

Исследование реконструктивного фазового перехода между метастабильной (α) и стабильной (β) модификациями кристалла NH_4LiSO_4

© С.В. Мельникова, А.В. Карташев, В.А. Гранкина, И.Н. Флёров

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

E-mail: msv@iph.krasn.ru

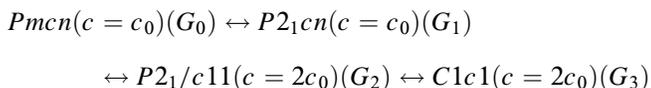
(Поступила в Редакцию 8 января 2003 г.)

Определены условия образования и выращивания кристаллов NH_4LiSO_4 (NLS) в α - и β -модификациях. Проведены оптические и тепловые исследования α -NLS и $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в области температур 80–530 К. Установлено, что в зависимости от условий выращивания и времени хранения имеются две области температур ($T_{\alpha \rightarrow \beta} \approx 340$ –350 и ≈ 440 –450 К), в которых может осуществляться $\alpha \rightarrow \beta$ -реконструктивный переход. Энтальпия этого превращения зависит от симметрии фазы, в которую осуществляется переход. В первом случае происходит резкое разрушение образца, а при 440–450 К наблюдается медленная перестройка (перекристаллизация) структуры без значительного разрушения.

Результаты исследований свидетельствуют об отсутствии структурного фазового перехода в α -NLS при 250 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-15-96790).

Аммонийный сульфат лития NH_4LiSO_4 (NLS) в течение многих лет подвергается всесторонним исследованиям. Известно, что этот кристалл испытывает в процессе охлаждения следующую последовательность изменения исходной симметрии:



при $T_i = 460, 284$ и 27 К соответственно [1–3]. Фаза при комнатной температуре является сегнетоэлектрической с большой величиной спонтанной поляризации, а ниже ~ 284 К — сегнетоэластической. В то же время продолжают появляться работы, где в NLS обнаруживаются новые фазовые переходы или подвергаются сомнению установленные ранее группы симметрии известных фаз [4]. Несомненно, значительный вклад в разногласия экспериментальных результатов, полученных разными авторами, вносит полиморфизм этого вещества.

Приведенная выше последовательность переходов существует в кристаллах β -модификации NLS. Для них характерна псевдогексагональная тридимитоподобная структура, состоящая из тетраэдров SO_4 и LiO_4 , соединенных вершинами и образующих шестичленные кольца, перпендикулярные оси c . Половина тетраэдров повернута свободными вершинами вверх и соединена с верхним слоем тетраэдров, тогда как вторая половина ориентирована вершинами вниз и соединена с нижним слоем. В образовавшихся полостях находится аммонийная группа. При комнатной температуре элементарная решетка имеет следующие параметры: $a = 5.280$ Å, $b = 9.140$ Å, $c = 8.786$ Å. Обстоятельный обзор экспериментальных результатов, касающихся β -модификации NLS, представлен в [5].

Уже более ста лет известно о существовании α -модификации NLS. Структура этого кристалла, согласно [6,7], также построена из тетраэдров SO_4 и LiO_4 . Однако в отличие от β -модификации эти структурные элементы в слое, перпендикулярном направлению [001], могут иметь не только общие вершины, но и ребра. Соседние слои взаимодействуют через водородные связи с атомами N аммонийных групп, образуя слоистую структуру с ромбической пространственной группой симметрии $Pbc2_1$ и параметрами решетки $a = 4.991$ Å, $b = 10.196$ Å, $c = 17.010$ Å. Обычно в образце наблюдается сосуществование нескольких политипов, отличающихся величиной параметра c : $c_1 = c$, $c_2 = 2c$ и $c_3 = 3c$ [7].

