

УДК 669.017

Шабловський Я.О.



Шабловський Я.О.

Гомельський державний технічний університет ім. П.О. Сухого,  
просп. Жовтня, 48, Гомель, 246746, Білорусія

## ЕЛЕКТРОІНДУКОВАНА І МАГНІТОІНДУКОВАНА КРІОГЕНЕРАЦІЯ В КРИСТАЛІЧНИХ ДІЕЛЕКТРИКАХ

---

*Виконаний термодинамічний аналіз індукованого калоричного відгуку діелектричних кристалів на вплив електричного й магнітного поля. Визначені кількісні характеристики електрокалоричного й магнітокалоричного ефектів. Показано, що електрокалоричний ефект (ЕКЕ) не є ефектом, зворотним піроелектричному ефекту, а магнітокалоричний ефект (МКЕ) не є ефектом, зворотним піромагнітному ефекту. Із цієї причини ЕКЕ може спостерігатися в несеґнетоелектричних діелектриках, а МКЕ може спостерігатися в неферомагнітних матеріалах.*

**Ключові слова:** криогенерація, електрокалоричний ефект, магнітокалоричний ефект.

*Thermodynamic analysis of the induced caloric response of dielectric materials to the application of the electric and magnetic fields is performed. Quantitative characteristics of the electrocaloric and magnetocaloric effects are determined. It is shown that the electrocaloric effect (ECE) is not reverse to the pyroelectric effect, and the magnetocaloric effect (MCE) is not reverse to the pyromagnetic effect. For this reason the electrocaloric effect can be observed in nonferroelectric dielectrics, and the magnetocaloric effect can be observed in nonferromagnetic materials.*

**Key words:** cryogeneration, electrocaloric effect, magnetocaloric effect.

### Вступ

Одним з перспективних напрямків розвитку термоелектрики є створення нових типів термоелементів, здатних розширити те коло технічних можливостей, які в цей час реалізуються за допомогою "класичних" термоелементів [1, 2]. Особливо це стосується розробки принципово нових конструкцій охолоджуючих елементів.

Потреба в них обумовлена наростаючою мініатюризацією елементів мікроелектроніки, для стійкої роботи яких необхідний відвід досить значних ( до  $1 \text{ кВт/см}^2$ ) потоків тепла з дуже малих площ на поверхні мікросхеми. У цей час це технічне завдання цілком успішно вирішується термоелектричними методами [3], однак у перспективі застосування термоелектричних елементів для охолодження й термостабілізації пристроїв мікроелектроніки може натрапити на обмеження, обумовлені порівняно невеликою холодопродуктивністю таких елементів [4].

Можливий шлях подолання цього утруднення – криогенерація за рахунок електро- і магнітоіндукованих калоричних ефектів у кристалах. Багато фахівців переконані (див., наприклад, [5, 6]), що твердотільні криогенератори здатні витиснути традиційні парокомпресійні холодильні установки. Тому останнім часом помітно активізувався пошук матеріалів, придатних для створення робочих тіл таких криогенераторів.

Необхідно відразу підкреслити важливу особливість: цей пошук ведеться винятково серед речовин, що володіють доменною структурою – сегнетоелектриків і феромагнетиків. Прийнято вважати [5, 7], що ефективність застосування матеріалу в якості електрокалоричного (або магнітокалоричного) визначається здатністю його структури до спонтанного електричного (або магнітного) упорядкування. Керуючись цим, електрокалоричні матеріали традиційно вибирають із числа сегнетоелектриків, а магнітокалоричні матеріали – із числа феромагнетиків. При цьому для криогенерації використовують температурну область поблизу точки сегнетоелектричного (або феромагнітного) перетворення. У цій області доменізуючі матеріали мають екстремально високу сприйнятливості до впливу електромагнітного поля, однак температурна нестабільність характеристик таких матеріалів також дуже висока. У результаті виявляється, що для ефективної криогенерації потрібні унікальні матеріали із практично несумісними характеристиками.

Вперше на цю особливість звернув увагу Л.П. Булат [4, 6], який висловив припущення, що високоінтенсивний магнітокалоричний ефект можливий і в неферомагнітних матеріалах. У даній роботі ця ідея одержала подальший розвиток. Нижче ми виконаємо термодинамічний аналіз калоричних властивостей кристалічних матеріалів, індукованих електромагнітним впливом, і виявимо ряд нетривіальних якісних і кількісних закономірностей електрокалоричного й магнітокалоричного ефектів у кристалічних діелектриках.

