

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 1. С. 57—70.
DOI: 10.17073/1609-3577-2020-1-57-70

УДК 621.315.592

Материаловедческие вопросы термодинамического моделирования тонкопленочных твердотельных электрокалорических охладителей*

© 2020 г. Г. Суханек[§], Л. Фельсберг, Г. Герлах

*Дрезденский технический университет, Лаборатория твердотельной электроники,
01062 Дрезден, Германия*

Аннотация. Электрокалорическое охлаждение является экологически безопасной технологией преобразования энергии. Электрическое поле, необходимое для возбуждения цикла электрокалорического охлаждения, может быть создано значительно проще и с гораздо меньшими затратами по сравнению с магнитными полями, используемыми для магнетокалорического охлаждения. Кроме того, электрическая мощность, необходимая для электрокалорического охлаждения, может обеспечиваться стационарными или мобильными солнечными батареями, а также аккумуляторами электромобиля. Это открывает совершенно новые возможности для экологически безопасного промышленного прогресса в развивающихся странах. На основе аналитически решаемой модели многослойного электрокалорического охладителя обсуждены свойства материалов, влияющие на эксплуатационные характеристики электрокалорических приборов. Особое внимание уделено объемному термическому сопротивлению и термическому сопротивлению интерфейсов. Даны оценки средней охлаждающей мощности стека микроэлектромеханического электрокалорического охладителя.

Ключевые слова: электрокалорическое охлаждение, теплопередача, термическое сопротивление, жидкие теплоносители, охлаждающая способность

Введение

Электрокалорический эффект — это обратимое изменение температуры материала в результате адиабатического воздействия электрического поля. Электрокалорическое охлаждение является экологически безопасной технологией преобразования энергии. Электрическое поле, необходимое для возбуждения цикла электрокалорического охлаждения, может быть создано значительно проще и с гораздо меньшими затратами по сравнению с магнитными полями, используемыми для магнетокалорического охлаждения. Кроме того, электрическая мощность, необходимая для электрокалорического охлаждения, может обеспечиваться стационарными или мобильными солнечными батареями, а также аккумуляторами электромобиля. Это открывает совершенно новые возможности для экологически

безопасного промышленного прогресса в развивающихся странах [1].

Большой диэлектрический отклик сегнетоэлектрических релаксоров делает их перспективными для применения в качестве электрокалорических охладителей [2]. В настоящее время наиболее изученными и показывающими наилучшие эксплуатационные характеристики электрокалорическими материалами являются поливинилиденфторид ($(\bullet\text{CH}_2\text{—CF}_2\bullet)_n$), трехкомпонентные сополимеры $(\text{P}(\text{VDF—TrFE—CFE}))$ и облученные сополимеры $(\text{P}(\text{VDF—TrFE}))$, а также твердые растворы $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{—}x\text{PbTiO}_3$ (PMN—PT), где $x < 0,3$ [3].

Необыкновенно высокое электрокалорическое изменение температуры $\Delta T_{\text{EC}} = 45 \text{ K}$ наблюдалось в тонких пленках $\text{Pb}_{0,88}\text{La}_{0,08}\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ (PLZT) на подложках Pt/TiO₂/SiO₂/Si при приложении элек-

Гуннар Суханек[§], e-mail: Gunnar.Suchaneck@tu-dresden.de; Линда Фельсберг; Геральд Герлах

[§] Автор для переписки

* Перевод статьи, опубликованной в журнале *Modern Electronic Materials*, 2018, vol. 4, no. 2, pp. 59—69. DOI: 10.3897/j.moe.4.2.33391

трического поля величиной 125 В/мкм [4]. Кроме того, было показано, что бессвинцовые перовскитные релаксоры $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (**BZT**) обеспечивают величину ΔT_{EC} , достаточную для практических применений в технологиях охлаждения в температурном диапазоне от 270 до 450 К [5].

Электрокалорический охладитель, т. е. тепловой насос, обеспечивает передачу термической энергии против температурного градиента от теплового источника к слою электрокалорического материала, и далее к теплоотводящему элементу. Электрокалорический охладитель состоит из поляризуемого электрокалорического материала с подведенными к нему контактными электродами и тепловыми границами с элементом нагрузки и теплоотводящим элементом. Тепловые контакты периодически замыкаются и размыкаются в зависимости от того, нагревается или охлаждается электрокалорический слой. Тепловая энергия отводится от элемента нагрузки и передается к теплоотводящему элементу либо (i) через управляемые тепловые ключи или неуправляемые термические выпрямители, либо (ii) путем прокачки газообразного или жидкого теплоносителя через твердотельный хладагент [1].

В работе [6] исследовался электрокалорический отклик многослойного керамического конденсатора (*multilayer ceramic capacitor* — **MLCC**) в реальных условиях окружающей среды и эксплуатации, но без тепловых ключей. Используемая в работе двумерная модель теплообмена в нестационарном режиме включала электрокалорический эффект как источника тепла и учитывала граничные потери тепла на излучение и конвекцию. Ранее охлаждающую способность MLCC моделировали путем введения распределенных термических конденсаторов и объемных термических сопротивлений [7]. Затем данный подход был распространен на анализ методом конечных элементов для шести сочетаний материалов, с заданными соотношениями толщины электрода и электрокалорического элемента и заданным объемом контактов MLCC [8]. В упрощенной одномерной модели со сосредоточенными элементами, предложенной в работе [9], предполагалось, что термическое контактное сопротивление теплового ключа в открытом состоянии составляет $10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$. Двумерная модель электрокалорического конденсатора, состоящего из двух параллельных пластин с циркулирующим между ними жидким теплоносителем, была решена численным методом конечных элементов в работе [10]. Модель учитывала совместное влияние полей температуры и скорости жидкости. В процессе поляризации и деполяризации предполагалось наличие теплоизоляции на всех стенках. Граничные условия в процессе прохождения жидкости моделировались путем фиксации температур на границах. С помощью данной модели были исследованы различные электро-

калорические материалы (релаксоры на основе поливинилиденфторида (PVDF, PMN-PT и PLZT).

В работе [11] использовался метод конечных элементов для оценки системы охлаждения, созданной по технологии микроэлектромеханики на основе электрокалорического эффекта в трехкомпонентном сополимере P(VDF-TrFE-CFE). Охлаждающее устройство состояло из двух мембранных преобразователей, созданных в плоскости кремниевой пластины, которые приводили в действие жидкий теплоноситель в двух противоположных направлениях через уровни 5-слойного стека трехкомпонентного сополимера, расположенные между данными преобразователями. Были рассчитаны распределения температуры, давления и скорости потока жидкого теплоносителя (Galden HT-70) в направлении оси x элемента, а также усредненная по времени плотность охлаждающей мощности и КПД цикла Карно. Температура горячего и холодного концов при расчетах принималась постоянной. Остальные поверхности рассматривались как термически изолированные, что являлось достаточно грубым приближением. Авторы сообщили о достижении величины охлаждающей мощности 3 Вт/см² при температуре 15 К и КПД цикла Карно 31 %.

В работе [12] была создана конечноэлементная модель термоэлектрического-электрокалорического теплового насоса. Исследуемое устройство состояло из термоэлектрических слоев, выполнявших роль теплового ключа, с промежуточными слоями электрокалорического материала. При вычислениях предполагалось наличие идеального термического контакта между электрокалорическим элементом и термоэлектрическими слоями, т. е., тепловое сопротивление контактов не принималось во внимание. Джоулевые потери на электрокалорическом элементе, а также потери на излучение и конвекцию, не учитывались. Таким образом, полученная в данной работе плотность охлаждающей мощности 1 Вт/см² является значительно преувеличенной.

В недавней работе [13] было проведено численное моделирование электрокалорического охладителя, состоящего из многослойного электрокалорического элемента и пленок теплоаккумулирующего материала, разделенных тепловыми ключами, с помощью которых путем создания более широкого зазора изменялась контактная теплопроводность. Расчеты проводились для оптимальных параметров: величина электрического поля $E = 180 \text{ В/мкм}$, изменение температуры электрокалорического материала $\Delta T_{\text{EC}} = 24 \text{ К}$, пренебрежимо малые термические сопротивления границ, критерий Фурье $Fo = 1$. В результате средняя охлаждающая способность составила 2,4 Вт/см², а средняя эффективность теплопередачи $\eta = 10 \%$ при рабочей частоте $f = 100 \text{ Гц}$ и разности температур между горячей и холодной сторонами системы $\Delta T_{\text{hc}} = 20 \text{ К}$. Отметим

что критерий Фурье Fo представляет собой соотношение между скоростью теплопередачи и скоростью аккумуляирования тепловой энергии в твердом теле [14]. Полные циклы поглощения и отражения тепла были реализованы в прототипах электрокалорического охладителя с величинами $Fo \sim 8...10$ [11, 15].

В настоящей работе представлено аналитическое решение для математической модели многослойного электрокалорического охладителя, определены и обсуждены свойства материалов, влияющие на эксплуатационные характеристики электрокалорического охладителя. Представлены результаты анализа влияния этих свойств на работу прибора.

Физические основы

Уравнение теплопроводности. Изменение температуры в электрокалорическом материале описывается уравнением теплопереноса. Для простоты рассмотрим следующую одномерную модель. В случае линейного потока тепла параболическое уравнение теплопроводности твердого тела, содержащего источник тепла, выглядит следующим образом [16]:

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \Theta}{\partial t} = -\frac{dQ(t)/dt}{\kappa V} = -\frac{\dot{Q}(t) - hA\Theta}{\kappa Ad}, \quad (1)$$

где $\Theta = T - T_0$ — разность температур твердого тела и окружающей среды; $\alpha = \kappa/c$ — коэффициент температуропроводности; κ — коэффициент теплопроводности; c — объемная удельная теплоемкость, принимаемая постоянной ($c(E, T) \approx c$); V — объем; A — площадь; d — толщина слоя электрокалорического материала; h — коэффициент теплопереноса на границе, описывающий потери тепла в окружающую среду.

Вводя объемное термическое сопротивление $R'_{th,b} = (\kappa A)^{-1}$ и удельную теплоемкость $C'_{th,b} = cA$ (обе величины на единицу длины), преобразуем (1) в

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} - R'_{th,b} C'_{th,b} \frac{\partial \Theta}{\partial t} = -[\dot{Q}'(t) - h'A\Theta] R'_{th,b}, \quad (2)$$

где \dot{Q}' , h' — величины соответственно \dot{Q} и h на единицу длины. Поскольку критерий Био $Bi = hd/\kappa$, характеризующий соотношение термического сопротивления электрокалорических материалов в объеме и на границах, будет меньше 0,1 до величин d в пределах 100 мкм, температура электрокалорического элемента в процессе теплопередачи остается практически постоянной, т. е., $\partial^2 \Theta / \partial x^2 = 0$. Данное обстоятельство позволяет применить приближение сосредоточенной системы [14], в результате чего (2) упрощается следующим образом:

$$C''_{th} \frac{\partial \Theta}{\partial t} + \frac{\Theta}{R''_{th,i}} = \Phi(t), \quad (3)$$

где $R''_{th,i} = AR'_{th,i} = 1/h$ — зависящее от площади термическое сопротивление на границе; $C''_{th} = cd$ —

теплоемкость слоя электрокалорического материала на единицу площади; ϑ — тепловой поток через границу. Уравнение (3) представляет собой известное уравнение теплового баланса для болометра [17].

