

КАЛОРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

И. Н. Флеров

Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, г. Красноярск ■

«Бесконечные явления, которые представляются нам в настоящее время новыми, были предметом размышлений и опытов прежних исследователей, и, с другой стороны, в старой литературе заключены бесконечные наблюдения и мысли, которые могут воскреснуть к новой жизни...»

Вильгельм Ф. Оствальд — 1896 г., лауреат Нобелевской премии 1909 г.

Введение

Наряду с перманентным усовершенствованием и модернизацией традиционных методов и устройств для реализации низких температур, в последние 10–20 лет интенсифицировались поиски принципиально новых высокоэффективных, технологичных и экологически безопасных способов охлаждения на самых разных уровнях температур — от криогенных до комнатных.

Еще до недавнего времени в подавляющем большинстве случаев глубокое охлаждение осуществлялось путем использования сжиженных газов, для производства которых необходимы довольно громоздкие оживительные установки. Однако применение этих методов далеко не всегда целесообразно. Например, оно находится в противоречии с требованиями, предъявляемыми к радиоэлектронным устройствам, работающим в области низких температур, в целях 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.

С другой стороны, в связи с быстрым развитием микроэлектромеханических систем (MEMS) и информационных технологий, MEMS-оборудование, такое, как микросенсоры и актюаторы, портативные интегральные системы (ноутбук РС, персональный стереопроектор и т. д.), становятся все в более возрастающей степени миниатюрными и многофункциональными. При этом неизбежно происходит рост плотности тока в интегральных схемах, что, в свою очередь, порождает более высокие требования к охлаждающим системам, которые не могут быть удовлетворены исключительно посредством находящихся в настоящее время в широком обращении устройств на основе вентиляторов.

Немаловажную роль в возрастании интереса к новым технологиям охлаждения играют обстоятельства, связанные с экологическими и энергосберегающими аспектами. В связи с проблемой сохранения озонового слоя атмосферы Земли и тепличным эффектом очень важно сократить количество газов, в гигантских масштабах используемых в домашних и промышленных холодильных установках. К тому же в традиционных низкотемпературных технологиях одним из главных элементов, определяющих энергетические показатели установки, является компрессор. Работы по технической модернизации элементов компрессорных холодильных установок ведутся постоянно, достигнутые успехи на этом пути весьма впечатляющие. Так, в США в период с 1970 по 1992 гг. расход электроэнергии в расчете на один холодильник-морозильник в год был уменьшен от 1750 до 750 кВт·ч, но при этом экологический вопрос практически не решался.

В качестве альтернативных охлаждающих устройств используются системы на основе эффекта Пельтье, которые могут быть компактными и обладать достаточно большой мощностью. Однако эффективность их очень низкая — 5–10 %. Более того, температурный уровень их работы ограничен, и приборы на основе эффекта Пельтье не могут понизить температуру ниже 10 К.

Более эффективными в последнее время считаются методы охлаждения, основанные на использовании калорических эффектов (КЭ) в твердых телах (хладагентах) — магнетиках и диэлектриках, в частности претерпевающих фазовые переходы [1, 2].

В общем виде КЭ связаны с обратимым изменением энтропии или температуры термодинамической системы при изменении обобщенных внешних полей (силового, электрического, магнитного), соответственно, в изотермическом или адиабатном процессе. Эффект охлаждения при этом возникает за счет взаимодействия внешнего поля с микроструктурными составляющими твердого тела, например доменами, ионами, ядрами. С термодинамической точки зрения КЭ отлича-

ются той особенностью, что на их основе можно создавать охладители только периодического (квазинепрерывного) действия. Однако если два твердотельных элемента работают одновременно, так что в какой-то момент времени один из них находится при нижней температуре цикла, то достигается процесс непрерывного охлаждения при этой температуре. Используя эти обстоятельства, в твердых телах можно осуществить обратный цикл Карно путем последовательного изменения напряженности поля в условиях $T = \text{const}$ или $S = \text{const}$. Благодаря высокой плотности твердых тел рефрижераторы на их основе могут быть более компактными по сравнению с традиционными холодильными установками, а в случае необходимости — действительно миниатюрными. Тогда использование твердых тел в качестве хладагента в криогенных устройствах становится не только целесообразным, но и предпочтительным [2, 3].

Новые криогенные рефрижераторы, основанные, например, на электрокалорических эффектах (ЭКЭ), могут быть весьма перспективными в процессе производства MEMS. Такие холодильники называются сегнетоэлектрическими MEMS-микроохладителями (ФММ). По сравнению с традиционными механическим компрессорным холодильником и полупроводниковым термоэлектрическим микроохладителем, ФММ имеет следующие преимущества: превосходную совместимость с интегральными системами, высокую чувствительность и надежность вследствие отсутствия механического компрессора, высокую охлаждающую эффективность и сравнительно низкую стоимость [4].

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.

Исторически ситуация с экспериментальным обнаружением и исследованием КЭ сложилась следующим образом. В 1881 г. Е. Варбург впервые обнаружил, что образец железа меняет температуру при помещении его в магнитное поле. П. Ланжевен (1905 г.) первым экспериментально установил, что изменение температуры парамагнитного образца при изменении намагниченности является обратимым. В 1926 г. П. Дебай и В. Джиок независимо друг от друга предложили технический прием адиабатного размагничивания. 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). Чтобы сохранить энтропию постоянной, система вынуждена

понизить температуру. В этом же году П. Вейсом были выполнены первые измерения магнетокалорического эффекта (МКЭ).

Магнетокалорический эффект [5] — изменение температуры пара- или ферромагнитного вещества при адиабатном изменении напряженности H магнитного поля (или энтропии в изотермических условиях), в котором находится вещество. С изменением поля на величину dH совершается работа намагничивания $\delta A = M dH$. 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 , т. е. 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.

Сегнетоэлектричество было открыто значительно позже (1920 г.), чем магнетизм, при исследовании кристаллов сегнетовой соли $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, давшей название обнаруженному явлению. Электрокалорический эффект впервые экспериментально наблюдали П. Кобеко и И. Курчатова в 1930 г. при исследовании этого же сегнетоэлектрика.

Электрокалорический эффект является родственником 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 , т. е. 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.

Обоим КЭ долгое время не уделяли серьезно-го 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 для практического использования величин обратимых изменений температуры и энтропии. Однако постепенный прогресс теоретических и экспериментальных методов исследования магнетических и электротепловых свойств материалов способствовал периодическому возобновлению интереса к исследованиям 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; во-вторых, оставалась привлекательной идея создания магнитных и сегнетоэлектрических холодильных машин.

В настоящее время оба метода охлаждения зарекомендовали себя в качестве одних из наиболее перспективных и эффективных способов охлаждения в широком интервале температур (как ниже, так и выше комнатной температуры) [1, 2, 6–8].

Вполне очевидно, что наряду с магнитным и электрическим полями воздействие на энтропию термодинамической системы может оказывать и «силовое» поле, т. е. 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, до недавнего времени он был мало исследован в твердых телах [9]. В 1998 г. был предложен метод адиабатного охлаждения в условиях изменения давления соединений, содержащих редкоземельные ионы и испытывающих структурные или магнитные фазовые переходы [10, 11]. В основе данного метода лежало использование эффекта влияния давления на магнитную энтропию. Следует заметить, что эти результаты могут послужить толчком к исследованию БКЭ в сегнетоэлектрических и сегнетоэластических системах.

Сегнетоэластики — диэлектрические монокристаллы, отдельные области которых (сегнетоэластические домены) отличаются различной спонтанной деформацией кристаллической решетки относительно некоторой исходной [5]. 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 от-

личие от линейно-упругих материалов, упругость которых подчиняется закону Гука, зависимость деформации сегнетоэластиков от приложенного механического напряжения имеет вид петли гистерезиса.

1. Термодинамические аспекты калорических эффектов и их связь с фазовыми переходами

В общем случае дифференциалы характеристических функций (внутренней энергии U , энтальпии \bar{H} , свободной энергии Гельмгольца F и свободной энергии Гиббса Φ) термодинамической системы, участвующей в равновесном процессе, имеют следующий вид:

$$dU = TdS - \sum Y_i dX_i; \quad (1)$$

$$d\bar{H} = TdS + \sum X_i dY_i; \quad (2)$$

$$dF = -SdT - \sum Y_i dX_i; \quad (3)$$

$$d\Phi = -SdT + \sum X_i dY_i, \quad (4)$$

где Y_i и X_i — обобщенные силы и координаты или, соответственно, интенсивные и экстенсивные параметры.

В дальнейшем речь будет идти только о закрытых термодинамических системах и в качестве интенсивных параметров будут рассматриваться давление p , электрическое E и магнитное H поля, а под экстенсивными будут подразумеваться деформация dV , поляризация dP и намагниченность dM . Если термодинамическая система находится во внешнем электрическом или магнитном поле, то для выполнения классических уравнений Максвелла требуются условия постоянства дополнительных параметров, например

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,E,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,E,H}. \quad (5)$$

С другой стороны, наличие внешних полей приводит к существенному увеличению числа уравнений Максвелла за счет варьирования более широкого круга пар сопряженных переменных: $T, S; p, V; E(H), P(M)$; работа, производимая в объеме V под действием бесконечно малого изменения объема и диэлектрической поляризации (или намагниченности) в присутствии однородного электрического (или магнитного) поля, определяется суммой механической dW_M и электростатической (магнитной) dW_Y работ [12]:

$$dW = dW_M + dW_Y = -pdV + YdX. \quad (6)$$

Три независимые переменные можно выбрать восемью различными способами. Это значит, что для рассматриваемой физической системы существуют восемь термодинамических потенциалов,

один из которых — внутренняя энергия (1), а остальные определяются следующим образом: свободная энергия Гельмгольца

$$F = U - TS; \quad (7a)$$

энтальпия

$$\bar{H} = U + pV - YX; \quad (7б)$$

упругая энтальпия

$$\bar{H}_1 = U + pV; \quad (7в)$$

электрическая (магнитная) энтальпия

$$\bar{H}_2 = U - YX; \quad (7г)$$

свободная энергия Гиббса

$$\Phi = U - TS + pV - YX; \quad (7д)$$

упругая энергия Гиббса

$$\Phi_1 = U - TS + pV; \quad (7е)$$

электрическая (магнитная) энергия Гиббса

$$\Phi_2 = U - TS - YX. \quad (7ж)$$

Дифференциальные формы этих термодинамических потенциалов имеют следующий вид:

$$dU = TdS - pdV + YdX; \quad (8)$$

$$dF = -SdT - pdV + YdX; \quad (8a)$$

$$d\bar{H} = TdS + Vdp - XdY; \quad (8б)$$

$$d\bar{H}_1 = TdS + Vdp + YdX; \quad (8в)$$

$$d\bar{H}_2 = TdS - pdV - XdY; \quad (8г)$$

$$d\Phi = -SdT + Vdp - XdY; \quad (8д)$$

$$d\Phi_1 = -SdT + Vdp + YdX; \quad (8е)$$

$$d\Phi_2 = -SdT - pdV - XdY. \quad (8ж)$$

Поскольку каждый термодинамический потенциал содержит полное описание рассматриваемой системы, можно вывести достаточно большое количество тождеств (уравнений Максвелла), связывающих их производные. Например, для энтропии эти уравнения имеют вид

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p}; \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E,p};$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p}; \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,p}.$$

Полный дифференциал энтропии твердого тела как функции таких термодинамических переменных, как температура T , давление p , электрическое E и магнитное H поля, можно представить так:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,E,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,E,H} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T,p,H} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p,E} dH. \quad (11)$$

В изотермическом процессе при постоянстве одной или нескольких переменных K (p , E , H) изменение только одного внешнего параметра — **независимого параметра** Y (p , E или H) вызывает, согласно формуле (11), изменение энтропии, связанное с процессом 1–2 (рис. 1). Очевидно, что значение ΔS зависит как от величины ΔY , так и от сектора диаграммы S – T , в котором происходит процесс при $T = \text{const}$:

$$\Delta S = S(T, Y_2, K) - S(T, Y_1, K) = \int_{Y_1}^{Y_2} \left(\frac{\partial S(T, Y, K)}{\partial Y}\right)_{T,K} dY. \quad (12)$$

Примем во внимание, что полная энтропия термодинамической системы, т. е. не связанная с единицей количества вещества, является экстенсивной величиной. Поэтому в общем случае изменение энтропии ΔS в уравнениях (9) принято называть **экстенсивным калорическим эффектом**.

