

# Электрокалорический эффект и аномальная проводимость сегнетоэлектрика $\text{NH}_4\text{HSO}_4$

© И.Н. Флёров, Е.А. Михалева \*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

\* Политехнический институт Сибирского федерального университета,  
660074 Красноярск, Россия

E-mail: flerov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 9 июля 2007 г.)

Выполнены исследования интенсивного электрокалорического эффекта в области фазового перехода второго рода ( $T_1 \approx 271$  К) в одноосном сегнетоэлектрике  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Обнаружена значительная проводимость кристалла  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  и исследована ее температурная зависимость. Результаты анализируются совместно с данными для сегнетоэлектриков, перспективных для использования в качестве твердых хладагентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4137.2006.2).

PACS: 77.70.+a, 77.80.Bh

## 1. Введение

В 80–90-х годах прошлого столетия сложилось мнение о малой перспективности возможных практических применений электрокалорического эффекта (ЭКЭ) в силу малой его величины, по крайней мере при низких температурах [1]. Однако наиболее оптимистически настроенные исследователи продолжали поиски, во-первых, путей совершенствования соответствующих свойств известных сегнетоэлектрических соединений, во-вторых, новых перспективных материалов, в-третьих, принципиально новых схемных решений электрокалорических рефрижераторов [2]. К настоящему времени круг сегнетоэлектриков, обладающих в области температур 250–290 К достойными внимания величинами интенсивного  $\Delta T_{\text{ад}}$  и и экстенсивного  $\Delta S$  калорических эффектов, достаточно узкий и в основном включает соединения со структурой, родственной структуре перовскита [3].

Величины ЭКЭ, связанные с фазовыми переходами, определяются, во-первых и в основном, физической причиной, а именно степенью разупорядочения структуры в исходной параэлектрической фазе в отсутствие внешнего электрического поля, которая в свою очередь определяет в той или иной степени величину энтропии перехода в сегнето- или антисегнетоэлектрическую фазу. И только во-вторых, ЭКЭ зависит от величины напряженности электрического поля, которая в немалой степени определяется не только напряжением на электродах сегнетоэлектрического элемента, но и его линейными размерами в направлении приложенного поля.

Именно по указанным причинам поиск перспективных материалов ограничивается кругом свинецсодержащих перовскитов и их твердых растворов —  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  (PST),  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PSN),  $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$  (PZT), в которых в результате фазовых переходов происходит упорядочение атомов свинца, разупорядоченных в кубической фазе [3]; в то же время ищутся оптимальные

пути уменьшения линейных размеров образцов вплоть до толщины тонких пленок [4,5]. Однако с экологической точки зрения присутствие свинца в элементах, конечно, следует отнести к неблагоприятным факторам. К тому же исходные реактивы (например, окись скандия и окись циркония) для синтеза перовскитоподобных сегнетоэлектриков PST и PZT являются достаточно дорогими.

Кристаллы других структурных типов значительно уступают перовскитам по величинам ЭКЭ, но многие из них не содержат токсичных элементов, не требуют для синтеза дорогих реактивов и изучены в гораздо меньшей степени. Одним из привлекательных представителей такого рода кристаллов является  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  [6]. При охлаждении ниже  $T_1 = 270.9$  К в нем возникает вдоль оси  $c$  псевдоромбической ячейки (пространственная группа  $P2_1/c$ ) спонтанная поляризация, которая плавно нарастает практически до насыщения ( $\sim 0.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) и скачком изменяется до нуля при температуре  $T_2 = 159.3$  К перехода первого рода в антисегнетоэлектрическое состояние ( $P\bar{1}$ ). С позиций теоретических модельных представлений оба фазовых перехода связаны с процессами упорядочения тетраэдров  $\text{SO}_4$ , и эта гипотеза подтверждается удовлетворительным согласием рассчитанных и экспериментально определенных энтропии  $\Delta S_1$  и константы Кюри. Заслуживающим внимания является обстоятельство, связанное с соотношением энтропий переходов. С одной стороны, экспериментальная величина  $\Delta S_1 = 0.2R$  оказалась намного меньше, чем  $\Delta S_2 = 0.8R > R \ln 2$ , а с другой — с модельной точки зрения переход между сегнето- и антисегнетоэлектрической фазами должен характеризоваться существенно большей энтропией —  $\Delta S_2 = 1.4R = R \ln 4$ .