### Термодинамічний аналіз

При внесенні зразка речовини в електричне або в магнітне поле в об'ємі зразка створюється власне поле, що відрізняється від вихідного поля, котре діє на зразок ззовні. Якщо зразок речовини, що перебуває в електричному полі з напруженістю  $E$ , є квазідвовимірним (монокристалічна пластина, перпендикулярна полю  $E$ ), то напруженість  $E'$  електричного поля в об'ємі такого зразка визначається рівністю [8]

$$E' = \frac{E}{\varepsilon}, \quad (1)$$

де  $\varepsilon$  – діелектрична проникність речовини. Якщо ж зразок речовини в електричному полі не є квазідвовимірним, то напруженість електричного поля в об'ємі цього зразка можна оцінити по формулі [8]

$$E' = \frac{3\bar{\varepsilon}}{\varepsilon + 2\bar{\varepsilon}} E, \quad (2)$$

де  $\bar{\varepsilon}$  – діелектрична проникність середовища, що оточує зразок речовини. У випадку, коли зразок речовини зазнає дії магнітного поля з індукцією  $B$ , то в об'ємі цього зразка магнітна індукція  $B'$  й напруженість магнітного поля  $h'$  будуть відповідно рівні [9]

$$B' = \mu B, \quad h' = \frac{B}{\mu_0(1 + \iota\zeta)}. \quad (3)$$

Тут  $\mu_0$  – магнітна проникність вакууму,  $\mu = (1 + \zeta)$  – магнітна проникність речовини,  $\zeta$  – магнітна сприйнятливості речовини,  $\iota$  – фактор розмагнічування, що визначається геометричною формою зразка речовини (див. [9]).

Елементарна робота  $\delta R$  зі створення в речовині власних полів виражається за допомогою об'ємних інтегралів у вигляді наступної рівності [10]:

$$\delta R = \int_{\nu} E' \delta D d\nu + \int_{\nu} h' \delta B' d\nu, \quad (4)$$

де  $D = \epsilon_0 \epsilon E'$  – електрична індукція,  $\epsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму. Оскільки величини  $E', D, h'$  і  $B'$  у виразі (4) відносяться до одиниці об'єму речовини, вираз для диференціала молярної внутрішньої енергії  $U$  однорідної речовини в електромагнітному полі має такий вигляд:

$$dU = TdS - p_0 dV + V E' dD + V h' dB', \quad (5)$$

де  $T$  – температура,  $S$  – молярна ентропія,  $V$  – молярний об'єм речовини,  $p_0$  – тиск середовища, що оточує зразок речовини.

Зразок, над яким проводиться робота  $\delta R$ , не перебуває в теплоізолюваному стані. Тому зазначена робота обумовлює не тільки зміну об'єму зразка речовини, але й зміну його ентропії. Насправді, підставляючи (1) – (3) в (5), одержуємо, що при впливі на речовину електричного поля

$$dU = TdS - p_0 dV + V d(LE^2) = TdS - (p_0 + LE^2) dV + d(VLE^2), \quad (6)$$

а при впливі магнітного поля

$$dU = TdS - p_0 dV + V d(\ell B^2) = TdS - (p_0 + \ell B^2) dV + d(V\ell B^2), \quad (7)$$

де

$$\ell = \frac{\mu}{2\mu_0(1 + \epsilon)}. \quad (8)$$

При цьому для квазідвовимірних монокристалічних діелектриків

$$L = \frac{\epsilon_0}{2\epsilon}. \quad (9)$$

Якщо ж зразок речовини не можна вважати квазідвовимірним, то

$$L = \frac{9\epsilon_0 \epsilon \bar{\epsilon}^2}{2(\epsilon + 2\bar{\epsilon})^2}. \quad (10)$$

З (6) і (7) випливає, що збільшення молярної внутрішньої енергії й молярної ентропії речовини, викликані електричним полем ( $\Delta_e$ ) і магнітним полем ( $\Delta_m$ ), виражаються рівностями

$$\Delta_e U = VLE^2, \quad \Delta_m U = V\ell B^2, \quad (11)$$

$$\Delta_e S = \frac{VLE^2}{T}, \quad \Delta_m S = \frac{V\ell B^2}{T}. \quad (12)$$

Тиск  $p = -(\partial U / \partial V)_S$ , що відповідає термодинамічній рівновазі зразка речовини в електромагнітному полі, визначається рівністю

$$p = p_0 + p_e + p_m, \quad (13)$$

де

$$p_e = LE^2, \quad p_m = \ell B^2. \quad (14)$$

Ізобарно-ізотермічні збільшення молярної ентальпії  $H = U + pV$  й молярної енергії Гібса  $G = U + pV - TS$ , викликані впливами електричного й магнітного поля, виражаються рівностями

$$\Delta_e G = p_e V, \quad \Delta_m G = p_m V; \quad (15)$$

$$\Delta_e H = 2p_e V, \quad \Delta_m H = 2p_m V, \quad (16)$$

а молярна вільна енергія  $A = U - TS$  речовини в електромагнітному полі не змінюється.

