

Л.П. Булат, Санкт-Петербургский
государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий

Твердотельные охлаждающие системы

Рассмотрены нетрадиционные, твердотельные методы получения холода. Сравнительный анализ различных способов охлаждения позволяет ожидать, что в обозримом будущем твердотельные холодильные машины постепенно вытеснят традиционные холодильники вначале в системах термостабилизации элементов электроники, затем в быту и в промышленности.

Введение

В связи с экологическими проблемами, сопровождающими техногенную деятельность, международное сообщество выработало ряд соглашений и протоколов, ограничивающих производство и использование озоноразрушающих веществ и веществ, имеющих высокий потенциал глобального потепления. В первую очередь, речь идет о запрещении и постепенном выводе из эксплуатации

замена традиционным рабочим веществам не найдена. В связи с этим особенно актуальными становятся альтернативные принципы охлаждения, не связанные с применением традиционных хладагентов [1].

С другой стороны, использование традиционных методов охлаждения часто вызывает негативные побочные явления при термостабилизации элементов микро- и фотоэлектроники. В первую очередь, речь

В международном сообществе разработчиков холодильных систем и специалистов по холодильной технике уже устоялось мнение, что через 20 лет в холодильных установках вообще не будут использоваться компрессорные машины

фреонов, являющихся рабочими веществами в наиболее широко используемых пароконпресссионных холодильных машинах. До настоящего времени надежная и адекватная

идет о массогабаритных параметрах, долговечности и надежности совмещенных устройств, а также о тепловых шумах. Наконец, микроминиатюризация элементов микро- и фотоэлек-

троники требует обеспечения отвода огромных потоков тепла вплоть до 100 – 1000 Вт/см² от небольших точек (пятен) микросхемы (spot cooling); такой тепловой менеджмент не в состоянии обеспечить классические холодильные машины.

В международном сообществе разработчиков холодильных систем и специалистов по холодильной технике уже устоялось мнение, что через 20 лет в холодильных установках вообще не будут использоваться компрессорные машины.

В связи с этим наиболее интересными и перспективными холодильными машинами являются твердотельные охлаждающие системы.

Разновидностью твердотельных методов охлаждения является термоэлектрический метод. Он в состоянии решить задачи охлаждения и термостабилизации элементов микро- и фотоэлектроники. Его область применения ограничена не очень низкими температурами (до 160 – 170 К). Однако из-за невысокого холодильного коэффициента экономически целесообразно применять термоэлектрическое охлаждение при сравнительно малых значениях холодопроизводительности, как правило, не более 100 Вт.

В настоящей работе мы коротко рассмотрим другие твердотельные способы получения искусственного холода.

Электрокалорическое охлаждение

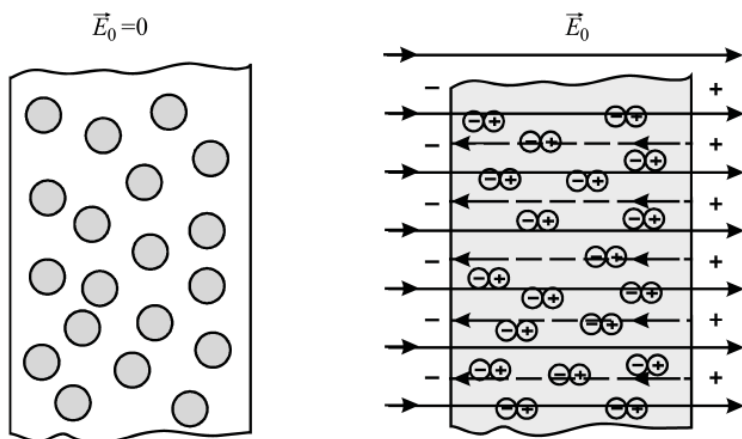


Рис. 1. Поляризация диэлектрика во внешнем постоянном электрическом поле

состоит в увеличении температуры вещества при создании в нем электрического поля напряженностью \vec{E} и соответствующего уменьшения температуры при выключении этого поля в адиабатических условиях.

