(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 639 151**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **88 08636**

(51) Int Cl⁵ : H 01 L 49/00; G 02 F 1/05.

# (12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 28 juin 1988.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande** : BOPI « Brevets » n° 20 du 18 mai 1990.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

(71) **Demandeur(s)** : *Hans Karl Otto RIEGE.* — FR.

(72) **Inventeur(s)** : Hans Riege ; Hartmut Gundel ; Jan Handerek ; Konstantin Zioutas.

(73) **Titulaire(s)** :

(74) **Mandataire(s)** :

## (54) Procédés et appareils pour engendrer rapidement de forts changements de polarisation dans des matériaux ferro-électriques.

(57) Des changements *rapides* de polarisation dans des temps *inférieurs à 1 µs* peuvent être provoqués dans des matériaux ferro-électriques par l'application d'impulsions haute tension *rapides* ou par des franchissements *rapides* des limites de phases entre les phases ferro-électrique et antiferro-électrique, ou ferro-électrique et paraélectrique. De rapides transitions de phases sont produites par des impulsions haute tension rapides, par des impulsions de pressions mécaniques, par un chauffage rapide, ou par des impulsions de rayonnements électromagnétiques. Le changement rapide de polarisation vise à produire de hautes densités de charges superficielles et des champs électriques élevés. Les revendications concernent des procédés et des appareils qui utilisent les charges superficielles rapidement créées et leur champ électrique correspondant. Les applications revendiquées sont : la production et l'accélération de faisceaux de particules; le remplacement de photocathodes par des matériaux ferro-électriques; la production d'impulsions de champ électrique très élevées; le déclenchement d'éclateurs de haute puissance; et la détection de faisceaux de particules et de particules de haute énergie isolées.

FR 2 639 151 - A1



Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

## ÉTAT ANTÉRIEUR DE LA TECHNIQUE

Les matériaux ferro-électriques sont caractérisés par une polarisation spontanée $\vec{P}_s$, si forte qu'il faudrait 100 GV/m pour polariser à un tel degré un diélectrique normal. La quantité de $\vec{P}_s$ peut atteindre l'équivalent de $10^{15}$ charges par centimètre carré sur la surface. Normalement, ces charges sont compensées ou blindées par des charges externes et internes. On connaît et utilise depuis longtemps des procédés pour changer l'état de la polarisation spontanée et produire des charges (effet pyro-électrique). Ce qui est nouveau dans la présente revendication est la *grande vitesse* du changement de polarisation par des impulsions de champs électriques rapides, qui permet d'obtenir, pour un bref moment, des densités de charges superficielles libres très élevées, avant que n'aient lieu la compensation et le blindage des charges superficielles. Plus le processus $\Delta\vec{P}_s$ est rapide, plus les champs électriques en résultant sont élevés. La même chose s'applique aux effets de transition de phase sur la polarisation et sur l'apparition de charges superficielles et de champs électriques. Ces effets sont bien connus à faible vitesse. Nous présentons ici une revendication pour les procédés de transition de phase très *rapides* obtenus en franchissant les limites de phase par l'application de champs électriques rapides, de pressions mécaniques ou d'impulsions de rayonnements électromagnétiques, afin de produire ou de supprimer la polarisation spontanée, selon le sens dans lequel on franchit la limite [1] de phase ferro-électrique—antiferro-électrique (F⇄A) ou ferro-électrique—paraélectrique (F⇄P). Le franchissement devient possible parce que la température de transition de phase est fonction du champ électrique et de la pression mécanique [2-5]. Des impulsions de champ électrique ont été appliquées par Merz [6] pour produire des changements de polarisation, mais pas dans le but d'obtenir des densités de charges superficielles ou des champs électriques élevés. Le fait que des changements de polarisation très rapides sont vraiment réalisables a été prouvé non seulement par les inventeurs mais également à la Réf. [7], où a été étudiée la dynamique du mouvement des parois des domaines. Même les changements de pression mécanique peuvent être appliqués à très grande vitesse parce qu'il a été démontré que la réponse piézoélectrique existe au moins dans des temps inférieurs à la micro-seconde (Références [8, 9]). L'intérêt des ferro-électriques pour la technique des accélérateurs est dû principalement à la très haute densité de charge superficielle qui permet de concevoir des sources de faisceaux d'électrons nouvelles, peu onéreuses, robustes et de haute densité. L'incorporation de ces surfaces dans un plasma (ce qui n'est pas possible avec des photocathodes) ouvre la voie à des canons à électrons non classiques, à très faible émittance, pour des faisceaux à faible dispersion en énergie. La production d'impulsions courtes, à haute tension (espaces accélérateurs pour faisceaux de particules) et d'étincelles de déclenchement pour des éclateurs de haute puissance avec des ferro-électriques est utile non seulement en technique des accélérateurs mais également dans d'autres applications.

