

压力膨化处理对正极性聚丙烯蜂窝膜的驻极体性质的影响^{*}

王飞鹏[†] 夏钟福 裘晓敏 吕 航 邱勋林 沈 军

(同济大学波耳固体物理研究所 200092 上海)

(2004 年 12 月 28 日收到 2005 年 2 月 4 日收到修改稿)

压力膨化处理工艺能够显著改善聚丙烯蜂窝薄膜 (cellular polypropylene) 驻极体的压电活性。通过热脉冲技术、表面电位衰减测量及 TSD 电流谱分析等研究了经恒压正电晕充电的聚丙烯蜂窝膜的陷阱能级分布特征, 讨论了压力膨化处理工艺对这类蜂窝膜驻极体电荷稳定性及电荷输运特性的影响。结果说明, PP 蜂窝膜内存在着位于中能级区的能值各异的三种分立陷阱, 深能值陷阱和浅能值陷阱的大多数位于孔洞膜近表面的体层或体内, 而中等能值陷阱则主要位于自由面附近。压力膨化处理改变了 PP 蜂窝膜的能阱状态并在一定程度上降低了这类孔洞膜驻极体的电荷储存稳定性, 但没有明显影响其由慢再俘获效应占主导地位的脱阱电荷输运特性。

关键词: 压力膨化处理, 聚丙烯蜂窝膜, 驻极体, 电荷储存与陷阱分布, 电荷输运

PACC: 7755, 7220J, 8140G, 7760

1. 引 言

自从第 10 届国际驻极体会议 (ISE10, 1999, 希腊 Delphi) 以来, 以聚丙烯 PP 蜂窝膜和聚四氟乙烯多孔膜 (porous polytetrafluoroethylene) 为代表的空间电荷型孔洞聚合物驻极体已成为国际驻极体界研究的新热点。它们既呈现出很高的压电活性, 其量值可与压电陶瓷相媲美^[1,2], 又具有突出的空间电荷储存能力^[3-5], 从而使其在声讯工程、医疗诊断以及无损检测等所涉及的传感器和驱动器等领域呈现出诱人的应用前景^[6,7]。而传统的铁电聚合物如聚偏氟乙烯 (PVDF) 虽然具有与上述孔洞聚合物类似的柔顺性、薄膜型、低介电常数, 及与水和人体良好的声阻抗匹配等诸多优点并已经得到广泛的应用^[8,9], 但是由于其较低的压电活性 (例如 $d_{33} \approx 15 \text{pC/N}$) 而限制了它的应用范围。

经过压力膨化处理后的 PP 蜂窝膜, 其压电活性得到了极大的改善^[2,7,10]。例如我们的实验结果说明, 经过合理调控工艺参数膨化处理后的 PP 蜂窝膜 (国产低值包装材料, 与本实验所用的材料相同),

可使其压电 d_{33} 系数从 18pC/N 剧增为 367pC/N ^[10], 这个数值比 PVDF 的相应值高出 20 倍以上, 也高于铁电陶瓷锆钛酸铅 (PZT) 的对应值。本文研究了 PP 蜂窝薄膜的电荷储存机构 (陷阱) 的分布特征, 压力膨化处理工艺对其电荷储存稳定性 (陷阱能级或逃逸频率) 以及脱阱电荷输运动态特性的影响。研究结果将对这类蜂窝驻极体膜电荷稳定性及压电活性改善的深入研究提供一定的理论依托和数据支持。

2. 实 验

PP 蜂窝膜 PQ50 型, 南亚塑胶工业股份有限公司) 的膜厚为 $50 \mu\text{m}$, 密度 550kg/m^3 。其压力膨化处理^[11,12]是在高压釜和温控炉中进行, 即将样品放入压力腔, 通入一定压力的高纯氮气, 和在室温 (RT) 条件下存放一定时间后使腔内压力迅速降至常压, 再将样品放入温控炉老化一定时间, 并取出在常温环境中储存至膜厚趋于稳定 (厚度约 $60 \mu\text{m}$)。所有样品经单面蒸镀 Al 电极后进行栅控恒压正电晕充电 (HNC 20000-3ump, HNC 3500-10ump, 德国 Heinzinger 公司)。由于该蜂窝膜经膨化处理和常温储存后的厚

