

Stefan JERZYNIAK, Marek GAŚSIOREK*

ŁADUNEK ELEKTRYCZNY W UKŁADACH POLIMEROVO-CERAMICZNYCH

Streszczenie

Przy pomocy metody TSC zbadano wpływ ceramiek ferroelektrycznych $BaTiO_3$ i PZT zawartych w laminowanych kompozytach polimerowo-ceramicznych na wielkość zgromadzonego ładunku elektrycznego. W/w laminaty wytworzono metodą wylewania z roztworu na wysoce rezystywną folię PET. W przypadku laminatów zawierających PZT obserwuje się ciągły wzrost wielkości ładunku depolaryzacyjnego w miarę wzrostu zawartości ceramiki w kompozycie. Wielkość ładunku depolaryzacyjnego w laminatach zawierających $BaTiO_3$ rośnie również wraz z zawartością ceramiki, ale jedynie do momentu gdy zawartość ceramiki w kompozycie osiągnie poziom 40% wag.

1. WSTĘP

Coraz szerszego znaczenia w aspekcie praktycznych zastosowań nabierają w ostatnich latach kompozyty czyli materiały dwu- lub wielofazowe, w których poszczególne fazy są specjalnie dobrane i połączone według określonego sposobu tak, by uzyskany produkt kompozytowy charakteryzował się pożądanymi właściwościami fizycznymi [B. Hilczer, 1992, W. Künstler, 2000, G.S. Neugschwandtner, 2000, R.E. Newnham, 1976, G.M. Sessler, 1980]. Najczęściej zmierza się do tego, by wytworzone materiały kompozytowe uzyskały nowe fizyczne właściwości i to takie, które niemożliwe są do uzyskania w jednorodnych materiałach wyjściowych. Jak obecnie już wiadomo o właściwościach kompozytu decyduje szereg czynników. Należy do nich stosunek objętościowy faz tworzących kompozyt, sposób i rodzaj wzajemnego ich połączenia, a także procesy związane z obróbką kompozytu czyli np.: wygrzewanie, polaryzowanie, kształtowanie itp.

W przypadku, gdy jakąś właściwość fizyczną opisują dwa lub trzy współczynniki i dodatkowo każdy ze składników kompozytu różni się tymi współczynnikami, to do opisu fizycznych właściwości otrzymanego kompozytu nie można stosować relacji wynikających z prostych reguł mieszania składników. Należy natomiast przyjąć koncepcje, że właściwości produktu jakim jest kompozyt mogą zależeć addytywnie, iloczynowo czy nawet kombinacyjnie od współczynników opisujących każdy ze składników

z osobna. Prowadzi to nawet do faktu, iż uzyskany kompozyt cechuje się nową właściwością nie występującą w poszczególnych składnikach [B.Hilczer,1992].

Sposoby łączenia faz kompozytu mogą być uporządkowane po wprowadzeniu pojęcia wymiarowości połączenia faz [R.E. Newnham,1976]. Każda z faz może być mianowicie połączona w trzech wzajemnie prostopadłych kierunkach, w dwóch kierunkach, jednym kierunku, lub może wcale się nie łączyć i odpowiadają temu kolejno wymiarowości 3, 2, 1 oraz 0. W przypadku dwufazowego kompozytu mamy 10 różnych sposobów łączenia faz, a w ogólności dla układu n-fazowego liczba możliwych sposobów łączenia faz zdecydowanie wzrasta.

Aby wytworzyć kompozyt o określonych i pożądanym właściwościach należy m.in. dokonać:

- wyboru odpowiednich składników,
- określenia udziałów objętościowych składników,
- opracowania sposobu połączeń wybranych faz.

Często istnieje przy tym konieczność pogodzenia dwóch lub nawet więcej skrajnych, odległych a nawet przeciwstawiających się cech składników, by pożądanym kompozyt dysponował oczekiwaną właściwością. Istnieją przykłady opisane już w literaturze, w których pozytywnie zakończyły się próby uzyskania materiałów o założonych właściwościach, gdy zastosowano jako składniki kompozytu odpowiednio dobrany polimer i połączono go z określoną ceramiką.

Uzyskane przy tym nowe kompozyty cechują się właściwościami nie występującymi w poszczególnych składnikach wyjściowych [J. Kułek,1995, C.S. Lynch 1993].

Nie wystarczają już w takiej sytuacji do opisu cech produktu końcowego proste reguły dotyczące mieszania składników oparte na modelu dwufazowym. Dopiero wprowadzenie pojęcia wymiarowości połączeń składników sprecyzowało, uporządkowało i wyjaśniło możliwe sposoby łączenia faz kompozytu. Tak więc w przypadku dwufazowego kompozytu może istnieć 10 różnych sposobów połączeń faz o możliwych wymiarowościach 3,2,1 lub 0 dla każdego ze składników.