Движущей силой теплового потока является разность температур Θ , вызванная зарядом и рядом электрокалорического элемента, который представляет собой диэлектрический конденсатор. При зарядке конденсатора, имеющего диэлектрическую проницаемость ϵ , в изотермических условиях, теплота dQ , выделяемая в результате незначительного изменения электрического поля dE , определяется из выражения [18]:

$$-dQ = -VT \left(\frac{\partial \epsilon}{\epsilon \partial T} \right) \epsilon \epsilon_0 E dE. \quad (4)$$

Поскольку изменение температуры электрокалорического элемента обычно невелико, $\Delta \Theta_{EC} \ll \Theta$, соответствующий тепловой поток $\vartheta(t) = dQ(t)/(Adt)$ можно записать следующим образом:

$$\Phi(t) \approx \frac{\langle T \rangle \epsilon \epsilon_0 d}{2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\epsilon \partial T} \right) \frac{dE^2}{dt}, \quad (5)$$

где $\langle T \rangle$ — средняя температура по циклу охлаждения, причем здесь не учитывается зависимость температурного коэффициента диэлектрической проницаемости от величины поля $1/\epsilon \cdot \partial \epsilon / \partial T$. Важно отметить, что выше точки T_m максимальной диэлектрической проницаемости величина $1/\epsilon \cdot \partial \epsilon / \partial T$ отрицательная. Время нарастания выходного сигнала генератора импульсов напряжения зависит, главным образом, от скорости коммутации усилителя мощности, а время спада сигнала определяется параметрами резистивно-емкостной цепи на выходе генератора и величиной нагрузки. В данном случае физическую природу переключения усилителя мощности рассматривать не будем. В предположении, что для нарастающего импульса справедливо выражение

$$E(t) = E(0) \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_e} \right) \right], \quad (6)$$

где $\tau_e = RC$ — постоянная времени электронной цепи, то приближенно получим из (3):

$$\Theta(t) = -\frac{\langle T \rangle \epsilon \epsilon_0 \tau_{th} E(0)^2}{c} \left(\frac{\partial \epsilon}{\epsilon \partial T} \right) \exp \left(-\frac{t}{\tau_{th}} \right) \times \\ \times \left\{ \left[\frac{1}{\tau_{th} - \tau_e} - \frac{1}{2\tau_{th} - \tau_e} \right] - \right. \\ \left. - \exp \left(\frac{t}{\tau_{th}} \right) \exp \left(-\frac{t}{\tau_e} \right) \left[\frac{1}{\tau_{th} - \tau_e} - \frac{\exp \left(-\frac{t}{\tau_e} \right)}{2\tau_{th} - \tau_e} \right] \right\}, \quad (7)$$

где $\tau_{th} = R''_{th,i} C''_{th}$, а величина температурного коэффициента диэлектрической проницаемости счи-

тается постоянной. В случае очень малого времени нарастания электрического поля $\tau_e \rightarrow 0$, (7) сводится к:

$$\Theta(t) = -\frac{\langle T \rangle \varepsilon \varepsilon_0 E(0)^2}{2c} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\varepsilon \partial T} \right) \exp \left(-\frac{t}{\tau_{th}} \right). \quad (8)$$

Время спада импульса задается следующим выражением:

$$E(t) = E(t_0) \exp \left(-\frac{t - t_0}{\tau_e} \right) \quad (9)$$

которое при $t' = t - t_0$ дает

$$\Theta(t) = \frac{\langle T \rangle \varepsilon \varepsilon_0 E(0)^2 \tau_{th}}{c(2\tau_{th} - \tau_e)} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\varepsilon \partial T} \right) \exp \left(-\frac{t'}{\tau_{th}} \right) \times \left[1 - \exp \left(-\frac{t'}{\tau_e} \right) \exp \left(\frac{2t'}{\tau_{th}} \right) \right], \quad (10)$$

и которое относительно t' при $\tau_e \rightarrow 0$ преобразуется в (8) с изменением знака первого члена на противоположный. Гибкий пленочный электрокалорический охладитель с электростатическим преобразователем, описанный в работе [15], имело цепь управления высокого напряжения с постоянной времени около 140 мс. С другой стороны, анализ (7) и (10) предлагает постоянные времени менее 50 мс для эффективной работы устройства.

Для простоты опишем термодинамические циклы электрокалорического элемента при помощи периодического изменения температуры с базовой угловой частотой $\omega = 2\pi/\tau_c$, где τ_c — время цикла. Поскольку параболическое уравнение теплопроводности (1) имеет структуру, аналогичную уравнению резистивно-емкостной передающей электрической цепи, задачи многослойных систем наиболее адекватно решаются матричными методами, повсеместно используемыми в электротехнике [19]. В нашем случае температура играет роль напряжения, а тепловой поток — электрического тока. Каждая точка будет описываться двумя величинами — температурой Θ и тепловым потоком Φ . Обозначая температуру и тепловой поток для некой пластины на стороне $z = 0$ как Θ и Φ , а их значения на стороне $z = d$ — как Θ' и Φ' . Тогда получим следующие соотношения [16]:

$$\begin{aligned} \Theta' &= L\Theta + M\Phi, \\ \Phi' &= N\Theta + O\Phi, \end{aligned} \quad (11)$$

с

$$\begin{aligned} L &= \cosh(kd), \quad M = -(\kappa k)^{-1} \sinh(kd), \\ N &= -\kappa k \sinh(kd), \quad O = \cosh(kd), \end{aligned} \quad (12)$$

и

$$k = \sqrt{\frac{i\omega}{D}} = (1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2D}}, \quad (13)$$

где $d_D = (2D/\omega)^{1/2} = (D\tau_c/\pi)$ — глубина проникновения термических колебаний. Следует учитывать, что в случае диэлектрически тонких, толстых пленок с $d < 100$ мкм получим $L = O \approx 1$, $M = -d/\kappa$ и $N = -\kappa k^2 d$ при $\omega = 1$ Гц, поскольку величина D составляет порядка 10^{-6} м²/с. Величина M представляет собой удельное термическое сопротивление в объеме пленки.

Уравнение (11) можно записать в матричном виде следующим образом:

$$\begin{bmatrix} \Theta' \\ \Phi' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L & M \\ N & O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Theta \\ \Phi \end{bmatrix}. \quad (14)$$

В (14) Θ и Φ необходимо умножить на их коэффициент временной зависимости $\exp(i\omega t)$, которым мы здесь полностью отпускаем. Его следует снова включить в уравнение, когда по завершении расчетов необходимо определить действительную и мнимую части результата. В предположении идеального термического контакта между сторонами пластины, содержащей n подслоев, r_{th} имеющие толщин d_n , коэффициента теплопроводности κ_n , коэффициента температуропроводности D_n и параметрами Θ_n , Φ_n , Θ'_n и Φ'_n соответственно на левой и правой сторонах уравнения, рекурсивное применение (14) дает для одномерного теплового потока через несколько подслоев:

$$\begin{bmatrix} \Theta'_n \\ \Phi'_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_n & M_n \\ N_n & O_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_{n-1} & M_{n-1} \\ N_{n-1} & O_{n-1} \end{bmatrix} \dots \begin{bmatrix} L_1 & M_1 \\ N_1 & O_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Theta_1 \\ \Phi_1 \end{bmatrix}. \quad (15)$$

Если заданы любые два параметра из числа Θ_n , Φ_n , Θ'_n и Φ'_n , то два других можно найти с использованием данного метода. Перемножение матриц в (15) можно выполнять последовательно. Однако, выведение прямых формул для пластин, состоящих из n слоев является сложной задачей [20—22].

При наличии термических контактных сопротивлений между пластинами или на их поверхностях их также можно выразить в матричном виде и включить в формулу (15) [16]. Так, для случае термического контактного сопротивления $R''_{th,il}$ между первой и второй пластиной, имеем

$$\Phi'_1 = \Phi_2 = \frac{(\Theta'_1 - \Theta_2)}{R''_{th,il}}, \quad (16)$$

и, соответственно,

$$\begin{bmatrix} \Theta'_2 \\ \Phi'_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_2 & M_2 \\ N_2 & O_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -R''_{th,il} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_1 & M_1 \\ N_1 & O_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Theta_1 \\ \Phi_1 \end{bmatrix}. \quad (17)$$

Конечный результат расчетов представляет собой линейные зависимости между температурой и величинами потока Θ_1 , Θ'_n , Φ_1 , Φ'_n на двух поверхностях композитных пластин. Поверхностные условия дают два дополнительных уравнения, позволяющие определить все четыре величины Θ_1 , Θ'_n , Φ_1 , Φ'_n . Рекурсивное применение данной системы матриц

одномерного теплового потока через j пластин дает следующий результат:

$$\begin{bmatrix} \Theta'_2 \\ \Phi'_2 \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} \Theta_1 \\ \Phi_1 \end{bmatrix}, \quad (18)$$

где \mathbf{M} — матрица теплопередачи. Таким образом, матричный метод позволяет осуществлять простой численный анализ многослойных структур путем перемножения матриц.

Относительная толщина слоя электрокалорического материала в прототипах электрокалорических охладителей составляет $0,30—0,35d_D$ [11, 15]. В соответствии со сделанным выше приближением термически для тонкой системы, рассмотрим далее стека, состоящую из j пленок, отвечающих условию $d_j \ll d_D$. В этом случае получаем:

$$\Theta'(t) \approx \Theta_{EC}(t) - \left(\sum_j R''_{th,b} + \sum_j R''_{th,i} \right) \Phi(t). \quad (19)$$

Электрокалорические материалы. В соответствии с (8), изменение температуры электрокалорического элемента, описываемое как $\Delta T_{EC} = \Theta(t) - \Theta(0)$, определяется объемной удельной теплоемкостью c и температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости $d\varepsilon/dT$. Так как величины c при комнатной температуре приближаются к высокотемпературному пределу, следует ожидать, что различия между ними для разных пьезоэлектрических материалов не будут существенными [23]. Поэтому, ключевым параметром является величина $d\varepsilon/dT$. Сегнетоэлектрические релаксоры, помимо высоких T_m , характеризуются значительной величиной $1/\varepsilon \cdot d\varepsilon/dT$ — на уровне нескольких сот K^{-1} (табл. 1).