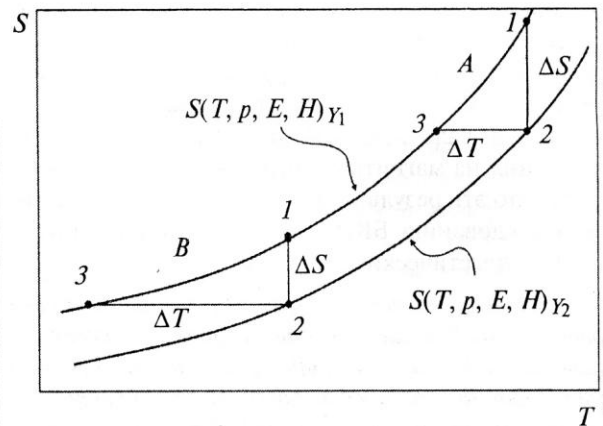


Рис. 1. Схематическое представление адиабатического охлаждения

Последующее адиабатное изменение **независимого параметра** от Y_2 назад к Y_1 ведет к изменению температуры на величину $\Delta T_{\text{ад}}$, если полная энтропия системы при этом сохраняется (см. рис. 1, этап 2–3)

$$S(T, Y_2, K) = S(T + \Delta T_{\text{ад}}, Y_1, K). \quad (13)$$

Так как температура является интенсивным термодинамическим параметром, то эффект ее изменения в адиабатном процессе $\Delta T_{\text{ад}}$ соответственно назван *интенсивным калорическим эффектом*.

Связь между энтропией и теплоемкостью системы c в целом устанавливается соотношением

$$\left(\frac{dS(T, Y, K)}{dT} \right)_{Y, K} = \left(\frac{c(T, Y, K)}{T} \right)_{Y, K}, \quad (14)$$

поэтому, используя уравнение (12), интенсивный КЭ можно представить следующим образом:

$$\Delta T_{\text{ад}} = - \int_{Y_1}^{Y_2} \left(\frac{T}{c(T, Y, K)} \frac{\partial S(T, Y, K)}{\partial Y} \right)_{T, K} dY. \quad (15)$$

Подставляя в уравнение (15) одно из выражений (5), (9) или (10), получаем связь интенсивного КЭ с температурной производной объема, поляризации или намагниченности.

Полный дифференциал энтропии твердого тела как функции другого набора термодинамических переменных, а именно: температуры T , объема V , поляризации P и намагниченности M , будет иметь вид

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, P, M} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, P, M} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, V, M} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T, V, P} dM. \quad (16)$$

Анализ уравнения (16) при конкретных условиях позволяет определить зависимость интенсивного КЭ от температурных производных соответствующего поля. Например, изменение температуры в изобарном процессе при изменении поля в условиях $dS = 0$ будет определяться выражением

$$dT = \frac{T}{c_{p, X}} \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p, X} dX. \quad (17)$$

Интенсивный и экстенсивный КЭ связаны между собой адиабатическим уравнением (13):

$$S(T, Y_2, K) = S(T, Y_1, K) + \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{Y, K} \Delta T_{\text{ад}} + 0 (\Delta T_{\text{ад}}^2). \quad (18)$$

Допуская, что в первом приближении $S \sim T$ в узком интервале температур, и учитывая (14), получим выражение для $\Delta T_{\text{ад}}$:

$$\Delta T_{\text{ад}} = -\Delta S(T, Y, K)_{Y_1 \rightarrow Y_2} \frac{T}{c(T, Y, K)}. \quad (19)$$

Такой же результат получают путем линеаризации уравнения (12), т. е. в предположении, что $c \equiv \text{const}$. Такое сильное допущение едва ли подтверждается в какой-либо реальной системе, однако, как и в случае вышеприведенного приближения ($S \sim T$), речь идет об узком интервале температур. Тем не менее уравнение (19) имеет некоторые важные следствия, справедливые также для нелинейных случаев.

1. Знаки интенсивного и экстенсивного КЭ противоположны.

2. Для больших интенсивных КЭ необходимы значительные величины экстенсивных КЭ.

3. Интенсивный КЭ становится большим или при очень низких температурах, где $c \rightarrow 0$ ($T \rightarrow 0$), или при достаточно высоких температурах, когда величина $c \rightarrow \text{const}$.

Все изложенные выше рассуждения справедливы для обратимых процессов, связанных с появлением (или изменением) в твердых телах поляризации, намагниченности или деформации (объемной или линейной).

С другой стороны, как было показано на примере пара- и ферромагнитных систем [2], допущения, сделанные при выводе уравнения (19), справедливы для области температур, далекой от температуры фазового перехода, и (или) в относительно слабых полях Y .

Термодинамическая теория фазовых переходов второго рода Л. Д. Ландау [13] была успешно применена для сегнетоэлектриков, ферромагнетиков и сегнетоэластиков. В качестве параметра перехода X можно рассматривать соответственно спонтанную поляризацию, намагниченность и деформацию. В общем виде в присутствии обобщенного поля Y часть термодинамического потенциала, связанную с параметром перехода, принято представлять в виде разложения по степеням X :

$$\Delta \Phi = A_T (T - T_K) X^2 + B X^4 + \dots + Y X, \quad (20)$$

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

В этом случае из условия $\partial \Phi / \partial X = 0$ следует уравнение состояния

$$-Y = 2A_T (T - T_K) X + 4B X^3. \quad (21)$$

Тогда из (17), дифференцируя (21), получаем

$$dT = \frac{2A_T T X}{c_{p, X}} dX. \quad (22)$$

Последнее равенство справедливо как для упорядоченной фазы с $X \neq 0$, так и для парафазы ($X = 0$). В первой фазе наложение на термодинамическую систему внешнего поля приводит к возникновению индуцированного параметра перехода $X_{\text{и}}$ и полный параметр равен сумме

$X = X_n + X_c$, где X_c — спонтанный параметр перехода, возникающий при охлаждении твердого тела ниже температуры фазового перехода при условии $Y = 0$. Тогда, интегрируя (22), получим

$$\Delta T_{ад} = \frac{A_T T}{c_{p,X}} (X^2 - X_c^2). \quad (23)$$

Для парафазы, где при $Y = 0$ параметр перехода X отсутствует, изменение температуры определяется только величиной индуцированной составляющей:

$$\Delta T_{ад} = \frac{A_T T}{c_{p,X}} X^2. \quad (24)$$

Особенности поведения интенсивного и экстенсивного КЭ в непосредственных окрестностях фазовых переходов первого рода связаны с наличием скрытой теплоты превращения и соответствующего скачка энтропии. Воспользуемся подходом, рассмотренным в [2] для описания такого случая при анализе МКЭ. Выражение для полной энтропии термодинамической системы, испытывающей фазовый переход первого рода любой природы, запишем в виде суммы

$$S(T, Y) = \int_0^{T_{PT}(Y)} \frac{c_Y^l(T, Y)}{T} dT + \int_{T_{PT}(Y)}^T \frac{c_Y^h(T, Y)}{T} dT + \frac{\delta \bar{H}(Y)}{T_{PT}(Y)}, \quad (25)$$

где $c_Y^l(T, Y)$ и $c_Y^h(T, Y)$ — теплоемкость фаз, стабильных ниже и выше температуры перехода $T_{PT}(Y)$, являющейся функцией внешнего поля; $\delta \bar{H}(Y)/T_{PT}(Y)$ — скачок энтропии в точке перехода.

Используем ряд допущений, сделанных в [2], основанных, в частности, на экспериментальных фактах:

1. Теплоемкость низко- и высокотемпературной фаз при постоянной напряженности поля приблизительно одинакова:

$$c_Y^l(T, Y) \approx c_Y^h(T, Y) = c_Y(T).$$

2. Так как поле слабо влияет на теплоемкость ниже $T_{PT}(Y_1)$ и выше $T_{PT}(Y_2)$, то в этих температурных интервалах равенство $c_Y^l(T, Y_1) \approx c_Y^h(T, Y_2)$ справедливо для разных значений напряженности полей.

Тогда изменение энтропии системы при переходе первого рода должно характеризоваться большой и примерно постоянной величиной между температурами $T_{PT}(H_1)$ и $T_{PT}(H_2)$

$$\delta S(T, \Delta Y) \cong -\frac{\delta \bar{H}(Y_1)}{T_{PT}(Y_1)} \cong -\frac{\delta \bar{H}(Y_2)}{T_{PT}(Y_2)}, \quad (26)$$

а также малыми величинами ниже $T_{PT}(Y_1)$ и выше $T_{PT}(Y_2)$, т. е. изменение энтропии в процессе перехода первого рода любой физической природы обусловлено главным образом скачком энтальпии $\delta \bar{H}$ (скрытой теплотой перехода).

В рамках тех же упрощений, считая, что внешнее поле существенно влияет на величину T_{PT} , и используя (19) и (26), можно получить выражение для определения величины интенсивного КЭ:

$$\Delta T_{ад}(T, \Delta Y) = -\frac{T}{c_Y(T, Y)} \delta S(T, \Delta Y) \cong \frac{T}{c_Y(T, Y)} \frac{\delta \bar{H}(Y_1)}{T_{PT}(Y_1)}. \quad (27)$$

Нет оснований сомневаться в справедливости приведенных выше рассуждений и возможности использования выражений для расчетов интенсивных и экстенсивных КЭ при переходах первого рода любой физической природы. Однако следует заметить, что сделанные в [2] допущения справедливы для ярко выраженных переходов первого рода, в результате которых в точке фазового превращения параметр перехода (намагниченность, поляризация, деформация) достигает значения, близкого к величине насыщения. В то же время, как показывает практика, очень часто встречаются переходы «промежуточного» типа, которые принято классифицировать по степени близости к трикритической точке со стороны переходов второго или первого рода. Для описания подобного типа переходов в рамках термодинамической теории необходимо учитывать в разложении изобарно-изотермического потенциала (20) члены, содержащие высшие степени параметра перехода, по крайней мере, $\sim X^6$ [14]. В этом случае, особенно при переходах, сопровождающихся изменением симметрии кристаллической решетки, вклад скрытой теплоты в полное изменение энтальпии может быть сопоставим с изменением энтальпии, связанным с наличием избыточной (аномальной) теплоемкости в широкой области низкотемпературной фазы. Тогда расчет величин КЭ с помощью выражений (26) и (27) может быть некорректным.

В этой ситуации более надежным является определение величины $\Delta T_{ад}$ с использованием уравнения Клапейрона–Клаузиуса — барического, электрического или магнитного, в зависимости от природы фазового перехода, записанного в переменных Y (обобщенное поле) и X (обобщенная координата):

$$\frac{dY}{dT} = -\frac{\delta S}{\delta X}, \quad (28)$$

где δS и δX — скачки энтропии и параметра перехода при температуре фазового превращения первого рода.

Комбинация уравнений (27) и (28) позволяет определить выражение для расчета величины интенсивного КЭ:

$$\Delta T_{\text{ад}} = \frac{T}{c_Y} \frac{dY}{dT} \delta X. \quad (29)$$

Из выражения (29) следует: так как при температуре переходов первого рода $c_Y \rightarrow \infty$, то величина $\Delta T_{\text{ад}}$ ограничена положением температуры T_{PT} , определяемым напряженностью соответствующего поля.

Известно немало материалов, претерпевающих фазовые переходы различной физической природы, которые происходят при одной температуре. В этом случае при изменении нескольких внешних параметров интенсивный и экстенсивный КЭ могут определяться алгебраической суммой эффектов разной природы:

$$\begin{aligned} dT_{\text{ад}} &= dT_{\text{БКЭ}} + dT_{\text{ЭКЭ}} + dT_{\text{МКЭ}} = \\ &= \frac{T}{c_{p,E,H}} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,E,H} dp - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{p,E,H} dE - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,E,H} dH \right]. \quad (30) \end{aligned}$$

С другой стороны, существуют твердые тела, в которых внешнее поле одной природы Y_i может приводить к появлению или изменению внутренних параметров другой природы X_{i+1} . Так в (1)–(4), (7) и (8) могут присутствовать смешанные члены типа MdE и PdH за счет магнетоэлектрического и электромагнитного эффектов [15]. Суть этих явлений заключается в том, что при помещении кристаллов в электрическое или магнитное поле в них возникает (или изменяется) намагниченность $M = \alpha E$ или, соответственно, электрическая поляризация $P = \alpha H$. Исследования последних лет позволили обнаружить материалы, характеризующиеся значительными магнетоэлектрическими эффектами.

До сих пор подразумевалось, что при наложении внешнего поля интенсивный КЭ является положительным, а экстенсивный — отрицательным. Однако это положение справедливо только для материалов, характеризующихся отрицательной производной $(\partial X/\partial T)_Y$ (рис. 2, а), т. е. для систем, в структуре которых отсутствуют неэквивалентные подрешетки (ферромагнетиков, сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков), характеризующиеся различным температурным поведением параметров фазового перехода: намагниченности, поляризации и деформации. Нередко встречаются примеры (ферриэлектрики, ферримангнетики и ферриэластики), когда за счет наличия в структуре нескольких подрешеток, образованных разными по составу или валентности структурными элементами, результирующий параметр перехода X может иметь весьма сложную температурную зависимость (см. рис. 2, б, в, г). Тогда становится очевидным, что в некоторых областях температуры знаки КЭ меняются на обратные.

