

# **Materiais com o elevado efeito eletrocalórico para aplicações em sistemas alternativos de refrigeração**

**A. Ries<sup>1\*</sup>, G.A. Porto<sup>1</sup>, M.V.L. Fook<sup>1</sup>, T.B. Fidéles<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-900, Campina Grande – Paraíba

(Recebido em 30/02/2010; revisado em 30/03/2010; aceito em 18/04/2010)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

---

## **Resumo:**

Ao aplicar uma voltagem num capacitor preenchido com adequado material dielétrico, observa-se uma mudança de temperatura. Isto é conhecido como efeito eletrocalórico na literatura científica e pode ser utilizado em sistemas alternativos de refrigeração. Neste artigo revisamos a física do efeito eletrocalórico e explicamos detalhadamente o princípio de operação da refrigeração eletrocalórica. Depois discutimos materiais com efeito eletrocalórico elevado e resumimos as informações mais relevantes relacionadas a estruturas, sínteses e propriedades. Finalmente damos impulsos para novas pesquisas interessantes com fim de controlar e compreender melhor o efeito eletrocalórico.

**Palavras-chave:** Refrigeração eletrocalórica; efeito eletrocalórico; materiais ferroelétricos.

---

## **Abstract:**

When applying an electric field across a capacitor filled with an appropriate ferroelectric material, a change in temperature is observed. This so-called electrocaloric effect can be utilized in alternative refrigeration systems. In this article we review the physics of the electrocaloric effect and explain in detail the operation scheme of an electrocaloric refrigerator. Next we discuss materials with elevated electrocaloric effect and give the most relevant information regarding their structures, synthesis and properties. Finally, we point to ideas for new research projects in this interesting field in order to gain a better control and understanding of the electrocaloric effect.

**Keywords:** Electrocaloric refrigerators; electrocaloric effect; ferroelectric materials.

---

\* E-mail : [andreasries@yahoo.com](mailto:andreasries@yahoo.com) (A. Ries)

## 1. Introdução

O efeito eletrocalórico manifesta-se em uma alteração de temperatura de um material após aplicação ou redução de um campo elétrico suficientemente rápido para não trocar calor com o ambiente (condições adiabáticas). Principalmente, este efeito pode ser observado em qualquer material mostrando uma dependência da polarização com a temperatura. Materiais ferroelétricos possuem esta propriedade porque suas curvas de histerese (diagrama polarização versus campo elétrico) tanto como a constante dielétrica são altamente dependentes da temperatura.

Matematicamente tal mudança na temperatura de um material pode ser expressa pela equação diferencial (Eq. 1) [1, 2]

$$dT = -\frac{T}{c} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (1)$$

em que  $dT$  representa a mudança de temperatura causada pela mudança do campo elétrico  $dE$ ,  $c$  a capacidade calorífica por volume unitário sob campo elétrico constante, e  $P$  é a polarização.

Na escala microscópica do material o efeito pode ser entendido, considerando que a entropia do material não é constante ao polarizar ou despolarizá-lo. Em um material polarizado, os dipolos são mais alinhados na direção do campo elétrico, e este maior grau de organização reduz a entropia, comparando com a situação dos dipolos não alinhados. De acordo com as leis de termodinâmica, uma mudança de entropia ( $dS$ ) é igual a uma mudança de calor ( $dQ$ ) (reversível) dividido pela temperatura absoluta. Porém, fica claro que quando a entropia de um sistema diminui, ocorre liberação de calor.

Quanto mais um material puder ser polarizado, tanto maior será a mudança da entropia associada ao aumento da temperatura no material.

## 2. Histórico da refrigeração alternativa

O refrigerador tradicional doméstico comprime, através de um motor elétrico, um gás circulando entre o interior e o exterior da geladeira. Quando o gás for comprimido, o calor é liberado e transferido ao exterior através de um condensador. Esta condensação gera o

gás na fase líquida. Dentro da geladeira, numa serpentina do freezer, este líquido é permitido evaporar passo a passo antes de ser recomprimido no compressor. Esta evaporação consome calor que será retirado do interior da geladeira, e assim diminuindo a sua temperatura.

Nos anos setenta foram utilizados fluorclorocarbonos como gases circulando nos refrigeradores, o que ocasionou maiores preocupações entre os cientistas, porque tais substâncias têm o poder de destruir a camada de ozônio atmosférica. Também a compressão de gás naquele ciclo causa perdas de energia elétrica, porém, a eficiência do refrigerador é limitada.

