

Аномальные структурные состояния кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в интервале 4.2—300 К

© И.М. Шмытько, Н.С. Афоникова, В.И. Торгашев*

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

* Научно-исследовательский институт Ростовского государственного университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 25 февраля 2002 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии изучены кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Обнаружено аномальное поведение параметров решетки, характеризуемое на их температурной зависимости наличием глобального гистерезиса, а также аномальным ростом параметра a и объема ячейки ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_c = 223$ К). Зарегистрирована решетка сверхструктурных рефлексов и показано, что она обусловлена несоизмеримой композитной структурой. Температурное поведение параметров несоответствия между матричной (host) и сверхструктурой (guest) решетками указывает на протекание целого ряда фазовых переходов, в том числе в трехмерно-несоизмеримую и соизмеримые в одном из кристаллографических направлений композитные фазы.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 99-02-18238).

Известно, что кристаллы семейства рубидий-аммониевых сульфатов $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{(1-x)})_2\text{SO}_4$ образуют непрерывный ряд твердых растворов [1]. Известно также, что кристаллы чистого сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ испытывают сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода с изменением симметрии $Pnam$ в $Pna2_1$ при температуре ~ 223 К. При этом спонтанная поляризация этого кристалла обращается при понижении температуры [2]. Кроме того, известно, что сегнетоэлектрические фазы в системе $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{(1-x)})_2\text{SO}_4$ сохраняются вплоть до составов $x \cong 0.6-0.65$ [1].

Природа сегнетоэлектрического фазового перехода этого семейства обсуждалась с использованием модели порядок-беспорядок [3], несобственного сегнетоэлектрика [4], связанных осцилляторов [5], связанных осцилляторов-релаксаторов [6], а также модели двух сегнетоэлектрических неэквивалентных подрешеток [7]. Из перечисленных подходов наглядно видно, что механизм фазового перехода является сложным и, по видимому, до настоящего времени недостаточно ясным [8].

Эти соединения, кроме того, принадлежат к чрезвычайно интересному классу, а именно к классу ориентационных стекол, у которых подсистема мультиполярных моментов эффективно вымораживается при понижении температуры. При этом они проявляют беспорядок в какой-степени промежуточный между кристаллом и обычным „каноническим“ стеклом [9–12].

Проведенные нами ранее исследования кристаллов с концентрацией рубидия $x = 0.1$ [13] обнаружили ряд аномалий, а именно аномальный рост параметра a и объема ячейки при уменьшении температуры ниже T_c , наличие серии специфически расположенных дополнительных рефлексов неизвестной природы, а также инварный эффект в изменении одного из параметров ячейки при отсутствии сателлитных рефлексов, присутствующих

несоизмеримо модулированной фазе. Было предложено несколько моделей структурного состояния кристаллов этого состава, объясняющих образование дополнительных рефлексов, которые могут быть подтверждены или опровергнуты, если подобные специфические сателлиты являются характерными и для чистого сульфата аммония.

Настоящее исследование посвящено рентгенографическому изучению реальной структуры $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, результаты которого позволяют не только прояснить его структурное состояние в широком температурном интервале, но и объясняют природу структурных состояний твердых растворов $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{(1-x)})_2\text{SO}_4$.

1. Техника эксперимента

Проверка качества образцов проводилась традиционными рентгеновскими методами Лауэ и качания. Определение симметрии ячейки и измерение параметров решетки осуществлялось на четырехкружном дифрактометре P4 (Siemens) при комнатной температуре. Использовалось $\text{Cu } K_\alpha$ -излучение. Образцы для структурного анализа готовились в виде шаров диаметром $\sim 0.25-0.35$ мм. Была определена пространственная группа симметрии, которая совпала с известной из литературы, а именно $Pnam$ [1].

Температурные измерения параметров решетки проводились в гелиевом криостате, разработанном и изготовленном в Институте физики твердого тела РАН на рентгеновском дифрактометре D500 (Siemens), модифицированном нами на программном уровне для получения сечений обратной решетки от монокристаллических срезов.

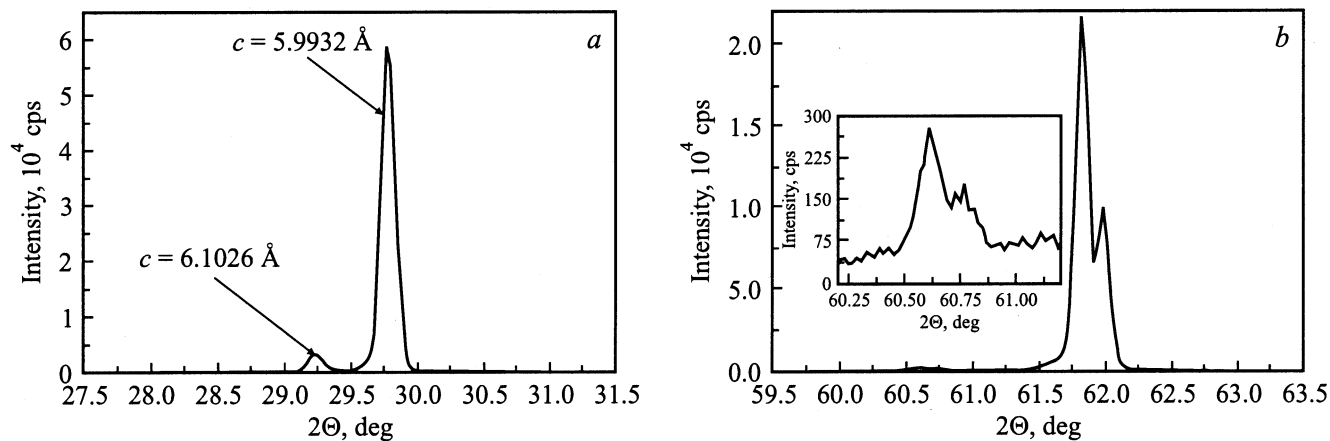


Рис. 1. Дифрактограммы отражений (002) (a) и (004) (b). $T = 300$ К.

