

Посвящается памяти К.С. Александрова

ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ ФТОРИДЫ И ОКСИФТОРИДЫ–ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И КАЛОРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

© 2010 г. И. Н. Флёров^{1,2}, М. В. Горев^{1,2}, А. Трессо³, Н. М. Лапташ⁴

¹Институт физики СО РАН, Красноярск, Россия

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

²Институт инженерной физики и радиоэлектроники СФУ, Красноярск, Россия

³Институт химии конденсированных материалов – CNRS, Пессак, Франция

⁴Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

Поступила в редакцию 11.06.2010

Анализ влияния химического и гидростатического давлений на термодинамические свойства перовскитоподобных фтор-кислородных соединений $A_2A'MeO_xF_{6-x}$ показал, что наибольшей калорической эффективностью обладают материалы с фазовыми переходами порядок–беспорядок и значительной податливостью к внешним давлениям. Ряд исследованных фторидов и оксифторидов может рассматриваться в качестве перспективных твердотельных хладагентов.

ВВЕДЕНИЕ

Семейство перовскитоподобных кристаллов с общей химической формулой $AMeX_3$ на протяжении многих лет остается в сфере пристального внимания научного сообщества по двум причинам. Во-первых, структурами такого рода обладают ферро-, антиферро- и ферриэлектрики, -магнетики, эластики, а также мультиферроики, которые проявляют многообразие физических явлений, весьма важных для развития фундаментальных аспектов как физики и химии твердого тела, так и материаловедения. Во-вторых, кристаллические, керамические и пленочные материалы с перовскитоподобной структурой находят широкое применение в виде функциональных элементов благодаря таким замечательным свойствам, как гигантский пьезоэлектрический отклик, гигантское магнетосопротивление, значительные электро- и магнетокалорические эффекты, высокая ионная проводимость и т.д.

Основными элементами структуры перовскитоподобных соединений $A_2A'MeX_6$ являются шестикоординированные полиэдры $[A'X_6]$ и $[MeX_6]$, образующие трехмерный каркас, соответствующий кубической симметрии кристаллической решетки с пр. гр. $Pm\bar{3}m$ ($Z = 1$) и $Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) в зависимости от валентности атомов, образующих соединение, и от степени упорядочения структурных элементов [1]. Полиэдры могут быть как гомогенными, состоящими из одного сорта лигандов, так и гетерогенными, образованными, например, атомами кислорода и фтора

$[MeO_xF_{6-x}]$ в различных соотношениях F/O: 5/1; 4/2; 3/3. Кубические соединения с гомогенными октаэдрами могут испытывать с понижением температуры структурные фазовые переходы, которые сопровождаются возникновением сегнетоэлектрических и/или сегнетоэластических свойств. В широком круге фторсодержащих соединений со структурой $Fm\bar{3}m$ все наблюдавшиеся искажения кристаллической решетки связаны в основном с поворотами октаэдров, что не приводит к появлению сегнетоэлектричества в искаженных фазах [1, 2]. Псевдооктаэдрические фтор-кислородные анионы, независимо от локальной симметрии, являются полярными вследствие смещения центрального атома по направлению к атомам кислорода. Наличие в структуре такого рода ацентричных элементов позволяет надеяться, что они будут способствовать образованию полярных материалов. Причем расчеты [3] показали, что дипольный момент группы $[MeO_xF_{6-x}]$ возрастает с ростом содержания кислорода и полярные искажения аниона MoO_3F_3 больше искажений октаэдров NbO_6 и TiO_6 в таких технологически полезных оксидах, как $LiNbO_3$ и $KTiOPO_4$ [3].

Однако, несмотря на низкую локальную симметрию трехвалентных анионов (F/O = 5/1 – C_{4v} ; 4/2 – C_{4v} или C_{2v} ; 3/3 – C_{3v} или C_{2v}), оксифториды $A_2A'MeO_xF_{6-x}$ очень часто характеризуются кубической центросимметричной структурой $Fm\bar{3}m$ [4, 5]. Высокую симметрию кристаллической решетки фтор-кислородных соединений связывают

обычно с двумя причинами. Во-первых, это статистическое разупорядочение атомов фтора и кислорода, занимающих с равной вероятностью все вершины шестикординированного полиэдра. Во-вторых, причиной может служить такая относительная ориентация расположенных рядом полиэдров, которая приводит к компенсации дипольных моментов отдельных псевдооктаэдрических групп. Полярное состояние в оксифторидах с исходной кубической симметрией иногда может возникнуть в результате фазовых переходов. Существование сегнетоэлектричества предполагалось в искаженных фазах криолитов и эльпасолитов со сферическими одновалентными катионами и с центральным атомом различной валентности. Строгое доказательство существования спонтанной поляризации в оксифторидах было получено только для соединений $A_2A'MeO_3F_3$ (A_2A' : Rb₂Rb, K₂K, Cs₂Cs, Rb₂K, Cs₂Rb; Me: W, Mo) [6].

Выполненный сравнительно недавно анализ результатов исследования перовскитоподобных оксифторидов с позиций использования в различных практических приложениях керамик на их основе относился к материалам, испытывающим фазовые переходы типа смещения, характеризующиеся небольшим изменением энтропии $\Delta S < R \ln 2$ [6, 7]. Однако нередко замечательные физические свойства кристаллов являются наиболее выраженными при превращениях, связанных с процессами упорядочения структурных элементов и соответственно большими энтропиями — $\Delta S > R \ln 2$. Например, к такому относят одно из технологически полезных свойств перовскитоподобных кристаллов, связанное с магнетокалорическим и электрокалорическим эффектами [8, 9]. На этих эффектах, представляющих собой обратимые изменения энтропии ΔS_{CE} или температуры ΔT_{AD} твердого тела соответственно при изотермическом или адиабатном изменении внешнего поля (магнитного, электрического), возможно осуществление холодильного цикла Карно.

