

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

© 2023 г. И. Н. Флёрв<sup>1,2,\*</sup>, М. В. Горев<sup>1,2</sup>, Е. В. Богданов<sup>1,3</sup>, Н. М. Лапташ<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение 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

<sup>4</sup>Институт 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 комплексных 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 ответственно 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	$\delta T_0$ , К	$dT_0/dp$ , К/ГПа	$\Delta S_0$ , 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,  $\Delta S$ :  $\sim 0.1 \cdot R$  и  $\geq R \cdot \ln 2$  ( $R$  – 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,  $\sim 0.5$  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,  $\beta_{\text{Lat}}$ , и др. Для превращений первого рода важным параметром является также температурный гистерезис  $\delta T_0$ .

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

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

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

где  $C_{\text{Lat}}$  – 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  $(dS_{\text{Lat}}/dT)_p$ , 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-

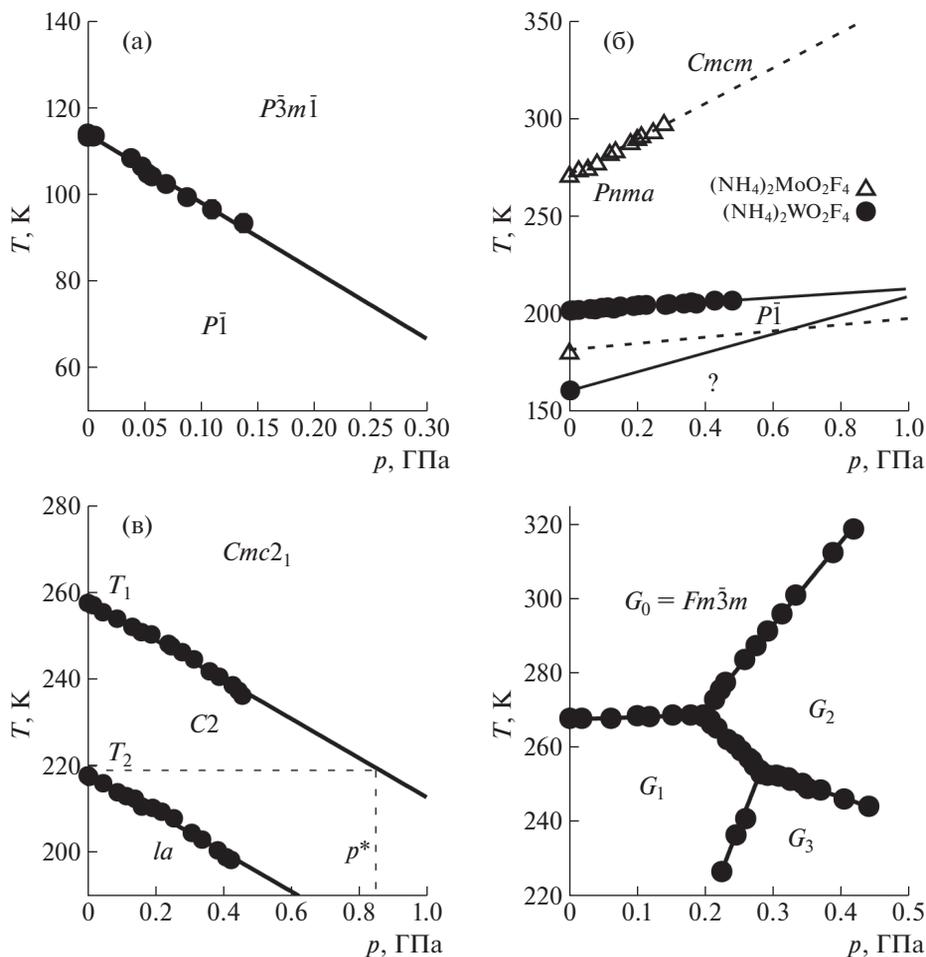


Рис. 1. Фазовые  $T$ – $p$ -диаграммы  $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$  (а),  $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_2\text{F}_4$  ( $M = \text{W}, \text{Mo}$ ) (б),  $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$  (в) и  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  (г).