Таким образом, не исключено, что при определенных условиях (например, в электрическом поле) в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  можно реализовать такое же изменение энтропии, которое свойственно перовскитоподобным оксидам ( $\Delta S = R \ln 4$ ) [7], т.е. гидросульфат аммония в

области фазового перехода при  $T_2$  может оказаться материалом, не уступающим по электрокалорическим параметрам твердотельным хладагентам, на основе которых в настоящее время ведутся разработки рефрижераторов [2–4]. Именно поэтому можно считать целесообразными исследования ЭКЭ в этом кристалле. Однако  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  испытывает при  $T_2$  настолько ярко выраженный переход первого рода, что за счет значительного скачка объема ( $\delta V/V \approx 1.2\%$ ) монокристалл разрушается [6].

В настоящей работе, которую мы рассматриваем в качестве первого этапа, исследовано влияние электрического поля на  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  только в окрестности фазового перехода второго рода при  $T_1$  с целью изучения возможности использования адиабатического калориметра для определения небольших величин действительного интенсивного ЭКЭ, расчета величины экстенсивного ЭКЭ и сравнения полученных результатов с ЭКЭ других сегнетоэлектриков.

## 2. Методика эксперимента и образец

Прямые измерения возможны только для интенсивных калорических эффектов любой природы. С помощью термопары, один из спаев которой монтируется в образце, регистрируются непосредственно температура образца и ее изменение при наложении и снятии поля. В другом варианте используется дифференциальная термопара, которая позволяет регистрировать разность температур между образцом и массивным блоком с существенно большей теплоемкостью по сравнению с образцом. На блоке монтируется датчик „абсолютной“ температуры — термопара или термометр. Анализ, выполненный для магнетокалорического эффекта в [8], показал, что погрешность определения указанными методами величины  $\Delta T_{\text{ад}} \approx 1\text{--}10\text{ K}$  может достигать 8–15% в силу разных причин, но главным образом из-за трудностей соблюдения адиабатических условий в процессах наложения и снятия поля, а также инерционности температурных датчиков.

Так как мы намеревались исследовать в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  окрестности фазового перехода второго рода, сопровождающегося в соответствии с [6] небольшим изменением энтропии, предполагалось обнаружить небольшие величины интенсивного ЭКЭ. Поэтому в качестве инструмента исследований был выбран адиабатический калориметр, который хотя и не дает возможности прямого определения  $\Delta T_{\text{ад}}$ , но, во-первых, позволяет обеспечить условия эксперимента, весьма близкие к адиабатическим, и, во-вторых, обладает высокой чувствительностью к небольшим изменениям температуры. Более того, для пересчета определенной в эксперименте величины изменения температуры  $\Delta T_{\text{экп}}$  в процессах наложения и снятия электрического поля нам понадобятся результаты детальных исследований теплоемкости гидросульфата аммония, выполненных ранее также в адиабатическом калориметре [6].