Por isso cientistas substituíram o gás circulante por butano e tentaram buscar novos ciclos de refrigeração utilizando materiais dielétricos como materiais ativos.

O interesse nesta tecnologia existe desde os anos 60, nos quais os primeiros artigos foram publicados. Porém, naquela época, o interesse não foi principalmente para refrigerar, e sim para converter o calor ambiental em energia elétrica [3-13].

Recentemente estas pesquisas foram ampliadas para ferroelétricos em forma de monocristais de alta pureza [14-16].

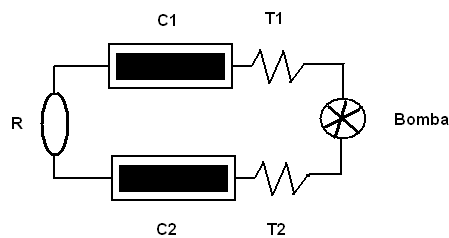
Entre os anos de 1988 e 1995, muita atenção foi dada ao efeito eletrocalórico na Rússia. Cientistas russos montaram o primeiro protótipo de refrigerador mundial sem compressor baseado numa cerâmica ferroelétrica de tantalato de chumbo e escândio. O dispositivo operou em temperatura ambiente e os resultados produziram uma série de artigos demonstrando uma excelente eficiência energética [17-22].

Também existem estudos do efeito, com o propósito de gerar sistemas de refrigeração operando na temperatura de nitrogênio líquido [23]. Neste presente trabalho, não será considerado estes sistemas, focando as propriedades de tais materiais em temperaturas ambientais ou ainda mais elevadas.

## 3. Refrigeração eletrocalórica

O dispositivo mais simples de refrigeração utilizando materiais dielétricos consiste em cinco partes: Duas bancas de capacitores com material ferroelétrico ( $C1$  e  $C2$ ), duas emissoras de calor ( $T1$  e  $T2$ ) com a função de transmitir calor ao ambiente, o receptor ( $R$ ) de calor (a

temperatura deste deveria ser diminuída durante os ciclos) e uma bomba para puxar um líquido de um capacitor pelos emissores de calor ao outro capacitor ( Figura 1).



**Figura 1:** Esquema de um refrigerador eletrocalórico

Este líquido tem a função de transportar quantidades de calor.

No início da operação, o equipamento está desligado e todas as partes têm a mesma temperatura do ambiente. O ciclo consiste nos passos seguintes:

Passo 1: Polarizar o dielétrico na unidade C1. Isso aumenta a temperatura do dielétrico.

Passo 2: Transferir por meio de bomba o líquido na unidade C1 pelos emissores de calor T1 e T2 na unidade C2. Assim a temperatura do líquido com origem C1 se reduz ao nível ambiente.

Passo 3: Despolarizar a unidade C1 e polarizar a unidade C2. O líquido na unidade C2 é aquecido e o líquido na unidade C1 resfria abaixo do nível ambiental.

Passo 4: Por meio da bomba, transferir o líquido na unidade C1 pelo receptor de calor R na unidade C2. Simultaneamente transferir o líquido na unidade C2 pelos emissores T1 e T2 na unidade C1. R resfria, e idealmente o líquido

entrando na unidade C2 tem a temperatura ambiente. Também se resfria o líquido com origem da unidade C2 e tem a temperatura ambiente ao entrar na unidade C1.

Agora é somente repetir os passos 3 e 4 considerando que sempre uma das unidades C1 e C2 tem que ser polarizada enquanto a outra tem que ser despolarizada ao mesmo tempo. O fluxo de troca de líquido sempre tem que levar o líquido da unidade que se resfriou pelo receptor de calor R.

#### 4. Materiais relevantes

Nesta seção, serão mencionados materiais relevantes e o método de preparação, onde após aplicação de um campo elétrico, foi comprovada a obtenção de uma mudança de temperatura de 1 K ou mais. Tabela 1 resume os materiais juntamente com a temperatura de transição de fase, que é próximo à temperatura de operação do refrigerador.

##### 4.1. Tantalato de chumbo e escândio

Tantalato de chumbo e escândio (PST),  $\text{PbSc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ , tem estrutura perovskita [24] com a fórmula  $\text{AB}'_{0,5}\text{B}''_{0,5}\text{O}_3$ , com a razão 1:1 dos cátions B' e B''. PST é um ferroelétrico quando quimicamente organizado. Torna-se um ferroelétrico relaxor quando quimicamente desorganizado. O grau da organização do sítio B em PST pode ser controlado por tratamento térmico, assim modificando a propriedade relaxor.