### Результати і їх обговорення

Кількісною характеристикою ЕКЕ є електрокалоричний коефіцієнт  $\Xi_e = (\partial T / \partial E)_S$ .

Скористаємося формальними термодинамічними рівностями

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T \frac{T}{C_E}, \quad (17)$$

$$C_E = C_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E, \quad (18)$$

де  $C_p$  – ізобарна теплоємність,  $C_E$  – теплоємність при постійному електричному полі. З (13), (14) випливає, що

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E = E^2 \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_E.$$

Величина  $(\partial L / \partial T)_E$  визначається температурною залежністю діелектричної проникності  $\epsilon$ . Однак якщо діелектрик не є сегнетоелектричним, то зазначеною температурною залежністю можна знехтувати:  $(\partial L / \partial T)_E \approx 0$ . Тому для несегнетоелектричних діелектриків замість (18) будемо мати  $C_E = C_p$ . Тоді, повертаючись до рівності (17), з врахуванням (12) одержуємо:

$$\Xi_e = -\frac{2VLE}{C_p}. \quad (19)$$

З (19) випливає, що якщо напруженість електричного поля змінюється з часом  $t$  за законом  $E(t)$ , то до моменту  $t = \tau$  температура несегнетоелектричного кристала зміниться на величину

$$\Delta T_e(\tau) = -\frac{2VL}{C_p} \int_0^\tau E(t) \frac{dE}{dt} dt, \quad (20)$$

де за початок відліку часу ( $t = 0$ ) береться момент початку зміни напруженості електричного поля.

Аналогічно, скориставшись рівностями

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \frac{T}{C_B}, \quad C_B = C_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_B,$$

де  $C_B$  – теплоємність при постійній магнітній індукції, для магнітокалоричного коефіцієнта  $\Xi_m = (\partial T / \partial B)_S$  одержимо:

$$\Xi_m = -\frac{2V\ell B}{C_p}. \quad (21)$$

Звідси випливає, що якщо магнітна індукція змінюється з часом  $t$  за законом  $B(t)$ , то до моменту  $t = \tau$  температура неферомагнітної речовини зміниться на величину

$$\Delta T_m(\tau) = -\frac{2V\ell}{C_p} \int_0^\tau B(t) \frac{dB}{dt} dt, \quad (22)$$

де за початок відліку часу приймається момент початку зміни магнітної індукції.

Формули (19) – (22) показують, що інтенсивність індукованих калоричних ефектів тим вища, чим більший молярний об'єм калоричного матеріалу й чим менша його теплоємність, як цього й слід було очікувати, виходячи із традиційних кристалофізичних представлень (див., наприклад, [11]). Разом з тим, отримані результати спонукають переглянути розповсюджену точку зору, що ефективними калоричними матеріалами можуть бути тільки речовини, що володіють доменною структурою.

За усталеною традицією ЕКЕ розглядають як ефект, зворотний піроелектричному ефекту [11]. У дійсності це не так. Відповідно до загальних диференціальних співвідношень термодинаміки [12] має місце рівність

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T = -\frac{\Xi_e C_E}{T}. \quad (23)$$

Суттєво, що величина  $P$  у виразі (23) є повна електрична поляризація речовини, що включає не тільки спонтанну (піроелектричну) поляризацію, але й індуквану поляризацію, створювану зовнішнім електричним полем. Із цієї причини ЕКЕ не тільки не є ефектом, зворотним піроефекту, але й навіть не перебуває в прямій залежності з ним.

Цей висновок має важливий наслідок: можливість спостереження ЕКЕ не обмежується піроелектричними матеріалами. Через (9), (10) і (19) вимога  $\Xi_e \neq 0$  виконується для всіх діелектричних матеріалів (для електропровідних середовищ  $\Xi_e = 0$ , тому що для таких середовищ  $\epsilon \rightarrow \infty$ , внаслідок чого  $L = 0$ ). При цьому сегнетоелектрики аж ніяк не мають очевидних переваг. Як видно з (20), ефективність електрокалоричної криогенерації визначається не тільки власними характеристиками матеріалу, але й формою його зразка {порівн. формули (9) і (10)}, а також темпом наростання напруженості зовнішнього електричного поля.

