

РОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И БАРОКАЛОРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДОВ И ОКСИФТОРИДОВ

© 2023 г. И. Н. Флёрв^{1,2,*}, М. В. Горев^{1,2}, Е. В. Богданов^{1,3}, Н. М. Лапташ⁴

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

²Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

³Институт инженерных систем и энергетики, Красноярский государственный аграрный университет, Красноярск, Россия

⁴Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

*E-mail: flerov@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

После доработки 12.12.2022 г.

Принята к публикации 08.03.2023 г.

Выполнены исследования роли химического давления в качестве эффективного инструмента в процессах формирования исходных и искаженных в результате структурных превращений фаз, термодинамических свойств и прямых и обратных барокалорических эффектов в ряде комплексных оксифторидов и фторидов с октаэдрическими, тетраэдрическими и сферическими анионными и катионными группами в структуре. Установлено, что вследствие небольшого температурного гистерезиса и высокой барической чувствительности материалов максимальные величины абсолютных и интегральных барокалорических характеристик могут быть реализованы при низких давлениях, что способствует расширению температурного интервала обратимости термодинамических циклов на основе фторидов/оксифторидов в качестве твердотельных хладагентов.

DOI: 10.31857/S0023476123600477, EDN: DJYWHW

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрастающее внимание научного и инженерного сообществ привлекают калорические эффекты (СЕ) в твердых телах, представляющие собой обратимые изменения энтропии или температуры под действием внешнего поля соответственно в изотермических и адиабатических условиях. Общеизвестно, что одно из наиболее перспективных направлений поиска и разработки новых высокоэффективных методов охлаждения связано с интенсификацией исследований СЕ в твердых телах, испытывающих фазовые переходы (ФП) различной физической природы [1–5]. В соответствии с природой внешнего поля и сопряженного параметра порядка различают электро (ЕСЕ)-, магнето (МСЕ)-, баро (ВСЕ)- и пьезо (РСЕ)-калорические эффекты.

В течение многих лет наибольшее внимание уделялось первым двум эффектам, что привело, во-первых, к появлению замечательных обзоров, посвященных МСЕ [5–10] и ЕСЕ [12–15], и, во-

вторых, к разработке и реализации моделей и устройств для практического использования калорических материалов в рефрижераторах, тепловых насосах, устройствах сбора и хранения энергии, медицинских приборах и т.д. [6, 14, 16].

Однако в течение последнего десятилетия заметно вырос и продолжает расти интерес к ВСЕ и РСЕ в связи с их исключительным преимуществом перед другими СЕ [17, 18]. Действительно, оба эффекта универсальны, так как ФП различной физической природы очень часто сопровождаются значительными изменениями линейной или объемной деформаций, которые в соответствии с соотношениями Максвелла $(\partial S/\partial p)_T = (\partial V/\partial T)_p$ и $(\partial S/\partial \sigma)_T = (\partial L/\partial T)_\sigma$ определяют степень баро- и пьезокалорической эффективности. Более того, сравнительный анализ показал, что наиболее перспективными для использования в качестве рабочих тел в рефрижераторах и тепловых насосах являются материалы, демонстрирующие СЕ именно механической природы [17, 18].

Это определяет несомненную актуальность исследований, направленных на выяснение и отработку оптимальных путей проектирования и создания новых эффективных функциональных материалов с управляемыми/заданными барокалорическими свойствами. На этом пути используется, как правило, один из двух следующих подходов.

Первый связан с поиском и созданием новых калорических материалов [19–25]. Второй направлен на оптимизацию свойств известных материалов, демонстрирующих заслуживающие внимания СЕ различной физической природы [26–33]. В первом случае необходимо отметить недавнее открытие гигантского ВСЕ в пластических кристаллах [19] и перовскитах с органическими анионами [23]. Однако, несмотря на значительные величины калорических параметров этих материалов, гигантский температурный гистерезис ФП существенно усложняет реализацию эффективного обратимого цикла охлаждения [19, 28]. Замечательной иллюстрацией второго подхода являются исследования РСЕ в сплавах с памятью формы, которые активно ведутся в последние несколько лет [22, 28, 34–39].

Приведем краткий обзор экстенсивных и интенсивных барокалорических параметров и коэффициентов в зависимости от химического давления, влияющего на формирование структурного беспорядка и его изменения при ФП в ряде комплексов фторидов и оксифторидов, содержащих октаэдрические или квазиоктаэдрические анионные группы.

Эти соединения, имеющие обычно в исходной фазе сильно разупорядоченную кубическую или орторомбическую структуру, при охлаждении претерпевают одиночные или последовательные ФП порядок–беспорядок, близкие к трикритической точке и сопровождающиеся большим изменением энтропии. Уступая в ряде случаев другим материалам по абсолютным величинам ВСЕ, фториды и оксифториды удовлетворяют широкому кругу других не менее важных требований, предъявляемых к перспективным твердотельным хладагентам [26, 35]. Еще одна специфическая особенность многих из этих материалов связана со сложными T – p фазовыми диаграммами, содержащими тройные точки при достаточно низких давлениях и фазовые границы с разными знаками барических коэффициентов dT/dp , что позволяет реализовать в одном материале как прямые, так и обратные ВСЕ в достаточно узких диапазонах давления и температуры [26].

Химическое давление, изменение которого, в частности, может быть реализовано путем катион-анионных замещений, оказалось действенным инструментом для варьирования характеристик ФП (температура, гистерезис, энтропия, деформация,

чувствительность к внешнему давлению и др.) и, как следствие, параметров барокалорической эффективности.

СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВО ФТОРИДАХ И ОКСИФТОРИДАХ

Фториды с общими химическими формулами AMF_3 или $A_2A'MF_6$ часто кристаллизуются в кубической фазе со структурой перовскита или двойного перовскита (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$ или $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$), образованной связанными вершинами октаэдрами MF_6 и $A'F_6$. Материалы с перовскитоподобной кристаллической решеткой обладают значительным потенциалом разупорядочения из-за их большой структурной гибкости [40–42].

Кубическая симметрия оксифторидов $A_2A'MO_xF_{6-x}$ ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) обусловлена статическим/динамическим разупорядочением фтор-кислородных лигандов в анионном полиэдре и/или такой взаимной ориентацией шестикординированных полиэдров, которая приводит к компенсации дипольных моментов отдельных псевдооктаэдров. Оба типа беспорядка ответственны за то, что оксифториды, несмотря на полярные анионы, довольно часто сохраняют несегнетоэлектрическую структуру даже в искаженных фазах, возникающих в результате ФП. Наличие изолированных октаэдров с достаточно низкой локальной симметрией (тригональной, тетрагональной, ромбической) в соединениях $A_2A'MO_xF_{6-x}$ ($x = 1, 2, 3$) и $A_2MO_xF_{6-x}$ ($x = 1, 2$) может приводить к увеличению степени разупорядочения кристаллической структуры в целом [43–45].

Дополнительное разупорядочение любого типа структуры фторидов и оксифторидов может быть достигнуто заменой сферических атомарных катионов A^+ и/или $[A']^+$ на тетраэдрический молекулярный катион $[NH_4]^+$. Высокая чувствительность такого рода соединений к вариациям внешних (температура, давление) и внутренних (размер и форма ионов, катион-анионное замещение) параметров позволяет проследить физическую природу и механизм изменения устойчивости искаженных кристаллических фаз, которые возникают в результате одиночных или последовательных ФП.

Замечательной особенностью сложных фторных и фтор-кислородных соединений является и то, что очень часто они испытывают ФП сегнетоэластической природы, при которых деформация кристаллической решетки выступает в качестве параметра порядка [46]. Соответствующие искажения структуры, как правило, принято рассматривать как связанные с двумя предельными механиз-

Таблица 1. Структурные и термодинамические параметры фазовых переходов во фторидах и оксифторидах

Соединение	Фазовые переходы	T_i , К	δT_0 , К	dT_0/dp , К/ГПа	ΔS_0 , Дж/кг·К	$\Delta V_0/V$, %	Литература
$(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$	$P\bar{3}m1-P\bar{1}$	110	0.5	–157.0	61.0	–1.0	[49]
$(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$	$Cmc2_1-C2$	258	0.6	–45.0	90.0	–1.1	[27]
	$C2-Ia$	219	1.0	–45.0	69.2		
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$	$Cmcm-Pnma$	271	0.9	96.0	75.9	1.8	[54, 55]
	$Pnma-?$	180		17.0	7.1		
$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$	$Cmcm-P\bar{1}$	201	1.4	13.4	58.0	0.3	[55, 56]
	$P\bar{1}-?$	161		41.7	4.3		
$(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$	$Fm\bar{3}m-?$	265	2.3	6.3	85.0	0.1	[57]
$\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$	$Fm\bar{3}m-?$	215	6.0	110.0	46.0	1.2	[52]

мами, а именно, типа смещения и/или порядок–беспорядок, которые характеризуются достаточно большой разницей в изменении энтропии, ΔS : $\sim 0.1 \cdot R$ и $\geq R \ln 2$ (R – газовая постоянная). Однако среди комплексных фторидов и оксифторидов существует немало соединений, в которых механизм сегнетоэластических превращений можно изменить с помощью варьирования химического давления.