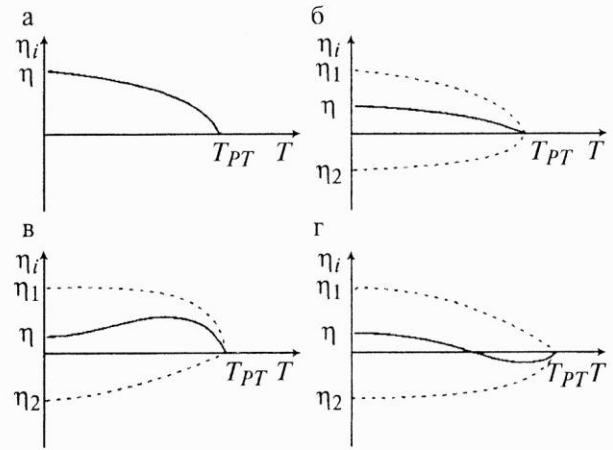


Рис. 2. Температурные зависимости результирующего параметра фазового перехода η :

а — при наличии в структуре одной подрешетки; б, в, г — при наличии в структуре двух подрешеток (η_1 и η_2 — некоторые из возможных вариантов поведения параметров фазовых переходов в подрешетках, иллюстрирующие возможность смены знака КЭ)

Что касается БКЭ, то подобное поведение интенсивного и экстенсивного параметров может наблюдаться даже при отсутствии фазовых переходов, а именно, в аномальных веществах, характеризующихся отрицательной величиной коэффициента теплового расширения [см. уравнения (5) и (9)]. Сравнительно недавно были обнаружены вещества с отрицательным коэффициентом объемного теплового расширения практически во всем интервале их существования. Например, ZrW_2O_8 характеризуется значительной величиной $\beta = -3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ от 0,3 до 1050 К [16].

2. Квазинепрерывное охлаждение и термодинамические циклы

Как уже упоминалось, первое применение калорических эффектов было связано с возможностью получения сверхнизких температур путем так называемого адиабатного размагничивания парамагнитных материалов. Эта процедура заключается в последовательном чередовании изотермических и адиабатических процессов (см. рис. 1); с ее помощью удалось реализовать существенно более низкие температуры ($\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ K}$), чем получаемые в процессах испарения жидкого гелия под вакуумом (0,7–1 К) или легкого изотопа ^3He (0,3–0,5 К). Магнитное охлаждение может быть эффективным, если при отсутствии внешнего поля «немагнитная» энтропия системы, т. е. так называемая решеточная энтропия, мала в сравнении с «магнитной» энтропией. При температурах порядка 1 К ($T_{\text{нач}}$) энергия взаимодействия ионов мала по сравнению с тепловой энергией kT , пространственная ориентировка их остается хаотической и «магнитная» часть энтропии имеет значительную величину. Если при этих температурах парамагнетик поместить в магнитное поле $H \geq 10 \text{ кЭ}$, произойдет его

намагничивание — ориентировка большей части ионов параллельно полю, что будет сопровождаться выделением тепла. Однако при осуществлении этого процесса в изотермических условиях энтропия заметно понижается. При последующем резком снятии поля в адиабатических условиях парамагнетик сильно охладится до $T_{\text{кон}}$. Конечная температура определяется уравнением

$$T_{\text{кон}} = T_{\text{нач}} \sqrt{1 - \frac{CH^2}{c_H T_{\text{нач}}^2}}, \quad (31)$$

где C — константа Кюри; c_H — теплоемкость при $H = \text{const}$, т. е. охлаждение парамагнетика тем сильнее, чем больше поле намагничивания H и ниже $T_{\text{нач}}$.

Температура, получаемая методом адиабатного размагничивания конкретного материала, определяется взаимодействием спинов между собой и с кристаллической решеткой. Так как взаимодействие ядерных магнитных моментов значительно слабее взаимодействия магнитных моментов ионов, то, используя ядерный парамагнетизм, можно реализовать значительно более низкие температуры. В поле ~ 100 кЭ при исходных температурах $\sim 0,01$ К адиабатическое размагничивание системы ядерных спинов позволяет достичь температуры 10^{-5} – 10^{-6} К. Эта температура называется спиновой и характеризует интенсивность теплового движения в системе ядерных спинов сразу после размагничивания. Электроны и кристаллическая решетка остаются после размагничивания при исходной температуре $\sim 0,01$ К. За счет обмена энергией между системой ядерных и электронных спинов (посредством спин-спинового взаимодействия) может произойти кратковременное охлаждение всего вещества до $T \approx 10^{-4}$ К.

В течение длительного времени существовало мнение, что ЭКЭ не может конкурировать с МКЭ при сверхнизких температурах из-за более сильного взаимодействия между электрическими диполями и кристаллической решеткой. Однако в дальнейшем были найдены конкурентоспособные по эффективности материалы на основе диэлектриков с дипольными примесями. Так, температура кристалла RbCl:OH была понижена с уровня 1,6 К до 0,05 К [1].

С другой стороны, перспективность использования ЭКЭ была подтверждена исследованиями сегнетоэлектриков с перовскитоподобной структурой. В этих материалах система электрических диполей обладает, в отличие от парамагнитных материалов, малым временем диполь-решеточной релаксации ($\tau < 10^{-7}$ с при $T = 1$ К), благодаря чему в процессе деполяризации может поглощаться значительная мощность W . Если при изменении энтропии кристалла на величину ΔS в нем поглощается количество тепла $\Delta Q = T\Delta S = W\Delta t$, поступающее извне, то изотермический эффект

может успешно использоваться для термостатирования параэлектриков. В магнитной системе снятие поля по сугубо техническим причинам осуществимо за время не менее $\sim 0,1$ с. Это преимущество ЭКЭ по сравнению с МКЭ особенно выгодно при поглощении коротких тепловых импульсов и открывает новые возможности изучения различных аспектов взаимодействия мощного лазерного излучения с малой длительностью импульсов с различными веществами. Экспериментально установлено, что термостатирование на основе ЭКЭ эффективнее и по сравнению с охлаждением путем помещения параэлектриков в жидкий гелий при температурах ниже 0,5 К. Это объясняется тем, что ЭКЭ является объемным эффектом, а в жидком газе охлаждение осуществляется через поверхность кристалла.

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. На рис. 3 изменение энтропии и температуры хладагента показаны в соответствии с циклом Карно для четырех значений *интенсивного независимого параметра* Y (силового поля), представленного в виде изолиний Y_i . Этот цикл и его изображение в координатах энтропия–температура применимы к любым рабочим телам и системам.

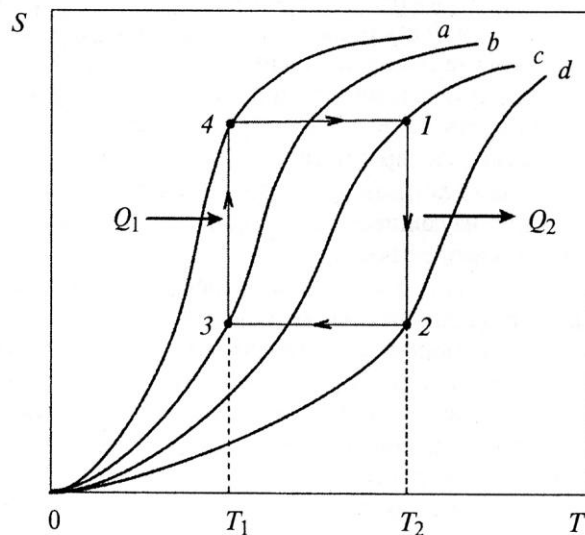


Рис. 3. Диаграмма S – T для различных значений напряженности обобщенного поля (стрелками показан идеальный цикл Карно, построенный в результате изменения поля):

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 совершает обратимо и адиабатически работу против действия интенсивного параметра. Так как $dS = 0$ и работа совершается за счет внутренней энергии рабочего тела, то оно охлаждается. В точке 3, где хладагент достигает температуры тепловой нагрузки (охлаждаемого объекта) T_1 , 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. Очевидно, что рассмотренные процессы аналогичны процессам, осуществляемым соответственно в конденсаторе, редуцирующем вентиле, испарителе и компрессоре газового рефрижератора. Однако если в подобном рефрижераторе все процессы происходят в одно и то же время в разных элементах холодильной установки и, следовательно, процесс охлаждения идет непрерывно за счет циркуляции хладагента, то в случае твердого рабочего тела возникает необходимость осуществления его периодического теплового контакта с окружающей средой в процессе 1–2 и отсутствия в этот момент контакта с охлаждаемым объектом, наоборот, в процессе 3–4.

Процесс непрерывного охлаждения может быть осуществлен, если два твердотельных охлаждающих элемента работают одновременно со сдвигом по фазе на 180° , так что в какой-то момент времени один или другой находится в части цикла с температурой T_1 . Но даже в этом случае организация цикла на основе калорических эффектов отличается особенностями осуществления теплового потока в цепочке элементов: охлаждаемый объект \rightarrow рабочее тело \rightarrow теплоприемник. В литературе, в частности в [1, 2], рассматриваются отдельные варианты решения этой проблемы. Среди них — использование управляемых тепловых ключей, например на основе эффекта Пельтье, термических диодов, различных способов прокачки теплоносителя (гелия, воды и т. д.), и специфических свойств самого хладагента, например магнето- и электрострикции.

Мы не ставили перед собой задачу подробно рассмотреть в данной работе виды циклов, используемых для организации конкретных охлаждающих устройств, и проанализировать их применимость для определенного КЭ. В отношении ЭКЭ это в какой-то мере сделано в [1, 7]. Более подробная систематизация выполнена в [2] для

МКЭ. Помимо использования магнетиков и сегнетоэлектриков в пассивных регенераторах, речь идет, как правило, о циклах Эриксона, Стирлинга, Карно и активных регенеративных, в которых эти материалы выступают в качестве рабочего тела. Что касается БКЭ, то до сих пор сам эффект и материалы, им обладающие, изучены недостаточно, чтобы можно было говорить о способах его использования. Очевидно, что именно для БКЭ, по сравнению с другими КЭ, проблема обеспечения теплообмена между охлаждаемым объектом, рабочим телом и теплоприемником будет наиболее сложной. К тому же еще одна проблема в этом случае связана с трудностями обеспечения адиабатических условий в процессах наложения и снятия давления. Однако если реализовывать ПКЭ, т. е. использовать одноосное давление, а не гидростатическое, то, по мнению авторов [10], вопрос можно решить путем применения пьезоактюаторов. Пьезоактюаторы могут оказаться полезными для реализации истинного БКЭ в сегнетоэластиках в области структурных фазовых переходов, где коэффициенты линейного теплового расширения аномально велики. Более того, непосредственно барокалорическими рабочими элементами могут служить пьезоэлектрические материалы, в которых при приложении внешнего электрического поля меняется симметрия кристаллической решетки и, соответственно, энтропия.

Так как же определяются КЭ? Какие материалы и на основании каких критериев можно считать перспективными?

3. Экспериментальное определение и возможность априорной оценки калорических эффектов

Рассмотрим некоторые методы определения калорических эффектов, которые подразделяются на прямые и косвенные. Непосредственно экспериментальным путем можно измерить лишь величину интенсивного калорического эффекта $\Delta T_{ад}$. Понятно, что реальные условия эксперимента в любом случае, безусловно, являются квазиадиабатическими. Принято считать, что минимизация времени проведения процесса, т. е. наложения или снятия внешнего поля и фиксации отклика исследуемой термодинамической системы $\Delta T_{ад}$, позволяет соблюдать условия адиабатичности. Однако следует иметь в виду, что многие материалы, перспективные с точки зрения реализации в них калорических эффектов, обладают сравнительно невысокой теплопроводностью, а датчики регистрации изменений их температуры — тепловой инерционностью.

Наиболее распространены методы регистрации $\Delta T_{ад}$ с помощью термопары или дифференциальной термопары. В первом случае регистрируется непосредственно температура образца, а во втором — разность температур между образцом и каким-либо массивным блоком, на котором монтируется датчик «абсолютной» температуры, с

существенно большей теплоемкостью по сравнению с образцом. Термопары весьма удобны, так как их можно изготовить из провода небольшого диаметра (вплоть до $\sim 0,05$ мм) и таким образом, существенно уменьшить, во-первых, потери на поглощение тепла термопарой и, во-вторых, теплообмен между образцом и окружающей средой. Используют также методики бесконтактного определения температуры исследуемого образца, например с помощью инфракрасного детектора [4]. При соблюдении условий действительно быстрого изменения внешнего поля (~ 10 кЭ/с, ~ 25 (кВ/см)/с, ~ 5 кбар/с) можно достаточно точно измерить величину интенсивного КЭ. Так, по оценкам авторов [2], величина относительной погрешности $\delta T_{ад}/\Delta T_{ад}$, соответствующей МКЭ в пульсирующих магнитных полях, достигает 8–15 % в зависимости от величины $\Delta T_{ад}$ и исследуемого температурного интервала. Определение интенсивного МКЭ возможно также в постоянном магнитном поле. Такого рода измерения целесообразны при необходимости исследований зависимости $\Delta T_{ад}(T, H)$ в полях большой напряженности ($H > 20$ кЭ), реализация которых в сверхпроводящих соленоидах требует достаточно длительного времени — нескольких минут, что неизбежно сопровождается диссипацией теплоты, индуцированной в образце за счет МКЭ. Таким образом, так как в данном случае невозможно использование методики быстрого включения–выключения магнитного поля, условия ($H = 0$) \leftrightarrow ($H \neq 0$) реализуют путем быстрого помещения (удаления) образца в статическое магнитное поле сверхпроводящего соленоида. Погрешность определения величины $\Delta T_{ад}$ при этом составляет около 10 % [2].

