

УДК 536.424.1 + 539.89

ИССЛЕДОВАНИЕ БАРОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ОКСИФТОРИДЕ (NH₄)₃MoO₃F₃

Чекина А.В.

Научный руководитель – д-р. ф.-м. н., профессор Горев М.В.

Сибирский федеральный университет

Калорические эффекты различной физической природы в твердых телах и основанные на них охлаждающие устройства привлекают в последнее время все большее внимание исследователей. В общем виде эти эффекты связаны с изменением энтропии и температуры термодинамической системы при изменении обобщенных внешних полей (механических напряжений, электрического, магнитного) соответственно в изотермическом и в адиабатном процессах. Магнетокалорический (МКЭ) и электрокалорический (ЭКЭ) эффекты в течение долгого времени если и находили практическое применение, то только в холодильных циклах, осуществляемых в области очень низких температур, где оба эффекта были наиболее ярко выраженными. Однако, постепенный прогресс теоретических и экспериментальных методов исследования магнето- и электро- тепловых свойств материалов способствовал периодическому возобновлению интереса к исследованию МКЭ и ЭКЭ. В последнее время, благодаря обнаружению значительных величин интенсивных и экстенсивных калорических эффектов в области фазовых переходов, методы охлаждения на основе МКЭ и ЭКЭ рассматриваются в качестве конкурентоспособных в широком интервале температур, как ниже, так и выше комнатной температуры, по отношению к традиционным методам, в основе которых лежат, например, газовые и термоэлектрические циклы.

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 (ПКЭ) эффекту. Приоритетной работой по изучению БКЭ в области структурных фазовых переходов следует считать работу, выполненную Мюллером на твердых растворах Pr_{1-x}La_xNiO₃. В силу того, что в этих кристаллах, имеющих перовскитоподобную структуру, реализуются переходы типа смещения с небольшим изменением энтропии, то и величины БКЭ были весьма незначительными. 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 связи с вышеизложенными соображениями, перспективными для получения достойных внимания параметров БКЭ могут оказаться фториды и оксифториды с общей формулой A₂A'MF_{6-x}O_x, имеющие кубическую структуру типа эльпасолита – криолита (пр. гр. Fm3m, Z=4). Температура потери устойчивости кубической фазы в этих соединениях варьируется в широких пределах в зависимости от комбинации катионов. И самое главное, степень разупорядочения структурных элементов в фазе Fm3m некоторых соединений оказывается настолько значительной, что изменения энтропии в результате фазовых переходов могут достигать величин порядка Rln 6 и более.

Непосредственно экспериментальным путем величину интенсивного калорического эффекта ΔT_{AD} надежно можно измерить лишь в электрическом и магнитном полях. Для этих целей используют разные методы, но наиболее надежным устройством для определения ΔT_{AD} является адиабатический калориметр, в котором сравнительно легко можно регулировать и действительно минимизировать теплообмен образца с окружающей средой, обеспечивая адиабатические условия эксперимента $S = \text{const}$. Особенно это важно в случае, когда отклик исследуемой системы в виде ЭКЭ и МКЭ на воздействие внешнего поля невелик. Для исследований БКЭ адиабатический калориметр практически мало пригоден, так как в этом случае необходима массивная автономная камера высокого давления, теплоемкость которой вносит подавляющий вклад в экспериментально измеряемую теплоемкость. Это обстоятельство способствует значительной потере в точности измерений теплоемкости (и, соответственно, энтропии) и делает практически невозможным определение величины ΔT_{AD} (р). Наиболее часто экстенсивный калорический эффект определяют только опосредованно на основании уравнения Максвелла используя данные о зависимостях обобщенной координаты (объема, намагниченности, поляризации) от температуры и обобщенной силы (давления, магнитного и электрического полей). Для точных расчетов тепловых эффектов в случае БКЭ необходимо получить сведения об уравнении состояния (зависимости объема от температуры и давления) вещества. К сожалению, для рассматриваемых фторидов и оксифторидов такие сведения отсутствуют.