Недавние исследования перовскитоподобных оксидов, претерпевающих ферромагнитные и сегнетоэлектрические фазовые переходы, показали, что благодаря значительным параметрам ΔS_{CE} и ΔT_{AD} ряд этих материалов рассматривается в качестве перспективных твердотельных хладагентов [8–10]. Однако нередко они содержат атомы Rb или дорогостоящие элементы Ta, Sc, Zr и, таким образом, не являются оптимальными с экологической и экономической точек зрения. В перовскитоподобных фторидах и оксифторидах с атомарными катионами такие элементы отсутствуют, но сегнетоэлектрические фазовые переходы сопровождаются небольшим изменением энтропии $\Delta S < R \ln 2$ [2, 7].

Можно ли разупорядочить структурные элементы в кубической фазе $Fm\bar{3}m$, с тем чтобы уве-

личить энтропию фазовых переходов? Ранее было показано, что значительное разупорядочение структуры во фторидах происходит при наличии катиона NH_4^+ в позициях $4b$ (октаэдрическая полость) и $8c$ (межоктаэдрическая полость) [2]. Использование такого подхода при синтезе оксифторидов привело к реализации и в них фазовых переходов порядок—беспорядок [11–13]. Но в результате подобного замещения природа структурных превращений в большинстве этих кристаллов, как и у фторидов, оказалась сегнетоэластической. Сопряженным внешним полем в этом случае является давление, изменение которого в соответствии с известным уравнением Максвелла $(\partial S/\partial p)_T = (\partial V/\partial T)_p$ может приводить к изменению энтропии, известному как барокалорический эффект [8].

В настоящей работе выполнены: анализ результатов исследования термодинамических свойств фторидов и оксифторидов со структурой $Fm\bar{3}m$ с целью установления общих и специфических особенностей фазовых переходов, определяемых как катион-анионным составом, так и степенью структурного упорядочения двух рядов соединений; оценка калорической эффективности этих соединений в сравнении с известными твердотельными хладагентами на основе сегнетоэлектрических и магнитных материалов.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО И ВНУТРЕННЕГО ДАВЛЕНИЙ НА УСТОЙЧИВОСТЬ СТРУКТУРЫ $Fm\bar{3}m$

Варьирование состава, а также размера одновалентных катионов и валентности центрального атома в октаэдре фторных и фтор-кислородных кристаллов $A_2A'MeO_xF_{6-x}$ вызывает изменение внутреннего (химического) давления за счет изменения межатомных расстояний, что приводит к иному соотношению сил отталкивания и притяжения.

В табл. 1 суммированы некоторые характеристики стабильности кубической фазы $Fm\bar{3}m$ во фторидах и оксифторидах, в которых при неизменном составе аниона варьируется сочетание катионов A_2A' . Как видно, в обоих рядах соединений существуют кристаллы (Cs₂RbGaF₆, Cs₂KWO₃F₃, Cs₂NH₄WO₃F₃), сохраняющие кубическую симметрию до температур жидкого гелия. Причем стабильными остаются фториды и оксифториды с разным набором одновалентных катионов, но общим является то, что при этом кристаллографическая позиция $8c$ занята атомами Cs, характеризующегося наибольшей величиной ионного радиуса.

Известно, что тетраэдрический катион в позиции $4b$ структуры $Fm\bar{3}m$ должен быть обязательно разупорядоченным как минимум по двум положениям, так как иначе невозможна реализация кубической симметрии [17]. При понижении тем-

Таблица 1. Термодинамические параметры переходов из фазы *Fm3m* соединений $A_2A'MeO_xF_{6-x}$ группы MeO_xF_{6-x} : 1 – GaF₆; 2 – WO₃F₃; *R* – газовая постоянная; *T*₁ и ΔS_1 – температура и энтропия перехода из кубической фазы; *B*_{iso} – изотропные тепловые параметры

<i>A</i> ₂ <i>A'</i>	<i>MeO</i> _{<i>x</i>} <i>F</i> _{6-<i>x</i>}	<i>a</i> ₀ , Å	<i>T</i> ₁ , К	$\Delta S_1/R$	<i>dT</i> ₁ / <i>dp</i> , К/ГПа	<i>B</i> _{iso} , Å ²				Литература
						4 <i>a</i>	4 <i>b</i>	8 <i>c</i>	24 <i>e</i>	
Cs ₂ Rb	1	9.129	348							[2]
	2	9.305								[6]
Cs ₂ K	2	9.114								[14]
Cs ₂ NH ₄	1	9.167	161	ln8	53					[15]
	2	9.298								0.8
(NH ₄) ₃	1	9.038	249	ln16	-12					[2]
	2	9.153								1.5
(NH ₄) ₂ K	1	8.866	287	ln6	-19					[16]
	2	8.958								1.4
			235	ln1.8	-11					[16]
						1.8	1.5	1.0	2.7	[14]

пературы тетраэдр, скорее всего, должен упорядочиться в результате фазового перехода. И, как видно из табл. 1, эти рассуждения оказываются справедливыми, например, для фторида Cs₂NH₄GaF₆, в то время как оксифторид Cs₂NH₄WO₃F₃ остается кубическим вплоть до 10 К. Кстати, подобная стабильность структуры *Fm3m* наблюдается и в оксифториде Cs₂KWO₃F₃. Одна из причин данного эффекта может быть связана со значительным различием ионных радиусов Cs (8*c*) и катионов аммония и калия (4*b*). Можно предположить, что за счет большого объема октаэдрической полости ориентационное разупорядочение аммония может быть как статическим, так и динамическим. В последнем случае время пребывания тетраэдра в одном из эквивалентных положений и время перескока между этими положениями сопоставимы. При понижении температуры упорядочение тетраэдров может происходить двояко. Во-первых, скоррелировано по всему объему кристалла в результате фазового перехода, приводящего к изменению как локальной, так и макроскопической симметрии. Во-вторых, упорядочение может быть случайным как в соседних ячейках, так и в целом объеме кристалла, что в принципе не мешает симметрии оставаться кубической на макроскопическом уровне.