Une partie des revendications porte sur l'association de rapides changements de polarisation spontanée et de la polarisation de charge d'espace $\vec{P}_{sp.ch.}$, qui peut être facilement créée et contrôlée dans les ferro-électriques. La polarisation de la charge d'espace est formée par des vacances ioniques internes, des électrons et des porteurs de charge des trous électroniques. Elle peut atteindre des valeurs dépassant même $\vec{P}_s$ de plusieurs ordres de grandeur. Toutefois, les propriétés dynamiques de ses éléments changent beaucoup plus lentement, p. ex. l'élément ions est contrôlé par la diffusion. Dans les conditions de prépolarisation correctes, $\vec{P}_s$ et $\vec{P}_{sp.ch.}$ peuvent être additionnés pour donner un dégagement de charge amplifié. La densité de la charge superficielle à libérer de $\vec{P}_{sp.ch.}$ par l'irradiation au laser peut être bien contrôlée par les procédures de diffusion et de prépolarisation décrites précédemment. L'émission d'électrons de la surface ferro-électrique peut donc être bien adaptée aux propriétés désirées du canon en ce qui concerne l'optique du faisceau.

Le nombre élevé de charges liées à $\vec{P}_{sp.ch.}$ permet également la détection efficace des faisceaux de particules et des particules de haute énergie isolées qui sont envoyés dans des couches présentant une forte concentration de charges d'espace. Ces types nouveaux de détecteurs font également partie des présentes revendications.

## REVENDICATIONS

*Préambule:* Les revendications suivantes concernent cinq procédés de changement de polarisation rapide et un certain nombre d'aménagements et d'appareils basés sur ces procédés.

Nos revendications sont les suivantes:

1) *Un procédé pour inverser, changer, ou tourner rapidement le vecteur de polarisation spontanée* $\vec{P}_s$ d'un matériau ferro-électrique dans des temps bien inférieurs à 1 $\mu$s, afin de produire de fortes densités de charge superficielle et un champ électrique élevé. Le processus de changement de $\vec{P}_s$ est induit par des impulsions haute tension rapides de longueur variable appliquées à des paires d'électrodes placées à la surface de l'échantillon ferro-électrique.

Le matériau ferro-électrique est une matière solide ou liquide qui montre, dans une certaine fourchette de températures, l'existence d'une phase ferro-électrique, soit comme monocristal soit comme état polycristallin. L'échantillon ferro-électrique peut avoir toute forme choisie arbitrairement, bien que, pour la plupart des applications, des disques, des barres, des cubes ou d'autres formes régulières puissent convenir.

L'impulsion du champ électrique peut prendre une forme arbitraire (p. ex. rectangulaire, sinusoïdale); ses temps de croissance et de décroissance sont, toutefois, inférieurs à 100 ns. L'amplitude est assez élevée pour faire apparaître $\vec{P}_s$ et le changer, l'inverser ou le tourner. Dans le cas d'un échantillon prépolarisé, les effets de la polarisation des charges d'espace, tels que blindage ou compensation, doivent être surmontés.

Les électrodes sont formées de couches superficielles métalliques, liquides, ou semi-conductrices, y compris du graphite, dont la forme, la taille et la position par rapport à l'échantillon ferro-électrique sont choisies arbitrairement. Les couches des électrodes, selon l'application, sont soit semi-transparentes, soit du type à grille, soit épaisses. Elles sont placées en contact étroit avec l'échantillon.

Le milieu dans lequel est noyé l'échantillon ferro-électrique avec ses électrodes peut être très isolant (vide, gaz à haute ou basse pression, liquides, p. ex. huile, ou isolants solides), ou légèrement conducteur, comme du plasma ou des semi-conducteurs.