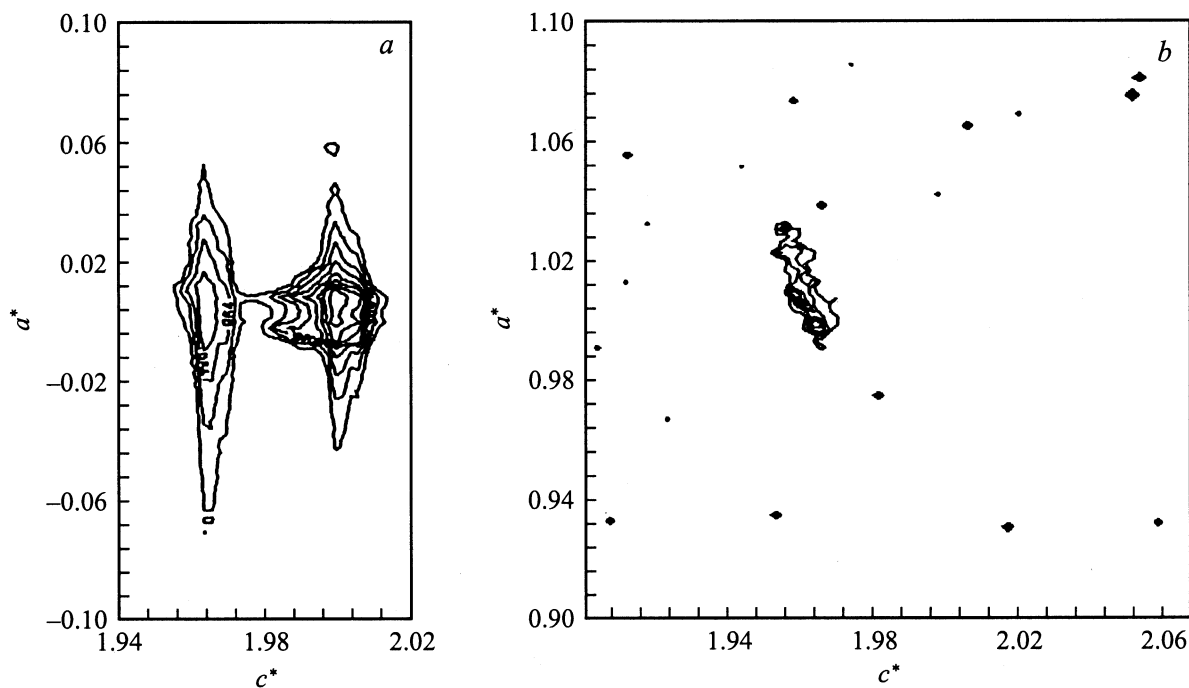


Рис. 2. Двумерные сечения узлов обратной решетки: a — (002); b — (102).

2. Результаты и обсуждение

Измеренные структурные характеристики $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ представлены в таблице. Угловое распределение элементов субструктуры образцов (ω -сканирование) не превышало 0.1° . В отличие от образцов $(\text{Rb}_{0.1}(\text{NH}_4)_{0.9})_2\text{SO}_4$ [13], на рентгенограммах качания сверхструктурных рефлексов, не лежащих на основных слоевых линиях, зарегистрировано не было. Однако такие рефлексывы были зарегистрированы вдоль всех трех координатных направлений с помощью дифрактометрии и метода сечений узлов обратной решетки.

На рис. 1 представлены дифрактограммы двух порядков отражения вдоль направления с. Видно, что рядом с каждым брэгговским рефлексом в области меньших

углов дифракции расположены сверхструктурные рефлексывы. Видно также, что относительное положение брэгговского и спутникового рефлексов значительно изменяется с порядком отражения.

На рис. 2 представлены два характерных сечения плоскости $a^* - c^*$ обратного пространства при комнатной

Структурные характеристики $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при комнатной температуре

$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α, deg	β, deg	γ, deg	$V, \text{Å}^3$
Δa	Δb	Δc	$\Delta \alpha$	$\Delta \beta$	$\Delta \gamma$	ΔV
7.7880	10.6403	5.9950	90.0194	90.0229	89.9920	496.788
0.0017	0.0019	0.0009	0.0148	0.0117	0.0160	1.179

