1/d\sigma_a > dT_2/d\sigma_a$ ). В молибдате напряжение  $\sigma_c$  приводит к смене знака  $dT_1/d\sigma_c$  и  $dT_2/d\sigma_c$  и сужению области устойчивости фазы  $G_1$  ( $dT_1/d\sigma_c < dT_2/d\sigma_c$ ).

**Таблица 1.** Значения экспериментальных [9,15] и вычисленных из соотношений Пиппарда (2) барических коэффициентов температур фазовых переходов  $G_0 \rightarrow G_1$  и  $G_1 \rightarrow G_2$

Барический коэффициент	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$				$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$			
	$G_0 \rightarrow G_1$		$G_1 \rightarrow G_2$		$G_0 \rightarrow G_1$		$G_1 \rightarrow G_2$	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
$\gamma$ , К/ГПа	13.4	15.9	41.7	48.8	92.8	98.6	—	16.7
$\gamma_a + \gamma_b + \gamma_c$ , К/ГПа	—	16.1	—	53.4	—	98.5	—	17.1
$\gamma_a$ , К/ГПа	—	8.5	—	−5.6	—	52.9	—	21.3
$\gamma_b$ , К/ГПа	—	−10.0	—	9.9	—	93.5	—	18.0
$\gamma_c$ , К/ГПа	—	17.6	—	49.1	—	−47.9	—	−22.2



**Рис. 3.** Фазовые диаграммы  $T-p$   $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  (a) и  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  (b). Точки и пунктирные линии — данные экспериментальных исследований [9,15], сплошные линии — расчет с помощью соотношений Пиппарда.

#### 4. Барокалорический и пьезокалорический эффекты

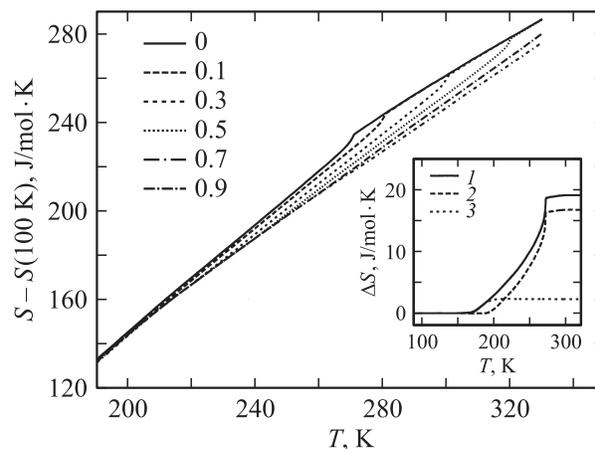
Интенсивный и экстенсивный барокалорический и пьезоэлектрический эффекты в  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  определены так же, как это было сделано для  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.85})_2$  [20], с использованием данных о теплоемкости при атмосферном давлении [9,15] и полученных в настоящей работе фазовых диаграмм  $T-p$  и  $T-\sigma_i$ .

Так как в кристаллах оксифторидов преобладают ионные связи, то естественно предположить, что давление оказывает основное влияние на поведение энтропии фазовых переходов. Существенное изменение остальных составляющих энтропии, в том числе и решеточной, в исследуемом диапазоне сравнительно невысоких давлений, скорее всего, практически отсутствует. Таким образом, решеточную энтропию, определенную при атмосферном давлении, можно использовать в качестве фоновой энтропии для анализа результатов влияния давления.