Ze względów praktycznych dużego znaczenia nabierają układy dyspersyjne zawierające ceramikę, rozproszoną z określoną granulacją w matrycy polimerowej. Najprostszym praktycznie sposobem stosowanym do otrzymywania dwufazowych układów dyspersyjnych jest sposób oparty na łączeniu poszczególnych faz o wymiarowościach 0-3. Charakteryzuje się on tym, że trójwymiarowo połączona matryca polimerowa jest wypełniona nie łączącymi się wzajemnie cząstkami ceramiki. Aby uzyskać w ten sposób kompozyty o użytecznych właściwościach piezoelektrycznych należy stosować odpowiednio rozdrobnioną ceramikę ferroelektryczną.

W licznych przykładach przytaczanych w literaturze wykazuje się, że odpowiednio duży efekt piezoelektryczny jest związany już nie tylko z krystalicznymi materiałami ceramicznymi (np.: ceramika tytanianu baru- $BaTiO_3$, czy cyrkoniano tytanian ołowiu - PZT). Może on występować też w niektórych polimerach wykazujących aktywność optyczną, polaryzację spontaniczną, czy rzeczywisty ładunek elektryczny. Do często stosowanych i badanych materiałów elektretowo piezoelektrycznych należą także kom-

pozyty polimerowo-ceramiczne, w których pożądanym składnikiem jest ceramika BaTiO_3 czy też PZT.

Szczególnego znaczenia przy tym nabierają materiały kompozytowe polimerowo-ceramiczne dodatkowo laminowane wysokorezystywnymi foliami polimerowymi i poddane elektryzowaniu. Wytworzenie stanu spolaryzowania związanego głównie z gromadzeniem ładunku na powierzchni styku warstw laminatu stanowi podstawę fizyczną występowania własności piezoelektrycznych. Wielkość i trwałość stanu spolaryzowania takich niejednorodnych układów uzależniona jest od różnych czynników. Należą do nich rodzaj i grubość stykających się warstw, różnice w ich przenikalności elektrycznej i w przewodnictwie elektrycznym itp. Dobierając odpowiednio rodzaj warstw laminatowych, czy modyfikując ich strukturę wpływać można na właściwości elektryczne i sprężyste tych układów. Od dawna znane są metody modyfikowania wewnętrznej struktury układu makrocząsteczkowego. Prowadzą one najczęściej do zmiany stopnia krystaliczności, zmiany uporządkowania łańcuchów, a także zmieniają wielkość obszaru krystalicznego polimeru. Tak więc odpowiednio wytworzone kompozyty polimerowo-ceramiczne po spolaryzowaniu mogą charakteryzować się dobrymi właściwościami elektretowo-piezoelektrycznymi i znajdują zastosowanie w technice. Winny one dodatkowo wykazywać się trwałością i stabilnością stanu naelektryzowania, odpowiednią wytrzymałością mechaniczną i termiczną, a także poddawać się łatwej obróbce związanej z dowolnym kształtowaniem, cięciem itp. Korzystne jest gdy ich otrzymywanie wiąże się z prostą, taną i ekologiczną technologią.

2. CEL PRACY I WARUNKI EKSPERYMENTU

W technice znajdują zastosowanie jedynie te kompozyty polimerowo-ceramiczne o właściwościach elektretowo-piezoelektrycznych, które wykazują się wysoką trwałością i stabilnością naelektryzowania, a dodatkowo odpowiednią wytrzymałością mechaniczną i termiczną oraz dają się łatwo kształtować na drodze cięcia, prasowania itp. Z tych też powodów przywiązano szczególną uwagę do wyboru składników kompozytów, określenia i wielkości granulacji ceramiki ferroelektrycznej. Dokonano także doboru i utrzymywano odpowiednie warunki preparatyki jak również eksperymentalnie określono warunki polaryzowania. Ponadto zwrócono uwagę na określenie wymiarowości połączeń matryca polimerowa-ceramika, jak również kontrolowano stopień zorientowania folii polimerowej stanowiącej podłoże dla wylewanych kompozytów.

Spełniając przyjęte powyżej normy i zastrzeżenia wytworzono dwie serie próbek polimerowo-ceramicznych, których preparatykę oparto na sposobach: wcześniej opatentowanym [M. Gąsiorek, 1994] oraz ostatnio zaproponowanym i opracowanym [M. Gąsiorek., 2000]. Otrzymanie układów kompozytowych polimerowo-ceramicznych typu PA-6/ BaTiO_3 laminowanych folią PET związane było z czterema etapami:

- wytworzono roztwór PA-6 w 99,7% HCOOH ,
- mieszano w/w roztwór z odpowiednią ilością ceramiki BaTiO_3 (mielonej w młynie kulowym, wybierając frakcję o granulacji nie przewyższającej 0,075mm),
- wylewano otrzymaną zawiesinę na wypoziomowane podłoże,

– odparowywano rozpuszczalnik i wygrzewano próbki.

Kompozyt PU/PZT przygotowano uwzględniając następujące etapy:

- sporządzono roztwór PU w DMF o dobranym stężeniu,
- wymieszano ceramikę PZT (mieloną w młynie kulowym, wybierając frakcję o granulacji nie przewyższającej 0,075mm) z roztworem PU w DMF,
- wylano otrzymaną zawiesinę PZT w roztworze PU/PZT na przygotowane wcześniej wypoziomowane podłoże,
- odparowano rozpuszczalnik i wygrzano wytworzony układ.