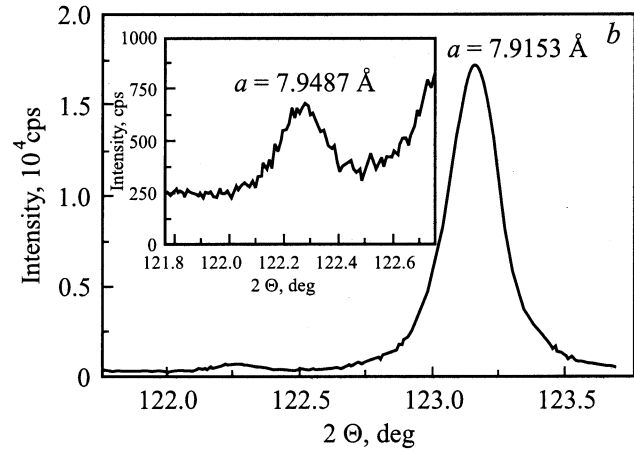
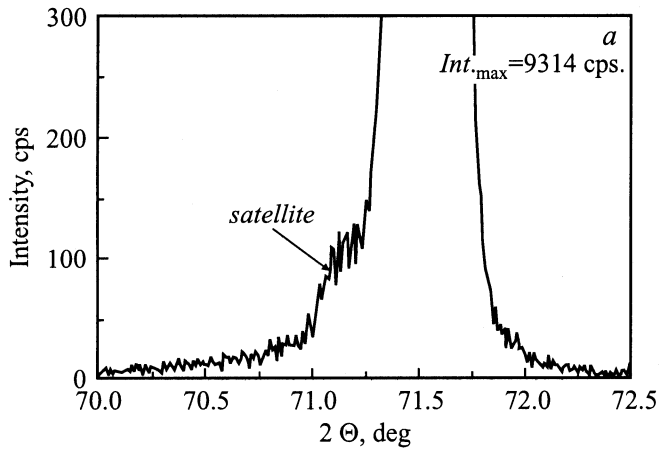


Рис. 3. *a* — аномалии брэгговского рефлекса (600), указывающие на наличие выше T_c (250 К) сверхструктурного рефлекса вдоль направления *a*; *b* — взаимное размещение брэгговского (1000) и спутникового рефлексов ниже T_c (112 К) (на вставке область $2\theta \approx 122\text{--}122.6$ deg дана в увеличенном масштабе).

температуре, содержащие брэгговский и сверхструктурный рефлексы, показанные на рис. 1, *a*. Видно, что сверхструктурные рефлексы расположены вдоль оси c^* не только для отражений типа (00*l*), но и для отражений типа (*h*0*l*).

В отличие от направления *c*, где основной и спутникового рефлексы расположены на относительно большом расстоянии друг от друга, сверхструктурные рефлексы вдоль направлений *a* и *b* находятся так близко к основному, что разрешаются только на дальних порядках отражения (рис. 3 и 4). При этом выше T_c сверхструктурные рефлексы вдоль направления *a* (рис. 3, *a*) отображаются только в виде аномалии на распределении интенсивности брэгговских рефлексов, а ниже T_c (рис. 3, *b*) они появляются в новых положениях, заметно отстоящих от базисных рефлексов.

В результате регистрации нескольких порядков отражения вдоль координатных осей было установлено, что брэгговские и сверхструктурные рефлексы в обратном пространстве изменяют свое расстояние с изменением порядка отражения в соответствии с сосуществованием

двух пространственных решеток с параметрами

$$a_{\text{Bragg}} = 7.7880 \text{ \AA}, \quad a_{\text{sat}} \approx 7.790 \text{ \AA},$$

$$b_{\text{Bragg}} = 10.6403 \text{ \AA}, \quad b_{\text{sat}} \approx 10.674 \text{ \AA},$$

$$c_{\text{Bragg}} = 5.9932 \text{ \AA}, \quad c_{\text{sat}} = 6.1026 \text{ \AA}.$$

Назовем решетку из брэгговских узлов *host*-решеткой, а из спутниковых — *guest*-решеткой. Субструктуры, описываемые *host*- и *guest*-решетками, как и в случае состава $x = 0.1$ [13], отличаются друг от друга. На это указывает, например, присутствие рефлекса (102)_{sat} для *guest*-решетки при отсутствии такового для матрицы (рис. 2).

Можно предложить две модели структурного состояния кристалла, в той или иной мере объясняющие полученные результаты. Первая модель — это модель структуры с модуляциями замещения, для которой расстояние в обратном пространстве от спутникового рефлекса до рефлекса основной структуры может изменяться с порядком отражения. При этом возможно как образование сверхструктурных рефлексов при отсутствии основных брэгговских узлов, так и наличие спутников только с одной стороны от основного рефлекса [14]. В такой модели элементом замещения могла бы быть, например, группа (NH₄), которая меняет ориентацию и (или) положение по отношению к ориентации тетраэдра SO₄.¹

Вторая модель — это модель структуры, описываемой как несоизмеримый композитный кристалл [15–21], для которого сосуществуют две слабо взаимодействующие взаимопроникающие неэквивалентные субструктуры. В этом случае аналогично ситуации модулированной структуры замещения логично предположить, что одну из субструктур образуют группы (NH₄). Это соответствует очень низкой интенсивности отражений от

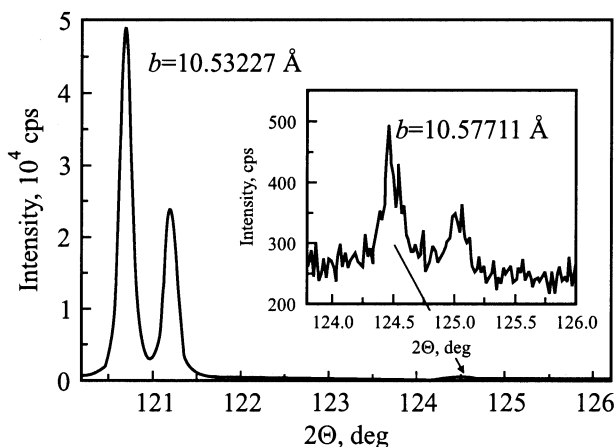


Рис. 4. Дифрактограмма рефлекса (0120). Вставка показывает спутникового рефлекса в увеличенном масштабе. $T = 117$ К.

¹ Выбор (NH₄) в качестве упорядочивающегося элемента отвечает чрезвычайно низкой интенсивности сверхструктурных рефлексов.