Для получения надежной информации, например о небольших величинах интенсивного ЭКЭ, исследования могут быть выполнены в адиабатическом калориметре, в котором сравнительно легко можно регулировать и действительно существенно минимизировать теплообмен образца с окружающей средой [17]. Схема монтажа образца внутри адиабатического экрана показана на рис. 4.

Исследуемый кристаллический образец 3 (одноосный сегнетоэлектрик NH_4HSO_4) представляет собой параллелепипед $28 \times 15 \times 4,5$ мм³, на наибольшие по площади грани которого, перпендикулярные сегнетоэлектрической оси, методом вакуумного напыления наносились серебряные электроды 4, к которым прикладывалось напряжение U , создающее электрическое поле внутри образца. Нагреватели образца 5 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 6. Для контроля температуры образца использовался прецизионный платиновый термометр сопротивления 2, который монтировался на адиабатическом экране. Разность температур

между адиабатическим экраном и образцом $\Delta T_{э-0}$ контролировалась с помощью батареи медь-константановых термопар 1, сигнал от которых поступал в цепь регулирования, обеспечивающую поддержание величины $\Delta T_{э-0}$, близкой к нулю, с точностью до $\sim 10^{-4}$ К.

На рис. 5 показаны результаты измерений ЭКЭ в сегнетоэлектрической фазе вблизи температуры фазового перехода: $(T_1 \div T) \approx 3$ К.

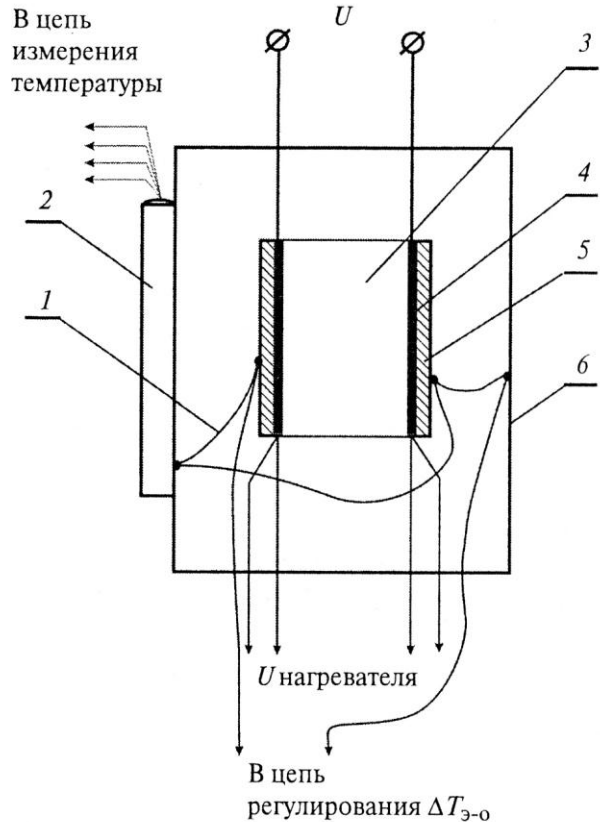


Рис. 4. Схема монтажа исследуемого образца в адиабатическом экране калориметра для измерений ЭКЭ

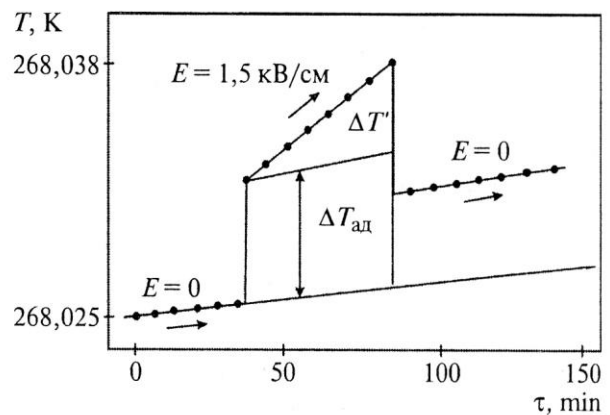


Рис. 5. Влияние электрического поля на температуру кристалла NH_4HSO_4 :

$\Delta T_{ад}$ — изменение температуры за счет ЭКЭ; $\Delta T'$ — изменение температуры за счет выделения джоулева тепла на сопротивлении кристалла

Зависимость температуры образца от времени для последовательности процессов ($E = 0$) \rightarrow ($E = 1,5$ кВ/см) \rightarrow ($E = 0$) представлена ниже прямой. В процессах отсутствия внешнего поля скорость изменения температуры не превышала $dT/d\tau \approx 1,5 \cdot 10^{-5}$ К/мин, т. е. условия измерения вполне можно считать квазистатическими ($dS \approx 0$). «Скачок» температуры после включения внешнего поля, составивший $\Delta T_{ад} \approx 0,0078$ К, обусловлен ЭКЭ. После выключения поля температура образца не понизилась до ожидаемой величины, соответствующей экстраполяции начального «хода» температуры, т. е. в процессе $E \neq 0$ произошел дополнительный рост температуры на величину $\Delta T' \approx 0,0053$ К. Это обстоятельство, наряду с возрастанием скорости изменения температуры образца до $\sim 2,4 \cdot 10^{-4}$ К/мин в процессе пребывания его в электрическом поле, свидетельствует о достаточно большой величине проводимости исследованного кристалла, явившейся причиной выделения джоулева тепла на его собственном сопротивлении.

При помещении измерительной камеры адиабатического калориметра в магнитное поле подобная методика пригодна и для изучения интенсивного МКЭ. Точность определения даже небольших величин $\Delta T_{ад}$ весьма высока, благодаря определению их с помощью платинового термометра сопротивления.

Однако исследования значительных величин $\Delta T_{ад}$ в адиабатическом калориметре затруднены, так как резкое изменение температуры образца на большую величину в момент включения (выключения) электрического или магнитного поля может привести к сбою в работе системы отслеживания и регулирования условий $S = \text{const}$ и к увеличению погрешности измерений.

Косвенные методы определения величин $\Delta T_{ад}$ и ΔS связаны с исследованием или зависимостями поляризации, намагниченности и объема (линейных размеров) от температуры и интенсивности соответствующего поля в условиях $T = \text{const}$ и $S = \text{const}$, или температурных зависимостей изобарной теплоемкости в постоянных полях.

Исходя из данных о P , M , V , рассчитывают величину ΔS по уравнению, получаемому из (12), (5) и (9),

$$\Delta S = S(T, Y_2, K) - S(T, Y_1, K) = \int_{Y_1}^{Y_2} \left(\frac{\partial X(T, Y, K)}{\partial T} \right)_K dY. \quad (32)$$

Интенсивный КЭ определяется по уравнению (19).

Наиболее подробно исследованы возможности использования подобного метода применительно к объектам, испытывающим фазовые переходы магнитной природы [2]. Установлено, что при расчете изменения магнитной энтропии из данных

о зависимости намагниченности $M(T, H)$ относительная погрешность составляет $\sigma S/\Delta S \sim 25$ % вблизи температуры фазового перехода и быстро нарастает с понижением температуры [18]. Расчет величин $\Delta T_{ад}$, соответственно, отягощен не меньшей ошибкой.

Следует учитывать, что подход, связанный с численным интегрированием температурных зависимостей обобщенной координаты, пригоден только для фазовых переходов второго рода, или превращений первого рода, близких к трикритической точке, т. е. в случае больших величин отношения полной энтальпии перехода к ее скачку (скрытой теплоте) в точке перехода. В случае ярко выраженных переходов первого рода для определения величин $\Delta T_{ад}$ и ΔS лучше пользоваться выражением (29), следующим из уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Кроме того, нередко системы испытывают последовательные сегнето- и антисегнетоэлектрические (ферро- и антиферромагнитные) фазовые переходы. При этом макроскопическая поляризация (намагниченность) появляется только при переходе в сегнетоэлектрическое (ферромагнитное) состояние и не меняется (или отсутствует) при реализации антисегнетоэлектрической (антиферромагнитной) фазы. В таких ситуациях определить косвенным путем действительное поведение $\Delta T_{ад}(T, E, H)$ практически невозможно [19].

Определение изменения энтропии, связанного с КЭ, проводят, также используя различные калориметрические методы. В [20] измерения выделяемого (поглощаемого) количества теплоты при наложении (снятии) электрического поля на образец выполнены на дифференциальном сканирующем калориметре. Однако дифференциальные сканирующие калориметры и калориметры переменного теплового потока отличаются невысокой точностью определения как теплоемкости, так и интегральных тепловых эффектов.

Наиболее надежным для исследования зависимости $c_{p,E,H}(T, p, E, H)$ является, конечно, классический адиабатический калориметр. Погрешность определения интегральных эффектов, т. е. величины экстенсивного КЭ, при температурах выше 10 К составляет $\sigma S/\Delta S \approx (0,5 \div 1,0)$ %. Однако, в силу сложности и большой продолжительности измерений, часто используют упрощенные модификации этого метода. Необходимо заметить, что только адиабатический калориметр позволяет надежно определять величину скрытой теплоты переходов первого рода, как далеких от трикритической точки, так и близких к ней. В такого рода измерениях возможно разделение вкладов в экстенсивный КЭ от скачка параметра перехода и его температурозависимой части.

Сказанное выше в большей мере относится к исследованиям ЭКЭ и МКЭ. Экспериментальное определение интенсивного БКЭ (ПКЭ) методически сложнее, так как при его измерении значительно труднее осуществить условия, близкие

к адиабатическим. Наиболее надежные результаты получены в Институте физики высоких давлений РАН, где была разработана довольно сложная установка с жидкостной камерой, в которой образец находился под гидростатическим давлением [9]. Суть экспериментов заключается в том, что при быстром изменении давления (увеличении или уменьшении) измеряется соответствующее резкое изменение температуры образца. В этом случае $\Delta T/\Delta p = (\partial T/\partial p)_S$ в предположении линейности изоэнтропы в интервале Δp . На этой аппаратуре выполнены измерения $(\partial T/\partial p)_S$ ряда твердых тел. Экспериментально определенная величина интенсивного калорического эффекта при давлении 2 ГПа при комнатной температуре, например, в NaCl составила $\Delta T_{ад} \approx 1$ К. Причем отличие измеренной величины $\Delta T_{ад}$ при $p \rightarrow 0$ от рассчитанной по уравнению

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{c_p} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

с использованием экспериментальных данных о теплоемкости и тепловом расширении не превысило 3 %.

В [10] использовались несколько вариантов устройств для определения интенсивного БКЭ, в частности очень простой метод для исследования монокристаллических образцов под одноосным давлением, суть которого понятна из рис. 6.

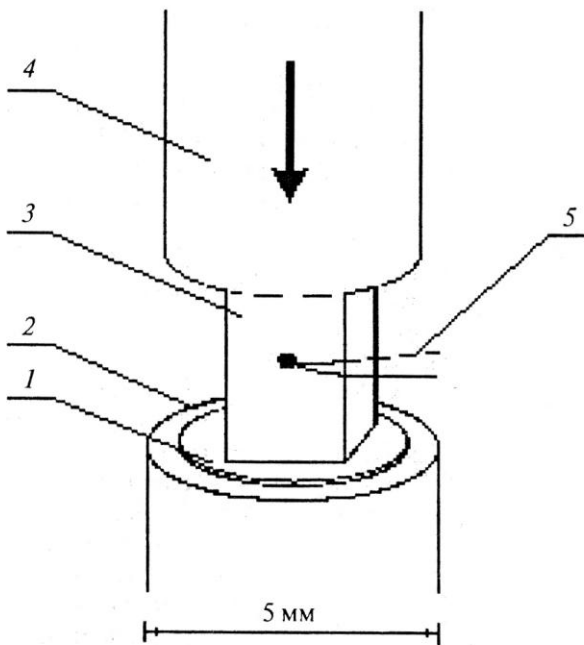


Рис. 6. Схема устройства для измерения БКЭ под одноосным давлением

Давление в испытываемом образце 3, помещенном на основание 2, создается поршнем 4. В целях минимизации теплопроводности и поршень, и основание изготовлены из ZrO. Тонкий

поддерживающий диск 1 из фторопласта или олова толщиной 0,1–0,02 мм снижает риск разрушения образца при сжатии. Температура образца регистрируется термопарой Au/Fe 5, приклеенной к одной из его свободных поверхностей. Типичные размеры образца составляли $2,5 \times 2,5 \times 2,5$ мм³. Поскольку в этом случае используется не гидростатическое, а одноосное давление, то правильнее говорить об исследовании ПКЭ. Однако измерения в условиях, близких к $S = \text{const}$, возможны в этом устройстве только в режиме снятия давления, т. е. при достаточно большой скорости изменения p . При этом образец должен быть весьма высокого качества: без трещин, каверн, включений и с совершенными поверхностями, обращенными к поршню и основанию. Иначе даже при небольших давлениях возможно разрушение образца. Недостаток этой простой методики состоит в том, что вследствие теплового контакта с основанием и поршнем температура образца довольно быстро релаксирует назад к исходной величине.