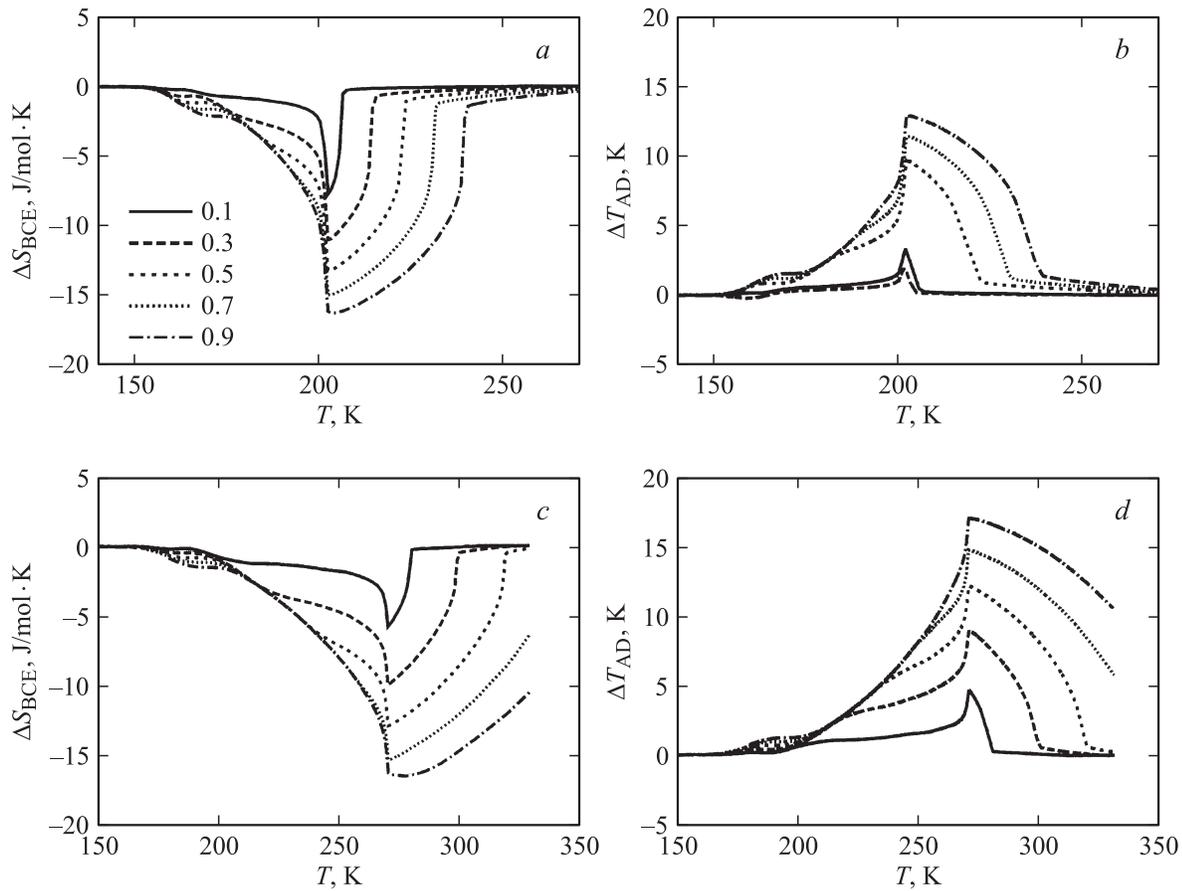
Решеточная составляющая теплоемкости  $C_L(T)$  определялась аппроксимацией данных вне интервала существования аномального вклада комбинацией функций Дебая и Эйнштейна. Температурные зависимости изменения решеточной энтропии в температурном диапазоне измерений  $S_L(T) - S_L(100\text{ K})$  и аномальные составляющие  $\Delta S(T)$  получены интегрированием функций  $C_L(T)/T$  и  $(C_p(T) - C_L(T))/T$  соответственно, поведение которых для обоих кристаллов оказалось идентичным. Результаты вычислений для  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$

показаны на рис. 4. Разделение аномальных энтропий фазовых переходов при  $T_1$  и  $T_2$  осуществлялось с помощью аппроксимации данных вблизи  $T_2$  сигмоидой  $\Delta S_2(T) = a/(1 + \exp[(T_2 - T)/b])$  (вставка на рис. 4).