Более того, было установлено, что, с одной стороны, температуры ФП из одной и той же исходной фазы в разных соединениях могут характеризоваться разными знаками барических коэффициентов dT/dp , а с другой стороны, энтропия ФП практически не меняется с ростом давления, по крайней мере в пределах величин, использованных в экспериментах, ~ 0.5 ГПа [47–51].

Рассмотрим в основном две группы фторных и фтор-кислородных соединений. К первой группе относится $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$, испытывающий один ФП $P\bar{3}m1 \leftrightarrow P\bar{1}$. Для соединений второй группы, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, демонстрирующих последовательные ФП [52–57], выполнен анализ связи между индивидуальными особенностями фазовых диаграмм и параметрами ВСЕ.

Термодинамические параметры ФП в анализируемых соединениях представлены в табл. 1, а фазовые T – p -диаграммы – на рис. 1.

Рассмотрим, как химическое давление, связанное с изменением размера и валентности центрального атома, влияет на формирование структурного беспорядка, параметры ФП и на величины и особенности поведения экстенсивного $\Delta S_{\text{ВСЕ}}(T, p)$ и интенсивного $\Delta T_{\text{AD}}(T, p)$ ВСЕ во фторидах и оксифторидах.

Независимо от рода ФП и степени близости к трикритической точке их основными характеристиками являются: температура превращения, T_0 ,

ее чувствительность к давлению, dT_0/dp , величина и температурная зависимость аномальной энтропии, $\Delta S_0(T)$, коэффициент объемного теплового расширения кристаллической решетки, β_{Lat} , и др. Для превращений первого рода важным параметром является также температурный гистерезис δT_0 .

Наличие информации даже о примерных значениях некоторых из перечисленных выше характеристик позволяет оценить возможные значения $\Delta S_{\text{ВСЕ}}$ и ΔT_{AD} и, таким образом, выбрать наиболее перспективные материалы для детальных исследований.

В материалах, претерпевающих один фазовый переход (РТ) первого рода, максимально возможная величина интенсивного ВСЕ, $\Delta S_{\text{ВСЕ}}^{\text{PT}}$, связанного только с параметром порядка, ограничена изменением аномальной энтропии ΔS_0 [58]. Соответствующая величина интенсивного ВСЕ, $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{PT}} = -T_0 \Delta S_0 / C_{\text{Lat}}$, может быть достигнута при давлении p_{min} :

$$p_{\text{min}} = \Delta T_{\text{AD}}^{\text{PT}} / (dT_0/dp) = (T_0 \Delta S_0) / (C_{\text{Lat}} dT_0/dp), \quad (1)$$

где C_{Lat} – теплоемкость кристаллической решетки.

Таким образом, значения $\Delta S_{\text{ВСЕ}}^{\text{PT}}$ и $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{PT}}$ ограничены величиной энтропии фазового превращения, зависят от температурной области его реализации, т.е. от производной $(\partial S_{\text{Lat}}/\partial T)_p$, и достигаются при разных давлениях.

Исследования ВСЕ проводятся, как правило, на материалах, претерпевающих один ФП с большим изменением энтропии [35, 59]. Исследования ряда фторидов и оксифторидов показали, что не меньший интерес представляют барокалорические материалы с последовательными ФП или имеющие тройные точки на диаграмме состояния T – p [26, 47, 60]. Оказалось, что барические коэф-

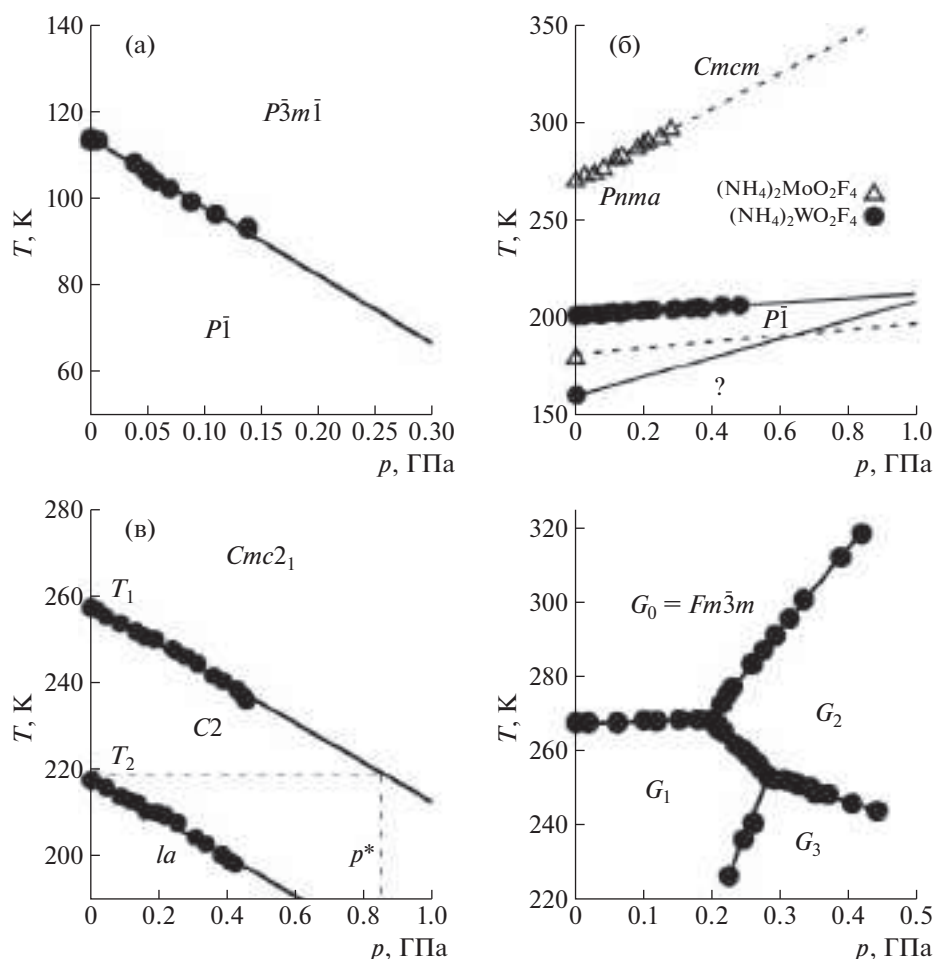


Рис. 1. Фазовые T – p -диаграммы $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ (а), $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_2\text{F}_4$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$) (б), $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ (в) и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ (г).

коэффициенты dT/dp для последовательных превращений могут иметь одинаковые или разные знаки. Это означает, что в одном и том же кристалле при разных температурах и/или давлениях ВСЕ может быть прямым, в случае $dT/dp > 0$, и/или обратным, при $dT/dp < 0$. На фазовых диаграммах T – p некоторых соединений также наблюдаются тройные точки (trp), инициированные давлением при $p = p_{\text{trp}}$, которые связаны с расхождением/схождением фазовых границ при повышении давления. Это обстоятельство позволяет менять величину и знак ВСЕ в узких диапазонах температур и давлений вокруг тройных точек.

Как видно из табл. 1, для ряда анализируемых материалов наблюдаются большие изменения энтропии, значительные сдвиги температуры перехода под давлением dT_0/dp и малый температурный гистерезис δT_0 . Все это позволяет предполагать значительную ВСЕ комплексных фторидов и оксифторидов и перспективность их дальнейших исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Существуют различные методы определения интенсивных СЕ разной физической природы. Однако наиболее надежным для этой цели является метод адиабатического калориметра, позволяющий контролировать и минимизировать теплообмен исследуемого объекта с окружающей средой и, таким образом, обеспечивать измерения ΔT_{AD} в условиях, близких к $S = \text{const}$. Из калориметрических исследований, в принципе, можно получить также сведения об экстенсивном СЕ путем измерения теплоемкости материалов в зависимости от температуры и поля соответствующей природы.

К сожалению, адиабатический калориметр практически непригоден для прямых измерений ВСЕ, так как в этом случае необходимо использовать массивную камеру высокого давления, теплоемкость которой во много раз превышает теплоемкость исследуемого образца. Как следствие, происходит значительная потеря точности опре-

деления как теплоемкости, так и энтропии образца, что делает определение $\Delta T_{AD}(p)$ и $\Delta S_{BCE}(p)$ практически невозможным.

Измерения энтропии и ее изменения под давлением методом дифференциального сканирующего калориметра, как правило, проводят при очень низких давлениях [61].

