

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ / BaZrO₃ / BaTiO₃

Z.-M. Τσικριτέας^{1,2}, Γ. Χ. Μανίκα¹, Α. Χ. Πατσιδης¹, Γ. Χ. Ψαρράς^{1,2,*}

¹ΔΠΜΣ στην Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ελλάδα

²Εργαστήριο Ευφύων Υλικών & Νανοδιηλεκτρικών, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών,
Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 26504, Ελλάδα

(*G.C.Psarras@upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια μια νέα γενιά σύνθετων υλικών προσελκύει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Ειδικότερα η ανάπτυξη και μελέτη σύνθετων υβριδικών υλικών πολυμερικής μήτρας στα οποία ενσωματώνονται κεραμικά νανοσωματίδια ενέχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Η επιλογή κατάλληλων κεραμικών εγκλεισμάτων προσδίδει ενισχυμένες ιδιότητες και λειτουργική συμπεριφορά στο σύνθετο σύστημα, ανοίγοντας έτσι ένα νέο κεφάλαιο στην αξιοποίηση τέτοιων προηγμένων σύνθετων υλικών σε μια ευρεία γκάμα εφαρμογών (συστήματα αποθήκευσης ενέργειας, ενεργοποιητές ευφύων συστημάτων, ηλεκτρικοί διακόπτες, συστήματα ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης κ.α.)^[1-3].

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν σύνθετα υβριδικά συστήματα εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένα με νανοσωματίδια BaZrO₃ και BaTiO₃. Τα περοβσκιτικά νανοεγκλείσματα ανάλογα με την κρυσταλλική τους δομή παρουσιάζουν διάφορες ιδιότητες όπως είναι ο πιεζοηλεκτρισμός και ο σιδηροηλεκτρισμός. Αρχικά διενεργήθηκε η δομική και μορφολογική μελέτη των νανοσωματιδίων του ζirkονικού βαρίου και του τιτανικού βαρίου μέσω της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων Χ και της φασματοσκοπίας Laser Raman. Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων είχε ως στόχο την ταυτοποίηση πιθανών μεταβάσεων φάσης στα δύο είδη νανοεγκλεισμάτων, οι οποίες επηρεάζουν την συμπεριφορά των τελικών σύνθετων συστημάτων. Επιπλέον, μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης διαπιστώθηκε η ικανοποιητική διασπορά των νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα.

Εν συνεχεία, εξετάσθηκε η ηλεκτρική απόκριση των σύνθετων συστημάτων μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρέως φάσματος σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και συχνοτήτων. Η λειτουργική συμπεριφορά των νανοςύνθετων συστημάτων αποδόθηκε στην αλλαγή του προσήμου του θερμοκρασιακού συντελεστή της ειδικής αγωγιμότητας και στις διεργασίες χαλάρωσης που καταγράφονται στα θερμοκρασιακά εξαρτώμενα διαγράμματα της συνάρτησης διηλεκτρικής ενίσχυσης (Dielectric Reinforcing Function). Τέλος, εξετάσθηκε η δυνατότητα αποθήκευσης και ανάκτησης ηλεκτρικής ενέργειας (σε συνθήκες DC) στα νανοςύνθετα υλικά.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συνεχής εξέλιξη της τεχνολογίας καθώς και της επιστήμης των πολυμερών έχει οδηγήσει, κυρίως τα τελευταία χρόνια, στην ανάγκη για δημιουργία νέων και καινοτόμων υλικών με βελτιωμένες ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες αναπτύσσονται και μελετώνται σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με εγκλείσματα κεραμικών υλικών στην περιοχή της νανο- κλίμακας. Τα εν' λόγω σύνθετα υλικά, καταφέρνουν να συνδυάσουν τις ιδιότητες της μητρικής και της ενισχυτικής φάσης, παρουσιάζοντας αρκετά ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες οι οποίες μπορούν να βρουν εφαρμογή σε πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών. Η επιλογή των πολυμερικών υλικών ως μήτρες προσφέρει ευκολία κατά την παρασκευή, καλές μηχανικές ιδιότητες, υψηλή διηλεκτρική αντοχή, αντίσταση σε διαβρωτικό περιβάλλον και χαμηλό κόστος κατασκευής. Από την άλλη μεριά, ως ενισχυτικά μέσα επιλέγονται να χρησιμοποιηθούν κεραμικά