Особливу увагу слід звернути на вищезгадану залежність ефективності електрокалоричної криогенерації від геометричної форми робочого тіла. У ході обробки експериментальних даних [13 – 54] нами за формулами (9) і (10) розраховані значення параметра  $L$  для найбільш добре вивчених діелектричних кристалів (див. таблицю). Розрахунки показують, що переходу від квазідвовимірного зразка до тривимірного відповідає зміна величини параметра  $L$  в 8 – 10 раз.

Таблиця

*Діелектричні властивості електрокалоричних матеріалів*

Речовини	Параметр $L$		Речовини	Параметр $L$		Речовини	Параметр $L$	
	Квазідвовимірний зразок, $L \cdot 10^{13}$	Тривимірний зразок, $L \cdot 10^{12}$		Квазідвовимірний зразок, $L \cdot 10^{13}$	Тривимірний зразок, $L \cdot 10^{12}$		Квазідвовимірний зразок, $L \cdot 10^{13}$	Тривимірний зразок, $L \cdot 10^{12}$
<i>AgBr</i>	3.379	2.289	<i>CaCeO<sub>3</sub></i>	2.108	1.582	<i>GaP</i>	4.137	2.643
<i>AgCl</i>	3.599	2.397	<i>CaF<sub>2</sub></i>	5.251	3.088	<i>GaSb</i>	2.750	1.958

