

УДК 669.017



Шабловский Я.О.

Шабловский Я.О.

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,  
просп. Октября, 48, Гомель, 246746, Белоруссия

### ЭЛЕКТРОИНДУЦИРОВАННАЯ И МАГНИТОИНДУЦИРОВАННАЯ КРИОГЕНЕРАЦИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

---

*Выполнен термодинамический анализ индуцированного калорического отклика диэлектрических кристаллов на воздействие электрического и магнитного полей. Определены количественные характеристики электрокалорического и магнитокалорического эффектов. Показано, что электрокалорический эффект (ЭКЭ) не является эффектом, обратным пьезоэлектрическому эффекту, а магнитокалорический эффект (МКЭ) не является эффектом, обратным пиромагнитному эффекту. По этой причине ЭКЭ может наблюдаться в не сегнетоэлектрических диэлектриках, а МКЭ может наблюдаться в неферромагнитных материалах.*

**Ключевые слова:** криогенерация, электрокалорический эффект, магнитокалорический эффект.

*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.

#### Введение

Одним из перспективных направлений развития термоэлектричества является создание новых типов термоэлементов, способных расширить тот круг технических возможностей, которые в настоящее время реализуются посредством "классических" термоэлементов [1, 2]. В особенности это касается разработки принципиально новых конструкций охлаждающих элементов.

Потребность в них обусловлена нарастающей миниатюризацией элементов микроэлектроники, для устойчивой работы которых необходим отвод весьма значительных (до  $1 \text{ кВт/см}^2$ ) потоков тепла с очень малых площадей на поверхности микросхемы. В настоящее время эта техническая задача вполне успешно решается термоэлектрическими методами [3], однако в перспективе применение термоэлектрических элементов для охлаждения и термостабилизации устройств микроэлектроники может натолкнуться на ограничения, обусловленные сравнительно небольшой холодопроизводительностью таких элементов [4].

Возможный путь преодоления этого затруднения – криогенерация за счёт электро- и

магнитоиндуцированных калорических эффектов в кристаллах. Многие специалисты убеждены (см., например, [5, 6]), что твёрдотельные криогенераторы способны вытеснить традиционные пароконпресссионные холодильные установки. Поэтому в последнее время заметно активизировался поиск материалов, пригодных для создания рабочих тел таких криогенераторов.

Необходимо сразу подчеркнуть важную особенность: этот поиск ведётся исключительно среди веществ, обладающих доменной структурой – сегнетоэлектриков и ферромагнетиков. Принято считать [5, 7], что эффективность применения материала в качестве электрокалорического (либо магнитокалорического) определяется способностью его структуры к спонтанному электрическому (либо магнитному) упорядочению. Руководствуясь этим, электрокалорические материалы традиционно выбирают из числа сегнетоэлектриков, а магнитокалорические материалы – из числа ферромагнетиков. При этом для криогенерации используют температурную область вблизи точки сегнетоэлектрического (либо ферромагнитного) превращения. В этой области доменизирующиеся материалы обладают экстремально высокой восприимчивостью к воздействию электромагнитного поля, однако температурная нестабильность характеристик таких материалов также очень высока. В результате оказывается, что для эффективной криогенерации требуются уникальные материалы с практически несовместимыми характеристиками.

Впервые на эту особенность обратил внимание Л.П. Булат [4, 6], высказавший предположение, что высокоинтенсивный магнитокалорический эффект возможен и в неферромагнитных материалах. В настоящей работе эта идея получила дальнейшее развитие. Ниже мы выполним термодинамический анализ калорических свойств кристаллических материалов, индуцированных электромагнитным воздействием, и выявим ряд нетривиальных качественных и количественных закономерностей электрокалорического и магнитокалорического эффектов в кристаллических диэлектриках.

### Термодинамический анализ

При внесении образца вещества в электрическое либо в магнитное поле в его объёме создаётся собственное поле, отличающееся от исходного поля, действующего на образец извне. Если образец вещества, находящегося в электрическом поле с напряжённостью  $E$ , является квазидвумерным (монокристаллическая пластина, перпендикулярная полю  $E$ ), то напряжённость  $E'$  электрического поля в объёме такого образца определяется равенством [8]

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

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость вещества. Если же образец вещества в электрическом поле не является квазидвумерным, то напряжённость электрического поля в объёме этого образца можно оценить по формуле [8]

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

где  $\bar{\varepsilon}$  – диэлектрическая проницаемость среды, окружающей образец вещества. В случае, когда образец вещества подвергается действию магнитного поля с индукцией  $B$ , то в объёме этого образца магнитная индукция  $B'$  и напряжённость магнитного поля  $H'$  будут соответственно равны [9].