В недавних работах [5, 24] была продемонстрирована перспективность $BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ (**BZT20**) как материала для изготовления электрокалорических устройств. BZT20 представляет собой соединение, близкое по составу к инвариантной критической точке, в которой сосуществуют четыре разные фазы — кубическая, тетрагональная, орторомбическая и ромбоэдрическая. Данная точка находится немного ниже точки перехода к релаксорным свойствам [28, 32], где поведение материала должно быть промежуточным между сегнетоэлектриком и релаксором. С другой стороны, толстые пленки BZT20 характеризуются сдвигом максимума диэлектрической проницаемости в сторону высоких температур при увеличении частоты электрического поля что характерно для сегнетоэлектрического релаксора [24].

Эффективность электрокалорических охладителей оценивается по критерию выбора материала, характеризующему эффективность физического процесса охлаждения и, следовательно, не зависящему от эффективности различных термодинамических циклов [1]:

$$\Phi_{mat} = 1 - \frac{\varepsilon \varepsilon_0 E^2 \tan \delta}{c \Delta T_{EC}}. \quad (20)$$

Здесь $\varepsilon \varepsilon_0 E^2 \tan \delta$ — величина невосполнимых электрических потерь; $\tan \delta$ — тангенс потерь; $c \Delta T_{EC}$ — количество тепла, переданного от элемента нагрузки к теплоотводящему элементу за один цикл охлаждения; c — удельная теплоемкость охлаждающего элемента; ΔT_{EC} — изменение температуры электрокалорического элемента.

Величина $\tan \delta$ здесь приобретает роль дополнительного параметра материала, поскольку, согласно (8), диэлектрическая проницаемость сокращается. Следует отметить, что величину $\tan \delta$ в (20) необходимо исследовать в частотном диапазоне, характерном для работы электрокалорического устройства ($0,1—10$ Гц). При наличии сегнетоэлектрического гистерезиса данная величина определяется, главным образом, потерями на частных петлях гистерезиса, описываемыми тангенсом кажущихся потерь [33]:

$$\tan \delta = \frac{\int_0^{E_{max}} P^-(E) dE - \int_0^{E_{max}} P^+(E) dE}{\int_0^{E_{max}} P^+(E) dE}, \quad (21)$$

где $P^-(E)$ и $P^+(E)$ — зависимость величины диэлектрической поляризации от напряженности электрического поля соответственно на верхней и нижней ветвях частной петли гистерезиса. Очевидно, что величина $\tan \delta$ в значительной степени зависит от метода синтеза материала. При величинах $\tan \delta < 0,07$ обеспечивается эффективность охлаждения на уровне $\Phi > 0,95$, что превышает показатели, характерные для любых других вариантов твердотельных охладителей.

Таблица 1

Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости для BZT20 и некоторых сегнетоэлектрических релаксоров при температуре выше T_m [Temperature coefficient of dielectric permittivity above T_m for BZT20 and selected relaxor ferroelectrics]

Хладагент	$\varepsilon(T_m)$	$d\varepsilon/dT, K^{-1}$	Источник литературы
$BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$	10600	–100 –87	[5] [24]
$BaZr_{0,25}Ti_{0,75}O_3$	6950 18940	–72,5 –377	[25] [26]
$BaZr_{0,3}Ti_{0,7}O_3$	33400	–560	[27]
$BaZr_{0,35}Ti_{0,65}O_3$	11550	–81,5	[28]
$BaSn_{0,24}Ti_{0,76}O_3$	16000	–30	[29]
$Ba_{0,20}Pb_{0,80}ZrO_3$	11080	–340	[30]
$0,9PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3—0,1PbTiO_3$	11400	–130	[31]

Термическое сопротивление границ. На границах тонких пленок наиболее высокая величина $R_{th,i}$, измеренная при комнатной температуре, на настоящий момент составляет $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$ (для алмаза в $\text{Bi/водородной оболочке}$). Термическое сопротивление границы при комнатной температуре для других сочетаний металл-диэлектрик находится в относительно узком диапазоне — $3,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт} < R_{th,i} < 12 \times 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$ [34].

Минимально возможная величина $R_{th,i}^{ph-ph}$, полученная в гармоническом приближении процесса с участием двух фононов (по одному фонону с каждой стороны границы) определяется пределом фононного излучения, которая в предельном случае достаточно высоких температур, при которых выполняется закон Дюлонга—Пти, задается следующим уравнением:

$$R_{th,i}^{ph-ph} = \frac{v_D^2}{\pi k f_{\max}^3}. \quad (22)$$

Здесь k — константа Больцмана; $f_{\max} = k\Theta/h$ — частота среза фононного спектра металла; h — постоянная Планка; Θ — температура Дебая, а v_D — Дебаевская скорость двумерного диэлектрика, определяемая как

$$\frac{1}{v_D^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^2} + \frac{1}{v_t^2} \right), \quad (23)$$

где v_l , v_t — соответственно средняя продольная и поперечная скорость звука.

В табл. 2 приводятся все численные данные, использованные при проведении вычислений. В результате (22) позволяет рассчитать величину фонон-фононного вклада в граничное сопротивление: $R_{th,i}^{ph-ph} = 4,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$.

Тогда как в теплопроводности диэлектриков основную роль играют фононы, в металлах основной вклад в теплопроводность вносят электроны. Вследствие этого происходит процесс передачи энергии между электронами и фононами через границу металл-диэлектрик. В результате имеет место сложение последовательных сопротивлений — объемного электронно-фононного (R_{th}^{e-ph}) в металле и фононного ($R_{th,i}^{ph-ph}$) на границе. Первое сопротивление задается как [47]

$$R_{th}^{e-ph} = (R_e \kappa_{ph})^{-1/2}. \quad (24)$$

где R_e — скорость охлаждения электронов, или величина электрон-фононной передачи энергии на единицу объема; $R_e = c_e/\tau$; c_e — электронная теплоемкость на единицу объема; τ_{e-ph} — время релаксации, характеризующее электрон-фононные энергетические потери, или охлаждение электронов.

Таблица 2

Параметры материала, использованные для расчета термического сопротивления границы
[Material parameters used for the calculation of the interface thermal resistance]

Материал	Параметр	Значение	Источник литературы
Ni	Θ	495 К	[35]
	v_l	6040 м/с	[36]
	ρ	8,902 г/см ³	[36]
	M	58,69 г/моль	[36]
	l_{ph}	1,2 нм	[37]
	c_e	0,3174 МДж/(м ³ · К)	[38]
Cu	τ_{e-ph}	1—4 пс	[39]
W		~0,5 пс	[40]
BaTiO ₃	v_l	6860 м/с	[41]
	v_t	3870 м/с	
	κ	2,61 Вт/(м · К)	[42]
BaSr _{0,3} Ti _{0,7} O ₃	ϵ_b	420	[43]
BaSr _{0,48} Ti _{0,52} O ₃		380	[44]
BaSr _{0,55} Ti _{0,45} O ₃		566	[45]
BaSr _{0,65} Ti _{0,35} O ₃		488	[46]
Pt/BaSr _{0,3} Ti _{0,7} O ₃ /Pt	C_i	0,032 Ф/м ²	[43]
Pt/BaSr _{0,48} Ti _{0,52} O ₃ /Pt	d_{if}/ϵ_{if}	0,076	[44]
Pt/BaSr _{0,55} Ti _{0,45} O ₃ /Pt		0,048	[45]
Pt/BaSr _{0,65} Ti _{0,35} O ₃ /Pt		0,174	[46]

Величина фононной теплопроводности κ_{ph} определяется как

$$\kappa_{ph} \approx \frac{\rho N_A}{M} k v_l l_{ph}, \quad (25)$$

где ρ — плотность; N_A — число Авогадро; M — молярная масса; l_{ph} — средняя длина пробега фононов в металле.

В предположении $\tau_{e-ph} = 2$ пс (см. величины для W и Cu в табл. 2), получим $R_{th}^{e-ph} = 8,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$. Таким образом, термическое сопротивление границы порядка $10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$, полученное с использованием упрощенных моделей, значительно ниже соответствующих экспериментальных данных.

На микроскопическом уровне все соприкасающиеся поверхности имеют отклонения от идеально плоской геометрии. Вследствие таких несовершенств два соприкасающихся тела в действительности имеют физический контакт лишь в нескольких отдельных точках. По этой причине тепловой поток на поверхности ограничивается лишь этими микроскопическими зонами контакта [48].

Термическое сопротивление границы определяется как соотношение между перепадом температур на границе и тепловым потоком, проходящим через

границу. Аналогичным образом, электрическая емкость C определяется как соотношение между общим зарядом на конденсаторе и созданным на нем электрическим потенциалом (разностью потенциалов с электродом сравнения). Как электрическая емкость, так и теплопроводность зависят от краевых эффектов. Таким образом, существует тесная связь между $R_{th,i}$ и граничной емкостью C_i согласно [49]:

$$R_{th,i} = \left(\frac{\kappa}{\epsilon_b \epsilon_0} C_i \right)^{-1}, \quad (26)$$

где ϵ_b — объемная диэлектрическая проницаемость. Приведенная $R''_{th,i} = AR_{th,i}$ определяется как

$$R''_{th,i} = \frac{\epsilon_b \epsilon_0}{\kappa C_i} = \frac{\epsilon_b d_i}{\kappa \epsilon_i}, \quad (27)$$

где d_i — толщина; ϵ_i — диэлектрическая проницаемость граничного слоя.

С учетом величин C_i и ϵ_b для структур Pt/BaSr_xTi_{1-x}O₃/Pt (см. табл. 2), величина $R''_{th,i}$ составляет 1 ... 5 · 10⁻⁸ м²·К/Вт, что меньше нижнего предела термического сопротивления границы для тонко-

Таблица 3 пленочного контакта металл-диэлектрик найденное в [34].