Изменение полной энтропии кристаллов как функции температуры и давления определялось суммированием решеточной составляющей энтропии  $S_L(T)$  (не зависящей от давления) и аномальных составляющих энтропии  $\Delta S_1(T)$  и  $\Delta S_2(T)$ , сдвинутых для каждого давления по температуре в соответствии с зависимостями  $T_1(p)$



**Рис. 4.** Температурные зависимости энтропии  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  при различных давлениях. Числа — давление (в GPa). На вставке — температурные зависимости аномальных составляющих энтропии при  $p = 0$ . 1 —  $\Delta S$ , 2 —  $\Delta S_1$ , 3 —  $\Delta S_2$ .



**Рис. 5.** Экстенсивный (*a, c*) и интенсивный (*b, d*) calorimetric effects в  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  (*a, b*) и  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  (*c, d*), вычисленные при различных давлениях из данных по теплоемкости и  $dT/dp$ . Числа — давление (в GPa).

и  $T_2(p)$  (табл. 1, рис. 3). При этом предполагалось, что в исследованном диапазоне гидростатическое давление не приводит к существенному изменению степени близости фазовых переходов к трикритической точке и, таким образом, не изменяет зависимости аномальной теплоемкости. Давление не изменяет и величин  $\Delta S_i$ , поскольку не меняет числа возможных состояний для упорядочивающихся элементов до и после перехода. Предполагается, что под давлением сохраняется и величина  $\Delta S_2$ .

Величины экстенсивного БКЭ, определенные как  $\Delta S_{\text{BCE}}(T, p) = S(T, p) - D(T, 0)$ , для  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  представлены на рис. 5, *a* и *c* соответственно. Здесь же показаны и величины интенсивного БКЭ  $\Delta T_{\text{AD}}$  (рис. 5, *b* и *d*), полученные из условия  $S(T, 0) = S(T + \Delta T_{\text{AD}}, p)$ .

Аналогичным образом были вычислены calorimetric effects при одноосных напряжениях. Зависимость полной энтропии образца от температуры и напряжения в

**Таблица 2.** Температуры фазовых переходов  $T_0$ , calorimetric effects  $\Delta T_{\text{AD}}$  и  $\Delta S_{\text{CE}}$ , индуцированные магнитным  $\Delta H$  и электрическим  $\Delta E$  полями и гидростатическим давлением  $p$

Материал	$T_0$ , K	$\Delta T_{\text{AD}}$ , K	$\Delta S_{\text{CE}}$ , J/kg · K	$\Delta H$ , kOe	$\Delta E$ , kV/cm	$p$ , GPa	Литературная ссылка
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$	270	~ 12	~ 50			0.5	
$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$	201	~ 10	~ 40			0.5	
CeSb	16	4	19			0.2–0.5	[20]
$\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.85})_2$	50	14	39			0.2–0.5	[20]
MnAs	312	13	32	50			[16]
$\text{Gd}_3\text{Si}_2\text{Ge}_2$	280	15	18.5	50			[25]
PST	290	2.4			138		[26]
PZT	500	15	8		480		[27]

Примечание. PST —  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ , PZT —  $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$  (пленка 300 nm).

этом случае определялась суммированием решеточной составляющей энтропии  $S_L(T)$  и аномальных составляющих энтропии  $\Delta S_1(T)$  и  $\Delta S_2(T)$ , сдвинутых для данного механического напряжения по температуре в соответствии с зависимостями  $T_1(\sigma)$  и  $T_2(\sigma)$ , полученными из соотношений Пиппарда (табл. 1). При этом предполагалось, что одноосные напряжения, так же как и гидростатическое давление, не приводят к существенному изменению степени близости фазовых переходов к трикритической точке.

В отличие от гидростатического давления механические напряжения вдоль оси  $b$  в  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  и  $c$  в  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  приводят к смене знака калорических эффектов при  $T_1$ , что связано с изменением знака барических коэффициентов  $dT_1/d\sigma$  вдоль этих направлений по сравнению с  $dT_1/dp$  (табл. 1).

