

11,06,19

## Теплофизические свойства и барокалорический эффект в керамическом сегнетоэлектрике $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$

© В.С. Бондарев<sup>1,2</sup>, Е.А. Михалева<sup>1</sup>, Е.В. Богданов<sup>1,3</sup>, М.В. Горев<sup>1,2</sup>, М.С. Молокеев<sup>1,2</sup>, И.Н. Флёров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Институт инженерных систем и энергетики, Красноярский государственный аграрный университет, Красноярск, Россия

E-mail: vbondarev@yandex.ru

Поступила в Редакцию 28 августа 2023 г.

В окончательной редакции 28 августа 2023 г.

Принята к публикации 1 сентября 2023 г.

Выполнены исследования теплоемкости, теплового расширения и определена восприимчивость к гидростатическому давлению керамических образцов  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ . Установлены основные параметры низкотемпературных переходов между фазами: пара-/пироэлектрическая ( $T_1$ ) ↔ несообразная ( $T_2$ ) ↔ сегнетоэлектрическая ( $T_3$ ) ↔ пара-/пироэлектрическая. Определен барический коэффициент  $dT_3/dp$  и уточнена фазовая  $T-p$  диаграмма. Поведение объемной деформации и результаты прямых измерений  $T_3(p)$  позволили установить характер влияния давления на устойчивость сегнетоэлектрической фазы. Определены экстенсивный и интенсивный барокалорические эффекты с учетом теплового расширения кристаллической решетки.

**Ключевые слова:** фазовые переходы, сегнетоэлектрик, теплоемкость, тепловое расширение, давление, барокалорический эффект.

DOI: 10.61011/FTT.2023.10.56334.190

### 1. Введение

Благодаря богатой последовательности кристаллических фаз и интересным индивидуальным физическим свойствам, сульфаты и селенаты до сих пор остаются предметом интенсивных исследований. Несмотря на многочисленные публикации, посвященные этим кристаллам, все еще не хватает информации для полного описания их физических свойств и однозначной интерпретации основных термодинамических данных.

Помимо этого сульфат аммония,  $\text{NH}_4\text{NH}_4\text{SO}_4$  (AS) [1–4], и его производные гидросульфат аммония,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (AHS) [5–7], и гидроселенат аммония,  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  (AHSe), представляют интерес как возможные твердотельные хладагенты, обладающие существенным электро-, баро- и пьезокалорическими эффектами, т.е. изотермическими изменениями энтропии (экстенсивный эффект,  $\Delta S_{\text{CE}}$ ) и адиабатическими изменениями температуры (интенсивный эффект,  $\Delta T_{\text{AD}}$ ) при изменении внешних воздействий — электрического поля, гидростатического или одноосного давления.

Кристалл  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  является одним из наиболее интересных представителей этих материалов. В большинстве экспериментальных работ, посвященных AHSe [8–11], фиксировались фазовые переходы при температурах  $T_3 \approx 100$  К,  $T_2 \approx 250$  К и  $T_1 \approx 260$  К. В диапазоне от 100 до 250 К AHSe проявляет сегнетоэлектрические свойства, связанные с существованием поляризации вдоль оси  $b$ . В диапазоне температур 250–260 К между

сегнетоэлектрическим и пара-/пироэлектрическим состояниями существует фаза, характеризующаяся в разных источниках как антисегнетоэлектрическая [12] или несообразная [13,14]. В то же время AHSe свойственны сугубо пироэлектрические свойства — поляризация вдоль оси  $c$  существует во всех фазах, в том числе в параэлектрической фазе намного выше  $T_1$ . Характерной особенностью AHSe является и отсутствие единого мнения об экспериментальных фазовых диаграммах  $T(p)$ , отличающихся в разных работах не только величиной, но и знаком барических коэффициентов  $dT/dp$  [15–16].

В ряде работ фиксировались особенности поведения теплофизических свойств AHSe и при других температурах [17–18]. Подробные исследования AHSe в зависимости от термической предыстории и механической обработки образцов показали, что существующие расхождения могут быть отнесены к тонкому равновесию между метастабильными и стабильными фазами [14,18].

В настоящей работе проведены комплексные исследования теплоемкости, теплового расширения, восприимчивости к гидростатическому давлению керамического гидроселената аммония в широком диапазоне температур и вблизи фазовых переходов с целью уточнения параметров фазовых переходов и выяснения устойчивости сегнетоэлектрической фазы к гидростатическому давлению, а также выполнен анализ барокалорических эффектов.

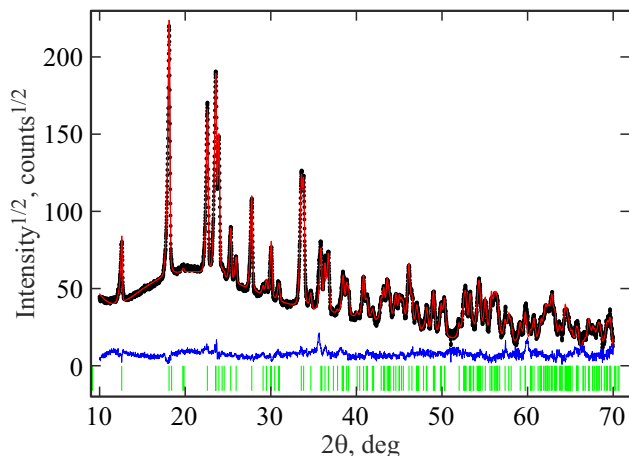


Рис. 1. Результаты уточнения структуры  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  методом Ритвельда.