Термические контактные сопротивления структур «твердое—твердое» и «жидкое—твердое» [Thermal contact resistances of solid—solid and liquid—solid configurations]

Материал контакта	$R''_{th,c}$, м ² ·К/Вт	Параметр	Источник литературы
Si/Si	~2 · 10 ⁻⁴	0,169 МПа	[50]
Cu/Si	~1 · 10 ⁻⁴		
Cu-In/Si	2,72 · 10 ⁻⁵		
Cu-PCM*/Si	5,22 · 10 ⁻⁵		
Cu-CNT/Si	~2,5 · 10 ⁻⁵		
Cu-PCM*-CNT/Si	~3,4 · 10 ⁻⁵		
поли-Si/SiN _x	1,7 · 10 ⁻⁵		[51]
Cu/Cu (фольга)	1,59 · 10 ⁻⁵	3,6 МПа	[52]
	1,05 · 10 ⁻⁵	14,4 МПа	
Al/Al (фольга)	4,76 · 10 ⁻⁵	3,6 МПа	
	4,00 · 10 ⁻⁵	14,4 МПа	
Si/Hg	1,09 · 10 ⁻⁶	K = 110 (0,1N)	[53]
Si/Hg	2,6 · 10 ⁻⁶	224 (1N)	
CNT столбцы/Si	5,7 · 10 ⁻⁵	- (0,1 N)	
CNT столбцы/Si	2,04 · 10 ⁻⁵	8,4 (1N)	
CNT столбцы -Au/Si	4,16 · 10 ⁻⁵	4,4	
CNT/Si		4,6 (0,1N)	
CNT/Si	8,87 · 10 ⁻⁵	27,8 (1N)	
CNT/CNT	4,23 · 10 ⁻⁴	6,1	
CNT-Polyimide	~2 · 10 ⁻³ **		[15]
Гибридное твердо-жидкое вещество (Cu-H ₂ O)-PTFE/Si	1,3 · 10 ⁻⁵	$d_{H_2O} = 75$ мкм	[54]
Si-H ₂ O-PTFE/стекло	1,0 · 10 ⁻⁵ 2,0 · 10 ⁻⁵ 3,2 · 10 ⁻⁵	$d_{H_2O} = 6,1$ мкм 11,6 мкм 19,3 мкм	[55]
Cu/PDMS ZnO, BN/PDMS	3,25 · 10 ⁻⁵ ~9 · 10 ⁻⁶	0,46 МПа	[56]
Углеродное волокно/ эпоксидная смола	(0,3—1,8) · 10 ⁻⁵		[57]
Pt/SiO ₂ Si/SiO ₂	3,2 · 10 ⁻⁹ < 1,7 · 10 ⁻⁹	$d_{SiO_2} = 26, 440$ нм $d_{SiO_2} = 26$ нм	[58]
Al/SiO ₂ Si/SiO ₂	(0,7—1,0) · 10 ⁻⁸ (6—8) · 10 ⁻⁸	$d_{Al} = 50—120$ нм $d_{SiO_2} = 110—518$ нм	[59]
Al/эпоксидная смола Стекло/эпоксидная смола	4,6 · 10 ⁻⁴ 8,6 · 10 ⁻⁴		[60]
Вакуумная смазка	(0,6—2,0) · 10 ⁻⁵		[61]
Galistan	7,7 · 10 ⁻⁶	0,172 МПа	[62]
Galistan	2,8 · 10 ⁻⁵	0,284 МПа	[63]

Примечание: * материал с легко изменяемым фазовым состоянием; ** оценка основана на частотной зависимости охлаждающей способности электрокалорического элемента.

В макроскопических системах охлаждения термическое сопротивление границы обычно пренебрежимо мало, поскольку дает вклад последовательно с термическими сопротивлениями других слоев, которые имеют значительно большие размеры и, следовательно, обладают гораздо большим сопротивлением. В этом случае тепловая энергия передается от элемента нагрузки или к теплоотводящему элементу либо (i) через управляемые терморегуляторы или неуправляемые выпрямители, либо (ii) путем прокачки газообразного или жидкого теплоносителя [1]. В табл. 3 приводятся типичные величины граничных сопротивлений термических контактов между сочетаниями тел «твердое—твердое» и «жидкое—твердое».

Теплоносители. В электрокалорическом устройстве с активным регенератором осуществляется прокачка жидких или газообразных теплоносителей через электрокалорический хладагент. Теплоносители абсорбируют тепло из нагреваемого тела и передают его на теплоотводящий элемент. При этом электрическое поле воздействует исключительно на хладагента. Каналы прохождения охлаждающей жидкости обычно представляют собой каналы прямоугольной формы, для которых необходимо проводить анализ двумерной модели потока. Однако, и в одномерной модели достаточно определить

коэффициент теплоотдачи h (величина, обратная h , представляет собой термическое сопротивление границы), описывающего теплоперенос между жидкостью и твердым телом. Теплоперенос через границу определяется числом Нуссельта Nu — соотношением величин теплопереноса за счет конвекции и за счет теплопроводности в направлении нормали к рассматриваемой границе:

$$Nu = \frac{hd_H}{\kappa}, \quad (28)$$

где d_H — эквивалентный гидравлический диаметр. Для стационарного состояния ламинарного потока несжимаемой жидкости с постоянными физическими свойствами в прямоугольном канале с постоянной площадью сечения, который характеризуется соотношением размеров сторон канала AR (отношением длины меньшей стороны к длине большей стороны), число Нуссельта Nu приблизительно определяется выражением [64]

$$Nu = 8,235(1 - 2,0421AR + 3,0853AR^2 - 2,4765AR^3 + 1,0578AR^4 - 0,1861AR^5). \quad (29)$$

При $Bi < 0,1$ температура электрокалорического элемента в процессе теплопереноса остается практически постоянной (см. выше). В этом случае, при высоте канала $z = 0,6$ мм и соотношении размеров $AR = 0,15$ получаем термическое сопротивление, равное

$$R''_{th,s-f} = \frac{1}{h} = 0,32 \frac{z}{\kappa}. \quad (30)$$

Термическое сопротивление теплоносителя $R''_{th,f}$ определяется обратным произведением его скорости массопереноса dm/dt и удельной теплоемкости при постоянном давлении c_p [16]. Тогда общее термическое сопротивление теплоносителя $R''_{th,f}$

для данной скорости потока теплоносителя v определяется как [65]

$$R''_{th,f} = \left\{ v c \left[1 - \exp\left(-\frac{h}{v c}\right) \right] \right\}^{-1}. \quad (31)$$

Для расчетов верхний предел скорости потока теплоносителя был выбран равным $v = 0,1$ м/с, что дает перемещение теплоносителя в прямом и обратном направлении на расстояние 1 см за время цикла $\tau_c = 0,2$ сек. В результате $vc \gg h$ и, следовательно, $R''_{th,f} \approx R''_{th,s-f}$. Величины $R''_{th,s-f}$ представлены в табл. 4. Кроме того, приводятся глубины термического проникновения $d_{D,1Гц}$ при $\omega = 1$ Гц. Это позволяет легко определить d_D при заданном времени цикла как $d_D = d_{D,1Гц} \tau_c^{1/2}$.

$$d_D = d_{D,1Гц} \sqrt{\tau_c}. \quad (32)$$

Подводя итоги, следует отметить, что термическое сопротивление на границе с теплоносителем ограничивает теплоперенос в активных электрокалорических регенерирующих устройствах.

Электрокалорическое устройство и охлаждающая способность

На рис. 1. приводится изображение электрокалорического охлаждающего элемента на основе микроэлектромеханических систем (**MEMS**) в виде стека, состоящей из трех охлаждающих ячеек. Многослойные тонкие керамические пленки с встречными электродами между ними, являющиеся аналогом многослойных керамических конденсаторов (MLCC) [7], расположены на тонкой мембране SiN_x в кремниевой рамке, изготовленной методом жидкостного травления кремния. Для термоизоляции наклонные стенки кремниевой пластины покрываются тонкой пленкой SiO_2 , служащей в качестве адгезивного слоя, и пленкой полидиметилсилоксана (**PDMS**),

используемой в качестве термического барьера. Кремниевые пластины соединяются с использованием промежуточных слоев PDMS, в которых расположены каналы теплоносителя. Объемное термическое сопротивление составляющих композицию слоев приводится в табл. 5. Термическое контактное сопротивление границы BZT/Pt, составляющее $R''_{th,c} = 5 \cdot 10^{-8}$ м²·К/Вт, было рассчитано при помощи (27). Для границы Pt/ SiN_x были использованы литературные данные для Pt/ SiO_2 [58]: $R''_{th,c} = \sim 3 \cdot 10^{-9}$ м²·К/Вт.

Термодинамический цикл процесса электрокалорического охлаждения в охладителе такой конструкции включает четыре этапа [11, 72]: (i) адиабатическая поляризация: электрокалорический ма-

Таблица 4

Физические свойства жидких теплоносителей, термические сопротивления $R''_{th,s-f}$ на границе «твердое—жидкое» для случая ламинарного потока, а также значения $d_{D,1Гц}$ [Physical properties of heat transfer fluids, thermal resistance at the solid-fluid interface $R''_{th,s-f}$ for laminar flow, and values of $d_{D,1Hz}$]

Жидкий теплоноситель	κ , Вт/(м·К)	c , МДж/(м ³ ·К)	R''_{th} , 10^{-3} м ² ·К/Вт	$d_{D,1Гц}$, мм
Силиконовое масло, 20 cSt	0,142*	1,52*	1,36	0,30
Вода	0,606**	4,19**	0,32	0,38
НТ 70	0,07***	1,62	2,76	0,21

Примечание: * источник литературы [66]; ** источник литературы [67]; *** источник литературы [68].

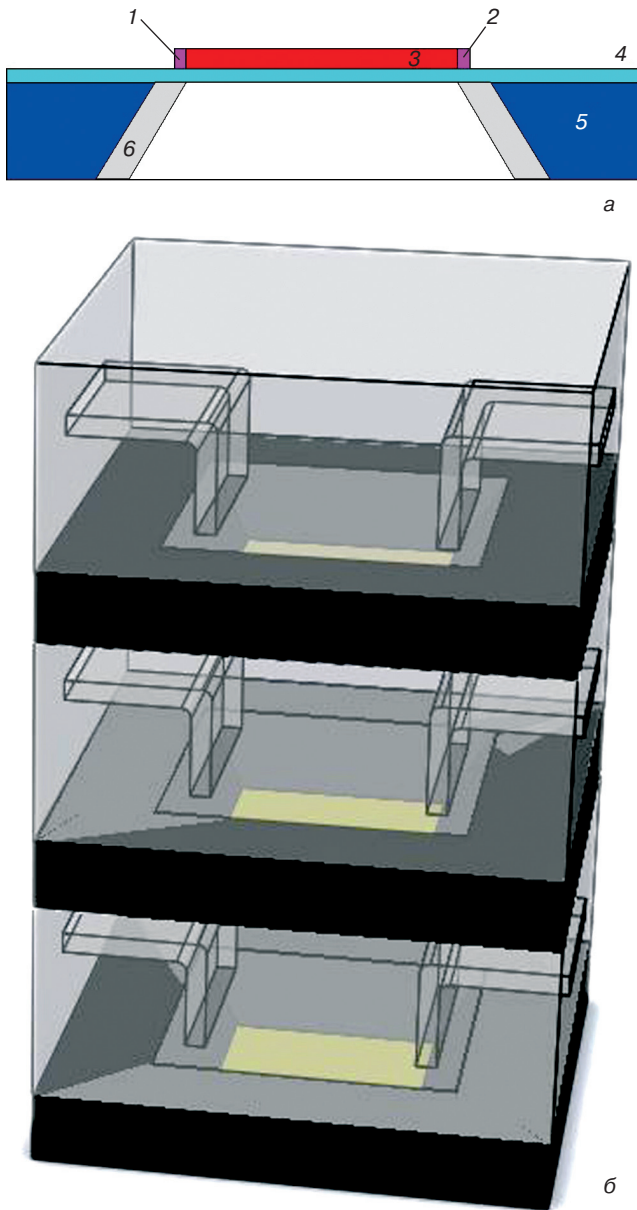


Рис. 1. Электрокалорический элемент:
а — внешние электроды (1, 2); электрокалорический многослойный конденсатор (3), мембрана SiN_x (4), пластина Si (5), покрытие стенки полости (6);
б — стек из трех электрокалорических ячеек