Альтернативные косвенные методы, основанные на использовании уравнений Максвелла, часто применяют для определения МСЕ и ЕСЕ по данным о зависимостях параметра ФП (намагниченность, поляризация) от температуры и напряженности сопряженного поля (магнитного и электрического). Для точных расчетов ВСЕ этим методом необходимо получить информацию об уравнении состояния (зависимости объема от температуры и давления), например, методами дифракции при высоких давлениях. К сожалению, такие исследования также представляют собой сложную экспериментальную задачу и для исследуемых комплексных фторидов и оксифторидов еще не проводились. Для определения экстенсивного и интенсивного ВСЕ в этих соединениях использовали ранее разработанный метод, основанный на анализе экспериментальных данных теплоемкости при $p = 0$ и фазовой диаграмме $T-p$ [48, 56].

$$S(T, 0) = \int [C_p(T, 0)/T] dT = S_{Lat}(T, 0) + \Delta S_0(T, 0) = \int [C_{Lat}(T, 0)/T] dT + \int [\Delta C_p(T, 0)/T] dT. \quad (5)$$

Энтропийный анализ проводили с использованием экспериментальных данных о теплоемкости $C_p(T, 0)$, полученных с помощью адиабатического калориметра. Температурная зависимость решеточной теплоемкости $C_{Lat}(T, 0)$ была определена путем аппроксимации теплоемкости вдали от области ФП при $T < T_0$ и $T > T_0$ комбинацией функций Дебая и Эйнштейна: $C_{Lat}(T, 0) = A_1 D(\theta_D/T) + A_2 E(\theta_E/T)$. Аномальный вклад в теплоемкость определяли как разность $\Delta C_p(T, 0) = C_p(T, 0) - C_{Lat}(T, 0)$.

Изменение теплового расширения кристаллической решетки под давлением может приводить к изменению полной энтропии твердых тел и в ряде случаев играть существенную роль в формировании барокалорического эффекта. Это следует из уравнения Максвелла $(\partial S_{Lat}/\partial p)_T = -(\partial V_{Lat}/\partial T)_p$, которое показывает, что изменение изотермической энтропии пропорционально объемному коэффициенту теплового расширения β_{Lat} ,

$$\Delta S_{Lat}(T, p) = - \int [\partial V_{Lat}/\partial T] \cdot dp \approx -V_m \cdot \beta_{Lat}(T) \cdot p. \quad (6)$$

Информация о зависимостях ΔS_{BCE} от температуры и давления была получена путем анализа полной энтропии кристаллов при $p = 0$ и $p \neq 0$ в изотермических условиях:

$$\Delta S_{BCE}(T, p) = S(T, p) - S(T, 0). \quad (2)$$

Барическое и температурное поведение интенсивного ВСЕ с изменением давления определяли с помощью следующих соотношений при условии $S = \text{const}$:

$$S(T + \Delta T_{AD}, p) = S(T, 0) \quad (3)$$

или

$$\Delta T_{AD}(T, p) = T(S, p) - T(S, 0). \quad (4)$$

Полная энтропия твердых тел $S(T, p)$ может быть представлена как сумма энтропийных вкладов отдельных подсистем: кристаллической решетки $S_{Lat}(T, p)$, аномальной составляющей, связанной с ФП, $\Delta S_0(T, p)$, электронной, ядерных спинов и т.д. Поскольку исследуемые соединения характеризуются в основном ионными связями, можно уверенно считать, что при достаточно низких давлениях ($p < 1$ ГПа), обычно используемых в экспериментах, все вклады в $S(T, p)$, за исключением $S_{Lat}(T, p)$ и $\Delta S_0(T, p)$, во-первых, весьма малы, и, во-вторых, существенно не меняются с давлением, и, как следствие, далее не рассматриваются:

Здесь предполагаем, что молярный объем V_m и коэффициент β_{Lat} слабо зависят от давления. Таким образом, если оба эти параметра характеризуются большими значениями, изменение решеточной энтропии под давлением также может быть большим даже в материалах без ФП.

Степень влияния гидростатического давления на поведение и величину аномальной энтропии для большинства барокалорических соединений экспериментально не определена.

Однако, учитывая результаты калориметрических исследований широкого круга фторных и фторкислородных соединений методом дифференциального термического анализа под давлением [47–50], можно с уверенностью считать, что энтропия ФП, состоящая из температурно-зависимой части, $\Delta S_0(T)$, и скачка, δS_0 , при T_0 (в случае превращений первого рода), а также степень близости ФП к трикритической точке практически не зависят от давления.

Положение аномальной энтропии при различных давлениях $\Delta S_0(T, p)$ определялось сдвигом функции $\Delta S_0(T, 0)$, соответствующей $p = 0$, вдоль температурной шкалы в соответствии с индиви-

Таблица 2. Барокалорические параметры ряда фторидов и оксифторидов при изменении давления от 0 до 0.25 ГПа

Соединение	$T_{\text{span}}, \text{K}$	$\Delta S_{\text{ВСЕ}}^{\text{max}}, \text{Дж/кг K}$	$\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}}, \text{K}$	RCP, кДж/кг	CRP	$p_{\text{rev}}, \text{ГПа}$
$(\text{NH}_4)_2\text{SnBF}_6$	85–110	57	–11	1.4	0.52	0.003
$(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$	245–253	30	–4	0.3	0.24	0.013
	208–218	30	–4	0.2	0.31	0.022
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$	250–290	–48	10	1.9	0.52	0.009
$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$	201–204	–32	3.3	0.1	1.08	0.104
$(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$	270–290	–25	7.8	0.5	0.30	
	257–267	43	–6.3	0.4	0.20	
$\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ [48]	215–242	–45	13.5	1.3	0.95	0.056
Rb_2KFeF_6 [50]	198–230	–45	18	1.4	1.20	0.035

дуальными барическими коэффициентами dT_0/dp фазовых переходов.

$$\Delta S_0(T, p) = \Delta S_0(T + p \cdot dT_0/dp, 0). \quad (7)$$

Температурные зависимости полной энтропии при различных давлениях определялись суммированием энтропии решетки и энтропии аномальных вкладов:

$$S(T, p) = S_{\text{Lat}}(T, 0) + \Delta S_{\text{Lat}}(T, p) + \sum \Delta S_i(T, p). \quad (8)$$

ПАРАМЕТРЫ БАРОКАЛОРИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Оценка абсолютных и интегральных барокалорических параметров будет выполнена с учетом вклада теплового расширения кристаллической решетки. Поэтому некоторые величины, например ΔS_0 (табл. 1) и $\Delta S_{\text{ВСЕ}}^{\text{max}}$ (табл. 2), могут различаться существенно.

При комнатной температуре структура $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ (пр. гр. $P\bar{3}m1$, $Z = 1$), состоящая из изолированных октаэдров $[\text{SnF}_6]^{2-}$ и тетраэдров $[\text{NH}_4]^+$, разупорядочена за счет разориентации двух аммонийных групп по трем эквивалентным кристаллографическим положениям. Упорядочение структуры происходит в результате ФП $P\bar{3}m1 \rightarrow P\bar{1}$ ($T_0 = 110 \text{ K}$), сопровождающегося изменением энтропии $\Delta S \approx R \ln 9$, что соответствует упорядочению в одном положении обеих групп NH_4 [47].

На фазовой T – p -диаграмме граница между исходной и искаженной фазами характеризуется значительным отрицательным наклоном (рис. 1а, табл. 1), обусловленным большим уменьшением объема $\Delta V_0/V$ при нагревании в области точки ФП (табл. 1). Как результат, в соответствии с (7) ВСЕ в $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ является обратным, т.е. рост давле-

ния приводит к $\Delta T_{\text{AD}} < 0$ и $\Delta S_{\text{ВСЕ}} > 0$. Очень важным моментом является и то, что максимальные значения ВСЕ $|\Delta S_{\text{ВСЕ}}|^{\text{max}} \approx 60 \text{ Дж/кг K}$ и $|\Delta T_{\text{AD}}|^{\text{max}} \approx 11 \text{ K}$ достижимы при достаточно низких давлениях ~ 0.05 – 0.1 ГПа (рис. 2в, 2г). Вклады в экстенсивный и интенсивный ВСЕ от изменения энтропии решетки при $p \leq 0.2 \text{ ГПа}$ незначительны и достигают $\sim 4 \text{ Дж/кг K}$ и $\sim 1 \text{ K}$ в интервале 90–110 K. Это обстоятельство обусловлено реализацией структурного перехода в области низких температур, где тепловое расширение кристаллической решетки $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ невелико.

Температурный гистерезис при ФП первого рода может препятствовать возвращению хладагента в исходное состояние после завершения термодинамического цикла. Для получения обратимого эффекта необходимо давление, большее некоторого минимального значения, что приводит к чрезмерным затратам энергии и, следовательно, снижению производительности циклов охлаждения. Именно поэтому материалы, претерпевающие ФП первого рода с малым температурным гистерезисом, более предпочтительны. Используя известные значения δT_0 и dT_0/dp , можно определить минимальное давление, необходимое для достижения обратимых ВСЕ: $p_{\text{rev}} = -\delta T_0/|dT_0/dp|$ [19].

При отрицательном значении dT_0/dp , как в случае $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$, изотермические изменения энтропии, происходящие при изменении давления между $p = 0$ и заданным давлением $p \neq 0$, рассчитываются как

$$\Delta S(T, 0 \rightarrow p) = S_H(T, p) - S_H(T, 0), \quad (9)$$

$$\Delta S(T, p \rightarrow 0) = S_C(T, 0) - S_C(T, p), \quad (10)$$

где S_H , S_C – энтропия в процессах нагрева и охлаждения при постоянном давлении.