## 2. Образцы и экспериментальные методы

Бесцветные монокристаллы  $\text{AHSe}$  объемом  $5\text{--}7\text{ cm}^3$  были выращены методом изотермического испарения водного раствора при  $305\text{ K}$ , содержащего эквимольные количества высокочистых исходных веществ  $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Все измерения проводились на одних и тех же образцах виде дисков диаметром  $8$  и толщиной  $2\text{ mm}$ , приготовленных прессованием ( $\sim 1\text{ GPa}$ ) без термообработки измельченных монокристаллов.

Рентгеноструктурные исследования образцов  $\text{AHSe}$  выполнены при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Наоуан с  $\text{Cu-K}\alpha$  излучением и линейным детектором. Шаг детектора  $2\theta$  составлял  $0.01^\circ$ , экспозиция в каждой точке —  $0.2\text{ s}$  на шаг. Экспериментальная дифрактограмма использовалась для анализа по методу Ритвельда.

Обнаружены, во-первых, моноклинная симметрия (sp. gr.  $B112$ ,  $Z = 6$ ), соответствующая ранее предложенной [19,20], с параметрами элементарной ячейки в исследуемых образцах  $a = 19.7300(7)\text{ \AA}$ ,  $b = 4.60522(16)\text{ \AA}$ ,  $c = 7.5468(3)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.606(2)$  град,  $V = 669.18(4)\text{ \AA}^3$ , и, во-вторых, отсутствие каких-либо дополнительных фаз. На рис. 1 приведены результаты уточнения методом Ритвельда ( $R_{\text{wp}} = 10.487$ ,  $R_p = 7.958$ ,  $\chi^2 = 5.381$ ).

Исследования температурной зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  методом адиабатической калориметрии в интервале температур  $78\text{--}280\text{ K}$  проводились в режимах непрерывных ( $dT/dt = 0.15\text{--}0.30\text{ K/min}$ ) и дискретных ( $\Delta T = 0.05\text{--}0.10\text{ K}$ ) нагревов [21]. Измерения выполнены на образце массой  $0.384\text{ g}$ . Теплоемкость фурнитуры измерялась в отдельном эксперименте. Погрешность определения теплоемкости не превышала  $0.3\text{--}0.5\%$ .

Дилатометрические исследования проводились на образце, использованном в калориметрических измере-

ниях. Эксперименты по определению температурного поведения линейной деформации  $\Delta L/L$  и коэффициента линейного теплового расширения  $\alpha$  выполнены на индукционном дилатометре DIL-402С фирмы NETZSCH в потоке сухого газообразного гелия ( $50\text{ ml/min}$ , объемная концентрация  $\text{O}_2$  не превышала  $0.05\%$ ). Нагрузка штока на образец составляла  $30\text{ cN}$ . Скорости нагрева образца в интервале температур  $100\text{--}300\text{ K}$  варьировались от  $2$  до  $4\text{ K/min}$ . Эталон из плавленого кварца был использован для калибровки и учета расширения измерительной системы. Данные, полученные в нескольких сериях измерений, согласуются между собой в пределах  $2\text{--}3\%$ .

Влияние гидростатического давления на температуры аномалий теплоемкости, связанных с фазовыми переходами, экспериментально исследовалось методом ДТА. Образец массой  $\sim 0.02\text{ g}$  помещался в небольшой медный контейнер, приклеенный к одному из двух спаев термодары  $\text{Ge-Cu}$ . В качестве эталонного вещества использовался кварцевый образец, прикрепленный к другому спаю. Смонтированная таким образом система помещалась внутрь камеры высокого давления типа цилиндр-поршень, соединенной с мультипликатором. Давление до  $0.15\text{ GPa}$  создавалось с использованием смеси пентана и трансформаторного масла. Давление и температура измерялись с помощью манганинового манометра и термодары медь-константан с точностью около  $\pm 10^{-3}\text{ GPa}$  и  $\pm 0.3\text{ K}$ .

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 показана зависимость молярной теплоемкости от температуры. Обнаружена значительная аномалия  $C_p(T)$  с максимумом при температуре  $T_3 = (106.2 \pm 0.5)\text{ K}$ , соответствующая фазовому переходу первого рода из низкотемпературной пара-/пироэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую. Пе-