Соединения с аммонийным катионом в позиции 8*c* – либо сразу в обеих позициях 8*c* и 4*b* – испытывают структурные превращения независимо от размера и валентности центрального атома. И, как правило, фаза *Fm3m* в аммонийных криолитах и эльпасолитах оказывается намного более устойчивой по сравнению с соединениями с атомарными катионами, для которых характерны более высокие температуры перехода. Наглядным примером служит сравнение величин *T*₁ для соединений, приведенных в табл. 1, с *T*₁ следующих соединений: Rb₃WO₃F₃ – 483 К; Rb₃GaF₆ –

660 К; [6, 18]. Наличие тетраэдрического катиона в обеих позициях одновременно способствует большей стабильности кубической структуры. Причина исключительности молибденовых аммонийных соединений – (NH₄)₃MoO₃F₃ (*T*₁ = 295 К); (NH₄)₂KMoO₃F₃ (*T*₁ = 240 К;) – связана, скорее всего, с сегнетоэлектрической природой фазового перехода в криолите [12, 13].

Химическое давление оказывает сильное влияние на устойчивость фазы *Fm3m* фторидов и оксифторидов по отношению к внешнему гидростатическому давлению. Величины барических коэффициентов *dT*₁/*dp* варьируются в широких пределах в обоих семействах кристаллов, приведенных в табл. 1 [2, 12, 13].

При этом уменьшение объема (параметра *a*₀) элементарной ячейки, обусловленное внешним давлением и катион-анионным замещением, может сопровождаться как идентичными, так и разными знаками сдвигов температур фазового перехода *dT*/*dp* и *dT*/*da*₀. Одна из причин этого явления обусловлена различной природой внешнего и внутреннего давлений. В первом случае в соответствии с уравнениями Клапейрона–Клаузиуса *dT*/*dp* = $\Delta V/\Delta S$ и Эренфеста *dT*/*dp* = $T(\Delta\beta/\Delta C_p)$ для переходов первого и второго рода соответственно, знак барического коэффициента определяется знаком изменения объема ΔV ячейки или коэффициента объемного расширения $\Delta\beta$ при температуре перехода. В свою очередь знаки ΔV и $\Delta\beta$ зависят, в частности, от относительного изменения параметров кристаллической ячейки, а именно от соотношения симметрий исходной и искаженной фаз. Во втором случае даже замещение сферических атомов на сферические может приводить к неизотропному характеру изменения сил отталкивания и притяжения, т.е. для сохранения симметрии исходной фазы может оказаться необходимым более выраженное изменение од-

ноосного давления вдоль какого-либо кристаллографического направления.

Исследования чувствительности к гидростатическому давлению большого числа фторидов и оксифторидов со структурой $Fm\bar{3}m$ показали, что даже для близких по составу соединений величины dT_1/dp могут варьироваться в очень широких пределах. Например, в аммонийных криолитах $(NH_4)_3MeO_xF_{6-x}$ уменьшение размера центрального атома может приводить как к росту ($Mo \rightarrow W$ [13], табл. 1), так и уменьшению ($Ga \rightarrow Sc$ [2], табл. 1) барического коэффициента.

Вполне вероятно, что одной из причин наблюдаемых неоднозначностей поведения dT_1/dp в результате замещения катионов является различие симметрий искаженных фаз. В пользу такого утверждения свидетельствуют результаты исследования широкого круга кристаллов с атомарными одновалентными катионами Rb_2KMeF_6 (Me : Tb, Ho, Er, Lu, In, Sc), в которых реализуется одна и та же симметрия результирующей фазы при одиночных $Fm\bar{3}m \rightarrow P2_1/n$ или последовательных $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow P2_1/n$ структурных превращениях [2]. Несмотря на довольно значительное изменение объема элементарной ячейки $\Delta V/V \approx 11\%$ в результате последовательного замещения центрального атома от Tb до Sc, величина барического коэффициента изменяется лишь в пределах $dT_1/dp = 25-18$ К/ГПа при практически постоянной величине $T^{-1}dT/dp \approx 0.06$ ГПа⁻¹. Установленная закономерность нарушается при дальнейшем уменьшении объема ячейки за счет уменьшения размера центрального атома Me : Fe, Cr, Ga, также приводящего к тетрагональной симметрии $I4/m$ низкотемпературной фазы, но с аномально большой величиной $Z = 10$, что не позволяет объяснить искажения структуры только поворотами октаэдров [19]. Барический коэффициент при этом вырастает до аномально большого значения $dT_1/dp = 110-130$ К/ГПа, а его относительная величина увеличивается более чем на порядок $T^{-1}dT/dp \approx 0.8-0.9$ ГПа⁻¹ [2]. Интересным является то, что и для оксифторида Rb_2KTiOF_5 при фазовом переходе реализуется такая же симметрия искаженной фазы [20], появлению которой соответствуют значения барических параметров того же порядка: $dT_1/dp = 110$ К/ГПа, $T^{-1}dT/dp \approx 0.5$ ГПа⁻¹.

Несмотря на то что наличие аммонийного тетраэдра в позициях $4b$ и $8c$ оксифторидов приводит к переходам порядок-беспорядок, сопутствующее изменение энтропии оказывается меньше, чем при переходах во фторидах. Это в некоторой степени странно, так как в исходной фазе фторкислородных эльпасолитов-криолитов возможно существование одновременно двух типов структурного беспорядка: ориентационного разупорядочения октаэдров и тетраэдров, а также статистического разупорядочения атомов фтора и кис-

лорода по вершинам шестикоординированного полиэдра, приводящего к разупорядочению центрального атома [3].

Характерной чертой фторидов является то, что, например, в аммонийных криолитах $(NH_4)_3MeF_6$ (Me : Al, V, Fe, Ga, Sc), испытывающих разные последовательности структурных искажений, но с одной и той же результирующей триклинной фазой $P1$, изменение энтропии оказывается одним и тем же $\Delta S = R \ln 16$. Надежных сведений о симметрии искаженных фаз оксифторидов до настоящего времени нет. И связано это, скорее всего, с тем, что сегнетоэластические фазовые переходы в них сопровождаются весьма сложным характером двойникования, существенно затрудняющим уточнение структуры. Тем не менее из рис. 1б и табл. 1 видно, что для оксифторидов не существует простой связи между энтропией фазовых переходов и катион-анионным составом. С одной стороны, энтропийный параметр может быть одинаковым для кристаллов с различной валентностью центрального атома ($(NH_4)_3MeO_xF_{6-x}$; Me : W, V, Ti), с другой — эта величина может быть различной для соединений с одной структурой и одним составом лигандов (например, $(NH_4)_3WO_3F_3$ и $(NH_4)_3MoO_3F_3$). Последний случай весьма интересен и тем, что, несмотря на незначительное различие ионных радиусов W и Mo, вольфрамат и молибдат испытывают переходы разной природы (сегнетоэластической и сегнетоэлектрической) при сильно отличающихся величинах T_1 и dT_1/dp (W — -2 К/ГПа, Mo — 220 К/ГПа) [13].