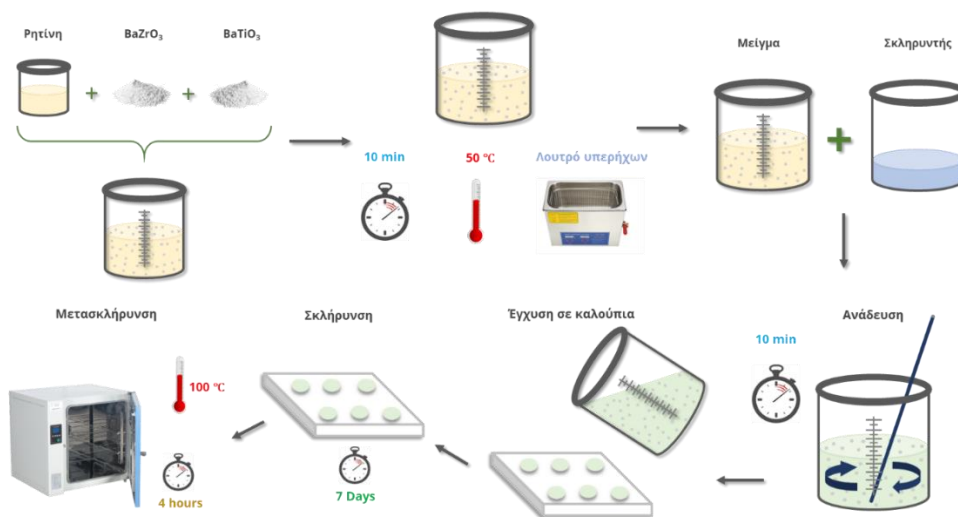
υλικά στην νανοκλίμακα (σωματίδια μικρότερα των 100 nm). Οποιοδήποτε υλικό με κλίμακα νάνο διαθέτει μοναδικές ιδιότητες οι οποίες αρκετές φορές διαφέρουν από τις ιδιότητες που έχει το ίδιο υλικό σε μεγαλύτερες διαστάσεις. Τα κεραμικά εγκλείσματα μπορούν να παρουσιάζουν ιδιότητες όπως είναι ο σιδηροηλεκτρισμός, ο πιεζοηλεκτρισμός ή ο πυροηλεκτρισμός, ιδιότητες οι οποίες μπορούν να προσδώσουν επιπλέον δυνατότητες και λειτουργική συμπεριφορά στα σύνθετα υλικά.

Η λειτουργική συμπεριφορά των σύνθετων υλικών παρέχει την δυνατότητα αξιοποίησης τους σε εφαρμογές προηγμένης τεχνολογίας. Η λειτουργική συμπεριφορά που προκύπτει από την συγκεκριμένη κατηγορία σύνθετων υλικών οφείλεται στις θερμικά διεγερόμενες μεταβολές των περοβσκιτικών νανοεγκλεισμάτων, από την αλλαγή του προσήμου του θερμοκρασιακού συντελεστή της ειδικής αγωγιμότητας, καθώς και από την δυνατότητα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας στα νανοςύνθετα. Η δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας αυξάνεται σημαντικά με την επιτυχή διασπορά των εγκλεισμάτων στην μήτρα. Το BaZrO₃ και το BaTiO₃ είναι δύο περοβσκιτικά υλικά τα οποία λόγω των ιδιοτήτων τους μπορούν να αξιοποιηθούν σε αρκετές εφαρμογές. Η συγκεκριμένη μελέτη αποσκοπούσε στην αξιοποίηση αυτών των δύο μονολιθικών υλικών για την ανάπτυξη σύνθετων υβριδικών υλικών που παρουσιάζουν λειτουργική συμπεριφορά^[1-3].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Παρασκευή δοκιμών