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  $\delta T_0$ . 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  $\Delta T_{\text{AD}}$  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  $\Delta S_{VCE}(p)$  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].

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

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

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:

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

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  $\beta_{Lat}$ ,

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

Здесь предполагаем, что молярный объем  $V_m$  и коэффициент  $\beta_{Lat}$  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,  $\delta S_0$ , 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	$T_{\text{span}}, \text{K}$	$\Delta S_{\text{ВСЕ}}^{\text{max}}, \text{Дж/кг К}$	$\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}}, \text{K}$	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
$\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$ [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  $\Delta S_0$  (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  $\text{NH}_4$  [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  $|\Delta S_{\text{ВСЕ}}|^{\text{max}} \approx 60 \text{ Дж/кг К}$  и  $|\Delta T_{\text{AD}}|^{\text{max}} \approx 11 \text{ K}$  достижимы при достаточно низких давлениях  $\sim 0.05$ – $0.1 \text{ ГПа}$  (рис. 2в, 2г). Вклады в экстенсивный и интенсивный ВСЕ от изменения энтропии решетки при  $p \leq 0.2 \text{ ГПа}$  незначительны и достигают  $\sim 4 \text{ Дж/кг К}$  и  $\sim 1 \text{ K}$  в интервале 90–110 К. 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 хлад-агента 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  $\delta T_0$  и  $dT_0/dp$ , можно определить минимальное давление, необходимое для достижения обратимых ВСЕ:  $p_{\text{rev}} = \delta T_0/|dT_0/dp|$  [19].

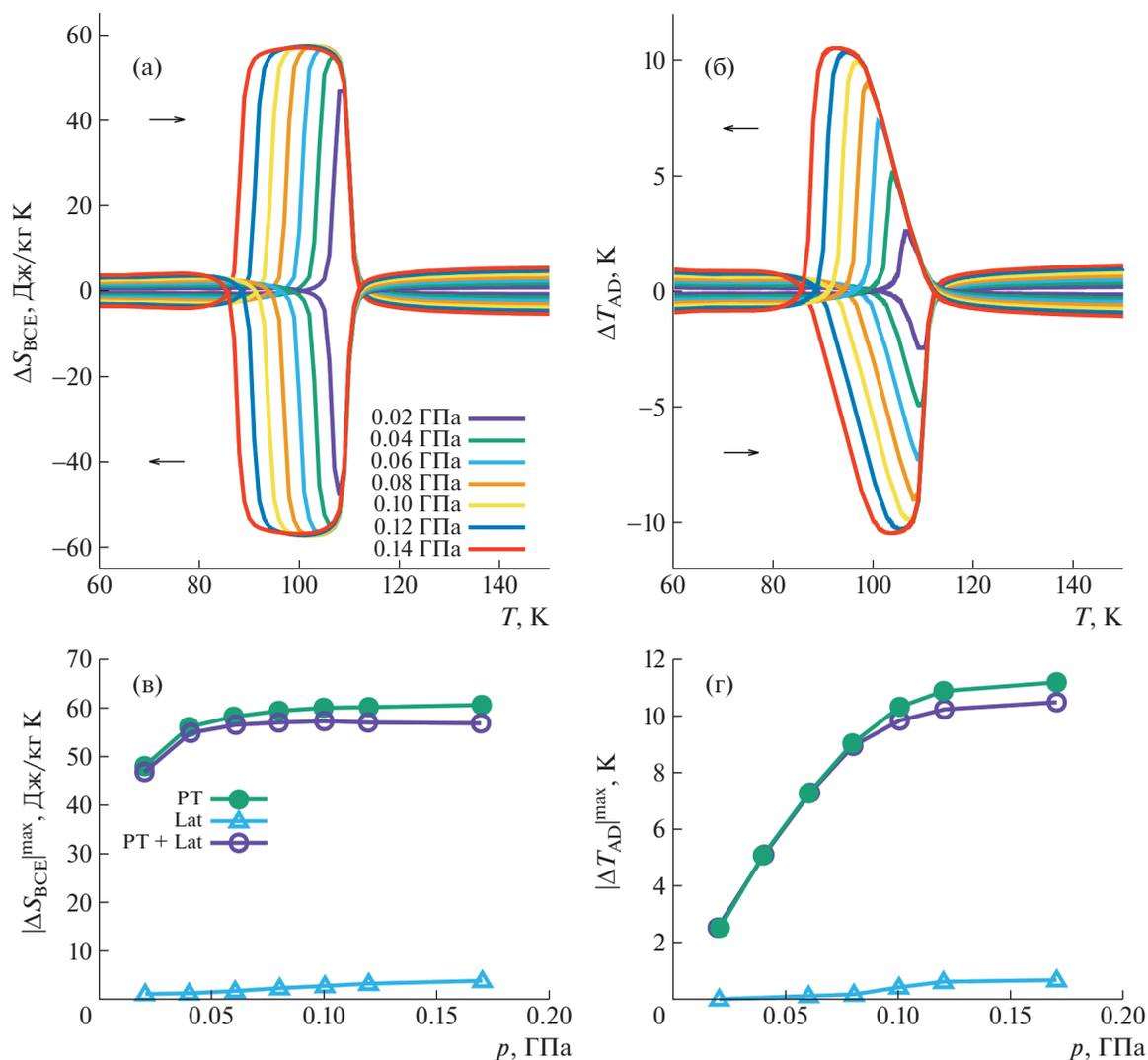
При отрицательном значении  $dT_0/dp$ , как в случае  $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ , изотермические изменения энтропии, происходящие при изменении давления между  $p = 0$  и заданным давлением  $p \neq 0$ , рассчитываются как