Для некоторых материалов возможно определение интенсивного БКЭ путем растяжения образца, как это было сделано при исследовании сплава FeRh [21].

Существует ли возможность априорной оценки величин КЭ различной природы? Для точных расчетов тепловых эффектов в рамках уравнений (12) и (15) нужны сведения об уравнении состояния (зависимости экстенсивного параметра от температуры и напряженности поля) вещества. Выше уже говорилось об оправданности допущения слабой зависимости от давления коэффициента объемного теплового расширения твердых тел, что позволяет рассчитывать БКЭ.

Упрощения допустимы и при оценке МКЭ. Для слабых магнитных полей или высоких температур (в данном случае подразумеваются температуры выше 4,2 К) зависимость между H , M и T для простого случая взаимодействующих парамагнитных ионов упрощенно можно свести к закону Кюри:

$$M = \frac{CH}{T}, \quad (33)$$

где C — константа Кюри.

Используя этот закон, можно найти количество тепла, выделяемое магнитным телом при изотермическом увеличении магнитного поля:

$$\Delta Q = TdS = T \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH = -\frac{CH^2}{2T}. \quad (34)$$

Исходя из выражения (34) и рис. 1 кажется, что можно достигнуть сколь угодно низкой температуры, если процессы 1–2 и 2–3 повторять многократно. На самом деле неизбежные потери ограничивают предел понижения T . Кроме того, так как при $T \rightarrow 0$ кривые энтропии различных

подсистем магнетика стремятся к общему пределу, становится очевидной принципиальная невозможность достижения абсолютного нуля с помощью МКЭ. Этот факт соответствует принципу Нернста. Оценивая ΔQ по (34), можно получить представление о зависимости экстенсивного теплового эффекта от температуры. Например, тепло, выделяемое при намагничивании полем 20 кЭ парамагнитных железоаммонийных квасцов, составляет 0,3 Дж/г·моль при 300 К и 8,8 Дж/г·моль при 10 К.

Для веществ, испытывающих фазовые переходы первого рода любой природы, оценка величины интенсивного КЭ может быть выполнена путем использования уравнений (27), (28), (29) и данных калориметрических экспериментов, позволяющих определить величины c_V , δS и $\delta Y/\delta T$.

4. Материалы, обладающие значительными калорическими эффектами. Оценка их эффектности и критерии практических применений

Очевидно, что материалы, перспективные для реализации значительных величин ЭКЭ и МКЭ, в первую очередь следует искать среди диэлектриков и магнетиков. Существуют также системы, которые обладают смешанной природой взаимодействий составляющих структуру элементов, т. е. такие, в которых сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка: магнитного, электрического или механического. К ним относятся, например, ферромагнетики-сегнетоэлектрики, ферромагнетики-сегнетоэластики, сегнетоэлектрики-сегнетоэластики. В последнее время для таких систем используется термин «мультиферройки» (*multiferroics*), образованный на основе общности названий — *ferromagnetic*, *ferroelastic*, *ferroelectric* [15]. В таких веществах либо реализуются 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, например, спонтанная поляризация и спонтанная деформация, т. е. происходит переход в сегнетоэлектрическое—сегнетоэластическое состояние. Соединения со «смешанной» природой взаимодействий также могут рассматриваться как потенциально перспективные для исследования в них калорических эффектов. Привлекательность такого рода материалов объясняется, кроме всего прочего, тем, что в этом случае, воздействуя внешним полем, характерным для одной из подсистем, можно инициировать калорический отклик другой физической подсистемы.

Что касается БКЭ, то этот эффект является наиболее универсальным, так как давление в той или иной мере может оказывать влияние на все подсистемы термодинамической системы, и, таким образом, может быть реализован в материалах любой природы. Это обусловлено, во-первых,

перечисленными выше обстоятельствами, а во-вторых, наличием электро- и магнитоэлектрических эффектов.

Величины калорических эффектов пропорциональны температурным производным от объема, поляризации и намагниченности, которые достигают аномально больших значений в области фазовых переходов. В связи с этим наибольший интерес представляют материалы, обладающие переходами в сегнетоэлектрическое, ферромагнитное, сегнетоэластическое или смешанные состояния. Именно поэтому большинство исследователей предпочитают использовать косвенные методы для определения интенсивных КЭ.

Наиболее изученными являются магнетики. Первыми объектами, на которых исследовался МКЭ, были 3-d металлы. Величины $\Delta T_{ад}$ оказались в них значительными, что неудивительно, если принять во внимание, во-первых, уравнение (19), в числителе которого стоит температура, а во-вторых, тот факт, что эти металлы испытывают фазовые превращения именно при высоких температурах. Сплавы и соединения на основе 3-d металлов остаются до настоящего времени в сфере внимания исследователей благодаря широкому разнообразию кристаллических и магнитных фаз и соответствующих фазовых переходов, сопровождающихся значительными изменениями энтропии. В соответствии с данными, собранными в [2], наибольшие значения величин $\Delta T_{ад}$ и ΔS среди этого класса материалов характерны для ферромагнетика MnAs, причем при температуре, близкой к комнатной (таблица).

Фазовый переход между антиферромагнитным и магнитным состояниями в сплавах Fe—Rh также характеризуется значительными изменениями энтропии и температуры за счет МКЭ, причем в полях меньшей напряженности [21] по сравнению с MnAs (см. таблицу). Однако следует обратить внимание, что в этих материалах наблюдается *обратный* МКЭ: температура убывает при увеличении магнитного поля, что обусловлено наличием в магнитной структуре как минимум двух подрешеток. Обнаружение низкой воспроизводимости параметров МКЭ при термомагнитном циклировании вряд ли позволит рассматривать сплавы Fe—Rh как представляющие практический интерес.

Среди редкоземельных металлов, для которых характерно наличие значительных магнетокалорических параметров, выделяют Tb и Gd (см. таблицу). Однако лишь последний материал имеет температуру фазового перехода, близкую к комнатной, в частности именно по этой причине Gd долгое время считался эталоном МКЭ при поиске материалов, перспективных для использования в качестве рабочего тела в холодильных циклах.

Некоторые интерметаллические соединения (редкоземельный + немагнитный элемент) также обнаруживают достаточно значительные величины МКЭ (см. таблицу), но температуры их фазовых переходов, как правило, низки, например в ErAl_2 ,

Температуры фазовых переходов $T_{ф.п}(K)$, максимальные значения интенсивного $T_{ад}(K)$ и экстенсивного ΔS [Дж/(кг·К)] КЭ, индуцированных изменением магнитного поля ΔH (кЭ), электрического поля ΔE (кВ/см) и давления Δp (ГПа), для некоторых магнетиков и сегнетоэлектриков

Материал	$T_{ф.п}$	$T_{ад}$	$-\Delta S$	ΔH	ΔE	Δp	Литература	Цена 1 кг, тыс. руб.
MnAs	312 280	13	32 267	50			2 28	As — 100
Fe _{0,49} Rh _{0,51}	314 311	-13 -5	-22	20			2 21	Rh — 3000
Tb	230	10,5	20	60			2	
Gd	296	11,2	11,1	50			2	Gd — 50
ErAl ₂	13	14,2	36	75			2	
Gd ₃ Al ₂	281	7	7,2	100			2	
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	280	15	18,5	50			22	
La _{2/3} (Ca,Pb) _{1/3} MnO ₃	296	5,7	75	70			2; 23; 24	La ₂ O ₃ — 0,5
NdFeAlB*	370		0,8	9			2	
PbNbZrSnTiO** (керамика — 250 мкм)	420	2			20		26	
PbZr _{0,95} Ti _{0,05} O ₃ (пленка — 300 нм)	500	12	8		480		8	ZrO ₂ — 50
PbSc _{1/2} Ta _{1/2} O ₃ ***	291	1,8			25		7	
PbSc _{1/2} Ta _{1/2} O ₃ (16 × 100 мкм)	273	2,4			138		7	Ta ₂ O ₅ — 48 Sc ₂ O ₃ — 150
0,85PbMg _{1/3} Nb _{2/3} O ₃ -0,15PbTiO ₃ (керамика — 100 мкм)	291	1,6			16		4	
0,9PbMg _{1/3} Nb _{2/3} O ₃ -0,1PbTiO ₃ (пленка — 260 нм)	350	5	5,3		895		27	

* NdFeAlB — Nd_{0,14}(Fe_{0,8}Al_{0,2})_{0,8}Bo_{0,06}.

** PbNbZrSnTiO — (Pb_{0,99}Nb)_{0,02}[(Zr_{0,73}Sn_{0,27})_{0,93}Ti_{0,07}]_{0,98}O₃.

*** PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃ (16 × 100 мкм) — 16-слойный керамический конденсатор.

что ведет к сужению круга возможных применений. Соединения с Gd, хотя и претерпевают переходы вблизи комнатной температуры, требуют значительных напряженностей магнитного поля для реализации приемлемых величин $\Delta T_{ад}$ и ΔS .

Наличие значительного МКЭ в редкоземельных металлоидных соединениях Gd₅(Si_xGe_{1-x})₄ объясняется ярко выраженной связью между структурными и магнитными свойствами, т. е. сильным магнетоупругим взаимодействием [22]. Оказалось, что варьирование соотношения Si—Ge ($x = 1 \div 4$) позволяет изменять температуру потери устойчивости парамагнитной фазы в таких широких пределах (125–336 К), что использование материалов на основе этих соединений в качестве рабочего тела выглядит перспективным для многих целей. Максимальные значения интенсивного ($\Delta T_{ад} = 18,8$ К) и экстенсивного [$\Delta S = 68$ Дж/(кг·К)] МКЭ соответствуют разным концентрациям, а при температуре, близкой к комнатной, наиболее предпочтительным выглядит соединение с $x = 2$ (см. таблицу). Его параметры превосходят характеристики гадолиния — «чемпиона» среди редкоземельных металлов и сплавов на

их основе — для тех же магнитных полей (см. таблицу).

Исследования МКЭ в окисных магнетиках выполнялись для соединений с различной структурой: гранатов, ортоалюминатов, манганитов и ферритов [2]. Перовскитоподобные окисные соединения с редкоземельными катионами образуют обширный ряд, который содержит немало перспективных материалов, благодаря возможности реализации в них фазовых переходов первого рода, температуру которых можно менять в широких пределах, варьируя химическое давление. Манганиты на основе LaMnO₃ привлекают наибольшее внимание исследователей вследствие возможности варьирования изо- и гетеровалентных замещений катиона. На первый взгляд, экспериментальные данные о влиянии различных факторов на параметры МКЭ в этих соединениях свидетельствуют об их относительно небольших величинах по сравнению с вышерассмотренными материалами (см. таблицу). Однако при детальном рассмотрении оказывается, что, во-первых, область существования таких величин $\Delta T_{ад}$ и ΔS в манганитах значительно шире [23], а во-вторых, в определенных условиях эти параметры сопо-

ставимы с лучшими образцами. В [24] исследования влияния размера частиц порошковых образцов $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ показали возможность сдвига температуры фазового перехода на ~ 50 К при изменении размера зерен от 120 до 300 нм. Однако самое главное, в полях небольшой напряженности (~ 15 кЭ), по-видимому, вследствие разного характера нелинейной зависимости намагниченности от магнитного поля в последних образцах зарегистрировано изменение энтропии ΔS , несколько превышающее величину экстенсивного МКЭ в Gd в тех же полях.

До сих пор речь шла лишь о материалах с кристаллической структурой. Аморфные сплавы на основе редкоземельных и переходных металлов характеризуются в силу их кластерного строения «размытием» аномального поведения физических свойств, связанного с фазовым превращением, в широкой области температур, что приводит к существенному уменьшению максимальных величин калорических эффектов. С другой стороны, например, в $\text{Gd}_{0,65}\text{Co}_{0,35}$ величина $\Delta T_{\text{ад}} \approx 2 \div 3$ К может быть реализована в чрезвычайно широком интервале температур: от 170 до 240 К [2].

В качестве перспективных хладагентов для низкотемпературной области рассматриваются также нанокластерные и молекулярные нанокластерные системы [2, 25]. В то же время среди первых встречаются соединения с переходами и при высоких температурах, с довольно значительными параметрами МКЭ, полученными в полях низкой напряженности, например сплав $\text{Nd}_{0,14}(\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,2})_{0,8}\text{V}_{0,06}$ (см. таблицу). Для второго типа материалов, называемых суперпарамагнетиками, достойные внимания величины МКЭ наблюдались при $T < 10$ К [$\text{Mn}_{12} - \Delta S = 27$ Дж/(кг·К) при $\Delta H = 30$ кЭ] [2].