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

Здесь  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума;  $\mu = (1 + \zeta)$  – магнитная проницаемость вещества;  $\zeta$  – магнитная восприимчивость вещества;  $\iota$  – фактор размагничивания, определяющийся геометрической формой образца вещества (см. [9]).

Элементарная работа  $\delta R$  по созданию в веществе собственных полей выражается посредством объёмных интегралов в виде следующего равенства [10]:

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

где  $D = \epsilon_0 \epsilon E'$  – электрическая индукция,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума. Поскольку величины  $E'$ ,  $D$ ,  $h'$  и  $B'$  в выражении (4) относятся к единице объёма вещества, выражение для дифференциала молярной внутренней энергии  $U$  однородного вещества в электромагнитном поле имеет следующий вид:

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

где  $T$  – температура;  $S$  – молярная энтропия;  $V$  – молярный объём вещества;  $p_c$  – давление среды, окружающей образец вещества.

Образец, над которым производится работа  $\delta R$ , не находится в теплоизолированном состоянии. Поэтому указанная работа обуславливает не только изменение объёма образца вещества, но и изменение его энтропии. В самом деле, подставляя (1) – (3) в (5), получаем, что при воздействии на вещество электрического поля

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

а при воздействии магнитного поля

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

где

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

При этом для квазидвумерных монокристаллических диэлектриков

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

Если же образец вещества нельзя считать квазидвумерным, то

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

Из (6) и (7) следует, что приращения молярной внутренней энергии и молярной энтропии вещества, вызываемые электрическим полем ( $\Delta_e$ ) и магнитным полем ( $\Delta_m$ ), выражаются равенствами

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

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

Давление  $p = -(\partial U/\partial V)_S$ , отвечающее термодинамическому равновесию образца вещества в электромагнитном поле, определяется равенством

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

где

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

Изобарно-изотермические приращения молярной энтальпии  $H = U + pV$  и молярной энергии Гиббса  $G = U + pV - TS$ , вызванные воздействиями электрического и магнитного полей, выражаются равенствами

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

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

а молярная свободная энергия  $A = U - TS$  вещества в электромагнитном поле не изменяется.

### Результаты и их обсуждение

Количественной характеристикой ЭКЭ является электрокалорический коэффициент  $\Xi_e = (\partial T/\partial E)_S$ . Воспользуемся формальными термодинамическими равенствами

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

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

где  $C_p$  – изобарная теплоёмкость,  $C_E$  – теплоёмкость при постоянном электрическом поле. Из (13), (14) следует, что

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

Величина  $(\partial L/\partial T)_E$  определяется температурной зависимостью диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Однако, если диэлектрик не является сегнетоэлектрическим, то указанной температурной зависимостью можно пренебречь:  $(\partial L/\partial T)_E \approx 0$ . Поэтому для несегнетоэлектрических диэлектриков вместо (18) будем иметь  $C_E = C_p$ . Тогда, возвращаясь к равенству (17), с учётом (12) получаем:

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

Из (19) следует, что если напряжённость электрического поля изменяется со временем  $t$  по закону  $E(t)$ , то к моменту  $t = \tau$  температура несегнетоэлектрического кристалла изменится на величину

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

где за начало отсчёта времени ( $t = 0$ ) принимается момент начала изменения напряжённости электрического поля.

Аналогично, воспользовавшись равенствами

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

где  $C_B$  – теплоёмкость при постоянной магнитной индукции, для магнитокалорического коэффициента  $\Xi_m = (\partial T / \partial B)_S$  получим:

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

Отсюда следует, что если магнитная индукция изменяется со временем  $t$  по закону  $B(t)$ , то к моменту  $t = \tau$  температура неферромагнитного вещества изменится на величину

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

где за начало отсчёта времени принимается момент начала изменения магнитной индукции.

Формулы (19) – (22) показывают, что интенсивность индуцированных калорических эффектов тем выше, чем больше молярный объём калорического материала и чем меньше его теплоёмкость, как этого и следовало ожидать, исходя из традиционных кристаллофизических представлений (см., например, [11]). Вместе с тем, полученные результаты побуждают пересмотреть распространённую точку зрения, что эффективными калорическими материалами могут быть только вещества, обладающие доменной структурой.

По сложившейся традиции ЭКЭ рассматривают как эффект, обратный пирозлектрическому эффекту [11]. В действительности это не так. В соответствии с общими дифференциальными соотношениями термодинамики [12] имеет место равенство

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

Существенно, что величина  $P$  в выражении (23) есть полная электрическая поляризация вещества, включающая не только спонтанную (пирозлектрическую) поляризацию, но и индуцированную поляризацию, создаваемую внешним электрическим полем. По этой причине ЭКЭ не только не является эффектом, обратным пирозэффекту, но и даже не находится в прямой зависимости с ним.