Структура α -NLS неустойчива и вещество при нагревании переходит в β -модификацию. Согласно результатам дифференциального термического анализа (ДТА) [8], свежесращенные („as grown“) кристаллы испытывают обратимый фазовый переход в районе 250 К и необратимое ($\alpha \rightarrow \beta$) превращение вблизи 350 К. Ступенчатообразный профиль ДТА-аномалии при 350 К авторы связывают с наличием различных политипов в образцах. В [8] с помощью FIR-спектроскопии (far infrared spectroscopy) исследован процесс изменения частот либрационных и трансляционных колебаний ионов SO_4^{2-} , NH_4^+ и Li^+ при $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе.

В настоящей работе поставлены следующие задачи.

- 1) Определение влияния условий роста кристалла NH_4LiSO_4 на реализацию α - или β -модификаций.
- 2) Исследование реверсивного фазового перехода при 250 К в α -модификации.
- 3) Изучение кинетики реконструктивного $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода.

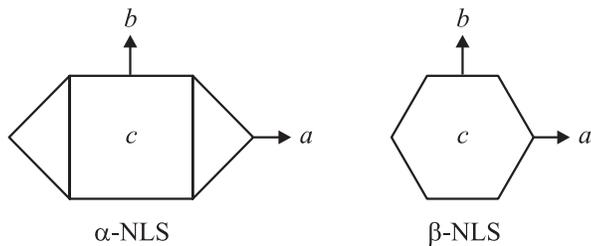


Рис. 1. Габитус кристаллов NH_4LiSO_4 в α - и β -модификациях.

4) Исследование термодинамических параметров фазовых переходов в NLS.

Для решения поставленных задач использовались методики измерения теплоемкости и двупреломления, а также наблюдения в поляризованном свете. Идентификация α - или β -структур осуществлялась по порошковым рентгенограммам, записанным с помощью дифрактометра ДРОН-2, а ориентировка монокристаллических образцов — на УРС-1.

На выращенных кристаллах проводились поляризационно-оптические исследования и измерения двупреломления в интервале температур от ~ 80 К до области разложения вещества (~ 530 К). Двупреломление измерялось на склонах (001) ($c = 17.01 \text{ \AA}$) методами компенсатора Берека с точностью $\cong 10^{-5}$ и компенсатора Сенармона с чувствительностью не ниже $\cong 10^{-7}$. Первый метод использовался в связи с тем, что он позволяет исследовать тонкие образцы, а также для определения абсолютного значения измеряемой величины. Температурное поведение двупреломления кристалла β -NLS в области сегнетоэлектрического и сегнетоэластического фазовых переходов достаточно хорошо изучено [9–11].

Исследования термодинамических свойств выполнены на автоматизированном дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М. Измерения проводились в следующих интервалах температур: 150–370 К (низкотемпературный блок) и 340–550 К (высокотемпературный блок). В калориметрических экспериментах были использованы в основном монокристаллические образцы и (за редким исключением) порошковые. При этом для обеспечения надежного теплового контакта кристаллического образца с контейнером использовалась кремнийорганическая паста КПТ-8. Массы образцов составляли 0.1–0.2 г. Измерения проводились на нескольких образцах каждой кристаллизации, что позволило определить достоверные интервалы исследуемых термодинамических параметров. В каждом эксперименте контролировалась масса образцов до и после их нагревания. Основные эксперименты были выращены при скорости изменения температуры 8 К/мин.

Для определения условий образования монокристаллов различных модификаций мы провели пять растворяемых кристаллизаций при различных условиях и температурах 281, 283, 293 и 303 К. Кристаллизации при

281 и 293 К осуществлялись путем спонтанного роста без перемешивания раствора (кристаллизации 1, 2). Все остальные кристаллизации (3–5) представляли собой медленный рост при температурах 283, 293, 303 К и перемешивании. Кристаллы, выросшие в различных модификациях, легко различимы по габитусу. Для α -модификации характерны прямоугольные пластинки с совершенной плоскостью спайности (001). Разрастаясь, они превращаются в шестигранники с углом в 90° (рис. 1). Кристаллы NLS в β -модификации представляют собой шестигранные призмы. При температурах 281 и 283 К вырастают только α -кристаллы, при 293 К равновероятно получение образцов той и другой модификации. При температуре 303 К растут только β -кристаллы. Следует отметить, что указанное в [8] расположение осей элементарной ячейки α -модификации относительно габитуса является ошибочным. На рис. 1 показано правильное расположение осей относительно граней роста.