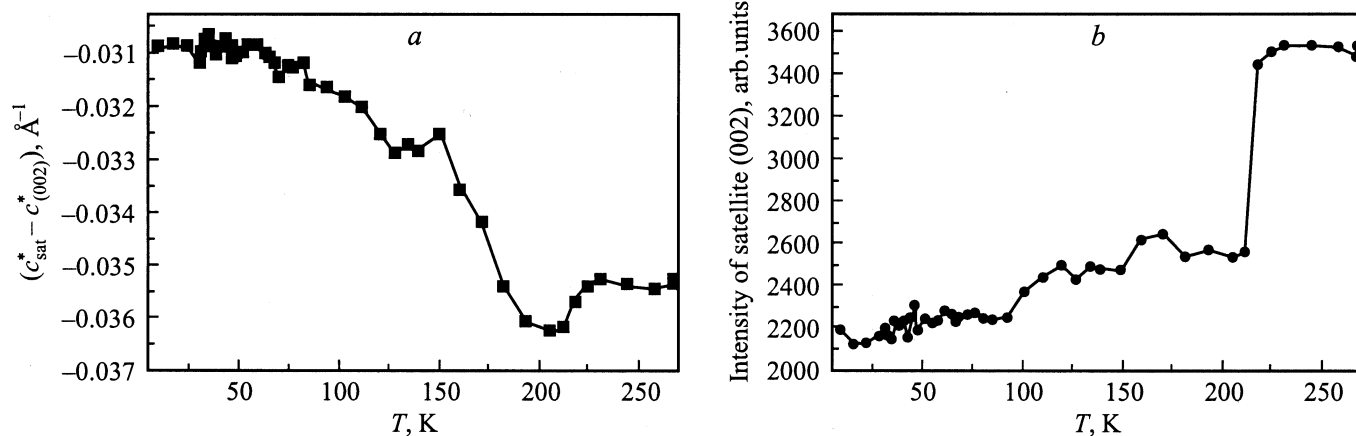


Рис. 5. Температурное поведение параметра несоответствия (а) и интенсивности сверхструктурного рефлекса (b) вдоль направления *c*.

guest-субструктуры по отношению к host-субструктуре, содержащей более тяжелые атомы группы SO_4 .²

Для окончательного выбора модели учитывалось их отличие в температурном поведении сверхструктурных рефлексов. В случае модуляции замещения при изменении температуры относительное положение сверхструктурных и брэгговских рефлексов должно быть неизменным, а в случае несоизмеримого композита оно обязано изменяться с температурой, что, собственно, и определяет несоизмеримость структуры.

Назовем параметром несоответствия вдоль выбранной оси разность между обратными параметрами guest- и host-решеток. На рис. 5 показано температурное поведение параметра несоответствия и интенсивности одного из сверхструктурных рефлексов вдоль *c*-оси. Наглядно видно существенное изменение параметра несоответствия с температурой, что однозначно указывает на образование в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а с учетом результатов для состава $x = 0.1$ [13] и для всего семейства $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_2\text{SO}_4$ — несоизмеримых композитных структур. При этом скачкообразное изменение интенсивности $(002)_{\text{sat}}$ и аномалия параметра несоответствия в области 223 К совместно с температурным поведением параметров решетки основной структуры показывают, что в области сегнетоэлектрического превращения обе несоизмеримые субструктуры испытывают фазовые переходы.

Температурное поведение параметра несоответствия вдоль направления *b*, вычисленное с использованием

² Можно было бы предположить, что дополнительные рефлексы обусловлены деградацией приповерхностного слоя образца и образованием в нем новых структур, содержащих кристаллизационную воду (кристаллы $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_2\text{SO}_4$ гигроскопичны). Однако это не соответствует действительности. Из конечной глубины дифрагирующего слоя, составляющего $\sim 5\text{--}50\ \mu\text{m}$, и отношения интенсивностей дополнительного и основного рефлексов, пропорционального $1/500$, следует, что толщина нарушенного приповерхностного слоя не превышает $100\text{--}1000\ \text{Å}$. Такой слой должен легко сползти. Однако даже после глубокой механической полировки сохранялись узкие сверхструктурные рефлексы, что указывает на объемное состояние структуры, по крайней мере, по глубине дифрагирующего слоя.

отражений $(0120)_{\text{host}}$ и $(0120)_{\text{guest}}$, показано на рис. 6. Видно его значительное изменение с температурой. Последнее совместно с температурным поведением параметра несоответствия вдоль направления *c* характеризует $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, по крайней мере, как двумерный несоизмеримый композит.

Как уже отмечалось, сверхструктурные рефлексы вдоль *a*-направления выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_c отображаются только в виде аномалии на распределении интенсивности брэгговских рефлексов. Интенсивности и разрешение их столь слабы, что оказалось невозможным провести декомпозицию спектров традиционными методами и построить температурную зависимость параметра несоответствия вдоль этого направления в интервале 225–300 К. Ниже T_c сверхструктурные рефлексы вдоль направления *a* появляются в новых удаленных от брэгговских рефлексов положениях. Такая трансформация дифракционных спектров указывает на кардинальное изменение в результате сегнетоэлектрического фазового перехода субструктуры, описываемой guest-решеткой, и дополнительно описыва-

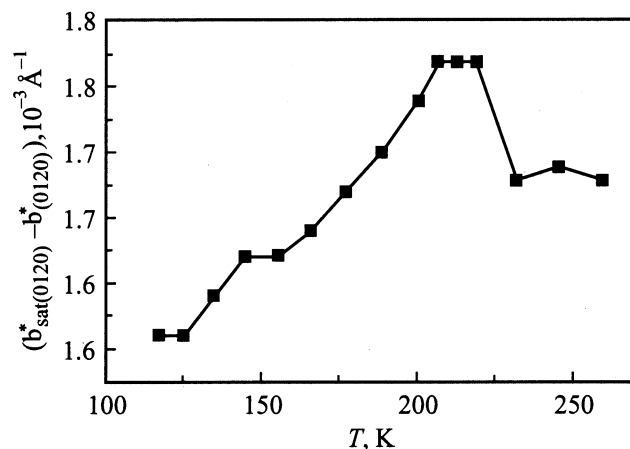


Рис. 6. Температурное поведение параметра несоответствия вдоль направления *b*.

