

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В. КИРЕНСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

Калорические эффекты в ферроиках и мультиферроиках

Научно-популярный материал

Михалёва Е.А., Флёров И.Н.

Красноярск 2013

АННОТАЦИЯ

Обзор содержит краткое изложение физических и термодинамических принципов нетрадиционных специфических методов охлаждения, основанных на так называемых калорических эффектах, имеющих место в термодинамических системах под действием внешних полей различной природы. В частности, рассматриваются электро-, магнето- и барокалорический эффекты; физическая природа материалов, в которых наиболее ярко выражен тот или иной тепловой эффект; некоторые экспериментальные результаты, позволяющие получить представление о величинах изменения энтропии и/или температуры в результате изотермического и/или адиабатного процессов, а также, в качестве примера, принципиальные схемы холодильных циклов, осуществляемых на основе электро- и магнетокалорических эффектов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение: Общие сведения о калорических эффектах	3
1. Термодинамические аспекты калорических эффектов	8
1.1. Дифференциальные уравнения термодинамики	8
1.2. Адиабатное охлаждение твердых тел различной физической природы за счет калорических эффектов	11
2. Экспериментальное наблюдение и возможность априорной оценки калорических эффектов	13
2.1. Электрокалорический эффект	13
2.2. Магнетокалорический эффект	17
2.3. Барокалорический эффект	20
2.4. Материалы, перспективные для реализации значительных калорических эффектов	24
3. Схемы твердотельных криогенных охладителей	26
3.1. Получение сверхнизких температур (<i>Адиабатное размагничивание</i>)	26
3.2. Квазинепрерывное охлаждение	28
3.3. Электрокалорический холодильник	31
3.4. Магнитный рефрижератор	33
4. Достоинства, недостатки и области применения методов охлаждения, основанных на калорических эффектах в твердых телах	36
4.1. Преимущества твердотельного охлаждения	36
4.2. Недостатки охлаждения на основе ЭКЭ, МКЭ и БКЭ	37
4.3. Сферы использования твердотельных охладителей	38
Заключение	39
Библиографический список	40

ВВЕДЕНИЕ: ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КАЛОРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТАХ

В подавляющем большинстве случаев глубокое охлаждение осуществляется путем использования сжиженных газов, для производства которых используют громоздкие ожижительные установки. Однако применение этих методов далеко не всегда целесообразно. Например, оно находится в противоречии с требованиями, предъявляемыми к современным радиоэлектронным устройствам, работающим в области низких температур, с целью уменьшения тепловых шумов и использования специфических свойств твердого тела при этих температурах. Главные требования заключаются в уменьшении массы и габаритов устройств и увеличении их надежности. Очевидно, что подобным строгим критериям (миниатюрность, длительный срок службы и надежность) должны удовлетворять и криогенные устройства, обслуживающие низкотемпературные радиоэлектронные системы. И тогда в подобных ситуациях использование твердых тел в качестве рабочего тела (хладагента) в криогенных устройствах становится не только целесообразным, но и предпочтительным.

Объединение в одном твердотельном модуле интегральной схемы и охладителя, принципиальная возможность осуществления которого обеспечивается твердотельной криогеникой, является последовательным путем создания твердотельных криоэлектронных интегральных схем. Кроме того, в области самых низких температур устраняются трудности, связанные с малой теплотой испарения гелия и его высокой текучестью.

С другой стороны, в связи с быстрым развитием микро-электро-механических систем (MEMS) и информационных технологий, MEMS оборудование, такое как микросенсоры и актюаторы, портативные интегральные системы (ноутбук и т.д.), становятся все более миниатюрными и многофункциональными. Одна из сопутствующих этому процессу проблем связана с необходимостью охлаждения электронных микросистем. В связи с этим, новые рефрижераторы, основанные, например, на электрокалорическом эффекте могут быть весьма полезными в процессе производства MEMS. Такие холодильники называются *сегнетоэлектрическими MEMS-микроохладителями* (FMM). По сравнению с традиционными механическим компрессорным холодильником и с полупроводниковым термоэлектрическим микроохладителем FMM имеет следующие преимущества: превосходную совместимость с интегральными системами, высокую чувствительность, высокую охлаждающую эффективность, низкую стоимость и т.д.

Итак, становится очевидным, что одним из перспективных направлений поиска новых методов охлаждения является развитие приложений, связанных с так называемыми *калорическими эффектами* различной физической природы, имеющими место в твердых телах. В общем виде эти эффекты связаны с изменением энтропии и температуры термодинамической системы при изменении обобщенных внешних полей (электрического, магнитного и механических напряжений) соответственно в изотермическом и адиабатном процессах.

Эффект нагрева/охлаждения в твердом теле возникает за счет взаимодействия внешнего поля с микроструктурными составляющими самого тела, например, доменами, ионами, ядрами. На рис. 1 показан пример изменения энтропии ферромагнитного материала в изотермическом процессе $T=\text{const}$ и температуры в адиабатных условиях $S=\text{const}$ за счет упорядочивания спинов в магнитном поле ($H \neq 0$).

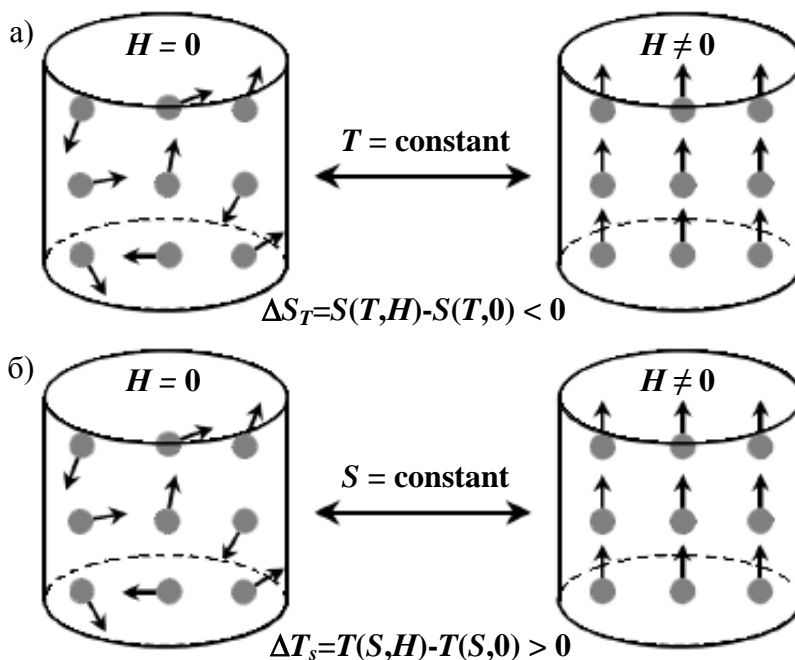


Рис. 1. Схематическое изображение влияния внешнего поля в а) изотермическом и б) адиабатическом процессе.

Исторически ситуация с экспериментальным наблюдением и подтверждением существования калорических эффектов сложилась следующим образом. В 1881 году Е. Варбург впервые наблюдал как образец железа менял температуру при помещении его в магнитное поле. С тех пор интерес исследователей к магнетокалорическому эффекту не убывает, а в последние годы постоянно растет.

Магнетокалорический эффект (МКЭ) – изменение температуры пара- или ферромагнитного вещества в адиабатных условиях (или энтропии в изотермических условиях) напряженности магнитного поля H , в котором находится вещество. С изменением поля на величину dH совершается работа намагничивания $\delta A = M \cdot dH$. В соответствии с Первым законом термодинамики $\delta A = \delta Q - \delta U$ и, таким образом, при $\delta Q = 0$ работа совершается лишь за счет изменения внутренней энергии ($\delta A = -\delta U$). В пара- и ферромагнетиках с ростом H увеличивается намагниченность M , то есть растет число атомных магнитных моментов, параллельных направлению магнитного поля. В результате энергия пара- и ферромагнетиков по отношению к полю и их внутренняя энергия обменного взаимодействия уменьшаются. С другой стороны, внутренняя энергия пара- и ферромагнетиков увеличивается с ростом температуры.

Поэтому, на основании принципа Ле-Шателье – Брауна, при намагничивании должно происходить нагревание вещества. Для ферромагнетиков этот эффект максимален вблизи температуры Кюри, для парамагнетиков МКЭ растет с понижением температуры. При адиабатном уменьшении (или выключении) поля происходит частичное (или полное) разрушение упорядоченных ориентаций магнитных моментов за счет внутренней энергии, что приводит к охлаждению магнетиков.

Ланжевен (1905 г.) обнаружил, что изменение температуры парамагнитного образца при изменении намагниченности является обратимым. В 1926 году Дебай и Джиок впервые предложили принцип адиабатного охлаждения, или точнее технический прием адиабатного размагничивания. И в этом же году были выполнены первые измерения МКЭ [1]. На первом этапе внешнее магнитное поле накладывалось изотермически (система находилась в контакте с поглотителем тепла), что приводило к понижению магнитной энтропии системы. На втором этапе магнитное поле устранялось в адиабатном процессе (система была изолирована от поглотителя тепла). Для сохранения постоянства энтропии система вынуждена понизить температуру.

Несмотря на то, что изменение энтропии, как будет показано далее, может быть индуцировано не только исключительно посредством внешнего магнитного поля, его осуществление путем изменения других внешних термодинамических параметров было исследовано мало.

Сегнетоэлектричество было открыто значительно позже (1920 г.), чем магнетизм, при исследовании кристаллов сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, давшей название обнаруженному явлению. А электрокалорический эффект впервые экспериментально наблюдался И.В. Курчатовым и П.П. Кобеко в 1930 году при исследовании этого же сегнетоэлектрика [2].

Сегнетоэлектрики – кристаллические диэлектрики, обладающие в определенном интервале температур спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, которая возникает в кристаллах в результате фазового перехода и существенно изменяется под влиянием внешних воздействий.

Электрокалорический эффект (ЭКЭ) является родственным МКЭ и представляет собой общее свойство диэлектриков изменять температуру под воздействием внешнего электрического поля E в адиабатных условиях (или энтропию в изотермических условиях). Для сегнетоэлектриков ЭКЭ является максимальным вблизи температуры фазового перехода.

Рассуждения, использованные для описания механизма МКЭ, могут быть применены и для объяснения ЭКЭ с учетом электрической природы явления: В диэлектриках с ростом E увеличивается поляризация P , то есть растет число дипольных моментов, параллельных направлению электрического поля. При адиабатном изменении внешнего электрического поля в результате работы по созданию или разрушению макроскопической электрической поляризации происходит увеличение или уменьшение внутренней энергии, что приводит к нагреванию или охлаждению диэлектриков.

Оба калорических эффекта долгое время не привлекали серьезного внимания с точки зрения попыток осуществления на их основе холодильных циклов из-за их наиболее яркой выраженности лишь при достаточно низких температурах и слишком небольших величин обратимых МКЭ и ЭКЭ для практического использования. Однако, постепенный прогресс теоретических и экспериментальных методов исследования магнето- и электротепловых свойств материалов способствовал периодическому возобновлению интереса к исследованию МКЭ и ЭКЭ по двум причинам. Во-первых, эти эффекты позволяют получить информацию о магнитных и сегнетоэлектрических фазовых переходах, которую невозможно получить посредством других экспериментальных методов, и, во-вторых, возможно их использование для осуществления магнитных и сегнетоэлектрических холодильных машин.

В настоящее время оба метода охлаждения зарекомендовали себя в качестве одних из наиболее эффективных и перспективных способов охлаждения в широком интервале температур как ниже, так и выше комнатной температуры [3-8]. Однако все магнитные и сегнетоэлектрические холодильные машины имеют недостаток, связанный с необходимостью использования достаточно сильных магнитных и электрических полей, чтобы достичь эффектов охлаждения в интервале температур ~ 1 К. Так, например, для получения изменения температуры в 1 К в диэлектрике при 300 К необходимо поле $E \approx 10^4$ кВ/см. Одним из путей решения проблемы практического использования МКЭ и ЭКЭ является создание активных калорических элементов, обладающих “размытыми” фазовыми переходами, в которых возможно получение указанных температурных вариаций в широкой области температур.

Вполне очевидно, что наряду с магнитным и электрическим полями воздействие на энтропию термодинамической системы может оказывать и “силовое” поле, то есть гидростатическое и/или одноосное давление.

Явление изменения энтропии термодинамической системы при постоянной температуре (или температуры в адиабатных условиях) под влиянием гидростатического или одноосного давления называется барокалорическим или пьезокалорическим эффектом (БКЭ, ПКЭ).

Несмотря на очевидность этого эффекта, в твердых телах он был мало исследован до недавнего времени. Лишь в 1998 году был предложен способ адиабатного охлаждения соединений, содержащих редкоземельные ионы, в окрестности индуцированного внешним давлением структурного фазового перехода [9]. В основе метода лежало использование эффекта влияния давления на магнитную энтропию. Как будет видно далее, результаты работ [9,10] стимулировали исследования БКЭ в сегнетоэлектрических и сегнетоэластических системах.

Сегнетоэластики – диэлектрические монокристаллы, отдельные области которых (сегнетоэластические домены) отличаются различной спонтанной деформацией кристаллической решетки относительно некоторой исходной [11]. В отличие от ферромагнетиков и сегнетоэлектриков, характеризующихся наличием намагниченности и

поляризации, в сегнетоэластиках при понижении температуры возникает спонтанная деформация в результате фазового перехода из исходной параэластической фазы в менее симметричную сегнетоэластическую фазу, а разбиение кристалла на домены при этом соответствует минимуму упругой энергии кристалла. В отличие от линейно-упругих материалов, упругость которых подчиняется закону Гука, зависимость деформации сегнетоэластиков от приложенного механического напряжения имеет вид петли гистерезиса.