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50073016) 和中德驻极体合作课题 (批准号: Ref. I/77365) 资助的课题。

[†] E-mail: fpwangelec@yahoo.com.cn

度有了一定增加,为了维持膨化前后的样品在充电时保持相同的内电场,膨化前后的电晕电压和栅压分别取值 9.0 和 1.0kV 及 9.2 和 1.2kV,充电时间 5min. 充电后沉积于样品内电荷层的平均电荷重心在不同热处理条件下的迁移规律通过热脉冲方法 (Thermal Pulse System, TU-1, 德国 Darmstadt 工业大学研制) 测量^[13,14]. TSD 实验在一个含有温控程序炉的开路 TSD 系统 (T 5402EK, 德国 Heraeus 公司) 614 多功能表 (美国 Keithley 公司) 内以 3°C/min 线性升温完成.

3. 结果与讨论

3.1. PP 蜂窝膜的陷阱能值及其沿膜厚几何分布的表征

3.1.1. 脱阱电荷的活化能和尝试逃逸频率的估算

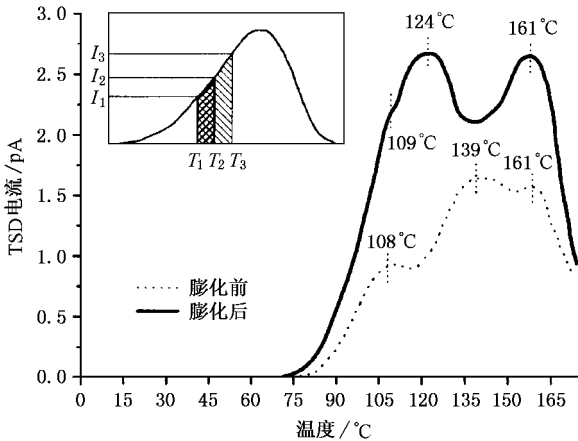


图1 压力膨化前后经常温正充电的 PP 蜂窝膜的开路 TSD 电流谱

在开路 TSD 过程中,由外电路释放的电流密度与温度间的关系应满足^[15]

$$I = -\frac{edn}{dt} = \left(\frac{n}{n_0}\right)^b en_0 \alpha \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

式中 b 为动力学级数, n_0 和 n 分别为 TSD 实验时样品中的初始电荷密度和 TSD 过程中样品内俘获在陷阱中的电荷密度,而 e, k, α, E 分别表示电子电量、Boltzmann 常数、尝试逃逸频率和活化能. 当 $b = 1$, 即满足一级动力学特性时 (1) 式可简化为^[16,17]

$$I = -\frac{edn}{dt} = en\alpha \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2)$$

则上式的解为^[18]

$$I = en_0 \alpha \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \times \exp\left[-\frac{\alpha}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right], \quad (3)$$

式中 β 为升温速率, T_0 为 TSD 实验分立电流峰的初始上升温度. 将 (2) 式取对数

$$\ln I(t) = \ln en\alpha - \frac{E}{kT}, \quad (4)$$

和为了计算脱阱电荷的活化能,我们在 TSD 电流曲线的上升时段内任取彼此靠近的三个时刻 $t_1 < t_2 < t_3$ (分别对应温度 $T_1 < T_2 < T_3$, 见图 1 插图), 则有

$$\ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right) = -\frac{\Delta n_2}{n_1} - \frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{I_3}{I_1}\right) = -\frac{\Delta n_3}{n_1} - \frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}\right), \quad (6)$$

其中 $\Delta n_2 = \frac{1}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} I(T') dT'$, $\Delta n_3 = \frac{1}{\beta} \int_{T_1}^{T_3} I(T') dT'$.

联立 (5) 和 (6) 式, 其活化能可表达为^[19]

$$E = k \frac{\ln\left(\frac{I_3}{I_1}\right) - \frac{\Delta n_3}{\Delta n_2} \ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right)}{\frac{\Delta n_3}{\Delta n_2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) - \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}\right)}. \quad (7)$$

利用 TSD 电流-温度谱在电流峰值处满足 $\frac{dI}{dT} = 0$ 关系, 由^[20]

$$\alpha = \frac{E\beta}{k\left(\frac{T_m}{T_m}\right)^2} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \quad (8)$$

可以估算出 TSD 电流谱上各峰温对应的能值陷阱内脱阱电荷的尝试逃逸频率 α , 其中 T_m 表示电流峰值的温度.