W obu przypadkach tak dobierano ilości składników do wytworzenia kompozytów PU/PZT i PA-6/BaTiO₃, by zawierały one zmienne zawartości ceramiki o wartościach 20, 40, 60, 80 i 90% wagowych w kompozycie. Znane reguły pozwalały przy tym na określenie objętościowych zawartości ceramiki. W trakcie wytwarzania laminowanych układów kompozytowych polimerowo -ceramicznych zadbano szczególnie by uzyskane próbki cechowały się jak najwyższymi, maksymalnie możliwymi jeszcze do uzyskania technicznie, zawartościami ceramiki w kompozycie (nawet 90% wagowych).

Istniejące reguły teoretyczne pozwalają na określenie i prognozowanie, parametrów elektretowo -piezoelektrycznych laminowanych kompozycji polimerowo -ceramicznych jedynie w przypadkach najprostrzych, uznanych za przypadki modelowe. Reguły te nie rozwiązują problemu doboru polimeru, nie stwarzają możliwości określenia sposobu wypełnienia ceramiką matrycy polimerowej. Nie rozstrzygają kwestii wymiarowości połączeń faz kompozytu, rodzaju komponentów, ani też nie sugerują wielkości ziaren ceramiki (granulacji), czy warunków polaryzowania.

Istnieje zatem konieczność by eksperymentalnie określić wpływ powyższych czynników na trwałość, stabilność i wielkość stanu spolaryzowania, a w dalszej kolejności na aktywność piezoelektryczną badanych układów.

W celu otrzymania laminatów zawierających kompozyty typu

PA-6/BaTiO₃ i PU/PZT dokonano wyboru następujących materiałów wyjściowych:

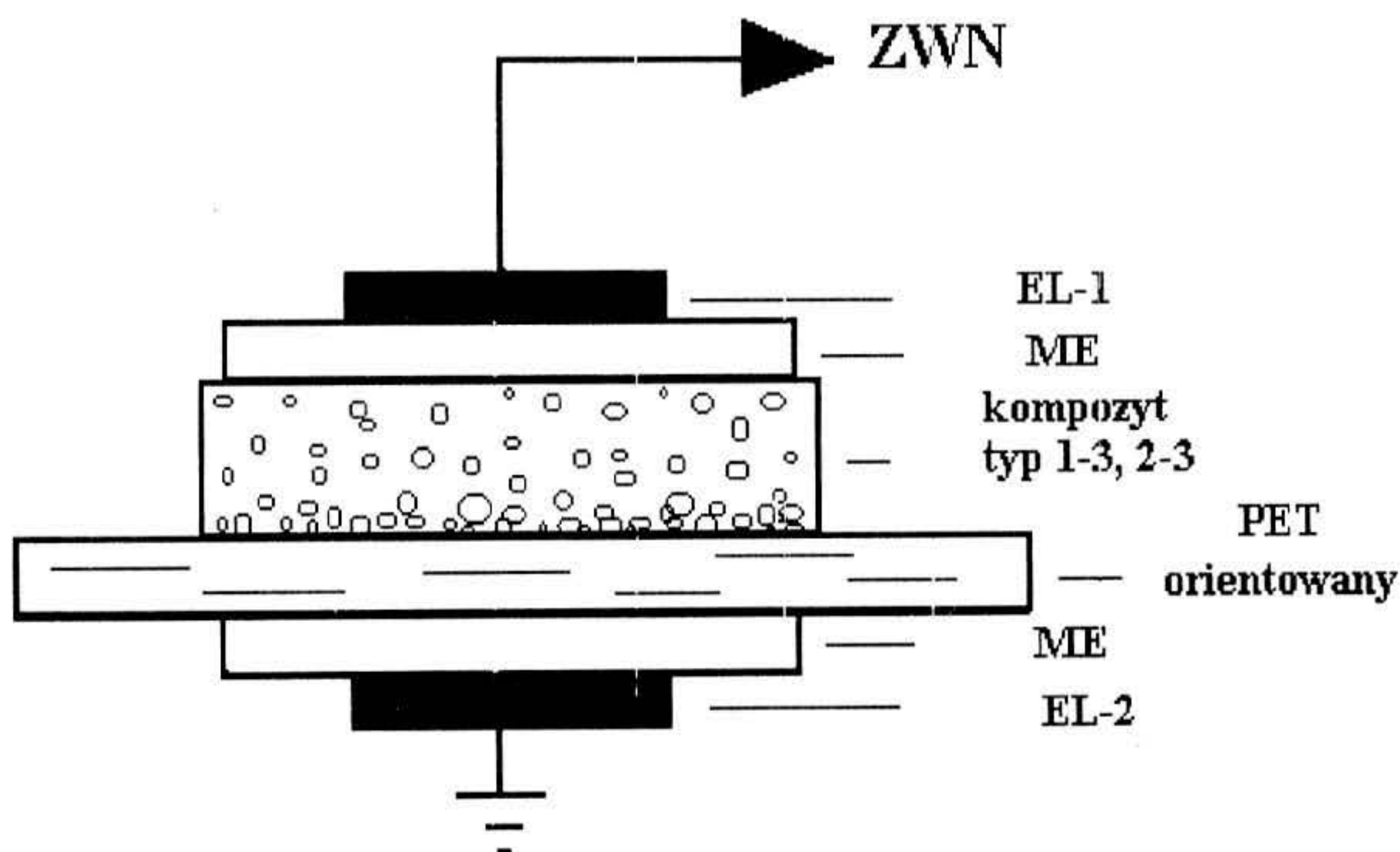
- poliamid – 6 (PA-6) produkowany w ZWS Stilon Gorzów,
- poliuretan (PU) produkowany w postaci granulatu przez firmę Bayer Leverkusen, RFN,
- politereftalan etylenowy (PET) produkowany w Krupskim Młynie w postaci arkuszy o grubości 0,08mm,
- ceramika tytanianu baru (BaTiO₃) i cyrkoniano-tytanian ołowiu (PZT) produkowane w postaci różnych kształtek w zakładach Ceramiki Radiowej „CERAD” w Warszawie.