Ферромагнетики, сегнетоэлектрики (ферроэлектрики) и сегнетоэластики (ферроэластики), несмотря на разную природу происходящих в них фазовых переходов, демонстрируют целый ряд сходных свойств: возникновение доменов, аномалии физических свойств в окрестности переходов, наличие гистерезиса и др. В 1969 году японским ученым Кэтзиро Аизу они были объединены в один класс веществ с общим названием *ферроики*, что связано с наличием в их названиях общей приставки “ферро”.

Мультиферроики – класс кристаллических твердых тел, в которых сосуществуют хотя бы два из трех физических явлений - магнитной, электрической или механической природы.

I. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КАЛОРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ

1.1. Дифференциальные уравнения термодинамики

Для рассмотрения в дальнейшем термодинамических принципов калорического охлаждения нам не обойтись без дифференциальных уравнений термодинамики.

Термодинамический метод исследования, или метод потенциалов Дж. Гиббса (1874-1878), позволяет установить, во-первых, связь между различными термодинамическими свойствами в состоянии равновесия и, во-вторых, условия, определяющие это состояние равновесия. Задачи решаются с помощью дифференциальных уравнений термодинамики, которые могут быть получены на основе объединенного уравнения Первого и Второго законов термодинамики, записанного для равновесного процесса:

$$dU = TdS - pdV + Y_1dx_1 + Y_2dx_2 + \dots \quad (1)$$

Первые два члена справа характеризуют тепловое и механическое воздействие окружающей среды на закрытую систему. Дополнительные члены типа Ydx необходимо учитывать, если система имеет переменную массу и/или находится во внешнем поле (магнитном, электрическом, “силовом”). В правой части (1) величины, стоящие перед знаком дифференциала (Y_i) называются обобщенными силами (p, E, H), под знаком дифференциала (x_i) – обобщенными координатами (V, P, M).

С помощью преобразований Лежандра из (1) можно получить выражения для дифференциалов энтальпии

$$d\bar{H} = TdS + Vdp + Y_1dx_1 + Y_2dx_2 + \dots, \quad (2)$$

свободной энергии Гельмгольца

$$dF = -SdT - pdV + Y_1dx_1 + Y_2dx_2 + \dots, \quad (3)$$

и свободной энергии Гиббса

$$d\Phi = -SdT + Vdp + Y_1dx_1 + Y_2dx_2 + \dots \quad (4)$$

В общем виде уравнения (1-4) могут быть представлены как

$$d\Psi = \sum Y_i dx_i, \quad (5)$$

где Ψ – одна из характеристических функций (внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса).

Так как характеристические функции - функции состояния, то их дифференциалы являются полными дифференциалами и тогда

$$Y_i = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right)_{x_1, x_2, \dots, x_n} \quad (6)$$

На основании теоремы о равенстве смешанных производных из (6) следует

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial x_k}\right)_{x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n} = \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_k \partial x_i}\right) = \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i \partial x_k}\right) = \left(\frac{\partial Y_k}{\partial x_i}\right)_{x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_n}. \quad (7)$$

То есть, принцип построения дифференциальных уравнений термодинамики следующий:

для каждой пары членов суммы (5) частные производные от обобщенной силы по “чужой” обобщенной координате при постоянных “своей” и всех остальных координатах равны между собой.

Для простейших термодинамических систем члены типа Ydx в (1)-(4) отсутствуют и уравнения (7) приобретают вид уравнений Максвелла:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (11)$$

Однако, если термодинамическая система находится во внешнем электрическом E или магнитном H полях, которые приводят к появлению электрической поляризации P и/или намагниченности M , то члены типа Ydx в (1-4) имеют вид EdP и HdM или соответственно PdE и MdH в зависимости от того, какие параметры выбраны в качестве независимых. Таким образом, условия выполнения уравнений Максвелла (8-11), требуют постоянства дополнительных параметров и приобретают следующий вид, например в случае (10-11):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, E, H} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, E, H} \quad (10a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, E, H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, E, H} \quad (11a)$$

С другой стороны, наличие внешних полей приводит к существенному увеличению числа уравнений Максвелла за счет варьирования более широкого круга пар сопряженных переменных. Для ферроиков это следующие пары: $T, S; p, V; E, P; H, M$, и работа, производимая в объеме ферроика V под действием бесконечно малого изменения объема, диэлектрической поляризации и намагниченности в присутствии однородного электрического и магнитного полей,

определяется суммой механической dW_{ME} , электростатической dW_E и магнитной dW_M работ [12]

$$dW = dW_{ME} + dW_E + dW_M = -pdV + EdP + HdM \quad (12)$$

Для ферроидной/мультиферроидной систем термодинамические потенциалы имеют вид:

$$\text{свободная энергия Гельмгольца} \quad F = U - TS \quad (13a)$$

$$\text{энтальпия} \quad \bar{H} = U + pV - EP - HM \quad (13b)$$

$$\text{свободная энергия Гиббса} \quad \Phi = U - TS + pV - EP - HM \quad (13в)$$

Дифференциальные формы потенциалов выглядят следующим образом:

$$dU = TdS - pdV + EdP + HdM \quad (14a)$$

$$dF = -SdT - pdV + EdP + HdM \quad (14б)$$

$$d\bar{H} = TdS + Vdp - PdE - MdH \quad (14в)$$

$$d\Phi = -SdT + Vdp - PdE - MdH \quad (14г)$$

Необходимо иметь в виду, что для мультиферроиков в уравнениях (14) могут присутствовать и смешанные члены типа MdE и PdH за счет прямого и обратного магнетоэлектрического эффектов. Эти эффекты заключаются в том, что в материалах двойной физической природы при помещении их в электрическое или магнитное поле возникает намагниченность $M = \alpha E$ или соответственно электрическая поляризация $P = \alpha H$. Таким образом, изменение энтропии мультиферроика может быть инициировано как магнитным, так и электрическим полем.

Поскольку каждый термодинамический потенциал (14) содержит полное описание рассматриваемой ферроидной/мультиферроидной системы, можно вывести достаточно большое количество тождеств (уравнений Максвелла), связывающих их производные. Ниже приведены наиболее часто используемые уравнения:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{T,P,H} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{E,P,H} ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,V,M} = - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,V,M} \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,P,E} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P,E} ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T,V,P} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,V,P} \quad (16)$$

1.2. Адиабатное охлаждение твердых тел различной физической природы за счет калорических эффектов

Принимая во внимание, что энтропия твердого тела, является функцией состояния, зависящей в общем случае от таких термодинамических переменных, как температура T , давление p , электрическое E и магнитное H поля, можно представить ее дифференциал в следующем виде:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,E,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,E,H} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{T,p,H} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p,E} dH. \quad (17)$$

Учитывая уравнения (10а, 11а, 15, 16) и $(\partial S / \partial T)_x = C_x / T$ ($x - p, E, H$), получаем выражение для изменения температуры термодинамической системы в адиабатном процессе ($dS=0$) наложения/снятии внешнего поля

$$dT = -\frac{T}{C_{p,E,H}} \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,E,H} dp + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{E,p,H} dE + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{E,p,H} dH \right] \quad (18)$$

Очевидно, что изменение только одного внешнего параметра (p или E , или H), в соответствии с (17), ведет к изменению энтропии ΔS , соответствующему процессу 1-2 на рис. 2. Последующее адиабатное изменение одного из *независимых параметров* приводит к понижению температуры на величину ΔT_{AD} , (рис. 2, этап 2-3)

Из рис. 2 видно, что величина адиабатического изменения температуры вещества определяется относительным изменением его энтропии в поле, то есть существенно зависит от наклона кривой $S(T,p,E,H)$. Изотермическое изменение энтропии сохраняется практически постоянным.

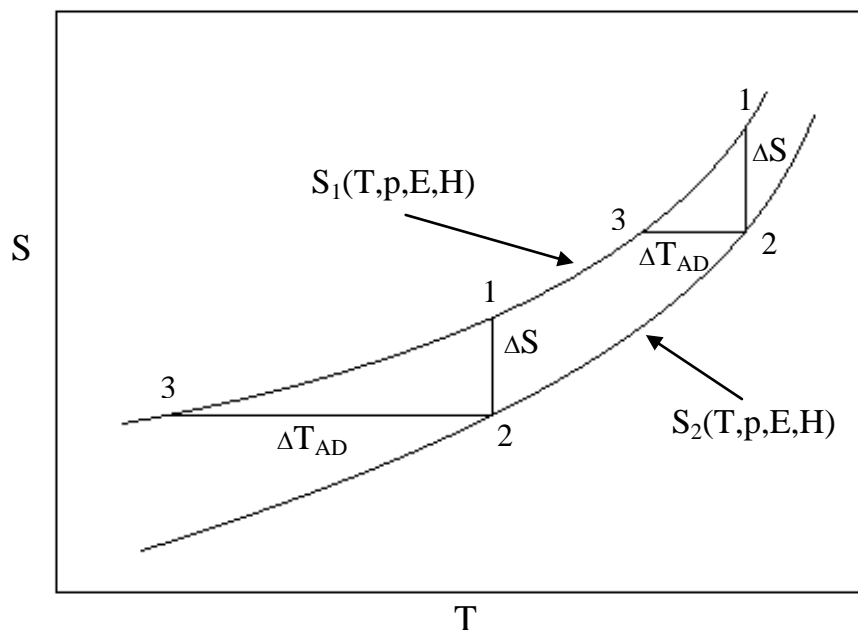


Рис. 2. Схематическое представление адиабатического охлаждения.

Примем во внимание, что полная энтропия термодинамической системы, то есть не связанная с единицей количества вещества, является экстенсивной величиной. Тогда в общем случае изменение энтропии ΔS в (17) можно назвать **экстенсивным калорическим эффектом**. Так как температура является интенсивным параметром, то эффект изменения температуры ΔT_{AD} - **интенсивный калорический эффект**.

Вклады в суммарную энтропию от электрической и магнитной подсистем определяются в первом приближении для конкретного случая количеством возможных состояний каждого из электрических или магнитных моментов системы. Например, в области 100 К вклад магнитный значительно меньше энтропии, связанной с тепловыми колебаниями решетки. Именно поэтому долгое время считалось, что эффективность адиабатического размагничивания в этой области температур очень низка. Однако с понижением температуры энтропия решетки убывает значительно быстрее и в районе 1 К становится малой по сравнению с магнитной энтропией. Это и позволяет осуществить эффективный тепловой цикл, приводящий к понижению температуры парамагнетика до $T \ll 1$ К.

С другой стороны, в соответствии с анализом, выполненным в [6, 13], наиболее перспективными материалами для реализации ЭКЭ, МКЭ и БКЭ являются ферроики, испытывающие фазовые переходы различной физической природы. Причем наиболее значительных эффектов можно ожидать в случае, когда в исходной высокотемпературной фазе отдельные структурные или магнитные элементы являются разупорядоченными, так как их упорядочение при наложении внешнего поля будет сопровождаться значительным изменением энтропии или температуры (в зависимости от условий сопряжения с внешней средой). Именно в области фазовых переходов достигают максимальных значений частные производные уравнениях (10а, 11а, 15, 16), (17) и (18) за счет аномального поведения намагниченности, поляризации и деформации.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ И ВОЗМОЖНОСТЬ АПРИОРНОЙ ОЦЕНКИ КАЛОРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ

Непосредственно экспериментальным путем можно измерить лишь величину интенсивного калорического эффекта ΔT_{AD} . Понятно, что реальные условия эксперимента, безусловно, являются квазиадиабатическими. Но чем больше они соответствуют условию $S=\text{const}$, тем меньше теплообмен с окружающей средой и тем более точно будет определяться величина ΔT_{AD} . Принято считать, что минимизация времени проведения процесса, то есть наложения или снятия любого поля, и фиксации отклика исследуемой термодинамической системы (ΔT_{AD}), позволяет соблюдать условия адиабатичности. Однако следует иметь в виду, что большинство материалов, перспективных для реализации в них калорических эффектов, обладают невысокой теплопроводностью, а датчики регистрации изменений их температуры – тепловой инерционностью. Поэтому наиболее надежным устройством паспортизации интенсивного калорического эффекта является адиабатический калориметр, в котором сравнительно легко можно регулировать и действительно минимизировать теплообмен образца с окружающей средой. Калориметрические исследования, в принципе, могут дать информацию и об экстенсивном калорическом эффекте (ΔS) путем измерений температурной зависимости теплоемкости материалов в зависимости от температуры, а также обобщенного поля. Однако техника для выполнения этих экспериментов довольно сложна, особенно при измерении температурных зависимостей теплоемкости под давлением. Именно поэтому, чаще всего предпочитают определять величину ΔS косвенным путем, измеряя температурные зависимости поляризации и намагниченности в изобарных условиях и используя затем уравнения (15), (16).

Ниже будут рассмотрены некоторые конкретные экспериментальные методы и данные, полученные с их помощью, а также приведены выражения для приближенной априорной оценки калорических эффектов.

