

УДК 536.6

В. С. Бондарев, А. Н. Втюрин, А. С. Крылов, Е. М. Колесникова

**ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИЙ И БАРОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В НЕКОТОРЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГИДРОСУЛЬФАТАХ И ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТЕ\***

Проведен сравнительный анализ электрокалорической и барокалорической эффективности в сегнетоэлектриках  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$ , испытывающих переход типа порядок–беспорядок, и ТГС. Обнаружено хорошее согласование между экспериментально-измеренным интенсивным электрокалорическим эффектом и вычисленным по формуле электронного состояния. Барокалорические эффекты были оценены из анализа экспериментальных данных теплоемкости и фазовых диаграмм Т-р.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектричество, фазовые переходы, электрокалорический и барокалорический эффекты.

Электро-, магнето- и барокалорические (ЭКЭ, МКЭ и БКЭ соответственно) эффекты в твердых телах могут быть реализованы двумя способами во внешнем поле соответствующей физической природы. Адиабатическое изменение поля приводит к изменению температуры  $\Delta T_{AD}$ , известное как интенсивный калорический эффект. Обратимое изменение энтропии  $\Delta S^{CE}$  в результате изменения поля при постоянной температуре, имеющее противоположный знак, по сравнению с  $\Delta T_{AD}$ , связано с экстенсивным калорическим эффектом.

В последние годы гигантский калорический отклик, обнаруженный в некоторых ферромагнетиках [1] и сегнетоэлектриках [2], стимулировал фундаментальные и прикладные интересы в разработке материалов, которые являются полезными для магнетоэлектрического охлаждения. БКЭ не было изучено в твердых телах так широко и интенсивно, как, например, ЭКЭ и МКЭ. Однако это свойство является очень привлекательным из-за своей общности для материалов любой физической природы (сегнетоэлектрик, ферромагнетик, сегнетоэластик и т. д.). Действительно, согласно соотношению Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,E,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,E,H}, \quad (1)$$

где  $p$ ,  $E$ ,  $H$  – гидростатическое давление, электрическое и магнитное поле, соответственно, величина экстенсивного БКЭ  $\Delta S^{BCE}$  зависит от производной объема по температуре, которая, как известно, является самой большой вблизи точки фазового перехода.

Особый интерес представляет изучение возможностей различных калорических эффектов в одном и том же материале. Известно лишь несколько исследований, посвященных БКЭ и МКЭ в одном магнитном материале [3]. Что касается сегнетоэлектриков, их барокалорическая эффективность не изучалась до сих пор.

Попытаемся проанализировать ЭКЭ и БКЭ в ряде кристаллов  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$ , испытывающие, в зависимости от  $x$ , следующие последовательности фазовых переходов:  $P2_1/c \rightarrow P c \rightarrow P-1$  ( $x = 0, 0,02, 0,04$ ) и  $P2_1/c \rightarrow P c$  ( $x = 0,33, 1$ ) [4–6].

Кроме того, было интересно сравнить БКЭ с ЭКЭ в гидросульфатах, а также в триглицинсульфате (ТГС), который характеризуется довольно большим значением изменения энтропии при фазовом переходе  $\Delta S = 6,8$  Дж/моль·К [7] по сравнению с  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$  ( $\Delta S \leq 1,7$  Дж/моль·К) [4–6].

Для выполнения поставленных задач, мы проанализировали данные по теплоемкости, диэлектрической проницаемости, интенсивном ЭКЭ и барические коэффициенты для  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$  [4–6; 8; 9] и ТГС [7; 10–12].

Сначала мы рассмотрели избыточную теплоемкость  $\Delta C_p(T)$  в рамках термодинамической теории Ландау. Согласно [13] из термодинамического потенциала для фазовых переходов второго рода

$$\Delta \Phi = A_T(T - T_{PT})P^2 + BP^4 + CP^6 - EP \quad (2)$$

при  $E = 0$  можно получить уравнение

$$\left(\frac{\Delta C_p}{T}\right)^{-2} = \left(\frac{2\sqrt{B^2 - 3A_T C}}{A_T^2}\right)^2 + \frac{12C}{A_T^3}(T_{PT} - T). \quad (3)$$