Z otrzymanych laminatów kompozytowych polimerowo -ceramicznych przygotowywano próbki wycinając krążki o średnicy 3cm, na które nanoszono elektrody z pasty srebrnej o powierzchni ok. 3cm².

Polaryzowanie wytworzonych układów laminowanych wykonano w termostacie dobierając eksperymentalnie temperaturę polaryzowania T_p , natężenie pola polaryzującego

E_p i czas polaryzowania t_p . Pozytywnie zakończył się proces polaryzowania gdy zastosowano parametry o następujących wartościach: $T_p = 403K$, $E_p = 20MV/m$ i $t_p = 30min$. Układ jaki użyto w eksperymencie do polaryzowania próbek kompozytowych zawierających ceramikę rozproszoną w polimerowej matrycy, dodatkowo jeszcze laminowanych jednoosiowo orientowaną folią został schematycznie przedstawiony na rysunku 1. Przedstawiamy też wyjaśnienia niezbędne do opisu rysunku i zastosowane skrótowe oznaczenia elementów tego rysunku:

- ZWN - zasilacz wysokiego napięcia,
- EL-1 -górna elektroda dociskowa -metalowa,
- ME - metalizacja naniesiona na kompozyt,
- kompozyt typ 1-3, 2-3 - kompozyt polimerowo-ceramiczny o wymiarowościach połączeń ceramiki w polimerze typu 1-3 lub 2-3, i granulacji ceramiki $\leq 0,075mm$,
- PET-orientowany - folia PET o grubości 0,08mm jednoosiowo orientowana o dwójłomności $\Delta n = 0,052$,
- EL-2 -dolna elektroda dociskowa -metalowa.



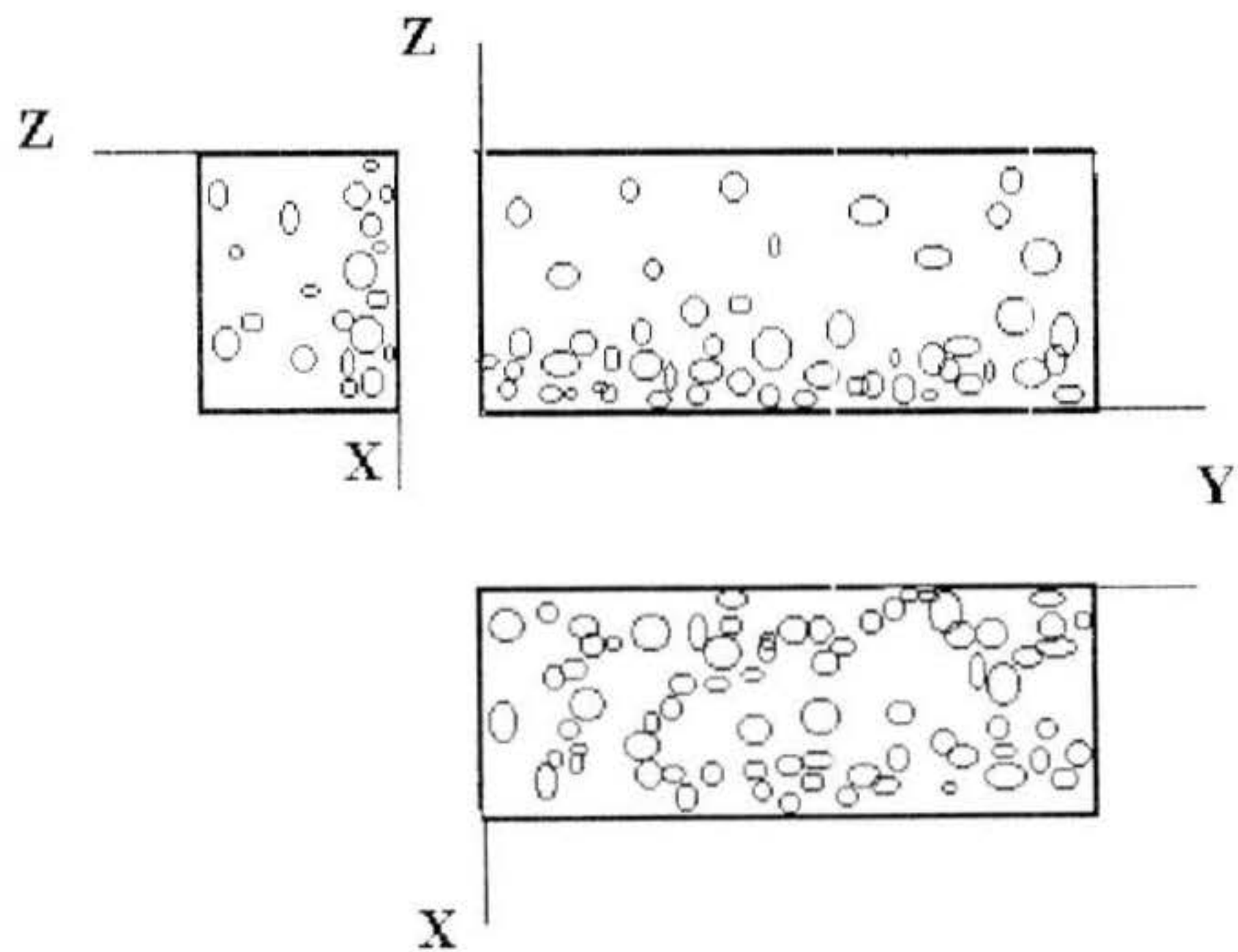
Rys.1. Schemat układu do polaryzowania laminowanych układów polimerowo-ceramicznych (objaśnienia w tekście).