**Tabela 1:** Visão geral sobre materiais, cujas temperaturas de transição ferroelétrico para paraelétrico, e a mudança de temperatura medida ( $\Delta T$ ).

Material	Temp.	$\Delta T$
$\text{PbSc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ cerâmicas	26 °C	1,8 K
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$ filmes finos	222 °C	12 K
$\text{Pb}_{0,99}\text{Nb}_{0,02}[(\text{Zr}_{0,73}\text{Sn}_{0,27})_{0,93}\text{Ti}_{0,07}]_{0,98}\text{O}_3$ cerâmicas	148 °C	2 K
0,9 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ * 0,1 $\text{PbTiO}_3$ filmes finos	60 °C	5 K
0,85 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ * 0,15 $\text{PbTiO}_3$ cerâmicas	18 °C	1,6 K
Filmes finos de copolímero:vinilideno fluoreto 55% trifluoroetileno 45%	70 °C	12 K
Filmes finos de copolímero:vinilideno fluoreto 59,2% trifluoroetileno 33,6% clorofluoroetileno 7,2%	-----	12 K

Convencionalmente, o material é preparado em duas etapas. Primeiramente, um precursor com estrutura wolframita tem que ser preparado ao calcinar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  em  $1350^\circ\text{C}$  por 4h, seguido por uma segunda calcinação do produto com  $\text{PbO}$  em  $1000^\circ\text{C}$  por 3h. Segundo a literatura [24], estas duas etapas de calcinação podem ser unificados ao ativar os óxidos mecânico-quimicamente.

Também foi possível preparar o material por método sol-gel, porém este método exige precursores muito caros e uma temperatura de calcinação ainda mais elevada de  $1400^\circ\text{C}$  [24].

Pelo método de sputtering [25] e de spin coating através de um precursor de alkóxidos [26], o tantalato foi também preparado em forma de filmes finos com propriedades similares a das cerâmicas.

Pesquisadores russos [17] foram os únicos que mediram o efeito eletrocalórico para cerâmicas com temperatura de Curie de  $26^\circ\text{C}$ . Na faixa de temperaturas de  $16\text{-}26^\circ\text{C}$  eles encontraram um  $\Delta T$  de  $1,4\text{-}1,8$  K (campo elétrico aplicado  $15\text{-}25$  kV/cm). Estes autores também investigaram as propriedades de envelhecimento das cerâmicas. Em testes de até  $3 \times 10^8$  ciclos de polarização-despolarização, nenhuma mudança foi detectada. Esta propriedade é altamente importante e o  $\text{PbSc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$  é o único material confirmado no qual o efeito eletrocalórico não mudou após uma certa quantidade de ciclos de polarização-despolarização. O que impede o material de ser aplicado comercialmente é o preço extremamente alto do escândio.

#### 4.2. Titanato de chumbo e zircônio

Um outro material bastante estudado é o titanato de chumbo enriquecido com zircônio (PZT). PZT com a fórmula química  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$  é ortorrômbico e antiferroelétrico na temperatura ambiente. Ao aquecer a  $120^\circ\text{C}$ , a estrutura se converte numa fase romboédrica e ferroelétrica. Existe uma forte histerese nesta transformação, a estrutura se rearranja em antiferroelétrica durante resfriamento, somente abaixo de  $80^\circ\text{C}$ . A temperatura Curie de PZT ferroelétrico é de  $225^\circ\text{C}$ . Mischenko et al. [27] prepararam filmes finos com espessura de  $350\text{nm}$  via método sol-gel e encontraram uma excelente mudança na temperatura de  $12$  K ao aplicar um campo elétrico de  $776$  kV/cm (o que corresponde a

uma voltagem de  $25$  V) próximo à temperatura Curie, que os autores relatam como de  $222^\circ\text{C}$ . Uma corrente de fuga muito baixa de  $50$  nA foi encontrada, o que habilita o material para aplicações técnicas.

Uma modificação de PZT com Sn e Nb,  $\text{Pb}_{0,99}\text{Nb}_{0,02}[(\text{Zr}_{0,73}\text{Sn}_{0,27})_{0,93}\text{Ti}_{0,07}]_{0,98}\text{O}_3$  foi estudado em forma de cerâmicas. Em  $150^\circ\text{C}$ , pouco acima da temperatura de Curie (de  $148^\circ\text{C}$ ) um efeito eletrocalórico de  $2$  K foi medido [28].