Продовження таблиці

<i>AgI</i>	6.324	3.443	<i>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	6.769	3.573	<i>Ge</i>	2.767	1.968
<i>Ag<sub>2</sub>O</i>	5.031	3.006	<i>CaO</i>	3.752	2.469	<i>α-HfO<sub>3</sub></i>	1.581	1.240
<i>AlAs</i>	4.401	2.756	<i>CaWO<sub>4</sub></i>	1.346	1.076	<i>HgCl<sub>2</sub></i>	3.162	2.179
<i>AlP</i>	4.517	2.804	<i>CaZrO<sub>3</sub></i>	1.581	1.240	<i>HgSe</i>	1.723	1.335
<i>AlPO<sub>4</sub></i>	3.144	2.170	<i>CdO</i>	2.021	1.528	<i>HgTe</i>	2.108	1.582
<i>AlSb</i>	3.677	2.434	<i>CdS</i>	1.525	1.201	<i>InAs</i>	3.053	2.122
<i>(AlF)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub></i>	2.197	1.636	<i>CdSe</i>	1.473	1.166	<i>InP</i>	3.525	2.361
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1.595	1.249	<i>CdSnAs<sub>2</sub></i>	3.231	2.214	<i>InSb</i>	2.501	1.817
<i>BP</i>	3.816	2.499	<i>CdTe</i>	4.257	2.695	<i>KBr</i>	9.262	4.143
<i>BaCl<sub>2</sub></i>	4.513	2.802	<i>Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	4.616	2.844	<i>KCl</i>	9.459	4.179
<i>BaF<sub>2</sub></i>	6.048	3.358	<i>CsBr</i>	6.800	3.582	<i>KF</i>	7.317	3.720
<i>Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	8.943	4.083	<i>CsCl</i>	6.149	3.389	<i>KI</i>	8.962	4.087
<i>BaO</i>	1.302	1.045	<i>CsI</i>	7.835	3.847	<i>KNO<sub>2</sub></i>	1.771	1.366
<i>BaZrO<sub>3</sub></i>	2.214	1.646	<i>CuBr</i>	5.534	3.187	<i>KNO<sub>3</sub></i>	8.854	4.066
<i>BeO</i>	6.023	3.350	<i>CuCl</i>	4.427	2.767	<i>LaScO<sub>3</sub></i>	1.476	1.167
<i>Bi<sub>4</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></i>	2.767	1.968	<i>CuI</i>	6.811	3.584	<i>LiBr</i>	3.659	2.425
<i>CaCO<sub>3</sub></i>	1.800	1.385	<i>GaN</i>	1.506	1.188	<i>LiGaO<sub>2</sub></i>	1.876	1.435
<i>LiI</i>	4.014	2.588	<i>PbBr</i>	1.476	1.167	<i>SrF<sub>2</sub></i>	5.757	3.263
<i>Li<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub></i>	1.652	1.287	<i>PbI<sub>2</sub></i>	2.128	1.594	<i>Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	8.306	3.952
<i>MgF<sub>2</sub></i>	8.943	4.083	<i>Pb(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	1.845	1.415	<i>SrO</i>	3.329	2.264
<i>MgO</i>	4.517	2.804	<i>PbCl<sub>2</sub></i>	1.321	1.059	<i>SrSO<sub>4</sub></i>	3.850	2.514
<i>MgSO<sub>4</sub></i>	5.399	3.140	<i>PbF<sub>2</sub></i>	1.511	1.192	<i>β-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	1.845	1.415
<i>MgTiO<sub>3</sub></i>	2.459	1.793	<i>Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	2.635	1.894	<i>ThO<sub>2</sub></i>	2.342	1.724
<i>MnO</i>	2.446	1.785	<i>PbO</i>	2.012	1.522	<i>TlBr</i>	1.481	1.171
<i>NH<sub>4</sub>Cl</i>	6.361	3.454	<i>PbO<sub>2</sub></i>	1.703	1.321	<i>TlCl</i>	1.388	1.106
<i>NH<sub>4</sub>I</i>	7.633	3.798	<i>RbBr</i>	9.090	4.111	<i>TlNO<sub>3</sub></i>	2.683	1.921
<i>NaBr</i>	7.391	3.738	<i>RbCl</i>	9.016	4.097	<i>Tl<sub>3</sub>TaS<sub>4</sub></i>	3.304	2.251
<i>NaBrO<sub>3</sub></i>	7.767	3.830	<i>RbF</i>	7.491	3.763	<i>Tl<sub>3</sub>TaSe<sub>4</sub></i>	4.383	2.749
<i>NaCl</i>	7.877	3.856	<i>RbI</i>	8.962	4.087	<i>Tl<sub>3</sub>VS<sub>4</sub></i>	3.162	2.179
<i>NaClO<sub>3</sub></i>	8.384	3.969	<i>RbInSO<sub>4</sub></i>	6.463	3.485	<i>UO<sub>2</sub></i>	1.845	1.415
<i>NaClO<sub>4</sub></i>	7.686	3.811	<i>S</i>	3.647	2.419	<i>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub></i>	3.784	2.484
<i>NaF</i>	7.378	3.735	<i>Se</i>	7.378	3.735	<i>ZnO</i>	1.500	1.184
<i>NaI</i>	6.708	3.555	<i>Si</i>	3.720	2.454	<i>α-ZnS</i>	1.703	1.321
<i>NaSO<sub>4</sub></i>	5.604	3.212	<i>α-SiO<sub>2</sub></i>	3.196	2.197	<i>β-ZnS</i>	5.334	3.117
<i>NdAlO<sub>3</sub></i>	2.530	1.834	<i>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	2.059	1.551	<i>ZnSe</i>	4.865	2.943
<i>NdScO<sub>3</sub></i>	1.640	1.279	<i>SnO<sub>2</sub></i>	1.845	1.415	<i>ZnTe</i>	4.383	2.749
<i>Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	3.440	2.319	<i>SrCl<sub>2</sub></i>	4.817	2.924			

Зробивши в міркуваннях, що відносяться до співвідношення (23), очевидні формальні заміни й перепозначення, неважко аналогічним чином переконатися, що МКЕ не є ефектом, зворотним піромагнітному ефекту, і тому може спостерігатися не тільки у ферромагнетиках. З формул (21), (22) видно, що за основними формальними ознаками МКЕ подібний до ЕКЕ: ефективність магнітокалоричної криогенерації визначається формою часової розгортки магнітної індукції й геометричною формою зразка. Однак вирішальним фактором є характер залежності  $B(t)$ . Через те, що в неферромагнетиках магнітна проникність  $\mu$  незначно відрізняється від одиниці, а магнітна

сприйнятливості  $\zeta \ll 1$ , власні магнітні властивості таких матеріалів практично не впливають на МКЕ: згідно з формулою (8) для неферомагнетиків  $\ell \approx \frac{1}{2\mu_0} = 3.979 \cdot 10^5$  м/Гн.

Можливості електроіндукованої і магнітоіндукованої криогенерації, описуваної формулами (20) і (22), природно порівняти з "класичною" електроіндукованою твердотільною криогенерацією за рахунок ефекту Пельтьє.

Основним показником, за яким термоелектричні холодильники мають явну перевагу в порівнянні вищеописаними методами криогенерації, є габаритний фактор. Електрокалоричні й у ще більшому ступені магнітокалоричні холодильники поступають термоелектричними по компактностями, оскільки з огляду формули (20) і (22) для здійснення електроіндукованої і магнітоіндукованої криогенерації необхідні пристрої, що забезпечують циклічні зміни електричного й магнітного поля з несиметричною формою тимчасового розгорнення.