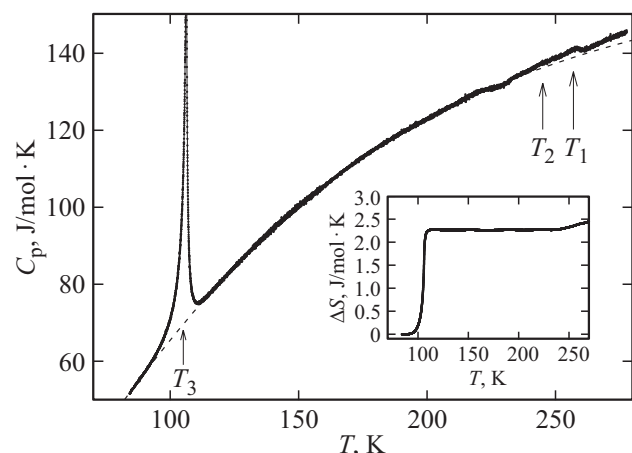
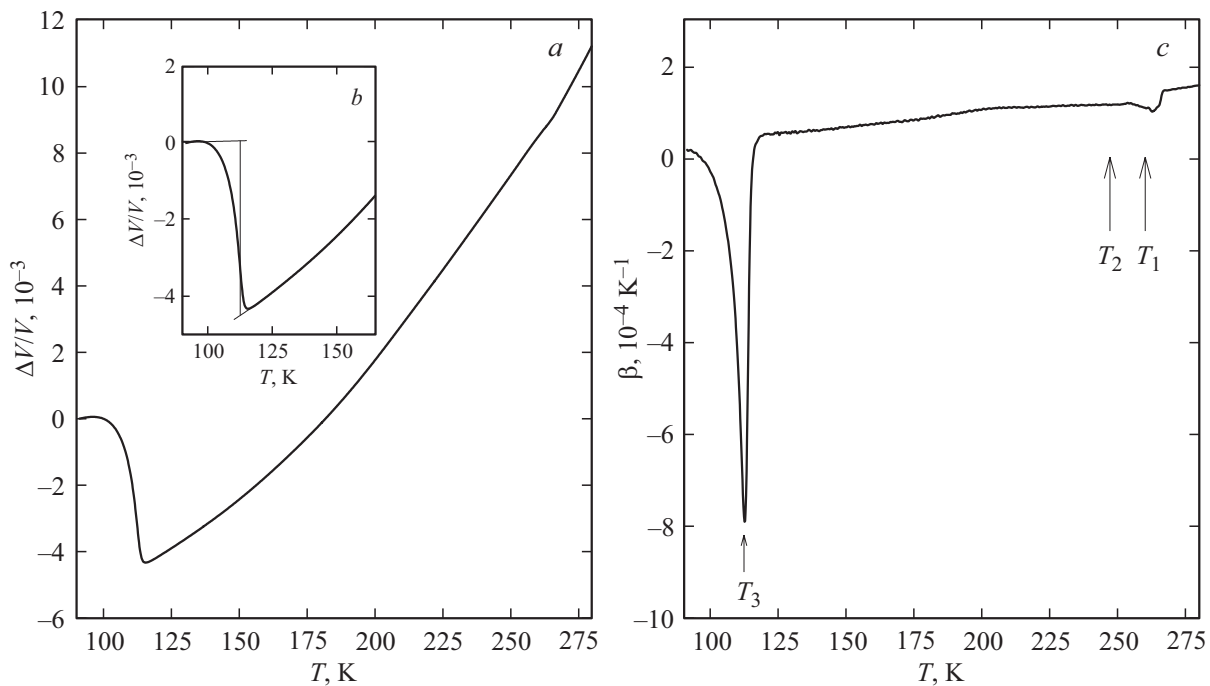


Рис. 2. Температурные зависимости молярной теплоемкости кислого селената аммония и аномальной энтропии, связанной с фазовым переходом (на вставке). Штриховая линия — решеточная теплоемкость.



**Рис. 3.** Температурные зависимости объемной деформации  $\Delta V/V$  (a, b) и объемного коэффициента теплового расширения  $\beta$  (c)  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ .

реходы из сегнетоэлектрической фазы в несоразмерную (при  $T_2 = 246.0 \pm 1.0$ ) и затем в высокотемпературную паро-/пироэлектрическую фазу (при  $T_1 = 257.6 \pm 0.6$ ) характеризуются небольшими сильно размытыми аномалиям теплоемкости, что затрудняет точное определение их температуры.

Для определения интегральных характеристик фазовых переходов выполнено разделение теплоемкости на регулярный (решеточный)  $C_{\text{Lat}}(T)$  и аномальный  $\Delta C_p(T)$ , связанный с фазовыми переходами, вклады. Для этого участки температурной зависимости теплоемкости вне области существования аномалий рассматривались как соответствующие  $C_{\text{Lat}}(T)$  и аппроксимировались комбинацией функций Дебая и Эйнштейна  $C_{\text{Lat}}(T) = K_D C_D(T, \Theta_D) + K_E C_E(T, \Theta_E)$ , где  $K_D$ ,  $K_E$ ,  $\Theta_D$ ,  $\Theta_E$  — подгоночные параметры. В процессе подгонки использовались данные ниже 235 К. Выше 235 К экспериментальная кривая  $C_p(T)$  начинает отклоняться от  $C_{\text{Lat}}(T)$ . Это явление вполне может быть связано с предпереходными эффектами высокотемпературного превращения в суперионную фазу [11].

Путем интегрирования температурной зависимости  $\Delta C_p/T$  определены величины и поведение избыточной энтропии, представленные на рис. 2. Изменение энтропии при низкотемпературном фазовом переходе составляет  $\Delta S_3 = (2.3 \pm 0.1) \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ , т.е. значительно больше, чем значение  $\Delta S_3 = (1.4 \text{ J/mol} \cdot \text{K})$ , определенное ранее для порошкового образца методом адиабатической калориметрии в режимах дискретных нагревов [22,23]. При высокотемпературных фазовых пере-

ходах изменение энтропии оказалось весьма небольшим  $\sim 0.05 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ , что сопоставимо с величиной  $\sim 0.02 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  [22,23].