Многочисленные опыты показали, что полученные α -монокристаллы несколько отличаются друг от друга. Если „as grown“ образцы, полученные при кристаллизациях 1 и 2 (спонтанный рост без перемешивания раствора), поместить в сухую атмосферу комнаты, то очень часто можно наблюдать процесс резкой потери прозрачности всего кристалла или его части. Порошковая рентгенограмма непрозрачной части образца соответствует структуре β -NLS. Прозрачная же часть остается в α -модификации. Таким образом, $\alpha \rightarrow \beta$ -переход может произойти при комнатной температуре. Если же образцы из этих кристаллизаций выдержать некоторое время (два-три месяца) в закрытом сосуде, то описанного выше процесса уже не наблюдается. Не наблюдается он и в образцах из кристаллизаций 3 и 4, выращенных, как можно предполагать, в „идеальных“ условиях: очень медленный рост (в течение двух месяцев) при хорошем перемешивании раствора. Таким образом, все выращенные образцы α -модификации можно условно разделить на две группы: А — свежеращенные кристаллы методом спонтанной кристаллизации без перемешивания раствора, которые могут испытывать $\alpha \rightarrow \beta$ -монокристаллический переход в сухой атмосфере; В — кристаллы, выращенные в „идеальных“ условиях, или образцы любой кристаллизации, выдержанные достаточно долгое время в герметично закрытом сосуде. Последние кристаллы в дальнейшем хорошо сохраняются в сухой атмосфере. Далее показано, что для этих двух групп кристаллов также отличаются результаты оптических и калориметрических экспериментов.

При постепенном нагревании образец группы А в области температур 330–350 К резко разрушается и полностью или частично становится непрозрачным (подобно описанному выше процессу, происходящему в сухой атмосфере при комнатной температуре).

Кристаллы группы В остаются прозрачными и хорошо погасают от 100 К вплоть до области температур 440–450 К, где и происходит $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение. Многочисленные опыты показали, что процесс

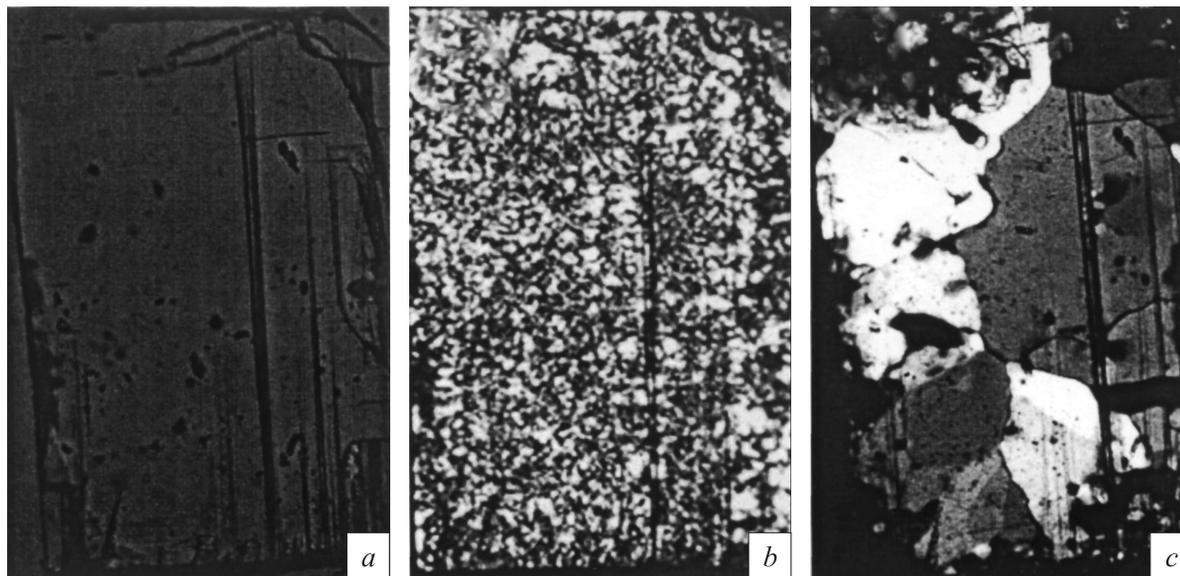


Рис. 2. Исследование скола α -NLS в поляризованном свете. a — $T = 293$ К, образец хорошо погасает; b — $T = 446$ К, погасания нет; c — $T = 446$ К, выдержка 35 min, образовались области β -фазы.