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

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

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.  $Smm$ ,  $Z = 4$ ) и образована изолированными  $[\text{MO}_2\text{F}_4]^{2-}$

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

Изменение химического давления, вызванное замещением  $\text{Mo}^{6+}$  ( $0.59 \text{ \AA}$ )  $\rightarrow$   $\text{W}^{6+}$  ( $0.60 \text{ \AA}$ ), 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  $Smm$  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-

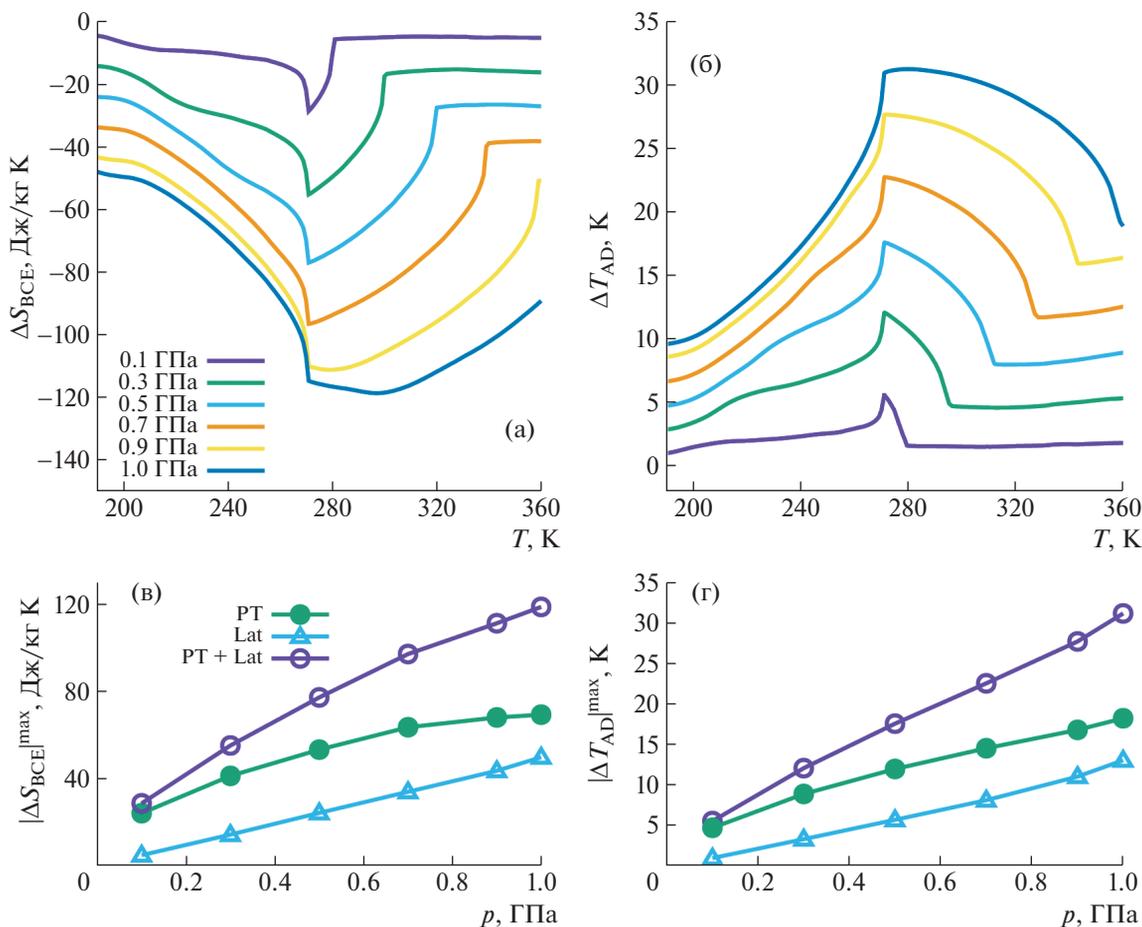


Рис. 3. Экстенсивный (а) и интенсивный (б) ВСЕ в режиме нагрева в  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ . Зависимости от давления максимальных значений экстенсивного (в) и интенсивного (г) ВСЕ в  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ .

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

$\Delta T_{\text{AD}}$  с ростом давления в  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  (рис. 3, 4), во-вторых, более высоких давлений  $p_{\text{rev}}$  (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  $\Delta T_{\text{AD}}$ , 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 пятивалентный Nb не привело к изменению валентности шестикоординированного 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