На рис. 3 представлены температурные зависимости объемных характеристик теплового расширения  $\Delta V/V(T) = 3(\Delta L/L)(T)$  и  $\beta(T) = 3\alpha$ . Из-за значительно большей скорости изменения температуры в этих экспериментах температура  $T_3$  низкотемпературного фазового перехода оказалась несколько выше ( $\sim 110 \text{ K}$ ), чем та, которая была определена в калориметрических измерениях. Аномалии при переходах в области температур  $T_1$  и  $T_2$  характеризуются небольшими сильно размытыми аномалиям  $\beta(T)$ , так же, как и аномалии теплоемкости.

Низкотемпературный переход характеризуется отрицательной величиной изменения деформации  $\Delta V_3/V = -(4.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$  и, следовательно, в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса, отрицательным барическим коэффициентом  $dT_3/dp$ .

Совместный анализ экспериментальных калориметрических и дилатометрических данных позволил оценить величину барического коэффициента  $dT_3/dp$  из уравнения Клапейрона-Клаузиуса  $dT/dp = V_m(\delta V/V)/\delta S$ , где  $\delta V$  и  $\delta S$  — скачки объема и энтропии в точке перехода. Однако вблизи температуры перехода существует размытие аномалий теплоемкости и теплового расширения, обусловленное как несовершенством образцов, так и динамическим характером измерений теплоемкости и теплового расширения. Поэтому определение величин  $\delta V$  и  $\delta S$  при  $T_3$  весьма затруднительно и сопряжено с большой ошибкой. Приближенные оценки на основе

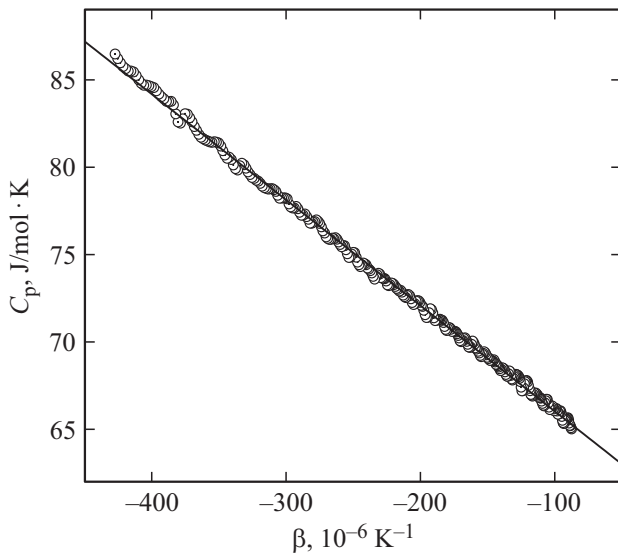


Рис. 4. Зависимость молярной теплоемкости  $C_p$  от коэффициента объемного теплового расширения  $\beta$  ниже  $T_3$ .

полных изменений энтропии и объема при фазовом переходе дают величину  $dT_3/dp \approx -(120 \pm 20)$  K/GPa.

Для определения  $dT_3/dp$  мы также воспользовались соотношением Пиппарда [24], устанавливающим связь между теплоемкостью и коэффициентом теплового расширения вблизи температуры фазового перехода,  $C_p = V_m T_3 \beta / (dT_3/dp) + \text{const}$ . Рис. 4 демонстрирует, что это соотношение достаточно хорошо выполняется в диапазоне температур 97–103.5 K и дает величину  $dT_3/dp \approx -(100 \pm 20)$  K/GPa.

Экспериментальная фазовая  $T-p$  диаграмма и температурные зависимости ДТА-сигнала при различных давлениях в области низкотемпературного фазового перехода представлены на рис. 5. При очень низком давлении наблюдалось уменьшение сигнала ДТА по сравнению с аномалией при  $p = 0$ , однако дальнейшее увеличение давления практически не влияло на этот параметр (рис. 5, *b*). Скорее всего, это явление связано с увеличением под давлением теплопроводности среды, в которой находится испытуемый образец. Небольшая аномалия ДТА не позволяет сделать однозначный вывод о зависимости от давления энтальпии и скачка энтропии при фазовом переходе первого рода. Под давлением аномалии ДТА смещаются в область низких температур (рис. 5, *a*). Соответствующий барический коэффициент составил  $dT_3/dp = -(74 \pm 2)$  K/GPa.