Физическая причина эффекта достаточно понятна. В отсутствие электрического поля молекулы в диэлектрике ориентированы хаотично: в полярных диэлектриках диполи разупорядочены, а в неполярных – молекулы неполяризованы (рис. 1). Если диэлектрик обладает сегнетоэлектрическими свойствами, то в отсутствие электрического поля электрические домены также расположены хаотично, и во всех случаях вектор поляризации образца \vec{P} равен нулю. Если же включить постоянное электрическое поле, то произойдет поляризация диэлектрика – дипольные моменты молекул (либо доменов в сегнетоэлектрике) получают преимущественное направление. Очевидно,

энтропия образца уменьшится $S|_{E=0} > S|_{E \neq 0}$. А в адиабатических условиях $TdS = 0$ это приведет к повышению температуры. Иными словами, электрическое поле выполнит работу по упорядочению диполей, в связи с чем увеличится внутренняя энергия диэлектрика. При выключении же внешнего электрического поля энтропия возрастет, диполи приобретут хаотическую ориентацию, для чего им потребуется изъятие тепла из кристаллической решетки, то есть внутренняя энергия уменьшится и температура понизится.

Впервые электрокалорический эффект наблюдали А. И. Курчатов и П. Кобеко еще в 1930 г. при исследовании кристаллов сегнетовой соли $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$. И в настоящее время именно сегнетоэлектрики являются наиболее интересными материалами для электрокалорического охлаждения, так как в них наблюдается наибольший по величине электрокалорический эффект.

Было установлено [2], что имеет место квадратичная зависимость получаемого перепада температур от величины поляризации диэлектрика $\Delta T \sim P^2$, а зависимость перепада температур от напряженности электрического поля при достаточно сильных полях равна $\Delta T \sim E^{2/3}$.

Оказалось также, что для сегнетоэлектриков электрокалорический эффект является максимальным вблизи температуры фазового перехода. Поэтому определенное внимание к электрокалорическому эффекту было вызвано возможностью получения информации о сегнетоэлектрических фазовых переходах [3].

Легко понять, что электрокалорический эффект может быть, в принципе, использован для создания твердотельных охлаждающих систем. По-видимому, впервые идея создания электрокалорического (и магнитокалорического) холодильника была высказана В.М. Бродянским [4]. Конкретные способы реализации электрокалорических холодильных машин были предложены в цикле авторских свидетельств В.М. Бродянского, Ю.В. Синявского и Н.Д. Пашкова. Обсуждаются и возможности создания холодильных установок на основе электрокалорического эффекта [5], [6].

На основе электрокалорического эффекта может быть создан охладитель только периодического действия, так как поглощение и выделение теплоты происходит в одном и

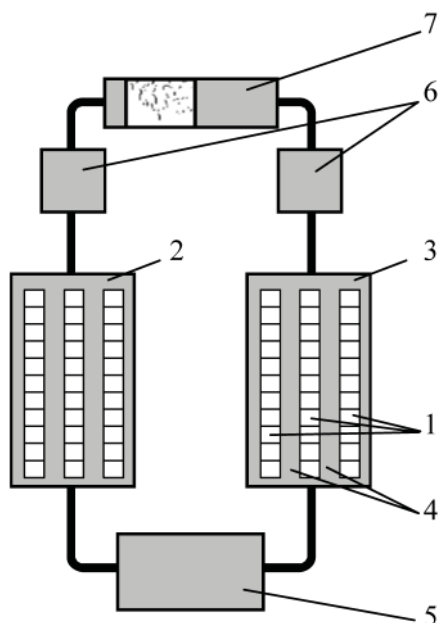


Рис. 2. Модель электрокалорической холодильной машины: 1 – сегнетоэлектрические пластины; 2, 3 – одинаковые активные блоки; 4 – трубки для теплоносителя; 5 – охлаждаемая камера; 6 – теплообменники; 7 – тепловой ключ

том же объеме образца. Но непрерывное охлаждение может быть получено, если два эквивалентных охлаждающих устройства работают в противофазах: в данный момент одно из них поглощает теплоту, а другое – выделяет ее. Для управления тепловыми потоками в системе двух эквивалентных охлаждающих устройств используют либо тепловые ключи на термоэлектрическом эффекте, либо специальные способы прокачки теплоносителя [7].

Рассмотрим пример реализации электрокалорической холодильной машины (рис.2). В двух идентичных блоках 2 и 3 размещены сегнетоэлектрические пластины 1 с расположенными между ними каналами 4 для прокачки теплоносителя.