2.1. Электрокалорический эффект

Как было сказано выше, ЭКЭ заключается в изменении энтропии системы в электрическом поле. Если энтропия $S(T, E)$ рассматривается в отсутствие магнитного поля и при постоянном давлении, то (17) приобретает вид

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, E} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{T, p} dE. \quad (19)$$

Принимая во внимание (15) и соотношение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,E} = \frac{c_{p,E}}{T}, \quad (20)$$

где $c_{p,E}$ – теплоемкость при $E=\text{const}$ и $p=\text{const}$, можно получить выражения, характеризующие изменения температуры и энтропии диэлектрика при изменении напряженности внешнего электрического поля соответственно при условиях $dS=0$ и $dT=0$:

$$dT = -\frac{T}{c_{p,E}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{p,E} dE. \quad (21a)$$

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{p,E} dE \quad (21б)$$

Так как эти изменения пропорциональны производной от спонтанной поляризации по температуре, то наиболее сильных эффектов следует ожидать в сегнетоэлектриках, причем вблизи температуры фазового перехода, где зависимость $P(T)$ наиболее сильная.

Если в качестве независимых переменных выбрать не E и T , а P и T , то изменение температуры в адиабатных условиях будет иметь вид.

$$dT = -\frac{T}{c_{p,P}} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p,P} dP. \quad (22)$$

где $c_{p,P}$ – теплоемкость при $P=\text{const}$ и $p=\text{const}$.

В термодинамической теории сегнетоэлектричества [14] часть термодинамического потенциала, связанную с диэлектрической поляризацией, принято представлять в виде разложения по степеням P

$$\Delta\Phi = A_T(T - T_K)P^2 + BP^4 + \dots - EP, \quad (23)$$

где T_K – температура Кюри. Коэффициент A_T связан с константой Кюри соотношением $A_T = 2\pi/C$.

В этом случае, на основании условия $\partial\Phi/\partial P = 0$, электрическое уравнение состояния сегнетоэлектрика принимает вид

$$E = 2A_T(T - T_K)P + 4BP^3 + \dots \quad (24)$$

Тогда из (22) получаем

$$dT = \frac{2A_T TP}{c_{p,P}} dP. \quad (25)$$

Последнее равенство справедливо как для сегнетоэлектрической, так и для параэлектрической фаз. В первой фазе наложение на термодинамическую систему внешнего электрического поля приводит к возникновению индуцированной поляризации P_u и полная поляризация равна сумме $P = P_u + P_c$. Здесь P_c –

спонтанная поляризация, возникающая в сегнетоэлектрике при охлаждении ниже температуры фазового перехода. Тогда, интегрируя уравнение (25), получим

$$\Delta T_{AD} = \frac{A_T T}{c_{p,P}} (P^2 - P_C^2). \quad (26)$$

Для параэлектрической фазы, где спонтанная поляризация отсутствует, изменение температуры определяется только величиной индуцированной составляющей

$$\Delta T_{AD} = \frac{A_T T}{c_{p,P}} P^2. \quad (27)$$

Следует учесть, что значительные электрические напряжения ($>10^2$ В), прикладываемые к испытуемым диэлектрическим объектам с недостаточно высоким электрическим сопротивлением, могут вызывать их необратимый нагрев за счет выделения Джоулева тепла. Это обстоятельство играет важную роль при отборе материалов для практического применения.

Рассмотрим схему экспериментального наблюдения ЭКЭ и графически продемонстрируем обратимый и необратимый тепловые эффекты, обусловленные приложением к образцу электрического поля. В работе [15] выполнены измерения на кристалле NH_4HSO_4 , который, будучи параэлектриком при комнатной температуре, претерпевает фазовый переход второго рода в сегнетоэлектрическое состояние в районе $T_1=271$ К. Этот кристалл является одноосным сегнетоэлектриком, то есть спонтанная поляризация ниже температуры T_1 возникает в нем только вдоль одной кристаллографической оси. С целью получения надежной информации об интенсивном калорическом эффекте исследования были выполнены в адиабатическом калориметре. Схема монтажа образца внутри адиабатического экрана показана на рис. 3.

Исследуемый кристаллический образец 1 представлял собой параллелепипед ($28 \times 15 \times 4.5$) мм³, на наибольшие по площади грани которого, перпендикулярные сегнетоэлектрической оси, методом вакуумного напыления наносились серебряные электроды 2, к которым прикладывалось напряжение U , создающее электрическое поле внутри образца. Нагреватели образца 3 представляли собой тонкие слюдяные пластинки, обклеенные константановым проводом ($d = 0.1$ мм) и полированной алюминиевой фольгой, и с помощью контактной смазки прикреплялись к граням образца. Собранный образец + нагреватель подвешивалась на тонких нитях ($d \approx 0.1$ мм) внутри адиабатического экрана 4. Для контроля температуры образца использовался прецизионный платиновый термометр сопротивления 5, который монтировался на адиабатическом экране. Разность температур между адиабатическим экраном и образцом $\Delta T_{э-о}$ контролировалась с помощью батареи медь-константановых термопар 6, сигнал от которых поступал в цепь регулирования, обеспечивающую поддержание величины $\Delta T_{э-о}$, близкой к нулю с точностью до $\sim 10^{-4}$ К.

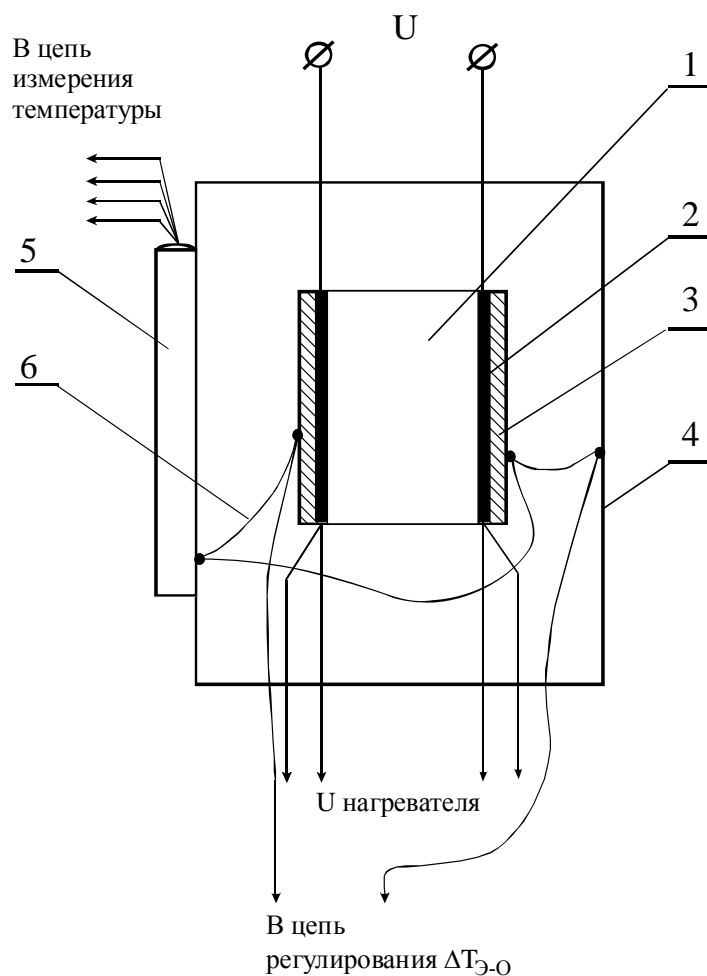


Рис. 3. Схема монтажа образца в адиабатическом экране калориметра для измерений ЭКЭ.

На рис. 4 показаны результаты измерений в сегнетоэлектрической фазе вблизи температуры фазового перехода ($T_1 - T$) ≈ 3 К [15].

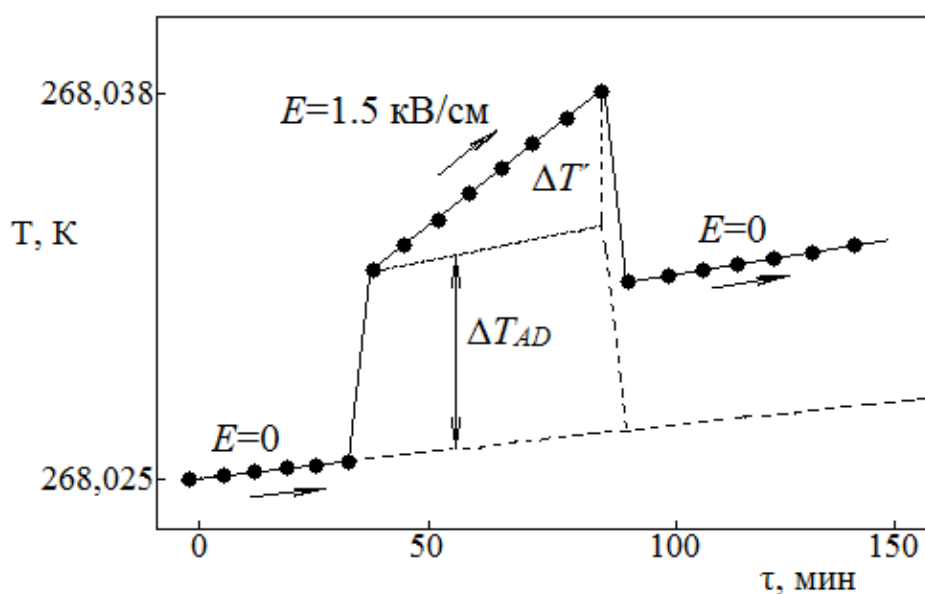


Рис. 4. Влияние электрического поля на температуру кристалла NH_4HSO_4 .
 ΔT_{AD} – изменение температуры за счет ЭКЭ,
 $\Delta T'$ – изменение температуры за счет выделения Джоулева тепла.

Зависимость температуры образца от времени для последовательности процессов $(E=0) \rightarrow (E=1.5 \text{ кВ/см}) \rightarrow (E=0)$ представлена сплошной линией. В процессах отсутствия внешнего поля скорость изменения температуры не превышала $dT/dt \approx 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ К/мин}$, то есть условия измерения вполне можно считать квазистатическими ($dS \approx 0$). “Скачок” температуры после включения внешнего поля, составивший $\Delta T_{AD} \approx 0.065 \text{ К}$, обусловлен ЭКЭ. После выключения поля температура образца не понизилась до ожидаемой величины, возможное изменение которой показано штриховой линией. То есть в процессе $E \neq 0$ произошел дополнительный рост температуры на величину $\Delta T' \approx 0.049 \text{ К}$. Это обстоятельство наряду с возрастанием скорости изменения температуры образца до $\sim 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ К/мин}$ в процессе пребывания его в электрическом поле свидетельствует о достаточно большой величине проводимости ($\sigma \approx (10^{-12} - 10^{-11}) (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$) исследованного кристалла, явившейся причиной выделения Джоулева тепла на его внутреннем сопротивлении.

2.2. Магнетокалорический эффект

При рассмотрении МКЭ можно использовать подход, аналогичный примененному выше для ЭКЭ. Тогда изотермический эффект изменения магнитного поля связан с магнитной энтропией S системы уравнением

$$\left(\frac{\partial S_M}{\partial H} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H}, \quad (28)$$

то есть изменение магнитной энтропии в поле H будет равно разности энтропий в поле $S(T,H)$ и без поля $S(T,0)$

$$\Delta S_M(T,H) = S_M(T,H) - S_M(T,0) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (29)$$

Таким образом, так как экспериментальное измерение намагниченности $M(T)$ производится при дискретных величинах поля и температуры, то магнитная энтропия может быть аппроксимирована выражением

$$|\Delta S_M| = \sum \frac{(M_i - M_{i+1})_H}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i, \quad (30)$$

где M_i и M_{i+1} – величины намагниченности, измеренные в поле H при температурах T_i и T_{i+1} соответственно.

Изменение теплоемкости, связанное с намагниченностью в постоянном магнитном поле, определяется как

$$\Delta c_{p,H} = T \frac{\partial(\Delta S_M)}{\partial T}. \quad (31)$$

Выражение, связывающее изменение температуры магнетика в адиабатическом процессе с изменением магнитного поля принимает вид

$$dT = -\frac{T}{\Delta c_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (32)$$

При понижении температуры намагниченность в постоянном магнитном поле увеличивается, так как при уменьшении интенсивности теплового движения упорядоченность ориентации магнитных моментов вдоль магнитного поля возрастает, то есть $(\partial M/\partial T)_{H,p} < 0$. Таким образом, величины dT и dH в (32) одного знака. То есть при выключении магнитного поля температура магнитной системы понижается.

Экспериментальное наблюдение интенсивного МКЭ можно осуществить, подобно наблюдениям ЭКЭ, в адиабатическом калориметре. В этом случае электроды на образце не нужны, но часть криостата, в которой располагается образец, должна быть помещена между полюсами магнита. Здесь же можно выполнить температурные измерения теплоемкости магнетика в различных магнитных полях и, таким образом, получить данные для расчета экстенсивного МКЭ. Но все же чаще всего экспериментально определяют только величину ΔT_{AD} .

На рисунке 4 представлены некоторые результаты измерения интенсивного МКЭ, выполненные на образце $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$, испытывающем ферромагнитный фазовый переход [16].