Στην παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν υβριδικά νανοςύνθετα στα οποία ως μητρική φάση χρησιμοποιήθηκε εμπορικά διαθέσιμη ρητίνη χαμηλού ιξώδους (Eroxol 2004 A, Neotex S.A., Αθήνα, Ελλάδα), και σκληρυντής βραδείας λειτουργίας (Eroxol 2004 B, Neotex S.A., Αθήνα, Ελλάδα). Ως ενισχυτική φάση χρησιμοποιήθηκαν περοβσκιτικά νανოსωματίδια BaZrO₃ και BaTiO₃ (Sigma Aldrich). Η διάμετρος των νανοςωματιδίων, σύμφωνα με τον κατασκευαστή, για τα νανοςωματίδια ζirkονικού βαρίου είναι μικρότερη των 50 nm ενώ για τα νανοςωματίδια του τιτανικού βαρίου μικρότερη των 100 nm. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των δοκιμών αναπαρίσταται γραφικά στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1. Διαδικασία παρασκευής δοκιμών.

2.2 Μέθοδοι

Η ηλεκτρική απόκριση των δοκιμών και κατ' επέκταση η λειτουργική τους συμπεριφορά εξετάστηκε μέσω της ευρυζωνικής διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (BDS) και μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων σε συνεχές πεδίο. Όσον αφορά την ευρυζωνική διηλεκτρική φασματοσκοπία χρησιμοποιήθηκε η γέφυρα εναλλασσόμενου Alpha-N της Novocontrol και η κυψελίδα BDS 1200

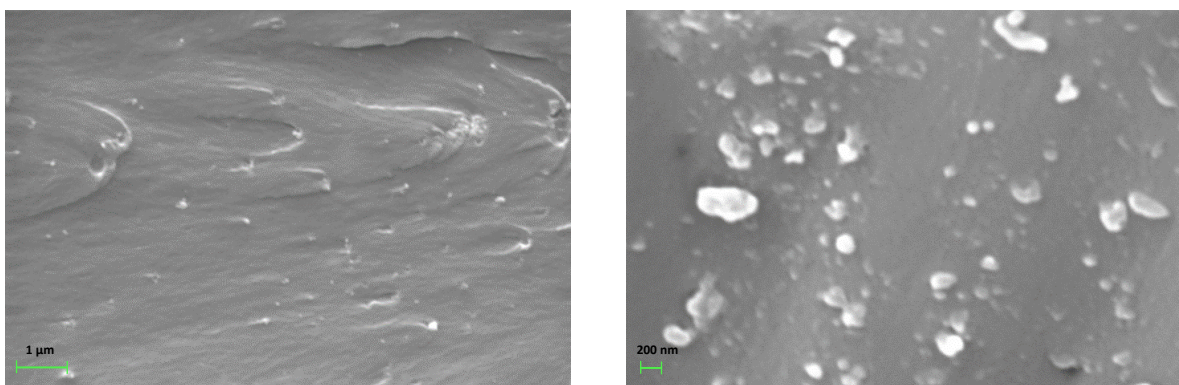
την ίδιας εταιρίας. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας επετεύχθη μέσω του συστήματος Novotherm. Τα δοκίμια εξετάστηκαν για ένα θερμοκρασιακό εύρος από τους 30 °C έως τους 160 °C με βήμα 5 °C και για ένα εύρος συχνοτήτων από τα 10⁻¹ Hz έως τα 10⁷ Hz. Από την άλλη, οι ηλεκτρικές μετρήσεις συνεχούς πεδίου πραγματοποιήθηκαν μέσω ενός μετρητή υψηλής αντίστασης High- Resistance Meter, DC (Agilent 4339B) σε θερμοκρασία 30 °C και τάση 100 V. Ο χρόνος φόρτισης των δειγμάτων ήταν 60 δευτερόλεπτα, ενώ για να διασφαλιστεί ότι δεν υπάρχουν εναπομείναντα ηλεκτρικά φορτία, εφαρμόστηκε μια διαδικασία αρχικής εκφόρτισης στα δείγματα.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μορφολογικός χαρακτηρισμός των σύνθετων υβριδικών δοκιμίων που κατασκευάστηκαν μέσω την ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) (Carl Zeiss EVO MA 10) προκειμένου να διαπιστωθεί η απουσία συσσωματωμάτων και η επιτυχής διασπορά των νανοσωματιδίων στην εποξειδική ρητίνη. Τέλος, διεξήχθη δομική μελέτη των νανοσωματιδίων μέσω των τεχνικών της περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) και της φασματοσκοπίας Laser Raman. Όσον αναφορά την περίθλαση ακτίνων Χ, τα φάσματα συλλέχθηκαν από ένα περιθλασίμετρο Bruker AXS D8 Advance με γεωμετρία Bragg-Bretano υπό τις ακόλουθες πειραματικές συνθήκες: 40 kV, 40 mA, 20° ≤ 2θ ≤ 90°, φασματική γραμμή Cu Kα (λ= 1.54062 Å), Δ2θ = 0.02°, reception split = 0.6 mm, ταχύτητα σάρωσης = 0.5 sec/ βήμα. Η λήψη των φασμάτων Raman έγινε μέσω του συστήματος HR-800 JY UV-Vis-Raman system (Horiba Scientific, Jobin Yvon, Villeneuve d'Ascq, France), στο οποίο η διέγερση πραγματοποιήθηκε με χρήση ενός αερόψυκτου laser He-Cd που λειτουργεί στα 441,6 nm. Η δέσμη του laser που χρησιμοποιήθηκε είχε ισχύ 0,9 mW. Τέλος, το σύστημα εξοπλίστηκε με έναν ανιχνευτή LN₂- cooled 2D- CCD. Η εστίαση έγινε κάνοντας χρήση μικροσκοπίου 50X.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Χαρακτηρισμός νανοςύνθετων και νανοσωματιδίων