Cerâmicas de PZT com teor de zircônio ainda mais elevado e dopadas com óxido de nióbio,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,97}\text{Ti}_{0,03})\text{O}_3 + 3,9$  mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ , são também interessantes para aplicações em temperaturas ambientais. Gonzalo et al. [29] observaram uma alta variação na polarização deste material periodicamente alterando a temperatura sobre a média de  $49^\circ\text{C}$ . Infelizmente, estes autores não mediram o efeito eletrocalórico sobre um campo elétrico aplicado, não revelaram o método de síntese do material, assim como não caracterizaram as cerâmicas por difração de raios X.

#### 4.3. PMN-PT

Recentemente um efeito eletrocalórico muito elevado foi encontrado em filmes finos do ferroelétrico relaxor  $0,9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0,1\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) próximo a  $60^\circ\text{C}$  [30]. O material  $0,9$  PMN- $0,1$  PT é um ferroelétrico romboédrico do tipo relaxor em temperatura ambiente. A fase paraelétrica (cúbica) forma-se acima da temperatura Curie de  $60^\circ\text{C}$ . O material foi preparado via método sol-gel, os filmes depositados por spin-coating e calcinados em  $750^\circ\text{C}$  [30]. Em filmes com espessura de  $260$  nm, a temperatura mudou em  $5$  K ao aplicar uma voltagem de  $25$  V.

O composto também foi preparado com estequiometria  $0,85\text{PMN} - 0,15\text{PT}$  em forma de cerâmicas por método de sol-gel e posteriormente sinterização tradicional do material [31]. Essas cerâmicas não possuíram as mesmas boas propriedades como foram apresentadas acima. O efeito máximo obtido foi uma mudança de temperatura de  $1,59$  K em  $18^\circ\text{C}$  sob um campo elétrico de  $16$  kV/cm.

Guyomar et al. [32, 33] reportaram um estudo de calorimetria exploratória diferencial em cerâmicas de  $0,75\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0,25\text{PbTiO}_3$  preparadas por mistura de óxidos. O fluxo de calor em corpos

com espessura de 1mm foi medido quando a amostra foi sujeita à polarização num campo elétrico. O calor trocado com o ambiente foi de 0.2 J/g, perto da temperatura Curie de 125° C ao aplicar um campo elétrico de 2,5 kV/mm. Mesmo sabendo que os autores não reportam diferenças de temperatura, o material poderia tornar-se relevante.

#### 4.4. Polímeros ferroelétricos

Um grande efeito eletrocalórico foi observado em um copolímero de fluoreto de vinilideno e trifluoroetileno na razão molar 55:45 [34]. O material não é do tipo relaxor e transforma-se numa fase paraelétrica acima de 70°C; um pouco acima desta temperatura, em que os autores demonstraram uma mudança de temperatura de 12 K utilizando campos elétricos de 2,09 MV/cm. Até 110°C, o efeito eletrocalórico nunca é menor que 10 K.

Ao polimerizar vinilideno fluoreto e trifluoroetileno juntamente com clorofluoroetileno (razão molar 59,2 : 33,6 : 7,2 mol %), o material converte-se em um ferroelétrico tipo relaxor, que não mostra nenhuma transição de fase na faixa de temperatura investigada (-20 - 100°C) (não muda a curva de histerese). Porém a constante dielétrica depende altamente da temperatura, o que foi interpretado por formação de domínios no material.

A 55°C, uma mudança na temperatura de 12 K foi obtida, sendo comparável ao copolímero previamente mencionado. Porém, um campo elétrico mais alto é necessário para induzir o efeito. Para o tripolímero o campo aplicado foi ao redor de 3,07 MV/cm, bem mais alto que 2,09 MV/cm para o bi-polímero. Os autores sugeriam uma transição de fase para o tripolímero ao aplicar o campo elétrico, porque somente o alinhamento dos domínios não pode explicar grandes mudanças de entropia para observar este efeito eletrocalórico elevado.

Os filmes podiam ser preparados com espessura de 0,4 - 2 micrometros, o que corresponde a uma voltagem aplicada entre 80 e 120 V para observar o efeito.

#### 5. Conclusões

Um grande efeito eletrocalórico requer grandes mudanças de entropia, conseqüentemente o material deve ser capaz de

gerar grandes mudanças de polarização. Os materiais acima discutidos mostram claramente que o efeito eletrocalórico pode ser observado um pouco abaixo e acima da temperatura de transição de fase.