Процедура измерений ΔT_{AD} МКЭ практически аналогична исследованиям ΔT_{AD} ЭКЭ. Образец произвольной формы (порошок, кристалл, керамика) помещают в измерительную ячейку адиабатического калориметра. Исследования проводились в широком интервале температур, включающем температуру фазового перехода 340 К. На первом этапе магнетик был охлажден (или нагрет) до некоторой начальной температуры, при которой устанавливался дрейф температуры образца от времени ($dT/d\tau \approx 3 \cdot 10^{-3}$ К/мин) в отсутствие внешнего магнитного поля H . Включение поля приводило к резкому повышению температуры образца, как показано на рис. 5. В процессе выдержки в течение некоторого времени $H = \text{const}$ дрейф температуры оставался таким же, как до включения поля. Отключение поля H приводило к резкому снижению температуры до величины, соответствующей значению, ожидаемому из дрейфа, аппроксимированного из области $H=0$. Таким образом, необходимо отметить, что изменение температуры при включении и выключении поля одинаковые, и (рис. 4) в случае наложения и снятия полей ($H = 0 - H \neq 0 - H = 0$) разной величины (до 5.4 кЭ) можно наблюдать обратимый эффект.

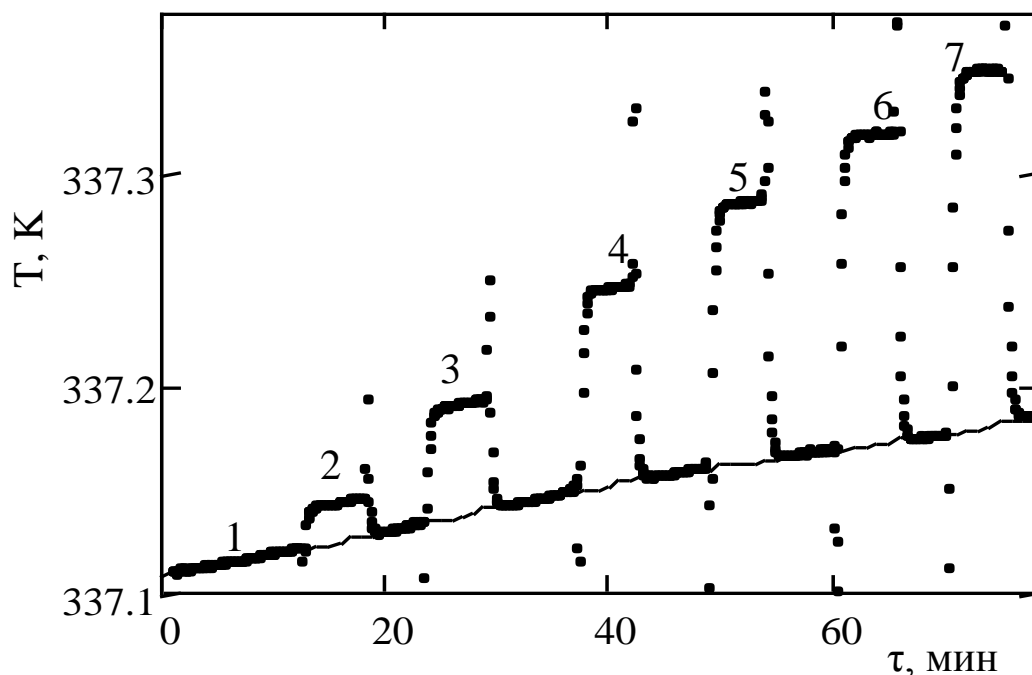


Рис. 5. Экспериментальная зависимость температурного профиля образца $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ от времени и магнитного поля.
 1 – $H=0$ кЭ; 2 – $H=1.1$ кЭ; 3 – $H=2.1$ кЭ; 4 – $H=3.2$ кЭ; 5 – $H=4.1$ кЭ;
 6 – $H=4.8$ кЭ; 7 – $H=5.5$ кЭ.

Скачок температуры ΔT_{AD} манганита $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$, связанный с откликом на воздействие магнитного поля, увеличивается с ростом его напряженности (рис. 5, 6). Видно также, что максимальные значения ΔT_{AD} при разных полях находятся в области температуры магнитного фазового перехода (рис. 6а).

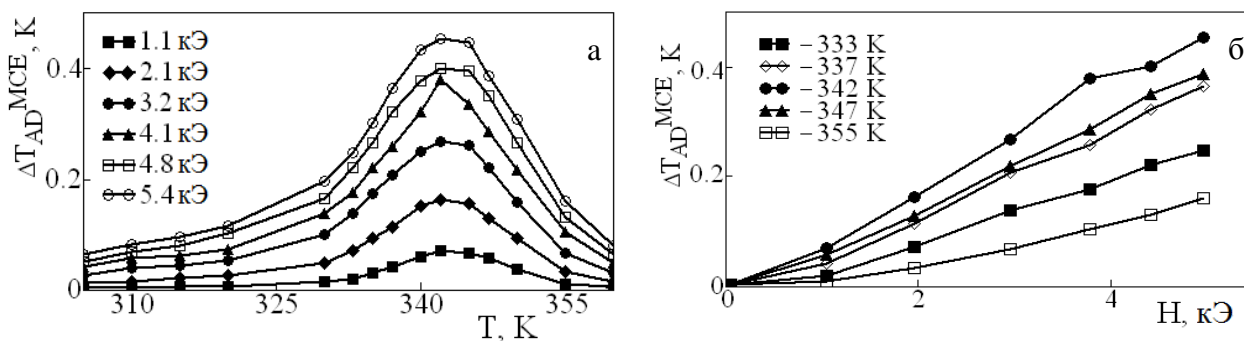


Рис. 6. Зависимости интенсивного МСЕ в $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$:
 от температуры в постоянных полях (а) и от напряженности поля на изотермах (б).

Зависимости $\Delta T_{AD}(H)$ при постоянных температурах оказались практически линейными (рис. 6б), что свидетельствует о возможности реализации существенного увеличения интенсивного МКЭ в исследованном манганите при дальнейшем увеличении поля.

2.3. Барокалорический эффект

Значительный барокалорический (пьезокалорический) эффект может быть реализован в системах, которые характеризуются существенной восприимчивостью к гидростатическому давлению (одноосным напряжениям).

Первые эксперименты по адиабатическому сжатию твердых тел и жидкостей были выполнены еще в XIX веке. Возрождение интереса к подобным исследованиям произошло сравнительно недавно – лет тридцать назад - и было обусловлено развитием экспериментальной техники и, таким образом, возможностью изучения физических свойств материалов на новом качественно более высоком уровне [17].

БКЭ является наиболее универсальным в том смысле, что давление оказывает влияние на энтропии всех подсистем термодинамической системы, включая решеточный вклад S_L . БКЭ можно оценить с использованием (11) или (11а) по величине изменения энтропии при изотермическом сжатии рабочего тела

$$\Delta S(T, p)_{p1 \rightarrow p2} = \int_{p1}^{p2} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = - \int_{p1}^{p2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (33)$$

Для точных расчетов тепловых эффектов в рамках (33) нужны сведения об уравнении состояния (зависимости объема от температуры и давления) вещества, что является достаточно сложной экспериментальной задачей [17]. Однако, если считать слабой зависимость от давления коэффициента объемного теплового расширения β твердых диэлектриков, для которых $\beta = V^{-1} \cdot (\partial V / \partial T)_p \approx (10^{-5}) \text{ K}^{-1}$, то изменение энтропии при их сжатии, например, до 100 МПа при 300 К, составит $\Delta S \approx 0.5 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$. Приближенные оценки интенсивного БКЭ

$$\Delta T_{AD}(T, p)_{p1 \rightarrow p2} = \int_{p1}^{p2} \left(\frac{T}{C(T, p)} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \right)_p dp \quad (34)$$

показывают, что соответствующее изменение температуры в адиабатных условиях может быть при этом $\sim 0.15 \text{ К}$. Поскольку коэффициент теплового расширения быстро уменьшается с уменьшением температуры, оба БКЭ становятся еще менее существенными при очень низких температурах.

С другой стороны известно, что коэффициент теплового расширения β может принимать аномально большие значения в материалах, испытывающих фазовые переходы. При этом знак β может быть как положительным, так и отрицательным. Это означает, что при наложении давления интенсивный и экстенсивный БКЭ могут быть обычными ($\Delta T_{AD} > 0$ и $\Delta S < 0$) и обратными ($\Delta T_{AD} < 0$ и $\Delta S > 0$).

Существует возможность определения интенсивного ΔT_{AD} и экстенсивного ΔS БКЭ на основе данных о температурной зависимости изобарной теплоемкости при атмосферном давлении, фазовой диаграмме температура – давление и зависимости энтальпии (энтропии) фазового перехода от давления.

Рассмотрим пример оценки ΔT_{AD} и ΔS БКЭ для $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ - кристалла, испытывающего фазовый переход сегнетоэластической природы [18]. Для данного материала выполнены подробные экспериментальные исследования теплоемкости и построена диаграмма температура-давление T - p . Энтропия системы может быть представлена как сумма вкладов отдельных подсистем – кристаллической решетки, электронов, ядерных спинов, аномальной составляющей, связанной с фазовыми переходами и т.д. Так как в кристалле $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ преобладают ионные связи, то возможно предположить, что давление оказывает основное влияние на поведение энтропии структурного фазового перехода. Существенное изменение остальных составляющих энтропии, в том числе и решеточной, в исследуемом диапазоне сравнительно невысоких давлений 0–0.6 ГПа, скорее всего, практически отсутствует. Таким образом, решеточную энтропию, определенную при атмосферном давлении, можно использовать в качестве фоновой энтропии для анализа результатов влияния давления.

Решеточная составляющая теплоемкости $C_L(T)$ определялась путем аппроксимации теплоемкости $C_p(T)$ вне интервала существования аномального вклада комбинацией функций Дебая и Эйнштейна. Температурные зависимости решеточной энтропии $S_L(T)$ и аномальной составляющей $\Delta S(T)$ получены интегрированием следующих функций $C_L(T)/T$ и $(C_p(T) - C_L(T))/T$ соответственно.

Изменение полной энтропии как функции температуры и давления определялось суммированием решеточной составляющей энтропии $S_L(T)$ (не зависящей от давления) и аномальной энтропии $\Delta S(T)$ (рис. 7). На основе результатов исследований фазовой T - p диаграммы температура фазового перехода (точка перегиба $\Delta S(T)$) на рис. 6б сдвинута для каждого исследованного давления в соответствии с зависимостью $T_0(p)$ ($dT_0/dp \approx 110$ К/ГПа). При этом предполагалось, что в исследованном диапазоне (до 0.6 ГПа) гидростатическое давление не приводит к существенному изменению степени близости фазового перехода к трикритической точке и, таким образом, не изменяет зависимости аномальной теплоемкости от температуры.

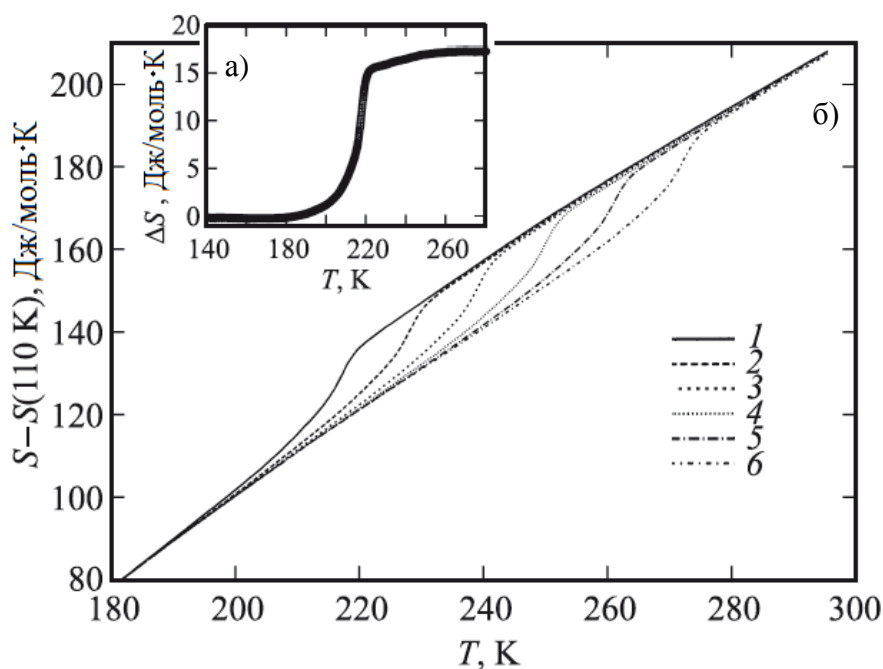


Рис. 7. (а) Температурная зависимость аномальной составляющей (ΔS) энтропии при $p=0$. (б) Температурные зависимости полной энтропии $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ при различных давлениях: 1 — $p=0$ ГПа, 2 — $p=0.1$ ГПа, 3 — $p=0.2$ ГПа, 4 — $p=0.3$ ГПа, 5 — $p=0.4$ ГПа, 6 — $p=0.5$ ГПа.

Это позволяет уверенно считать, что давление не меняет и энтропию фазового перехода $\Delta S = 17.3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \approx R \ln 8$. Справедливость сделанного предположения подтверждается результатами исследований дифференциально - термического анализа (ДТА) при различных давлениях (рис. 8). Зависимость ДТА-сигнала от температуры пропорциональна температурной зависимости аномальной теплоемкости $\Delta C_p(T)$, связанной с фазовым переходом. Все пики ДТА-сигнала практически симметричны относительно температуры максимума (температуры фазового перехода) и характеризуются одним и тем же достаточно узким температурным интервалом 20–25 К (рис. 8). Это обстоятельство можно рассматривать как свидетельство отсутствия размытия фазового перехода. Видно, что при $p = 0$ имеют место максимальные значения сигнала и площади под пиком. С другой стороны, для интервала давлений 0.18–0.56 ГПа в пределах, не превышающих 10%, рассматриваемые параметры остаются постоянными. Уменьшение этих характеристик при $p \neq 0$ обусловлено, скорее всего, рассеянием небольшой части теплоты перехода за счет возрастания под давлением теплопроводности жидкой среды, передающей давление образцу. Таким образом, сделанное нами ранее допущение о слабой барической зависимости энтропии перехода в исследованном интервале давлений можно считать вполне оправданным.