Le procédé pour inverser, tourner, changer la polarisation peut être appliqué dans différentes conditions de prépolarisation:

a) Lorsqu'on ne désire pas $\vec{P}_{sp.ch.}$, on obtient une répartition homogène du défaut du réseau cristallin en utilisant un échantillon vierge ou régénéré. Par régénération on entend un traitement thermique ($T > T_C$) en présence d'un champ électrique alternatif appliqué à travers l'échantillon. Plus l'amplitude est grande ou plus la température est élevée, plus le processus de régénération est rapide.

b) En créant un état de polarisation effectif $\vec{P}_{eff} = \vec{P}_s + \vec{P}_{sp.ch.}$, généralement en refroidissant l'échantillon de la phase para-électrique à la phase ferro-électrique ou de la phase antiferro-électrique à la phase ferro-électrique en présence d'un champ électrique c.c. ou en appliquant un champ électrique c.c. à l'intérieur de l'état ferro-électrique. Dans ce dernier cas, des impulsions haute tension assez courtes peuvent même suffire.

c) En créant un état de polarisation effectif $\vec{P}_{eff} = \vec{P}_s - \vec{P}_{sp.ch.}$, généralement en appliquant un champ électrique c.c. à l'intérieur de la phase para-électrique et en refroidissant l'échantillon à la phase ferro-électrique, sans application d'un champ.

Le champ électrique [dans les cas b) et c)] conduit à une concentration de vacances ioniques près de la surface de l'échantillon, ce qui produit la polarisation de la charge d'espace $\vec{P}_{sp.ch.}$ qui sera blindée par les porteurs de charge externes ou internes (électrons, trous électroniques). Ce phénomène sera amplifié, dans le cas b) ou compensé partiellement ou entièrement dans le cas c) par $\vec{P}_s$.

Un échantillon fortement prépolarisé nécessite un champ électrique plus fort pour l'inversion de la polarisation mais, en raison de la plus forte concentration de vacances ioniques on obtient un plus grand nombre d'électrons à la surface.

2) *Un procédé pour produire de rapides changements de la polarisation spontanée par de rapides transitions de phases:* Par transition de phase on entend le franchissement des limites entre la phase ferro-électrique (F) et toute autre phase non ferro-électrique (A), antiferro-électrique (A) ou para-électrique (P) par exemple, dans les deux sens. Toute transition de ce type produit l'apparition ou la disparition par bonds de $\vec{P}_s$.

La transition de phase rapide s'obtient en maintenant l'échantillon très près (à quelques centigrades) des points de transition de phase et en appliquant l'une des impulsions suivantes:

a) Une forte impulsion thermique qui chauffe uniformément l'échantillon ferro-électrique en un temps très court ($< 1\ \mu s$), le faisant passer de la phase A à la phase F ou de la phase F à la phase P.

b) Un impulsion haute tension rapide, qui, du fait que les températures de transition de phase dépendent du champ électrique, amène rapidement l'échantillon dans la région de phase voisine.

c) Une impulsion de pression mécanique rapide (produite principalement par l'effet piézoélectrique, qui peut fonctionner à une échelle de temps inférieure à la microseconde). Le fait que les températures de transition de phase dépendent de la pression permet de traverser en tout point de la limite les limites entre soit les phases F et A, soit les phases P et F. De plus, une pression préliminaire statique amènera l'échantillon près de la limite de phase (en particulier près du point de phase triple); ainsi, la sortie rapide de l'état ferro-électrique est rendue possible par une impulsion de pression assez faible. Le retour à l'état ferro-électrique se produit lorsque cesse l'impulsion de pression.

d) Une impulsion de laser, qui irradie la surface d'un échantillon fortement prépolarisé dans la phase paraélectrique mais près de la température de transition de phase P–F. Le dégagement d'électrons qui s'ensuit par les centres de couleur (centres F) formés par les vacances ioniques d'oxygène produit un fort champ $\vec{P}_{sp.ch.}$ qui à son tour déplace l'échantillon de l'autre côté de la limite P–F et conduit à une polarisation spontanée instantanée de l'échantillon.

Tout ce qui a été exposé selon la renvendication 1 concernant les types de matériaux de l'échantillon, sa forme, la structure temporelle des formes d'impulsions électriques, mécaniques ou de rayonnement et leurs amplitudes, la disposition des électrodes et les conditions environnantes ainsi que les procédés de prépolarisation sont valables également pour cette revendication.