表1 膨化前、后经正充电的 PP 蜂窝膜的活化能和尝试逃逸频率

膨化前			膨化后		
峰温 /°C	活化能 /eV	尝试逃逸频率 /s ⁻¹	峰温 /°C	活化能 /eV	尝试逃逸频率 /s ⁻¹
108	1.0	6.5 × 10 ¹⁰	109 (肩峰)	1.0	6.0 × 10 ¹⁰
139	1.1	1.0 × 10 ¹¹	124	1.1	1.0 × 10 ¹²
161	1.3	4.8 × 10 ¹²	161	1.4	7.5 × 10 ¹³

利用上述方法以及组合峰的清洗工艺^[21], 根据图 1 中 TSD 电流谱的测量结果, 本文已估算出对应经压力膨化处理前后两种情况下 PP 蜂窝膜驻极体电流谱各峰温的分立能阱的活化能和尝试逃逸频率.

3.1.2. 电荷层的平均电荷重心随热处理温度的迁移规律

热脉冲技术是研究有机薄膜驻极体内沉积电荷层的平均电荷重心及其电荷分布的一种重要方法^[9,13,14].它是将一周期约为 $80 \mu\text{s}$ 的通常光(或激光)脉冲信号施加到样品的蒸镀电极表面,以产生一个作用于驻极体薄膜的热脉冲信号.当该信号从样品镀电极的上表面向内扩散时,通过测量由于样品受热区热膨胀和介电常数 ϵ 随温度的变化引起膜内电荷层的位移,导致相对于该系统探测电极上感应电荷的变化,可以直接估算出不同条件下(如不同的热处理温度)样品的平均电荷重心 \bar{r} 在厚度方向上的迁移规律^[13,14].而根据 \bar{r} 的迁移特性即可能分析和表征出电介质薄膜内陷阱能级(值)的几何分布.如果组合 TSD 电流谱和 $\bar{r}(T)$ 的实验结果,还能得到经外激发导致电荷脱阱后在驻极体自身电场作用下的电荷运输的动态特征.

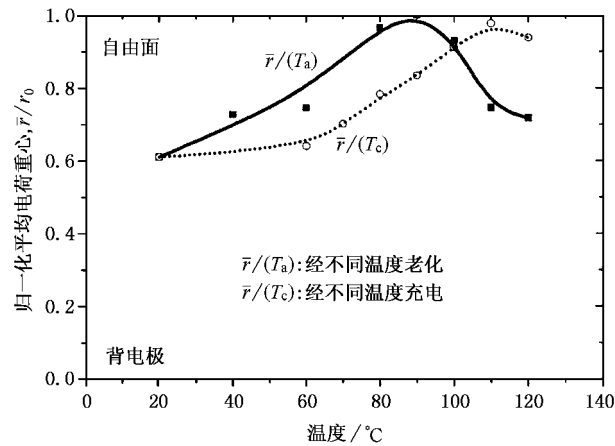


图2 常温正充电后经不同温度老化 (T_a) 和经不同温度正充电 (T_c) 的 PP 蜂窝膜(未膨化)平均电荷重心的迁移

图2 中实线为在常温环境下正充电后,经不同温度老化 60min 的未膨化 PP 蜂窝膜的 $\bar{r}(T_a)$ 曲线:在 $T_a = 20^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$,随着老化温度的攀升, \bar{r} 从体内向自由面迁移; $T_a > 90^\circ\text{C}$, \bar{r} 则从近自由面向体内反向迁移.同样,经不同高温充电的 PP 蜂窝膜随温升时 $\bar{r}(T_c)$ 的迁移也表现出类似的规律(图2 中点线),差别仅在于 \bar{r} 向不同方向迁移的转折温度从不同温度老化时的 90°C 变为经不同高温充电时的 110°C .