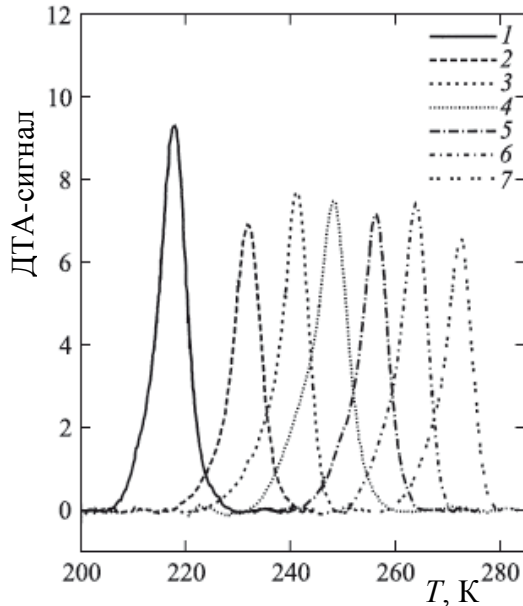


Рис. 8. Аномальная составляющая ДТА-сигнала при различных давлениях p :
 1 — $p=0$ ГПа, 2 — $p=0.18$ ГПа, 3 — $p=0.25$ ГПа, 4 — $p=0.33$ ГПа,
 5 — $p=0.40$ ГПа, 6 — $p=0.48$ ГПа, 7 — $p=0.56$ ГПа.

Величина экстенсивного БКЭ для каждого давления, рассчитывается как разность энтропий под давлением и без давления: $\Delta S_{\text{ВСЕ}}(T, p) = S(T, p) - S(T, 0)$ (рис. 7б). Температурные зависимости $\Delta S_{\text{ВСЕ}}(T, p)$ представлены на рис. 9а. Так как интенсивный БКЭ реализуется при $S = \text{const}$, то зависимости $\Delta T_{\text{AD}}(T, p)$ были определены с использованием данных о $S(T, p)$, исходя из условия $S(T, p) = S(T + \Delta T_{\text{AD}}, 0)$ (рис. 9б).

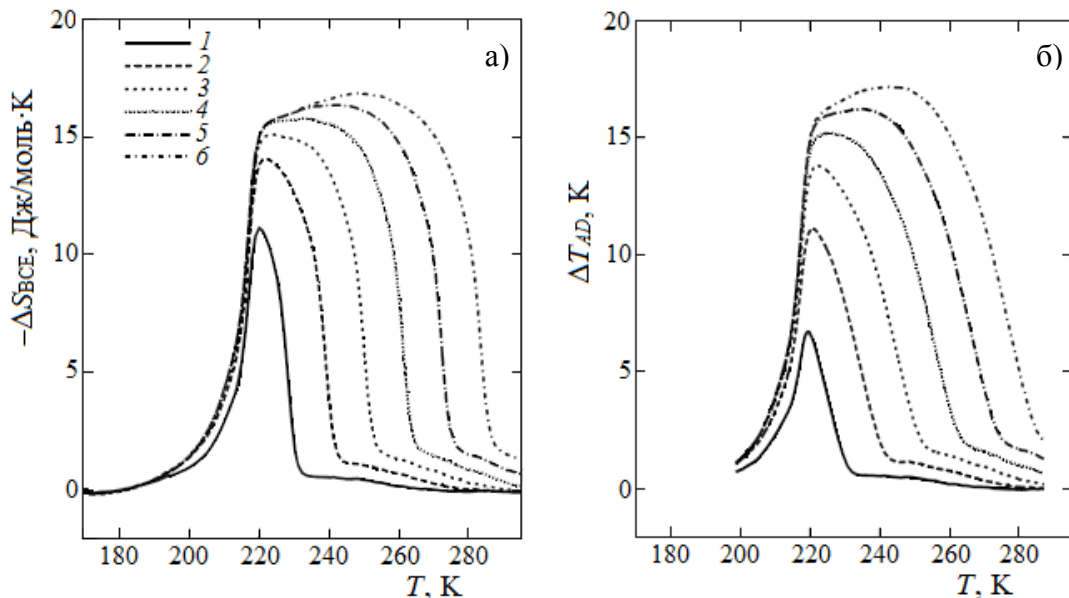


Рис. 9. Экстенсивный $\Delta S_{\text{ВСЕ}}$ (а) и интенсивный ΔT_{AD} (б) БКЭ в $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$, вычисленные при различных давлениях: 1 — $p=0.1$ ГПа, 2 — $p=0.2$ ГПа, 3 — $p=0.3$ ГПа, 4 — $p=0.4$ ГПа, 5 — $p=0.5$ ГПа, 6 — $p=0.6$ ГПа.

Для давления 100 МПа величины БКЭ оказались равны $\Delta S_{\text{ВСЕ}} \approx 11$ Дж/моль·К = 30 Дж/кг·К и $\Delta T_{\text{AD}} \approx 7$ К. Таким образом, барокалорическая эффективность диэлектрических материалов, испытывающих фазовые переходы,

при том же давлении, оказывается на порядки больше эффективности обычных диэлектриков ($\Delta S_{\text{ВСЕ}} \approx 0.5$ Дж/кг·К и $\Delta T_{AD} \approx 0.15$ К).

Рассмотренный пример позволяет сделать заключение о том, что внешнее давление является довольно эффективным инструментом изменения энтропии и температуры соединений с фазовыми переходами. Недавно показано, что исследования БКЭ представляют значительный интерес и на материалах с электрической подсистемой [15, 19]. В частности, оказалось, что для кристалла NH_4HSO_4 достаточно давления всего лишь 40 МПа для реализации гигантского изменения температуры ~ 18 К.

В заключение этой главы следует обратить внимание на то, что до сих пор экспериментальным путем чаще всего определяются только интенсивные БКЭ. Что касается изменения энтропии, то, как правило, оно рассчитывается либо по термодинамическим соотношениям, либо с использованием конкретных моделей, соответствующих природе исследуемого материала. Встречающиеся значительные расхождения величин, определенных опытным путем и расчетами, исследователи нередко относят только на счет несоблюдения адиабатичности условий эксперимента. На наш взгляд, эти аргументы не кажутся достаточно убедительными, так как в этом случае было бы более существенным различие величин ΔT_{AD} для материалов со значительно отличающимися энтропиями. Для большей надежности результатов по калорическим данным, по крайней мере на этапе паспортизации материалов, необходимо либо использовать традиционную, трудо- и времяемкую методику адиабатического калориметра, либо искать новые пути экспериментального определения величины ΔS .

2.4. Материалы, перспективные для реализации значительных калорических эффектов

Очевидно, что материалы, перспективные для реализации значительных ЭКЭ и МКЭ, следует искать соответственно среди диэлектриков и магнетиков. Что касается БКЭ, то этот эффект, как показано выше, может быть реализован в материалах любой природы. Величины калорических эффектов пропорциональны температурным производным от объема, поляризации и намагниченности, которые аномально велики в области фазовых переходов. Именно поэтому наибольший интерес представляют ферроидные материалы, обладающие переходами в сегнетоэлектрическое, антисегнетоэлектрическое, ферромагнитное, антиферромагнитное и сегнетоэластическое состояния. Относительно сегнетоэластических материалов следует заметить, что в последние годы появились сведения об их исследовании с целью оценки перспективности получения достойных внимания величин БКЭ. Это тем более интересно, так как до сих пор холодильные и криогенные системы с использованием только $p - V$ эффектов основывались лишь на газообразных и двухфазных рабочих телах.

Необходимо также напомнить, что существуют кристаллические системы, так называемые мультиферроики, которые обладают двойной природой взаимодействий структурных элементов. К ним относятся, например, парамагнетки – параэлектрики, парамагнетки – параэластики, параэлектрики –

параэластики, ферромагнетики – сегнетоэлектрики, сегнетоэлектрики – сегнетоэластики. В таких веществах могут реализовываться либо последовательные фазовые переходы, обусловленные потерей устойчивости исходных структур (кристаллической, магнитной, электрической) в разных областях температуры и/или давления, либо в результате полиморфного превращения одновременно появляются отличные от нуля спонтанная поляризация и спонтанная деформация, то есть происходит переход в сегнетоэлектрическое – сегнетоэластическое состояние. Соединения со “смешанной” природой взаимодействий также могут рассматриваться как потенциально перспективные для исследования в них калорических эффектов. Причем в этом случае, воздействуя на одну из подсистем мультиферроика, можно инициировать калорический отклик другой подсистемы за счет магнитоэлектрического эффекта: $P=\alpha H$, $M=\alpha E$. Мультиферроики бывают однофазные и композитные. Композитный мультиферроик представляет собой керамику из ферромагнитных и сегнетоэлектрических микро- или наночастиц либо слоистую структуру, состоящую из чередующихся ферромагнитных и сегнетоэлектрических пленок, механически связанных друг с другом. Преобразование магнитных и электрических полей в композитном мультиферроике происходит за счет комбинации магнитострикции в магнитном материале и пьезоэлектрического эффекта в сегнетоэлектрическом материале.

В соответствии с уравнениями (17) и (18), в мультиферроидных материалах, обладающих одновременно, например, магнитным и электрическим упорядочением, могут быть реализованы более значительные величины интенсивного и экстенсивного калорических эффектов за счет одновременного приложения электрического и магнитного полей.

Так как в соответствии с (21а, б), (29), (32), (33) и (34) величины интенсивного и экстенсивного калорических эффектов пропорциональны $\Delta T_{AD} \sim \Delta S_{КЭ}$, сравнение эффективности материалов можно проводить по любому из них. Кроме того, при сравнении материалов необходимо учитывать и еще два очень важных параметра эффективности: интервал температур ΔT , в котором реализуется приемлемая величина ΔT_{AD} , и величину напряженности внешнего поля E , H , p . Первый из этих критериев приобретает особенный смысл в случае, когда речь идет об эффектах, связанных с фазовыми переходами. Для переходов в монокристаллических образцах является, как правило, характерным наличие узкой области температур, где происходит быстрое изменение величин P , M , V . Одним из путей расширения этого интервала, а также варьирования температуры фазового перехода в широкой области температур, является конструирование материалов с “размытыми” (растянутыми по температуре) переходами. Этой цели можно достичь в кристаллических твердых растворах, кристаллах, допированных примесями и композиционных материалах.

Что касается внешнего поля, то понятно, что чем меньше его величина, тем меньше энергетические затраты.

III. СХЕМЫ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ КРИОГЕННЫХ ОХЛАДИТЕЛЕЙ

3.1. Получение сверхнизких температур (Адиабатное размагничивание)

Испарением жидкого гелия под вакуумом можно получить температуру 0.7 - 1 К, а при испарении легкого изотопа ^3He соответственно 0.3 – 0.5 К. Для получения более низких температур пользуются методом адиабатного размагничивания, разработанным одновременно Дебаем и Джиоком в 1926 году [13]. На рис. 10 представлена диаграмма энтропия – температура (S – T) парамагнитной соли.

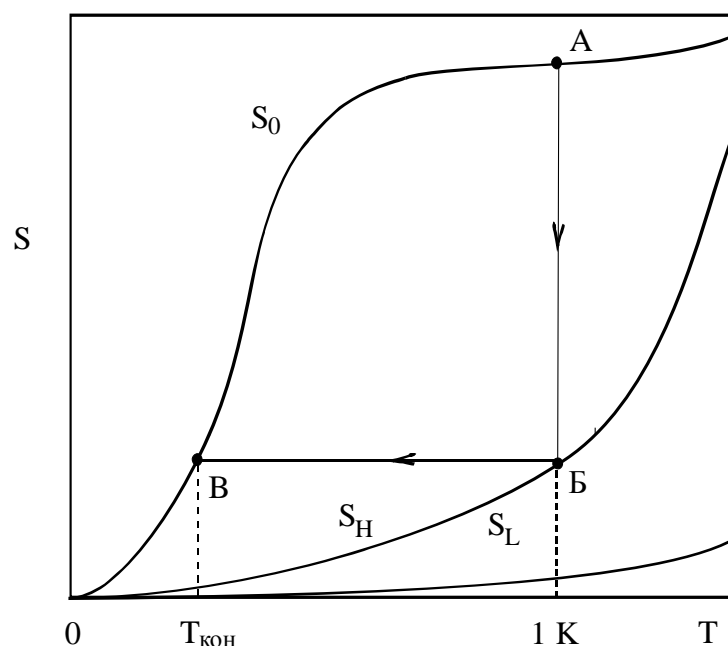


Рис. 10. Процесс магнитного охлаждения в диаграмме S - T .

Кривая S_0 – изменение энтропии рабочего тела с температурой без магнитного поля.

S_H – изменение энтропии вещества в поле напряженностью H .

S_L – энтропия кристаллической решетки.

$T_{\text{кон}}$ – конечная температура в процессе магнитного охлаждения.