Z uwagi na powyższe fakty wydaje się uzasadnionym, by w oparciu o w/w serie próbek dokonać zestawienia i oceny porównawczej laminowanych kompozytów polimerowo-ceramicznych otrzymanych podobną metodą przy użyciu różnych matryc polimerowych i różnych jej wypełnień.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Sposób wytwarzania kompozytów polimerowo -ceramicznych zastosowany w niniejszej pracy, a oparty na metodzie wylewania z roztworu odpowiada zasadniczo sposobowi łączenia faz 0 - 3. W przypadkach największych zastosowanych udziałów wagowych ceramiki w kompozycie (tj.90% wag.) możliwym jest wytworzenie innych sposobów połączeń, o wymiarowościach także typu 1-3 i 2-3. Ta możliwość wytworzenia powiązań o dodatkowych wymiarowościach połączenia faz, jest zaletą opracowanej przez nas metody otrzymywania układów wielowarstwowych.

Przy takich bowiem zawartościach ceramiki w kompozycie nie wykluczona jest możliwość tworzenia się dodatkowo, często samoistnie innych sposobów połączenia faz o wymiarowościach już nie tylko 0-3, ale także typu 1-3 lub nawet 2-3, szczególnie w przypadku zastosowanej ceramiki o wysokiej wartości jej uziarnienia (bliskiej 0,075mm), o czym wspominaliśmy już poprzednio [S. Jerzyński, 1995]. A związane to jest z faktem, występowania dużych różnic w gęstościach polimerów i wybranych ceramicznych (gęstość PA-6 wynosi 1041kg/m^3 , a ceramiki BaTiO_3 - 5620kg/m^3 czy kilkakrotnie wyższa gęstość ceramiki PZT - 7630kg/m^3 w porównaniu z gęstością PU - 1194kg/m^3), sprzyjających powstawaniu pożądanym niejednorodności układów otrzymywanych metodą wylewania kompozytów z roztworów [M. Gąsiorek, 1994, S. Jerzyński, 1995, M. Gąsiorek, 2000]. Grubość otrzymywanych układów wylewanych na podłoże z folii PET wahała się od 0,10 do 0,15 mm.