В блоках 2 и 3 в противофазах создается сильное электростатическое поле, таким образом, что когда оно приложено в блоке 2, то отсутствует в блоке 3, и наоборот. Вначале, например, теплоноситель с помощью поршня 7 прокачивается через блок 3; электрическое поле в данный полупериод в этом блоке отключено, соответственно сегнетоэлектрик в блоке 3 имеет пониженную температуру вследствие электрокалорического эффекта. Затем охлажденный теплоноситель протекает через охлаждаемую камеру 5 и нагревается в блоке 2, в котором в данный полупериод включено электрическое поле, и сегнетоэлектрик в нем разогрет. Далее нагретый теплоноситель охлаждается в теплообменнике 6. На протяже-

нии следующего полупериода электрическое поле отключено в блоке 2, но создано в блоке 3, и теплоноситель прокачивается в противоположном направлении.

Для уменьшения применяемых в электрокалорических установках электрических напряжений стараются использовать тонкие керамические пластины и пленки толщиной от 100 мкм до 100 нм вместо массивных сегнетоэлектрических образцов [2], [7]. При сохранении огромных значений напряженности электрических полей при использовании таких пленок электрические напряжения остаются сравнительно небольшими, что позволяет уменьшить риск электрического пробоя образца и обеспечивает электробезопасность.

Таблица 1

Максимальные значения электрокалорического охлаждения в адиабатических условиях ΔT при изменении напряженности электрического поля ΔE .

T_{ph} – температуры фазовых переходов данных материалов

Материал	T_{ph} , К	ΔT , К	ΔE , кВ/см
$Pb_{0,99}Nb_{0,02}[(Zr_{0,73}Sn_{0,27})_{0,93}Ti_{0,07}]_{0,98}O_3$ (керамика, 250 нм)	420	2	20
$PbZr_{0,95}Ti_{0,05}O_3$ (пленка, 300 нм)	500	12	480
$PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$	291	1,8	25
$PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (16-слойный керамический конденсатор на пленках по 100 мкм)	273	2,4	138
$0,85PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - 0,15PbTiO_3$ (керамика, 100 мкм)	291	1,6	16
$0,9PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - 0,1PbTiO_3$ (пленка, 260 нм)	350	5	895

Круг сегнетоэлектриков, обладающих заслуживающими внимания величинами электрокалорического эффекта, в основном, содержит соединения со структурой, родственной структуре перовскита. В **табл. 1** приведены данные о некоторых сегнетоэлектриках с подобной структурой.

Следует отметить, что недавно [8] экспериментальным путем был достигнут гигантский электрокалорический эффект – 0,48 К/В на пленках $PbZr_{0,95}Ti_{0,05}O_3$ толщиной 350 нм вблизи температуры фазового перехода $242^{\circ}C$; при этом получен эффект $\Delta T = 12$ К. Те же авторы [9] продемонстрировали гигантский электрокалорический эффект в 5 К при напряжении 25 В на пленках толщиной 260 нм из сегнетоэлектрика $0,9PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - 0,1PbTiO_3$ вблизи температуры фазового перехода $60^{\circ}C$.

Есть все основания утверждать [10], что переход к нанотехнологиям позволит создавать материалы, в которых будет наблюдаться существенное увеличение электрокалорического эффекта, что резко расширит области применения данного эффекта, например, он будет использоваться для охладителей персональных компьютеров.

Естественный способ увеличения перепада температур в электрокалорическом холодильнике и, как следствие, – увеличение холодильного коэффициента – это каскадирование активных структурных элементов. Так, в

Московском энергетическом институте (техническом университете) под руководством проф. В.М. Бродянского была создана 10-каскадная электрокалорическая холодильная машина, на которой достигнут перепад температур более $10^{\circ}C$ при использовании сегнетоэлектриков с $\Delta T \sim 1$ К [11].

Некоторые проблемы создания промышленных электрокалорических машин связаны со старением сегнетоэлектриков [2]. Их можно разделить на две группы [2]:

1. Эффекты, обусловленные индукцией объемного заряда, включая деградацию свойств элемента (электрическое старение) и необратимое изменение электроизоляционных свойств (пробой образца).

Об интересе к магнитокалорическому охлаждению свидетельствует тот факт, что в последнее время прошли две международные конференции, на которых обсуждались вопросы магнитного охлаждения при комнатной температуре

2. Деградация свойств элемента, вызванная многократным включением/отключением сильного электростатического поля. При монополярном воздействии (однонаправленная напряженность поля) материал выдерживает $10^6 - 10^7$ импульсов, и этому соответствует (300 – 3000) часов работы. Если воздействие является биполярным, то сегнетоэлектрик в состоянии выдержать более чем 10^9 импульсов, то есть работать более 30 000 часов.