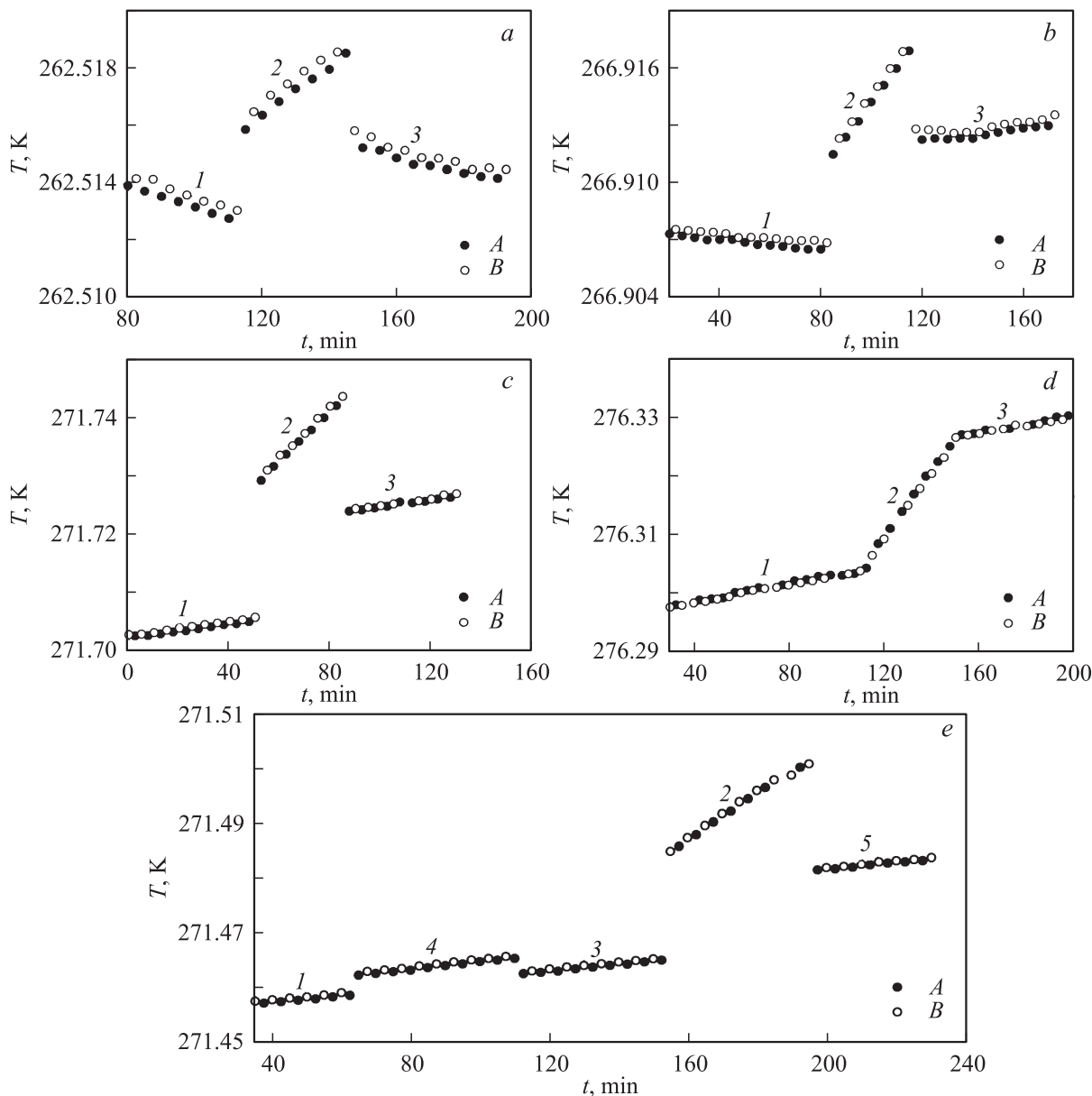
Исследуемый кристаллический образец  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  представлял собой прямоугольный параллелепипед размером  $16.9 \times 25 \times 4.5\text{ mm}$ , на наибольшие по площади грани которого, перпендикулярные сегнетоэлектрической оси  $c$ , методом вакуумного напыления были нанесены серебряные электроды, к которым прикладывается напряжение  $U$ , создающее электрическое поле внутри образца. Симметрично расположенные относительно образца нагреватели — тонкие слюдяные пластинки, оклеенные константановым проводом ( $d = 0.1\text{ mm}$ ) и полированной алюминиевой фольгой — с помощью тепловой контактной смазки прикреплялись к посеребренным граням образца. Система „образец + нагреватель“ подвешивалась на тонких нитях ( $d \sim 0.1\text{ mm}$ ) внутри адиабатического экрана. Контроль температуры образца осуществлялся прецизионным платиновым термометром сопротивления, смонтированным на адиабатическом экране. Разность температур между адиабатическим экраном и образцом контролировалась с помощью батареи медь-константановых термопар, сигнал от которых поступал в цепь автоматического регулирования: высокочувствительный фотоусилитель–регулятор температуры–усилитель мощности–нагреватель адиабатического экрана.