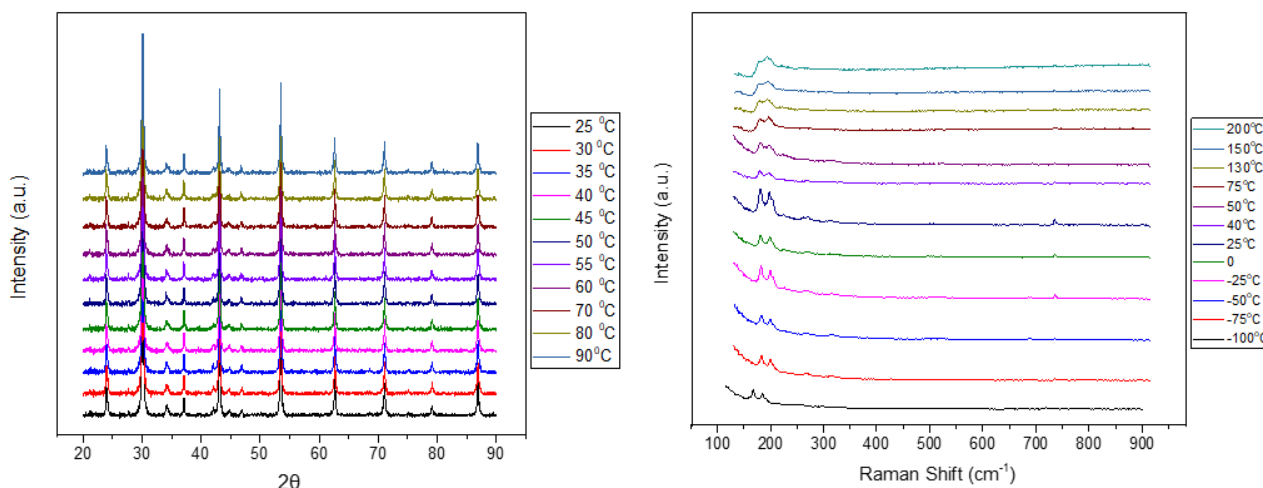
Αρχικά πραγματοποιήθηκε μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας θραύσης των δοκιμίων και κυρίως μελέτη του βαθμού διασποράς των νανοσωματιδίων BaZrO₃ και BaTiO₃ στην εποξειδική ρητίνη. Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικά κάποιες από τις εικόνες που λήφθηκαν μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για ορισμένα δοκίμια.