Представляет интерес сопоставление энтропий и тепловых параметров атомов B_{iso} (табл. 1). Величины B_{iso} являются наибольшими для лигандов в позиции $24e$ даже для $Cs_2NH_4WO_3F_3$, остающегося кубическим до гелиевых температур. Это свидетельствует о значительной роли октаэдрических анионов в механизме структурных искажений. Простой количественной связи между величинами ΔS и B_{iso} не установлено, но видно, что наименьшая величина теплового параметра характерна для $(NH_4)_2KWO_3F_3$, который испытывает сегнетоэластический переход второго рода с весьма небольшой энтропией.

Согласно [12, 13], энтропии перехода $\Delta S/R$ из кубической фазы очень близки в $(NH_4)_3MoO_3F_3$ ($\ln 5.0$) и $(NH_4)_2KMoO_3F_3$ ($\ln 4.7$), что свидетельствует о близкой степени разупорядочения лигандов, для которых величины B_{iso} наибольшие. Однако разные знаки величин dT/dp этих оксифторидов позволяют предполагать различные симметрии их искаженных фаз.

Ранее говорили о меньшей энтропии фазовых переходов в оксифторидах ($\Delta S = R \ln 8$) по сравнению с фторидами, в которых величина $\Delta S = R \ln 16$ ассоциировалась с переходом $Fm\bar{3}m \rightarrow P1$ [2]. Отсутствие подробных данных об искаженных

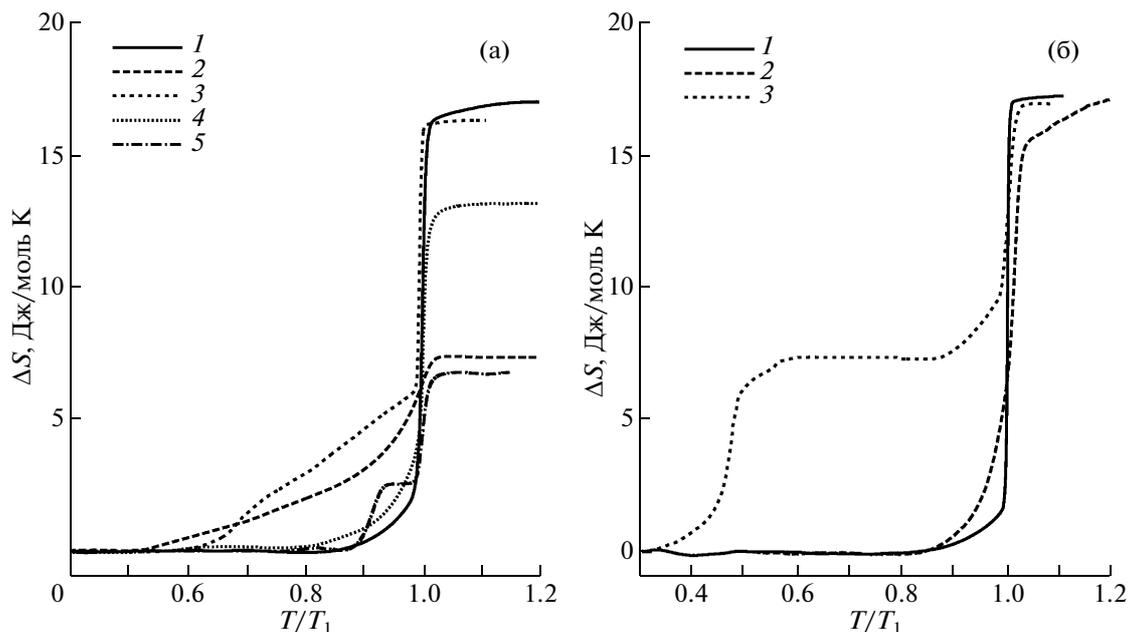


Рис. 1. Зависимости аномальной энтропии от приведенной температуры T/T_1 для оксифторидов с анионами MeO_3F_3 (а): 1 – $(NH_4)_3WO_3F_3$; 2 – $(NH_4)_2KWO_3F_3$; 3 – $(NH_4)_3MoO_3F_3$; 4 – $(NH_4)_2KMoO_3F_3$; 5 – K_3WOF_3 и анионами MeO_xF_{6-x} ($x = 2, 1$) (б): 1 – $(NH_4)_3TiOF_5$; 2 – Rb_2KTiOF_5 ; 3 – $(NH_4)_3VO_2F_4$.

структурах фторкислородных соединений затрудняет анализ причин этого обстоятельства. Однако обнаружение на фазовой диаграмме криолита $(NH_4)_3TiOF_5$ двух тройных точек позволило установить, что реализация одной из фаз высокого давления сопровождается изменением энтропии существенно большим ($R \ln 16 - R \ln 24$), чем это было установлено для перехода при атмосферном давлении [11]. Таким образом, предположение о возможности большей степени разупорядочения структуры $Fm\bar{3}m$ в оксифторидах находит косвенное подтверждение.

Существует несколько моделей разупорядочения отдельных структурных элементов в кубической фазе фторидов и оксифторидов [17, 21, 22]. В соответствии с [17] в криолитах $(NH_4)_3MeF_6$ атомы фтора занимают позицию 192i, что приводит к ориентационному разупорядочению октаэдрических анионов по восьми положениям. Аммонийные тетраэдры неизбежно разупорядочены по двум положениям, иначе невозможно существование кубической структуры. Оценка энтропии перехода, связанного с полным упорядочением структуры, дает величину $\Delta S = R(\ln 8 + \ln 2) = R \ln 16$, которая совпадает с экспериментально определенными энтропиями для нескольких соединений $(NH_4)_3MeF_6$ [2].