Эксперимент по определению интенсивного ЭКЭ заключался в следующем. На первом этапе образец нагревался (охлаждался) до температуры, при которой в дальнейшем выполнялись эксперименты, и регистрировался температурный „ход“, т. е. скорость и линейность дрейфа температуры образца. Оптимальные скорости составляли  $dT/dt \approx \pm(5\text{--}10) \cdot 10^{-4}\text{ K/min}$ . Затем к электродам образца прикладывалось электрическое напряжение, которое приводило к резкому возрастанию температуры сегнетоэлектрика на величину  $\Delta T_{\text{экп}}$  за счет ЭКЭ. При этом в течение некоторого времени опять контролировался температурный „ход“, который фиксировался и после выключения электрического поля. В случае необходимости возможно исследование влияния напряженности электрического поля при одной температуре. В противном случае, изменяя температуру образца и повторяя изложенные выше операции, можно получить информацию о температурной зависимости ЭКЭ. Определение величины  $\Delta T_{\text{экп}}$  в режиме наложения и снятия поля позволяет определить воспроизводимость ЭКЭ и убедиться в отсутствии потерь.

## 3. Экспериментальные результаты

Исследования ЭКЭ на образце  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  выполнены в режимах включения и выключения электрического напряжения величиной 690 и 88 V, что соответствует напряженностям электрического поля 1.5 и 0.2 kV/cm.

На рис. 1, *a-d* представлены экспериментальные результаты, полученные в опытах по определению величины  $\Delta T_{\text{экп}}$  при напряженности электрического поля 1.5 kV/cm для ряда температур, близких к температуре



**Рис. 1.** Результаты измерений  $\Delta T_{\text{exp}}$  вблизи температуры фазового перехода:  $T_1 = 8.5$  К (а),  $T_1 = 4.0$  К (б),  $T_1 = 0.8$  К (с),  $T_1 = 5.4$  К (д),  $T_1 = 0.55$  К (е). 1, 3, 5 — процессы при  $E = 0$ ; 2 —  $E = 1.5$  кВ/см; 4 —  $E = 0.2$  кВ/см. А и В — „ход“ температуры при разных направлениях тока в цепи платинового термометра сопротивления.

фазового перехода при  $T_1$ . Температурный ход контролировался при разных направлениях тока в электрической цепи термометра, что позволяло оценить ошибку в определении температуры, связанную с посторонними (контактными) термоэДС.

При отсутствии внешнего поля скорость изменения температуры образца была невелика и, например, в эксперименте, представленном на рис. 1, а, составляла  $dT/d\tau \approx -5 \cdot 10^{-5}$  К/мин, что в совокупности с ее постоянством соответствовало квазиadiaбатическим условиям ( $dS \approx 0$ ) измерений. Погрешность измерений температуры за счет контактных термоэДС не превышала  $\pm 0.0002$  К. При включении внешнего поля произошло скачкообразное увеличение температуры, обусловлен-

ное ЭКЭ и составившее  $\Delta T_{\text{exp}} \approx 0.0034$  К. При включенном электрическом поле скорость изменения температуры не должна была измениться, но в действительности она оказалась значительно большей, чем в процессе  $E = 0$ , а именно  $dT/d\tau \approx 40 \cdot 10^{-5}$  К/мин.

Очевидно, что в связи с этим обстоятельством после снятия поля температура образца не вернулась на ожидаемый уровень, соответствующий экстраполяции предыдущего хода в эту область времени (рис. 1, а). Скорость изменения температуры образца хоть и изменилась до  $dT/d\tau \approx -6 \cdot 10^{-5}$  К/мин после выключения поля, но все же незначительно по сравнению с величиной  $dT/d\tau$ , соответствующей процессу до приложения поля. Изменение температуры после снятия поля со-

ставило  $\Delta T_{\text{exp}} \approx 0.0034$  К, т.е. в пределах погрешности определения совпадало с величиной, наблюдавшейся в процессе включения поля. Эти результаты свидетельствуют о высокой степени обратимости интенсивного ЭКЭ в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .

Подобным образом измерения  $\Delta T_{\text{exp}}$  проводились в интервале температур 253–289 К, который охватывал окрестности температуры фазового перехода второго рода между пара- и сегнетоэлектрическим состояниями. Из рис. 1 видно, что величина интенсивного ЭКЭ продолжает нарастать и выше температуры  $T_1$ .

При температуре  $T_1 + 5.4$  К экспериментальные результаты выглядели, как показано на рис. 1, *d*. После включения поля отсутствовал скачок температуры, обусловленный ЭКЭ, но скорость изменения температуры резко возрастала. После выключения поля устанавливался „ход“, параллельный „ходу“ до включения поля. Что касается скорости изменения температуры в процессах ее измерения под полем, то она росла с ростом температуры во всем исследованном интервале.