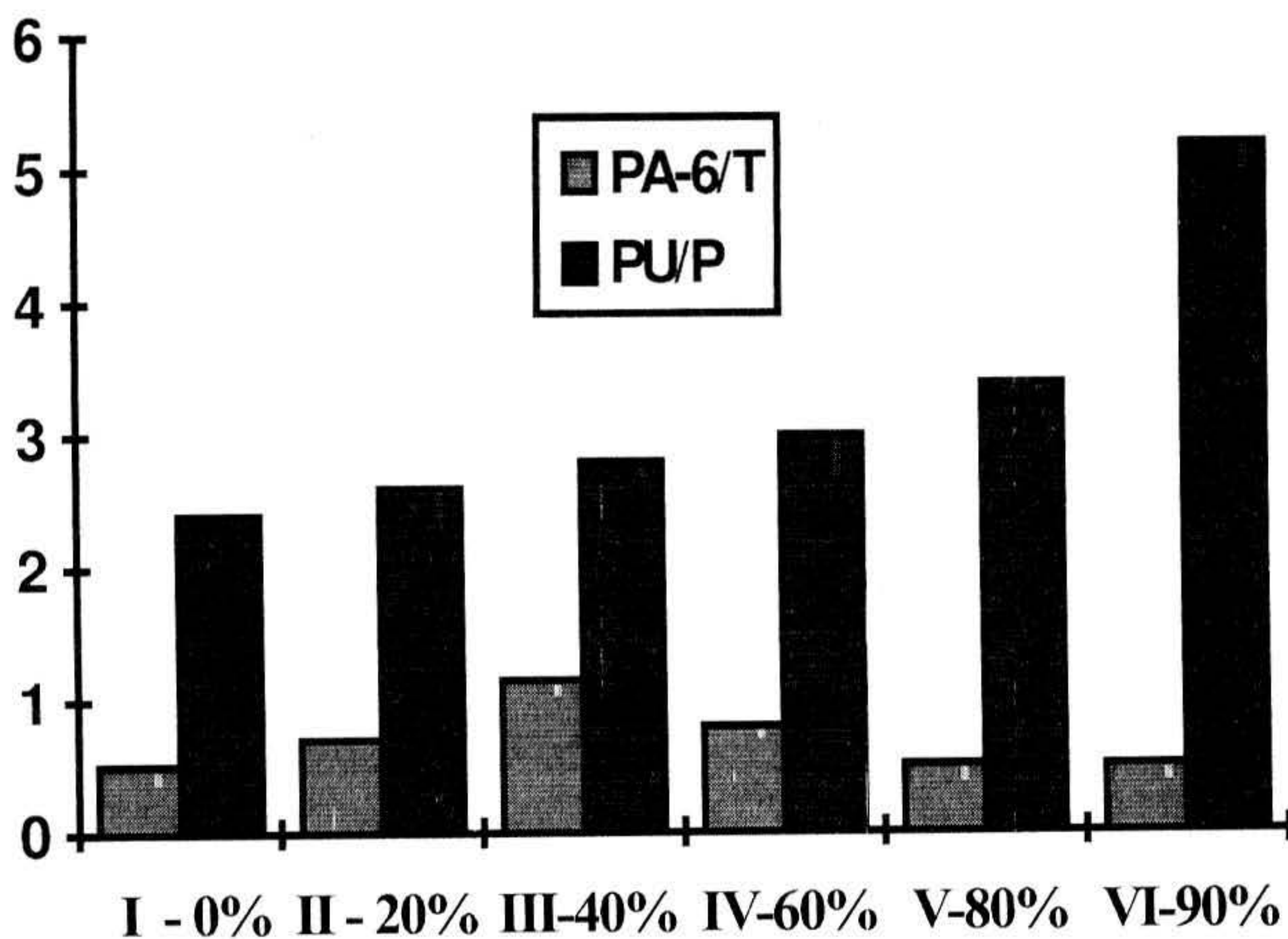
Rys.2. Rozmieszczenie ceramiki w kompozycie typu 1-3 lub 2-3.

Polaryzując kompozyty PA-6/BaTiO_3 oraz PU/PZT wylewane na podłoże z folii PET w dobranych eksperymentalnie warunkach, uzyskuje się termoelektrety. Wielkość zgromadzonego ładunku w powyższych laminatach wyznaczono na podstawie widm termicznie stymulowanych prądów (TSC) przy zastosowanej w eksperymencie szybko-

ści liniowego nagrzewania próbek w termostacie wynoszącej 5 K/min. Przed pomiarami TSC wspomniane próbki zwierano na okres 1 godziny.

Zapis gęstości prądu depolaryzacyjnego $j(t)$ wykonano przy użyciu rejestratora $Y(t)$. Wartość ładunku depolaryzacyjnego uwolnionego techniką TSC określano metodą graficznego całkowania pola pod uzyskanymi krzywymi dla serii próbek, zawierających różne zawartości wspomnianych ceramicznych.