Магнитокалорическое охлаждение

Магнитокалорический эффект – это аналог электрокалорического эффекта, но здесь для изменения температуры используется не электростатическое, а постоянное магнитное поле. Эффект состоит в изменении температуры пара- или ферромагнетика при адиабатическом изменении напряженности \vec{H} магнитного поля. Физическая природа магнитокалорического эффекта аналогична природе электрокалорического эффекта с той разницей, что роль вектора поляризации в диэлектрике играет вектор намагничивания в магнетике. Хорошо известный метод адиабатического размагничивания парамагнитных материалов,

используемый для получения сверхнизких температур, является разновидностью магнитокалорического эффекта.

Если же говорить об обычном охлаждении от температуры вблизи комнатной, то в одном каскаде магнитокалорического холодильника можно достичь большего снижения температуры, чем в одном каскаде электрокалорической холодильной машины [12], [13] (**табл. 2**).

Несмотря на относительно большую величину магнитока-

Таблица 2

Максимальные значения магнитокалорического охлаждения в адиабатических условиях ΔT при изменении напряженности магнитного поля ΔH . T_{ph} – температуры фазовых переходов данных материалов

Материал	T_{ph} , К	ΔT , К	ΔH , кЭ
MnAs	312 280	13	50
$Fe_{0,49}Rh_{0,51}$	314 311	-13 -5	20
Tb	230	10,5	60
Gd	296	11,2	50
$ErAl_2$	13	14,2	75
Gd_3Al_2	281	7	100
$Gd_5Si_2Ge_2$	280	15	50
$La_{2/3}(Ca,Pb)_{1/3}MnO_3$	296	5,7	70

лорического эффекта (ΔT достигает 15 К), практическое создание магнитокалорической холодильной машины сталкивается с серьезными техническими трудностями в связи с необходимостью формирования сильных магнитных полей. Мощные электромагниты имеют значительные габариты и вес, что не позволяет создать достаточно компактный холодильник. Поэтому интерес разработчиков все же смещен в сторону использования для практических целей электрокалорического эффекта. Однако применение новых типов ферритов и нанокompозитов в качестве рабочих веществ магнитокалорической холодильной машины позволяют существенно снизить требуемые значения напряженности магнитных полей и, соответственно, улучшить массогабаритные параметры машины

[13]. Об интересе к магнитокалорическому охлаждению свидетельствует тот факт [7], что в последнее время прошли две международные конференции, на которых обсуждались вопросы магнитного охлаждения при комнатной температуре (Швейцария, 2005; Словения, 2007).

Эмиссионное охлаждение

В процессе хорошо известного явления термоэлектронной эмиссии электроны, имеющие достаточно большую энергию, могут преодолеть работу выхода и покинуть разогретый катод. При этом катод будет обеднен энергетичными электронами, поэтому его температура понизится. Иными словами, термоэлектронная эмиссия, в принципе, может быть использована для охлаждения. Кроме того, известно явление автоэлектронной (или

холодной) эмиссии – испускание электронов проводниками под действием сильного электрического поля. То есть автоэлектронная эмиссия тоже может являться физической основой создания охладителя. В последнее время этим методам охлаждения уделяется все большее внимание. При дальнейшем обсуждении эмиссионного охлаждения будем следовать [14].

Термоэлектронная эмиссия подчиняется уравнению Ричардсона

$$j_{\pi} = BT^2 \exp\left(-\frac{A}{kT}\right),$$

где $B=120 \text{ A}/(\text{см}^2 \cdot \text{К}^2)$ – постоянная Ричардсона; T – абсолютная температура; A – работа выхода; k – постоянная Больцмана.

Чем меньше работа выхода материала катода, тем легче электронам преодолеть потенциальный барьер. Для большинства металлов $A = 4 - 5 \text{ эВ}$. Как видно из уравнения Ричардсона, при таких значениях работы выхода заметной эмиссии не происходит вплоть до температур более 2000 К. Но практический интерес представляет охлаждение от комнатной температуры и от более низких температур. Легко убедиться, что катоды термоэмиссионных охладителей, работающих на классическом эффекте Ричардсона, должны в этом случае иметь работу выхода не более 0,4 эВ. Такая работа выхода значительно меньше, чем у реальных материалов даже со специальными покрытиями

тиями. Поэтому эмиссионные охладители на основе эффекта Ричардсона не могут быть непосредственно использованы на практике.