В вольфрамите наибольшие эффекты наблюдаются при приложении напряжений вдоль направления  $c$  ( $\Delta S_{\text{PCE}}$  и  $\Delta T_{\text{AD}}$  достигают  $14 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  и  $8 \text{ K}$  при  $\sigma_c = 9 \text{ GPa}$ ). Барические коэффициенты для этого кристалла при приложении напряжения вдоль направлений  $a$  и  $b$  относительно малы (табл. 1), что и приводит к небольшим величинам калорических эффектов ( $\Delta S \approx -10 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ,  $\Delta T \approx +5 \text{ K}$  при  $\sigma_a = 9 \text{ GPa}$  и  $\Delta S \approx +10 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ,  $\Delta T \approx -5 \text{ K}$  при  $\sigma_b = 9 \text{ GPa}$ ) и узким температурным интервалам их существования ( $170\text{--}200 \text{ K}$ ). Экстенсивный и интенсивный пьезокалорические эффекты в молибдате оказались заметно больше, чем в вольфрамите, особенно при приложении напряжения вдоль направления  $b$  ( $\Delta S_{\text{PCE}}$  и  $\Delta T_{\text{AD}}$  достигают  $\sim 17 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  и  $\sim 15 \text{ K}$  при  $\sigma_b = 9 \text{ GPa}$ ), и к тому же наблюдались в более широком интервале температур ( $270\text{--}350 \text{ K}$ ).

Представляет интерес сравнение полученных данных об интенсивном и экстенсивном БКЭ в оксифторидах в окрестности структурных фазовых переходов с параметрами магнето- и электрокалорических эффектов в некоторых материалах, испытывающих фазовые переходы в ферромагнитное и сегнетоэлектрическое состояния (табл. 2). Имея в виду, что сопоставление эффектов разной физической природы, вызванных разными полями, является достаточно субъективным, следует все же отметить, что величины  $\Delta T_{\text{AD}}$  и  $\Delta S_{\text{ВСЕ}}$  оксифторидов находятся на уровне наиболее значимых калорических эффектов.

## 5. Заключение

Выполненные исследования теплового расширения позволили расширить представления об особенностях механизма структурных превращений в  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  и установить корреляцию между поведением коэффициентов объемного и линейного теплового расширения и теплоемкостью в широких интервалах температур ниже  $T_1$  и  $T_2$ . Анализ данных в рамках соотношений Пиппарда позволил определить барические

коэффициенты  $dT/dp$  и  $dT/d\sigma$  и построить полные фазовые диаграммы  $T-p$  и  $T-\sigma$ , из которых следует, какое направление в кристаллах является ответственным за значительные различия величин  $dT_1/dp$ . Установлено, что в молибдате в отличие от вольфрамата область устойчивости промежуточной искаженной фазы под действием давления расширяется.

При воздействии гидростатического давления и одноосного напряжения вдоль направления  $b$  в оксифториде  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ , испытывающем два фазовых перехода, один из которых при  $T_1$  является переходом типа порядок–беспорядок, обнаружены достаточно большие величины интенсивных и экстенсивных барокалорических эффектов, сопоставимые со значениями калорических эффектов в ряде магнетиков и сегнетоэлектриков. Проведенные исследования позволяют сделать заключение о том, что внешнее давление является довольно эффективным инструментом изменения энтропии соединений, содержащих упорядочивающиеся ионы или ионные группы. Вполне вероятно, что наряду с материалами сегнетоэлектрической и магнитной природы, для реализации в которых калорических эффектов используются электрические и магнитные поля, привлекут внимание исследователей сегнетоэластики и материалы со смешанной природой, такие как сегнетомагнетики-сегнетоэластики, сегнетоэлектрики-сегнетоэластики и др., в которых возможны значительные калорические эффекты под воздействием гидростатического или одноосного давления.