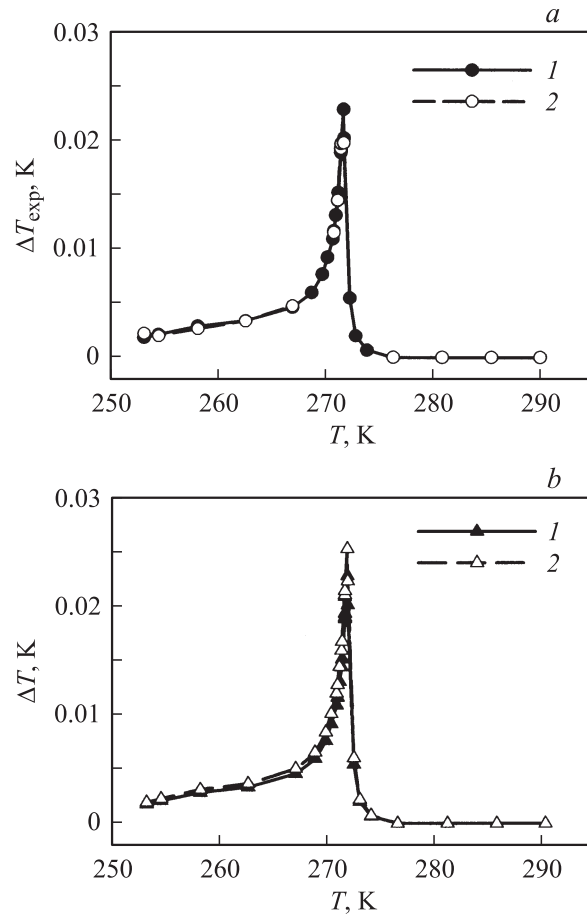
Как правило, различие величин  $dT/d\tau$  до включения и после выключения поля было незначительным, в редких случаях наблюдалась ситуация, подобная изображенной на рис. 1, *b*. Но даже в этом случае обратимость интенсивного ЭКЭ оказалась достаточно высокой: величина  $\Delta T_{\text{exp}}$  составила 0.00466 и 0.00480 К соответственно при включении и выключении поля.

Наглядной иллюстрацией влияния величины напряженности поля на величину  $\Delta T_{\text{exp}}$  является рис. 1, *e*, на котором представлены результаты последовательного чередования процессов включения и выключения поля разной напряженности. Так, например, при 270.46 К  $\Delta T_{\text{exp}}$  составляет 0.0035 К при  $E = 0.2$  кВ/см и 0.019 К при  $E = 1.5$  кВ/см. Следует заметить, что величина напряженности электрического поля влияет и на изменение величины соответствующего температурного „хода“ образца (рис. 1, *e*).

На рис. 2, *a* представлена зависимость экспериментально определенной величины  $\Delta T_{\text{exp}}$  от температуры в процессах включения и выключения поля напряженностью 1.5 кВ/см. Оказалось, что интенсивный ЭКЭ достигает максимальной величины ( $\sim 0.023$  К) при температуре 271.7 К. Таким образом, электрическое поле напряженностью 1.5 кВ/см привело к повышению температуры фазового перехода между пара- и сегнетоэлектрической фазами на 0.8 К, т.е. производная от температуры по полю составляет  $dT/dE \approx 0.5$  К/(кВ/см).

Во всем исследованном интервале температур различие зависимостей  $\Delta T_{\text{exp}}(T)$  в режимах включения и выключения электрического поля относительно невелико, а при температуре максимума составляет  $\sim 10\%$ . Для таких небольших величин  $\Delta T_{\text{exp}}$ , которые характерны для сегнетоэлектрика  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , эти расхождения можно считать незначительными.

Прямые измерения непосредственно величины  $\Delta T_{\text{ad}}$  калориметрическим методом невозможны, так как в соответствии с методикой, описанной выше, для осуществления эксперимента образец должен иметь как



**Рис. 2.** *a*) Температурные зависимости  $\Delta T_{\text{exp}}$  при включении (1) и выключении (2) поля напряженностью 1.5 кВ/см. *b*) Температурные зависимости  $\Delta T_{\text{exp}}$  (1) и  $\Delta T_{\text{ad}}$  (2) в процессе включения поля напряженностью 1.5 кВ/см.