Σχήμα 2. Εικόνα SEM του σύνθετου δοκιμίου με περιεκτικότητα 5 phr BaZrO₃ + 5 phr BaTiO₃ (αριστερά) και σύνθετου δοκιμίου με περιεκτικότητα 10 phr BaZrO₃ + 10 phr BaTiO₃ (δεξιά).

Πιο συγκεκριμένα, από τις εικόνες SEM παρατηρείται ότι η διασπορά των νανοεγκλεισμάτων στην εποξειδική ρητίνη είναι ικανοποιητική και έχουν αποφευχθεί μεγάλα συσσωματώματα. Τέλος, ανιχνεύονται μικρού μεγέθους συσσωματώματα νανοσωματιδίων με την αύξηση της περιεκτικότητας των δύο κεραμικών εγκλεισμάτων.

Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε δομική μελέτη των νανοσωματιδίων ζirkονικού βαρίου για τον εντοπισμό τυχόν μεταβάσεων στην κρυσταλλική δομή.

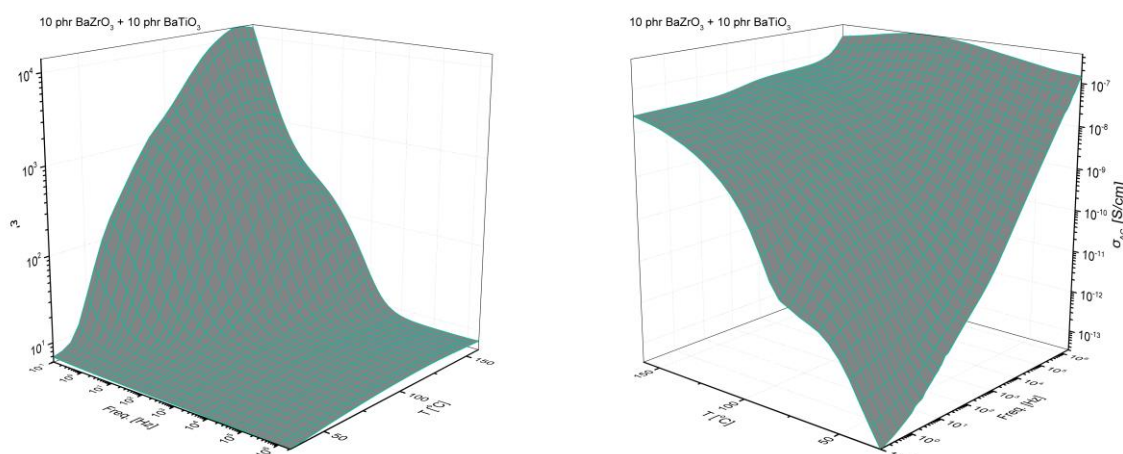


Σχήμα 3. Φάσματα περίθλασης ακτίνων X (αριστερά) και φάσματα Laser Raman (δεξιά) για τα νανοσωματίδια ζirkονικού βαρίου με μεταβολή της θερμοκρασίας.

Τα περιθλασογράμματα του ζirkονικού βαρίου στο υπό μελέτη θερμοκρασιακό εύρος καταδεικνύουν ότι στο εν λόγω υλικό δεν λαμβάνει χώρα κάποια δομική μετάβαση. Οι κορυφές που προκύπτουν αντιστοιχούν στην κυβική δομή με ομάδα χώρου $Rm\bar{3}m$ και έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τα πρότυπα δεδομένα. Στο φάσμα-Raman του ζirkονικού βαρίου στο θερμοκρασιακό εύρος από τους $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως και τους $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται αλλαγή στο πλάτος των κορυφών που εμφανίζονται στους 134 και 150 cm^{-1} . Αυξάνοντας την θερμοκρασία σε τιμές μεγαλύτερες των $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ οι δύο κορυφές ενώνονται δημιουργώντας μια νέα κορυφή. Το συγκεκριμένο φαινόμενο πιθανότατα υποδηλώνει αλλαγή στην πόλωση των δίπολων του BaZrO_3 και πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω για την καλύτερη κατανόηση και εξήγηση του^[4-6].