Различие величин  $dT_3/dp$ , определенных экспериментально и рассчитанных различными методами, может объясняться разной степенью размытия зависимостей  $C_p(T)$  и  $\beta(T)$  вследствие проведения экспериментов на керамических образцах с различными скоростями изменения температуры в процессах измерения теплоемкости и теплового расширения, а также возможной текстурой образца. Тем не менее, согласие между экспе-

риментальными и рассчитанными барическими коэффициентами можно считать вполне удовлетворительным. Как уже отмечалось выше, литературные данные о параметрах фазовых переходах в гидроселенате аммония весьма противоречивы. В частности, барические коэффициенты  $dT_3/dp$ , определенные разными методами, различаются даже знаком: 200 K/GPa [15]; и  $-52$  K/GPa [16]. Последнее значение  $dT_3/dp$ , определенное путем измерений диэлектрических свойств под давлением, близко к величине, полученной нами путем прямых исследований влияния давления на тепловые свойства  $\text{AHSe}$ , которые являются нейтральными по отношению к природе фазовых превращений. Косвенным доказательством сдвига  $T_3$  в сторону низких температур является и установленный нами отрицательный знак изменения деформации. Таким образом, учитывая, что по модулю  $dT_3/dp$  больше, чем  $dT_2/dp = -21$  K/GPa [16], гидростатическое давление приводит к расширению температурной области существования спонтанной поляризации.

#### 4. Барокалорический эффект

Полученные данные позволили выполнить анализ экстенсивного и интенсивного барокалорических эффектов (БКЭ) в рамках метода, предложенного нами ранее и использовавшегося при исследовании ряда семейств кристаллов [3,5–7,25,26]. Учитывая очень малые изменения энтропии и деформации при фазовых переходах из сегнетоэлектрической фазы в несоизмерную и затем параэлектрическую фазы в области 220–260 K, подробно были проанализированы лишь калорические эффекты в области перехода при  $T_3$ .

Информация о зависимостях барокалорической энтропии (экстенсивный БКЭ),  $\Delta S_{\text{ВСЕ}}$ , от температуры и давления была получена путем анализа полной энтропии  $\text{AHSe}$  при  $p = 0$  и  $p \neq 0$  в изотермических условиях

$$\Delta S_{\text{ВСЕ}}(T, p) = S(T, p) - S(T, 0), \quad (1)$$

а адиабатическое изменение температуры (интенсивный БКЭ) с изменением давления,  $\Delta T_{\text{AD}}$ , определялось из соотношения

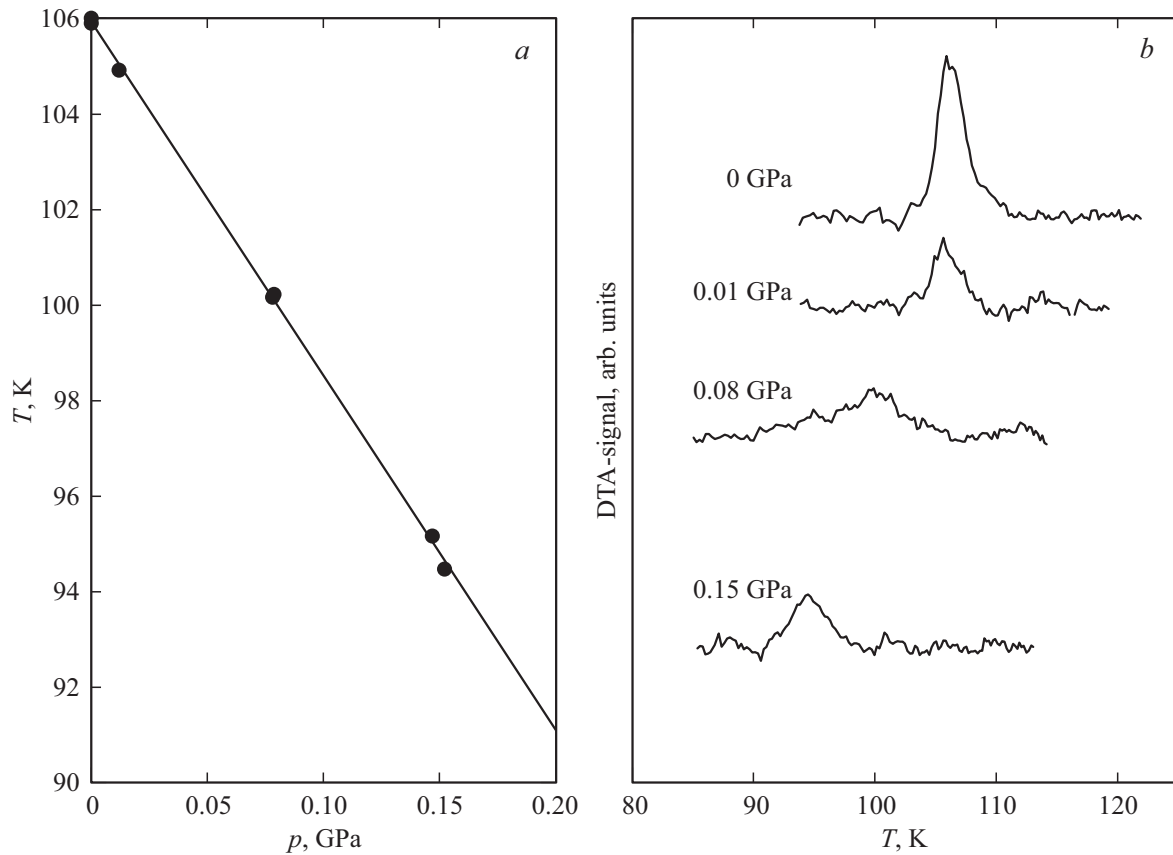
$$S(T + \Delta T_{\text{AD}}, p) = S(T, 0). \quad (2)$$