Этот вывод имеет важное следствие: возможность наблюдения ЭКЭ не ограничивается пирозлектрическими материалами. Ввиду (9), (10) и (19) требование  $\Xi_e \neq 0$  выполняется для всех диэлектрических материалов (для электропроводящих сред  $\Xi_e = 0$ , т.к. для таких сред  $\varepsilon \rightarrow \infty$ , вследствие чего  $L = 0$ ). При этом сегнетоэлектрики отнюдь не имеют очевидных преимуществ. Как видно из (20), эффективность электрокалорической криогенерации определяется не только собственными характеристиками материала, но и формой его образца {ср. формулы (9) и (10)}, а также темпом нарастания напряжённости внешнего электрического поля.

Особое внимание следует обратить на вышеупомянутую зависимость эффективности электрокалорической криогенерации от геометрической формы рабочего тела. В ходе обработки экспериментальных данных [13 – 54] нами по формулам (9) и (10) были рассчитаны значения параметра  $L$  для наиболее хорошо изученных диэлектрических кристаллов (см. таблицу). Расчёты показывают, что переходу от квазидвумерного образца к трёхмерному соответствует изменение величины параметра  $L$  в 8 – 10 раз.

Таблица

## Диэлектрические свойства электрокалорических материалов

Веще- ство	Параметр $L$		Веще- ство	Параметр $L$		Веще- ство	Параметр $L$	
	Квазидву- мерный образец, $L \cdot 10^{13}$	Трёх- мерный образец, $L \cdot 10^{12}$		Квазидву- мерный образец, $L \cdot 10^{13}$	Трёх- мерный образец, $L \cdot 10^{12}$		Квазидву- мерный образец, $L \cdot 10^{13}$	Трёх- мерный образец, $L \cdot 10^{12}$
<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
<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	$\alpha$ - <i>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>Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub></i>	1.265	1.019	<i>EuF<sub>2</sub></i>	5.749	3.261	<i>LiCl</i>	4.006	2.585
<i>C</i>	7.794	3.837	<i>GaAs</i>	3.379	2.289	<i>LiF</i>	4.776	2.908
<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	$\beta$ - <i>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	$\alpha$ - <i>ZnS</i>	1.703	1.321
<i>NaSO<sub>4</sub></i>	5.604	3.212	$\alpha$ - <i>SiO<sub>2</sub></i>	3.196	2.197	$\beta$ - <i>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			

Произведя в рассуждениях, относящихся к соотношению (23), очевидные формальные замены и переобозначения, нетрудно аналогичным образом убедиться, что МКЭ не является эффектом, обратным пирромагнитному эффекту, и потому может наблюдаться не только в ферромагнетиках. Из формул (21), (22) видно, что по основным формальным признакам МКЭ сходен с ЭКЭ: эффективность магнитокалорической криогенерации определяется формой временной развёртки магнитной индукции и геометрической формой образца. Однако решающим фактором является характер зависимости  $B(t)$ . Ввиду того, что у неферромагнетиков магнитная проницаемость  $\mu$  незначительно отличается от единицы, а магнитная восприимчивость  $\zeta \ll 1$ , собственные магнитные свойства таких материалов практически не влияют на МКЭ: согласно формуле (8) для неферромагнетиков  $\ell \approx \frac{1}{2\mu_0} = 3.979 \cdot 10^5$  м/Гн.

Возможности электроиндуцированной и магнитоиндуцированной криогенерации, описываемой формулами (20) и (22), естественно сопоставить с "классической" электроиндуцированной твёрдотельной криогенерацией за счёт эффекта Пельтье.

Основным показателем, по которому термоэлектрические холодильники имеют явное преимущество по сравнению вышеописанными методами криогенерации, является габаритный фактор. Электрокалорические и в ещё большей степени магнитокалорические холодильники уступают термоэлектрическим по компактности, поскольку ввиду формул (20) и (22) для осуществления электроиндуцированной и магнитоиндуцированной криогенерации необходимы устройства, обеспечивающие циклические изменения электрического и магнитного поля с несимметричной формой временной развёртки.

По целому ряду признаков (бесшумность, экологическая безопасность, возможность быстрого охлаждения, возможность реверсирования "охлаждение/нагрев") электроиндуцированная и магнитоиндуцированная криогенерация аналогична термоэлектрическому охлаждению. Наибольший интерес представляют преимущества электроиндуцированной и магнитоиндуцированной криогенерации по сравнению с термоэлектрическим охлаждением.