3) *Un procédé de changement rapide de la polarisation de la charge d'espace:* Ce procédé est semblable à celui de la revendication 2(d), mais il n'est pas lié à une phase ferro-électrique, par conséquent pas même à un matériau ferro-électrique. Tous les matériaux dans lesquels peuvent être produites de fortes concentrations de vacances ioniques du réseau cristallin—comme la céramique, les oxydes métalliques et les perovskites—conviennent pour ce procédé. Une prépolarisation correcte par traitement thermique et application d'un champ électrique c.c. permet d'obtenir le degré souhaité de concentrations et de répartitions des imperfections cristallines à l'intérieur et à la surface de l'échantillon. Le laser qui sert à irradier la surface enrichie en électrons devrait avoir une longueur d'onde inférieure à 1 $\mu$m. Un seul photon devrait posséder assez d'énergie pour libérer un électron d'un centre F. Les porteurs d'électrons qui sont dégagés doivent être remplacés, entre des impulsions consécutives, au moyen d'électrodes semi-transparentes. N'importe quelle forme géométrique peut être utilisée pour l'échantillon, comme dans la revendication 1.

4) *Les procédés décrits dans les revendications 1 et 3 peuvent être combinés, ainsi que ceux des revendications 2 et 3.* Cela signifie que $\vec{P}_s$ et $\vec{P}_{sp.ch.}$ sont changés rapidement et simultanément. Les deux vecteurs doivent être parallèles avant le début du changement de polarisation. Ces échantillons doivent donc être fortement prépolarisés. Les électrodes doivent être semi-transparentes pour que le rayonnement laser puisse atteindre la surface du matériau ferro-électrique en même temps que l'impulsion haute tension est appliquée aux électrodes. Les électrodes semi-transparentes facilitent également le dégagement et l'émission des charges superficielles libérées.

5) *Un appareil pour produire et accélérer des électrons de la surface d'un échantillon ferromagnétique en appliquant les procédés des revendications 1 ou 2.* Il comporte les éléments suivants:

a) Une électrode semi-transparente sur la face de l'échantillon où sont dégagés les électrons après inversion de la polarisation; ce type d'électrode doit permettre une application rapide des impulsions haute tension ou du rayonnement ainsi que la pénétration facile, dans le milieu environnant, des électrons dégagés.

b) Un générateur d'impulsions haute tension rapide capable d'émettre des impulsions dont les temps de croissance sont inférieurs à 100 ns. L'impulsion haute tension est utilisée soit directement pour inverser (ou changer) le $\vec{P}_s$ de l'échantillon, soit indirectement pour produire une impulsion de pression au moyen d'un élément piézoélectrique entourant l'échantillon (élongateur ou compresseur).

c) Un contrôle précis de la température de l'échantillon ferro-électrique, qui maintient celui-ci à une température déterminée soit dans la phase F (revendication 1) soit près d'une limite de transition de phase (revendication 2) avant changement de $\vec{P}_s$.

d) Un champ électrique pulsé ou c.c. entre la surface émettrice et une anode (à grille ou à trous) séparée de l'échantillon ferro-électrique, pour extraire et accélérer les électrons dégagés par le rapide changement de polarisation.

6) *Un appareil pour produire des champs électriques élevés avec les charges superficielles dégagées par les procédés des revendications 1 et 2,* comportant des électrodes qui tendent à supprimer l'émission d'électrons de la surface de l'échantillon ferro-électrique et qui n'injectent pas d'électrons dans la masse de l'échantillon.

Le champ peut être produit soit en maintenant sur l'échantillon lui-même les charges dégagées—ce qui nécessite une bonne isolation, entre l'échantillon et l'environnement, par un vide, de l'huile ou tout autre milieu isolant de grande qualité—soit en transférant les charges, comme dans un générateur Van de Graaff, à un condensateur de stockage externe. La restauration de la charge à l'échantillon s'effectue à faible vitesse, entre les impulsions induisant la production de haute tension.