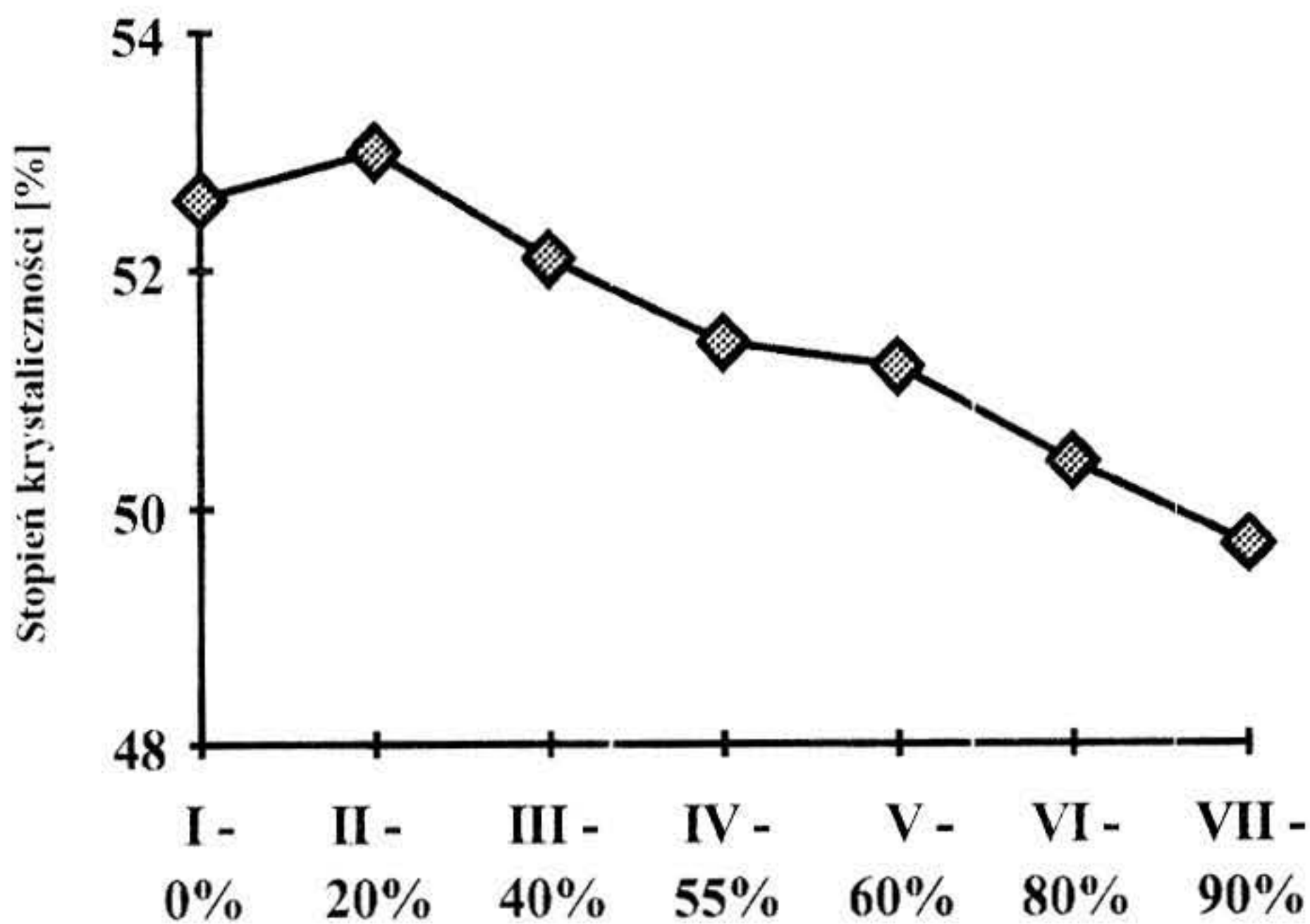
Ładunek zgromadzony w laminatach zawierających ceramikę PZT jest około 5-cio krotnie większy i przekracza wartość $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ C/m}^2$ dla zawartości ceramiki w kompozycie wynoszącej 90% wag. w porównaniu z wartością $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ C/m}^2$ uzyskaną dla kompozytów zawierających BaTiO_3 . Rysunek 3 prezentuje omawianą kwestię w sposób wyraźny. Wartości liczbowe gęstości ładunku depolaryzacyjnego wyznaczonego z widm TSC, naniesiono na osi pionowej i wyliczone zostały poprzez czynnik 10^{-4} , a wyznaczone są w C/m^2 . Zawartość ceramiki w kompozycie określono na osi poziomej - w procentach wagowych. Zastosowano przy tym oznaczenia: PA-6/T - oznacza kompozyt PA-6/ BaTiO_3 , PU/P - oznacza kompozyt PU/PZT.



Rys.3. Zależność gęstości ładunku depolaryzacyjnego w kompozytach od zawartości ceramiki

Charakterystycznym jest fakt, że wartość ładunku depolaryzacyjnego uwolnionego z próbek zawierających ceramikę PZT wzrasta wraz ze wzrostem stężeń ceramiki

w kompozycie. Tendencja ta utrzymuje się aż do największych możliwych do uzyskania zawartości ceramiki tj. 90% wag. Inną odmienną tendencję obserwuje się w związku z kompozytami zawierającymi ceramikę BaTiO_3 . W tym ostatnim przypadku dla stężeń wagowych ceramiki wynoszących ok. 40% wag. uzyskuje się maksimum wartości zgromadzonego ładunku po czym wartość ta opada. Dalsze zwiększanie udziału ceramiki w kompozycie PA-6/ BaTiO_3 nie sprzyja już zwiększaniu gromadzonego ładunku elektrycznego, co wyraźnie widać z rysunku 2. Zachodzi ponadto spadek stopnia krystaliczności fazy PA-6, w miarę wzrostu udziału fazy BaTiO_3 w kompozycie (wynika to z pomiarów DSC). Ten szczególny fakt w sposób przejrzysty ilustruje wykres na rysunku 4. Obniżenie wartości gromadzonego ładunku w powyższym kompozycie można więc tłumaczyć jako wynik powstawania drobnokrystalicznych obszarów w PA-6 bardziej zdefektowanych i o mniejszym stopniu uporządkowania, szczególnie przy zwiększającej się w nim zawartości ceramiki BaTiO_3 . Należy zatem stwierdzić, że ze względu na wielkość ładunku gromadzonego w kompozytach zawierających ceramikę BaTiO_3 , nie zachodzi potrzeba podążania w kierunku uzyskiwania próbek zawierających największe zawartości ceramiki np. 80 - 90% wagowych.



Rys. 4. Zależność stopnia krystaliczności fazy polimerowej PA-6 (wyznaczonej metodą DSC) od procentowej zawartości wagowej ceramiki BaTiO_3 w kompozycie PA-6/ BaTiO_3 .