Fig. 1. (a) Electrocaloric element: 1, 2 — outer electrodes, 3 — EC MLC, 4 — SiN_x membrane, 5 — Si wafer, 6 — cavity sidewall coating and (б) stack of EC three cells

териал нагревается за счет воздействия электрического поля; (ii) теплоотвод: при воздействующем на материал электрическом поле теплоноситель поглощает тепло из электрокалорического материала по мере протекания в направлении от холодной стороны к горячей стороне и отводит тепло, переносимого теплоносителем к горячей стороне (теплоотводящий элемент); (iii) адиабатическая деполяризация: электрокалорический материал охлаждается в результате отключения электрического

поля; (iv) поглощение тепла: теплоноситель возвращается от горячей стороны к холодной, отдает тепло электрокалорическому материалу и поглощает тепло от холодной стороны (элемент нагрузки). Таким образом, периодическое повторение циклов приводит к отведению тепла от нагрузки и ее передаче на теплоотводящий элемент. На этом этапе теплоноситель достигает своей наименьшей температуры на холодной стороне.

При времени цикла $\tau_c = 2mC''_{th}R''_{th}$, пропорциональном термической постоянной времени электрокалорического охладителя, усредненная по времени цикла охлаждающая способность определяется как [9, 72]:

$$\langle \dot{q}'' \rangle \approx \frac{\Delta\Theta^* \{1 - \exp(-m)\}}{2(m+1)R''_{th}}, \quad (33)$$

где $\Delta\Theta^* \approx \Delta T_{EC}$ и

$$R''_{th} = R''_{th,b}^{Ni} + R''_{th,b}^{Pt} + R''_{th,b}^{SiN_x} + \sum_j R''_{th,c}^j + \left(\frac{1}{R''_{th,b}^{PDMS}} + \frac{1}{R''_{th,b}^{TI}} + \frac{1}{R''_{th,s-f} + R''_{th,f}} \right)^{-1} \leq \frac{R''_{th,PDMS} R''_{th,s-f}}{R''_{th,PDMS} + R''_{th,s-f}}. \quad (34)$$

Здесь обозначение TI относится к термоизоляционному слою. Пренебрегая малыми объемным и граничным термическими сопротивлениями, предполагая $R''_{th,b}^{TI} \rightarrow \infty$ что равносильно нулевому температурному градиенту на границе между ячейками, а также учитывая, что тепловой поток распределяется между теплоносящей жидкостью и окружающей ее средой PDMS, получим

$$\langle \dot{q}'' \rangle \approx \frac{\Delta T_{EC} \{1 - \exp(-m)\}}{2(m+1)R''_{th}} \cdot \frac{R''_{th,b}^{PDMS}}{R''_{th,b}^{PDMS} + R''_{th,s-f}} = \frac{\Delta T_{EC} \{1 - \exp(-m)\}}{2(m+1) \cdot R''_{th,s-f}}. \quad (35)$$

Таблица 5

Объемные термические сопротивления составляющих слоев электрокалорического устройства, приведенного на рис. 1 [Bulk thermal resistances of the constituent layers of the EC device in fig. 1]

Слой	κ , Вт/(м·К)	d , мкм	R''_{th} , 10^{-3} м ² ·К/Вт	Источник литературы
Термоизоляция			10	[69]
Электроды Ni	90,7	200 × 2	4,41 · 10 ⁻²	[7]
Слой BZT20	3,4	200 × 6,5	0,5	[5]
Электрод Pt	71,6	0,1	1,4 · 10 ⁻⁶	[36]
Мембрана SiN_x	10	0,2	2,0 · 10 ⁻⁵	[70]
Покровение PDMS	0,2	1000	5	[71]

Если в качестве теплоносителя принять воду в предположении, что $\Delta\Theta^* = 5\text{ K}$, а $m = 2$, то усредненная по времени цикла охлаждающая способность на одну ячейку составит 180 мВт/см^2 . Исходя из данных табл. 3, соответствующие значения $\langle\dot{q}''\rangle$ для кремнийорганической жидкости и НТ-70 составляют, соответственно, $51,5$ и $25,7\text{ мВт/см}^2$. Эти величины сравнимы с полученным недавно экспериментальным значением 30 мВт/см^2 для охладителя на основе гибкого пленочного электрокалорического полимера и электростатического преобразующего механизма [15]. Зависимость средней охлаждающей мощности от времени цикла приводится на рис. 2.

Для стека ячеек, нижняя и верхняя ячейки структуры должны быть термически изолированы от окружающей среды слоем, имеющим низкую теплопроводность. Для данной цели могут применяться MEMS-структуры, состоящие из вакуум-

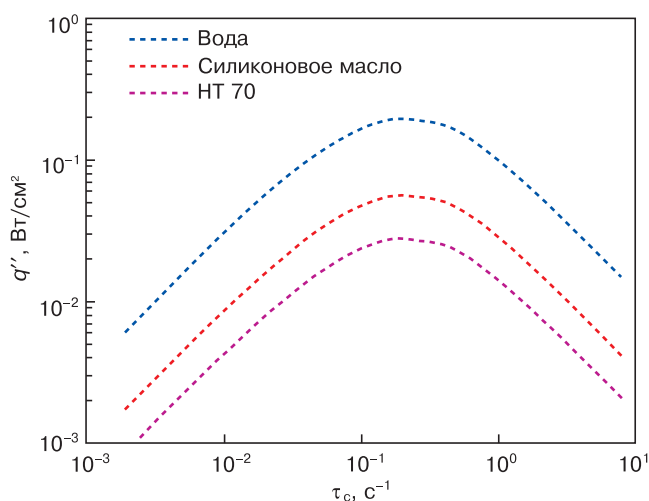


Рис. 2. Усредненная по времени цикла охлаждающая способность одиночной электрокалорической ячейки в зависимости от времени цикла

Fig. 2. Cycle-averaged cooling power of a single EC cell in dependence on cycle time

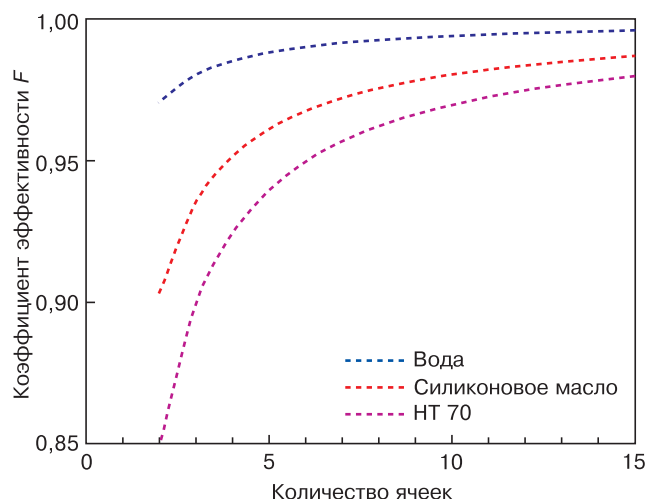


Рис. 3. Коэффициент эффективности в зависимости от количества ячеек в многоуровневой структуре

Fig. 3. Efficiency factor versus number of stacked cells

ных пустот [69], или высокопористые материалы. На верхней и нижней поверхностях структуры образуется дополнительный делитель теплового потока, который снижает охлаждающую способность ячейки на величину F , определяемую как

$$F = \frac{R_{th,b}^{TI}}{R_{th,b}^{TI} + \left(\frac{1}{R_{th,l}^{TI}} + \frac{1}{R_{th,b}^{PDMS}} \right)^{-1}}. \quad (36)$$

На рис. 3 приводится зависимость F от количества ячеек в многоуровневой структуре в предположении наличия вертикального градиента температуры только в верхней и нижней ячейках многоуровневой структуры.

Оценки, сделанные в данной работе, показывают, что твердотельные электрокалорические охладители с охлаждающей способностью до 2 Вт/см^2 могут быть получены с использованием стека, состоящий из 10 одиночных ячеек, созданных с применением MEMS-технологии.

Заключение

Упрощенная аналитическая модель твердотельных электрокалорических охладителей позволяет исследовать влияние свойств материалов на качественные показатели работы устройств, определять ключевые параметры материалов и прогнозировать рабочие характеристики устройств. В случае использования стека, состоящей из электрокалорических ячеек, созданных с использованием MEMS-технологии, в активном режиме регенерации может быть получена усредненная по времени цикла охлаждающая способность величиной до 2 Вт/см^2 .