7) *Un accélérateur de particules selon la revendication 6) qui produit, en utilisant les procédés décrits dans les revendications 1 ou 2, des champs électriques élevés* dans un condensateur à deux plaques contenant un ou plusieurs canaux droits dans lesquels sont accélérés un ou plusieurs faisceaux de particules. Les faisceaux de particules sont produits à l'extérieur. La longueur de leurs paquets doit être plus faible que celle des canaux traversant le milieu ferro-électrique. Le milieu dans lequel se propage le faisceau doit être le vide ou un plasma faiblement conducteur.

8) *Un appareil, selon la revendication 6, qui utilise le champ électrique élevé pour extraire des électrons d'un plasma, les accélérer et les éjecter dans un vide ou un milieu de gaz ou de plasma basse pression.* Cet appareil comporte les éléments suivants:

a) Un échantillon ferro-électrique, de forme cylindrique symétrique, contenant un trou central ou plusieurs canaux parallèles à l'axe de l'échantillon. Tous les canaux partent d'une cathode creuse et aboutissent dans une anode creuse. Un plasma à forte densité d'électrons est formé sous un faible champ électrique c.c. dans la cathode creuse (pseudo-étincelle [10]). Les électrons sont extraits par l'impulsion du champ de fuite produite par le changement de $\vec{P}_s$ dans l'échantillon ferro-électrique.

b) L'anode creuse permet l'éjection du faisceau d'électrons soit dans le vide soit dans le gaz ou le plasma basse pression.

9) *Un appareil selon la revendication 8,* qui extrait des ions du plasma d'une décharge c.c. provenant de la cathode creuse dans le sens opposé, c'est-à-dire de la cathode vers l'extérieur; le milieu est soit le vide, soit du gaz basse pression (soit du plasma).

10) *Un appareil utilisant les micro- et macrodécharges entre la partie équipée d'électrodes et la partie adjacente non équipée d'électrodes du matériau ferro-électrique,* qui apparaissent au moment du changement de $\vec{P}_s$ selon les revendications 1 et 2. Pour les microdécharges, l'inversion complète de $\vec{P}_s$ n'est pas nécessaire; il suffit que quelques domaines situés près des bords des électrodes changent leur polarisation. Les micro- ou macroétincelles qui en résultent peuvent être utilisées pour déclencher avec efficacité et précision des éclateurs de haute puissance. L'environnement peut être formé de vide ou de gaz à haute ou basse pression.

11) *Un appareil pour produire des impulsions d'électrons de haute densité par irradiation avec une source lumineuse pulsée* à la surface d'un échantillon diélectrique ou ferro-électrique polarisé, en utilisant le procédé de la revendication 3, caractérisé par:

a) des électrodes semi-transparentes placées sur la surface irradiée et émettrice de l'échantillon, comme décrit à la revendication 5(a);

b) une impulsion photonique intense d'une longueur d'onde inférieure à 1 $\mu$m séparant les électrons des vacances ioniques d'oxygène concentrées dans la couche superficielle de l'échantillon;

c) un échantillon diélectrique ou ferro-électrique convenablement prépolarisé, soumis à un traitement thermique préalable en présence d'un champ électrique c.c.;

d) une stabilisation de la température qui permet de maintenir ou de recréer les conditions de prépolarisation pendant le temps d'utilisation;

e) le milieu environnant de la surface émettrice; celui-ci peut être du vide, comme pour une photocathode. Toutefois, le caractère résistant des diélectriques et ferro-électriques polaires permet à l'opération de se dérouler dans un gaz ou dans un plasma basse pression. Les faisceaux d'électrons ainsi produits ont une dispersion en énergie et une émittance moindres en raison de la suppression des forces de charges d'espace.

12) *Un appareil selon la revendication 11, mais utilisant, en plus, un changement de la polarisation spontanée selon les revendications 1 et 2.* Les caractéristiques de l'appareil de la revendication 5 valent également pour cette revendication.

13) *Un appareil qui produit des giclées de micro-ondes, basé sur les procédés des revendications 1, 2 et 4,* caractérisé par un échantillon ferro-électrique ayant une structure à polydomaines et équipé d'au moins une électrode semi-transparente pour les micro-ondes.

14) *Un appareil, qui absorbe partiellement ou entièrement un rayonnement de micro-ondes, pulsé ou continu, à bande large et étroite,* caractérisé par:

a) au moins une électrode, semi-transparente pour les micro-ondes sur la surface exposée;
b) une couche d'échantillon ferro-électrique à polydomaines, dont la structure, la grosseur des grains et la distribution de la grosseur des grains peuvent être adaptées au spectre des micro-ondes à absorber.