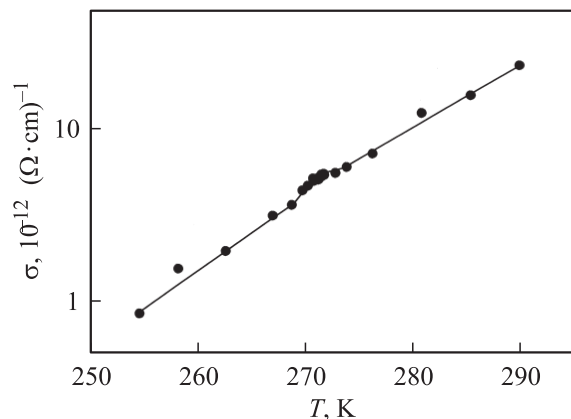
минимум электроды и нагреватель, обладающие конечной величиной теплоемкости, которая называется теплоемкостью фурнитуры. Поэтому теплота, выделяющаяся при ЭКЭ, расходуется на изменение температуры не только образца, но и системы „образец + фурнитура“ в целом. Таким образом, наблюдаемая в эксперименте величина  $\Delta T_{\text{exp}}$  меньше теоретической  $\Delta T_{\text{ad}}$ , но чем меньше теплоемкость фурнитуры по отношению к теплоемкости образца, тем ближе друг к другу величины  $\Delta T_{\text{exp}}$  и  $\Delta T_{\text{ad}}$ .

Связь между величинами  $\Delta T_{\text{exp}}$  и  $\Delta T_{\text{ad}}$  устанавливается следующим уравнением:

$$\Delta T_{\text{ad}} = \Delta T_{\text{exp}} \left( 1 + \frac{C_f}{C_{\text{smp}}} \right), \quad (1)$$

где  $C_f$  — теплоемкость фурнитуры,  $C_{\text{smp}}$  — теплоемкость образца.

Теплоемкость фурнитуры измерялась в отдельном эксперименте, и ее вклад в общую теплоемкость системы „образец + фурнитура“ составлял менее 10% в области температур исследований ЭКЭ. Теплоемкость серебряных электродов толщиной 10  $\mu\text{m}$  составляла по



**Рис. 3.** Температурная зависимость проводимости кристалла  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .

оценкам не более 0.05% от теплоемкости образца и, таким образом, была пренебрежимо мала.

На рис. 2, *b* представлены температурные зависимости величин  $\Delta T_{\text{exp}}$ , измеренной экспериментально, и  $\Delta T_{\text{ad}}$ , вычисленной по формуле (1), в процессе включения поля.

Вернемся к обнаруженному нами интересному экспериментальному факту, заключающемуся в том, что при приложении электрического поля образец  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  помимо обратимого изменения температуры  $\Delta T_{\text{exp}}$ , связанного с ЭКЭ, испытывал мнотонный разогрев. По этой причине после снятия внешнего поля температура образца не убывала до исходного значения. Скорость этого разогрева зависит от величины напряженности поля и теплоемкости  $C_E(T)$  кристалла. Эти обстоятельства свидетельствуют о большой величине проводимости исследуемого кристалла, явившейся причиной выделения джоулева тепла на его внутреннем сопротивлении.

На основе данных, полученных в настоящей работе и в [6], была определена температурная зависимость проводимости (рис. 3) с использованием следующего уравнения:

$$\sigma(T) = \frac{C_{p,E}}{U^2} \frac{dT}{dT} \frac{l}{F}, \quad (2)$$

где  $U$  — напряжение на электродах образца,  $l$  — расстояние между электродами,  $F$  — площадь электродов.

Проводимость  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  в интервале температур 253–290 К оказалась значительно больше проводимости других сегнетоэлектриков. Так, например, в том же интервале температур характерные значения проводимости сегнетовой соли и триглицинсульфата изменяются в пределах  $\sigma = 10^{-16} - 10^{-13} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  [9].

#### 4. Анализ и обсуждение

Величины экстенсивного и интенсивного ЭКЭ связаны между собой отношением теплоемкости образца к соответствующей температуре, т.е. изотермическое изменение энтропии как характеристика кристалла в

целом может быть в первом приближении определено следующим образом:

$$\Delta S(T) = - \frac{c_{\text{smp}}}{T} \frac{\Delta T_{\text{ad}}}{m_{\text{smp}}}. \quad (3)$$

Здесь  $m_{\text{smp}}$  — масса образца.