Библиографический список

- Suchanek G., Pakhomov O., Gerlach G. Electrocaloric cooling // In: Refrigeration. Orhan Ekren (Ed). Rijeka: Intech, 2017. P. 19—43. DOI: 10.5772/intechopen.68599
- Suchanek G., Gerlach G. Electrocaloric cooling based on relaxor ferroelectrics // Phase Transit. 2015. V. 88, N 3. P. 333. DOI: 10.1080/01411594.2014.989225
- Valant M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57, N 6. P. 980. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.02.001
- Lu S. G., Rožič B., Zhang Q. M., Kutnjak Z., Li Xinyu, Furman E., Gorný L. J., Lin M., Malič B., Kosec M., Blinc R., Pirc R. Organic and inorganic relaxor ferroelectrics with giant electrocaloric effect // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97, N 16. P. 162904. DOI: 10.1063/1.3501975
- Qian Xiao-Shi, Ye Hui-Jian, Zhang Ying-Tang, Gu Haiming, Li Xinyu, Randall C. A., Zhang Q. M. Giant electrocaloric response over a broad temperature range in modified BaTiO₃ ceramics // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24, N 9. P. 1300. DOI: 10.1002/adfm.201302386
- Smith N. A. S., Rokosz M. K., Correia T. M. Experimentally validated finite element model of electrocaloric multilayer ceramic structures // J. Appl. Phys. 2014. V. 116, N 4. P. 044511. DOI: 10.1063/1.4891298
- Kar-Narayan S., Mathur N. D. Predicted cooling powers for multilayer capacitors based on various electrocaloric and electrode materials // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95, N 24. P. 242903. DOI: 10.1063/1.3275013

8. Crossley S., McGinnigle J. R., Kar-Narayan S., Mathur N. D. Finite-element optimisation of electrocaloric multilayer capacitors // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104, N 8. P. 082909. DOI: 10.1063/14866256
9. Ju Y. S. Solid-state refrigeration based on the electrocaloric effect for electronics cooling // *J. Electron. Packag.* 2010. V. 132, N 4. P. 041004. DOI: 10.1115/1.4002896
10. Aprea C., Greco A., Maiorino A., Masselli C. A comparison between different materials in an active electrocaloric regenerative cycle with a 2D numerical model // *Int. J. Refrig.* 2016. V. 69. P. 369. DOI: 10.1016/j.jrefrig.2016.06.016
11. Guo D., Gao J., Yu Y.-J., Santhanam S., Slippey A., Fedder G. K., McGaughey A. J. H., Yao S. C. Design and modeling of a fluid-based micro-scale electrocaloric refrigeration system // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2014. V. 72. P. 559. DOI: 10.1016/j.jheatmasstransfer.2014.01.043
12. Feng D., Yao S.-C., Zhang T., Zhang Q. Modeling of a smart heat pump made of laminated thermoelectric and electrocaloric materials // *J. Electron. Packag.* 2016. V. 138, N 4. P. 041004. DOI: 10.1115/1.4034751
13. Hirasawa S., Kawanami T., Shirai K. Electrocaloric refrigeration using multi-layers of electrocaloric material films and thermal switches // *Heat Transfer Eng.* 2018. V. 39, N 12. P. 1091—1099. DOI: 10.1080/01457632.2017.1358490
14. Bergmann T. L., Lavine A. S., Incropera F. P., Dewitt D. P. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Hoboken (NJ): John Wiley & Sons, 2011. 1050 p.
15. Ma R., Zhang Z., Tong K., Huber D., Kornbluh R., Ju Y. S., Pei Q. Highly efficient electrocaloric cooling with electrostatic actuation // *Science*. 2017. V. 357, N 6356. P. 1130. DOI: 10.1126/science.aan5980
16. Carslaw H. S., Jaeger J. C. *Conduction of Heat in Solids*. Oxford: Oxford Science Publications, 1959. 510 p.
17. Putley E. H. The pyroelectric detector. In: *Semiconduction and Semimetals*. Vol. 5 / Eds. R. K. Willardson and A. C. Beer. New York: Academic Press, 1970. P. 259—285.
18. Kubo R. *Thermodynamics. An Advanced Course with Problems and Solutions*. Amsterdam; New York: North-Holland Pub. Co, 1968. P. 186.
19. Aaby P. R. *Applied Circuit Theory: Matrix and Computer Methods*. London: Ellis Horwood Ltd., 1980.
20. Blevin W. R., Geist J. Influence of black coatings on pyroelectric detectors // *Appl. Optics*. 1974. V. 13, N 5. P. 1171. DOI: 10.1364/AO.13.001171
21. Zajasz J. Pyroelectric response to step radiation signals in thin ferroelectric films on a substrate // *Thin Solid Films*. 1979. V. 62, N 2. P. 229. DOI: 10.1016/0040-6090(79)90310-9
22. Samoilov V. B., Yoon Y. S. Frequency response of multilayer pyroelectric sensors // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*. 1998. V. 45, N 5. P. 1246. DOI: 10.1109/58.726450
23. Liu S. T., Long D. Pyroelectric detectors and materials // *Proc. IEEE*. 1978. V. 66, N 1. P. 14. DOI: 10.1109/PROC.1978.10835
24. Ye H.-J., Qian X.-S., Jeong D.-Y., Zhang S., Zhou Y., Shao W.-Z., Zhen L., Zhang Q. M. Giant electrocaloric effect in $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thick film // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105, N 15. P. 152908. DOI: 10.1063/1.4898599
25. Kell R. C., Hellicar N. J. Structural transitions in barium titanate-zirconate transducer materials // *Acta Acustica united with Acustica*. 1956. V. 6, N 2. P. 235—245.
26. Hennings D., Schnell A., Simon G. Diffuse ferroelectric phase transitions in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1982. V. 65, N 11. P. 539. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10778.x
27. Yu Z., Ang C., Guo R., Bhalla A. S. Ferroelectric-relaxor behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ ceramics // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 92, N 5. P. 2655. DOI: 10.1063/1.1495069
28. Kleemann W., Miga S., Dec J., Zhai J. Crossover from ferroelectric to relaxor and cluster glass in $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.25-0.35$) studied by non-linear permittivity // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102, N 23. P. 232907. DOI: 10.1063/1.4811089
29. Lei C., Bokov A. A., Ye Z.-G. Ferroelectric to relaxor crossover and dielectric phase diagram in the $\text{BaTiO}_3-\text{BaSnO}_3$ system // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101, N 8. P. 084105. DOI: 10.1063/1.2715522
30. Roberts S. Dielectric properties of lead zirconate and barium-lead zirconate // *J. Am. Ceram. Soc.* 1950. V. 33, N 2. P. 63—66. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1950.tb14168.x
31. Guzmán-Verri G. G., Littlewood P. B. Why is the electrocaloric effect so small in ferroelectrics? // *APL Mater.* 2016. V. 4, N 6. P. 064106. DOI: 10.1063/1.4950788
32. Tang X. G., Chew K.-H., Chan H. L. W. Diffuse phase transition and dielectric tunability of $\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics // *Acta Materialia*. 2004. V. 52, N 17. P. 5177. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.07.028
33. Suchanek G., Gerlach G. The impact of the P-E hysteresis on the performance of electrocaloric cooling // *Ferroelectrics*. 2017. V. 516, N 1. P. 1. DOI: 10.1080/00150193.2017.1362231
34. Lyeo Ho-Ki, Cahill D. G. Thermal conductance of interfaces between highly dissimilar materials // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73, N 14. P. 144301. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.144301
35. George P. K., Thompson E. D. The Debye temperature of nickel from 0 to 300 K // *J. Phys. Chem. Solids*. 1967. V. 28, N 12. P. 2539. DOI: 10.1016/0022-3697(67)90040-6
36. Lide D. R. (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton (FL, USA): CRC Press. 2005. 2660 p.
37. Yuan S. P., Jiang P. X. Thermal conductivity of small nickel particles // *Int. J. Thermophys.*, 2006. V. 27, N 2. P. 581. DOI: 10.1007/s10765-005-0003-4
38. Stoner E. C. VI. The specific heat of nickel // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 7*. 1936. V. 22, N 145. P. 81—106. DOI: 10.1080/14786443608561668
39. Fujimoto J. G., Liu J. M., Ippen E. P. Femtosecond laser interaction with metallic tungsten and nonequilibrium electron and lattice temperatures // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 53, N 19. P. 1837—1840. DOI: 10.1103/PhysRevLett.53.1837
40. Schoenlein R. W., Lin W. Z., Fujimoto J. G., Eesley G. L. Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58, N 16. P. 1680. DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.1680
41. Ishidate T., Sasaki S. Elastic anomaly and phase transition of BaTiO_3 // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62, N 1. P. 67—70. DOI: 10.1103/PhysRevLett.62.67
42. He Y. Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics // *Thermochimica Acta*. 2004. V. 419, N 1-2. P. 135—141. DOI: 10.1016/j.tca.2004.02.008
43. Chase D. R., Lee-Yin C., York R. A. Modeling the capacitive nonlinearity in thin-film BST varactors // *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* 2005. V. 53, N 10. P. 3215. DOI: 10.1109/TMTT.2005.855141
44. Park W. Y., Hwang C. S. Film-thickness-dependent Curie-Weiss behavior of $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ thin-film capacitors having Pt electrodes // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85, N 22. P. 5313. DOI: 10.1063/1.1828583
45. Lee B. T., Hwang C. S. Influences of interfacial intrinsic low-dielectric layers on the dielectric properties of sputtered $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ thin films // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77, N 1. P. 124—126. DOI: 10.1063/1.126897
46. Wang J., Zhang T., Zhang B., Jiang J., Pan R., Ma Z. Interfacial characteristic of $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ thin films deposited on different bottom electrodes // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2009. V. 20, N 12. P. 1208. DOI: 10.1007/s10854-009-9853-z
47. Majumdar A., Reddy P. Role of electron-phonon coupling in thermal conductance of metal-nonmetal interfaces // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84, N 23. P. 4768. DOI: 10.1063/1.1758301
48. Mantelli M. B. H., Yovanovich M. M. Thermal Contact Resistance, ch. 16 // In: *Spacecraft Thermal Control Handbook. Vol. I: Fundamental Technologies*. El Segundo (CA): The Aerospace Press, 2002. 836 p.
49. Иосель Ю. Я., Качанов Э. С., Струнский М. Г. Расчет электрической емкости. Ленинград: Энергоиздат, 1981. 288 с.
50. Xu J., Fisher T. S. Enhancement of thermal interface materials with carbon nanotube arrays // *Int. J. Heat Mass Trans.* 2006. P. 49, N 9-10. P. 1658. DOI: 10.1016/j.jheatmasstransfer.2005.09.039
51. Song W.-B., Sutton M. S., Talghader J. J. Thermal contact conductance of actuated interfaces // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81, N 7. P. 1216. DOI: 10.1063/1.1499518
52. Chen J., Zhang W., Feng Z., Cai W. Determination of thermal contact conductance between thin metal sheets of battery tabs // *Int. J. Heat Mass Trans.* 2014. V. 69. P. 473. DOI: 10.1016/j.jheatmasstransfer.2013.10.042
53. Cho J., Richards C., Bahr D., Jiao J., Richards R. Evaluation of contacts for a MEMS thermal switch // *J. Micromech. Microeng.* 2008. V. 18, N 10. P. 105012. DOI: 10.1088/0960-1317/18/10/105012
54. Jia Y., Ju Y. S. Solid-liquid hybrid thermal interfaces for low-contact pressure thermal switching // *J. Heat Transfer*. 2014. V. 136, N 7. P. 074503(4p). DOI: 10.1115/1.4027205