Ferroelétricos do tipo relaxor são preferidos porque apresenta uma transição menos localizada a certa temperatura de transição. Isso amplifica a faixa de temperatura em que o efeito eletrocalórico pode ser observado.

Ainda não está claro se polímeros são superiores às cerâmicas, pois faltam resultados do envelhecimento dos copolímeros. Por outro lado, filmes finos de tais polímeros orgânicos podem ser fabricados em temperaturas mais baixas, porque não requerem um processamento de calcinação. Assim o material de suporte não precisa ser resistente a altas temperaturas.

Estudos termodinâmicos mostraram que para filmes finos cerâmicos, o efeito eletrocalórico também depende das condições mecânicas dos filmes após serem calcinados, pois tais condições originam tensões na rede cristalina da interface filme-substrato. O efeito eletrocalórico pode ser controlado ao calcinar os filmes acima de eletrodos cerâmicos condutivos com estrutura cristalina completamente diferente ou muito semelhante ao material ativo. Esta ferramenta de otimização torna os filmes finos em materiais muito interessantes

Estudos sistemáticos são necessários sobre a influência de dopantes ou microestrutura de filmes (tamanho de grão) neste efeito.

#### Agradecimentos

O autor agradece gentilmente pelo apoio financeiro aos órgãos de fomento, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ).

#### Referencias

- [1] Thacher P.D. Electrocaloric effects in some ferroelectric and antiferroelectric  $Pb(Zr,Ti)O_3$  compounds. *Journal of Applied Physics*, Vol. 39, No. 4, pp. 1996-2002, 1968.
- [2] Arkhipov M.A. Description and prediction of the electrocaloric effect in ferroelectrics. *Inorganic Materials*, Vol. 31, No. 6, pp. 760-762, 1995.

- [3] Miller B. The ferroelectric converter. *Electromechanical Design*, Vol. 3. pp. 15-17, 1959
- [4] Miller B. Ferroelectrics generate power. *Electronics*, Vol. 32, pp.88-90, 1959
- [5] Kovit B. Ferroelectric power source. *Space Aeronautics*, Vol. 33, pp. 131-133, 1960
- [6] Gonzalo J.A. Ferroelectric materials as energy converters. *Ferroelectrics*, Vol. 11, pp. 423-430, 1976
- [7] Hoh S.R. Conversion of thermal to electrical energy with ferroelectric materials. *Proceedings of the IEEE*, Vol. 51, pp.838-845, 1963
- [8] Childress J.D. Application of ferroelectric material in an energy conversion device. *Journal of Applied Physics*, Vol. 33, No. 5, pp. 1793-1798, 1962
- [9] Clingman W.H., Moore R.G. Application of ferroelectricity to energy conversion processes. *Journal of Applied Physics*, Vol. 32, No. 4, pp. 675-681, 1961
- [10] Ries A., Simões A.Z., Varela J.A., Longo E. A thermodynamic cycle for heat to electrical energy conversion by means of ferroelectrics. *Electric Spacecraft Journal*, No. 38, pp. 9-12, 2004
- [11] Olson R.B., Evans D. Pyroelectric conversion: Hysteresis loss and temperature sensitivity of a ferroelectric material. *Journal of Applied Physics*, Vol. 54, No. 10, pp. 5941-5944, 1983
- [12] Zaev N.E., Spiridonov Yu.S. Capacitance as a converter of heat to electrical energy. *Russian Electrical Engineering*, Vol. 69, No. 12, pp. 69-72, 1998
- [13] Gonzalo J.A., Wang Y.L., Noheda B., Lifante G, Koralewski M. Direct conversion of thermal energy to electric energy by means of ferroelectric materials. *Ferroelectrics*, Vol. 153, pp. 347-352, 1994
- [14] Khodayari A., Pruvost S., Sebald G., Guyomar D., Mohammad S. Nonlinear pyroelectric energy harvesting from relaxor single crystals. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency control*, Vol. 56, No. 4, pp. 693-699, 2009
- [15] Sebald G., Lefeuvre E., Guyomar D. Pyroelectric energy conversion: Optimization principles. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency control*, Vol. 55, No. 3, pp. 538-551, 2008
- [16] Guyomar D., Pruvost S., Sebald G. Energy harvesting based on FE-FE transition in ferroelectric single crystals. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency control*, Vol. 55, No. 2, pp. 279-285, 2008
- [17] Sinyavsky Y.V., Pashkov N.D., Gorovoy Y.M., Lugansky G.E. The optical ferroelectric ceramic as working body for electrocaloric refrigeration. *Ferroelectrics*, Vol. 90, pp.213-217, 1989
- [18] Sinyavskii Yu.V., Luganskii G.E. Testing of a model and predicting the characteristics of electrocaloric refrigerators. *Doklady Physical Chemistry*, Vol. 323, pp. 130-133, 1992
- [19] Sinyavsky Yu.V., Lugansky G.E., Pashkov N.D. Electrocaloric refrigeration: Investigation of a model and prognosis of mass and efficiency indexes. *Cryogenics*, Vol. 32, No. SUP, pp. 28-31, 1992
- [20] Sinyavsky Y.V., Brodyansky V.M. Experimental testing of electrocaloric cooling with transparent ferroelectric ceramic as a working body. *Ferroelectrics*, Vol. 131, pp. 321-325, 1992
- [21] Sinyavskii Yu.V. Electrocaloric refrigerators: A promising alternative to current low-temperature apparatus. *Chemical and Petroleum Engineering*, Vol. 31, No. 6, pp. 295-306, 1995
- [22] Sinyavskii Yu.V. Analysis of the efficiency of an electrocaloric cryorefrigerator. *Chemical and Petroleum Engineering*, Vol. 31, No. 9-10, pp. 501-506, 1995
- [23] Lowless W.N., Clark C.F., Dielectric and electrothermal measurements on  $(\text{Cd}_{0.83}\text{Pb}_{0.17})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  at liquid nitrogen temperatures. *Physical Review*, Vol. 36, No. 1, pp. 459-465, 1987
- [24] Lim J., Xue J.M., Wang J. Ferroelectric lead scandium tantalate from mechanical activation of mixed oxides. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 75, pp. 157-160, 2002
- [25] Huang Z., Donohue P.P., Todd M.A. Jones J.C., Whatmore R.W. Sputtered lead scandium tantalate thin films: crystallization behaviour during post-deposition annealing. *Journal of Physics D – Applied Physics*, Vol. 34, No. 21, pp. 3121-3129, 2001
- [26] Brinkman K., Wang Y., Su D., Tagantsev A., Muralt P., Setter N. The impact of