$\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в этой температурной области требует времени и в изотермическом режиме может закончиться без разрушения образца. На рис. 2 представлены результаты наблюдения тонкого скола (001) α -NLS с помощью поляризационного микроскопа в режиме нагревания. При комнатной температуре образец прозрачен и хорошо погасает. Около 440 К погасание его становится неровным, а при 446 К исчезает, и образец приобретает пестро-серую окраску, что создает впечатление оптической изотропности. Пестрота обусловлена существованием в образце мелких областей с размерами порядка нескольких микрон, погасающих при разных углах поворота пластинки (рис. 2, b). После выдержки около 30 min в изотермическом режиме некоторые из них начинают быстро разрастаться (рис. 2, c), превращаясь в прозрачные, хорошо погасающие области β -NLS. Образовавшиеся области имеют большие размеры, часто занимающие весь объем образца. Расположение оптических индикатрис указывает на то, что ориентация кристаллографических направлений в них всевозможная, никак не связанная с прежними направлениями α -фазы. Процесс образования областей β -фазы происходит необязательно при постоянной температуре. Его можно наблюдать и в режиме нагревания, и при охлаждении, но всегда после того, как образец испытал состояние „псевдоизотропности“. Однако в этих случаях образовавшиеся области β -фазы имеют гораздо меньшие размеры.

На рис. 3 представлены температурные зависимости двупреломления $\Delta n_c = (n_a - n_b)$ кристалла NH_4LiSO_4 в различных модификациях. Кривая 1 приведена для сравнения и представляет зависимость двупреломления $\Delta n_c(T)$ в β -NLS, испытывающего аномальное поведение в области двух фазовых переходов [11].

Результаты измерений $\Delta n_c(T)$ на двух образцах α -NLS представлены кривой 2. Как можно заметить, двупреломление для разных модификаций в направлении [001] имеет разные знаки. Для β -NLS $n_a > n_b$ [12], тогда как для α -NLS $n_a < n_b$. Двупреломление α -NLS имеет линейную температурную зависимость в области 250–440 К. Ниже 250 К прямая плавно переходит в кривую, не обнаруживая особой точки, которую можно было бы принять за фазовый переход. Так обычно выглядят „хвосты“ двупреломления, связанные с предпереходными явлениями (например, в CsLiSO_4 [13]). В таком случае следует ожидать наличия фазового перехода ниже 100 К. Однако возможна и иная причина отклонения $\Delta n_c(T)$ от линейности (например, замерзание небольшого количества межслоевой воды), приводящая к макроскопической деформации образца. Видимо по этой причине,

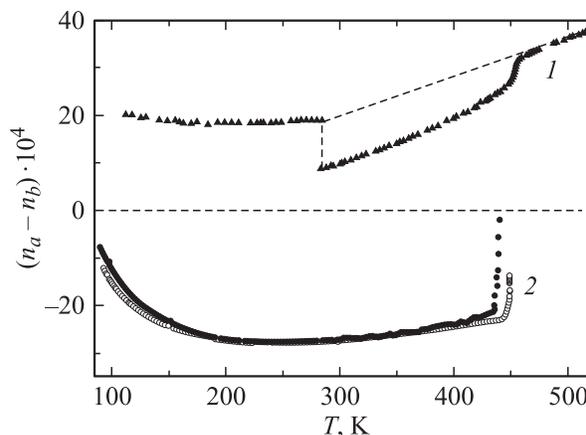


Рис. 3. Температурная зависимость двупреломления $\Delta n_c = (n_a - n_b)$ кристалла NH_4LiSO_4 . 1 — β -NLS, 2 — α -NLS.