Із цілої низки ознак (безшумність, екологічна безпека, можливість швидкого охолодження, можливість реверсування "охолодження/нагрівання") електроіндукованої й магнітоіндукованої криогенерації аналогічного термоелектричного охолодження. Найбільший інтерес представляють переваги електроіндукованої і магнітоіндукованої криогенерації в порівнянні з термоелектричним охолодженням.

Ці переваги в першу чергу обумовлені відсутністю джоулевих втрат, завдяки якому холодильний коефіцієнт  $\eta$  відповідних генераторів може суттєво перевищувати значення холодильного коефіцієнта найбільш ефективних термоелектричних холодильників. А саме, при електрокалоричній криогенерації

$$\eta_e = \frac{T_0 - \Delta T_e}{\Delta T_e}, \quad (24)$$

а при магнітоіндукованої криогенерації

$$\eta_m = \frac{T_0 - \Delta T_m}{\Delta T_m}, \quad (25)$$

де  $T_0$  – початкова температура (температура навколишнього середовища), а  $\Delta T_e$  й  $\Delta T_m$  визначаються формулами (20) і (22) відповідно.

Ще однією важливою перевагою є відносно слабка залежність інтенсивності електроіндукованої і особливо магнітоіндукованої криогенерації від властивостей робочої речовини. Як вже зазначалося вище вирішальними факторами, є геометрична форма зразка робочої речовини і у ще більшому ступені форма тимчасового розгорнення електричного (або магнітного) поля. Остання обставина має особливе значення, тому що позбавляє не тільки від необхідності пошуку "ефективних" матеріалів, але й від необхідності використання надсильних полів. Справді, оптимізуючи форму тимчасового розгорнення поля, тобто підвищуючи величину  $\frac{dE}{dt}$  або  $\frac{dB}{dt}$ , можна домогтися високих значень холодильних коефіцієнтів  $\eta_e$  і  $\eta_m$  навіть у відносно слабких електромагнітних полях [див. формули (20), (22), (24), (25)].

## Висновок

1. Виконаний термодинамічний аналіз індукованого калоричного відгуку діелектричних матеріалів на вплив електричного й магнітного поля [формули (6 – 16)], що дозволило дати кількісний опис ЕКЕ й МКЕ [формули (19 – 22)].

2. Показано, що ЕКЕ не є ефектом, зворотним піроелектричному ефекту, а МКЕ не є ефектом, зворотним піромагнітному ефекту. Із цієї причини ЕКЕ може спостерігатися в несегнетоелектричних діелектриках, а МКЕ може спостерігатися в неферомагнітних матеріалах.
3. Встановлено, що вплив власних характеристик калоричного матеріалу на ефективність кріогенерації за допомогою ЕКЕ й МКЕ не є визначальним. Вирішальним фактором служить темп наростання інтенсивності зовнішнього електромагнітного поля. Цей висновок узгоджується з результатами роботи [55], у якій експериментально спостерігався ефект впливу форми часової розгортки електричного поля на інтенсивність ЕКЕ.