Для осуществления эффективного магнитного охлаждения необходимо, чтобы “немагнитная” энтропия системы (решеточная часть S_L) была мала в сравнении с магнитной энтропией S_0 (при отсутствии внешнего поля – $H=0$). При температурах порядка 1 К энергия взаимодействия ионов мала по сравнению с тепловой энергией kT , пространственная ориентировка их остается хаотической и “магнитная” часть энтропии имеет значительную величину. Величина S_L вблизи 1 К имеет обычно малое значение, убывая пропорционально T^3 .

При наложении на предварительно охлажденный до 1 К парамагнетик магнитного поля, как правило, порядка $H \geq 10$ кЭ, большая часть ионов ориентируется параллельно полю и процесс намагничивания сопровождается выделением тепла. Однако при соблюдении изотермических условий процесса намагничивания энтропия заметно понижается до S_H (линия А – Б на рис 10).

Затем, если резко снять поле, но уже при наличии адиабатических условий, то соль сильно охладится до $T_{кон}$ (линия Б – В).

Взаимодействие спинов между собой и с кристаллической решеткой определяет температуру, при которой начинается резкий спад кривой S_0 при $T \rightarrow 0$ (рис. 10). Чем слабее взаимодействие спинов, тем более низкие температуры можно получить методом адиабатного размагничивания.

Для магнитного охлаждения используют соли редкоземельных металлов (например, сульфат гадолиния), хромокалиевые, железоаммониевые квасцы и другие парамагнитные вещества. Кристаллическая решетка этих веществ содержит парамагнитные ионы Fe, Cr, Gd, которые разделены в кристаллической решетке большим числом немагнитных ионов и поэтому взаимодействуют между собой слабо. Даже при низких температурах, когда тепловое движение значительно ослаблено, силы магнитного взаимодействия не способны упорядочить систему хаотически ориентированных спинов. Внешнее магнитное поле порядка нескольких килоэрстед упорядочивает направление спинов и намагничивает парамагнетик. При выключении внешнего поля (размагничивание парамагнетика) спины под действием теплового движения атомов (ионов) кристаллической решетки вновь приобретают хаотическую ориентацию. Таким путем удастся достичь температур порядка $5 \cdot 10^{-3}$ К.

Практически магнитное охлаждение осуществляют следующим образом (рис. 11).

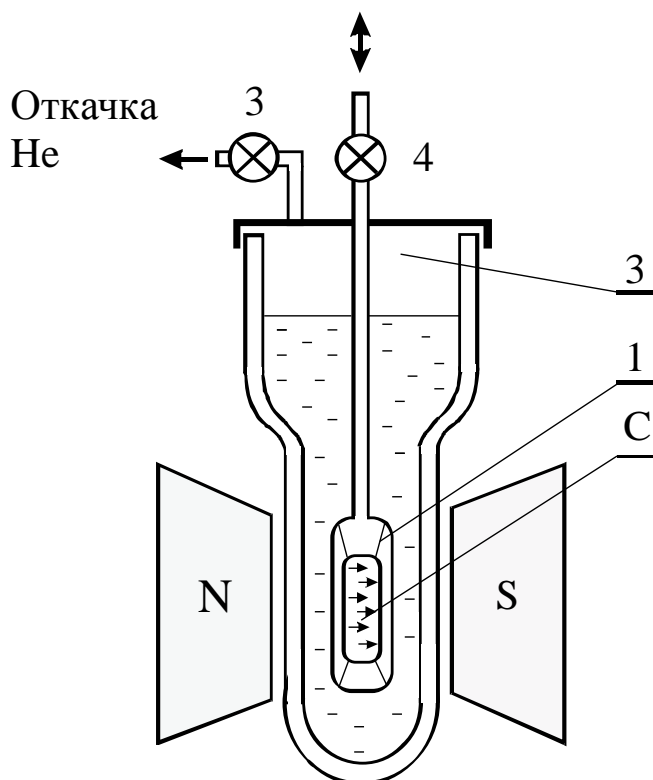


Рис. 11. Схема установки для магнитного охлаждения.

Блок парамагнитной соли С помещается на подвесках из материала с малым коэффициентом теплопроводности внутри камеры 1, которая погружена в криостат 2 с жидким ^4He . Нижняя часть криостата находится между полюсами магнита. Откачкой паров гелия через кран 3 температура в криостате

поддерживается на уровне 1.0 – 1.2 К (применении жидкого ^3He позволяет снизить температуру до ~ 0.3 К). Теплота, выделяющаяся в соли во время намагничивания, отводится к жидкому гелию газом, заполняющим камеру 1. Перед выключением магнитного поля теплообменный газ из камеры 1 откачивается через кран 4 и, таким образом, блок парамагнитной соли С теплоизолируют от жидкого гелия. После размагничивания температура соли понижается и может достигнуть нескольких милликельвинов. Запрессовывая в блок соли какое-либо вещество или соединяя его с блоком С пучком тонких медных проволочек, можно охладить вещество практически до тех же температур.

3.2. Квазинепрерывное охлаждение

На основе калорических эффектов может быть осуществлен и замкнутый холодильный цикл. Квазинепрерывное охлаждение достигается в этом случае посредством прохождения охлаждающим материалом (*хладагентом*) замкнутого цикла на диаграмме энтропия – температура. Изменения энтропии и температуры хладагента в цикле Карно показаны (рис. 12) в виде изолиний *a, b, c, d* для четырех значений *интенсивного независимого параметра Y* (силового поля).

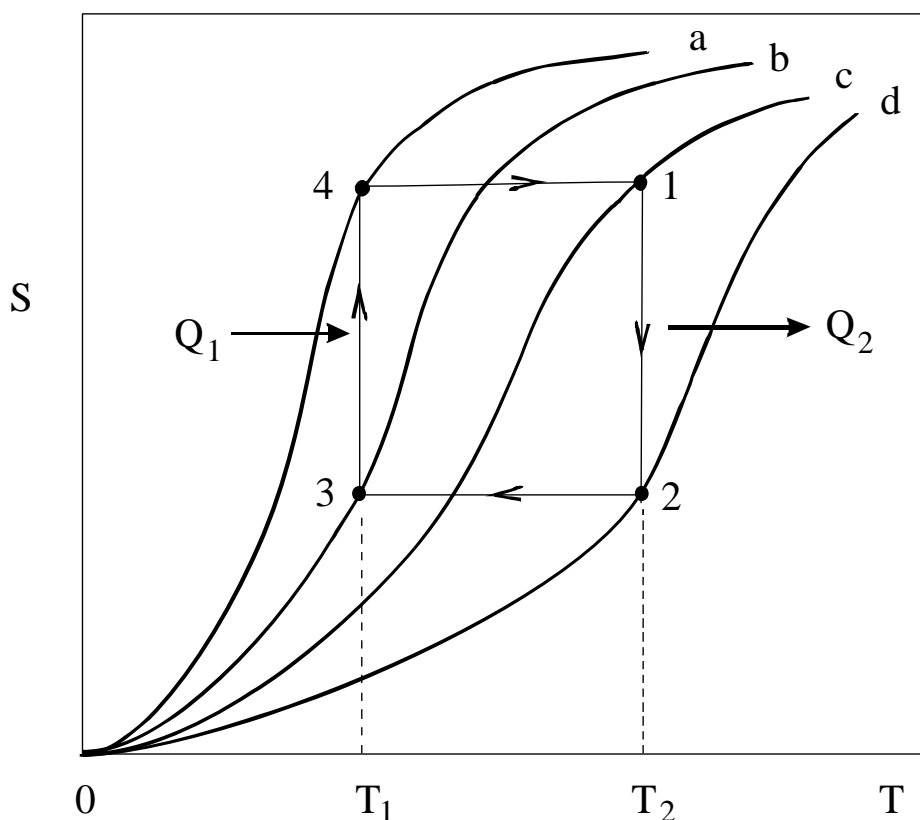


Рис. 12. Диаграмма $S - T$ для различных напряженностей обобщенного поля. Стрелками показан идеальный цикл Карно, построенный в результате изменения поля. Кривые *a, b, c, d* – изолинии, соответствующие $S(T, p, E, H)_{Y_i}$ ($Y_a < Y_b < Y_c < Y_d$).

Участок 1-2 соответствует изотермическому уменьшению энтропии хладагента из-за увеличения соответствующего интенсивного параметра (электрического или магнитного поля, давления). Этот процесс сопровождается

переносом некоторого количества тепла $Q_2 = T_2\Delta S$ от рабочего тела к охлаждающей среде (теплоприемнику). В точке 2 рабочее тело теплоизолируется и в процессе 2-3 (уменьшение Y) совершает обратимо и адиабатически работу против действия интенсивного параметра. При этом $dS=0$ и работа совершается за счет внутренней энергии рабочего тела, и за счет этого оно охлаждается. В точке 3, где хладагент достигает температуры T_1 тепловой нагрузки (охлаждаемого объекта), устанавливается тепловой контакт между рабочим телом и тепловой нагрузкой. В процессе дальнейшего уменьшения интенсивного параметра суммарное изменение внутренней энергии и работы на участке 3-4 эквивалентно количеству тепла $Q_1 = T_1\Delta S$, полученному от охлаждаемого объекта.

В точке 4 тело опять теплоизолировано и интенсивный параметр возрастает обратимо и адиабатически (парамагнитные материалы намагничиваются, параэлектрики электризуются). Работа, совершаемая над хладагентом, вызывает его нагрев до температуры, соответствующей точке 1.

Работа, затрачиваемая в цикле Карно $A_{min} = Q_2 - Q_1$, минимальна и служит критерием оценки эффективности реальных циклов. Термодинамическая эффективность характеризуется холодильным коэффициентом ε . Для цикла Карно он определяется соотношением температур, между которыми цикл протекает, и равен

$$\varepsilon_K = T_1 / (T_2 - T_1). \quad (35)$$

Холодильный коэффициент цикла Карно имеет наибольшее значение по сравнению с любым реальным циклом, осуществляемым в том же интервале температур. С понижением температурного уровня охлаждения (T_1) убывают как величина ε_K , так и термодинамический КПД реального цикла, определяемый выражением

$$\eta_{ТД} = \varepsilon_p / \varepsilon_K, \quad (36)$$

где $\varepsilon_p = Q_1/A$ – холодильный коэффициент реального цикла, A – работа затраченная в реальном цикле на перенос тепла Q_1 на уровень температуры T_2 . Так, например, при $T_1 = 243-273$ К $\eta_{ТД} = 0.78-0.88$ даже для наиболее совершенных реальных циклов, а при $T_1 = 4-20$ К $\eta_{ТД}$ уменьшается до $0.08 - 0.20$. Причина столь быстрого убывания $\eta_{ТД}$ кроется в резком возрастании необратимых потерь при понижении температуры.

Существует также возможность охлаждения с помощью цикла состоящего из двух адиабат и двух изополевых процессов. На рис. 13 приведен пример сравнения циклов охлаждения за счет калорических эффектов в твердом теле (на примере сегнетоэлектрика) и газообразном хладагенте.

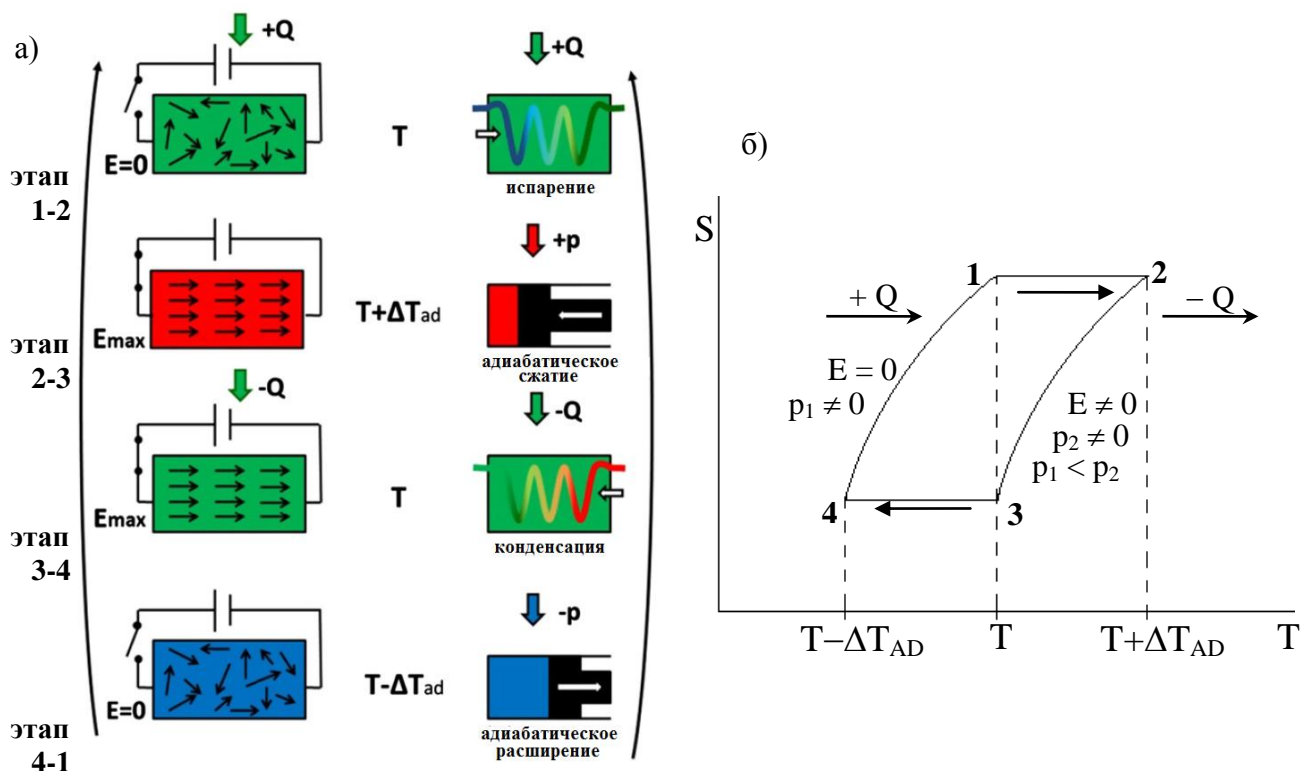


Рис. 13. Схематическое изображение цикла охлаждения с помощью сегнетоэлектрического и газообразного хладагентов (а).
 Диаграмма состояния энтропия – температура (б).