В настоящей работе мы выполнили определение БКЭ в оксифториде $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$, который при атмосферном давлении претерпевает структурный фазовый переход первого рода, сопровождающийся изменением энтропии $\Delta S \approx 16.4 \text{ J/mol K}$ при температуре $T_0 = 297 \text{ K}$. Гидростатическое давление приводит к росту температуры фазового перехода, а величина барического коэффициента оказалась весьма значительной $dT_0/dp \approx 200 \text{ K/GPa}$, что должно приводить к значительным величинам барокалорического эффекта при достаточно низких давлениях. Величины интенсивного и экстенсивного БКЭ как и ранее определялись на основе данных о температурной зависимости изобарной теплоемкости при атмосферном давлении, фазовой диаграмме температура - давление, и зависимости энтропии фазового перехода от давления. Кроме того мы предприняли попытку измерения БКЭ прямым методом.

Энтропия твердого тела представляет собой сумму энтропий различных подсистем - решеточной (S_L), электронной (S_e), магнитной (S_M), а также аномальной энтропии, связанной с фазовыми переходами (ΔS). Все перечисленные виды энтропии в той или иной степени зависят от внешнего давления и их изменения могут вносить вклад в БКЭ. Так как в кристаллах оксифторидов преобладают ионные связи, то вполне можно предположить, что давление оказывает основное влияние на поведение энтропии структурного фазового перехода. Существенное изменение остальных составляющих энтропии, в том числе и решеточной, в исследуемом диапазоне сравнительно невысоких давлений, скорее всего, практически отсутствует.

Температурные зависимости решеточной энтропии (изменения решеточной энтропии в температурном диапазоне измерений) $S_L(T)$ и аномальной составляющей $\Delta S(T)$ получены интегрированием $C_L(T)/T$ и $(C_P(T) - C_L(T))/T$, соответственно. Изменение полной энтропии как функции температуры и давления определялось суммированием решеточной составляющей энтропии $S_L(T)$ (не зависящей от давления) и аномальной энтропии $\Delta S(T)$, сдвинутой по температуре в соответствии с результатами исследования фазовой $T - p$ диаграммы $S(T, p) = S_L(T) + \Delta S(T + pdT_0/dp)$. При этом предполагалось, что в исследованном диапазоне гидростатическое давление не приводит к существенному изменению степени близости фазового перехода к