Эти преимущества в первую очередь обусловлены отсутствием джоулевых потерь, благодаря которому холодильный коэффициент  $\eta$  соответствующих генераторов может существенно превышать значения холодильного коэффициента наиболее эффективных термоэлектрических холодильников. А именно, при электрокалорической криогенерации

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

а при магнитокалорической криогенерации

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

где  $T_0$  – начальная температура (температура окружающей среды), а  $\Delta T_e$  и  $\Delta T_m$  определяются формулами (20) и (22) соответственно.

Ещё одним важным достоинством является относительно слабая зависимость интенсивности электроиндуцированной и в особенности магнитоиндуцированной криогенерации от свойств рабочего вещества. Как уже отмечалось выше, решающими факторами являются геометрическая форма образца рабочего вещества и в ещё большей степени форма временной развёртки электрического (либо магнитного) поля. Последнее обстоятельство имеет особое

значение, т.к. избавляет не только от необходимости поиска "эффективных" материалов, но и от необходимости использования сверхсильных полей. В самом деле, оптимизируя форму временной развёртки поля, т.е. повышая величину  $\frac{dE}{dt}$  либо  $\frac{dB}{dt}$ , можно добиться высоких значений холодильных коэффициентов  $\eta_e$  и  $\eta_m$  даже в относительно слабых электромагнитных полях [см. формулы (20), (22), (24), (25)].

## Выводы

1. Выполнен термодинамический анализ индуцированного калорического отклика диэлектрических материалов на воздействие электрического и магнитного полей [формулы (6) – (16)], что позволило дать количественное описание ЭКЭ и МКЭ [формулы (19) – (22)].
2. Показано, что ЭКЭ не является эффектом, обратным пирозлектрическому эффекту, а МКЭ не является эффектом, обратным пиромагнитному эффекту. По этой причине ЭКЭ может наблюдаться в несегнетоэлектрических диэлектриках, а МКЭ может наблюдаться в неферромагнитных материалах.
3. Установлено, что влияние собственных характеристик калорического материала на эффективность криогенерации посредством ЭКЭ и МКЭ не является определяющим. Решающим фактором служит темп нарастания интенсивности внешнего электромагнитного поля. Этот вывод согласуется с результатами работы [55], в которой экспериментально наблюдался эффект влияния формы временной развёртки электрического поля на интенсивность ЭКЭ.

## Литература

1. Anatyshuk 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 микроэлектроники // 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. – М.: Наука, 1965. – 335 с.
21. Таблицы физических величин / под ред. И. К. Кикоина. – М.: 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. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (область слабых полей). – М.: 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. – К.: 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 – 1010.
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. – М.: 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<sub>2</sub>* // 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<sub>2</sub>* // 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<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>* // 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.
41. Sharif S.M. Study of elastic properties of ammonium iodide (*NH<sub>4</sub>I*) with *NaCl* structure // SUST Studies. 2011. Vol. 14, № 2. P. 76 – 83.
42. 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.
43. 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.
44. Езучевская В.М., Сыркин Я.К., Дейчман Э.Н. Диэлектрическая поляризация кристаллогидратов сульфата индия – рубидия // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9, № 6. С. 1495.
45. Смагин А.Г., Ярославский М.И. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. – М.: Энергия, 1970. – 488 с.
46. Pavlovic A.S. Some dielectric properties of tantalum pentoxide // The Journal of Chemical Physics. 1964. Vol. 40, № 4. P. 951–956.
47. Behera R.K., Deo C.S. Atomistic models to investigate thorium dioxide (*ThO<sub>2</sub>*) // Journal of Physics: Condensed Matter. 2012. Vol. 24, № 21. P. 215405-1 – 215405-15.
48. Isaacs T.J., Weinert R.W. Crystal growth and properties of *Tl<sub>3</sub>BX<sub>4</sub>* crystals for acoustic surface-wave and bulk acoustic devices // Journal of Electronic Materials. 1976. Vol. 5, № 1. P. 13 – 22.
49. Isaacs T.J. *Tl<sub>3</sub>VS<sub>4</sub>* as an acousto-optic and surface wave material // Journal of Electronic Materials. 1975. Vol. 4, № 1. P. 67 – 75.
50. 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.
51. Hurrell J.P. Optical phonons of yttrium aluminum garnet // Physical Review. 1968. Vol. 173, № 3. P. 851 – 856.
52. Jaffe H., Berlincourt D.A. Piezoelectric transducer materials // Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers. 1965. Vol. 53, № 10. P. 1372 – 1386.
53. 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.
54. Samara G.A. Temperature and pressure dependences of the dielectric properties of *PbF<sub>2</sub>* and the alkaline-earth fluorides // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. 1976. Vol. 13, № 10. P. 4529 – 4544.
55. 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.

Поступила в редакцию 16.06.16.