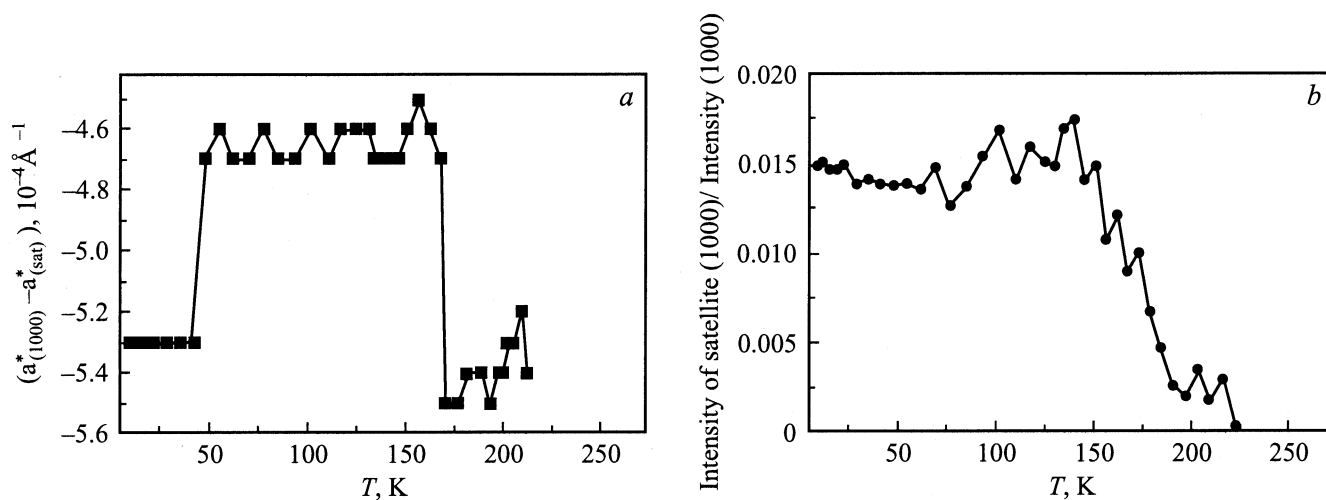


Рис. 7. Температурное поведение параметра несоответствия (а) и интенсивности сверхструктурного рефлекса (b) вдоль направления а.