Несмотря на некоторый пессимизм 80-х гг. прошлого столетия, когда сложилось мнение о малой перспективности возможных практических применений ЭКЭ, по крайней мере, в районе комнатной температуры, наиболее оптимистично настроенные исследователи продолжали поиски: во-первых, путей совершенствования соответствующих свойств известных сегнетоэлектрических соединений; во-вторых, новых перспективных материалов; в-третьих, принципиально новых схем электрокалорических рефрижераторов. Круг сегнетоэлектриков, обладающих достойными внимания величинами КЭ, в основном содержит соединения со структурой, родственной структуре перовскита, и существенно уступает по разнообразию рассмотренным выше магнетикам. С другой стороны, отличительной чертой работ по исследованию ЭКЭ является разработка материалов на основе не только больших по объему (массивных) образцов, но и керамик толщиной ~ 100 мкм и даже тонких пленок. Понятно, что последнее обстоятельство дает возможность реализовать большие по величине напряженности электрического

поля при небольших прикладываемых напряжениях, что позволяет уменьшить риск электрического пробоя образца.

В таблице приведены сведения о некоторых сегнетоэлектриках с перовскитоподобной структурой. Одна из первых работ по исследованию керамических образцов небольшой толщины [26] была посвящена составу $\text{Pb}_{0,99}\text{Nb}_{0,92}[(\text{Zr}_{0,73}\text{Sn}_{0,27})_{0,93}\text{Ti}_{0,07}]_{0,98}\text{O}_3$ на основе широко используемой в электронике керамики PZT, в котором впервые удалось реализовать в относительно небольших электрических полях интенсивный ЭКЭ, лишь в несколько раз уступающий величинам, характерным для МКЭ. Сложность состава была обусловлена поиском возможности снижения температуры перехода в сегнетоэлектрическое состояние.

Совсем недавно [8] исследования $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$ в виде тонкой пленки толщиной ~ 300 нм позволили создать поля большой напряженности и показали возможность получения интенсивного и экстенсивного ЭКЭ, сопоставимых с МКЭ в наилучших магнетокалорических материалах (см. таблицу).

Еще одна разновидность сегнетоэлектриков, рассматриваемых в качестве наиболее перспективных [7], также основана на перовскитоподобном материале, а именно на $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$. Температура фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние при охлаждении этого соединения с высокой степенью упорядочения структуры лежит в области комнатной температуры (см. таблицу) и сравнительно легко регулируется двумя путями.

Первый путь — это термическая обработка $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ при температурах 1590–1650 °С, приводящая к варьированию степени упорядочения в структуре атомов Sc и Ta и, следовательно, температуры фазового перехода в интервале 273–291 К. Однако уменьшение степени упорядочения структуры приводит к заметному снижению величины $\Delta T_{\text{ад}}$. Именно последнее обстоятельство явилось причиной того, что в многослойном керамическом конденсаторе на основе $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ величина $\Delta T_{\text{ад}}$ (см. таблицу) не достигла ожидаемого значения, равного 3,5 К [7].

Второй способ — изменение химического давления, обусловленное замещением в структуре ионов Sc^{3+} и Ta^{5+} ионами Nb^{5+} , Sb^{5+} , Ti^{4+} и Co^{3+} до 10 мол. %, которое приводит к изменению температуры устойчивости в более широком интервале — 210–310 К. Причем внедрение в структуру Co^{3+} и Sb^{5+} сопровождается ростом интенсивного ЭКЭ до 2,3 К [7].

Не исключена вероятность того, что в ближайшее время могут появиться сообщения об исследовании пленочных материалов на основе $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, в которых ЭКЭ, скорее всего, окажется сопоставимым с величиной $\Delta T_{\text{ад}}$ для $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$.

В последнее время внимание исследователей привлекли бинарные системы, в частно-

сти на основе соединений $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — PbTiO_3 , которые могут составить конкуренцию рассмотренным сегнетоэлектрикам. В составе $0,85\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — $0,15\text{PbTiO}_3$ $\Delta T_{\text{ад}}$ [4] немного уступает $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, однако при этом требуется меньшая напряженность электрического поля (см. таблицу). В тонких пленках на основе $0,9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — $0,1\text{PbTiO}_3$, как и следовало ожидать, удалось реализовать очень большие поля, что привело к величинам интенсивного и экстенсивного ЭКЭ [27], сопоставимым с $\Delta T_{\text{ад}}$ и ΔS в $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$ и магнитных материалах (см. таблицу).

Барокалорический эффект наименее изучен среди калорических эффектов. Одной из причин этого является методическая сложность обеспечения в процессах наложения или снятия давления, особенно гидростатического, адиабатических или изотермических условий.

Мы не имеем каких-либо сведений об исследовании материалов, испытывающих «чистые» сегнетоэластические переходы, для выяснения возможности получения достойных внимания величин БКЭ. В какой-то мере к этому относятся исследования под давлением структурного перехода между ромбической и ромбоэдрической фазами в системе перовскитоподобных твердых растворов $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{NiO}_3$ ($x = 0,4 \div 0,66$) [10]. Однако авторы этой работы склонны считать, что наблюдаемый незначительный БКЭ имеет магнитную природу, так как в результате искажения кристаллической решетки происходит изменение симметрии кристаллографической позиции, занимаемой магнитным ионом, что, в свою очередь, приводит к изменению магнитной энтропии.

Итак, до настоящего времени БКЭ изучен лишь в материалах, испытывающих фазовые переходы магнитной природы [10] или структурные превращения, совпадающие по температуре с магнитными [10, 21, 28]. В первом случае среди ряда соединений с редкоземельными ионами не было обнаружено объектов с достойными внимания величинами интенсивного БКЭ. Определенные путем прямых измерений значения $\Delta T_{\text{ад}}$ не превышали $0,5$ — 1 К. Авторы [10] считают, что эти величины в некоторых соединениях должны быть на порядок больше и связывают значительное несоответствие экспериментальных и теоретических результатов с трудностями поддержания адиабатических условий в экспериментах с давлением.

Результаты работы [21] представляют наибольший интерес. Здесь, наряду с рассмотренным выше влиянием магнитного поля, исследовалось воздействие растягивающих механических напряжений на переход между ферро- и антиферромагнитной фазами в сплаве $\text{Fe}_{0,49}\text{Rh}_{0,51}$, который сопровождается очень большим изменением параметров кристаллической решетки. Именно благодаря последнему обстоятельству величина интенсивного БКЭ при сравнительно небольших упру-

гих напряжениях оказалась большой и сопоставимой с МКЭ (см. таблицу).

Еще одним примером соединений, в которых существует сильная связь между магнитным и структурным превращениями, является MnAs . О МКЭ в этом соединении мы говорили выше. Недавно появилось сообщение [28], что при сравнительно небольшом гидростатическом давлении было реализовано действительно колоссальное изменение энтропии (см. таблицу). Величина ΔS оказалась в два с лишним раза больше возможного верхнего предела изменения молярной энтропии за счет магнитного вклада, что обусловлено значительным влиянием магнитоупругого взаимодействия.

Весьма интересными и в некоторой степени даже неожиданными выглядят результаты исследования эффекта замещения в MnAs атомов Mn на Fe [29], который можно рассматривать как изменение внутреннего или химического давления. Оказалось, что в соединениях $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ при весьма незначительных концентрациях заместителя ($x = 0,003 \div 0,0125$) экстенсивный МКЭ $\Delta S = 275 \div 325$ Дж/(кг·К) становится сопоставимым с величиной, реализованной в чистом MnAs под высоким давлением [28].

Рассмотренные выше примеры позволяют сделать заключение о том, что внешнее и внутреннее (химическое) давления являются довольно эффективным инструментом влияния на магнитную энтропию соединений и, соответственно, на параметры МКЭ. Кажется несомненным, что подобные исследования могут быть выполнены и на системах с электрической подсистемой, так как имеется много примеров существенного влияния давления на температуры фазовых переходов из параэлектрического в сегнетоэлектрическое и антисегнетоэлектрическое состояния.

С другой стороны, известно, что в громадном количестве кристаллов под воздействием температуры и (или) давления могут происходить структурные сегнетоэластические фазовые переходы, характерным параметром которых является спонтанная деформация кристаллической решетки. Это значит, что в области фазовых переходов такой природы могут наблюдаться аномально большие изменения объема, особенно при переходах, близких к трикритической точке. Тогда из (12) и (5) становится очевидным, что для сегнетоэластических систем величина ΔS может быть особенно большой, так как будет складываться из решеточного вклада и аномального, обусловленного фазовым переходом. Допуская, что коэффициент теплового расширения твердых тел слабо зависит от давления, по крайней мере, при небольших его величинах, можно для расчета интенсивного БКЭ использовать следующее уравнение:

$$\Delta T = T(c_p V)^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Delta p. \quad (35)$$

Для кристалла $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$, испытывающего сегнетоэластический фазовый переход при 100 К [30] и характеризующегося большим коэффициентом линейного расширения $5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, интенсивный и экстенсивный эффекты [$\Delta T_{\text{ад}} = 2,2 \text{ K}$; $\Delta S = 10 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$], рассчитанные для давления 0,1 ГПа, оказываются более или менее сопоставимыми с величинами МКЭ и ЭКЭ, приведенными в таблице. В рассмотренном случае calorические параметры определены для фазового перехода типа смещения, сопровождающегося небольшим изменением энтропии $\sim 0,2 \text{ R}$, т. е. в исходной высокотемпературной фазе кристалла $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ разупорядочение каких-либо структурных элементов отсутствует. С другой стороны, известно немало сегнетоэластиков, испытывающих структурные превращения, сопровождающиеся существенно большим изменением энтропии, а именно, порядка (2,0–2,8) R [31]. Именно в такого рода материалах можно ожидать более значительные величины интенсивного и экстенсивного БКЭ.

Сформулируем некоторые из основных условий, которым должен удовлетворять материал, рассматриваемый как перспективной для использования в качестве твердого хладагента:

- 1) большие значения интенсивного и экстенсивного КЭ;
- 2) низкая токсичность;
- 3) невысокая цена исходных материалов и процесса приготовления рабочего тела;
- 4) технологичность процесса приготовления и механической обработки;
- 5) долговременная стабильность (проверка термозиклированием под давлением и в электрических и магнитных полях).

Так как в соответствии с (19) величины интенсивного и экстенсивного КЭ пропорциональны друг другу, на первом этапе сравнение эффективности материалов можно проводить по любому из них. Однако при этом необходимо учитывать два фактора: во-первых, напряженности полей, которым соответствуют максимальные величины $\Delta T_{\text{ад}}$ и ΔS ; во-вторых, ширину температурного интервала, в котором можно реализовать значения $\Delta T_{\text{ад}}$, приемлемые с точки зрения практического использования материала. Если этот интервал не превышает 5 К, то обеспечить оптимальные параметры цикла охлаждения только на основе такого твердого хладагента практически невозможно. Очевидно, что чем шире интервалы значительных зависимостей $\Delta T_{\text{ад}}(T)$ и $\Delta S(T)$, тем лучше. В связи с этими обстоятельствами логичным выглядит последовательное усовершенствование количественной оценки эффективности материалов, предложенное в [32, 1]. Сначала в качестве критерия рассматривалась величина максимальной хладоемкости (или холодопроизводительности) [32]

$$(\Delta S \Delta T_{\text{cyc}})_{\text{max}} = (S_Y - S_0)(T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}). \quad (36)$$

Здесь разность температур относится к температурному интервалу, в котором реализуется цикл, а произведение $(\Delta S \Delta T_{\text{cyc}})_{\text{max}}$ соответствует площади цикла в диаграмме $S-T$, т. е. работе цикла. Конечно, при сопоставлении эффективности разных материалов более универсальной характеристикой является удельная максимальная хладоемкость в цикле $(\Delta S \Delta T_{\text{cyc}})_{\text{max}} / \Delta Y$.

Предположение о постоянстве в цикле величины ΔS в реальных условиях, безусловно, нарушается вследствие необратимости отдельных процессов. Одной из причин необратимости реальных ЭКЭ, МКЭ и БКЭ является движение стенок сегнетоэлектрических, магнитных и сегнетоэластических доменов. Необратимые изменения температуры могут происходить и в области фазовых переходов первого рода. Однако степень необратимости за счет указанных эффектов невелика. Наглядным примером служат результаты выполненных нами исследований интенсивного МКЭ в соединении $(\text{La}_{0,4}\text{Eu}_{0,6})_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ (рис. 7), испытывающем фазовый переход между пара- и ферромагнитной фазами в районе 130 К. Эксперименты проводились в адиабатическом калориметре, измерительная камера которого помещалась между полюсами магнита. В области температуры, близкой к фазовому переходу, в квазиравновесных условиях температура образца дрейфовала с незначительной скоростью $dT/dt \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ K/мин}$.

Через некоторые промежутки времени включалось и выключалось магнитное поле, нарастающее при последующих включениях и максимальное составившее 6 кЭ. После каждого выключения поля температура возвращалась на уровень, определяемый экстраполяцией из области зависимости $T(t)$ при отсутствии магнитного поля.