На рис. 2а, 2б представлены изобарные зависимости $\Delta S_{\text{ВСЕ}}(T)$ и $\Delta T_{\text{AD}}(T)$, соответствующие

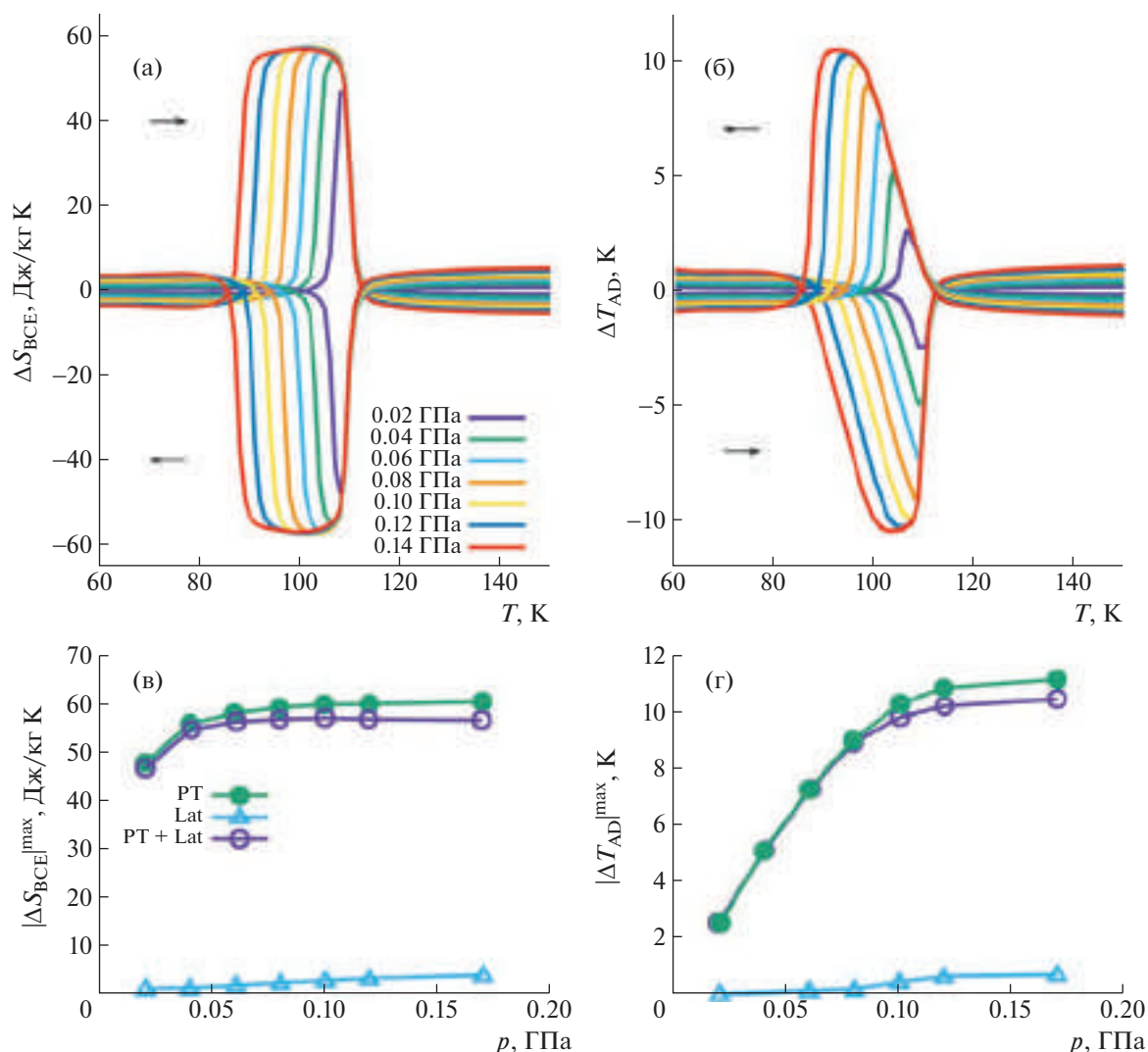


Рис. 2. Экстенсивный (а) и интенсивный (б) ВСЕ в режимах нагрева и охлаждения $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$. Барические зависимости абсолютных максимальных величин барокалорической энтропии (в) и температуры (г). PT и Lat — соответственно вклады от теплового расширения, связанного с фазовым переходом и кристаллической решеткой, в барокалорические изменения энтропии и температуры кристалла в целом (PT + Lat).

процессам приложения ($\Delta S_{\text{BCE}} > 0$; $\Delta T_{\text{AD}} < 0$) и снятия ($\Delta S_{\text{BCE}} < 0$; $\Delta T_{\text{AD}} > 0$) давления для кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$. Поскольку ФП в этом фториде характеризуется малой величиной температурного гистерезиса $\delta T_0 \approx 0.5$ К, минимальное давление, необходимое для достижения обратимых эффектов, очень низкое: $p_{\text{rev}} \approx 0.003$ ГПа.

Рассмотрим пример влияния химического давления, связанного с замещением центрального атома во фтор-кислородном анионном полиэдре, на структуру, ФП и калорические свойства оксифторидов $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_2\text{F}_4$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$). Исходная кристаллическая решетка обоих соединений характеризуется ромбической симметрией (пр. гр. Smcm , $Z = 4$) и образована изолированными $[\text{MO}_2\text{F}_4]^{2-}$

октаэдрами и двумя неэквивалентными аммонийными группами [54, 62–64].

Изменение химического давления, вызванное замещением Mo^{6+} ($0.59 \text{ \AA}$) $\rightarrow \text{W}^{6+}$ ($0.60 \text{ \AA}$), приводит к значительному повышению температуры стабильности исходной фазы, а также изменяет симметрию и природу искаженной фазы (антисегнетоэлектрик $\rightarrow$ сегнетоэластик) (табл. 1). В обоих кристаллах структурные превращения из исходной фазы Smcm являются переходами первого рода, сопровождающимися близкими значениями значительного изменения энтропии и одновременно существенно различными изменениями объема (табл. 1). Значительно меньшее изменение энтропии ($\Delta S_2 \approx 1.7$ Дж/моль К) наблюдается в обоих оксифторидах при ФП в низ-

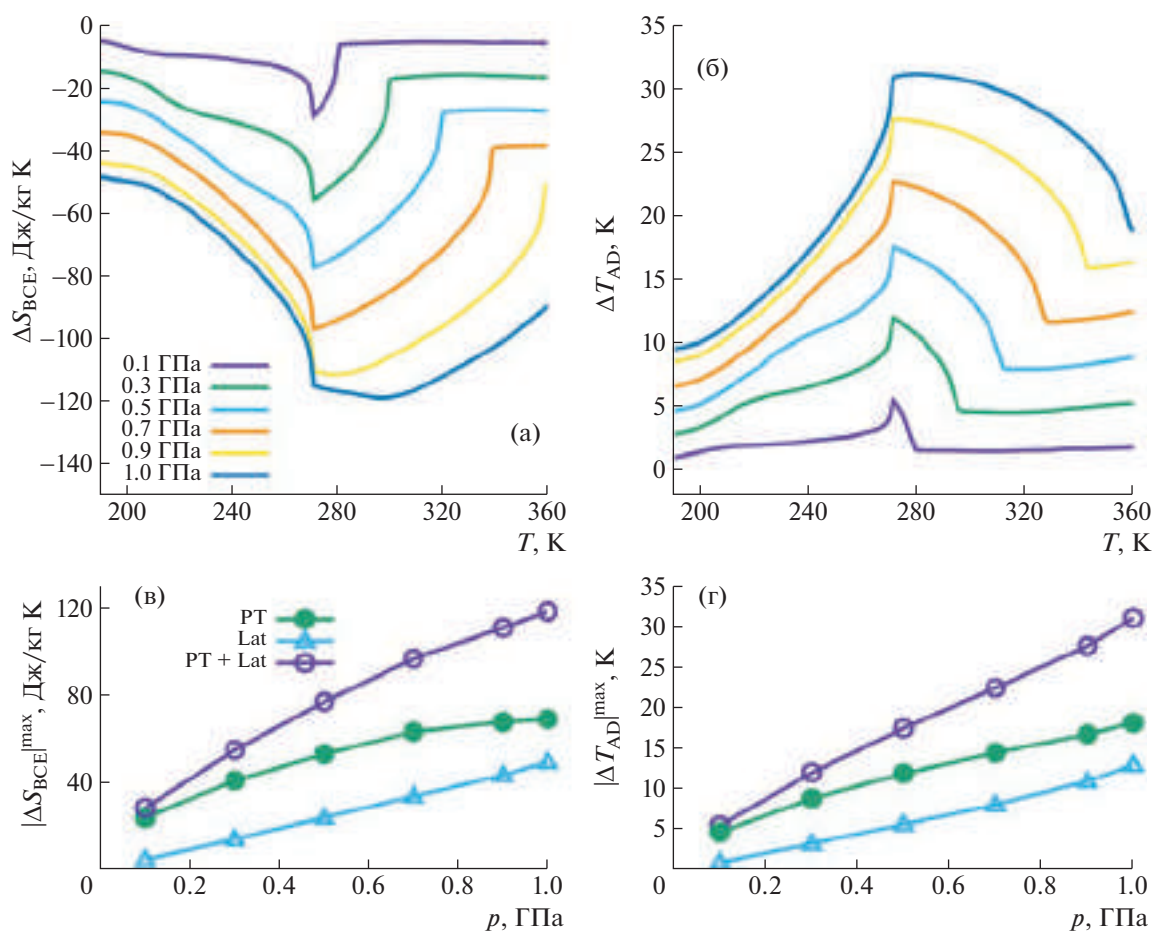


Рис. 3. Экстенсивный (а) и интенсивный (б) ВСЕ в режиме нагрева в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. Зависимости от давления максимальных значений экстенсивного (в) и интенсивного (г) ВСЕ в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$.