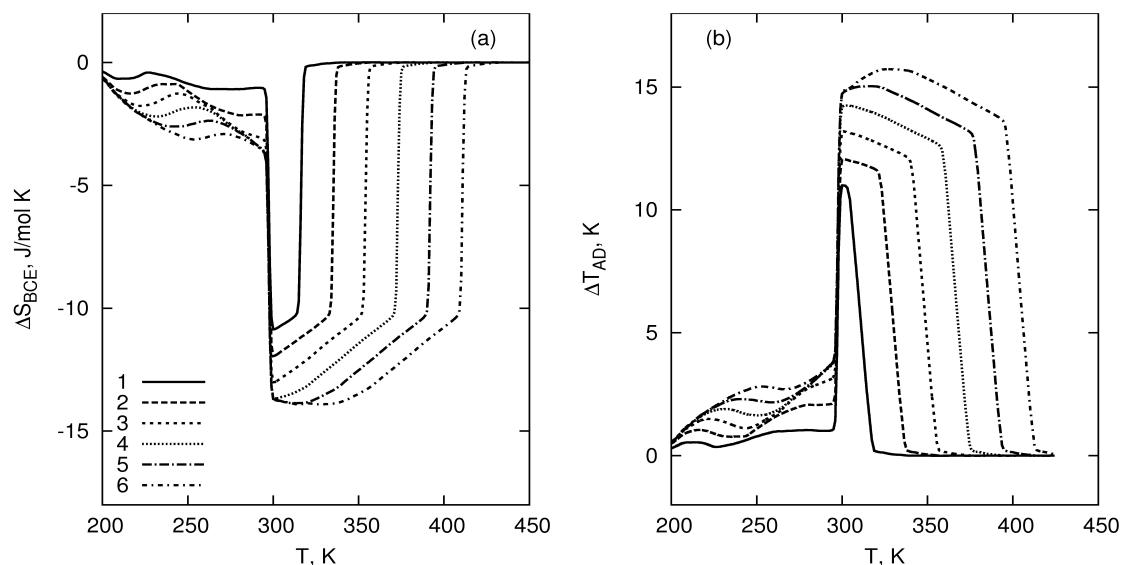


Рис. 1: Экстенсивный ΔS_{BCE} (a) и интенсивный ΔT_{AD} (b) барокалорический эффекты в $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$.

трикритической точке и, таким образом, не изменяет зависимости аномальной теплоемкости от температуры. Давление не меняет и энтропию фазового перехода ΔS , поскольку не меняется число возможных состояний для упорядочивающихся элементов до и после перехода. Величина экстенсивного БКЭ для каждого давления, определенная как разность энтропий под давлением и при $p=0$ $\Delta S_{\text{BCE}}(T,p)=S(T,p)-S(T,0)$, представлена на рис. 1а. Так как интенсивный БКЭ реализуется при $S=\text{const}$, то зависимости $\Delta T_{\text{AD}}(T,p)$ были определены с использованием данных о $S(T,p)$, исходя из условия $S(T,p)=S(T+\Delta T_{\text{AD}},0)$ (рис. 1б).

Интенсивный БКЭ возникает уже при малых давлениях и достигает весьма значительной величины $\Delta T_{\text{AD}} > 10$ К при давлениях, превышающих 1 GPa.

Проведенные исследования показали, что внешнее гидростатическое давление является весьма эффективным инструментом изменения энтропии и температуры кристаллов, а исследованное соединение, наряду с другими оксифторидами, - перспективными для использования в твердотельных охлаждающих устройствах.

Определенные величины БКЭ не являются экспериментально измеренными, а базируются на расчетах, выполненных в рамках предположений о зависимости термодинамических свойств материалов от давления.

Для проверки одного из выше сделанных допущений, связанного с постоянством энтропии фазового перехода в исследованном интервале давлений, ранее были проведены эксперименты по исследованию аномальной составляющей энтропии, а также ее изменения с давлением, методом дифференциального термического анализа (ДТА) в камере высокого давления. Оказалось, что все пики ДТА-сигнала практически симметричны относительно температуры максимума и характеризуются одним и тем же достаточно узким температурным интервалом 20 - 25 К. Это обстоятельство можно рассматривать как свидетельство отсутствия и размытия фазового перехода первого рода, и удаления его от трикритической точки под давлением. С другой стороны, в пределах незначительных колебаний, не превышающих 10%, рассматриваемые параметры остаются постоянными. Таким образом, сделанное нами ранее допущение о слабой барической зависимости энтропии перехода в исследованном интервале давлений можно считать вполне оправданным.

Для проверки остальных допущений, сделанных в ходе расчета, была предпринята попытка измерения БКЭ прямым методом.