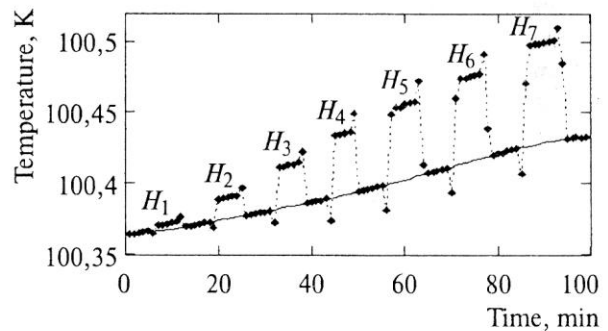


Рис. 7. Зависимость величины интенсивного МКЭ $(\text{La}_{0,4}\text{Eu}_{0,6})_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ от напряженности магнитного поля (кЭ):

$H_1 = 1, 0$; $H_2 = 2, 1$; $H_3 = 3, 2$; $H_4 = 4, 1$; $H_5 = 4, 8$; $H_6 = 5, 3$; $H_7 = 6, 1$

Более существенная необратимость может иногда иметь место в диэлектриках с недостаточно большим электрическим сопротивлением, что приводит к выделению джоулева тепла на собственном сопротивлении материала (см. рис. 4).

Еще один подход к оценке пригодности магнитного материала в качестве рабочего тела

в магнитных холодильниках был развит в источнике [1], а соответствующий параметр получил название *относительной мощности охлаждения* (*relative cooling power* — *RCP*). Однако он пригоден, безусловно, и при анализе эффективности других КЭ. Наряду с пиковыми величинами МКЭ, в этом параметре учитывается также интервал температур, в котором эти величины имеют приемлемые значения:

$$RCP(S) = -\Delta S_{\max} \delta T_{FWHM}; \quad (37)$$

$$RCP(T) = \Delta T_{\max} \delta T_{FWHM}, \quad (38)$$

где δT_{FWHM} — полная ширина на полувысоте кривых $\Delta S(T)$ и $\Delta T(T)$.

При сравнительном анализе более удобно использовать нормализованные величины — $RCP(S)/\Delta Y$ и $RCP(T)/\Delta Y$. Предпочтение оценкам на основе *RCP* следует отдавать, например, если зависимость $\Delta S(T)$ «размыта», т. е. производная $d\Delta S(T)/dT$ невелика. В этом случае невозможно рассчитать хладоемкость, которая представляет собой максимальную площадь под кривой $\Delta S(T)$, так как этот параметр возрастает с ростом температурного интервала и не обнаруживает максимума.

Из вышесказанного очевидно следующее: так как мы ведем речь о КЭ в области фазовых переходов, то, например, монокристаллические образцы не лучшие калорические материалы, потому что для них часто характерно наличие узкой области температур, где происходит быстрое изменение величин P , M , V и соответствующие производные $(\partial X/\partial T)$ велики. Одним из путей расширения данного интервала, а также варьирования температуры фазового перехода в широкой области температур является конструирование материалов с «размытыми» (растянутыми по температуре) переходами. Этой цели можно достичь разными способами.

Во-первых, это использование поликристаллических материалов. Убедительным примером сохранения при этом эффективности материала как хладагента является соединение $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ [33]. С одной стороны, величины ΔT_{\max} в монокристаллах и поликристаллах отличаются довольно значительно, составляя 4,9 и 3,6 К в поле 50 кЭ, с другой — значения ΔS_{\max} являются близкими — 6,5 и 6,25 Дж/(кг·К). Авторы [33] считают, что в этой ситуации монокристаллы более эффективны, тем более, что для них характерна более симметричная зависимость $\Delta S(T)$ относительно температуры, соответствующей ΔS_{\max} . Однако сравнение относительных мощностей охлаждения $RCP(S)$, определенных с использованием уравнения (37), свидетельствует в пользу поликристаллов (–390 Дж/кг) по сравнению с монокристаллами (–230 Дж/кг).

Во-вторых, размытые фазовые переходы часто реализуются в кристаллических твердых растворах и кристаллах, допированных примесями.

В-третьих, использование широко распространенных методик термической обработки материалов.

Эффективность последних двух способов была проиллюстрирована выше на примере $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ [7].

Так как, например, из (17) и (23) следует прямая зависимость величины $\Delta T_{\text{ад}}$ от температуры, то в [2] было предложено характеризовать МКЭ эффективной величиной $\Delta T_{\text{эфф}}$:

$$\Delta T_{\text{эфф}} = \frac{\Delta T}{T \Delta H}. \quad (39)$$

Этот параметр полезен для сравнения эффективности материалов в разных областях температур.

В [2] при сопоставлении термомагнитных свойств целого ряда магнитных материалов обнаружен практически линейный рост величины $RCP(S)/\Delta Y$ с ростом величины сдвига температуры магнитного фазового перехода в магнитном поле $\Delta T_{PT}/\Delta H$. Это позволило авторам рассматривать последний параметр, определяемый значительно проще, чем интенсивный и экстенсивный МКЭ, в качестве критерия предварительного поиска перспективных калорических материалов. На первый взгляд, обнаруженный эффект кажется неожиданным, так как в соответствии с уравнением (29), по крайней мере, величина $\Delta T_{\text{ад}}$ обратно пропорциональна $\Delta T_{PT}/\Delta H$. Однако в [2] речь идет о $RCP(S)/\Delta Y$, которая учитывает ширину пика функции $\Delta T_{\text{ад}}(T)$.

Другой критерий выбора материалов, потенциально пригодных для применения в качестве рабочего тела, связан с их экологичностью. С этой точки зрения среди материалов, приведенных в таблице, объекты, содержащие As и Pb, являются не лучшими примерами. Именно поэтому одно из направлений разработки новых материалов связано с поиском возможных равноценных замещений этих элементов при минимальных потерях эффективности рабочего тела.

Что касается экономических аспектов, то из таблицы видно, что многие «рекордсмены», выделяющиеся среди других материалов значительными термодинамическими параметрами, оказываются неконкурентоспособными в плане цены. Это относится, в частности, к $\text{Fe}_{0,49}\text{Rh}_{0,51}$, Gd, а также сплавам и соединениям на его основе. На этом фоне выгодно выделяются лантаниды на основе LaMnO_3 . Мало уступая «рекордсменам» по показателям МКЭ, эти материалы во много раз дешевле.

В процессе поиска путей повышения эффективности твердого хладагента были испытаны различные формы магнитных материалов, образующих рабочий элемент рефрижератора. Вне конкуренции оказались сферические частицы диаметром 150–300 мкм, изготовленные по плазменной технологии и успешно использованные в рабочем устройстве [2].

ЭКЭ-материалы, несмотря на высокие цены некоторых исходных реактивов, в ближайшем будущем, скорее всего, найдут широкое применение, по крайней мере, в микроохлаждающих устройствах, в частности в виде тонких пленок, что не приведет к значительным материальным затратам. Технологическая сторона процесса приготовления пленок в настоящее время уже не отличается особенной сложностью [8, 27].

Несомненно, одними из важнейших критериев при выборе материалов для использования в качестве активных элементов являются их эксплуатационная надежность, износоустойчивость и долговременная воспроизводимость КЭ. В работах [1, 2] можно найти доказательства соответствующих высоких показателей как для магнитных, так и для сегнетоэлектрических материалов. Активный магнитный рефрижератор, разработанный в кооперации лабораторией Эймса и Корпорацией Астронавтов США (мощность охлаждения 600 Вт, магнитное поле 50 кЭ, частота 0,17 Гц), прошел успешные испытания в течение 1500 ч бесперебойной работы [2].

Тестирование сегнетоэлектрика $PbSc_{0,5}Ta_{0,5}O_3$ в электрическом поле 15 кВ/см при 295 К с частотой наложения и снятия поля 50–60 Гц позволило установить следующие факты [1]:

а) высокий уровень КПД трансформации энергии (90–95 %);

б) отсутствие после $3 \cdot 10^8$ циклов заметных изменений характеристик ЭКЭ и времени релаксации.

В многочисленных публикациях можно встретить различные подходы к оптимизации calorических показателей перспективных материалов. Например, с точки зрения авторов [8], исследовавших ЭКЭ в тонких сегнетоэлектрических пленках на основе $PbZrO_3$, к дальнейшему улучшению материалов могут привести определенные шаги:

1) использование оксидных электродов, например $SrRuO_3$, должно увеличить допустимую величину поля прерывания и уменьшить потери;

2) гетеровалентное допирование ионами La^{3+} и (или) Mn^{3+} кристаллографических позиций, занимаемых ионами Pb^{2+} и Zr^{4+} , будет улучшать усталостные свойства;

3) частичное замещение Zr на Sn или Pb на Sr может понизить температуру максимума интенсивного ЭКЭ до комнатной температуры;

4) разработка сегнетоэлектриков, содержащих Bi вместо Pb, снизит токсичность материалов;

5) введение кристаллографической текстуры должно привести к увеличению теплопроводности материала.

Пути совершенствования МКЭ-материалов тоже весьма многообразны. Определяются возможности удешевления рабочего тела, например путем использования более дешевых реактивов, как это было выполнено в [34] с соединением $Gd_5Si_2Ge_2$ на основе гадолиния низ-

кой чистоты. Недавно было показано, что путем введения водорода температура Кюри сплавов $LaFe_{11,57}Si_{1,43}H_{1,3}$, обладающих значительным МКЭ при криогенных температурах, может быть увеличена до комнатной температуры с сохранением их высоких магнетокалорических характеристик [2]. Ведется поиск новых типов структур с магнетокалорическими свойствами и исследуется влияние на них дефектов. Так, сравнительно недавно МКЭ был изучен в соединении $Mn_3GaC_{(1-\delta)}$ со структурой антиперовскита с дефицитом по углероду, испытывающем одновременно магнитный и структурный фазовые переходы [35].

Ответить однозначно на вопрос о том, какой из КЭ предпочтительнее, практически невозможно. Однако с уверенностью можно считать, что при использовании ЭКЭ и МКЭ в охлаждающих устройствах, работающих в области комнатной температуры, оба calorических эффекта оказались конкурентоспособными. При сравнении эффектов необходимо учитывать условия эксплуатации будущего рефрижераторного устройства: уровни рабочих температур, отводимые от холодного источника тепла мощности, габариты и конструкцию охлаждаемого объекта и др. Ключевое различие между двумя подходами заключается в том, что обеспечение больших электрических полей существенно легче и дешевле по сравнению с магнитными полями.

Недавно в Англии и США был запатентован эффективный твердотельный тепловой насос на основе использования ЭКЭ в пленочных сегнетоэлектрических материалах $Pb(Zr_{0,95}Ta_{0,05})O_3$ [36]. ЭКЭ-элементы в предложенном устройстве отделены от охлаждаемого объекта и теплоприемника термоэлектрическими тепловыми ключами. Для перекрытия более широких температурных интервалов можно использовать разделенные тепловыми ключами составные ЭКЭ-элементы, каждый из которых имеет свой рабочий интервал. В источнике [36] описана конструкция из четырех ЭКЭ-элементов размерами $30 \times 30 \times 2$ мм³, разделенных тепловыми ключами Пельтье ($30 \times 30 \times 0,5$ мм³) из Bi_2Te_3 , перекрывающая интервал температур в 6 К. При работе на частоте 10 Гц была получена мощность охлаждения ~ 50 Вт при ~ 50 % эффективности по сравнению с циклом Карно.

Конечно, в соответствии с таблицей в объемных магнитных материалах величины МКЭ выглядят более предпочтительными. Так, в [2] сообщается о нескольких вариантах магнитного рефрижератора с гадолинием в качестве рабочего тела (масса 3 кг). В зависимости от величины напряженности магнитного поля (15 и 50 кЭ) и рабочего интервала температур (16 и 10 К) мощность охлаждения составляла 600 Вт при эффективности ~ 50 % цикла Карно и 180 Вт (20 %). Однако большие магнитные поля, конечно, менее практичны по сравнению с электрическими полями, реализуемыми весьма

просто. Следствием этого преимущества является, в частности, компактность систем на основе ЭКЭ.

Охладители с использованием эффекта Пельтье в полупроводниках Bi_2Te_3 также компактны, но отличаются очень низким КПД преобразования энергии ($\sim 3\%$) при мощности охлаждения около 15 Вт в интервале температур 10 К [36].

5. Достоинства, недостатки и области возможных применений методов охлаждения, основанных на калорических эффектах в твердых телах

Преимущества твердотельного охлаждения

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, т. е. 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) являются аналогом процессов сжатия—расширения.

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

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, малотоксичны 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.

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

Немаловажным в современных условиях является возможность обеспечения многообразия конструктивных решений, включая миниатюризацию охладителей до микроуровня и неравномерное распределение охлаждения объектов. Кроме того, твердотельным охладителям свойственны следующие немаловажные качества:

1) удобство и простота эксплуатации, что позволяет создавать аппаратуру, не обслуживаемую в космосе, на море и труднодоступных 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.