15) *Un appareil pour la détection de particules dotées d'énergie (> 10 MeV) et de faisceaux de rayons X dont les densités dépassent $10^4$ charges par millimètre carré.* Les caractéristiques sont les suivantes:

a) Un échantillon ferro-électrique mince (< 1 mm) polarisé spontanément le long d'un axe perpendiculaire à la surface exposée au faisceau de particules.
b) Une électrode qui est divisée en pixels, dont chacun est assez grand pour recevoir plus de $10^4$ particules par millimètre carré. L'autre électrode couvre toute la face opposée de l'échantillon. La charge sur chaque pixel—dégagée par le changement de polarisation spontanée $\Delta\vec{P}_s$ résultant de la pénétration des particules dans l'échantillon—est recueillie individuellement et mesurée par des dispositifs collecteurs de charges électroniques standards. La mesure de la résolution de la répartition de la densité du faisceau est donnée par la taille des pixels et la distance qui les sépare.

16) *Un appareil pour la détection de faisceaux de particules de haute énergie (> 1 GeV) avec des diamètres de faisceaux inférieurs à 5 μm,* caractérisé par un échantillon ferro-électrique mince (< 1 mm) qui possède des propriétés électro-optiques dépendant étroitement des changements de $\vec{P}_s$ (p. ex. céramique PZT). Après le passage du faisceau de particules, le $\Delta\vec{P}_s$ local change localement l'indice de réfraction de l'échantillon. En illuminant l'échantillon avec une onde lumineuse plane (laser) de courte longueur d'onde, on produit une forme d'interférence qui permet la reconstruction du diamètre du faisceau. La résolution est donnée par la longueur d'onde du laser.

17) *Un appareil qui utilise le procédé de la revendication 3 pour détecter des particules de haute énergie isolées.* Ces caractéristiques sont les suivantes:

a) Un échantillon en forme de sandwich formé de minces tranches de matériau diélectrique ou ferro-électrique fortement prépolarisé, ayant une forte concentration de défauts naturels (en particulier vacances ioniques d'oxygène) (p. ex. PZH). Les tranches sont séparées par de fines électrodes communes aux tranches adjacentes. Les particules sont lancées dans l'échantillon perpendiculairement à la direction de la prépolarisation et parallèlement aux électrodes et aux surfaces enrichies en charges. Les électrons sont dégagés des centres de charges d'espace des vacances ioniques d'oxygène et sont recueillis, pour chaque tranche, par des procédés électroniques standards de détection des charges. La résolution des positions est donnée par les dimensions des différentes tranches du sandwich.
b) Une procédure de prépolarisation (chauffage en présence d'un champ électrique c.c.) restaure la répartition initiale des charges d'espace. Cette restauration se produit entre les giclées de particules à détecter.

2639151

BREVET D'INVENTION

# Des procédés et des appareils pour engendrer rapidement de forts changements de polarisation dans des matériaux ferro-électriques dans le but de produire de fortes densités de charges superficielles, des champs électriques élevés et une émission de faisceaux d'électrons

## Références


[1] J. Handerek, Z. Ujma and K. Roleder, Phase Transitions **1** (1980) 377.

[2] Z. Ujma and J. Handerek, Phys. Status Solidi **28** (1975) 489.

[3] J. Handerek, M. Pisarski and Z. Ujma, J. Phys. **C14** (1981) 2007.

[4] J. Handerek, J. Kwapulinski, M. Pawelczyk and Z. Ujma, Phase Transitions, **6** (1985) 35.

[5] J. Handerek and K. Roleder, Ferroelectrics **67** (1987) (to be published).

[6] W.J. Merz, J. Appl. Phys. **27** (1956) 938; Phys. Rev. **88** (1952) 421 and **95** (1954) 690.

[7] V. Janovec, Czech. J. Phys. **9** (1959) 468.

[8] J.C. Burfood and G.W. Taylor, Polar dielectrics and their applications (Univ. of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1979).

[9] C.F. Barnett, D.E. Griffin, M.O. Krause and J.A. Ray, Oak Ridge report ORNL-3908 (1966).

[10] D. Bloess et al., Nucl. Instrum. Methods **105** (1983) 361.