Bowiem wielkość wprowadzonego ładunku, już przy 40% udziale wagowym ceramiki w matrycy polimerowej PA-6, wykazuje maksimum, co jest zupełnie przeciwnym procesem w porównaniu z kompozytami opartymi na elastomerze poliuretanowym PU z ceramiką PZT.

Zwiększenie zgromadzonego ładunku w kompozycie z ceramiką tytanianu baru, ale jedynie do wartości około $3 \cdot 10^{-4} \text{ C/m}^2$ uzyskano, gdy zdecydowano się zastosować natężenie pola polaryzującego $E_p = 200 \text{ kV/m}$, czyli dziesięciokrotnie wyższe w porównaniu z wartościami dotyczącymi całej serii w opisywanym przez nas przypadku.

Rozważając ewentualny aspekt aplikacyjny omawianych kompozytów laminowanych zawierających ceramikę tytanianu baru, możliwe ich zastosowanie przewidywać by można ze względu na mniejszą zawartość ceramiki a tym samym i mniejszą masę takiego układu, jedynie w przypadkach układów pracujących dynamicznie. A i to pod warunkiem, że wykazywany przez nie efekt elektretowo-piezoelektryczny związany byłby z możliwością funkcjonowania w stanie nie wymagającym największego wprowadzonego ładunku elektrycznego.

Zdecydowanie większy zakres aplikacyjny należy wiązać z laminowanymi kompozytami PU/PZT.

Dalsze badania dotyczące rozszerzenia oceny porównawczej laminowanych kompozytów polimerowo-ceramicznych będą kontynuowane.

W oparciu o uzyskane dane eksperymentalne można sformułować następujące wnioski:

1. Kompozyty polimerowo ceramiczne typu PA-6/BaTiO₃ oraz PU/PZT laminowane folią PET, polaryzowane w identycznych warunkach ($E_p = 20$ MV/m, $T_p = 403$ K, $t_p = 30$ min.) wykazują różną wartość depolaryzacyjnego ładunku. Ładunek zgromadzony w laminatach zawierających ceramikę PZT jest około 5-cio krotnie większy i przekracza wartość $5,2 \cdot 10^{-4}$ C/m² dla zawartości ceramiki w kompozycie wynoszącej 90% wag. w porównaniu z wartością $1,1 \cdot 10^{-4}$ C/m² uzyskaną dla kompozytów zawierających BaTiO₃.
2. Wartość ładunku depolaryzacyjnego uwolnionego z próbek zawierających ceramikę PZT wzrasta wraz ze wzrostem stężeń ceramiki w kompozycie. Tendencja ta utrzymuje się aż do największych możliwych do uzyskania zawartości ceramiki tj. 90% wag. Inną odmienną tendencję obserwuje się w kompozytach zawierających ceramikę BaTiO₃. W tym ostatnim przypadku dla stężeń wagowych ceramiki wynoszących ok. 40% wag. uzyskuje się maksimum wartości zgromadzonego ładunku. Dalsze zwiększanie udziału ceramiki w kompozycie PA-6/BaTiO₃ nie sprzyja już zwiększaniu gromadzonego ładunku elektrycznego.
3. Z powyższych względów większy zakres aplikacyjny należy wiązać z laminowanymi kompozytami PU/PZT.

4. LITERATURA

- [1] GAŚIOREK M., Jerzyniak S.: *Sposób wytwarzania materiałów elektretowo-piezoelektrycznych*. Patent RP nr 164504 (1994).
- [2] GAŚIOREK M., Jerzyniak S.: Zesz. Nauk. W.S.Inż., Zielona Góra, , Ser. Fiz-Chem.) nr 106 (6-7), 73 (1994).
- [3] GAŚIOREK M., Jerzyniak S.: *Sposób wytwarzania materiałów elektretowo-piezoelektrycznych*. Patent RP nr 178558, (2000).
- [4] HILCZER B., Małecki J.: *Elektrety i piezopolimery*. PWN Warszawa (1992)
- [5] JERZYNIAK S., Gaśiorek M.: Zesz. Nauk. W.S.Inż., Zielona Góra, Ser. Fiz-Chem. nr 109 (8), 23 (1995).

- [6] KULEK J., Hilczer B., Kamba S., Petzelt J.: Acta Polym.,46, 2, 152 (1995).
- [7] KÜNSTLER W., Xia Z., Weinhold T., Pucher A., Gerhard-Multhaupt R.: Appl. Phys. A 70, 5-8 (2000).
- [8] LYNCH C.S., Ferroelectrics,150, (3-4), 331 (1993).
- [9] NEUGSCHWANDTNER G.S., Schwödiauer R., Bauer-Gogonea S.: Bauer S., Appl. Phys. 70, 1-4 (2000).
- [10] NEWNHAM R. E., Skinner D.P., Cross L.E.: Mat. Res. Bull., 13, 525 (1978).
- [11] NEWNHAM R.E.: Ferroelectrics,68, 1 (1986).
- [12] SESSLER G.M.: *Electrets*, Springer Verlag Berlin, (1980).
- [13] WEI Bai, Yang Daben.: Ferroelectrics, 157, (1-4), 427 (1994).