Было установлено, что во всех исследуемых кристаллах  $(\Delta C_p / T)^{-2}(T)$  является линейной функцией в довольно широком диапазоне температур  $\Delta T_L$  ниже точки фазового перехода  $T_{PT}$  (табл. 1). Используя данные по диэлектрической проницаемости, мы вычислили значения коэффициентов в (2). Можно видеть, что даже довольно небольшая добавка рубидия ( $x = 0,33$ ) в твердом растворе  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$  приводит к снижению  $\Delta T_L$  и увеличению значения  $N = (B^2/3A_T C \cdot T_{PT})^{1/2}$ , которая характеризует близость фазового перехода к трикритической точке. Принимая во внимание небольшое влияние электрического поля на коэффициент  $A_T$  [12] был проведен анализ уравнения электрического состояния  $\partial \Delta \Phi / \partial P = 0$ , и поверхность «поляризация–температура–электрическое поле» ( $P$ – $T$ – $E$ ) была построена. По аналогии с уравнением (1) можно записать соотношение Максвелла для сегнетоэлектриков:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{p,E}. \quad (4)$$

\*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013г., № 8379.

Температура фазового перехода  $T_{PT}$ ; температурный интервал  $\Delta T_L$ , связанный с уравнением (3); коэффициенты термодинамического потенциала  $A_T, B, C$  (2); близость к трикритической точке  $N$

Кристалл	$T_{PT}, K$	$\Delta T_L, K$	$A_T \cdot 10^2, K^{-1}$	$B, (Дж/моль)^{-1}$	$C, (Дж/моль)^{-2}$	$N$
$NH_4HSO_4$	271,7	190–271,7	3,0	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,12
$Rb_{0,33}(NH_4)_{0,67}HSO_4$	269	220–265	1,4	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,24
$RbHSO_4$	264,6	240–262	5,0	0,04	$8,4 \cdot 10^{-4}$	0,22
ТГС	322,3	310–321	0,18	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	0,12

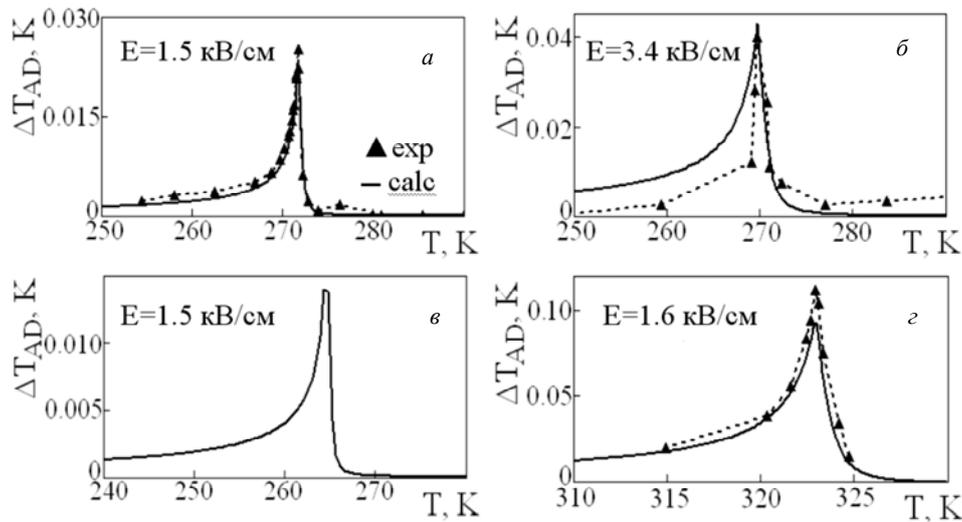


Рис. 1. Экспериментально измеренный и вычисленный интенсивный ЭКЭ  $\Delta T_{AD}$  для  $NH_4HSO_4$  (а),  $Rb_{0,33}(NH_4)_{0,67}HSO_4$  (б),  $RbHSO_4$  (в) и ТГС (г)

Отсюда следует, что интенсивный электрокалорический эффект может быть выражен как

$$dT_{AD}^{ECE} = -\left(T / C_{p,E}\right) (\partial P / \partial T)_{p,E} dE. \quad (5)$$

По результатам рассмотрения уравнения электрического состояния были определены значения  $\Delta T_{AD}^{ECE}$  для твердых растворов  $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$  ( $x = 0, 0,33, 1$ ), а также для кристалла ТГС при электрических полях используемых в экспериментах [4; 10]. Было получено удовлетворительное согласие между вычисленными и экспериментально полученными значениями, а также их температурными зависимостями для всех исследуемых кристаллов (рис. 1). Максимальная величина  $\Delta T_{AD}^{ECE}$  в твердых растворах отличается друг от друга (при одном и том же  $E$ ) в соответствии со значением  $N$ , так как производная поляризации по температуре увеличивается с уменьшением  $N$ . Таким образом, полученные результаты доказывают возможность применения рассмотренного в статье метода для косвенного определения  $\Delta T_{AD}^{EC}$  на основании исследований теплоемкости и диэлектрической проницаемости.