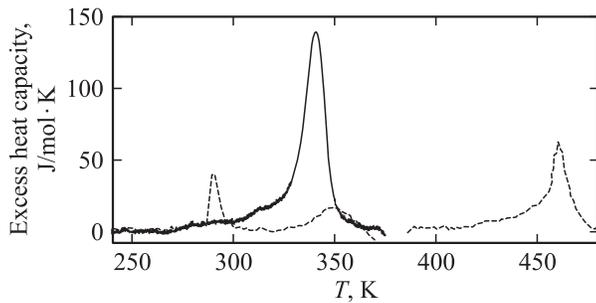


Рис. 4. Температурные зависимости избыточной теплоемкости „as grown“ α -NLS (группа A). Сплошная линия — первый нагрев, штриховая — второй нагрев.

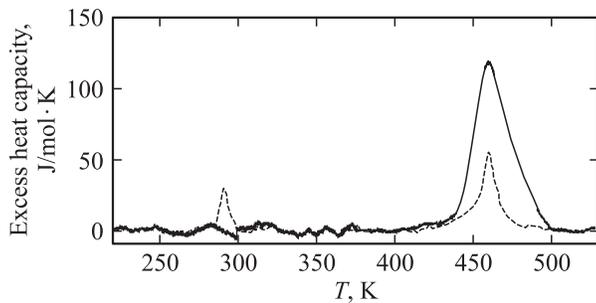


Рис. 5. Температурная зависимость избыточной теплоемкости α -NLS (группа B). Сплошная линия — первый нагрев, штриховая — второй нагрев.

температурные зависимости двупреломления для разных образцов при температурах ниже 250 К несколько различаются (рис. 3). Выше 440 К абсолютная величина двупреломления быстро падает до нуля, и кристалл испытывает описанное ранее состояние оптической „псевдоизотропности“. Температуры, при которых происходит уменьшение двупреломления до нуля, в исследованных образцах немного отличаются. Опыты показали, что для разных образцов эта особая точка лежит в интервале температур 440–450 К.

Термодинамические параметры фазовых переходов ($T_1 = 460 \pm 2$ К, $T_2 = 289 \pm 2$ К, $\Delta H_1 = 1170 \pm 200$ Дж/моль, $\Delta H_2 = 280 \pm 50$ Дж/моль), реализующихся в β -NLS, выращенном при температуре выше 300 К, определены нами ранее [11] и в настоящей работе будут использованы в качестве поверочных данных для определения состояния исследуемых образцов. В дальнейшем нас интересуют только фазовые превращения в кристаллах, поэтому мы ограничимся приведением в настоящей работе графических данных, касающихся только аномальной теплоемкости.

На рис. 4 представлены температурные зависимости избыточной теплоемкости, полученные в двух экспериментах на „as grown“ образцах α -NLS, выращенных при $T = 281$ К (группа A). Сплошной линией показаны результаты, полученные в ходе первого нагрева. Надежно установлено отсутствие аномалий теплоемкости

при температурах 250 и 289 К, которые отвечают температурам обратимых переходов в α -NLS [8] и β -NLS ($G_1 \rightarrow G_2$) [11] соответственно. В то же время была обнаружена аномалия теплоемкости с максимумом при температуре 341 ± 2 К, удовлетворительно согласующейся с сообщаемой ранее температурой перехода между α - и β -модификациями NLS [8]. Изменение энтальпии, связанное с данной аномалией, составляет $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 2400 \pm 300$ Дж/моль.

В повторном эксперименте, выполненном также в режиме нагрева (штриховая линия на рис. 4) обнаружены две аномалии теплоемкости при температурах $T_1 = 460 \pm 2$ К и $T_2 = 290 \pm 2$ К последовательных фазовых переходов $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$ в β -NLS. Соответствующие величины изменения энтальпии составили $\Delta H_1 = 900 \pm 200$ Дж/моль и $\Delta H_2 = 280 \pm 60$ Дж/моль и также удовлетворительно согласуются с параметрами, определенными нами ранее при исследовании кристалла, выращенного в β -модификации [11]. Таким образом, в данном образце монотропный фазовый переход реализовался при температуре $T_{\alpha \rightarrow \beta} = 341 \pm 2$ К.