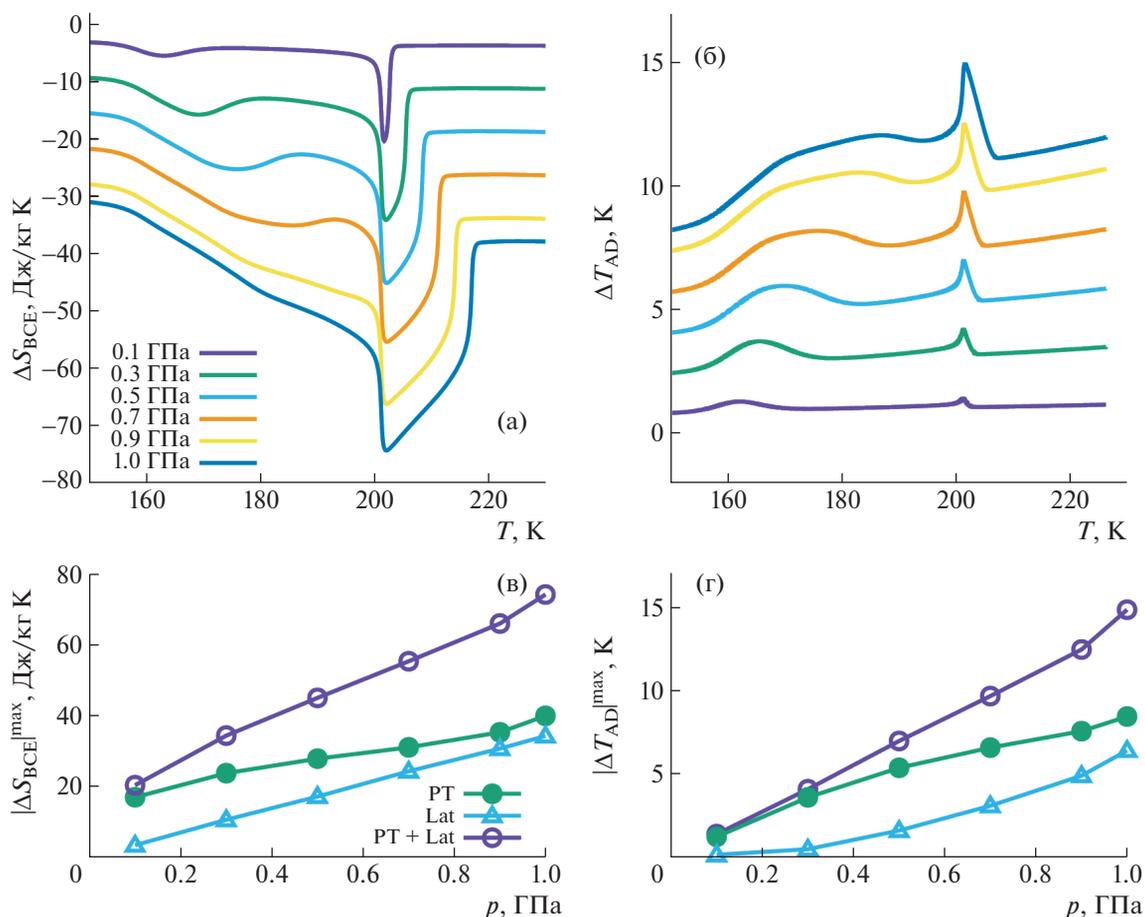


Рис. 4. Экстенсивный (а) и интенсивный (б) ВСЕ в режиме нагрева в  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ . Зависимости от давления максимальных значений экстенсивного (в) и интенсивного (г) ВСЕ в  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ .

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).