Самым надежным способом для определения калорического эффекта является прямое измерение изменений температуры с помощью, например, адиабатического калориметра. На самом деле, этот способ

относительно прост для изучения ЭКЭ и МКЭ [3; 4; 10]. Но для барокалорических измерений этот метод не удобен. Мы оценили барокалорическую эффективность исследуемых кристаллов в рамках приближения разработанного в [14].

Разрушение монокристалла  $NH_4HSO_4$  при сильном фазовом переходе первого рода  $Pc \rightarrow P-1$  при  $T_2$  препятствует изучению ЭКЭ. С другой стороны, довольно большие изменения энтропии  $\Delta S_2 = 1,4R$  и объема  $\Delta V_2/V \approx 1,2\%$ , а также гигантский барический коэффициент  $dT_2/dp = 76,5 K/кбар$  делают этот переход весьма перспективным для исследования БКЭ (рис. 2).

Можно предположить, что существует ничтожно малый эффект довольно малого давления ( $p < 10$  кбар) на решеточную теплоемкость  $C_L$  и решеточную энтропию  $S_L$ . Таким образом, суммарная энтропия  $S(p, T)$  при  $p > 0$  может быть определена как сумма независимой от давления части  $S_L = \int (C_p/T) dT$  и аномального вклада  $\Delta S_2 = \int (\Delta C_p/T) dT$ , определенно при  $p = 0$  и смещенного по температурной шкале при  $p > 0$  в соответствии со значением  $dT_2/dp$  [1]. Полная энтропия в зависимости от температуры и давления показана на рис. 2, а. Значения экстенсивного БКЭ были вычислены как разность  $\Delta S^{BCE}(T, p) = S(T, p \neq 0) - S(T, p = 0)$  при постоянной температуре (рис. 2, б). Очевидно, что значение на-

сыщения  $\Delta S^{BCE}$  будет равно энтропии фазового перехода  $Pc \rightarrow P-1$ , которое довольно велико  $\sim R \ln 4$  в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  при  $T_2$  [5]. Интенсивный БКЭ  $\Delta T_{AD}^{BCE}$  был определен как изменение температуры при постоянной энтропии в зависимости от давления (рис. 2, в). Максимальное значение  $\Delta T_{AD}^{BCE} \approx 19$  К сопоставимо со значениями в ферромагнитных и сегнетоэлектрических материалах, которые рассматриваются как перспективные материалы в качестве твердых хладагентов [1; 2]. Самое главное, что давление, необходимое для обеспечения максимума БКЭ при  $T_2$  в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , является относительно низким  $p \geq 0,3$  кбар.

Используя вышеупомянутую процедуру, было определено адиабатическое изменение температуры с изменением давления в окрестности фазовых переходов второго рода в  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$  и ТГС. Из-за ма-

лой величины энтропии ( $\Delta S < \ln 2$ ) величина  $\Delta T_{AD}^{BCE}$  оказывается также незначительна (рис. 3). Видно, что замена  $\text{Rb} \rightarrow \text{NH}_4$  приводит к сильному уменьшению значения  $\Delta T_{AD}^{BCE}$ . Самый низкий интенсивный БКЭ характерен для ТГС и связан с самым низким барическим коэффициентом  $dT/dp = 2,6$  К/кбар. Сравниваются ЭКЭ и БКЭ (табл. 2). Для того чтобы значения обоих эффектов были близки в районе перехода  $P2_1/c \rightarrow Pc$  в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , требуется очень низкое давление и большое электрическое поле. Сравнение полученных данных показывает также, что, с одной стороны, ЭКЭ является самым большим в ТГС и, с другой стороны, сульфат водорода характеризуется самой большой барокалорической эффективностью благодаря большому барическому коэффициенту  $dT_1/dp = 14$  К/кбар.