55. Cha G., Ju Y. S. Reversible thermal interfaces based on microscale dielectric liquid layers // *Appl. Phys. Lett.*, 2009. V. 94, N 21. P. 211904. DOI: 10.1063/1.3142866
56. Xu Y., Luo X., Chung D. D. L. Sodium silicate based thermal interface material for high thermal contact conductance // *J. Electron. Packag.* 1999. V. 122, N 2. P. 128. DOI: 10.1115/1.483144
57. Kumar K., Ayyagari N., Fisher T. S. Effects of graphene nanopetal outgrowths on internal thermal interface resistance in composites // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. V. 8, N 10. P. 6678. DOI: 10.1021/acsami.5b11796
58. Kimling J., Philippi-Kobs A., Jacobsohn J., Oepen H. P., Cahill D. G. Thermal conductance of interfaces with amorphous SiO₂ measured by time-resolved magneto-optic Kerr-effect thermometry // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 95, N 18. P. 184305. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.184305
59. Zhu J., Tang J. D., Wang W., Liu J., Holub K. W., Yang R. Ultrafast thermoreflectance techniques for measuring thermal conductivity and interface thermal conductance of thin films // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108, N 9. P. 094315. DOI: 10.1063/1.3504213
60. Pietrak K., Wiśniewski T. S., Kubiś M. Application of flash method in the measurements of interfacial thermal resistance in layered and particulate composite materials // *Thermochimica Acta*. 2017. V. 654. P. 54—64. DOI: 10.1016/j.tca.2017.05.007
61. Narumanchi S., Mihalic M., Kelly K., Eesley G. Thermal interface materials for power electronics applications // 11th Intersociety Conf. Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITHERM 2008). Orlando (FL, USA), 2008. DOI: 10.1109/ITHERM.2008.4544297
62. Khounsary A. M., Chojnowski D., Assoufid L., Worek W. M. Thermal contact resistance across a copper-silicon interface // *Proc. SPIE*. V. 3151. High heat flux and synchrotron radiation beamlines. San Diego (CA, USA), 1997. P. 45—51. DOI: 10.1117/12.294497
63. Asano M., Ogata J., Yosinaga Y. Quantitative evaluation of contact thermal conductance in a vacuum as a result of simulating the effect of cooling // *SPIE Proc.* V. 1739. High heat flux engineering. San Diego (CA, USA), 1993. P. 652—656. DOI: 10.1117/12.140520
64. Shah R. K., London A. L. *Laminar Flow Forced Convection in Ducts*. New York: Academic Press, 1978. P. 205.
65. Takács G., Szabó P.G., Bognár Gy. Modelling of the flow-rate dependent partial thermal resistance of integrated microscale cooling structures // *Microsyst. Technol.* 2017. V. 23, N 9. P. 4001—4010. DOI: 10.1007/s00542-016-2879-2
66. PSF-20cSt Pure Silicone Fluid. URL: <http://www.clearcoproducts.com/pdf/low-viscosity/NP-PSF-20cSt.pdf> (дата обращения: 28.03.2020).
67. Tools and Basic Information for Design, Engineering and Construction of Technical Applications. URL: <http://www.engineeringtoolbox.com> (дата обращения: 28.03.2020).
68. Application/Tech Guide — Galden Fluids. URL: <http://www.swantek.com/html/products/galden.htm> (дата обращения: 28.03.2020).
69. Koehler R., Bruchhaus R., Pitzer D., Primig R., Schreiter M., Wersing W., Winkler B., Gerlach G., Hofmann G., Heß N. Pyroelectric thin film presence detector arrays with micromachined pixels // *Integr. Ferroelectrics*. 2002. V. 44, N 1. P. 77—90. DOI: 10.1080/10584580215151
70. Zhang X., Grigoropoulos C. P. Thermal conductivity and diffusivity of freestanding silicon nitride thin films // *Rev. Sci. Instrum.* 1995. V. 66. P. 1115. DOI: 10.1063/1.1145989
71. Information about Dow Corning® brand silicone encapsulants, Dow Corning Corp., 2005. URL: <http://bdml.stanford.edu/twiki/pub/Rise/PDMSProcESS/PDMSdatasheet.pdf> (дата обращения: 22.03.2020).
72. Suchanek G., Gerlach G. Materials and device concepts for electrocaloric refrigeration // *Phys. Scr.* 2015. V. 90, N 9. P. 094020. DOI: 10.1088/0031-8949/90/9/094020

Эта работа была поддержана Немецким исследовательским фондом (DFG) в рамках правительственной приоритетной программы «Ferroic Cooling» (SPP1599, проект B6).

Авторы благодарят R. Liebschner за предоставление рис. 1, б.

Статья поступила в редакцию 16 апреля 2018 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2020, vol. 23, no. 1, pp. 57—70. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-1-57-70

Materials issues in thermal modeling of thin film electrocaloric solid-state refrigerators

G. Suchanek^{1,§}, L. Felsberg¹, G. Gerlach¹

¹ *Technische Universität Dresden, Solid State Electronics Laboratory,
01062 Dresden, Germany*

Abstract. Materials properties affecting EC device operation are discussed based on an analytically tractable model of a layered EC refrigerator. Special attention was paid to thermal and interface thermal resistances. Estimates of the average cooling power of a stacked MEMS-based EC refrigerator were made.

Keywords: electrocaloric cooling, heat transfer, thermal resistance, heat transfer fluids, cooling power

References

1. Suchanek G., Pakhomov O., Gerlach G. Electrocaloric cooling. In: *Refrigeration*. Orhan Ekren (Ed.). Rijeka: Intech, 2017, pp. 19—43. DOI: 10.5772/intechopen.68599
2. Suchanek G., Gerlach G. Electrocaloric cooling based on relaxor ferroelectrics. *Phase Transit.* 2015, vol. 88, no. 3, p. 333. DOI: 10.1080/01411594.2014.989225
3. Valant M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies. *Prog. Mater. Sci.*, 2012, vol. 57, no. 6, p. 980. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.02.001

Information about authors:

Gunnar Suchanek^{1,§}; (Gunnar.Suchanek@tu-dresden.de); **Linda Felsberg**¹; **Gerald Gerlach**¹

§ Corresponding author

4. Lu S. G., Rožič B., Zhang Q. M., Kutnjak Z., Li Xinyu, Furman E., Gorny L. J., Lin M., Malič B., Kosec M., Blinc R., Pirc R. Organic and inorganic relaxor ferroelectrics with giant electrocaloric effect. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 97, no. 16, p. 162904. DOI: 10.1063/1.3501975
5. Qian Xiao-Shi, Ye Hui-Jian, Zhang Ying-Tang, Gu Haiming, Li Xinyu, Randall C. A., Zhang Q. M. Giant electrocaloric response over a broad temperature range in modified BaTiO₃ ceramics. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, no. 9, p. 1300. DOI: 10.1002/adfm.201302386
6. Smith N. A. S., Rokosz M. K., Correia T. M. Experimentally validated finite element model of electrocaloric multilayer ceramic structures. *J. Appl. Phys.*, 2014, vol. 116, no. 4, p. 044511. DOI: 10.1063/1.4891298
7. Kar-Narayan S., Mathur N. D. Predicted cooling powers for multilayer capacitors based on various electrocaloric and electrode materials. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 95, no. 24, p. 242903. DOI: 10.1063/1.3275013
8. Crossley S., McGinnigle J. R., Kar-Narayan S., Mathur N. D. Finite-element optimisation of electrocaloric multilayer capacitors. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104, no. 8, p. 082909. DOI: 10.1063/1.4866256
9. Ju Y. S. Solid-state refrigeration based on the electrocaloric effect for electronics cooling. *J. Electron. Packag.*, 2010, vol. 132, no. 4, p. 041004. DOI: 10.1115/1.4002896
10. Aprea C., Greco A., Maiorino A., Masselli C. A comparison between different materials in an active electrocaloric regenerative cycle with a 2D numerical model. *Int. J. Refrig.*, 2016, vol. 69, p. 369. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2016.06.016
11. Guo D., Gao J., Yu Y.-J., Santhanam S., Slippey A., Fedder G. K., McGaughey A. J. H., Yao S. C. Design and modeling of a fluid-based micro-scale electrocaloric refrigeration system. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2014, vol. 72, p. 559. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.01.043
12. Feng D., Yao S.-C., Zhang T., Zhang Q. Modeling of a smart heat pump made of laminated thermoelectric and electrocaloric materials. *J. Electron. Packag.*, 2016, vol. 138, no. 4, p. 041004. DOI: 10.1115/1.4034751
13. Hirasawa S., Kawanami T., Shirai K. Electrocaloric refrigeration using multi-layers of electrocaloric material films and thermal switches. *Heat Transfer Eng.*, 2018, vol. 39, no. 12, pp. 1091–1099. DOI: 10.1080/01457632.2017.1358490
14. Bergmann T. L., Lavine A. S., Incropera F. P., Dewitt D. P. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. Hoboken (NJ): John Wiley & Sons, 2011, 1050 p.
15. Ma R., Zhang Z., Tong K., Huber D., Kornbluh R., Ju Y. S., Pei Q. Highly efficient electrocaloric cooling with electrostatic actuation. *Science*, 2017, vol. 357, no. 6356, p. 1130. DOI: 10.1126/science.aan5980
16. Carslaw H. S., Jaeger J. C. Conduction of Heat in Solids. Oxford: Oxford Science Publications, 1959, 510 p.
17. Putley E. H. The pyroelectric detector. In: Semiconductors and Semimetals. Vol. 5. R. K. Willardson and A. C. Beer (Eds.). New York: Academic Press, 1970, pp. 259–285.
18. Kubo R. Thermodynamics. An Advanced Course with Problems and Solutions. Amsterdam; New York: North-Holland Pub. Co, 1968, Ch. 3(\$1), p. 186.
19. Adby P. R. Applied Circuit Theory: Matrix and Computer Methods. London: Ellis Horwood Ltd., 1980.
20. Blevin W. R., Geist J. Influence of black coatings on pyroelectric detectors. *Appl. Optics*, 1974, vol. 13, no. 5, p. 1171. DOI: 10.1364/AO.13.001171
21. Zajasz J. Pyroelectric response to step radiation signals in thin ferroelectric films on a substrate. *Thin Solid Films*, 1979, vol. 62, no. 2, p. 229. DOI: 10.1016/0040-6090(79)90310-9
22. Samoilov V. B., Yoon Y. S. Frequency response of multilayer pyroelectric sensors. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 1998, vol. 45, no. 5, p. 1246. DOI: 10.1109/58.726450
23. Liu S. T., Long D. Pyroelectric detectors and materials. *Proc. IEEE*, 1978, vol. 66, no. 1, p. 14. DOI: 10.1109/PROC.1978.10835
24. Ye H.-J., Qian X.-S., Jeong D.-Y., Zhang S., Zhou Y., Shao W.-Z., Zhen L., Zhang Q. M. Giant electrocaloric effect in BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ thick film. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 105, no. 15, p. 152908. DOI: 10.1063/1.4898599
25. Kell R. C., Hellicar N. J. Structural transitions in barium titanate-zirconate transducer materials. *Acta Acustica united with Acustica*, 1956, vol. 6, no. 2, pp. 235–245.
26. Hennings D., Schnell A., Simon G. Diffuse ferroelectric phase transitions in Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, vol. 65, no. 11, p. 539. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10778.x
27. Yu Z., Ang C., Guo R., Bhalla A. S. Ferroelectric-relaxor behavior of Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O₃ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 92, no. 5, p. 2655. DOI: 10.1063/1.1495069
28. Kleemann W., Miga S., Dec J., Zhai J. Crossover from ferroelectric to relaxor and cluster glass in BaTi_{1-x}Zr_xO₃ (x = 0.25–0.35) studied by non-linear permittivity. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 102, no. 23, p. 232907. DOI: 10.1063/1.4811089
29. Lei C., Bokov A. A., Ye Z.-G. Ferroelectric to relaxor crossover and dielectric phase diagram in the BaTiO₃–BaSnO₃ system. *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, no. 8, p. 084105. DOI: 10.1063/1.2715522
30. Roberts S. Dielectric properties of lead zirconate and barium-lead zirconate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1950, vol. 33, no. 2, pp. 63–66. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1950.tb14168.x
31. Guzmán-Verri G. G., Littlewood P. B. Why is the electrocaloric effect so small in ferroelectrics? *APL Mater.*, 2016, vol. 4, no. 6, p. 064106. DOI: 10.1063/1.4950788
32. Tang X. G., Chew K.-H., Chan H. L. W., Diffuse phase transition and dielectric tunability of Ba(Zr_yTi_{1-y})O₃ relaxor ferroelectric ceramics. *Acta Materialia*, 2004, vol. 52, no. 17, p. 5177. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.07.028
33. Suchanek G., Gerlach G. The impact of the P–E hysteresis on the performance of electrocaloric cooling. *Ferroelectrics*, 2017, vol. 516, no. 1, p. 1. DOI: 10.1080/00150193.2017.1362231
34. Lyeo Ho-Ki, Cahill D. G. Thermal conductance of interfaces between highly dissimilar materials. *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 73, no. 14, p. 144301. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.144301
35. George P. K., Thompson E. D. The Debye temperature of nickel from 0 to 300 K. *J. Phys. Chem. Solids*, 1967, vol. 28, no. 12, p. 2539. DOI: 10.1016/0022-3697(67)90040-6
36. Lide D. R. (Ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton (FL, USA): CRC Press. 2005, 2660 p.
37. Yuan S. P., Jiang P. X. Thermal conductivity of small nickel particles. *Int. J. Thermophys.*, 2006, vol. 27, no. 2, p. 581. DOI: 10.1007/s10765-005-0003-4
38. Stoner E. C. VI. The specific heat of nickel. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 7*, 1936, vol. 22, no. 145, pp. 81–106. DOI: 10.1080/14786443608561668
39. Fujimoto J. G., Liu J. M., Ippen E. P. Femtosecond laser interaction with metallic tungsten and nonequilibrium electron and lattice temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, vol. 53, no. 19, pp. 1837–1840. DOI: 10.1103/PhysRevLett.53.1837
40. Schoenlein R. W., Lin W. Z., Fujimoto J. G., Eesley G. L. Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, vol. 58, no. 16, p. 1680. DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.1680
41. Ishidate T., Sasaki S. Elastic anomaly and phase transition of BaTiO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, vol. 62, no. 1, pp. 67–70. DOI: 10.1103/PhysRevLett.62.67
42. He Y. Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics. *Thermochimica Acta*, 2004, vol. 419, no. 1–2, pp. 135–141. DOI: 10.1016/j.tca.2004.02.008
43. Chase D. R., Lee-Yin C., York R. A. Modeling the capacitive nonlinearity in thin-film BST varactors. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 2005, vol. 53, no. 10, p. 3215. DOI: 10.1109/TMTT.2005.855141
44. Park W. Y., Hwang C. S. Film-thickness-dependent Curie-Weiss behavior of (Ba,Sr)TiO₃ thin-film capacitors having Pt electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 85, no. 22, p. 5313. DOI: 10.1063/1.1828583
45. Lee B. T., Hwang C. S. Influences of interfacial intrinsic low-dielectric layers on the dielectric properties of sputtered (Ba,Sr)TiO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 77, no. 1, pp. 124–126. DOI: 10.1063/1.126897
46. Wang J., Zhang T., Zhang B., Jiang J., Pan R., Ma Z. Interfacial characteristic of (Ba,Sr)TiO₃ thin films deposited on different bottom electrodes. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2009, vol. 20, no. 12, p. 1208. DOI: 10.1007/s10854-009-9853-z
47. Majumdar A., Reddy P. Role of electron-phonon coupling in thermal conductance of metal-nonmetal interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 84, no. 23, p. 4768. DOI: 10.1063/1.1758301
48. Mantelli M. B. H., Yovanovich M. M. Thermal Contact Resistance, ch. 16. In: Spacecraft Thermal Control Handbook. Vol. I: Fundamental Technologies. El Segundo (CA): The Aerospace Press, 2002, 836 p.