При уточнении структуры по рентгеновским данным для ряда монокристаллов аммонийных фторидов и оксифторидов [21] были рассмотрены две модели разупорядочения лигандов – 192i и 24e + 96j. В последнем случае расчетная энтропия оказалась немного меньше $R \ln 6$. При этом аммонийный тетраэдр предполагался по-прежнему

разупорядоченным по двум эквивалентным ориентационно связанным положениям.

Модель 24e + 96j была использована и при уточнении структуры $(NH_4)_3MoO_3F_3$ и $(NH_4)_3WO_3F_3$ [22]. Учет статистического разупорядочения атомов F и O по вершинам шестикоординированного полиэдра и вынужденного разупорядочения центрального атома по восьми позициям привел к равновероятным 48-ми ориентациям фторкислородного квазиоктаэдра. Для обоснования существования водородных связей необходимо было разупорядочить и атомы N по 8-ми положениям по направлениям к граням октаэдра. Конечно, рассчитанная в соответствии с этой моделью энтропия оказалась неправдоподобно большой $\Delta S = R(\ln 8 + \ln 48) = R \ln 384$ по сравнению с экспериментальной величиной (табл. 1). По мнению авторов [22] вероятнее всего аммонийные катионы и октаэдры в целом в структуре не двигаются независимо, а формируют домены со скоррелированными ориентациями. Отмеченное выше различие не только экспериментальных величин энтропии переходов в $(NH_4)_3MoO_3F_3$ и $(NH_4)_3WO_3F_3$, но и их природы, нашло отражение в ИК- и КР-спектрах – структура вольфрамата является более разупорядоченной по сравнению с молибдатом [22].

Природа структурных искажений в перовскитоподобных фторидах и оксифторидах, как правило, сегнетоэластическая. Однако к настоящему времени фазовый переход порядок–беспорядок сегнетоэлектрической природы все же обнаружен, и хотя пока что только в одном кристалле $(NH_4)_3MoO_3F_3$ [13], но можно надеяться, что в

дальнейшем этот оксифторид перестанет быть исключением.

Следует сказать, что, ориентируясь на данные [23], рассчитывали, что сегнетоэлектрические фазовые переходы возможно будут испытывать и соединения $A_2A'TiOF_5$, по крайней мере, с атомарными катионами. Однако поведение диэлектрической проницаемости Rb_2KTiOF_5 оказалось характерным для сегнетоэластика [20]. С другой стороны, искажение структуры в нем сопровождается аномально большим изменением энтропии $\Delta S = R \ln 8$. Таким образом, фториды Rb_2KMeF_6 (Me : Fe, Cr, Ga) [2] и оксифторид Rb_2KTiOF_5 [20] с одним набором одновалентных катионов характеризуются одним типом структуры искаженной фазы и близкими значениями ряда термодинамических характеристик: T_1 (190–220 K), dT_1/dp (110–130 K/ГПа) и ΔS ($R \ln 6$ – $R \ln 8$). В соответствии с данными исследования структуры этих кристаллов [19, 20] тепловые параметры фтор и фторкислородных лигандов в кубической фазе оказались наибольшими и, по-видимому, упорядочение этих атомов дает основной вклад в довольно значительные величины энтропии.

БАРОКАЛОРИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФТОРИДОВ И ОКСИФТОРИДОВ

Имеющийся обширный материал по термодинамическим свойствам перовскитоподобных фторидов и оксифторидов, испытывающих сегнетоэластические фазовые переходы, позволяет выполнить анализ их барокалорической эффективности. Барокалорический эффект (БКЭ) характерен не только для сегнетоэластиков, но и для материалов любой физической природы, включая магнетики и сегнетоэлектрики, в частности, за счет магнито- и электроупругого взаимодействия. К возможности использования в качестве внешнего поля гидростатического давления и механических напряжений в последнее время проявляется повышенный интерес [24–26]. Связано это с перспективами применения материалов, обладающих ярко выраженными барокалорическими свойствами, в частности, в качестве твердотельных хладагентов в рефрижераторных устройствах.

Величина обратимого изменения энтропии под влиянием внешнего давления (экстенсивный БКЭ) зависит от величины теплового расширения и степени изменения давления [8]:

$$\Delta S_{\text{ВСЕ}} = (\partial V / \partial T)_p \Delta p. \quad (1)$$

Очевидно, что чем больше разупорядочена структура, т.е., чем выше степень ангармонизма колебаний атомов, тем значительнее тепловое расширение. А в области структурного (сегнетоэластического) фазового перехода изменение объема с температурой и вовсе может достигать аномально

больших значений. В свою очередь и энтропия фазового перехода напрямую определяется ангармоническими эффектами [27]. Таким образом, материалы, испытывающие фазовые переходы типа порядок–беспорядок, представляют наибольший интерес с точки зрения возможности реализации в них достойных внимания величин БКЭ.

Оценки величин экстенсивного $\Delta S_{\text{ВСЕ}}$ и связанного с ним интенсивного ΔT_{AD} БКЭ

$$\Delta T_{\text{AD}} = -(T/C_p) \Delta S_{\text{ВСЕ}} \quad (2)$$

можно выполнить, исходя из следующих соображений.

В рассматриваемых в работе фторидах и оксифторидах преобладают ионные связи. Поэтому естественно предположить, что сравнительно невысокие давления ($p < 1$ ГПа) не изменяют степени близости фазовых переходов к трикритической точке и не оказывают влияния на число возможных состояний упорядочивающихся элементов до и после перехода. Таким образом, остаются неизменными характер поведения аномальной теплоемкости и соответственно избыточной энтропии ΔS . Полная энтропия S как функция и температуры, и давления в этом случае представляет собой сумму, главным образом, решеточной S_L и аномальной ΔS энтропий. Положение последней на зависимости $S(T)$ (на шкале температур) определяется барическим коэффициентом

$$S(T, p) = S_L(T) + \Delta S \left(T + \frac{dT}{dp} p \right). \quad (3)$$

При этом величина экстенсивного БКЭ определяется как разность полных энтропий под давлением и без давления $\Delta S_{\text{ВСЕ}}(T, p) = S(T, p \neq 0) - S(T, p = 0)$.