- chemical ordering on the dielectric properties of lead scandium tantalate  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  thin films. *Journal of Applied Physics*, Vol. 102, Art.-No. 044110, 2007
- [27] Mischenko A.S, Zhang Q., Scott 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*, Vol. 311, pp. 1270-1271, 2006
- [28] Olsen R.B., Butler W.F., Payne D.A., Tuttle B.A., Held P.C. Observation of a polarocaloric (electrocaloric) effect of  $2\text{oC}$  in lead zirconate modified with  $\text{Sn}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$ . *Physical Review Letters*, Vol. 45, No. 17, pp. 1436-1438, 1980
- [29] Duan N., Cereceda N., Noheda B., Fernandez-del-Castillo J.R., Gonzalo J.A. Energy conversion with Zr-rich lead zirconate titanate ceramics. *Applied Physics Letters*, Vol. 71, No. 13, pp. 1786-1788, 1997
- [30] Mischenko A.S, Zhang Q., Scott 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. *Applied Physics Letters*, Vol. 89, Art.-No. 242912, 2006
- [31] Shaobo L., Yanqiu L. Research on the electrocaloric effect on PMN/PT solid solution for ferroelectrics MEMS microcooler. *Materials Science and Engineering B*, Vol. 113, pp. 46-49, 2004
- [32] Guyomar D., Sebald G., Guiffard B., Seveyrat L. Ferroelectric electrocaloric conversion in  $0.75\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.25\text{PbTiO}_3$  ceramics. *Journal of Physics D – Applied Physics*, Vol. 39, pp. 4491-4496, 2006
- [33] Sebald G., Pruvost S., Seveyrat L., Lebrun L., Guyomar D., Guiffard B. Electrocaloric properties of high dielectric constant ferroelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 4021-4024, 2007
- [34] Neese B., Chu B. Lu S.-G., Wang Y., Furman E., Zhang Q.M. Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature. *Science*, Vol. 321, pp. 831-823, 2008
- [35] Qiu J.H., Yiang Q. Misfit strain dependence of electrocaloric effect in epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  thin films. *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, Art.-No. 084105, 2008
- [36] Akcay G., Alpay S.P., Rossetti Jr. G.A., Scott J.F. Influence of mechanical boundary conditions on the electrocaloric properties of ferroelectric thin films. *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, Art.-No. 024104, 2008