49. Iossel' Yu. Ya., Kochanov E. S., Strunsky M. G. *Rasshet elektricheskoi emkosti* [Calculation of Electrical Capacity]. Leningrad: Energoisdat, 1981, 288 p. (In Russ.)
50. Xu J., Fisher T. S. Enhancement of thermal interface materials with carbon nanotube arrays. *Int. J. Heat Mass Trans.*, 2006, pp. 49, no. 9–10, p. 1658. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.09.039
51. Song W.-B., Sutton M. S., Talghader J. J. Thermal contact conductance of actuated interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 81, no. 7, p. 1216. DOI: 10.1063/1.1499518
52. Chen J., Zhang W., Feng Z., Cai W. Determination of thermal contact conductance between thin metal sheets of battery tabs. *Int. J. Heat Mass Trans.*, 2014, vol. 69, p. 473. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.042
53. Cho J., Richards C., Bahr D., Jiao J., Richards R. Evaluation of contacts for a MEMS thermal switch. *J. Micromech. Microeng.*, 2008, vol. 18, no. 10, p. 105012. DOI: 10.1088/0960-1317/18/10/105012
54. Jia Y., Ju Y. S. Solid–liquid hybrid thermal interfaces for low–contact pressure thermal switching. *J. Heat Transfer.*, 2014, vol. 136, no. 7, p. 074503(4p). DOI: 10.1115/1.4027205
55. Cha G., Ju Y. S. Reversible thermal interfaces based on microscale dielectric liquid layers. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 94, no. 21, p. 211904. DOI: 10.1063/1.3142866
56. Xu Y., Luo X., Chung D. D. L. Sodium silicate based thermal interface material for high thermal contact conductance. *J. Electron. Packag.*, 1999, vol. 122, no. 2, p. 128. DOI: 10.1115/1.483144
57. Kumar K., Ayyagari N., Fisher T. S. Effects of graphene nanopetal outgrowths on internal thermal interface resistance in composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, no. 10, p. 6678. DOI: 10.1021/acsami.5b11796
58. Kimling J., Philippi-Kobs A., Jacobsohn J., Oepen H. P., Cahill D. G. Thermal conductance of interfaces with amorphous SiO₂ measured by time–resolved magneto–optic Kerr–effect thermometry. *Phys. Rev. B*, 2017, vol. 95, no. 18, p. 184305. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.184305
59. Zhu J., Tang J. D., Wang W., Liu J., Holub K. W., Yang R. Ultrafast thermoreflectance techniques for measuring thermal conductivity and interface thermal conductance of thin films. *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 108, no. 9, p. 094315. DOI: 10.1063/1.3504213
60. Pietrak K., Wiśniewski T. S., Kubiś M. Application of flash method in the measurements of interfacial thermal resistance in layered and particulate composite materials. *Thermochimica Acta*, 2017, vol. 654, pp. 54–64. DOI: 10.1016/j.tca.2017.05.007
61. Narumanchi S., Mihalic M., Kelly K., Eesley G. Thermal interface materials for power electronics applications. *11th Intersociety Conf. Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITHERM 2008)*. Orlando (FL, USA), 2008, 10 pp. DOI: 10.1109/ITHERM.2008.4544297
62. Khounsary A. M., Chojnowski D., Assoufid L., Worek W. M. Thermal contact resistance across a copper–silicon interface. *Proc. SPIE. Vol. 3151, High heat flux and synchrotron radiation beamlines*. San Diego (CA, USA), 1997, pp. 45–51. DOI: 10.1117/12.294497
63. Asano M., Ogata J., Yosinaga Y. Quantitative evaluation of contact thermal conductance in a vacuum as a result of simulating the effect of cooling. *SPIE Proc. Vol. 1739, High heat flux engineering*. San Diego (CA, USA), 1993, pp. 652–656. DOI: 10.1117/12.140520
64. Shah R. K., London A. L. *Laminar Flow Forced Convection in Ducts*. New York: Academic Press, 1978, p. 205.
65. Takács G., Szabó P.G., Bognár Gy. Modelling of the flow–rate dependent partial thermal resistance of integrated microscale cooling structures. *Microsyst. Technol.*, 2017, vol. 23, no. 9, pp. 4001–4010. DOI: 10.1007/s00542-016-2879-2
66. PSF–20cSt Pure Silicone Fluid. URL: <http://www.clearcoproducts.com/pdf/low-viscosity/NP-PSF-20cSt.pdf> (accessed: 28.03.2020).
67. Tools and Basic Information for Design, Engineering and Construction of Technical Applications. URL: <http://www.engineeringtoolbox.com> (accessed: 28.03.2020).
68. Application/Tech Guide — Galden Fluids. URL: <http://www.swantek.com/html/products/galden.htm> (accessed: 28.03.2020).
69. Koehler R., Bruchhaus R., Pitzer D., Primig R., Schreiter M., Wersing W., Winkler B., Gerlach G., Hofmann G., Heß N. Pyroelectric thin film presence detector arrays with micromachined pixels. *Integr. Ferroelectrics*, 2002, vol. 44, no. 1, pp. 77–90. DOI: 10.1080/10584580215151
70. Zhang X., Grigoropoulos C. P. Thermal conductivity and diffusivity of freestanding silicon nitride thin films. *Rev. Sci. Instrum.*, 1995, vol. 66, p. 1115. DOI: 10.1063/1.1145989
71. Information about Dow Corning® brand silicone encapsulants, Dow Corning Corp., 2005. URL: <http://bdml.stanford.edu/twiki/pub/Rise/PDMSProceSS/PDMSdatasheet.pdf> (accessed: 22.03.2020).
72. Suchanek G., Gerlach G. Materials and device concepts for electrocaloric refrigeration. *Phys. Scr.*, 2015, vol. 90, no. 9, p. 094020. DOI: 10.1088/0031-8949/90/9/094020

Acknowledgements.

This work was supported by the German Research Foundation (DFG) within the Priority Program «Ferroic Cooling» (SPP1599, project B6).

The authors thank R. Liebschner for providing fig. 1, 6.

Received April 16, 2018

* * *