При  $p = 0$  полная энтропия соединений,  $S(T, 0)$ , а также аномальный,  $\Delta S(T, 0)$ , и решеточный,  $S_{\text{Lat}}(T, 0)$ , вклады определялись путем анализа данных о теплоемкости  $C_p(T, 0)$

$$S(T, 0) = S_{\text{Lat}}(T, 0) + \Delta S(T, 0). \quad (3)$$

Влияние гидростатического давления на поведение полной энтропии экспериментально не установлено, поэтому ее температурные зависимости при различных давлениях вычислены суммированием энтропии решетки и энтропии аномальных вкладов

$$S(T, p) = S_{\text{Lat}}(T, 0) + \Delta S_{\text{Lat}}(T, p) + \Delta S(T, p). \quad (4)$$



**Рис. 5.** Фазовая  $T$ – $p$ -диаграмма (а) и температурные зависимости ДТА-сигнала при различных давлениях (б) в области низкотемпературного фазового перехода.

При этом предполагалось, что энтропия фазового перехода,  $\Delta S_3$ , а также степень его близости к трикритической точке не зависят от давления. Положение аномальной энтропии при различных давлениях  $\Delta S_3(T, p)$  определялось сдвигом функции  $\Delta S_3(T, 0)$  при  $p = 0$  вдоль температурной шкалы в соответствии с барическим коэффициентом  $dT_3/dp$

$$\Delta S_3(T, p) = \Delta S_3(T + p \cdot dT_3/dp, 0). \quad (5)$$

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

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

Здесь предполагается, что молярный объем  $V_m$  и коэффициент  $\beta_{\text{Lat}}$  слабо зависят от давления.

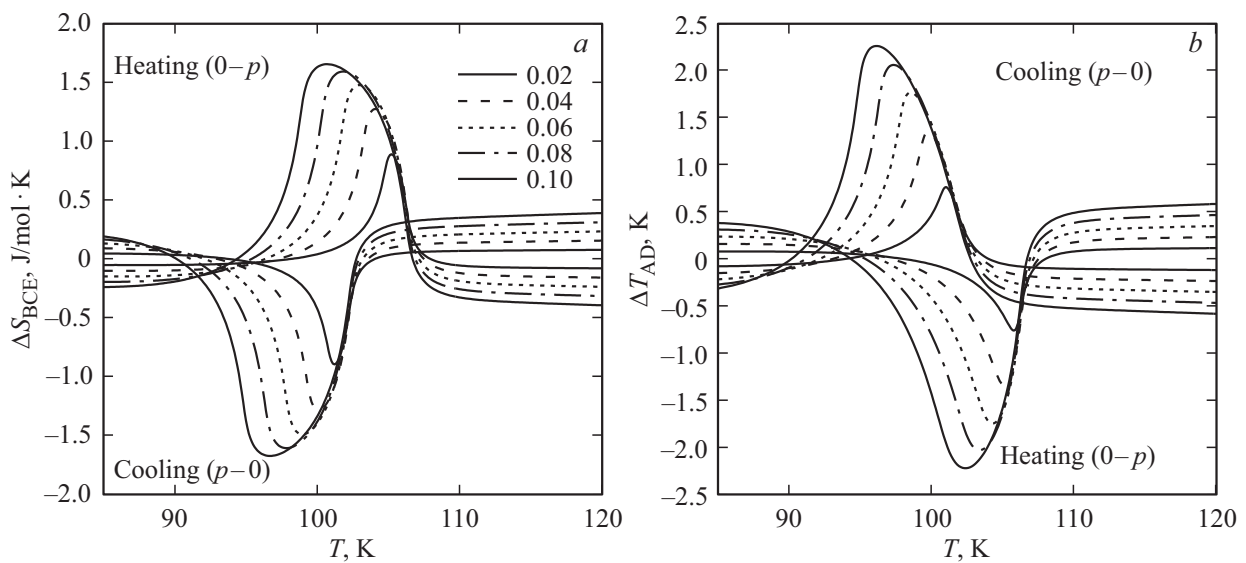
Преобразования первого рода сопровождаются гистерезисом температуры и давления,  $\delta T$  и  $\delta p$ , что необходимо учитывать, чтобы избежать ошибок в определении реальных БКЭ из-за эффекта необратимости процессов нагрев/охлаждение и приложение/снятие давления.

Для фазовых переходов, характеризующихся отрицательным барическим коэффициентом,  $dT/dp < 0$ , барокалорические эффекты при приложении ( $0 \rightarrow p$ ) и снятии ( $p \rightarrow 0$ ) давления определяются с использованием данных о температурных зависимостях энтропии в режимах нагрева,  $S_H$ , и охлаждения,  $S_C$ :