На рис. 5 сплошной линией показана температурная зависимость избыточной теплоемкости, полученная при первом нагреве образца после длительной выдержки при комнатной температуре в закрытом сосуде (группа B). Как и в предыдущем случае, хорошо видно, что отсутствуют аномалии при ~ 250 и ~ 289 К. Однако не было обнаружено и аномалии, соответствующей $\alpha \rightarrow \beta$ -переходу в области 341 К, наблюдавшейся в первом эксперименте на „as grown“ образце. При дальнейшем нагревании наблюдался пик теплоемкости с максимумом при температуре 460 ± 2 К, совпадающей с температурой перехода $G_0 \rightarrow G_1$ в β -NLS [11]. Можно было бы предположить, что в результате старения образец претерпел описанное выше монотропное превращение при комнатной температуре. Однако изменение энтальпии, связанное с обнаруженной аномалией теплоемкости, оказалось намного больше величины, характерной для перехода $G_0 \rightarrow G_1$ в β -NLS [11], и составило $\Delta H = 3600 \pm 500$ Дж/моль. Такое большое значение изменения энтальпии удовлетворительно соответствует сумме энтальпий монотропного $\alpha \rightarrow \beta$ ($\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} \approx 2400$ Дж/моль) и энантиотропного $G_0 \rightarrow G_1$ в β -NLS ($\Delta H_1 \approx 1000$ Дж/моль) фазовых переходов. При повторном нагреве образца обнаружены две аномалии теплоемкости (штриховая линия на рис. 5) с термодинамическими параметрами ($T_1 = 459 \pm 2$ К, $T_2 = 290 \pm 2$ К, $\Delta H_1 = 920 \pm 200$ Дж/моль, $\Delta H_2 = 220 \pm 50$ Дж/моль), свойственными фазовым переходам в кристалле β -NLS.

Калориметрические исследования „as grown“ образцов, выращенных медленным ростом со стабилизацией температуры и перемешиванием раствора (кристаллизации 3 и 4), показали, что в массивных образцах могут сосуществовать блоки кристаллов групп A и B. На рис. 6 представлены экспериментальные результаты,

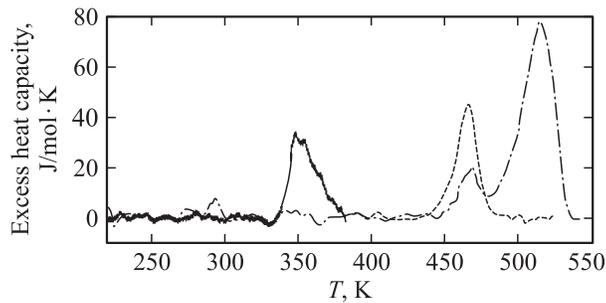


Рис. 6. Температурная зависимость избыточной теплоемкости „as grown“ α -NLS (кристаллизация 3). Сплошная линия — первый нагрев до 380 К, штрихпунктирная линия — второй нагрев, штриховая — третий нагрев после охлаждения до ~ 370 К.