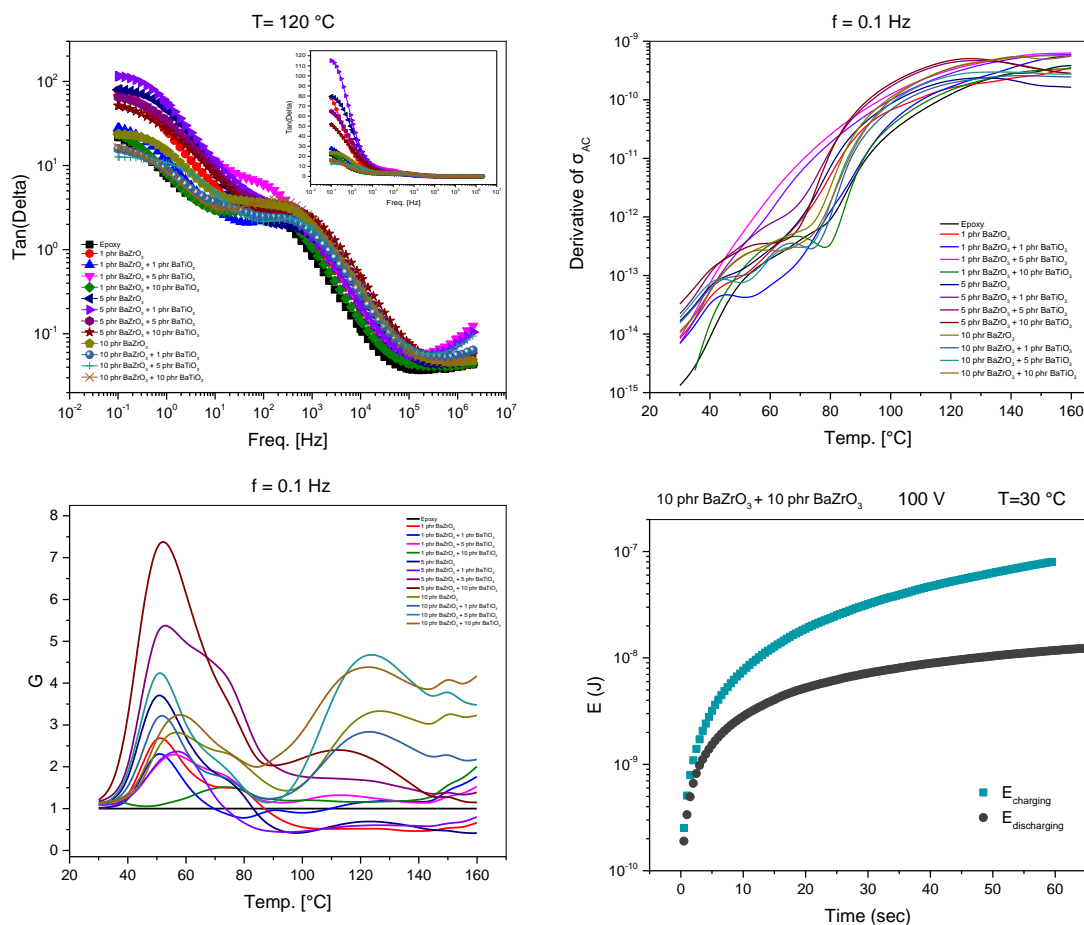
3.2 Διηλεκτρική απόκριση

Ακολουθεί η διηλεκτρική απόκριση των νανოსύνθετων συστημάτων, κάνοντας χρήση των όρων των φορμαλισμών της ηλεκτρικής διαπερατότητας και της ειδικής αγωγιμότητας εναλλασσόμενου.



Σχήμα 4. Καμπύλες μεταβολής του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας (ϵ') (αριστερά) και καμπύλες μεταβολής της ειδικής αγωγιμότητας (σ_{AC}) (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας (f) και της θερμοκρασίας (T) για το δοκίμιο $10\text{ phr BaZrO}_3 + 10\text{ phr BaTiO}_3$.