Очевидно, что в случае переходов, близких к трикритической точке, когда теплоемкость образца в окрестностях фазового перехода может изменяться в несколько раз [15], зависимости  $\Delta S(T)$  и  $\Delta T_{\text{ad}}(T)$  могут значительно различаться. Теплоемкость  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  в точке превращения второго рода при  $T_1$  изменяется лишь на  $\sim 10\%$  [6] и, таким образом, не может вносить значительных изменений в поведение энтропии по сравнению с поведением интенсивного ЭКЭ. Именно поэтому мы не приводим температурной зависимости  $\Delta S(T)$  кислого сульфата аммония. Максимальная величина  $\Delta S$  составила  $\sim 0.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ .

Сравнение величин интенсивного ЭКЭ для  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  с аналогичными характеристиками перовскитоподобных кристаллов (см. таблицу) на первый взгляд свидетельствует об отсутствии конкурентоспособности первого соединения. Однако следует обратить внимание на то, что исследование  $\Delta T_{\text{ad}}$  в соединениях PST и PZT [3,4] выполнено в полях значительно большей напряженности.

В последние годы отличительной чертой работ по исследованию ЭКЭ является разработка электрокалорических элементов на основе не только больших по объему (массивных) образцов, но и керамик толщиной  $\sim 100 \mu\text{m}$  и даже тонких пленок. Понятно, что последнее обстоятельство позволяет реализовать большие по величине напряженности электрического поля при небольших величинах прикладываемых к образцу напряжений, и, таким образом, существенно снижается риск его электрического пробоя.

Одна из первых работ по исследованию керамических образцов небольшой толщины [4] была посвящена составу  $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.92}[(\text{Zr}_{0.73}\text{Sn}_{0.27})_{0.93}\text{Ti}_{0.07}]_{0.98}\text{O}_3$  на основе широко используемой в электронике керамики PZT, в котором впервые удалось реализовать в относительно небольших электрических полях интенсивный ЭКЭ (см. таблицу), лишь в несколько раз уступающий величинам, характерным для магнетокалорического эффекта

Некоторые термодинамические параметры  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  и ряда перовскитоподобных сегнетоэлектрических материалов ( $T_{\text{PT}}$  — температура фазового перехода,  $\delta$  — толщина элемента)

Материал	$T_{\text{PT}}$ , К	$\delta$ , cm	$E$ , kV/cm	$\Delta T_{\text{ad}}$ , К	Литературная ссылка
PST	290	0.005	30	2.3	[3]
PZT	425	0.025	20	2	[4]
	500	$3 \cdot 10^{-5}$	500	15	[5]
$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	271	0.5	1.5	0.025	
		$3 \cdot 10^{-5}$	500	8	

(МКЭ) ( $\Delta T_{ad} \approx 10-15$  K) в магнитных полях напряженностью 5–10 T [8]. Сложность состава была обусловлена поиском возможности снижения температуры перехода в сегнетоэлектрическое состояние до комнатных температур.

Совсем недавно исследования PZT в виде тонкой пленки толщиной  $\sim 300$  nm позволили создать на образце поля большой напряженности и показали возможность получения интенсивного (см. таблицу) и экстенсивного ЭКЭ, сопоставимых с МКЭ в наилучших магнетокалорических материалах [8].

Не исключена вероятность того, что в ближайшее время могут появиться сообщения об исследовании пленочных материалов и на основе PST, в которых ЭКЭ, скорее всего, окажется сопоставимым с величиной  $\Delta T_{ad}$  для PZT.

Сравнение результатов, полученных для  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  в разных полях при температуре 271.46 K, непосредственно прилегающей к температуре максимума зависимости  $\Delta T_{exp}(T)$ , свидетельствует о наличии нелинейности зависимости  $\Delta T_{exp}(E)$ . При увеличении напряженности электрического поля в 7.5 раз величина интенсивного ЭКЭ увеличилась в 6 раз. И все же, если использовать грубые оценки, оказывается, что при напряженности поля в образце  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  25–30 kV/cm, использованной в исследованиях PST и PZT [3,4], интенсивный ЭКЭ может оказаться ощутимым —  $\Delta T_{exp} \approx 0.4-0.5$  K.