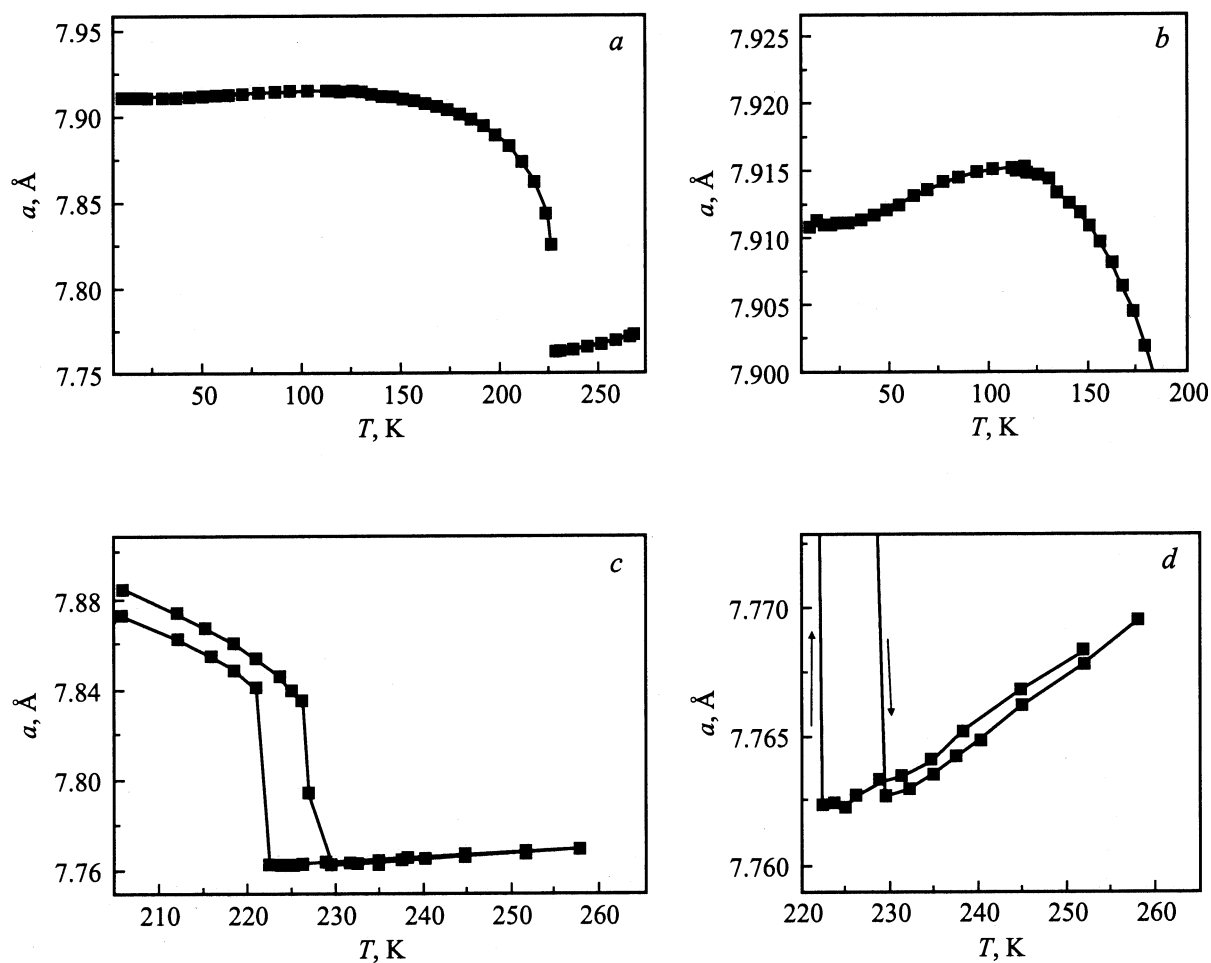


Рис. 8. Температурное поведение параметра a host-структуры $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: а — в интервале 4.2–300 К; b — в области инверсии спонтанной поляризации; c, d — в области температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.

ет композитный кристалл как состоящий из независимых структурных образований.

На рис. 7 показано температурное поведение параметра несоответствия вдоль *a*-направления и интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса (1000) ниже T_c . Скачкообразное изменение параметра несоответствия указывает на протекание в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ фазовых переходов из несоизмеримой композитной структуры выше 170 К в соизмеримые вдоль направления *a* композитные фазы в интервалах 4.2–50 и 50–170 К. Этот результат, на наш взгляд, является принципиальным, в какой-то мере характеризующим природу несоизмеримых кристаллических композитов. Действительно, из периодов решетки и параметра несоответствия на рис. 7 можно показать, что совпадение host- и guest-решеток в интервале 50–170 К происходит на расстояниях в 238 ячеек. Какое дальное действие может осуществляться на таких расстояниях? В предположении, что при температурах $T > T_{\text{com}}$ переход в несоизмеримое состояние происходит за счет разрушения дальнедействующего взаимодействия решеток тепловыми флуктуациями, можно оценить энергию этого взаимодействия. Она определяется температурой перехода из соизмеримой композитной фазы в несоизмеримую и приблизительно равна $1.2 \cdot 10^{-2}$ eV.

Наконец, следует обратить внимание на температурное поведение параметров несоответствия в интервале 175–223 К. Из рис. 5–7 видно, что в указанной области температур эти параметры непрерывно изменяются вдоль всех трех координатных направлений. Это обстоятельство характеризует $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ как трехмерно несоизмеримый кристаллический композит.

Для дополнительной структурной характеристики кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ были построены температурные изменения параметров основной решетки и интенсивности базисных рефлексов (рис. 8–12). Видно аномальное поведение параметра *a*. Ниже T_c он сначала растет с понижением температуры, а вблизи $T = 120$ К (рис. 8, *b*) плавно переходит в нормальное сокращение при дальнейшем понижении температуры.

Для интерпретации аномального поведения параметра *a* в интервале 120–223 К следует остановиться на физической природе температурного изменения параметров решетки. Прежде всего, за изменение параметров решетки отвечает ангармонизм колебаний атомов в своих локальных потенциальных ямах. Ясно, что с изменением температуры (или, что то же самое, с изменением энергии колебаний атомов) амплитуды колебаний атомов, а следовательно, и средние межатомные расстояния и параметры решетки в общем случае должны изменяться. В такой интерпретации никакого расширения решетки при понижении температуры быть не должно.

Другая ситуация может наблюдаться, если атомы не независимы, а образуют связанные неэквивалентные подрешетки (здесь речь идет не о несоизмеримых субструктурах, а о подрешетках из разных атомов в host-субструктуре). Такие подрешетки с понижением температуры могут раздвигаться не за счет ангармонизма

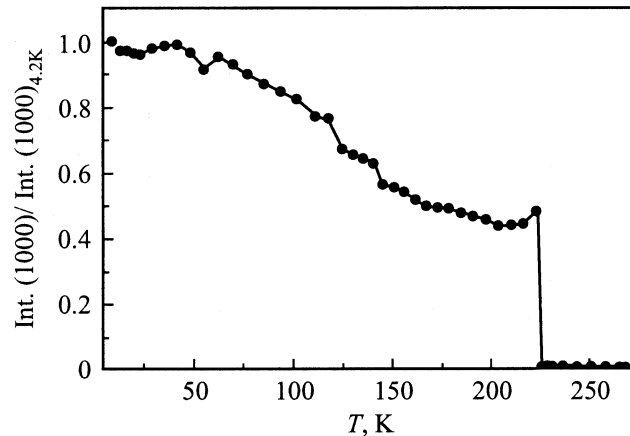


Рис. 9. Температурное поведение интегральной интенсивности брэгговского рефлекса (1000).

колебаний атомов, а за счет других взаимодействий, например за счет диполь-дипольного взаимодействия составляющих их структурных элементов (в нашем случае, например, за счет взаимодействия дипольных моментов искаженных тетраэдров (SO_4) и (NH_4)).