Στις καμπύλες μεταβολής του ϵ' συναρτήσει της συχνότητας και της θερμοκρασίας παρατηρείται μείωση της ηλεκτρικής διαπερατότητας καθώς, η συχνότητα του εναλλασσόμενου πεδίου αυξάνει. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην αδράνεια των διπόλων (μόνιμα και επαγόμενα), και την αδυναμία τους να ακολουθήσουν την γρήγορη εναλλαγή του εφαρμοζόμενου πεδίου και να προσανατολιστούν με αυτό. Στις χαμηλές συχνότητες οι τιμές του ϵ' αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στις καμπύλες μεταβολής της εφαιπτομένης των απωλειών συναρτήσει της συχνότητας, οι «ώμοι» που εμφανίζονται οφείλονται στην παρουσία χαλαρώσεων. Παρατηρούνται συνολικά τρεις μηχανισμοί χαλάρωσης. Στις ενδιάμεσες συχνότητες εμφανίζεται η α χαλάρωση η οποία οφείλεται στην μετάπτωση της εποξειδικής ρητίνης από την υαλώδη στην ελαστομερική κατάσταση, στις υψηλές συχνότητες παρατηρείται η β χαλάρωση η οποία αποδίδεται στις κινήσεις των πολικών πλευρικών ομάδων της πολυμερικής αλυσίδας και τέλος στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων και υψηλών θερμοκρασιών καταγράφεται το φαινόμενο της διεπιφανειακής πόλωσης. Από τα τρισδιάστατα διαγράμματα της ειδικής αγωγιμότητας προκύπτει ότι η σ_{AC} παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από την θερμοκρασία στις χαμηλές και ενδιάμεσες συχνότητες. Σε αντίθεση με την περιοχή των υψηλών συχνοτήτων όπου η αγωγιμότητα είναι θερμοκρασιακά ανεξάρτητη γεγονός που αποδίδεται στο μηχανισμό αγωγής φορτίου «τυχαίων αλμάτων» κατά τον οποίον παρατηρείται μεταφορά φορτίου εξαιτίας ηλεκτρονίων, πολαρονίων και ιόντων. Σε σταθερή θερμοκρασία ειδική αγωγιμότητα ακολουθεί τον παγκόσμιο νόμο της ειδικής αγωγιμότητας εναλλασσόμενου ($\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + A(\omega)^{-5}$). Στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων η ειδική αγωγιμότητα εναλλασσόμενου παίρνει ή τείνει να πάρει την σταθερή τιμή της ειδικής αγωγιμότητας συνεχούς (σ_{DC}), η οποία αυξάνει με την θερμοκρασία λόγω της μεγαλύτερης ευκινησίας των φορτίων^[8].



Σχήμα 5. Λειτουργική συμπεριφορά νανοσύνθετων.