косимметричную фазу, что связано с небольшим дополнительным смещением структурных элементов.

Фазовые диаграммы (рис. 16) и численные значения барических коэффициентов (табл. 1) свидетельствуют о том, что исходная ромбическая структура гораздо более устойчива к изменению внешнего давления в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, чем в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. Промежуточные фазы в соединениях с вольфрамовым и молибденовым катионом имеют разную симметрию $P\bar{1}$ и $Pnma$, и в соответствии с величинами барических коэффициентов dT_1/dp и dT_2/dp давление приводит к сужению и расширению температурного интервала их устойчивости (рис. 16).

Величины экстенсивного и интенсивного ВСЕ в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ представлены на рис. 3, 4. Несмотря на близкие значения энтропии и температурного гистерезиса ФП при T_1 (табл. 1), значительная разница в барических коэффициентах dT_1/dp является причиной, во-первых, более медленного роста величин $\Delta S_{\text{ВСЕ}}$ и

ΔT_{AD} с ростом давления в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (рис. 3, 4), во-вторых, более высоких давлений p_{rev} (табл. 2).

Дополнительный вклад в ВСЕ от изменения энтропии решетки с ростом давления оказался значительным в обоих оксифторидах и при $p \approx 1$ ГПа сравнимым с величинами $\Delta S_{\text{ВСЕ}}$ и ΔT_{AD} , связанными с ФП. Очевидно, что это обстоятельство обусловлено, во-первых, совпадением знаков коэффициентов теплового расширения двух составляющих вкладов: решеточного и аномального, связанного со структурным превращением, и, во-вторых, относительно высокими температурами T_1 .

Замещение центрального шестивалентного атома (W, Mo) на пентавалентный Nb не привело к изменению валентности шестикординированного квазиоктаэдрического анионного полиэдра за счет изменения состава фтор-кислородных лигандов и ромбической сингонии исходной фазы [53]. Однако кристаллическая структура оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ характеризуется иной пространственной группой и при охлаждении

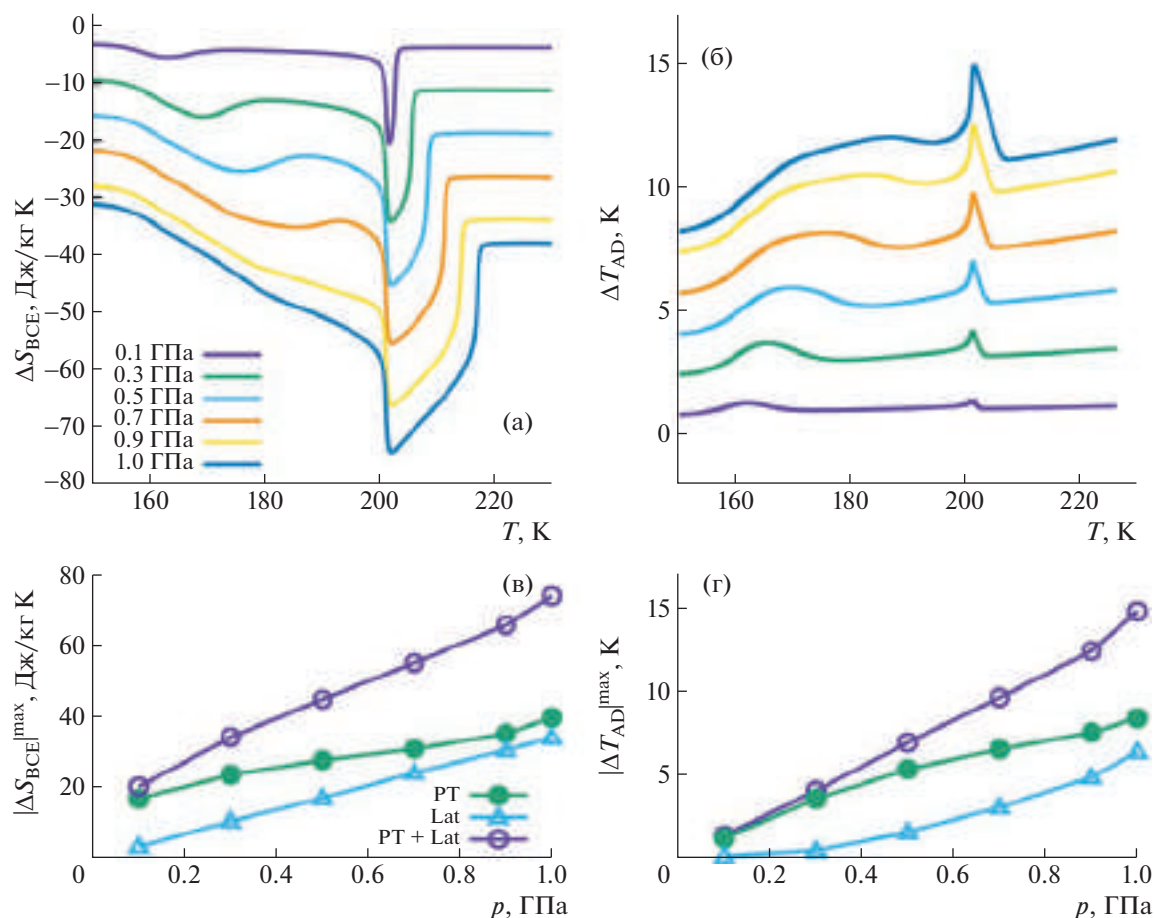


Рис. 4. Экстенсивный (а) и интенсивный (б) ВСЕ в режиме нагрева в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. Зависимости от давления максимальных значений экстенсивного (в) и интенсивного (г) ВСЕ в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$.

претерпевает два последовательных ФП $\text{Cmc}2_1$ ($T_1 = 258$ К) $\rightarrow$ $\text{C}2$ ($T_2 = 219$ К) $\rightarrow$ Ia , сопровождающихся значительно большим суммарным изменением энтропии по сравнению с $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (табл. 1).

Причина последнего обстоятельства обусловлена тем, что в исходной фазе разупорядочены как квазиоктаэдрические, так и тетраэдрические структурные элементы. При T_1 упорядочение связано с одновременным уменьшением в 2 раза числа ориентаций каждого полиэдра, а при T_2 имеет место полное структурное упорядочение [65].

Значения энтропии, рассчитанные для такого типа структурного разупорядочения/упорядочения, $\Delta S_1 = R \ln 3 + 2R \ln 2 = R \ln 12 = 20.7$ Дж/моль К = 86.2 Дж/кг К и $\Delta S_2 = R \ln 2 + 2R \ln 2 = R \ln 8 = 17.3$ Дж/моль К = 72.1 Дж/кг К, хорошо согласуются с экспериментально найденными величинами (табл. 1).

Для $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ характерна уникальная ситуация: увеличение давления приводит к снижению температур обоих переходов с практически

одинаковой скоростью $dT_1/dp = -45.4$ К/ГПа и $dT_2/dp = -45.2$ К/ГПа (рис. 1в) [27]. Таким образом, промежуточная фаза $\text{C}2$, для которой температурный интервал существования под давлением остается неизменным, оказывается наименее чувствительной к внешним воздействиям. В соответствии с соотношением Клапейрона–Клаузиуса отрицательный знак барических коэффициентов указывает на уменьшение объема $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ при структурных ФП в процессе нагревания. Таким образом, ВСЕ, связанный с параметром перехода, является обратным.