在热处理温升过程中,PP 蜂窝膜驻极体平均电荷重心迁移方向的改变揭示出这种孔洞膜体内和体表不同能值陷阱几何分布的特殊规律.前面的实验说明:在膨化前后的经常温充电后的开路 TSD 电流

谱中均出现了三个分立的电流峰,说明这种孔洞材料中存在着位于中能级区的三种不同能值深度的陷阱:深能值陷阱、浅能值陷阱和中等能值陷阱.由于浅能值陷阱和深能值陷阱中的大多数均位于靠近表面的体层或体内(定义为体阱),而中等能值陷阱位于薄膜自由面或近自由面(表面阱),因此,在热处理低于一特定温度(如不同老化温度时的 90°C)时,随着温度的升高将使位于体内的浅能值陷阱电荷首先逐渐激发脱阱和损失,导致体内沉积电荷密度下降而改变了样品体、表间沉积电荷的几何分布,因此, \bar{r} 缓慢地向自由面迁移;而当老化温度进一步攀升,位于自由面附近的中等能值陷阱电荷在较高热能激发下逐渐脱阱衰减,使得近表面层电荷密度逐渐下降,平均电荷重心 \bar{r} 开始了背离自由面向体内的迁移.

和 $\bar{r}(T_a)$ 相对比,经不同高温充电后随着充电温度的上升引起 $\bar{r}(T_c)$ 迁移时的较高的转折温度一方面源于高温充电时材料的高电导率 σ (σ 随温度上升呈指数型递增),使得传导电流 I_c 激增,从而明显地增大了体阱的俘获截面^[9],即更多的深能值陷阱电荷沉积于体内;另一方面因高温充电条件下较高热能对浅能值陷阱俘获电荷的抑制,使得高温充电过程中深能值陷阱电荷比例高于老化过程中相同温度时的对应值.

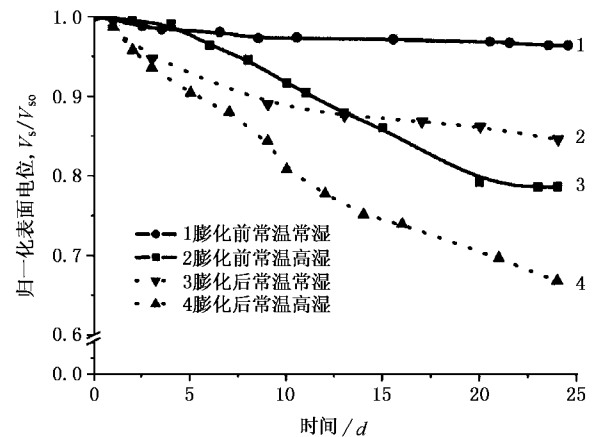


图3 压力膨化前后的 PP 蜂窝膜驻极体在常温常湿和常温高湿 (RH > 95%) 环境中的等温表面电位衰减

3.2. 压力膨化处理对 PP 蜂窝膜电荷稳定性的影响

优异的疏水性使得非孔洞型的 PP 商品膜即使在相对湿度差异颇大 (RH = 40%—90%) 的环境中也能维持几乎完全相同的电荷储存稳定性^[9]. PP 蜂

窝膜继承了非孔洞型 PP 膜优异的疏水性能. 膨化前的 PP 蜂窝膜驻极体在常温常湿环境中储存 24 天后, 其表面电位 $V_s(t)$ 仍然保持在充电后初始值的约 96% (图 3 的曲线 1), 即使在高湿 ($RH > 95\%$) 环境中储存相同时间, 其 $V_s(t)$ 也为初值的约 80% (曲线 2). 但是, 压力膨化工艺在一定程度上破坏了 PP 蜂窝膜在电荷储存中的抗湿能力. 例如: 膨化后的 PP 蜂窝膜在常温常湿环境中储存相同时间后其 $V_s(t)$ 已衰减到初始值的约 85% (曲线 3), 相同样品如果在高湿条件下储存相同时间后则仅为初值的 67% (曲线 4). 这种转变可能源于膨化处理导致材料形貌特性变化, 如样品比表面积的增加和局部封闭性孔洞的破坏, 使得材料和环境气氛间形成更大的接触界面.