3.3 Λειτουργική συμπεριφορά

Στα ισόχρονα διαγράμματα της πρώτης παραγώγου της ειδικής αγωγιμότητας παρατηρείται αλλαγή του πρόσημου του θερμοκρασιακού συντελεστή της ειδικής αγωγιμότητας από θετικό σε αρνητικό και αντίστροφα, το φαινόμενο αυτό αντικατοπτρίζει την λειτουργική συμπεριφορά των σύνθετων υλικών η οποία έχει προταθεί ως βάση για την ανάπτυξη ευφυών συστημάτων. Από τα ισόχρονα διαγράμματα της συνάρτησης διηλεκτρικής ενίσχυσης ($G = \varepsilon_{composite} / \varepsilon_{resin}$) γίνεται αντιληπτός ο σχηματισμός κορυφών, οι οποίες ανάλογα με την περιεκτικότητα σε ενισχυτική φάση έχουν είτε μεγαλύτερη είτε μικρότερη ένταση. Αναλυτικότερα στην περιοχή θερμοκρασιών από τους 35 °C έως και τους 90 °C κάνει την εμφάνιση της μια κορυφή μεγάλης έντασης, η οποία πιθανότατα οφείλεται στην υπέρθεση τριών δυναμικών μηχανισμών πόλωσης (μετάβαση BaTiO₃ από την ορθορομβική στην κυβική φάση, αλλαγή πόλωσης των νανοσωματιδίων BaZrO₃ και α-χαλάρωση). Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100 °C σχηματίζονται καθαρά δύο ακόμη ομάδες κορυφών, με την πρώτη να οφείλεται στα διεπιφανειακά φαινόμενα που αναπτύσσονται στα νανοςύνθετα και την δεύτερη να αποδίδεται στην θερμοκρασία T_c του BaTiO₃ (μετάβαση από την τετραγωνική στην κυβική δομή)^[2,8]. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της ενεργειακής συμπεριφοράς του νανοςύνθετου 10 phr BaZrO₃ + 10 phr BaTiO₃. Υπολογίστηκαν οι εκάστοτε ενέργειες αποθήκευσης και ανάκτησης για τον προσδιορισμό του συντελεστή ενεργειακής απόδοσης ο οποίος ορίστηκε ως ο λόγος της ανακτώμενης προς την αποθηκευόμενη ενέργεια^[3]. Συγκεκριμένα για το δοκίμιο 10 phr BaZrO₃ + 10 phr BaTiO₃ ο n_{eff} έλαβε την τιμή 37.161% στα 100V.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν επιτυχώς υβριδικά νανοςύνθετα εποξειδικής ρητίνης / BaTiO₃ / BaZrO₃. Η επιτυχής διασπορά των νανοεγκλεισμάτων και η απουσία εκτεταμένων συσσωματωμάτων επιβεβαιώθηκε μέσω εικόνων SEM. Από τα περιθλασιογράμματα των νανοςωματιδίων ζirkονικού βαρίου παρατηρήθηκε ότι στο υπό μελέτη θερμοκρασιακό εύρος το BaZrO₃ παρουσιάζει κυβική δομή, ενώ από τα φάσματα Raman συμπεραίνεται ότι τα νανοςωματίδια του BaZrO₃ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 50 °C μεταβάλουν την πόλωσή τους. Μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρέως φάσματος μελετήθηκε η ηλεκτρική απόκριση των νανοςύνθετων. Πραγματοποιήθηκε καταγραφή τριών μηχανισμών πόλωσης (α-χαλάρωση, β-χαλάρωση, διεπιφανειακή πόλωση). Η σ_{AC} επηρεάζεται ισχυρά από την θερμοκρασία στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων και τείνει να πάρει σταθερές τιμές. Η συμπεριφορά αυτή αλλάζει από μια συχνότητα και πάνω όπου ακολουθεί εκθετική μεταβολή. Η λειτουργική συμπεριφορά των νανοςύνθετων συστημάτων αποδόθηκε στην αλλαγή του πρόσημου του θερμοκρασιακού συντελεστή της ειδικής αγωγιμότητας και στις διεργασίες χαλάρωσης που καταγράφονται στα θερμοκρασιακά εξαρτώμενα διαγράμματα της συνάρτησης διηλεκτρικής ενίσχυσης (Dielectric Reinforcing Function). Τέλος, μελετήθηκε η ικανότητα των νανοςύνθετων που παρασκευάστηκαν να αποθηκεύουν και να ανακτούν ηλεκτρική ενέργεια (n_{eff} = 37.161 %) (σε συνθήκες DC).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Tanaka T, Montanari GC, Mulhaupt R. {IEEE} Trans. Dielectr. Electr.11(5) (2004) 763-784.
- [2] Patsidis AC, Psarras GC. Smart Mater. Struct. 22(11) (2013) 115006.
- [3] Manika GC, Psarras GC. High Voltage 1(4) (2016) 151.
- [4] Charoonsuk P, Baitahe R, Vittayakorn W, Atiwongsangthong N, Muanghua R, Seeharaj R. Ferroelectrics 453 (2013) 54-61.
- [5] MacArio LR, Moreira ML, Andrés J, Longo E. CrystEngComm 12 (2010) 3612-3619.
- [6] Moreira ML, Andrés J, Varela JA, Longo E. Cryst. Growth Des. 9(2) (2009) 833- 839.
- [7] Psarras GC. Composites Part A 37 (2006) 1545-1553.
- [8] Mandal TK. Mater. Lett. 61(3) (2007) 850- 854.