характерные для поведения теплоемкости таких образцов. Сплошная линия отражает поведение избыточной теплоемкости при первом нагреве до 380 К. Аномалии при 250 и 289 К отсутствуют, но, как и в случае исследования образца из кристаллизации при 281 К, имеется небольшая аномалия при температуре 347 ± 2 К, связанная с переходом в сегнетоэлектрическую фазу β -NLS. Однако изменение энтальпии ≈ 720 J/mol оказалось существенно меньше ожидаемой величины и составило примерно 1/3 от полного значения $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$. При втором нагреве (штрихпунктирная линия на рис. 6), как и ожидалось, появилась аномалия при температуре 293 ± 2 К, соответствующая фазовому переходу $G_1 \rightarrow G_2$ в β -NLS. Причем изменение энтальпии ≈ 100 J/mol также составило примерно 1/3 от полного значения ΔH_2 . В области высоких температур в этом же эксперименте найдены еще два пика теплоемкости при температурах 465 ± 2 и 515 ± 2 К. Первая температура соответствует температуре перехода $G_0 \rightarrow G_1$ в β -NLS, изменение энтальпии составляет также 1/3 от ΔH_1 . Интегрирование площади под пиком теплоемкости при $T = 515$ К дает изменение энтальпии ~ 2200 J/mol, составляющее $\sim 2/3$ от $(\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} + \Delta H_1)$. В результате третьего нагрева (штриховая линия на рис. 6) после охлаждения до ~ 370 К найдена лишь одна аномалия с параметрами, характерными для фазового перехода $G_0 \rightarrow G_1$ в β -NLS ($T_1 = 465 \pm 2$ К, $\Delta H_1 = 860 \pm 150$ J/mol). Изменение энтальпии свидетельствует о том, что в результате второго нагрева образец полностью перешел в β -NLS. Таким образом, можно считать, что данный образец состоял из двух частей, имеющих разные температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода. Смещение максимумов аномалий теплоемкости $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в сторону температур выше 450 К объясняется, по-видимому, кинетикой процесса, так как, согласно наблюдениям под микроскопом, для реализации этого фазового перехода требуется существенно больше времени, чем затрачивается в процессе нагрева в DSM-эксперименте (DSM-differential scanning microcalorimetry) со скоростями 2–8 K/min.

Исследования других образцов из этой же кристаллизации показали, что процентное соотношение между частями кристалла, имеющими разные температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода, меняется от случая к случаю. Так, например, нами был обнаружен образец, в котором лишь 5% объема занимал кристалл, испытывающий монотропный переход в области температур 340–350 К (группа А).

Нами были предприняты попытки установить корреляцию между наличием политипов в структуре α -NLS [7] и температурами переходов и/или формой аномалии теплоемкости, обсуждавшуюся в [8]. Рентгеновские исследования монокристаллических пластинок (001) показали наличие большого числа отражений. Среди них кроме рефлексов $00h$ (h четное), характерных для всех политипов, всегда имеют место рефлексы, соответствующие только параметрам $c_2 \approx 34$ Å или $c_3 \approx 51$ Å. Интенсивности последних рефлексов меняются от образца к образцу. Таким образом, политипы действительно присутствуют в кристаллах α -NLS, однако их влияния на результаты экспериментов нами не обнаружено.

Причины $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в области комнатных температур, скорее всего, кроются в особенностях структуры α -модификации. Тетраэдрические слои кристалла отстоят друг от друга на значительное расстояние, и между ними свободно размещаются ионы аммония [6,7]. Поэтому возможна адсорбция растворителя в межслоевое пространство. Захват растворителя, вероятнее всего, может происходить при быстром росте и в отсутствие перемешивания раствора, когда вблизи растущих граней кристалла происходит снижение солевой концентрации. Если поместить такой „as grown“ кристалл в сухую атмосферу, вода, испаряясь, становится „спусковым крючком“, приводящим в действие механизм $\alpha \rightarrow \beta$ -перестройки структуры. Более интенсивно этот процесс проходит в области усиленного парообразования. При медленном росте, а также при выдержке образцов в замкнутом пространстве происходит диффузная релаксация примеси вдоль слоев к краям кристалла.

Для проверки этого предположения мы исследовали поведение насыщенного раствора в области температур 200–350 К с помощью микроскопа. Оказалось, что он затвердевает при температуре 250 К и плавится при 256 К. Наиболее интенсивное испарение воды из насыщенного раствора в процессе нагревания наблюдается выше 330 К. С той же целью выполнены калориметрические исследования образца α -модификации, полученного в результате кристаллизации с большой скоростью (3–4 дня). Зарегистрирована аномалия при температуре 255 ± 2 К (режим нагрева) (рис. 7), что согласуется с данными [8]. Она воспроизводится только в том случае, если образец не был до этого нагрет выше температуры 340–350 К, когда он теряет около 2% своей массы.