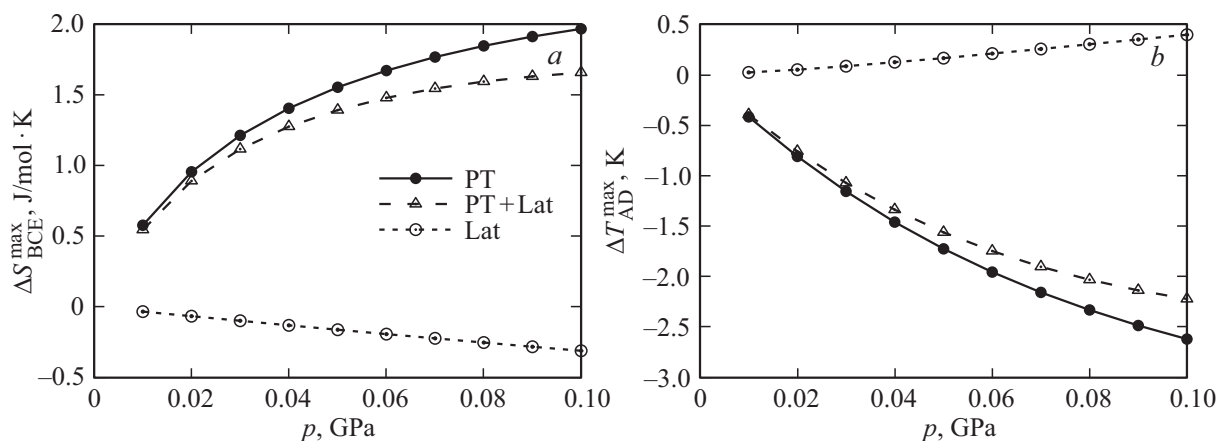
$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{BCE}}(T, p \rightarrow 0) &= S_C(T, 0) - S_C(T, p), \\ \Delta S_{\text{BCE}}(T, 0 \rightarrow p) &= S_H(T, p) - S_H(T, 0), \\ \Delta T_{\text{AD}}(T, p \rightarrow 0) &= T(S_C, 0) - T(S_C, p), \\ \Delta T_{\text{AD}}(T, 0 \rightarrow p) &= T(S_H, p) - T(S_H, 0). \end{aligned} \quad (7)$$

Рассчитанные с использованием соотношений (7) зависимости экстенсивного,  $\Delta S_{\text{BCE}}$ , и интенсивного,  $\Delta T_{\text{AD}}$ , эффектов от температуры при различных давлениях показаны на рис. 6.

Из-за наличия гистерезиса  $\delta T_3 \approx 4.5$  К [22] обратимый экстенсивный БКЭ наблюдается при давлениях  $p_{\text{rev}} \geq \delta T_3 / (dT_3/dp) \approx 0.05$  GPa.



**Рис. 6.** Температурные зависимости экстенсивного,  $\Delta S_{\text{BCE}}$ , и интенсивного,  $\Delta T_{\text{AD}}$ , БКЭ с учетом изменения энтропии решетки при приложении и снятии давления.



**Рис. 7.** Зависимости от давления максимальных значений экстенсивного (а) и интенсивного (б) БКЭ, полученные без учета (PT) и с учетом (PT + Lat) теплового расширения кристаллической решетки, а также решеточных вкладов (Lat).

На рис. 7 показаны зависимости от давления максимальных величин  $\Delta S_{\text{BCE}}$  и  $\Delta T_{\text{AD}}$ , а также отдельных вкладов, связанных как с фазовым переходом ( $\Delta S_{\text{BCE}}^{\text{PT}} > 0$  и  $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{PT}} < 0$ ), так и с изменением энтропии решетки ( $\Delta S_{\text{BCE}}^{\text{Lat}} < 0$  и  $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{Lat}} > 0$ ). Величина  $\Delta S_{\text{BCE}}^{\text{PT}}$  с ростом давления стремится к своему максимально возможному значению, равному  $\Delta S_3$ .

Противоположные знаки аномального и решеточного БКЭ приводят к уменьшению суммарных эффектов  $\Delta S_{\text{BCE}}$  и  $\Delta T_{\text{AD}}$ . Максимально возможный экстенсивный БКЭ  $\Delta S_{\text{BCE}}^{\text{max}} \approx 1.7 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 10.5 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$  в исследуемом гидроселенате аммония может быть достигнут при давлении  $\sim 0.1 \text{ GPa}$ , а максимальный интенсивный БКЭ,  $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}} \approx -2.5 \text{ K}$ , реализуется при более высоком давлении  $\sim 0.15\text{--}0.20 \text{ GPa}$ .

Барокалорические эффекты в гидроселенате аммония оказались не столь значительными по сравнению с

аналогичными параметрами ранее исследованного нами АНС [5–7], рассматриваемого в качестве перспективного рабочего тела в твердотельных рефрижераторах с большой холодопроизводительностью. По нашему мнению, это может быть связано с изменением химического давления, обусловленным замещением центрального атома,  $\text{Se} \rightarrow \text{S}$ , что привело к значительному упорядочению структуры при комнатной температуре и, как следствие, к небольшим изменениям энтропии при низкотемпературных фазовых переходах.

## 5. Заключение

Исследование теплоемкости, теплового расширения и восприимчивости к гидростатическому давлению гидроселената аммония,  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ , выявило следующие моменты.



Ниже комнатной температуры обнаружены аномалии свойств, связанные с фазовыми переходами между пара-/пироэлектрической ( $T_1$ ) ↔ несоразмерной ( $T_2$ ) ↔ сегнетоэлектрической ( $T_3$ ) ↔ пара-/пироэлектрической фазами. В результате термоциклирования в экспериментах, связанных с измерениями теплоемкости и теплового расширения, не обнаружено существенных изменений температур и последовательности фазовых переходов, как и образования метастабильных фаз.