В адиабатных условиях (процесс 1-2) включается электрическое поле $E=\max$, а газ сжимается в компрессоре ($+p$). В результате упорядочивания диполей и сжатия газа происходит рост температуры на величину интенсивного калорического эффекта ($T+\Delta T_{AD}$). На этапе 2-3 производится отбор тепла от хладагента при постоянных E и p_2 . При этом температура понижается до величины T . На следующей стадии в адиабатном процессе 3-4 снимается электрическое поле с сегнетоэлектрика, а газ поступает в дросселирующее устройство, где происходит падение давления ($-p$). В результате этого оба хладагента охлаждаются до температуры ($T-\Delta T_{AD}$). На заключительном этапе 4-1 происходит подвод тепла ($+Q$) к хладагенту при $E=0$ и низком давлении p_1 .

С термодинамической точки зрения калорические эффекты отличаются той особенностью, что на их основе можно создавать охладители только периодического действия. Однако, если два твердотельных охлаждающих элемента работают одновременно, так что в какой-то момент времени один или другой находится в части цикла с $T=T_1$ (рис. 12), то достигается процесс непрерывного охлаждения при этой температуре.

Рассмотрим два примера осуществления холодильного цикла на основе калорических эффектов в конкретных схемах холодильников.

3.3. Электрокалорический холодильник

Еще 30-40 лет назад считалось, что использование ЭКЭ для организации эффективных холодильных циклов является неперспективным в основном из-за небольших величин интенсивного и экстенсивного калорических эффектов. Практическое использование электрокалорического охлаждения существенно зависело от поиска и исследования активных элементов, характеризующихся величиной интенсивного ЭКЭ не менее 1 К в относительно широком интервале температур. Расчеты показали, что в диэлектриках величина $\Delta T_{AD} = 1$ К может быть реализована в полях порядка 15 кВ/см только при температурах ниже 10 К. Чтобы получить тот же интенсивный ЭКЭ при 300 К требуются непомерно высокие поля $E \approx 10^4$ кВ/см. Однако, если использовать сегнетоэлектрики, обладающие фазовым переходом в районе 300 К, то величина $\Delta T_{AD} = 1$ К тоже может быть достигнута в полях ~ 15 кВ/см.

Именно поэтому с развитием электронной техники, криогенной медицины и др. областей, а также с появлением новых обширных классов диэлектриков, исследователи вновь обратили внимание на возможность использования низкотемпературных приборов, основанных на ЭКЭ. По сравнению с традиционными термомеханическими установками эти устройства и более эффективны, и более надежны при эксплуатации при низких температурах.

Одна из микромоделей электрокалорического холодильника, схема которой представлена на рис. 14, была предложена в [20].

Блоки 1 и 2, заполненные активным веществом (сегнетоэлектриком), работают со сдвигом по фазе на 180° электрического поля. Чередующиеся процессы поляризации и деполяризации активного элемента (хладагента) сопровождаются обратимым прокачиванием теплообменного газа (гелия) насосом 4, в результате чего неизбежны потери энергии N_d . При деполяризации активного элемента, например, в блоке 1, сопровождающейся уменьшением его температуры, одновременно через этот блок прокачивается гелий в направлении от теплообменника 5 к теплообменнику 3. В этом процессе гелий охлаждается в блоке 1, что позволяет сообщить ему некоторое количество тепла Q_1 от охлаждаемого объема с температурой T_1 . Одновременно осуществляется поляризация активного элемента в блоке 2. Тепло, выделяющееся в результате этого процесса, отводится в окружающую среду с температурой T_2 с помощью теплообменного газа, который проходит в направлении от теплообменника 3 к теплообменнику 5. Q_2 – удаляемое из цикла тепло. В следующий полупериод цикла процессы в блоках 1 и 2, а также направление движения теплообменного газа реверсируются.

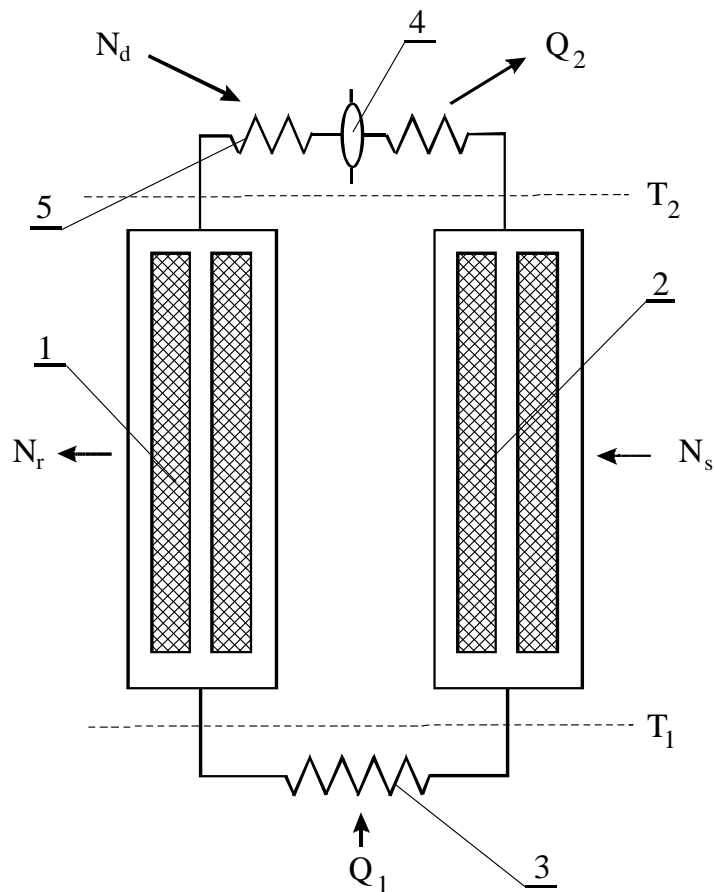


Рис. 14. Схема модели электрокалорического холодильника.

Из термодинамического анализа следует, что относительно высокие значения ЭКЭ могут быть получены в сегнетоэлектриках с индуцированным полем фазовым переходом первого рода.

В рассмотренной модели в качестве твердотельного хладагента использовалась сегнетоэлектрическая керамика состава $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, в которой электрическое поле индуцирует фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние в районе комнатной температуры. Масса активного элемента в каждом блоке холодильника составляла 7 г. Как следует из данных [20], при использовании электрического поля, изменяющегося в интервале 0 -15 кВ/см, и гелия под давлением 1 МПа в качестве теплообменного газа, удалось достичь существенной величины интенсивного калорического эффекта ~ 1 К в интервале температур ~ 2.5 К. Мощность охлаждения при этом достигала 10 мВт. Оптимальный интервал частот циклического переключения блоков был 3 – 5 Гц. Авторами [20] было показано, что эффективность описанного выше устройства (рис. 14) может быть увеличена, если использовать четырехкаскадный цикл. При этом обеспечивается надежная работа охладителя в интервале 270 - 290 К, в котором находятся температуры фазовых переходов четырех рабочих элементов.

Необходимо отметить, что для практического использования активных элементов на основе ЭКЭ немаловажным критерием является их эксплуатационная надежность. Элементы, использованные в описанном выше устройстве были тестированы при 295 К в полях 15 кВ/см при частоте переключения 50 Гц. После более чем $3 \cdot 10^6$ циклов уменьшения величины ΔT_{AD} обнаружено не было.

3.4. Магнитный рефрижератор

Исследовательские работы по проблеме, связанной с практической реализацией магнитных охлаждающих устройств, ведутся во многих странах мира. Например, в США они финансируются министерством энергетики. В России эта проблема решается только на уровне научных лабораторий, хотя приоритет в области теории и практики применения МКЭ для создания магнитных холодильных машин принадлежит российским ученым [13].

За последнее время большая часть работ была посвящена исследованиям в области комнатных температур 298 К, но некоторые исследователи также проводят работы по созданию установок, которые работают на жидком водороде (20 К) и жидком гелии (4 К) в области низких температурах. Первые установки большой интерес представляют для использования магнитного охлаждения в водородной энергетике, а вторые применяются для нужд космической техники.

В соответствии с теоретическими оценками эффективность магнитного холодильного цикла в температурном диапазоне от 4 до 300 К может составлять от 38 до 60 % эффективности цикла Карно (около 52 % в интервале температур от 20 до 150 К, и около 85% в интервале от 150 до 300 К).

Один из первых магнитных холодильников на основе МКЭ, работающий вблизи комнатной температуры, был создан в 1997 г. в США [21]. В качестве хладагента использовалось 3 кг гадолиния, приготовленного в виде мелких сфер. Рефрижератор имел мощность охлаждения 600 Вт в поле 50 кЭ сверхпроводящего магнита в диапазоне температур 10 К (разница температур между горячим и холодным теплообменниками). Цикл характеризовался значительным холодильным коэффициентом $\varepsilon \approx 10$ и его эффективность составляла 75% по сравнению с циклом Карно, реализуемым в том же интервале температур. Величина ε этого магнитного рефрижератора существенно превышает характеристики используемых сегодня холодильников на основе газового цикла, у которых $\varepsilon = 2 \div 4$. Доказательством надежности работы твердотельного магнитного рефрижератора служат результаты его тестирования в режиме: 8 часов в день, 5 дней в неделю в течение 18 месяцев. При этом не потребовалось какого-либо серьезного технического обслуживания или ремонта.

С тех пор был создан и испытан ряд подобных установок, работающих вблизи комнатной температуры. Эти рефрижераторы уступали вышеописанному холодильному устройству по мощности охлаждения, но, в то же время, обладали рядом преимуществ. Во-первых, для улучшения теплообмена с охлаждаемым объектом и с окружающей средой была увеличена рабочая поверхность хладагента за счет использования гадолиния в виде фольги. Во-вторых, применение не чистого гадолиния, а его сплавов $Gd_5(Si,Ge)_4$, $Gd_5(Si_{1.985}Ge_{1.985}Ga_{0.03})$ привело к удешевлению хладагента. В-третьих, удалось расширить рабочий интервал температур почти в три раза (27 К) при значительно меньшей напряженности магнитного поля. Этому способствовало использование материалов с близкими температурами Кюри, в частности, в слоистых структурах на основе Gd и $(Gd_{1-x}Tb_x)$, а также $(Gd_{1-x}Dy_x)$ [21].

Рассмотрим принципиальное устройство двух существующих типов магнитных холодильников.

Первый тип магнитного рефрижератора – поворотный - был разработан американской компанией (Astronautics Corporation of America), занимающейся конструированием оборудования для космоса (рис. 15а).

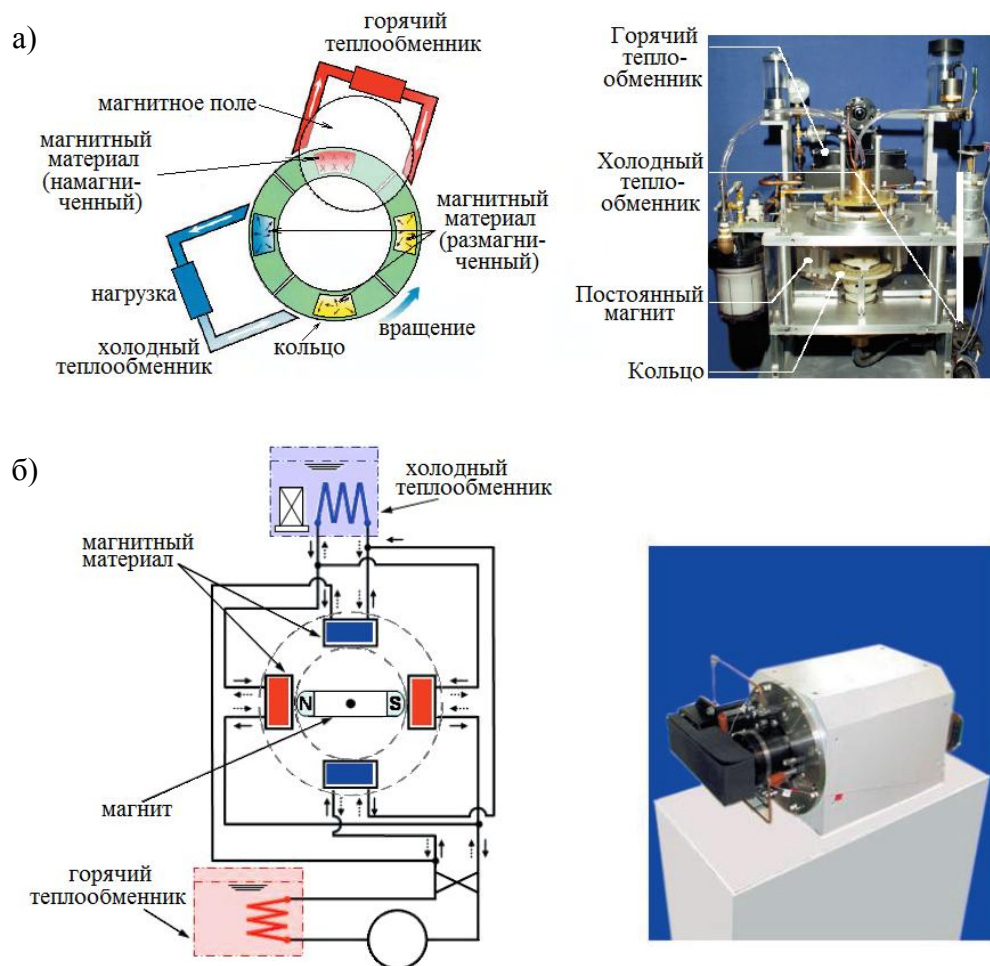


Рис. 15. Магнитные рефрижераторы со стационарным (а) и вращающимся (б) магнитами.