Для установления механизма аномального роста параметра *a* воспользуемся температурным изменением дифрагированной интенсивности брэгговских отражений. Рост параметра *a* за счет увеличения ангармонизма колебаний атомов с понижением температуры всегда должен сопровождаться уменьшением дифрагированной интенсивности брэгговских рефлексов за счет фактора Дебая–Валлера. В случае роста параметра *a* за счет сдвига подрешеток возможно как уменьшение дифрагированной интенсивности при понижении температуры, так и ее повышение, но уже за счет температурного изменения структурного фактора отражения. В общем случае трансформации подрешеток могут наблюдаться как рост, так и падение интенсивности в разных температурных областях. Мы, однако, наблюдали лишь обычное увеличение интегральной интенсивности отражений (*h*00) с понижением температуры (рис. 9). Такое поведение дифрагированной интенсивности одновременно свидетельствует и в пользу существования неэквивалентных подрешеток в основной структуре, и в пользу модели таких подрешеток при объяснении природы сегнетоэлектрического фазового перехода [7]. Интересно отметить, что перегиб кривой температурной зависимости параметра *a* (рис. 8, *b*) наблюдается в температурной области инверсии спонтанной поляризации [2], что также свидетельствует в пользу существования неэквивалентных подрешеток в основной субструктуре.

Температурное поведение параметра *a*, представленное на рис. 8, *c* и отображает структурные особенности сегнетоэлектрического фазового перехода. Прежде всего, наличие гистерезиса характеризует этот переход как переход первого рода. Важным отличием этого гистерезиса от известных для фазовых переходов первого рода является то, что он носит „глобальный“ характер, т. е.

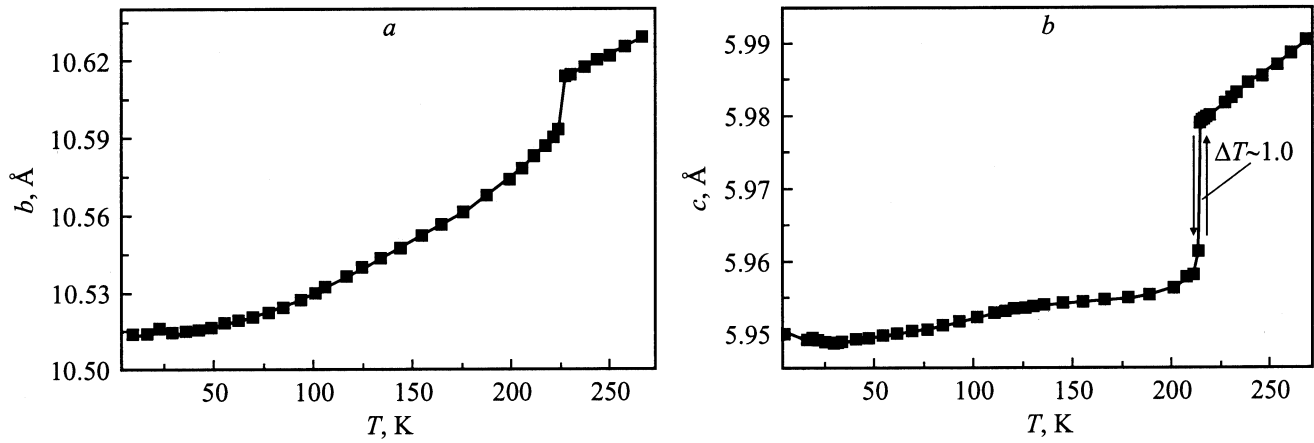


Рис. 10. Температурное поведение параметров **b** (a) и **c** (b) host-структуры $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

сохраняется во всем температурном интервале ниже T_c . Это хорошо видно на рис. 8, c, на котором зависимости параметра **a** при нагреве и охлаждении не совпадают между собой в значительной температурной области ниже T_c . Глобальный гистерезис обычно характерен для несоизмеримо модулированных структур. Наличие его для несоизмеримых композитных структур является дополнительным, неизвестным нам из литературы свойством этих фаз. Следует также обратить внимание (рис. 8, d) на отсутствие инварного эффекта выше T_c , наблюдаемого для состава $x = 0.1$ (рис. 2, a) в работе [13].

Температурное поведение параметра **b** и **c** показано на рис. 10. Видно, что с понижением температуры они испытывают обычное сокращение и скачок при температуре сегнетоэлектрического перехода. Отмеченное на рисунке уменьшение ширины температурного гистерезиса для параметра **c** обусловлено многократным циклированием образца через точку фазового перехода. В этом случае из-за большого объемного эффекта фазового превращения происходило растрескивание образца, снимавшего внутренние напряжения, ответственные за ширину гистерезиса.

Температурное изменение интегральной интенсивности брэгговских отражений вдоль направления **b** показано на примере рефлекса (0120) на рис. 11. Скачкообразное изменение интенсивности в области 225 К характеризует протекание структурного фазового перехода, а увеличение интенсивности с понижением температуры (ниже T_c) — обычное температурное поведение атомов, находящихся в слабо-негармонических потенциальных ямах.

Дополнительную информацию о природе сегнетоэлектрического фазового перехода дает температурное поведение объема ячейки, представленное на рис. 12, из которого видно, что ниже T_c объем ячейки сначала увеличивается с понижением температуры, а затем плавно переходит в обычное температурное сокращение. При этом средний коэффициент термического расширения (КТР) в стационарных областях температурного поведения образца значительно изменяется в окрестности T_c .