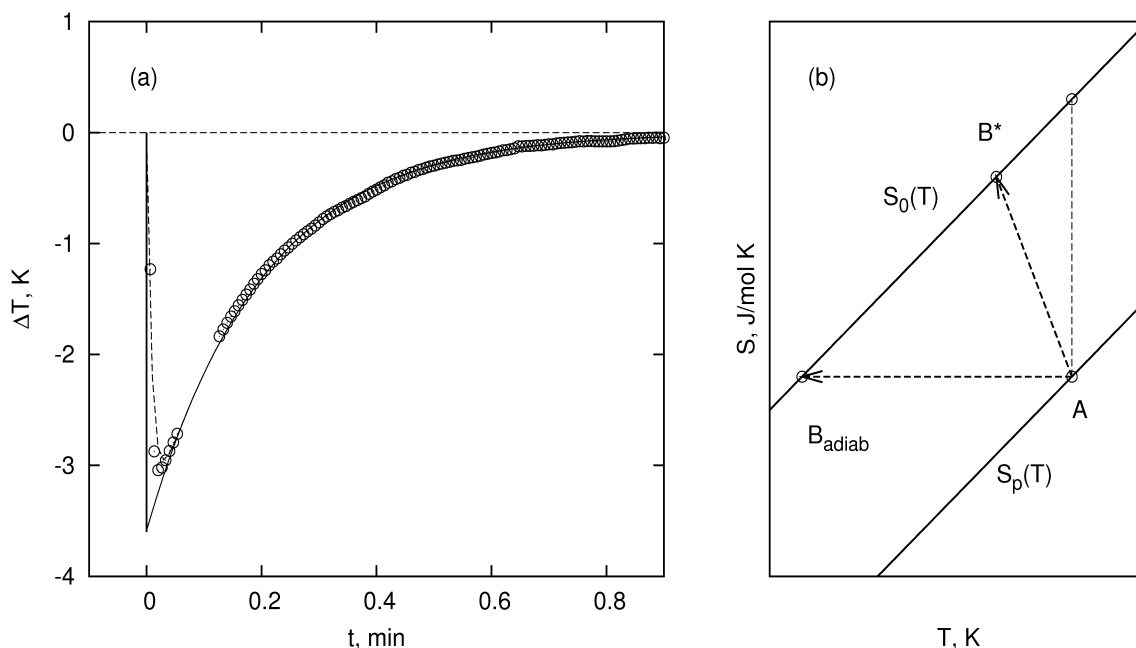


Рис. 2: Изменение $\Delta T = T - T_i$ при 300 К и $p=0.375$ GPa (a) и схематичное изображение влияния неадиабатичности на измеряемую величину ΔT интенсивного БКЭ (b).

Для измерений использовалась массивная камера высокого давления, соединенная с гидравлическим прессом, способным создавать гидростатическое давление до 0.6 GPa. Дабы минимизировать потери тепла порошковый образец был упакован в контейнер из фторпласта. Температура образца измерялась медь-константановой дифференциальной термопарой, один спай которой был наклеен на внешнюю сторону камеры, а другой помещался внутрь образца. При быстром создании или сбросе давления в образце реализуются квазиадиабатические условия и возникает барокалорический эффект ΔT , а затем температура релаксирует до начальной T_i . Зависимость температуры, измеряемой термопарой, от времени можно записать в виде

$$T(t) = T_i + \Delta T \left(\frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2} \right) \left[\exp(-t/\tau_1) - \exp(-t/\tau_2) \right]$$

где τ_1 и τ_2 - две постоянные, характеризующие времена релаксации образец - камера и образец - термопара, соответственно.

Результаты измерений при $T=300$ К и при резком уменьшении давления от $p=0.375$ GPa до нуля представлены на рис. 2а. Величина ΔT составляет лишь 3.6 К и значительно отличаются от рассчитанного значения ~ 10 К. Это связано с тем, что мы не можем реализовать мгновенное изменение давления и адиабатические условия. Экспериментальную ситуацию иллюстрирует рис. 2b, на котором адиабатический процесс соответствует изменению состояния $A \rightarrow B_{\text{adiab}}$, а реальный процесс - $A \rightarrow B^*$. Тем не менее, качественно поведение $\Delta T(T, p)$ согласуется с расчетным. При $T=273$ К величина ΔT мала и слабо меняется с давлением. При $T=300$ К она растет с давлением, в то время как при $T=320$ К и малых давлениях ΔT снова становится малой.

Для более корректного прямого определения величин БКЭ необходима модернизация методики измерений. Возможным вариантом может быть проведение измерений в адиабатическом калориметре на кристаллическом образце с использованием одноосных давлений, создаваемых, например, за счет электрострикции.