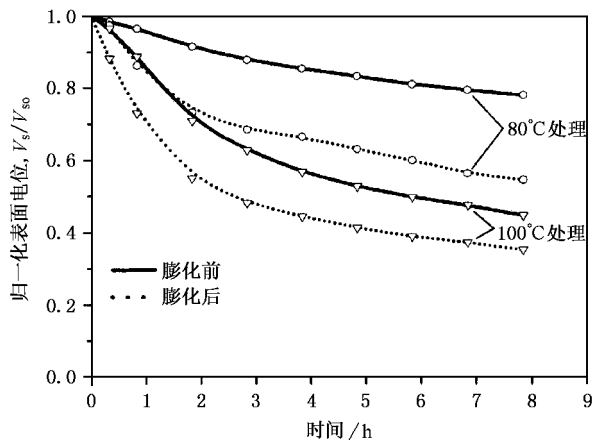


图 4 压力膨化前后的 PP 蜂窝膜驻极体在不同高温环境中的等温表面电位衰减

压力膨化处理也影响到 PP 蜂窝膜驻极体的电荷热稳定性. 和膨化前的样品相比, 在相同温度下储存, PP 蜂窝膜驻极体表面电位的衰减加剧. 例如, 膨化前后的两种样品在 80°C 环境中储存 8h 后, 其剩余表面电位 $V_s(t)$ 分别约为初值的 78% 和 55%; 如果在 100°C 高温下储存相同时间, 则膨化前后的 PP 蜂窝膜剩余表面电位已分别为初值的约 45% 和 35% (图 4). 可能原因是由于膨化处理过程中的机械拉伸和热处理的温度效应改变了材料的形貌结构和各类陷阱的相关分子参数. 如表 1 所示, 膨化处理导致了材料中部分陷阱 (如深能值陷阱和中等能值陷阱) 尝试逃逸频率的上升, 即增大了陷阱电荷的逃逸截面^[9], 因而削弱了 PP 蜂窝膜电荷储存的温度稳定性. 然而压力膨化处理却明显地增强了样品的俘获电荷能力 (如图 1, 在相同的充电条件下, 其沉积

电荷密度比膨化前上升了约 1 倍). 因此, 如果通过合理的热处理以释放浅能值陷阱电荷并维持与膨化前相近的电荷密度以改善其电荷稳定性, 则可能弥补由于膨化工艺导致电荷稳定性劣化的不足.

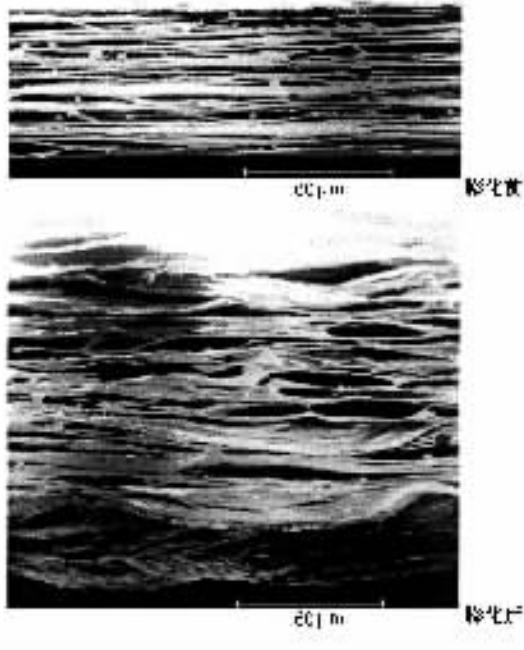


图 5 经压力膨化前后的 PP 蜂窝膜的 SEM 照片

对比经压力膨化前后的蜂窝膜的 SEM 照片 (图 5) 可见: 由压力膨化处理导致的热拉伸作用, 使得蜂窝膜的孔洞由原生膜的扁平状变得较圆, 并在孔洞的界面间出现了较多的类撕裂状结构; 与此同时, 这种膨化拉伸和热处理还使得呈现半晶态的 PP 蜂窝膜的非晶区表现出较大的拉伸率^[22]和由晶区的塑性变形而形成颗粒较小和缺陷更多的晶区, 从而形成了较大的晶区/非晶区界面及更多更复杂的缺陷, 正是这种微结构的变化^[23]改变了原生 PP 蜂窝膜的能阱状态.