Изменение КТР и рост объема ячейки ниже T_c указывают не только на значительные изменения в локальном окружении атомов, но и на значительное изменение в их взаимодействии. Из уменьшения КТР в низкотемпера-

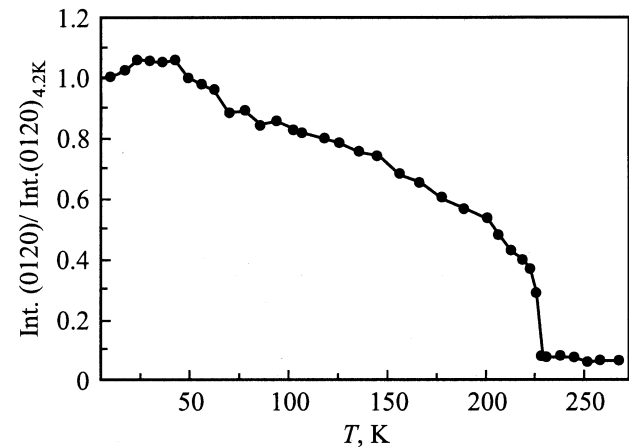


Рис. 11. Температурное поведение интегральной интенсивности брэгговского рефлекса (0120).

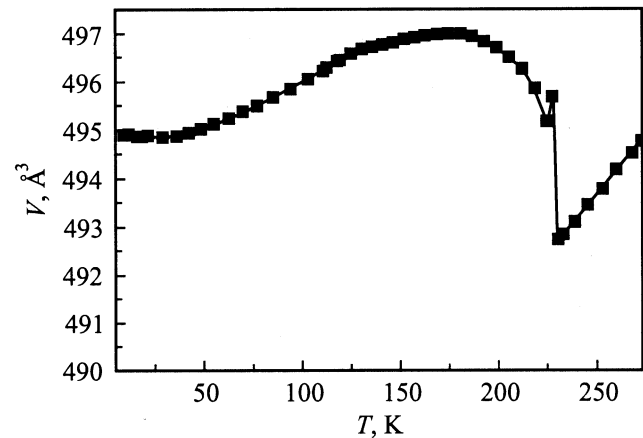


Рис. 12. Температурное поведение объема ячейки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

турной области, в частности, можно сделать заключение, что ниже T_c атомы решетки находятся в потенциальных ямах с меньшим коэффициентом ангармоничности.

Таким образом, представленные в работе структурные результаты совместно с результатами для состава $(\text{Rb}_{0.1}(\text{NH}_4)_{0.9})_2\text{SO}_4$ [13] демонстрируют образование в кристаллах семейства $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_2\text{SO}_4$ трехмерных несоизмеримых композитных структур, состоящих из слабо взаимодействующих guest- и host-субструктур и испытывающих ряд температурных превращений в соизмеримые композитные структуры в одном из осевых направлений для чистых кристаллов сульфата аммония. Направление максимальной оси несоизмеримости в таких структурах зависит от концентрации рубидия, и для составов $x = 0.0$ и 0.1 изменяется с c на b -направление. Аномальный рост для обоих составов параметра a ячейки с понижением температуры при нормальном поведении интенсивности брэгговских рефлексов свидетельствует о наличии в основной (host) субструктуре кристаллов системы $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{(1-x)})_2\text{SO}_4$ неэквивалентных подрешеток, предположительно ответственных за природу сегнетоэлектрического фазового перехода и инверсию спонтанной поляризации в чистом сульфате аммония.

Список литературы

- [1] K. Ohi, J. Osaka, H. Uno. J. Phys. Soc. Japan **44**, 529 (1978).
- [2] N.G. Unruh. Solid State Commun. **8**, 1915 (1970).
- [3] D.E. O'Reily, T. Tsang. J. Chem. Phys. **46**, 1301 (1967).
- [4] T. Ikeda, K. Fudjibayashi, T. Nada, J. Kobayashi. Phys. Stat. Sol. (a) **16**, 279 (1973).
- [5] A. Sawada, Y. Tagagi, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Japan **34**, 748 (1973).
- [6] J. Petzelt, J. Grigas, I. Myerova. Ferroelectrics **6**, 225 (1974).
- [7] A. Sawada, S. Ohya, Y. Ishibashi, Y. Takagi. J. Phys. Soc. Japan **38**, 1408 (1975).
- [8] G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.A. Volkov. J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 4883 (1988).
- [9] E. Courtens. Ferroelectrics **72**, 229 (1987).
- [10] U.T. Hochli, K. Knorr, A. Loidl. Adv. Phys. **39**, 405 (1990).
- [11] P. Simon. Ferroelectrics **135**, 169 (1992).
- [12] D. DeSousa Meneses, G. Hauret, P. Simon. Phys. Rev. **B51**, 2669 (1995).
- [13] И.М. Шмытько, Н.С. Афоникова, В.И. Торгашев. ФТТ **44**, 11, 2069 (2002).
- [14] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. Гос. изд. физ.-мат. литературы, М. (1961). 604 с.
- [15] I.D. Brown, B.D. Cutforth, C.G. Davides, R.J. Gillespie, P.R. Ireland, J.E. Vekris. Can. J. Chem. **52**, 791 (1974).
- [16] J.M. Hastling, J.P. Pouget, G. Shirane, A.J. Heeger, N.D. Miro, A.G. Mac Diarmid. Phys. Rev. Lett. **39**, 1484 (1977).
- [17] A.J. Schultz, J.M. Williams, N.D. Miro, A.G. Mac Diarmid, A.J. Heeger. Inorganic Chemistry **17**, 646 (1978).
- [18] Sander van Smaalen. Cryst. Rev. **4**, 79 (1995).
- [19] R.J. Nelmes, D.R.Allan, M.I. McMahon, S.A. Belmonte. Phys. Rev. Lett. **83**, 4081 (1999).
- [20] M.I. McMahon, T. Bovornratanaraks, D.R. Allan, S.A. Belmonte, R.J. Nelmes. Phys. Rev. **B61**, 3135 (2000-I).
- [21] V. Heine. Nature **403**, 836 (2000).