## Список литературы

- [1] K.R. Heier, A.J. Norquist, P.S. Halasyamani, A. Duarte, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. Inorg. Chem. **38**, 762 (1999).
- [2] K.R. Heier, A.J. Norquist, C.G. Wilson, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. Inorg. Chem. **37**, 76 (1998).
- [3] M. Vlasse, J.-M. Moutou, M. Cervera-Marzal, J.-P. Chaminade, P. Hagenmüller. Rev. Chim. Miner. **19**, 58 (1982).
- [4] Г.З. Пинскер, В.Г. Кузнецов. Кристаллография **13**, 1, 74 (1968).
- [5] В.С. Сергиенко, М.П. Порай-Кошиц, Т.С. Ходашова. ЖСХ **13**, 3, 461 (1972).
- [6] A.M. Srivastava, J.E. Ackerman. J. Solid State Chem. **98**, 144 (1992).
- [7] A.A. Udovenko, N.M. Laptash. Acta Cryst. B **64**, 645 (2008).
- [8] С.В. Мельникова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ. ФТТ **48**, 110 (2006).
- [9] И.Н. Флёргов, В.Д. Фокина, М.В. Горев, А.Д. Васильев, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Н.М. Лапташ. ФТТ **48**, 711 (2006).
- [10] A.D. Vasiliev, N.M. Laptash. Proc. of ISIF-2008. Vladivostok, Russia (2008). P. 187.
- [11] И.Н. Флёргов, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ. ФТТ **50**, 3, 497 (2008).
- [12] И.Н. Флёргов, В.Д. Фокина, М.В. Горев, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Ф. Бовина, А.Г. Кочарова. ФТТ **49**, 6, 1093 (2007).

- [13] С.В. Мельникова, Н.М. Лапташ. ФТТ **50**, 493 (2008).
- [14] С.В. Мельникова, А.Д. Васильев, Н.М. Лапташ. Тр. симп. ОДРО-10. ИПО ПИ ЮФУ, Ростов н/Д (2007). Ч. II. С. 172.
- [15] В.Д. Фокина, Е.В. Богданов, Е.И. Погорельцев, В.С. Бондарев, И.Н. Флёров, Н.М. Лапташ. ФТТ **52**, 1, 148 (2010).
- [16] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. The magnetocaloric effect and its applications. Series in condensed matter physics. Institute of Physics Publ., Bristol, Philadelphia (2003).
- [17] J.F. Scott. Science **315**, 954 (2007).
- [18] K.A. Müller, F. Fauth, S. Fischer, M. Koch, A. Furrer, Ph. Lacorre. Appl. Phys. Lett. **73**, 1056 (1998).
- [19] Th. Strässle, A. Furrer, A. Donni, T. Komatsubara. J. Appl. Phys. **91**, 8543 (2002).
- [20] Th. Strässle, A. Furrer, Z. Hossain, Ch. Geibel. Phys. Rev. B **67**, 054407 (2003).
- [21] L.G. de Medeiros, N.A. de Oliveira, A. Troper. J. Appl. Phys. **103**, 113909 (2008).
- [22] N.A. de Oliveira. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 175209 (2008).
- [23] E. Bonnot, R. Romero, L. Manosa, E. Vives, A. Planes. arXiv: 0802.2009v1 [Cond-mat.mtrl-sci].
- [24] A.B. Pippard. The elements of classical thermodynamics. Cambridge University Press, N.Y. (1964).
- [25] K.A. Gschneidner, jr., V.K. Pecharsky, A.O. Pecharsky, V.V. Ivchenko, E.M. Levin. J. Alloys Comp. **303-304**, 214 (2000).
- [26] L. Shebanov, K. Borman, W.N. Lawless, A. Kalvane. Ferroelectrics **273**, 137 (2002).
- [27] A.S. Mischenko, Q. Zhang, J.F. Scott, R.W. Whatmore, N.D. Mathur. Science **311**, 1270 (2006).