В то же время нами установлено, что даже в полях напряженностью 1.5 kV/cm проявляются необратимые изменения температуры образца, обусловленные его нагревом за счет джоулева тепла, выделяющегося на внутреннем сопротивлении. Это обстоятельство, несомненно, препятствует полной обратимости ЭКЭ, а также возможности использования кристалла  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  в качестве твердотельного хладагента. Проводимость такого рода соединений, как кислый сульфат аммония, определяется, в частности, наличием в структуре протонов. Есть основания предполагать, что даже частичное замещение водорода, например, на атом Li, а катионов аммония на Rb может существенно увеличить электрическое сопротивление кристалла. В случае успешного решения этой проблемы можно рассматривать возможность использования  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  в виде пленки. Оказывается, что действительно при толщине образца  $\sim 10^{-5}$  см интенсивный ЭКЭ становится сопоставимым и с ЭКЭ PZT (см. таблицу), и с МКЭ в лучших магнитных хладагентах [8].

И все же привлекательнее выглядит другой путь, связанный с исследованием ЭКЭ в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  в области фазового перехода первого рода. Можно надеяться, что частичными замещениями атомов или групп атомов можно не только уменьшить его проводимость, но и, во-первых, повысить температуру  $T_2$ , и, во-вторых, „размыть“ соответствующий переход, устранив разрушение образца за счет большого скачка объема [6], сохранив, однако, большую величину производной  $\partial P/\partial T$ , которая в немалой степени определяет величину  $\Delta T_{exp}$ .

О перспективности такого подхода свидетельствуют работы по совершенствованию электрокалорических материалов на основе PST [3]. Степень упорядочения (и соответственно температура перехода и величина  $\Delta T_{ad}$ ) сравнительно легко регулируется двумя путями. Первый путь — это термическая обработка PST при температурах 1590–1650°C, приводящая к изменению степени упорядочения в структуре атомов Sc и Ta и соответственно температуры фазового перехода в интервале 273–291 K. Второй способ — изменение химического давления, обусловленное замещением в структуре ионов  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  ионами  $\text{Sb}^{5+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  до 10 mol.%, которое приводит к изменению температуры устойчивости исходной фазы в более широком интервале температур (210–310 K) и к росту интенсивного ЭКЭ до 2.3 K.

## 5. Заключение

Методом адиабатического калориметра выполнены экспериментальные исследования влияния электрического поля на температуру кристалла  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  в области высокотемпературного фазового перехода.

Определена величина действительного интенсивного ЭКЭ и его температурная зависимость. Установлена высокая степень обратимости величины этого параметра в процессах наложения и снятия электрического поля. Обнаружено, что проводимость исследованного кристалла намного больше, чем для других сегнетоэлектриков.

Сравнение полученных данных с ЭКЭ перспективных материалов показало, что в виде пленочного элемента сегнетоэлектрик  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  может оказаться конкурентоспособным твердотельным хладагентом при условии устранения его повышенной проводимости.

## Список литературы

- [1] R. Radebugh, W.N. Lawless, J.D. Siegwarth, A.J. Morrow. *Cryogenics* **4**, 187 (1979).
- [2] Ю.В. Сиянский. *Хим. и нефт. машиностроение* **6**, 5 (1995).
- [3] A. Sternberg, E. Birks, L. Shebanovs, E. Klotins, M. Ozolinsh, M. Tyunina, V. Zauls, M. Kundzinsh. *Ferroelectrics* **226**, 217 (1999).
- [4] R.D. Olsen, W.F. Butler, D.A. Payne, B.A. Tuttle, P.C. Held. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1436 (1980).
- [5] A.S. Mischenko, Q. Zhang, J.F. Scott, R.W. Whatmore, N.D. Mathur. *Science* **311**, 1270 (2006).
- [6] И.Н. Флёрв, В.И. Зиненко, Л.И. Жеребцова, И.М. Искорнев, Д.Х. Блат. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **39**, 752 (1975).
- [7] I.N. Flerov, M.V. Gorev, Ph. Sciau. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 559 (2000).
- [8] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. *The magnetocaloric effect and its applications*. Institute of Physics Publishing, Bristol–Philadelphia (2003). 475 p.
- [9] В.М. Гуревич. *Электропроводность сегнетоэлектриков*. Изд-во стандартов, М. (1969).
- [10] А.С. Сонин, Б.А. Струков. *Введение в сегнетоэлектричество*. Высш. шк., М. (1970). 271 с.