当对上述经压力膨化处理的 PP 蜂窝膜实施电晕充电时, 由电晕电场激发的电荷载流子以一定束能注入这类薄膜时, 可能发生下述的物理化学现象:

- 1) 注入电荷被位于蜂窝膜体表和体内的各种结构缺陷、杂质、空洞和端基等俘获;
- 2) 由于晶区和非晶区电导率的差异, 在充电电场作用下, 体内的本征电荷向晶区和非晶区的界面迁移, 并在界面两侧分别形成正、负电荷积累的界面极化 (Maxwell-Wagner 效应);
- 3) 由于压力膨化伴随的热处理导致了分子链

的断裂,使得充电后形成带电的端基和分子链段等.

和原生膜相比,鉴于经压力膨化处理的薄膜内存在更多更复杂的结构缺陷、空洞、断链和端基及更大的晶区/非晶区界面,从而使得它们表现出更强的电荷俘获能力(即对应相同充电条件下更高的电荷密度).

研究指出:上述的界面电荷位于较低能值的陷阱内(对应于 TSD 的低温峰)^[24],蜂窝膜的表面阱内沉积的电荷的大多数则可能对应于中等能值陷阱,而靠近近表面的体层及样品体内则沉积较多的深阱电荷(对应于 TSD 谱线的高温峰)^[25].

3.3. 压力膨化处理前后 PP 蜂窝膜驻极体的脱阱电荷运输

TSD 方法是一种研究并可能提供电介质材料内电荷载流子的储存和输运信息的重要工具^[9].图 6 表示膨化前后的两种样品在相同条件下常温充电、再经不同温度老化 20min 后的开路 TSD 电流谱.结果说明,随着老化温度的增加,伴随着放电电流峰值的逐渐降低,放电电荷量(电流曲线与温度轴所围面积)逐渐下降.比较图 6 中(a)(b)两图可见,不论膨化前还是膨化后的样品经较高温老化后的 TSD 电流谱均被在较低温度下老化的谱线所包覆,说明在老化过程中,由热激发脱阱电荷的大部分从脱阱位置在驻极体自身电场作用下向背电极的输运过程中被较深能值陷阱再次俘获的概率较小,即慢再俘获效应(slow retrapping effect)控制着这类孔洞膜驻极体中大部分脱阱电荷的输运.图 6(a)和(b)中谱线的对比说明,压力膨化处理对 PP 蜂窝膜驻极

体中脱阱电荷的输运特性没有产生明显的影响.

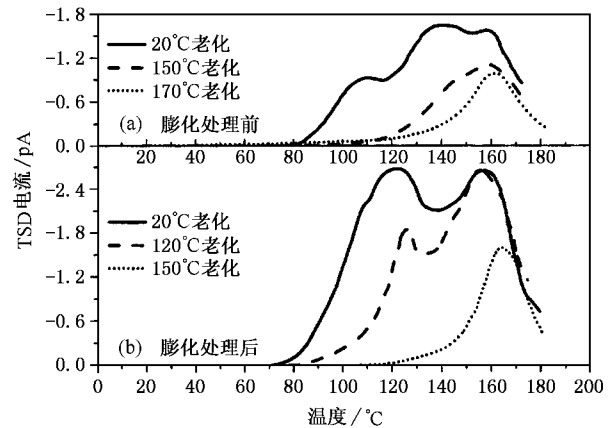


图 6 压力膨化前后经常温充电的 PP 蜂窝膜在不同温度老化后的开路 TSD 电流谱

4. 结 论

聚丙烯蜂窝膜中存在着位于中能级区的三种分立能值的陷阱,深能值陷阱和浅能值陷阱的大部分位于体内或接近表面的体层内(体阱),而中等能值陷阱的多数则位于自由面附近(表面阱).压力膨化处理在一定程度上削弱了 PP 蜂窝膜驻极体的电荷储存稳定性,但却明显地增大了其电荷储存密度.我们的实验结果还说明:压力膨化处理没有明显地改变其脱阱电荷的输运特性.鉴于压力膨化处理工艺可能极大地增加 PP 蜂窝膜的压电活性(如 d_{33} 从膨化前的 18pC/N 提升至 367pC/N),因此这一工艺仍是一种改善这类新结构驻极体膜压电活性的有效途径.