БКЭ может быть и обратным, т.е. энтропия может расти с ростом давления, а температура убывать. Это наблюдается при фазовых переходах, сопровождающихся уменьшением объема кристаллической решетки при увеличении температуры. В соответствии с уравнениями Клапейрона–Клаузиуса и Эренфеста сведения о знаке изменения объема (или коэффициента теплового расширения) можно получить косвенным путем, измеряя барическую зависимость температуры фазового перехода.

Из фазовой T - p -диаграммы и данных об энтропии фазового перехода при $p = 0$ можно оценить максимальные эффекты $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}}$ и $\Delta S_{\text{ВСЕ}}^{\text{max}}$ и давления, при которых они реализуются. Величина $\Delta S_{\text{ВСЕ}}^{\text{max}}$ естественно стремится к изменению энтропии при фазовом переходе ΔS и для ярко выраженных переходов первого рода реализуется при достаточно малых давлениях. Соответствующий интенсивный эффект $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}}$ можно оценить из соотношения

Таблица 2. Калорические характеристики некоторых сегнетоэластиков, ферромагнетиков и сегнетоэлектриков. T_{PT} – температура фазового перехода. $RCP(S)$ и $RCP(T)$ фторидов и оксифторидов определены при 0.5 ГПа

Материал	T_{PT} , К	$-\Delta S_{CE}$, Дж/(кг К)	ΔT_{AD} , К	Δp , ГПа	ΔH , кЭ	ΔE , кВ/см	$RCP(S)$, Дж/кг	$RCP(T)$, К ²	Литература
Rb ₂ KFeF ₆	190	42	18	0.14			2760	1040	
Rb ₂ KTiOF ₅	220	46	16	0.15			2180	760	
(NH ₄) ₃ MoO ₃ F ₃	297	55	15	0.07			5200	1260	
FeRh	313	55	33		50		900	330	[8]
Gd	296	11	11		50		780	870	[8]
PbZr _{0.95} Ti _{0.05} O ₃ (пленка 300 нм)	500	8	12			480	1080	1600	[10]

$$\Delta T_{AD}^{max} = \Delta S \left(\frac{dS_L}{dT} \right)^{-1} = \frac{\Delta S T}{C_L} \quad (4)$$

Здесь C_L – решеточная теплоемкость при температуре T .

Давление, при котором может наблюдаться максимальная величина интенсивного БКЭ, определяется как

$$p \geq \frac{T \Delta S}{C_L dT/dp} \quad (5)$$

Очевидно, что величина барического коэффициента dT/dp играет не менее важную роль по сравнению с энтропией фазового перехода. Чем больше dT/dp , тем ниже давление, необходимое для получения ΔT_{AD}^{max} , что важно для повышения эффективности холодильного цикла Карно [8].

Проведем оценки барокалорической эффективности некоторых фторкислородных соединений, используя рассмотренный выше подход. Фтористые криолиты (NH₄)₃MeF₆ (Me: Ga, Fe, V) с энтропией единичных переходов $R \ln 16$ (табл. 1 и [2, 28]), на первый взгляд, выглядят наиболее предпочтительными для реализации значительных величин ΔS_{BCE} и ΔT_{AD} . Но это справедливо лишь в отношении $\Delta S_{BCE}^{max} \approx \Delta S$. А вот для получения больших величин ΔT_{AD}^{max} при относительно низких давлениях необходимо, как видно из (5), чтобы материал обладал значительной восприимчивостью к давлению. Прямые измерения показали, что для (NH₄)₃GaF₆ барический коэффициент невелик $dT_1/dp = -12$ К/ГПа [2], а отрицательный знак говорит об обратном БКЭ, т.е. $\Delta S_{BCE}^{max} \approx +R \ln 16$. Рассчитанное давление, соответствующее $\Delta T_{AD}^{max} \approx 19$ К, довольно высокое ~1.6 ГПа.

Для фторидов (NH₄)₃MeF₆ (Me: Sc, Al), испытывающих последовательные фазовые переходы, ситуация еще хуже, так как практически тем же величинам dT_1/dp соответствуют гораздо меньшие величины энтропии $\Delta S \leq R \ln 8$ [2]. Подобные рассуждения справедливы и для фторкислородных криолитов (NH₄)₃MeO_xF_{6-x} (Me: W, Ti; x: 3, 1)

с $\Delta S \approx R \ln 8$, для которых барические коэффициенты также невелики $dT_1/dp = (-2-6)$ К/ГПа [11].

Ранее было показано, что эльпасолиты Rb₂KMeO_xF_{6-x} (Me: Fe, Ti; x: 0, 1) и криолит (NH₄)₃MoO₃F₃ хотя и уступают по величине $\Delta S = R \ln 5 - R \ln 8$ аммонийным фторидам, но для них характерны на порядок большие величины $dT_1/dp = (110-220)$ К/ГПа [2, 20, 13]. Расчеты в рамках (4) и (5) показывают, что максимальный интенсивный БКЭ в названных соединениях сопоставим с ΔT_{AD}^{max} для (NH₄)₃GaF₆, но его реализация требует во много раз меньших давлений (табл. 2). Согласно калориметрическим данным [2, 20, 13], эти кристаллы испытывают фазовые переходы первого рода, а характер поведения $\Delta S(T)$ свидетельствует о значительной удаленности их от трикритической точки: основные изменения энтропии происходят в узких интервалах вблизи температуры перехода (рис. 1, 2а).

Температурная и барическая зависимости аномальной теплоемкости ΔC_p Rb₂KFeF₆ (рис. 2б) подтверждают предположение о неизменности ее поведения и соответственно энтропии перехода с ростом давления, по крайней мере, в интервале 0–0.5 ГПа. Это позволило построить зависимость полной энтропии кристалла в широкой области температур (рис. 2в) и определить зависимости экстенсивного и интенсивного БКЭ (рис. 3). На этом же рисунке в виде изобар представлены функции $\Delta S_{BCE}(T)$ и $\Delta T_{AD}(T)$ для Rb₂KTiOF₅ и (NH₄)₃MoO₃F₃.

В табл. 2 представлены также данные о калорической эффективности некоторых материалов ферромагнитной и сегнетоэлектрической природы, рассматриваемых в настоящее время в качестве эффективных рабочих тел в холодильных циклах. Видно, что величины интенсивного эффекта сопоставимы для приведенных веществ, и только для FeRh величина ΔT_{AD} оказалась значительно больше. Однако по удельному энтропийному параметру фториды и оксифториды близки к этому магнетику и значительно превосходят другие материалы.