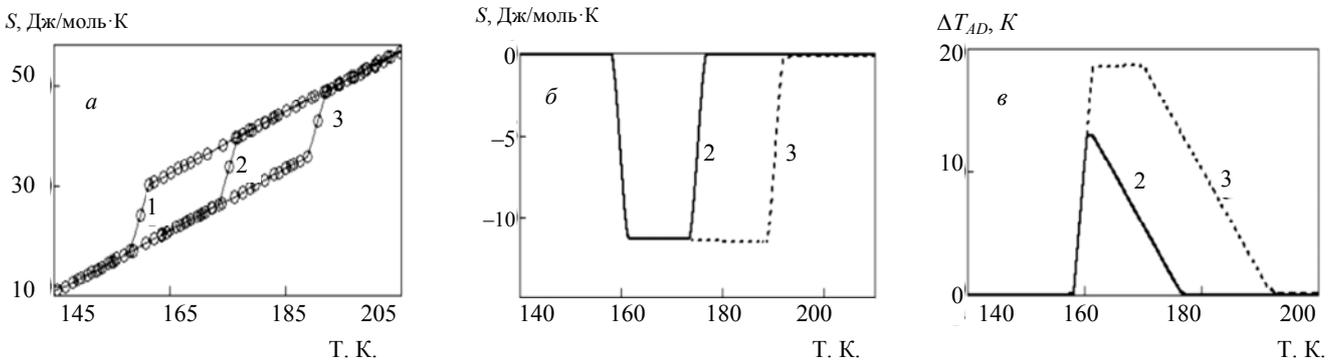


Рис. 2. Полная энтропия  $S$  (а), экстенсивный  $\Delta S$  (б) и интенсивный  $\Delta T_{AD}$  (в) БКЭ для  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  в окрестности фазового перехода  $Pc \rightarrow P-1$ ;  $p = 0$  бар (1);  $p = 200$  бар (2);  $p = 400$  бар (3)

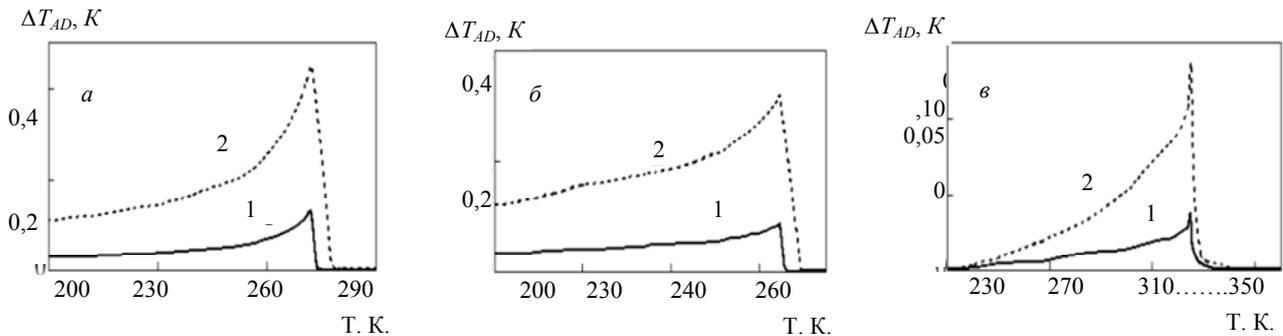


Рис. 3. Интенсивный  $\Delta T_{AD}$  БКЭ вблизи фазового перехода второго рода в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (а),  $\text{RbHSO}_4$  (б) и ТГС (в);  $p = 100$  бар (1),  $p = 400$  бар (2)

Таблица 2

Температура фазового перехода  $T_{PT}$ , электрическое поле  $E$ , гидростатическое давление  $p$ , интенсивный и экстенсивный ЭКЭ ( $\Delta T_{AD}^{ECE}$ ,  $\Delta S^{ECE}$ ) и БКЭ ( $\Delta T_{AD}^{BCE}$ ,  $\Delta S^{BCE}$ ). Данные по  $\Delta T_{AD}^{ECE}$  в ТГС [10]

Кристалл	$T_{PT}$ , К	$E$ , кВ/см	$\Delta T_{AD}^{ECE}$ , К	$\Delta S^{ECE}$ , Дж/кг·К	$p$ , бар	$\Delta T_{AD}^{BCE}$ , К	$\Delta S^{BCE}$ , Дж/кг·К
$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	271,	1,5	0,025	-0,11	20	0,027	-0,12
	160				20	1,3	-57,6
$\text{Rb}_{0,33}(\text{NH}_4)_{0,67}\text{HSO}_4$	269	1,5	0,025	-0,076			
$\text{RbHSO}_4$	264,6	1,5	0,014	-0,044	20	0,02	-0,042
ТГС	323	1,6	0,112	-0,617	20	0,007	-0,044