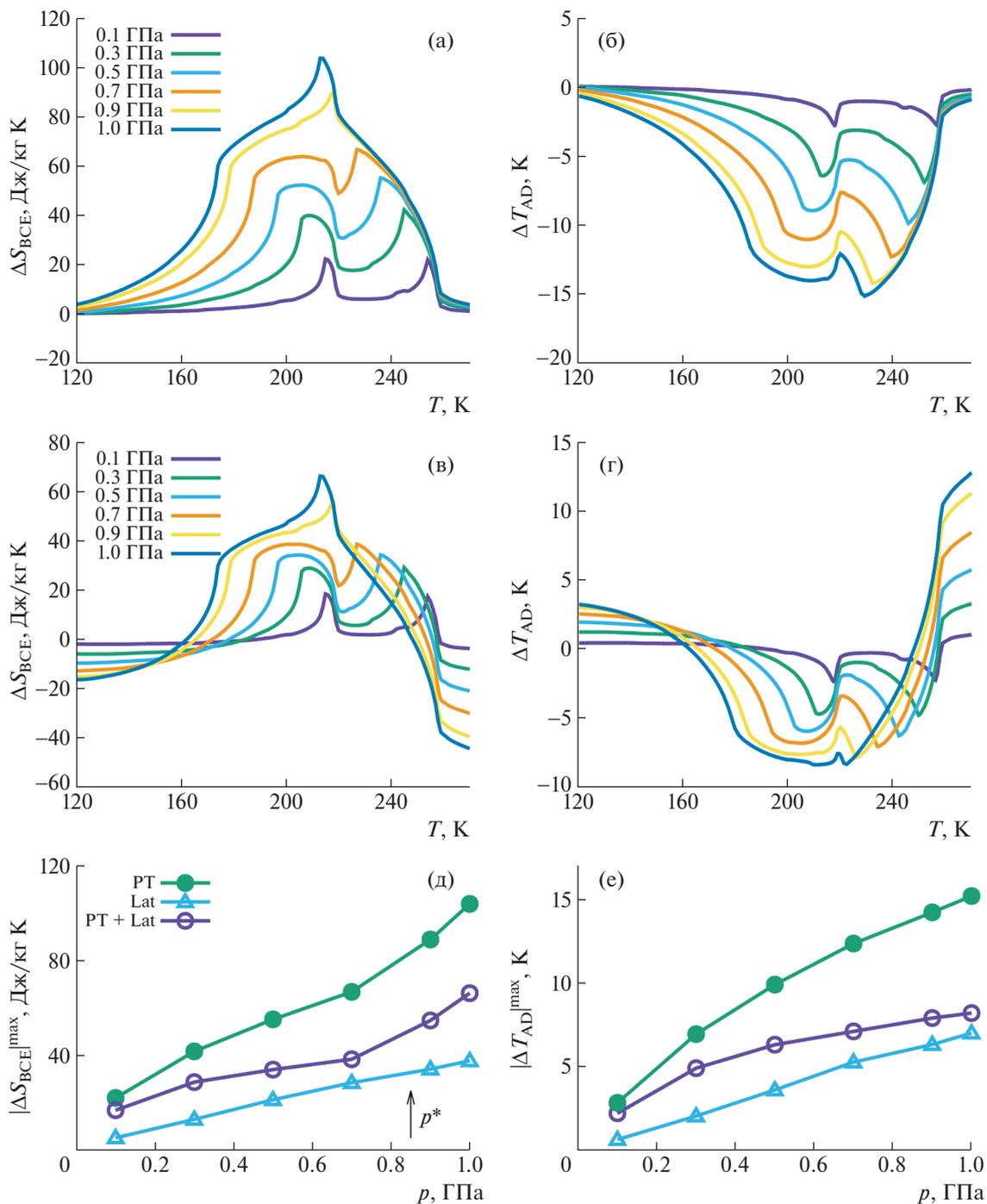
Причина последнего обстоятельства обусловлена тем, что в исходной фазе разупорядочены как квазиоктаэдрические, так и тетраэдрические структурные элементы. При  $T_1$  упорядочение связано с одновременным уменьшением в 2 раза числа ориентаций каждого полиэдра, а при  $T_2$  имеет место полное структурное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