Детальные калориметрические исследования позволили надежно установить изменения энтропии при фазовых переходах и температурные интервалы их существования. Три независимыми методами определена восприимчивость к гидростатическому давлению температуры перехода между сегнетоэлектрической и низкотемпературной пара-/пироэлектрической фазами. Расширение температурной области стабильности сегнетоэлектрической фазы под давлением подтверждается отрицательными знаками барического коэффициента  $dT_3/dp$  и изменения спонтанной деформации.

Определены экстенсивный и интенсивный барокалорические эффекты, оказавшиеся не столь значительны по сравнению с параметрами материалов, перспективных для использования в качестве рабочих тел в твердотельных холодильниках с большой холодопроизводительностью. Однако, благодаря очень низкому гидростатическому давлению ( $< 0.1$  ГПа), необходимому для достижения максимальных барокалорических параметров  $NH_4HSe$ , его можно рассматривать как вполне достойный твердый хладагент в холодильных циклах малогабаритных охлаждающих устройств.

## Благодарности

Рентгенографические и дилатометрические данные получены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

## Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-10014, Красноярского краевого фонда науки, <https://rscf.ru/project/23-22-10014/>.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] P. Lloveras, E. Stern-Taulats, M. Barrio, J.-L. Tamarit, S. Crossley, W. Li, V. Pom-jakushin, A. Planes, L. Mañosa, N.D. Mathur, X. Moya. *Nature Commun.* **6**, 8801 (2015).
- [2] V.S. Bondarev, E.A. Mikhaleva, M.V. Gorev, I.N. Flerov. *J. Alloys Compd.* **892**, 162130 (2022).
- [3] E. Mikhaleva, M. Gorev, V. Bondarev, E. Bogdanov, I. Flerov. *Scripta Materialia* **191**, 149 (2021).
- [4] S. Crossley, W. Li, X. Moya, N.D. Mathur. *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* **374**, 20150313 (2016).
- [5] E.A. Mikhaleva, I.N. Flerov, A.V. Kartashev, M.V. Gorev, E.V. Bogdanov, V.S. Bondarev. *Solid State Sci.* **67**, 1 (2017).
- [6] E.A. Mikhaleva, I.N. Flerov, V.S. Bondarev, M.V. Gorev, A.D. Vasiliev, T.N. Davydova. *Ferroelectrics* **430**, 1, 78 (2012).
- [7] E.A. Mikhaleva, M.V. Gorev, M.S. Molokeev, A.V. Kartashev, I.N. Flerov. *J. Alloys Compd.* **839**, 155085(2020).
- [8] R. Poprawski, J. Dziedzic. *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 355 (1984).
- [9] Ph. Colomban, A. Rozycki. A. Novak. *Solid State Commun.* **67**, 969 (1988).
- [10] J. Przeslawski, B. Kosturek, Z. Chapla. *Ferroelectrics* **401**, 79 (2010).
- [11] R. Poprawski. *Solid State Commun.* **67**, 629 (1988).
- [12] Z. Czafla. *Acta Univ. Wratislaviensis* **550**, 1 (1985).
- [13] I.P. Aleksandrova, O.V. Rosanov, Yu.A. Sukhovskiy, Yu.A. Moskvich. *Phys. Lett. A* **95**, 339 (1983).
- [14] I.P. Aleksandrova, Ph. Colomban, F. Denver, N.Le. Calve, A. Novak, B. Pasquier, A. Rozycki. *Phys. Status Solidi A* **111**, 531 (1989).
- [15] В.С. Красиков, Л.И. Жеребцова, М.П. Зайцева. *ФТТ* **23**, 289 (1981).
- [16] R. Poprawski. *Ferroelectrics* **124**, 415 (1991).
- [17] R. Poprawski, I. Dziedzic, W. Bronowska. *Acta Phys. Pol. A* **63**, 601 (1983).
- [18] Ph. Colomban, A. Rozycki, A. Novak. *Solid State Commun.* **67**, 969 (1988).
- [19] И.П. Макарова, Л.А. Мурадян, Е.Е. Ридер, В.А. Сарин, И.П. Александрова, В.И. Симонов. *Кристаллография* **35**, 647 (1990).
- [20] I.P. Makarova. *Acta Crystallogr. B* **49**, 11 (1993).
- [21] А.В. Каргашев, И.Н. Флёрв, Н.В. Волков, К.А. Саблина. *ФТТ* **50**, 11, 2027 (2008).
- [22] Р. Поправски, П.С. Смирнов, Б.А. Струков. *ФТТ* **25**, 1339 (1984).
- [23] R. Poprawski, S.A. Taraskin. *Ferroelectrics* **79**, 1, 245 (1988).
- [24] A.B. Pippard. *The Elements of Classical Thermodynamics*. Cambridge University Press, N. Y. (1964).
- [25] M. Gorev, E. Bogdanov, I. Flerov. *J. Phys. D* **50**, 38, 384002 (2017).
- [26] M.V. Gorev, E.V. Bogdanov, I.N. Flerov. *Scr. Mater.* **139**, 53 (2017).

Редактор Т.Н. Василевская