Недостатки охлаждения на основе ЭКЭ, МКЭ и БКЭ

К существенным недостаткам твердотельных хладагентов следует отнести:

1) невозможность осуществления надежного теплового контакта с охлаждаемым объектом;

2) при использовании МКЭ, особенно в области комнатной температуры, без магнитов больших габаритов, которые необходимо экранировать. Для осуществления ЭКЭ и БКЭ нужны сравнительно высокие электрические напряжения и давления, требующие дополнительных мер безопасности;

3) относительно высокую цену в настоящее время твердотельных материалов, обладающих значительными калорическими эффектами.

Сферы использования твердотельных охладителей

Приведем примеры некоторых областей использования твердотельных охладителей различного температурного уровня, о которых шла речь еще 30 лет назад, главным образом относительно устройств на основе эффекта Пельтье [37], и в которых в настоящее время с большей эффективностью могут работать холодильные системы, использующие КЭ:

1) 4–150 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 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 — бытовые холодильники и морозильники, а также рефрижераторы для автомобилей, судов, тепловозов, подводных лодок и т. д.;

5) при 273 К — датчики обледенения и нуль-термостаты.

б) в районе 293 К:

а) кондиционеры для жилых и производственных помещений;

б) бортовые кондиционеры для транспорта (самолеты, автомобили, тракторы, комбайны, корабли, подводные лодки);

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

г) локальная термостабилизация и охлаждение элементов мобильной радиоэлектронной аппаратуры и компьютеров;

7) 210–330 К:

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

б) приборы для сублимационной сушки препаратов и живых тканей;

8) выше 330 К:

а) аэрокосмическая промышленность;

б) пищевая промышленность.

Заключение

Дальнейший прогресс в области разработки, 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.

Сравнительно недавно в Интернете появилось сообщение фирмы *CeramPhysics, Inc., of Westerville, Ohio, USA* о проекте «Электрокалорические материалы для охлаждения при комнатной температуре». Президентом фирмы является Dr. William N. Lawless, который еще в 1979 г. в соавторстве с коллегами выполнил анализ возможности использования ЭКЭ известных к тому времени материалов и предсказал, что один из путей создания новых эффективных хладагентов связан с реализацией в сегнетоэлектриках фазовых переходов типа порядок–беспорядок [3]. В проекте выражена уверенность, что температурные изменения

в интервале 20–30 градусов могут быть достигнуты только путем использования сложных комбинаций керамических материалов. Энергосберегающий потенциал, ассоциирующийся с предполагаемыми исследованиями, является впечатляющим. В соответствии с данными «Electric Power Research Institute» (США) снижение расхода электроэнергии национальными холодильниками и морозильниками на 4,2 % сохранило бы примерно 479 000 000 кВт·ч, что эквивалентно энергии, производимой электростанцией среднего уровня. В этом случае улучшение эффективности холодильников и морозильников на 50 % (*достижимая цель предложенного «CeramPhysics» исследования*) способствовало бы сохранению 12 электростанций. «CeramPhysics» работает над проектом при финансовой поддержке в рамках гранта программы «Inventions and Innovations» Департамента Энергетики США.

О высокой активности в области исследования МКЭ и путей его использования свидетельствуют следующие факты.

1) интенсивный рост в последние годы числа публикаций в отечественных и, особенно, зарубежных научных журналах фундаментального (*Physical Review, Journal of Alloys and Compounds, ЖЭТФ*) и прикладного (*Journal of Applied Physics, Cryogenics, Advanced Cryogenic Engineering*) направлений — с 90 в 1999 г. до 240 в 2005 г.;

2) организация и проведение первой (2005 г., Монтро, Швейцария) и второй (11–13 апреля 2007 г., Порторож, Словения) Международных конференций по магнитному охлаждению при комнатной температуре.

В России специальных государственных программ по поддержке исследований в области развития энергосберегающих и экологических проблем до сих пор не существует; материаловедческие исследования проводятся в основном за счет энтузиазма отдельных ученых. В качестве единственного примера, связанного с *систематическим* изучением МКЭ и его возможных применений, можно привести лишь коллектив, возглавляемый профессором А. В. Тишиным в МГУ.

Вполне вероятно, что наряду с материалами сегнетоэлектрической и магнитной природы, в которых для реализации ЭКЭ и МКЭ используются электрические и магнитные поля, внимание исследователей привлекут в ближайшее время сегнетоэластики (поле–давление) и материалы со «смешанной» физической природой: сегнетомагнетики, сегнетоэлектрики–сегнетоэластики и др. Более того, недавно установлено, что давление может использоваться в качестве эффективного инструмента для воздействия на МКЭ в области фазовых переходов [38]. В монокристаллах $\text{La}_{0,69}\text{Ca}_{0,31}\text{MnO}_3$, обладающих значительной величиной экстенсивного МКЭ, давление ~ 1 ГПа, практически не влияя на величину ΔS , повышает температуру фазового перехода почти на 25 К, существенно приближая ее к комнатной температуре.

Помимо поиска новых материалов, безусловно, необходимо совершенствовать конструкции твердотельных охладителей в целях оптимизации рабочих калорических параметров путем приближения их величин, реализуемых в рабочих устройствах, к максимальным величинам, получаемым в экспериментальных исследованиях, в которых, как правило, в значительно большей мере удается соблюсти изотермические и изоэнтропийные условия протекания термодинамических процессов.

Список литературы

1. Синяевский Ю. В. Электрокалористические рефрижераторы — перспективная альтернатива современным низкотемпературным установкам // Химическое и нефтяное машиностроение. 1995. № 6. С. 5–12.
2. Tishin A. M., Spichkin Y. I. The Magnetocaloric Effect and its Applications. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003. — 475 p.
3. Radebaugh R., Lawless W. N., Siegarth J. D., Morrow A. J. Feasibility of electrocaloric refrigeration for the 4–15 K temperature range // Cryogenics. 1979. № 4. P. 187–208.
4. Shaobo L., Yanqu L. Research on the electrocaloric effect of PMN/PT solid solution for ferroelectrics MEMS microcooler // Mat. Sci. & Eng. 2004. Vol. B113. № 1. P. 46–49.
5. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А. М. Прохоров. — М.: Сов. энцикл., 1983. — 928 с.
6. Pecharsky V. K., Gschneidner K. A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration // J. Magn. Magn. Mat. 1999. Vol. 200. P. 44–56.
7. Shebanovs L., Borman K., Lawless W. N., Kalvane A. Electrocaloric effect in some perovskite ferroelectric ceramics and multilayer capacitors // Ferroelectrics. 2002. Vol. 273. P. 2515–2520.
8. Mischenko A. S., Zhang Q., Scott J. F., Whatmore R. W., Mathur N. D. Giant electrocaloric effect in thin film $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$ // Science. 2006. Vol. 311. P. 1270–1271.
9. Джавадов Л. Н., Кротов Ю. И. Измерение $(\partial T/\partial p)_S$ для твердых тел и жидкостей под давлением до 3 ГПа // ПТЭ. 1985. № 3. С. 168–171.
10. Müller K. A., Fauth F., Fisher S., Koch M., Furrer A., Lacorre Ph. Cooling by adiabatic application in $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. P. 1056–1058.
11. Strassle Th., Furrer A., Hossain Z., Geibel Ch. Magnetic cooling by the application of external pressure in rare-earth compounds // Phys. Rev. 2003. Vol. B67. 054407, -(1–12).
12. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные материалы. — М.: Мир, 1981. — 736 с.
13. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976. — 583 с.
14. Flerov I. N., Gorev M. V., Aleksandrov K. S., Tressaud A., Grannec J., Couzi M. Phase transitions in elpasolites (ordered perovskites) // Mater. Sci. Eng. 1998. Vol. R24. № 3. P. 81–151.
15. Звездин А. К., Пятаков А. П. Фазовые переходы и гигантский магнитокалорический эффект в мультиферроиках // УФН. 2004. № 4. С. 465–470.
16. Mary T. A., Evans J. S. O., Vogt T., Sleight A. W. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8 // Science. 1996. Vol. 272. P. 90–92.
17. Веструм Е. Т., Фурукава Ж. Т., МакКаллаф Дж. П. Низкотемпературная калориметрия / Под ред. С. А. Улыбина. — М.: Мир, 1971. — 264 с.
18. Pecharsky V. K., Gschneidner K. A. Jr. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86. P. 565–575.
19. Демин Р. В., Королева Л. И. Влияние магнитно-двухфазного состояния на магнитокалорический эффект в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // ФТТ. 2004. Vol. 46. № 6. С. 1051–1053.
20. Guyomar D., Sebald G., Guiffard B., Seveyrat L. Ferroelectric electrocaloric conversion in $0.75(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)-0.25(\text{PbTiO}_3)$ Ceramics // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. Vol. 39. P. 4491–4496.
21. Annaorazov M. P., Nikitin S. A., Tyurin A. L., Asatryan K. A., Dvletov A. Kh. Anomalous high entropy change in FeRh alloy // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. № 3. P. 1689–1695.
22. Dinesen A. R., Linderoth S., Morup S. Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (x : 0; 0,33) // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. Vol. 17. P. 6257–6269.
23. Gschneidner K. A. Jr., Pecharsky V. K., Pecharsky A. O., Ivchenko V. V., Levin E. M. The nonpareil $\text{R}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ phases // J. All. Comp. 2000. Vol. 303–304. P. 214–222.
24. Guo Z. B., Zhang J. R., Huang H., Ding W. P., Du Y. W. Large magnetic entropy change in $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70. № 7. P. 904–905.
25. Evangelisti M., Candini A., Ghirri A., Affronte M., Piligkos S., Brechin E., McInnes E. J. L. Molecular nanoclusters as magnetic refrigerants: The case of Fe_{14} with very large spin ground state // Polyhedron. 2005. Vol. 24. № 16–17. P. 2573–2678.
26. Olsen R. B., Butler W. F., Payne D. A., Tuttle B. A., Held P. C. Observation of a polycaloric (electrocaloric) effect of 2°C in lead zirconate modified with Sn^{4+} and Ti^{4+} // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45. № 17. P. 1436–1438.
27. Mischenko A. S., Zhang Q., Whatmore R. W., Mathur N. D. Giant electrocaloric effect in the thin film relaxor ferroelectric $0,9\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0,1 \text{PbTiO}_3$ near room temperature // arXiv:cond-mat/0604268, 11 Apr. 2006. Vol. 1. P. 1–3.
28. Gama S., Coelho A. A., Campos A., Carvalho M. G., Gandra C. G., Ranke P. J., Oliveira N. A. Pressure induced colossal magnetocaloric effect in MnAs // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93, 237202-(1–4).

29. Campos A., Rocco D. L., Carvalho A. M., Caron L., Coelho A. A., Gama S., Silva L. M., Gandra F. C. G., Santos A. O., Cardoso L. P., Ranke P. J., Oliveira N. A. Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in $Mn_{1-x}Fe_xAs$ // *Nature Materials*. 2006. № 5. P. 802–804.
30. Термодинамические свойства и фазовые переходы в эльпасолитах $Cs_2NaBiCl_6$ и $Cs_2NaPrCl_6$ / И. Н. Флеров, М. В. Горев, И. М. Искорнев, И. Т. Коков // *ФТТ*. 1982. Т. 24. № 8. С. 2267–2275.
31. Сегнетоэластические фазовые переходы во фторидах со структурой криолита и эльпасолита / И. Н. Флеров, М. В. Горев, К. С. Александров и др. // *Кристаллография*. 2004. Т. 49. № 1. С. 107–114.
32. Wood M. E., Potter W. H. General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity // *Cryogenics*. 1985. Т. 25. С. 667–683.
33. Phan M.-H., Yu S.-Ch., Hur N. H., Jeong Y. H. Large magnetocaloric effect in a $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ single crystal // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 96. № 2. P. 1154–1158.
34. Zhang T. B., Chen Y. G., Fu H., Teng B. H., Tang Y. B., Tu M. J., Chen Y. G. The giant magnetocaloric effect in $Gd_5Si_2Ge_2$ with low purity gadolinium // *Chin. Sci. Bull.* 2005. Vol. 50. № 16. P. 1811–1814.
35. Lewis L. H., Yoder D., Moodenbaugh A. R., Fischer D. A., Yu M. H. Magnetism and the defect state in the magnetocaloric antiperovskite $MnGaC_{1-\delta}$ // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2006. Vol. 18. P. 1677–1686.
36. Mischenko A. S., Zhang Q., Scott J. F., Whatmore R. W., Mathur N. D. Giant electrocaloric effect in thin film $PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ // *arXiv:cond-mat/0511487*, 19 Nov. 2005. Vol. 1. P. 1–5.
37. Оцунов Э. В. Твердотельная криогеника. — Киев: Наук. думка, 1977. — 234 с.
38. Sun Y., Kamarad J., Arnold Z., Kou Zh., Cheng Zh. Tuning of magnetocaloric effect in a $La_{0.69}Ca_{0.31}MnO_3$ single crystal by pressure // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88, 102505-(1–3).