Значения энтропии, рассчитанные для такого типа структурного разупорядочения/упорядочения,  $\Delta S_1 = R \cdot \ln 3 + 2R \cdot \ln 2 = R \cdot \ln 12 = 20.7$  Дж/моль К = 86.2 Дж/кг К и  $\Delta S_2 = R \cdot \ln 2 + 2R \cdot \ln 2 = R \cdot \ln 8 = 17.3$  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 ( $|\Delta S_{\text{ВСЕ}}|^{T_1} = 90$  Дж/кг К,  $|\Delta S_{\text{ВСЕ}}|^{T_2} = 69$  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  $p > p_{\text{min}} \approx 0.5$  ГПа. При  $p > p^* \approx (T_1 - T_2)/(dT_2/dp) \approx 0.9$  ГПа (рис. 1в) наблюдается увеличение  $|\Delta S_{\text{ВСЕ}}|$  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 ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ )  $\rightarrow$   $[\text{NH}_4]^+$  практически не повлияло на соотношение степени 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 ( $\sim 0.6$  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  $\Delta S_0$  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.

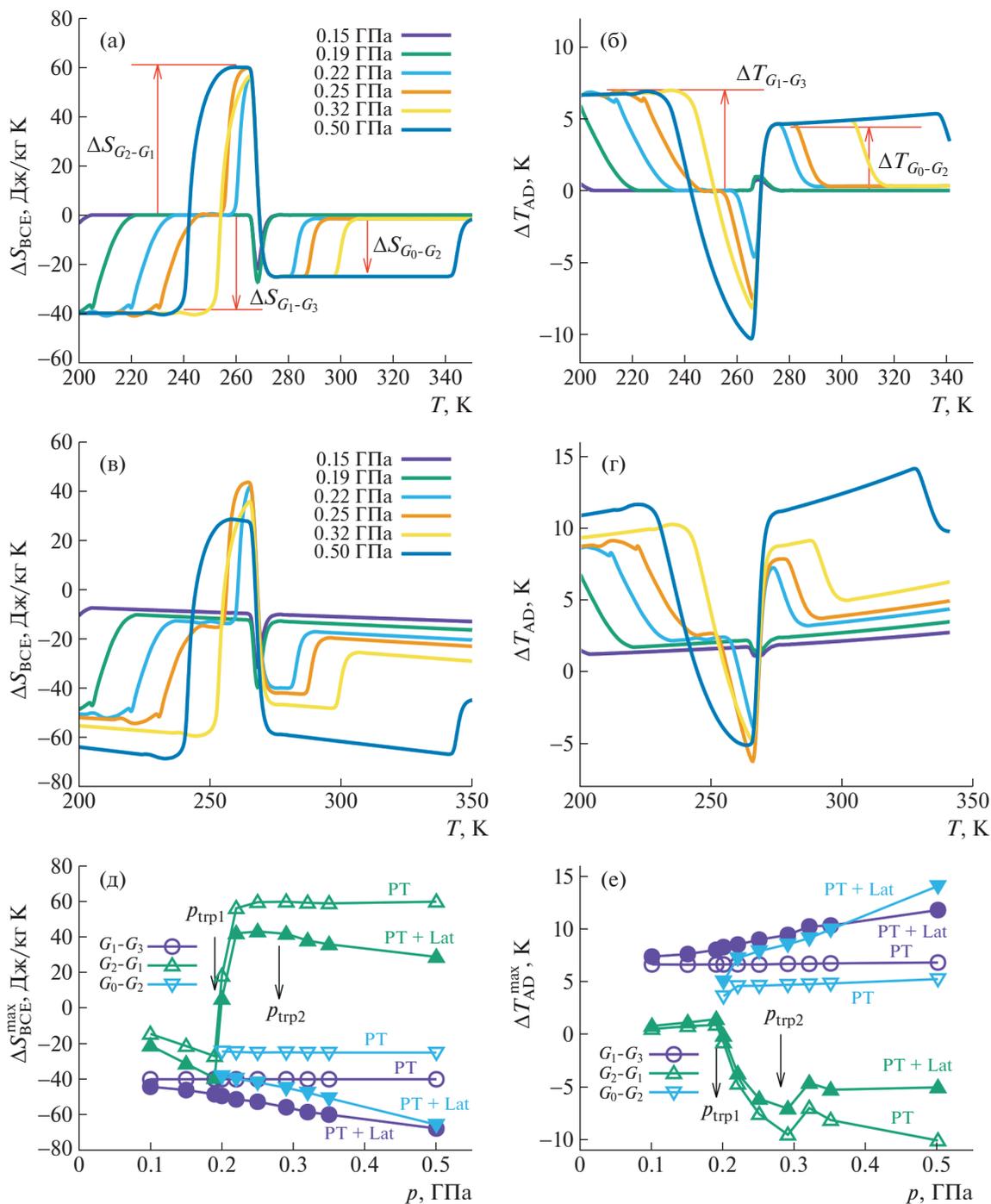
До настоящего времени остаются совершенно неисследованными твердые растворы изоструктурных комплексных фторидов и оксифторидов, образованные путем гетеровалентных замещений центрального атома. В этом отношении, несомненно, перспективным в качестве одного из компонентов выглядит  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  [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  $\Delta S_{\text{ВСЕ}}(T)$  при постоянном давлении,  $\text{RCP} = \Delta S_{\text{ВСЕ}}^{\text{max}} \cdot \Delta T_{[\text{FWHM}]}$ , 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  $\text{CRP} = (\Delta S \Delta T_{\text{rev}}) / (p \cdot \Delta V_0 / 2) \approx 2 (\Delta S_{\text{ВСЕ}} \Delta T_{\text{rev}}) / (p \Delta S_0 dT_0 / dp)$ , где температурный интервал  $\Delta T_{\text{rev}}$  относится к обратимым адиабатическим изменениям температуры, а  $\Delta V_0$  – 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,  $\Delta T_{\text{span}}$ , 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.jrefrig.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.jrefrig.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., Bjørk 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.jrefrig.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., Pyatakov 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. Dpt. 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 галлоидных соединений АВХ<sub>3</sub>. 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., Poepelmeier 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., Трессо 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/10.1080/00150193.2010.48472251>
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/10.1080/00150193.2016.1214525>
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>