Таким образом, анализ экспериментальных данных теплоемкости и диэлектрической проницаемости позволяет получить достоверную информацию, касающуюся электрокалорических эффектов в сегнетоэлектриках, испытывающих фазовый переход второго рода, близкий к трикритической точке. Сегнетоэлектрики, характеризующиеся довольно низкой энтропией фазового перехода и высокой восприимчивостью к гидростатическому давлению, могут показать значительную барокалорическую эффективность по сравнению с электрокалорической.

#### Библиографические ссылки

1. Tishin A. M., Spichkin Y. I. The Magnetocaloric Effect and Its Applications. United Kingdom: Bristol Institute of Physics, 2003.
2. Birks E., Dunce M., Sternberg A. High electrocaloric effect in ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 2010. № 400. P. 336–343.
3. Medeiros L. G., Oliveira N. A., Troper A. Barocaloric and magnetocaloric effects in  $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$  // *J. Appl. Phys.* № 103. 2008. P. 113909-1 – 113909-5.
4. Phase transitions and caloric effects in ferroelectric solid solutions of ammonium and rubidium hydrosulfates / E. A. Mikhaleva [et. al.] // *Phys. Solid State*. 2011. № 51. P. 510–517.
5. Исследование фазовых переходов в гидросульфате аммония / И. Н. Флеров [и др.] // *Известия АН СССР Сер. Физика*. № 39. 1975. С. 752–757.
6. Флеров И. Н., Искорнев И. М.: Фазовый переход в сегнетоэлектрике  $\text{RbHSO}_4$  // *Физика твердого тела*. 1976. № 18. С. 3666–3669.
7. Logarithmic singularity in the specific heat in the vicinity of phase transitions in uniaxial ferroelectrics / B. A. Strukov [et al.] // *Phys. Solid. State*. 1998. № 40. P. 95–95.
8. Поландов И. Н., Мылов В. П., Струков Б. А. Об  $p$ - $T$  диаграмме сегнетоэлектрического кристалла  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  // *Физика твердого тела*. 1968. № 10. С. 2232–2234.
9. Gesi K, Ozawa K. Effect of hydrostatic pressure on the phase transitions in ferroelectric  $\text{RbHSO}_4$  and  $\text{RbDSO}_4$  // *J. Phys. Soc. Jap.* 1975. № 38. P. 459–4462.
10. Струков Б. А. Электрокалорический эффект в монокристалле триглицинсульфата // *Кристаллография*. 1966. № 11. С. 892–895.
11. Леонидова Г. Г., Поландов И. Н., Голентовская И. П. Эффект гидростатического давления на температуру фазового перехода в триглицинсульфате // *Физика твердого тела*. 1962. № 4. С. 3337–3340.
12. Силиверстова И. М. Диэлектрические свойства дейтерированного кристалла триглицинсульфата // *Кристаллография*. 1961. № 6. С. 582–590.
13. Александров К. С., Флеров И. Н. Области применения термодинамической теории к структурным фазовым переходам близким к трикритической точке // *Физика твердого тела*. 1979. № 21. 327–336.
14. Effect in Oxyfluorides  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$  / M. V. Gorev [at. al.] // *Ferroelectrics*. 2010. № 397. P. 76–80.

V. S. Bondarev, A. N. Vtyurin, A. S. Krylov, E. M. Kolesnikova

#### ELECTROCALORIC AND BAROCALORIC EFFECT IN SOME FERROELECTRIC HYDROSULFATES AND TRIGLYCINE SULFATE

*A comparative analysis of electrocaloric and barocaloric efficiency in ferroelectrics  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$  and TGS is performed. A good agreement was found between intensive electrocaloric effects measured experimentally and calculated using electric equation of state. Barocaloric effects were evaluated by analysis of the experimental data on heat capacity and  $T$ - $p$  phase diagrams.*

*Keywords: Ferroelectrics; phase transitions; electrocaloric and barocaloric effects.*

© Бондарев В. С., Втюрин А. Н., Крылов А. С., Колесникова Е. М., 2012