Оценки параметров ВСЕ для структурных превращений $\text{Cmc}2_1 \leftrightarrow \text{C}2$ и $\text{C}2 \leftrightarrow Ia$ показали, что максимально возможные значения экстенсивного ($|\Delta S_{\text{VCE}}|^{T_1} = 90$ Дж/кг К, $|\Delta S_{\text{VCE}}|^{T_2} = 69$ Дж/кг К), соответствующего энтропии ФП, и интенсивного ($|\Delta T_{\text{AD}}|^{T_1} = 22$ К, $|\Delta T_{\text{AD}}|^{T_2} = 16$ К) эффектов достигаются при давлении $p > p_{\min} \approx 0.5$ ГПа. При $p > p^* \approx (T_1 - T_2)/(dT_2/dp) \approx 0.9$ ГПа (рис. 1в) наблюдается увеличение $|\Delta S_{\text{VCE}}|$ и $|\Delta T_{\text{AD}}|$ за счет суммирова-

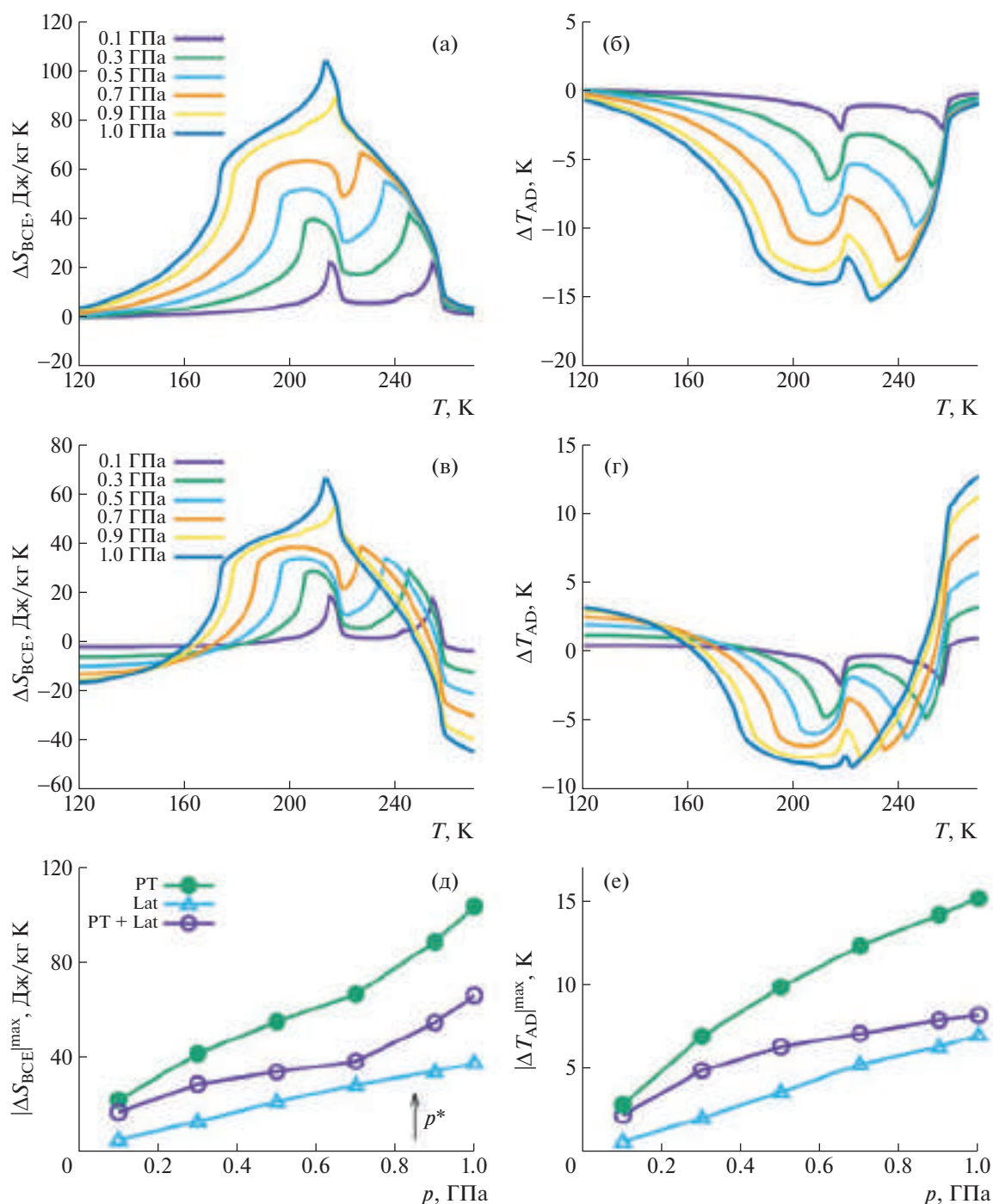


Рис. 5. Температурные зависимости экстенсивного и интенсивного ВСЕ в $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ при различных гидростатических давлениях до (а, б) и после (в, г) учета поправки на изменение энтропии решетки с давлением. Зависимости от давления максимальных значений экстенсивного (д) и интенсивного (е) ВСЕ.

ния эффектов, связанных с отдельными ФП (рис. 5а, 5б).

На рис. 5 представлены температурные зависимости экстенсивного и интенсивного эффектов, определенные без учета (а, б) и с учетом (в, г) вклада в ВСЕ, связанного с изменением энтропии кристаллической решетки под давлением.

Как видно из рис. 5а, 5д, экстенсивный эффект в области T_2 достигает максимально возможного значения с ростом давления и снова начинает увеличиваться при $p \approx p^* > (0.7 - 0.9)$ ГПа. Из-за разных знаков вкладов аномального эффекта $\Delta S_{\text{VCE}}^{\text{PT}} < 0$, связанного с ФП в $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$, и решеточного $\Delta S_{\text{VCE}}^{\text{Lat}} > 0$ суммарное изменение эн-

тропии под давлением $\Delta S_{\text{ВСЕ}}$ оказывается меньше в широкой области температур 160–260 К (рис. 5в–5е).

Замечательным примером высокой чувствительности перовскитоподобных кристаллов к внешнему и химическому давлению являются родственные оксифториды $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$, имеющие при комнатной температуре и $p = 0$ структуру типа эльпасолита-криолита ($Fm\bar{3}m$, $Z = 8$) и претерпевающие при охлаждении один ФП (табл. 1).

С одной стороны, катионное замещение (Rb^+ , K^+) $\rightarrow [\text{NH}_4]^+$ практически не повлияло на соотношение степеней разупорядочения и упорядочения структуры, о чем свидетельствуют близкие значения энтропии ФП. С другой стороны, изменение химического давления привело к существенным изменениям таких параметров, как температура структурного превращения и ее гистерезис, скачок объема и, как результат, барический коэффициент. В меньшей степени различным оказался и характер чувствительности оксифторидов к внешнему гидростатическому давлению. В экспериментально исследованном интервале давлений (~ 0.6 ГПа) для $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ характерна линейная зависимость $T_0(p)$ [52], в то время как на фазовой T – p -диаграмме $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ присутствуют тройные точки ($p_{\text{тр}1} = 0.196$ ГПа, $p_{\text{тр}2} = 0.270$ ГПа) и фазы высокого давления (рис. 1г).

Аномально небольшая величина dT_0/dp препятствует быстрой реализации значительного интенсивного ВСЕ в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$. Однако в интервале давлений $p_{\text{тр}1}$ – $p_{\text{тр}2}$ три последовательных структурных превращения в этом оксифториде характеризуются очень большими барическими коэффициентами: $dT_1/dp = 223$ К/ГПа, $dT_2/dp = -176$ К/ГПа, $dT_3/dp = 425$ К/ГПа (рис. 1г). В связи с этим, несмотря на разделение полной аномальной энтропии ΔS_0 при $p > p_{\text{тр}1}$ на две части, $\Delta S_1 = 5.0$ Дж/моль К и $\Delta S_2 = 12.8$ Дж/моль К, барокалорическая эффективность аммонийного оксифторида при T_2 ($G_2 \leftrightarrow G_1$) оказалась высокой даже при достаточно низких давлениях (рис. 6а, 6б). Не менее привлекательными выглядят и барокалорические параметры, связанные с ФП при T_3 ($G_1 \leftrightarrow G_3$) и быстро достигающие предельных значений при увеличении давления. Из сравнения барокалорических данных для $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ (табл. 2) следует, что химическое давление позволяет варьировать как величины, так и знаки интенсивных и экстенсивных параметров, а также температурные интервалы их существования. Вследствие наличия в структуре аммонийных групп тепловое расширение кристаллической решетки $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ значительно больше,

чем для $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$. Учет соответствующего вклада в ВСЕ аммонийного оксифторида приводит к существенному усилению прямых эффектов в области переходов $G_1 \leftrightarrow G_3$ и $G_0 \leftrightarrow G_2$ с $dT/dp > 0$ и уменьшению обратного эффекта в области перехода $G_2 \leftrightarrow G_1$ с $dT/dp < 0$ (рис. 6в–6е).

В связи с изложенным выше перспективным является изучение твердых растворов $(\text{NH}_4)_{3-x}(\text{Rb}_2\text{K})_x\text{TiOF}_5$, среди которых скорее всего можно найти состав с характеристиками ФП, способствующими реализации оптимальных барокалорических параметров при более низком давлении по сравнению с характерным для исходных компонентов.