Но имеется другой путь преодоления потенциального барьера вблизи катода – туннелирование электронов. Однако для квантового туннелирования, как показывают оценки, ширина вакуумного зазора не должна превышать 5–15 нм. Конечно, практическое осуществление подобной туннельной структуры представляет собой весьма сложную техническую задачу. По-видимому, такая термотуннельная структура была реализована на практике, причем двумя различными способами: созданием протяженных рельефных барьеров и использованием точечных контактов (подробнее см. [14]). Если применить для термотуннельной структуры аналог термоэлектрической добротности Z , то во втором способе достигается значение $ZT = 1,7$. Отметим, что в наноструктурных элементах практически исчезает различие между термоэлектрическими и эмиссионными явлениями, оба эти эффекта являются разновидностями единого явления, и они могут быть описаны с единых физических позиций [14].

NIS-охлаждение

Данный тип охлаждения также основан на туннелировании электронов и использует структуру NIS (normal metal – insulator – superconductor)

«нормальный металл – диэлектрик – сверхпроводник». Он предложен институтом NIST (National Institute of Standards and Technology, США) [15].

Принцип действия охладителя следующий. В плотности состояний сверхпроводника имеется запрещенная зона, причем в термодинамически равновесном состоянии уровень Ферми нормального металла попадает в середину этой зоны (рис.3). Поэтому туннелирование электронов через диэлектрическую прослойку из нормального металла в сверхпроводник невозможно. При достаточно большом электрическом напряжении на контакте электрохимический потенциал нормального металла смещается, так что электроны металла теперь могут туннелировать в незанятые состояния, расположенные выше запрещенной зоны. Так как в сверхпроводник туннелируют только электроны с энергиями вблизи уровня Ферми (т.е. самые высокоэнергетичные), то суммарная энергия оставшихся электронов уменьшается, и металл охлаждается.

Экспериментальный образец охладителя [15] представлял собой четыре пары NIS-структур (размерами 25×15 мкм²), для охлаждения объекта размерами 450×450 мкм² от температуры 320 мК до 225 мК. Сравнение размеров охладителя и охлаждаемого объекта аналогично тому, как если бы холодильник размером с человека охладил статую Свободы [15].

Сочетание холодильника на

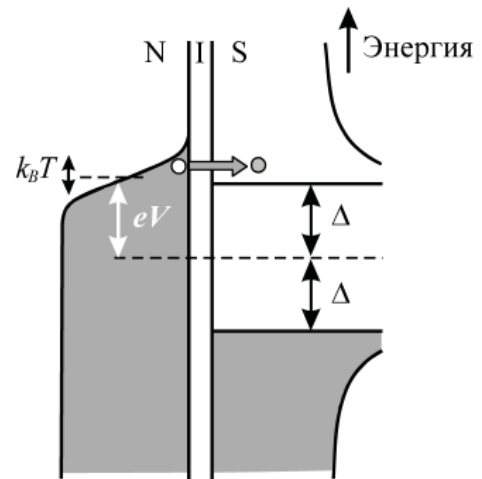


Рис. 3. Принцип работ NIS-микророзоолидильника:
 V – напряжение на контакте;
 Δ – запрещенная зона в сверхпроводнике;
 пунктирная линия – химический потенциал

жидком гелии He^3 и NIS-оолидителя могло бы, в принципе, оолиждать объекты сантиметрового размера до 100 мК и ниже. Такая комбинация была бы полезна для многих криогенных задач, таких как рентгеновские датчики для выявления дефектов в материалах полупроводниковой промышленности, детекторы фотонов на космических аппаратах для исследования поляризации космического микроволнового излучения и т.п. С использованием NIS-оолидителей уже начаты исследования по измерению анизотропии реликтового излучения для изучения Большого Взрыва.

Заклучение

Основным преимуществом твердотельного оолиждения является большая плотность твердого тела по сравнению с плотностью пара или газа в пароконпрессиионных устройс-

твах. Изменение энтропии на единицу объёма в твердых материалах в 6–8 раз выше, чем в газе [7], что позволяет резко сократить габариты холодильников при сохранении их холодопроизводительности.

Важно также, что электрокалорический и магнитокалорический методы получения искусственного холода могут осуществлять охлаждение в широком интервале температур как ниже, так и выше комнатной [7].