Таким образом, результаты измерения двупреломления и теплоемкости свидетельствуют об отсутствии структурного фазового перехода в α -NLS при 250 К;

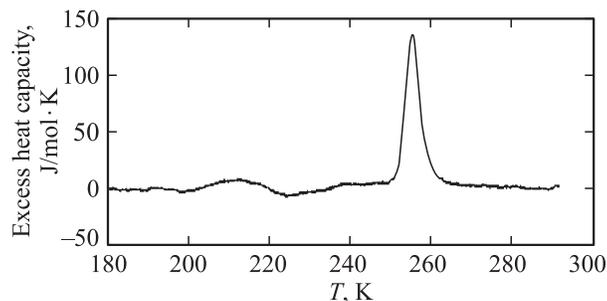


Рис. 7. Температурная зависимость избыточной теплоемкости α -NLS, полученного при кристаллизации с большой скоростью (3–4 дня).

наличие аномалии теплоемкости в этой области температур мы связываем с внедрением в образец большого количества воды.

Нами установлено, что температура монотропного $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода зависит от условий выращивания образцов и времени хранения кристаллов. Она может варьироваться от комнатной температуры до точки кипения солевого раствора (кристаллы группы А). Такой переход сопровождается полным разрушением образца. Кристаллы, выращенные медленным ростом с перемешиванием раствора или выдержанные длительное время во влажной атмосфере (группа В), испытывают $\alpha \rightarrow \beta$ -переход в области температур 440–450 К. В этих образцах происходит медленная перестройка структуры (перекристаллизация) без значительного разрушения образца. Предполагаем, что реконструктивный переход в области температур 340–350 К инициируется испарением малого количества воды, вошедшей в межслоевое пространство (кристаллы группы А). Со временем молекулы воды диффундируют к краям кристалла (кристаллы группы В). Величины энтальпии этого превращения, реализующегося при разных температурах, существенно различаются. Это связано с тем, что при $T = 340–350$ К происходит переход в сегнетоэлектрическую фазу G_1 кристалла β -NLS, а при $T \geq 460$ К — в параэлектрическую фазу G_0 . Исследования не обнаружили однозначной связи между присутствием политипов в структуре α -NLS и температурой $T_{\alpha \rightarrow \beta}$.

Список литературы

- [1] А.И. Круглик, М.А. Симонов, К.С. Александров. Кристаллография **23**, 494 (1978).
- [2] К. Itoh, Н. Ishikura, Е. Nakamura. Acta Cryst. B **37**, 664 (1981).
- [3] A. Dollase. Acta Cryst. B **25**, 2298 (1969).
- [4] X. Solans, J. Mata, M.T. Calvet, M. Font-Bardia. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 8995 (1999).
- [5] M. Polomska. Phase Trans. **74**, 409 (2001).
- [6] A. Pietraszko, K. Lukaszewicz. Pol. J. Chem. **66**, 2057 (1992).
- [7] P.E. Tomaszewski. Solid State Commun. **81**, 4, 333 (1992).

- [8] M. Polomska, B. Hilczer, J. Baran. J. Mol. Struct. **325**, 105 (1994).
- [9] В.Н. Анисимова, Н.Р. Иванов. Кристаллография **31**, 5, 1018 (1986).
- [10] Н.Р. Иванов, Л.Ф. Кирпичникова. Изв. АН СССР. Сер. физ. **51**, 12, 2216 (1987).
- [11] С.В. Мельникова, А.В. Гранкина, А.В. Карташев. ФТТ **44**, 2, 365 (2002).
- [12] А.Т. Анистратов, С.В. Мельникова. Изв. АН СССР. Сер. физ. **39**, 4, 808 (1975).
- [13] S.V. Melnikova, A.D. Vasiliev, V.A. Grankina, V.N. Voronov, K.S. Aleksandrov. Ferroelectrics **170**, 139 (1995).