[1] Gerhard-Multhaupt R, Kunstler W, Gome T, Pucher A, Weinholt T, Seiss M, Xia Z F, Wedel A and Danz R 2000 *IEEE Trans. D-EI* **7** 480

[2] Hillenbrand J, Zhang X, Zhang Y and Sessler G M 2003 *IEEE Report 03CH37471 Ann. Rep. Conf. Electr. Insul. Diel. Phenom.* (Albuquerque) 40

[3] Xia Z F, Gerhard-Multhaupt R, Kuenstler W, Wedel A and Danz R 1999 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** 83

[4] Xia Z F, Ma S S, Zhu J Q, Qiu X L and Zhang Y W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2075 (in Chinese) [夏钟福、马珊珊、朱伽倩、邱勋林、张治文 2003 物理学报 **52** 2075]

[5] Xia Z F, Wedel A and Danz R 2003 *IEEE Trans. D-EI* **10** 102

[6] Backman J 1990 *J. Audio. Eng. Soc.* **38** 364

[7] Lekkala J and Paajanen M 1999 *Proc. ISE10, IEEE Report 99CH36256* 743

[8] Sessler G M 1981 *J. Acoust. Soc. Am.* **70** 1596

[9] Xia Z F 2001 *Electrets* (Beijing: Science Press) p112, 319, 154 (in Chinese) [夏钟福 2001 驻极体(北京:科学出版社)第 112, 319, 154 页]

[10] Zhang P F, Xia Z F, Qiu X L and Wu X Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 397 (in Chinese) [张鹏锋、夏钟福、邱勋林、吴贤勇 2005 物理学报 **54** 397]

[11] Wegener M, Wirges W, Gerhard-Multhaupt R, Danschmüller M, Schwädiauer R, Bauer-Gogonea S, Bauer S, Paajanen M, Minkinen H and Raukola J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 392

[12] Zhang X Q, Hillenbrand J and Sessler G M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1226

[13] Collins R E 1975 *Appl. Phys. Lett.* **26** 675

[14] Collins R E 1977 *Rev. Sci. Instru.* **48** 83

[15] Chen R and Kirsh Y 1981 *Analysis of thermal Stimulated Processes in*

- Solids* (Oxford : Pergamon) 34
- [16] Garlick G F J and Gibson A F 1948 *Proc. Phys. Soc.* **60** 574
- [17] Chen R 1976 *J. Mater. Sci.* **11** 1521
- [18] Xia Z F 1991 *IEEE Trans.* EI **26** 1104
- [19] Fan Y 2004 *Ph D Thesis* (Harbin Univ. Sci. Tech)(in Chinese).
[范 勇 2004 博士论文(哈尔滨理工大学)]
- [20] Remke R L and von Seggern H 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 5262
- [21] Creswell R A and Perlman M M 1970 *J. Appl. Phys.* **41** 2365
- [22] Baba A and Ikezaki K 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 2057
- [23] Peterlin A 1971 *J. Mater. Sci.* **6** 490
- [24] Nicholas K H and Woods J 1964 *J. Appl. Phys.* **15** 783
- [25] Kravtsov A G , Bruenig H and Zhandarov S F 2002 *J. Mater. Proc. Tech.* **124** 160

Influence of pressure expanding treatment on electret properties of positively corona charged cellular PP films *

Wang Fei-Peng[†] Xia Zhong-Fu Qiu Xiao-Min Lü Hang Qiu Xun-Lin Shen Jun

(*Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China*)

(Received 28 December 2004 ; revised manuscript received 4 February 2005)

Abstract

Pressure expanding treatment is an effective method for improving the piezoelectric activity of cellular PP films. In this work , the character of trap-level distribution for positively corona charged cellular PP films and the influence of the pressure expanding treatment on its charge stability and charge transportation have been studied by means of thermal pulse technique , surface potential decay measurements , SEM and TSD spectrum analyses , etc. The results point out that there are three kinds of traps with different energy values in the range of middle energy level for the cellular PP films , i. e. most of the deep traps and the shallow traps in the bulk , and most of the traps with middle energy values near the free surface. The pressure expanding treatment changes the state of traps and also , to a certain extent , reduces the charge storage stability of the cellular PP films , but has not impact on its charge transportation rule , in which the slow retrapping effect is dominant.

Keywords : pressure expanding treatment , cellular PP film , electret , charge storage and trap distribution , charge transportation

PACC : 7755 , 7220J , 8140G , 7760

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50073016) and by the Volkswagen Foundation of Germany (Grant No. Ref. I/77365).

[†] E-mail : fpwangelec@yahoo.com.cn