Другое преимущество калорических методов охлаждения состоит в их высокой эффективности: это связано с тем, что нагрев и охлаждение являются практически обратимыми термодинамическими циклами, в отличие от процессов сжатия и расширения пара в рабочем цикле парокompres-

сионного холодильника. Так, в области комнатных температур калорические холодильники потенциально на 20–30 % эффективнее устройств, работающих по парогазовому циклу [7].

Немаловажным является и то обстоятельство, что твердотельные холодильные машины являются экологически чистыми.

Наконец, все твердотельные охладители, как и термоэлектрические холодильники [16], обладают еще и другими преимуществами [7]:

- удобство и простота эксплуатации, отсутствие необходимости сервисного обслуживания;
- бесшумность;
- независимость от ориентации в пространстве;
- легкость и удобство дистанционного управления;

• возможность использования гибридных систем, когда в одном технологическом цикле изготавливаются и охладитель, и функциональная электронная схема.

Конечно, твердотельные холодильные машины имеют и недостатки, такие как высокая стоимость используемых материалов, технологическая сложность изготовления, поглощение и выделение тепла в одном объеме (для калорических систем).

Тем не менее, есть все предпосылки ожидать, что в обозримом будущем твердотельные холодильные машины постепенно вытеснят традиционные холодильники – вначале в системах термостабилизации элементов электроники, затем в быту и в промышленности.

**«Термоэлектричество»,
2007, №3**

Литература

1. Булат Л.П., Ведерников М.В., Вялов А.П. и др. Термоэлектрическое охлаждение. Текст лекций // Под ред. Л.П.Булата. – С.-П., СПбГУНИПТ, 2002, 147 с.
2. Прудан А.М. Электрокалорическое охлаждение: состояние и перспектива. Доклад на Академических чтениях Международной академии холода. – С.-П., 2005.
3. Bulat L.P., Sher E.M. Some aspects of phase transitions control by thermoelectric method. Proceedings ICT 02. – Twenty-First International Conference on Thermoelectrics, 2002; IEEE, 2002.
4. Бродянский В.М. Перспективы использования магнитокалорического электрокалорического эффектов для получения низких температур // В кн.: Низкотемпературные процессы и криогенные системы. – М., 1979, в.427, с.34-53.
5. Бродянский В.М., Синявский Ю.В. О возможности создания холодильных установок на основе электрокалорического эффекта. – Холодильная техника, – 1982, № 7, с.24-29.
6. Синявский Ю.В., Луганский Г.Е. Экспериментальное исследование макета и прогнозируемые характеристики электрокалорических рефрижераторов. – ДАН, 1992, т.323, №2, с.322-325.
7. Флёров И.Н. Калорические эффекты в твердых телах и перспективы их практического использования. – Известия Санкт-Петербургского государственного университета низкотемпературных и пищевых технологий, 2007 (принято к печати).
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, 3 March 2006, v. 311, № 5765, p.1270-1271.
9. Mischenko A. S., Zhang Q., Scott J. F., Whatmore R. W., Mathur N. D. Giant electrocaloric effect in the thin film relaxor ferroelectric $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ near room temperature. – Appl. Phys. Lett., 2006, 89, p.242912.
10. Scott J. F. Applications of Modem Ferroelectrics. – Science, 16 February, 2007, v. 315, № 5814, p. 954-959.
11. Бродянский В.М. Частное сообщение.
12. Архаров А.М., Брандт Н.Б., Жердев А.А. О возможности создания магнитных холодильных машин. – Холодильная техника, 1980, №8, с.13-18.
13. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The Magnetocaloric Effect and its Applications. Series in Condensed Matter Physics. – Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003, 475 p.
14. Булат Л.П., Логвинов Г.Н. Твердотельные структуры с неоднородностями субмикронных и наноразмеров как материалы для охладителей нового поколения. – Прикладная физика, 2005, №2, с.30-37.
15. Clark A.M., Miller N.A., Williams A., Ruggiero S.T., Hilton G.C., Vale L.R., Beall J.A., Irwin K.D., Ullom J.N. Cooling of bulk material by electron-tunneling refrigerators. – Appl. Phys. Lett, 2005, 86, p.173508.
16. Булат Л.П. Термоэлектрическое охлаждение: состояние и перспективы. – Холодильная техника, 2004, № 8, с.2-7.