До настоящего времени остаются совершенно неисследованными твердые растворы изоструктурных комплексных фторидов и оксифторидов, образованные путем гетеровалентных замещений центрального атома. В этом отношении, несомненно, перспективным в качестве одного из компонентов выглядит Rb_2KFeF_6 [50], барокалорические параметры которого представлены в табл. 2. Причем интерес могут представлять не только соединения $\text{Rb}_2\text{K}(\text{TiOF}_5)_{1-x}(\text{FeF}_6)_x$, но и $(\text{NH}_4)_{3-x}(\text{Rb}_2\text{K})_x(\text{TiOF}_5)_{1-y}(\text{FeF}_6)_y$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексные фториды и оксифториды, претерпевающие единичные и/или последовательные фазовые переходы преимущественно типа порядок–беспорядок, демонстрируют достойные внимания параметры прямых и обратных барокалорических эффектов, в частности, вследствие высокой чувствительности к внешнему давлению. Из-за небольшого гистерезиса температур ФП большие величины изотермического/адиабатического изменения энтропии/температуры оказались обратимыми при достаточно низких давлениях $p_{\text{rev}} < 0.1$ ГПа.

Результаты анализа ряда фторидов и оксифторидов, представленные в табл. 1 и 2 (при одном и том же давлении 0.25 ГПа), свидетельствуют о том, что химическое давление, обусловленное катион-анионным замещением, является эффективным инструментом, позволяющим варьировать в широких пределах симметрию исходных и искаженных фаз, степень разупорядочения/упорядочения структурных элементов, термодинамические характеристики ФП и, как результат, абсолютные параметры ВСЕ.

Большое тепловое расширение кристаллической решетки сложных оксифторидов, как и фторидов, привело в ряде кристаллов, характеризующихся $dT/dp > 0$, к дополнительному значительному вкладу в прямой ВСЕ, сравнимому с эффектом, связанным с ФП. С другой стороны, в случае обратного эффекта для переходов с

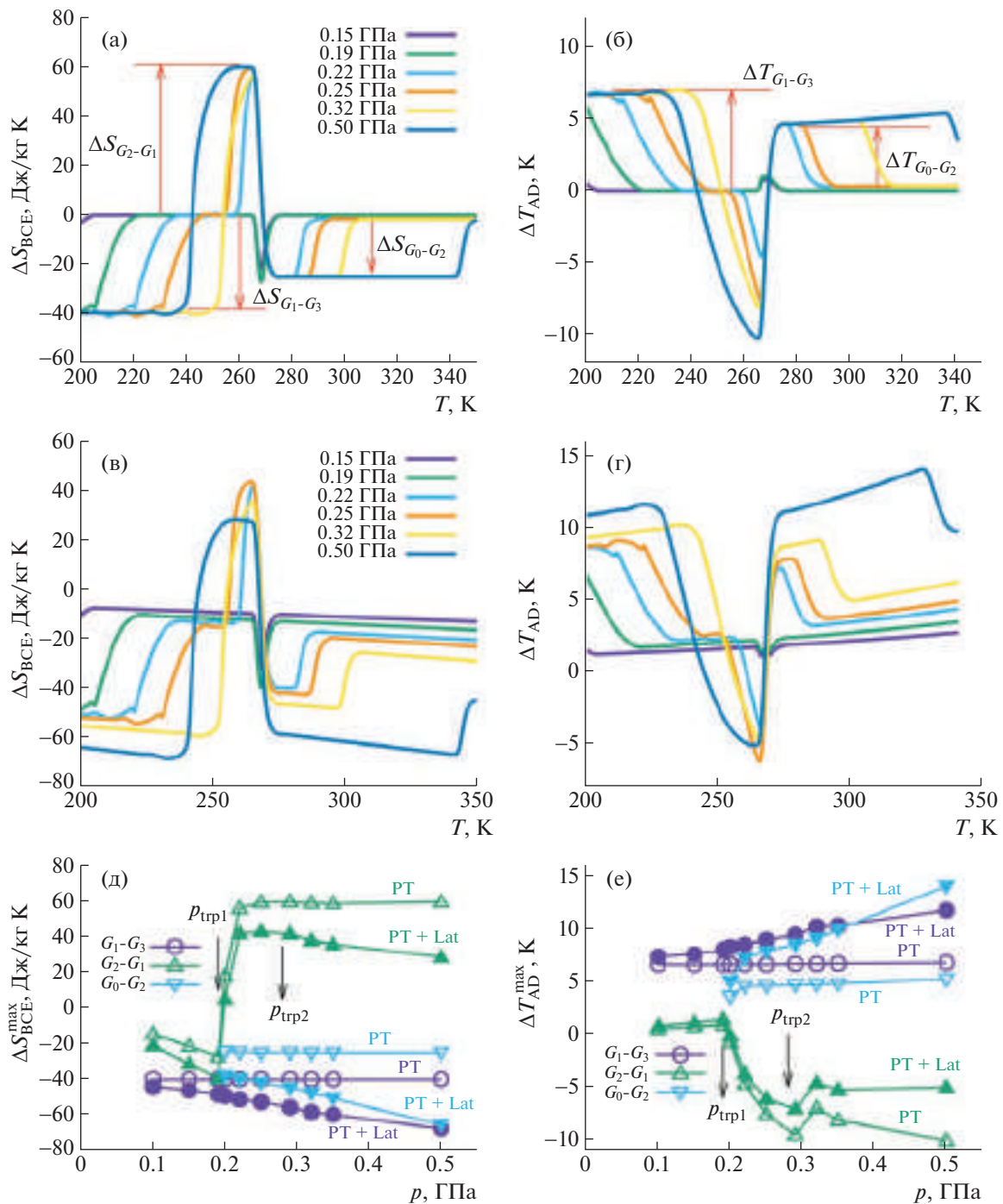


Рис. 6. Температурные зависимости экстенсивного и интенсивного ВСЕ в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ при различных гидростатических давлениях до (а, б) и после (в, г) учета поправки на изменение энтропии решетки с давлением. Зависимости от давления максимальных значений экстенсивного (д) и интенсивного (е) ВСЕ в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$.

$dT/dp < 0$ и, как правило, $\beta_{\text{Lat}} > 0$ учет решеточно-го вклада приводит к уменьшению ВСЕ. В то же время при температурах, значительно превышающих температуру структурного превращения в оксифторидах, ВСЕ может оказаться даже выше аномального, наблюдаемого в области температур ФП (рис. 4).

В ряде рассматриваемых фторидов и оксифторидов, имеющих тройную точку на T - p фазовой диаграмме, переход от обычного ВСЕ к обратному наблюдается в узком интервале температур, в котором происходят последовательные структурные превращения с разными знаками dT/dp , сопровождающиеся большими изменениями энтропии и

температуры под давлением. Материалы такого рода можно рассматривать как перспективные твердотельные хладагенты в комбинированных термодинамических циклах, аналогичных циклам на материалах с ярко выраженной анизотропией пьезокалорического эффекта [66].

Для сравнения барокалорической эффективности материалов и оценки их перспективности использования в качестве твердотельных хладагентов необходим также анализ интегральных параметров ВСЕ. Одним из них является холодопроизводительность (**RCP** – relative cooling power) [67], которая определяется площадью под пиком функции $\Delta S_{\text{BCE}}(T)$ при постоянном давлении, $\text{RCP} = \Delta S_{\text{BCE}}^{\text{max}} \cdot \Delta T_{\text{FWHM}}$, где FWHM – полная ширина пика на его полувысоте. RCP соответствует количеству тепла, которое может быть передано от холодного горячему резервуару в рефрижераторном цикле с конкретным хладагентом. В то же время для полной характеристики эффективности цикла необходимо учитывать и энергетические затраты, связанные с внешней работой, затрачиваемой на перенос этого тепла. Поэтому в качестве дополнительного информативного параметра рассматривается холодильный коэффициент (**CRP** – coefficient of refrigerating power), определяемый для барокалорического хладагента как $\text{CRP} = (\Delta S \Delta T_{\text{rev}}) / (p \Delta V_0 / 2) \approx 2 (\Delta S_{\text{BCE}} \Delta T_{\text{rev}}) / (p \Delta S_0 dT_0 / dp)$, где температурный интервал ΔT_{rev} относится к обратимым адиабатическим изменениям температуры, а ΔV_0 – изменение объема при ФП [67]. Оцененные значения RCP и CRP для рассмотренных материалов представлены в табл. 2. Важно отметить, что большие и обратимые величины абсолютных и интегральных ВСЕ охватывают широкий диапазон температур, ΔT_{span} , что соответствует необходимому условию реализации охлаждающих устройств, функционирующих в широком температурном диапазоне.