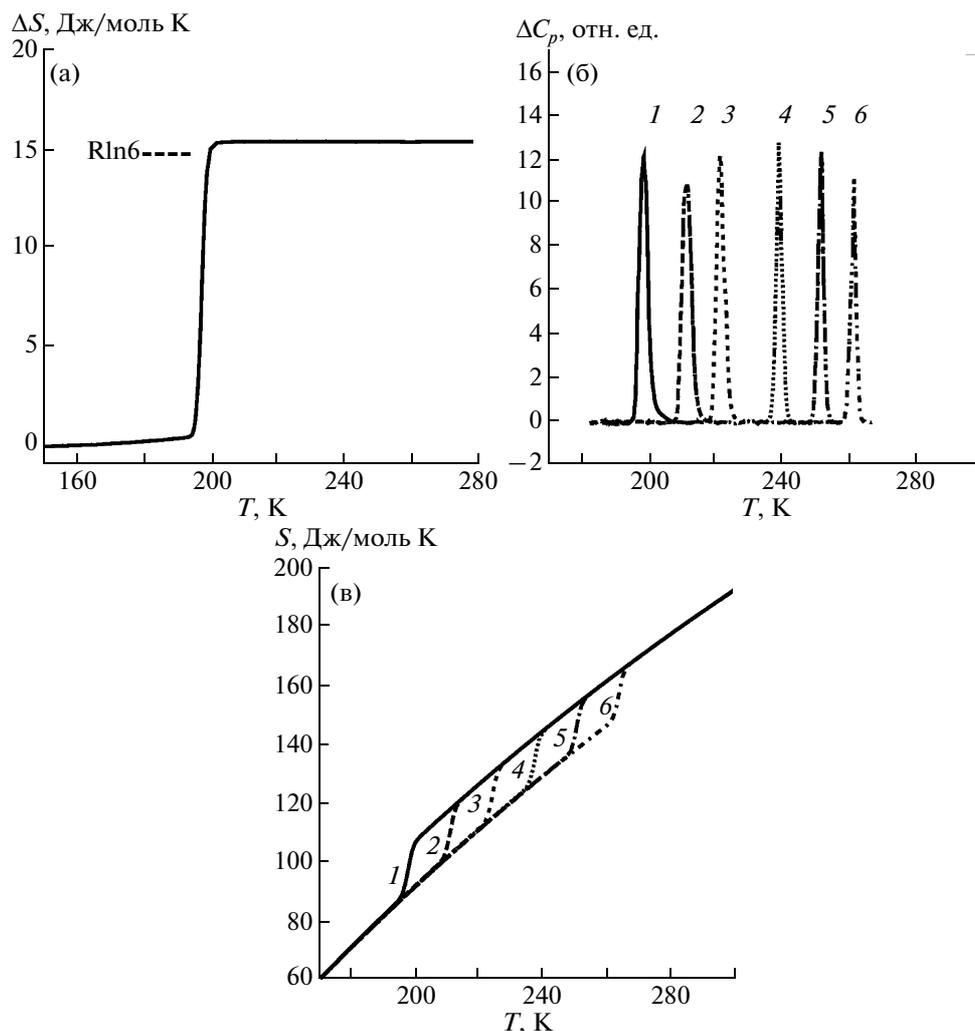


Рис. 2. Температурная зависимость аномальной энтропии Rb_2KFeF_6 при атмосферном давлении (а). Зависимости аномальной теплоемкости Rb_2KFeF_6 от температуры для давлений (б): 1 – 0; 2 – 0.09; 3 – 0.17; 4 – 0.30; 5 – 0.40; 6 – 0.48 ГПа. Рассчитанная в соответствии с уравнением (3) температурная зависимость полной энтропии Rb_2KFeF_6 (в) при давлениях: 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5 ГПа.

Следует иметь в виду, что далеко не всегда материалы, обладающие большими величинами $\Delta S_{\text{CE}}^{\text{max}}$ и $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}}$, имеют соответственно и наибольшую calorическую эффективность. Для организации высокоэффективного холодильного цикла важную роль играют интегральные характеристики [8], так называемые относительные мощности охлаждения (Relative Cooling Power – RCP), определяемые следующими выражениями

$$\text{RCP}(S) = -\Delta S_{\text{CE}}^{\text{max}} \delta T_{\text{FWHM}}, \quad (6)$$

$$\text{RCP}(T) = \Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}} \delta T_{\text{FWHM}}, \quad (7)$$

где δT_{FWHM} – ширина на полувысоте пиков $\Delta S_{\text{CE}}^{\text{max}}(T)$ и $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}}(T)$.

Расчеты в рамках (6) и (7) показали, что величина $\text{RCP}(T)$ оказалась наименьшей для FeRh , имеющего наибольшую величину $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}}$ (табл. 2). По параметру $\text{RCP}(S)$ фториды и оксифториды

($p = 0.5$ ГПа) превосходят ферромагнетики ($H = 50$ кЭ) и пленочный сегнетоэлектрик ($E = 480$ кВ/см). Аномально большая величина $\text{RCP}(S)$ для $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ обусловлена самым большим барическим коэффициентом. Кстати, для ферромагнетиков была установлена линейная зависимость $\text{RCP}(S)$ от величины сдвига температуры перехода в магнитном поле [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главные результаты анализа влияния химического и гидростатического давлений на фазовые переходы в перовскитоподобных фторидах и оксифторидах связаны с установлением возможности целенаправленного изменения температур переходов, их восприимчивости к давлению и соответствующей энтропии, являющихся важными характеристиками calorической эффективности материалов.