## Література

1. Anatyчук L.I. Rational areas of investigation and application of thermoelectricity // Journal of Thermoelectricity. – 1993. – N 1. P.5 – 20.
2. Самойлович А.Г. Термоэлектрические и термомагнитные методы превращения энергии. – Черновцы: Рута, 2006. – 226 с
3. Булат Л.П. Термоэлектрическое охлаждение. С.-Петербург: Санкт-Петербургский университет низкотемпературных и пищевых технологий. – 2002. – 147 с.
4. Булат Л.П., Пахомов О.В., Старков А.С. Нетрадиционные методы термостабилизации элементов фото- и мик-роэлектроники // Прикладная физика. – 2010. – № 2. – С. 73 – 80.
5. Синявский Ю.В., Луганский Г.Е. Экспериментальное исследование макета и прогнозируемые характеристики электрокалорических рефрижераторов // ДАН. – 1992. Т. 323. – № 2. С.322 – 325.
6. Булат Л.П. Твёрдотельные охлаждающие системы // Термоэлектричество. – 2007. – № 3. – С. 15 – 21.
7. Флёров И.Н. Калорические эффекты в твёрдых телах и перспективы их практического использования // Известия Санкт-Петербургского университета низкотемпературных и пищевых технологий. – 2008. – Вып. 1. – С. 41 – 63.
8. Губкин А.Н. Теория диэлектрической поляризации. М.: Высшая школа. – 1971. – 272 с.
9. Дорфман Я.Г. Магнитные свойства и строение вещества. М.: Гос. изд-во технико-теорет. лит. – 1955. – 376 с. – С. 60.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука. – 1982. – С. 71.
11. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука. – 1968. – 464 с.
12. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. М.: Изд-во МЭИ. – 2010. – 256 с.
13. Narasimhan, P. T. Dielectric properties of ionic crystals / P. T. Narasimhan, R. S. Krishnan // Progress in crystal physics. Vol. 1 (Thermal, elastic and optical properties) / R. S. Krishnan. – Madras: S. Viswanathan. – 1958. – Ch. 7. – P. 184–198.
14. Bottger G.L., Geddes A.L. Infrared lattice vibrational spectra of AgCl, AgBr, and AgI // The Journal of Chemical Physics. – 1967. – Vol. 46. – № 8. – P. 3000–3004.
15. Roberts S. Dielectric constants and polarizabilities of ions in simple crystals and barium titanate // Physical Review. – 1949. – Vol. 76. – № 8. – P. 1215–1220.
16. Adachi S. GaAs and related materials: bulk semiconducting and superlattice properties. – Singapore: World Scientific. – 1994. – 675 p.
17. Berger, L. I. Semiconductor materials / L. I. Berger. – Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc. – 1997. – 496 p.
18. Springer handbook of condensed matter and materials data / Ed.: W. Martienssen, H. Warlimont. – Berlin-Heidelberg: Springer. – 2005. – 1121 p.



19. Young K.F., Frederikse H.P.R. Compilation of the static dielectric constant of inorganic solids // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1973. – Vol. 2. – № 2. – P. 313–409.
20. Оптические материалы для инфракрасной техники. Отв. ред. А. А. Аскоченский. – Москва: Наука. – 1965. – 335 с.
21. Таблицы физических величин / под ред. И. К. Кикоина. – Москва: Атомиздат. – 1976. – 1008 с.
22. Lowndes R.P. Dielectric response of the alkaline earth fluorides // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1969. – Vol. 2. – № 9. – P. 1595–1605.
23. Сканава Г. И. Физика диэлектриков (область слабых полей). – Москва: Гостехиздат. – 1949. – 500 с.
24. Schweppe H. Electromechanical properties of bismuth germanate  $Bi_4(GeO_4)_3$  // IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics. – 1969. – Vol. SU-16. – № 4. – P. 219.
25. Литвин Б.Н., Шалдин Ю.В., Питовранова И.Е. Синтез и электрооптические свойства монокристаллов *Si*-силленита // Кристаллография. – 1968. – Т. 13. – № 5. – С. 1106 – 1108.
26. Физические свойства алмаза. Справочник под ред. Н.В. Новикова. Киев: Наукова думка. – 1987. – 188 с.
27. Brower Jr., W. S., Fang P.H. Dielectric constants of scheelite structure crystals // Journal of Applied Physics. – 1969. – Vol. 40. – № 12. – P. 4988 – 4989.
28. Burstein E., Pinczuk A., Wallis R.F. Lattice dynamical properties of narrow-gap semiconductors // The physics of semimetals and narrow-gap semiconductors: proceedings of the conference, Dallas, 20–21 mar. 1970 yr. / ed.: D. L. Carter, R. T. Bate. – New York: Pergamon Press. – 1971. – P. 251 – 272.
29. Berlincourt D., Jaffe H., Shiozawa L.R. Electroelastic properties of the sulfides, selenides, and tellurides of zinc and cadmium // Physical Review. – 1963. – Vol. 129. – № 3. – P. 1009 – 10107.
30. Baars J., Sorger F. Reststrahlen spectra of HgTe and  $Cd_xHg_{1-x}Te$  // Solid State Communications. – 1972. – Vol. 10. – № 9. – P. 875 – 878.
31. Физико-химические свойства окислов. Справочник под ред. Г. В. Самсонова. Москва: Металлургия, 1978. 472 с.
32. Handbook of chemistry and physics / ed.: D. R. Lide. 90<sup>th</sup> ed. New York: CRC Press LLC. – 2010. – 2758 p.
33. Axe, J.D., Pettit G.D. Lattice spectrum and dielectric properties of  $EuF_2$  // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1966. – Vol. 27. – № 4. – P. 621–624.
34. Barker Jr., A. S., Ilegems M. Infrared lattice vibrations and free-electron dispersion in GaN // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 1973. – Vol. 7. – № 2. – P. 743 – 750.
35. Kumazaki K. Dielectric constant in  $Zn_xHg_{1-x}Se$  determined by Raman scattering // Physica Status Solidi B. – 1990. – Vol. 160. – № 2. – P. K173 – K176.
36. Handbook on physical properties of semiconductors: in 3 vol. / ed.: S. Adachi. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2004. Vol. 3: II–VI compound semiconductors. 472 p.
37. Alzamil M. A. Study of static dielectric constant of *n*-type  $InAs$  // Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology. – 2013. – Vol. 5. – № 2. – P. 481 – 484.
38. Nanamatsu S., Doi K., Takahashi M. Piezoelectric, elastic and dielectric properties of  $LiGaO_2$  // Japanese Journal of Applied Physics. 1972. Vol. 11, № 6. P. 816–822.
39. Scott B.A., Ingebrigtsen K.A., Tseng C.C. Crystal growth and properties of pyroelectric  $Li_2GeO_3$  // Materials Research Bulletin. – 1970. – Vol. 5. – № 12. – P. 1045 – 1049.
40. Chaudhury A.K., Rao K.V. Dielectric properties of single crystals of MnO and of mixed crystals of  $MnO/CoO$  and  $MnO/NiO$  // Physica Status Solidi. – 1969. – Vol. 32. – № 2. – P. 731 – 739.  
Sharif S.M. Study of elastic properties of ammonium iodide ( $NH_4I$ ) with NaCl structure // SUST