В [35] была проведена усредненная оценка ряда параметров ВСЕ для некоторых семейств материалов разной физической природы. По сравнению с этими данными фториды и оксифториды, претерпевающие превращения порядок–беспорядок, сопровождающиеся высокой чувствительностью к гидростатическому давлению, показывают высокую барокалорическую эффективность и характеризуются вполне удовлетворительными барокалорическими параметрами. Их вполне можно рассматривать как перспективные твердотельные хладагенты в охлаждающих устройствах будущего. Эти соединения несколько уступают по абсолютным барокалорическим характеристикам некоторым соединениям с органическими катионами, однако благодаря как относительно низким давлениям, так и небольшому температурному гистерезису, приводящему к высокой об-

ратимости барокалорического эффекта, они превосходят полимеры и пластические кристаллы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mañosa L., Planes A., Acet M. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 4925.
<https://doi.org/10.1039/C3TA01289A>
2. Kitanovski A., Plaznik U., Tomc U., Poredoš A. // Int. J. Refrig. 2015. V. 57. P. 288.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.06.008>
3. Lorusso G., Sharples J.W., Palacios E. et al. // Adv. Mater. 2013. V. 25. P. 4653.
<https://doi.org/10.1002/adma.201301997>
4. Michaelis N., Welsch F., Kirsch S.M. et al. // Int. J. Refrig. 2019. V. 100. P. 167.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.01.006>
5. Kitanovski A. // Adv. Energy Mater. 2020. V. 10. P. 1903741.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201903741>
6. Gschneidner Jr K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O. // Rep. Prog. Phys. 2005. V. 68. P. 1479.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/r04>
7. Franco V., Blázquez J., Ingale B., Conde A. // Annu. Rev. Mater. Res. 2012. V. 42. P. 305.
<https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100356>
8. Smith A., Bahl C.R., Björk R. et al. // Adv. Energy Mater. 2012. V. 2. P. 1288.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201200167>
9. Zhong W., Au C.T., Du Y.W. // Chin. Phys. B. 2013. V. 22. P. 057501.
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/5/057501>
10. Planes A., Mañosa L., Acet M. // J. Phys.: Condens. Matter 2009. V. 21. P. 233201.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/23/233201>
11. Brück E. Handbook of Magnetic Materials. V. 28. Amsterdam: Elsevier, 2019. 217 p.
12. Scott J. // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. P. 229.
<https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100341>
13. Valant M. // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57. P. 980.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.02.001>
14. Tishin A., Spichkin Y., Zverev V., Egolf P. // Int. J. Refrig. 2016. V. 68. P. 177.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.04.020>
15. Shi J., Han D., Li Z. et al. // Joule. 2019. V. 3. P. 1200.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.03.021>
16. Zverev V., Pyatakova A., Shtil A., Tishin A. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 182.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.032>
17. Greco A., Aprea C., Maiorino A., Masselli C. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2191. P. 020091.
<https://doi.org/10.1063/1.5138824>
18. Energy Savings Potential and RD&D Opportunities for Non-vapor compression HVAC Technologies, Report of the U.S. Dept. Of Energy. March 2014
19. Aznar A., Lloveras P., Barrio M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 639.
<https://doi.org/10.1039/C9TA10947A>
20. Bermúdez-García J.M., Yáñez-Vilar S., García-Fernández A. et al. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 9867.
<https://doi.org/10.1039/C7TC03136J>
21. Bermúdez-García J.M., Sánchez-Andújar M., Señarís-Rodríguez M.A. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8.

- P. 4419.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01845>
22. Li B., Kawakita Y., Ohira-Kawamura S. et al. // *Nature* 2019. V. 567. P. 506.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1042-5>
23. Bermúdez-García J.M., Sánchez-Andújar M., Castro-García S. et al. // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 15715.
<https://doi.org/10.1038/ncomms15715>
24. Ouyang G., Pan C., Wolf S. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 116. P. 251901.
<https://doi.org/10.1063/5.0012166>
25. Zarkevich N.A., Johnson D.D., Pecharsky V.K. // *J. Phys. D.* 2017. V. 51. P. 024002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa9bd0>
26. Gorev M., Bogdanov E., Flerov I. // *J. Phys. D.* 2017. V. 50. P. 384002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa8025>
27. Gorev M., Bogdanov E., Flerov I., Laptash N. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010. V. 22. P. 185901.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/18/185901>
28. Hou H., Simsek E., Ma T. et al. // *Science.* 2019. V. 366. P. 1116.
<https://doi.org/10.1126/science.aax7616>
29. Pu Y., Zhang Q., Li R. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 115. P. 223901.
<https://doi.org/10.1063/1.5126652>
30. Zhang G., Li Z., Yang J. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 116. P. 023902.
<https://doi.org/10.1063/1.5133110>
31. Bradeško A., Juričić D., Santo Zarnik M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. P. 143508.
<https://doi.org/10.1063/1.4964124>
32. Hanrahan B., Easa J., Payne A. et al. // *Cell Rep. Phys. Sci.* 2020. V. 1. P. 100075.
<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100075>
33. Liu Y., Wei J., Janolin P.E. et al. // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 90. P. 104107.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.104107>
34. Mañosa L., Planes A. // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. P. 1603607.
<https://doi.org/10.1002/adma.201603607>
35. Lloveras P., Tamarit J.L. // *MRS Energy Sustainability* 2021. V. 8. P. 3.
<https://doi.org/10.1557/s43581-020-00002-4>
36. Cazorla C. // *Appl. Phys. Rev.* 2019. V. 6. P. 041316.
<https://doi.org/10.1063/1.5113620>
37. Wei Z.Y., Sun W., Shen Q. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114. P. 101903.
<https://doi.org/10.1063/1.5077076>
38. Xiao F., Li Z., Chen H. et al. // *Materialia.* 2020. V. 9. P. 100547.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100547>
39. Gui W., Qu Y., Cao Y. et al. // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 19. P. 4998.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.018>
40. Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В. Федосеева Н.В. Фазовые переходы в кристаллах га-лоидных соединений АВХ₃. Новосибирск: Наука, 1981. 266 с.
41. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 231 с.
42. Flerov I., Gorev M., Aleksandrov K. et al. // *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 1998. V. 24. P. 81.
[https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(98\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(98)00015-1)
43. Gautier R., Gautier R., Chang K.B., Poeppelmeier K.R. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 1712.
<https://doi.org/10.1021/ic5026735>
44. Udovenko A.A., Laptash N.M. // *Acta Cryst.* 2008. V. 64. P. 645.
<https://doi.org/10.1107/S0108768108033053>
45. Udovenko A.A., Vasiliev A.D., Laptash N.M. // *Acta Cryst. B.* 2010. V. 66. P. 34.
<https://doi.org/10.1107/S0108768109052987>
46. Шувалов Л.А. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1979. Т. 43. 8. С. 1554
47. Gorev M., Bogdanov E., Flerov I. // *Scr. Mater.* 2017. V. 139. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.06.022>
48. Горев М.В., Флеров И.Н., Богданов Е.В. и др. // *ФТТ.* 2010. Т. 52. С. 35.
49. Flerov I.N., Kartashev A.V., Gorev M.V. et al. // *J. Fluorine Chem.* 2016. V. 183. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.010>
50. Флеров И.Н., Горев М.В., Треско А., Ланташ Н.М. // *Кристаллография.* 2011. Т. 52. С. 13.
51. Gorev M.V., Bogdanov E.V., Flerov I.N. et al. // *Ferroelectrics* 2010. V. 397. P. 76.
<https://doi.org/10.1080/000150193.2010.48472251>
52. Фокина В.Д., Флеров И.Н., Молокеев М.С. и др. // *ФТТ.* 2008. Т. 50. С. 2084. 2008
53. Фокина В.Д., Богданов Е.В., Горев М.В. и др. // *ФТТ.* 2010. Т. 52. С. 728.
54. Фокина В.Д., Богданов Е.В., Погорельцев Е.И. и др. // *ФТТ.* 2010. Т. 52. С. 148.
55. Горев М.В., Богданов Е.В., Флеров И.Н. и др. // *ФТТ.* 2010. Т. 52. С. 156.
56. Флеров И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д. и др. // *ФТТ.* 2004. Т. 46. С. 888.
57. Flerov I.N., Gorev M.V., Fokina V.D. // *Phys. Solid State.* 2004. V. 46. P. 915.
<https://doi.org/10.1134/1.1744971>
58. Pirc R., Kutnjak Z., Blinc R., Zhang Q.M. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 021909.
<https://doi.org/10.1063/1.3543628>
59. Romanini M., Wang Y., Gürpınar K. et al. // *Adv. Mater.* 2021. P. 2008076.
<https://doi.org/10.1002/adma.202008076>
60. Flerov I., Gorev M., Bogdanov E., Laptash N. // *Ferroelectrics.* 2016. V. 500. P. 153.
<https://doi.org/10.1080/000150193.2016.1214525>
61. Salgado-Beceiro J., Nonato A., Silva R. et al. // *Mater. Adv.* 2020. V. 1. № 9. P. 3167.
<https://doi.org/10.1039/d0ma00652a>
62. Флеров И.Н., Фокина В.Д., Горев М.В. и др. // *ФТТ.* 2007. Т. 49. С. 1093.
63. Богданов Е.В., Погорельцев Е.И., Мельникова С.В. и др. // *ФТТ.* 2013. Т. 55. С. 366.
64. Bogdanov E.V., Mel'nikova S.V., Pogoreltsev E.I. et al. // *Solid State Sci.* 2016. V. 61. P. 155.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.012>
65. Udovenko A.A., Laptash N.M. // *Acta Cryst. B.* 2008. V. 64. P. 527.
<https://doi.org/10.1107/S0108768108021289>
66. Mikhaleva E.A., Gorev M.V., Molokeev M.S. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 839. P. 155085.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155085>
67. Aznar A., Negrier P., Planes A. et al. // *Appl. Mater. Today.* 2021. V. 23. P. 101023.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101023>