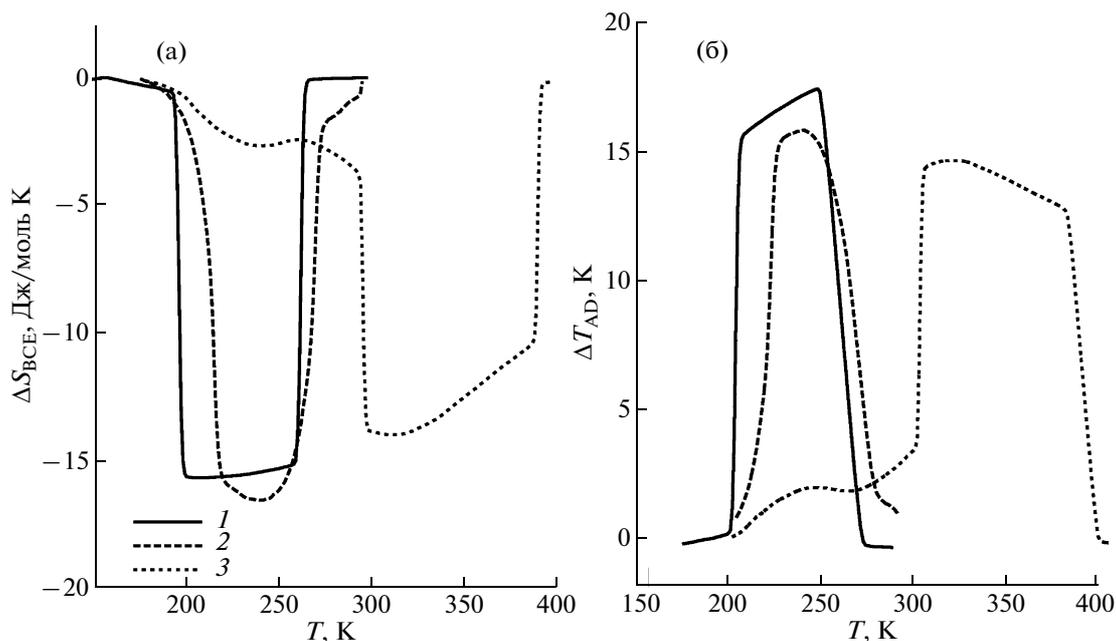


Рис. 3. Экстенсивный ΔS_{VCE} (а) и интенсивный ΔT_{AD} (б) барока-лорические эффекты в Rb_2KFeF_6 (1), Rb_2KTiOF_5 (2) и $(NH_4)_3MoO_3F_3$ (3) при давлении 0.5 ГПа.

Ряд исследованных в работе кристаллов с фазовыми переходами порядок—беспорядок, характеризующимися аномально большими барическими коэффициентами dT/dp , могут рассматриваться как перспективные твердотельные хладагенты наряду с известными сегнетоэлектрическими и ферромагнитными оксидами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-00062) и гранта Президента РФ для поддержки Ведущих научных школ РФ (НШ-1011.2008.2.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flerov I.N., Gorev M.V., Aleksandrov K.S., Tressaud A. et al. // Mater. Sci. Eng. 1998. V. R24. P. 81.
2. Флёрлов И.Н., Горев М.В., Александров К.С., Трессо А., Фокина В.Д. // Кристаллография. 2004. Т. 49. С. 107.
3. Maggard P.A., Nault T.S., Stern Ch. L., Poeppelmeier K.R. // J. Solid State Chem. 2003. V. 175. P. 27.
4. Pausewang G., Rüdorff W. // Z. Anorg. Allgem. Chemie. 1969.V. 364. P. 69.
5. Dehnicke K., Pausewang G., Rüdorff W. // Z. Anorg. Allgem. Chemie. 1969.V. 366. P. 64.
6. Ravez J., Peraudeau G., Arend H., Abrahams S.C., Hagemüller P. // Ferroelectrics 1980. V. 26. P. 767.
7. Ravez J. // J. Phys. III France. 1997. V. 7. P. 1129.
8. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications. Series in condensed matter physics. Institute of Physics Publ., Bristol, Philadelphia, 2003. 475 p.
9. Синяевский Ю. В. // Химическое и нефтяное машиностроение. 1995. № 6. С. 5.
10. Mischenko A.S., Zhang Q., Scott J.F., Whatmore R.W., Mathur N.D. // Science. 2006. V. 311. P. 1270.

11. Флёрлов И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д., Бовина А.Ф., Ланташ Н.М. // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 888.
12. Флёрлов И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д., Бовина А.Ф. и др. // ФТТ. 2007. Т. 49. С. 136.
13. Флёрлов И.Н., Фокина В.Д., Бовина А.Ф., Богданов Е.В. и др. // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 515.
14. Fokina V.D., Flerov I.N., Gorev M.V., Molokeev M.S. et al. // Ferroelectrics. 2007. V. 347. P. 60.
15. Gorev M.V., Flerov I.N., Tressaud A., Zaitsev A. et al. // Solid State Sci. 2002. V. 4. P. 15.
16. Флёрлов И.Н., Горев М.В., Афанасьев М.Л., Ушакова Т.В. // ФТТ. 2007. Т. 43. С. 2204.
17. Moriya K., Matsuo T., Suga H., Seki S. //Bull. Chem. Society Jap. 1977. V. 50. P. 1920.
18. Флёрлов И.Н., Горев М.В., Воронов В.Н., Бовина А.Ф. // ФТТ. 1996. Т. 38. С. 2203.
19. Zuniga E.J., Tressaud A., Darriet J. // J. Solid State Chem. 2006. P. 3607.
20. Фокина В.Д., Флёрлов И.Н., Молокеев М.С., Погорельцев Е.И. и др. // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 2084.
21. Udovenko A.A., Laptash N.M., Maskennikova I.G. // J. Fluorine Chem. 2003. V. 124. P. 5.
22. Udovenko A.A., Laptash N.M. // Acta Cryst. B. 2008. V. 64. P. 645.
23. Fouad M., Chaminade J.P., Ravez J., Hagemüller // Rev. Chimie Minerale. 1987. V. 24. P. 1.
24. Strässle T., Furrer A., Hossain Z., Geibel Ch. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 054407.
25. Annaorazov M.P., Nikitin S.A., Tyurin A.L. et al. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 1689.
26. De Medeiros L.G., de Oliveira N.A., Troper A. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 113909.
27. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. М.: Наука, 1973. 327 с.
28. Tressaud A., Khairoun S., Rabardel L. et al. // Phys. Stat. Sol. A. 1986. P. 407.