Хладагент (Gd в виде шариков или фольги) находится в четырех ячейках на кольце, которое вращается между теплообменниками. В этом устройстве задействован постоянный стационарный магнит С-образной формы с вектором индукции поля, перпендикулярным плоскости вращения кольца (рис. 15а). Каждая ячейка последовательно попадает в магнитное поле и при этом за счет МКЭ растет температура хладагента до $T_{нач} + \Delta T_{AD}$. В то же время ячейка находится в тепловом контакте с горячим теплообменником (от которого происходит отток тепла в окружающую среду), и за счет этого температура хладагента понижается, по крайней мере, до $T_{нач}$. Как только ячейка выходит из магнитного поля температура хладагента еще более понижается (за счет МКЭ) до $T_{нач} - \Delta T_{AD}$. При дальнейшем повороте кольца ячейка взаимодействует с холодным теплообменником (охлаждаемым объектом) и температура хладагента растет за счет отбора тепла от охлаждаемого объекта. В описанном магнитном рефрижераторе мощность охлаждения достигала 95 Вт при вращении кольца с

частотой 4 Гц в магнитном поле 15 кЭ. Несмотря на сравнительно низкую мощность, диапазон температур оказался шире, чем в цикле со сверхпроводящим магнитом и составил 20 К. Эта модель магнитного холодильника была представлена в 2002 году на Саммите Большой Восьмерки в Детройте (США). Следует отметить, что данное устройство работало от элемента 6 В в течение 6 часов, прежде чем понадобилась подзарядка.

Работа второго типа магнитных рефрижераторов основана на использовании вращающегося магнита. Наиболее эффективный холодильник такого типа был построен в Японии [21]. Рефрижераторное устройство работает следующим образом: на кольце устанавливаются четыре стационарные ячейки с рабочим элементом, а внутри кольца располагался вращающийся постоянный стержневой магнит, который создавал в процессе вращения магнитное поле в хладагенте, находящемся в парах противоположащих ячеек (рис. 15б). Мощность охлаждения такого магнитного рефрижератора составляла 40 Вт, что позволяло достигать разницы температур до 27 К в магнитном поле 6 кЭ. В качестве рабочего элемента для такого магнитного холодильника наиболее актуальны слоистые структуры, основанные на гадолинии. В такой конструкции использовался промежуточный теплоноситель (раствор спирта в воде) для осуществления теплообмена твердотельного хладагента с холодным (охлаждаемый объект) и горячим (окружающая среда) теплообменниками.

IV. ДОСТОИНСТВА, НЕДОСТАТКИ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ОХЛАЖДЕНИЯ, ОСНОВАННЫХ НА КАЛОРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТАХ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

4.1. Преимущества твердотельного охлаждения

Интенсивный прогресс в различных областях человеческой деятельности выдвинул перед холодильной техникой целый ряд таких специфических требований, одновременное выполнение которых стало возможно только за счет использования микрокриогенных систем, в которых происходит прямое преобразование электрической энергии в тепловую. С другой стороны, для решения назревающих экологических проблем необходимо искать и разрабатывать способы охлаждения без использования хладагентов, неблагоприятно влияющих на окружающую среду.

Главное преимущество холодильных устройств, основанных на использовании калорических эффектов - это большая плотность твердого тела по сравнению с плотностью пара или газа. Изменение энтропии на единицу объема в твердых материалах в 6-8 раз выше, чем в газе. То есть, использование в качестве рабочего тела диэлектрического или магнитного материала обуславливает возможность создания значительно более компактных холодильников. Твердое рабочее тело является аналогом хладагентов, используемых в традиционных парогазовых холодильных установках, а процессы поляризации-деполяризации или намагничивания-размагничивания – аналогом процессов сжатия – расширения.

Холодильники, работающие на использовании ЭКЭ и МКЭ, включают в себя небольшое количество движущихся деталей и работают при низких частотах, что позволяет свести к минимуму износ холодильника и увеличить время его эксплуатации.

Холодильники с твердым хладагентом характеризуются низкой экологической опасностью, так как:

- а) хладагент может быть легко изолирован от окружающей среды;
- б) материалы, используемые в качестве хладагентов, мало токсичны, и могут быть использованы повторно после утилизации устройства;
- в) промежуточные теплоносители (гелий, воздух, вода), обеспечивающие теплообмен между твердым хладагентом и “конденсатором” - окружающей средой, и хладагентом и “испарителем” – охлаждаемым объемом, являются вполне экологичными.

Высокая эффективность твердотельных холодильников обусловлена тем, что нагревание и охлаждение за счет ЭКЭ, МКЭ, БКЭ являются практически обратимыми термодинамическими процессами, в отличие от процессов сжатия и расширения пара в рабочем цикле парогазового холодильника. Теоретические расчеты и экспериментальные исследования показывают, что охлаждающие

установки такого типа характеризуются более высокими значениями КПД и экономичностью. Например, в области комнатных температур калорические холодильники потенциально на 20-30 % эффективнее работающих по парогазовому циклу.

В основе схемных решений твердотельных холодильников лежит использование небольшого числа движущихся частей и низких рабочих частот, что приводит к значительному сокращению их износа, обеспечивая большой ресурс при одновременно высокой надежности.

Охлаждающие системы ЭКЭ, МКЭ и БКЭ могут применяться в устройствах со средней мощностью (до 100 Ватт), используемых в качестве мобильных и портативных холодильников.

Кроме того, твердотельным охладителям свойственны следующие немаловажные качества:

1) удобство и простота эксплуатации, что позволяет создавать необслуживаемую аппаратуру в космосе, море и трудно доступных участках суши;

2) бесшумность в работе;

3) независимость ориентации в пространстве;

4) легкость и удобство регулирования теплового режима на любом расстоянии от объекта;

5) возможность использования интегрального варианта, когда в одном технологическом цикле будут изготавливаться и охладитель, и, например, электронная функциональная схема.

При использовании ЭКЭ и МКЭ в охлаждающих устройствах, работающих в области комнатной температуры, оба калорических эффекта оказались конкурентоспособны.

4.2. Недостатки охлаждения на основе ЭКЭ, МКЭ и БКЭ

Существенным недостатком твердотельных хладагентов является отсутствие таких важных качеств, как возможность осуществления надежного теплового контакта охлаждаемого вещества с хладагентом и высокая степень однородности распределения температуры. В жидких хладагентах улучшению этих свойств способствует возможность их перемешивания, а локальные перегревы объектов устраняются за счет их быстрого испарения.

При использовании МКЭ необходима экранировка магнитного источника, а для осуществления ЭКЭ и БКЭ – сравнительно высокие электрические напряжения и давления, требующие обеспечения дополнительных мер безопасности. Дополнительным недостатком является относительно высокая цена твердотельных материалов, обладающих значительными калорическими эффектами, и источников магнитного поля.

4.3. Сферы использования твердотельных охладителей

Приведем некоторые примеры областей использования твердотельных охладителей разного температурного уровня.

1. Температурный уровень охлаждения 80 - 150 К:

глубокое охлаждение элементов необслуживаемой бортовой и мобильной радиоэлектронной аппаратуры.

2. 150-210 К:

охлаждение приемников лучистой энергии в диапазоне 1-5 мкм для тепловой локации, тепловых головок самонаведения и т.д.

3. 210-220 К:

а) теплофизическая система отвода выделяемой мощности от точечных источников энергии (лазеров);

б) аппаратура для зонной очистки замораживанием и поддержания постоянной температуры в технологических процессах, требующих высокой стабильности параметров;

в) охлаждение образцов в электронной микроскопии;

г) вакуумные ловушки.

4. В области 250 К:

а) рефрижераторные установки для замораживания и хранения продуктов питания на подводных лодках;

б) бытовые холодильники и холодильники для автомобилей, судов, тепловозов и т.д.

5. При 273 К:

датчики обледенения и нуль – термостаты.

6. В районе 293 К:

а) бортовые кондиционеры для транспорта (самолеты, автомобили, танки, электро- и тепловозы, вагоны, корабли, подводные лодки);

в) костюмы с кондиционированием воздуха для пилотов, танкистов, космонавтов, пожарных, водолазов и т.д.;

б) локальная термостабилизация и охлаждение элементов радиоэлектронной аппаратуры и ЭВМ.

7. 210 – 330 К:

а) охладители и осушители в электронных схемах спутников и космических кораблей;

б) приборы для сублимационной сушки препаратов и живых тканей.

Кроме того, твердотельное охлаждение на основе калорических эффектов может использоваться в охлаждающих устройствах в высокоскоростных компьютерах, кондиционерах для жилых и производственных помещений и т.д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дальнейший прогресс в области создания и использования твердотельных охладителей, функционирующих на основе калорических эффектов, во многом зависит от успехов материаловедения. В последние годы исследовательские работы, финансируемые как правительственными структурами, так и крупными фирмами, активно ведутся в США, Швейцарии, Японии, Канаде, Китае и других странах. В России специальной государственной программы до сих пор не существует, и систематические материаловедческие исследования, если и проводятся, то, в основном, за счет энтузиазма исследователей.

Вполне вероятно, что наряду с материалами сегнетоэлектрической и магнитной природы, для реализации в которых ЭКЭ и МКЭ используются электрические и магнитные поля, привлекут внимание исследователей сегнетоэластики (поле – давление) и материалы со “смешанной” природой - мультиферроики.

Безусловно, необходимо также совершенствовать конструкции твердотельных охладителей с целью оптимизации рабочих калорических параметров. Для этого следует стремиться приблизить их величины, реализуемые в рабочих устройствах, к максимальным значениям, которые получают в экспериментальных исследованиях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Weiss P., Forrer R.// *Ann. Phys. (Paris)*, **5**, 153, 1926.
2. Kobeko P., Kurtschatov J.// *Zeitschr. für Physik*, **66**, 192, 1930.
3. Heer C.V., Barnes C.B., Daunt J.G.// *Rev. Sci. Instrum.*, **25**, 1088, 1954.
4. Brown G.V.// *J. Appl. Phys.*, **47**, 3673, 1976.
5. Pecharsky V.K. Gschneidner K.A.// *J. Magn. Magn. Mat.*, **200**, 44, 1999.
6. Radebaugh R., Lawless W.N., Siegwarth J.D., Morrow A.J.// *Cryogenics*, **4**, 187, 1979.
7. Sinyavsky Y.V., Pashkov N.D., Gorovoy Y.M., Lugansky G.E., Shebanov L.// *Ferroelectrics*, **90**, 213, 1989.
8. Shebanov L., Borman K., Lawless W.N., Kalvane A.// *Ferroelectrics*, **273**, 137, 2002.
9. Müller K.A., Fauth F., Fisher S., Koch M., Furrer A., Lacorre Ph.// *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1056, 1998.
10. Strässle Th., Furrer A., Hossain Z., Geibel Ch.// *Phys. Rev.*, **B 67**, 054407, 2003.
11. Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия. 1983, 928 с.
12. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные материалы. М.: Мир, 1981, 736 с.
13. Tishin, A.M., Spichkin The Magnetocaloric effect and its applications. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003, 475 С.
14. Сонин А.С., Струков Б.А. Введение в сегнетоэлектричество. М.: Высшая школа, 1970, 272 с.
15. Флёрв И.Н., Михалёва Е.А.// *ФТТ*, **50**, 461, 2008.
16. Kartashev A.V., Mikhaleva E.A., Gorev M.V., Bogdanov E.V., Cherepakhin A.V., Sablina K.A., Mikhashonok N.V., Flerov I.N., Volkov N.V.// *J. Appl. Phys.*, **113**, 073901, 2013.
17. Джавадов Л.Н., Кротов Ю.И.// *ПТЭ*, № 3, 168, 1985.
18. Фокина В.Д., Флёрв И.Н., Молокеев М.С., Погорельцев Е.И., Богданов Е.В., Крылов А.С., Бовина А.Ф., Воронов В.Н., Лапташ Н.М.// *ФТТ*, **50**, 2084, 2008.
19. Михалева Е.А., Флёрв И.Н., Горев М.В., Молокеев М.С., Черепяхин А.В., Карташев А.В., Михашенок Н.В., Саблина К.А.// *ФТТ*, **54**, 1719, 2012.
20. Sinyavsky Y.V., Pashkov N.D., Gorovoy Y.M., Lugansky G., Shebanov I.// *Ferroelectrics*, **90**, 213, 1989.
21. Gschneidner K.A. Jr., Pecharsky V.K., Tsokol A.O.// *Rep. Prog. Phys.*, **68**, 1479, 2005.