- Studies. – 2011. – Vol. 14. – № 2. – P. 76 – 83.
41. Mason W.P. Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of sodium chlorate and sodium bromate / W. P. Mason // *Physical Review*. – 1946. – Vol. 70. – № 7/8. – P. 529 – 537.
  42. Di Giura V., Spinolo G. Measurement of the low-frequency dielectric constant in some alkali halides // *Il Nuovo Cimento B*. – 1968. – Vol. 56. – № 1. – P. 192 – 194.
  43. Езучевская В.М., Сыркин Я.К., Дейчман Э.Н. Диэлектрическая поляризация кристаллогидратов сульфата индия – рубидия // *Журнал неорганической химии*. – 1964. – Т. 9. – № 6. – С. 1495.
  44. Смагин А.Г., Ярославский М.И. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. Москва: Энергия. – 1970. – 488 с.
  45. Pavlovic A.S. Some dielectric properties of tantalum pentoxide // *The Journal of Chemical Physics*. – 1964. – Vol. 40. – № 4. – P. 951 – 956.
  46. Behera R.K., Deo C.S. Atomistic models to investigate thorium dioxide ( $ThO_2$ ) // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – Vol. 24. – № 21. – P. 215405-1 – 215405-15.
  47. Isaacs T.J., Weinert R.W. Crystal growth and properties of  $Tl_3BX_4$  crystals for acoustic surface-wave and bulk acoustic devices // *Journal of Electronic Materials*. – 1976. – Vol. 5. – № 1. – P. 13 – 22.
  48. Isaacs T.J.  $Tl_3VS_4$  as an acousto-optic and surface wave material // *Journal of Electronic Materials*. – 1975. – Vol. 4. – № 1. – P. 67 – 75.
  49. Dolling G., Cowley R.A., Woods A.D. The crystal dynamics of uranium dioxide // *Canadian Journal of Physics*. – 1965. – Vol. 43. – № 8. – P. 1397 – 1413.
  50. Hurrell J.P. Optical phonons of yttrium aluminum garnet // *Physical Review*. – 1968. – Vol. 173. – № 3. – P. 851 – 856.
  51. Jaffe H., Berlincourt D.A. Piezoelectric transducer materials // *Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers*. – 1965. – Vol. 53. – № 10. – P. 1372 – 1386.
  52. Кобяков И.В., Падо В.С. Исследование электрических и упругих свойств гексагонального сульфида цинка в интервале температур 1.5-5 – 300 К // *Физика твёрдого тела*. – 1967. – Т. 9. – № 8. – С. 2173 – 2179.
  53. Samara G.A. Temperature and pressure dependences of the dielectric properties of  $PbF_2$  and the alkaline-earth fluorides // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. – 1976. – Vol. 13. – № 10. – P. 4529 – 4544.
  54. Старков А.С., Пахомов О.В., Старков И.А. Параметрическое усиление электрокалорического эффекта при периодическом изменении электрического поля // *Письма в журнал технической физики*. – 2011. – Т. 37. – № 23. – С. 125 – 131.

Надійшла до редакції 16.06.2016