Preparation of triglycine sulphate single crystals with metal impurities of Pr³⁺, Co²⁺ and PO₄³⁻ PŘÍPRAVA MONOKRYSTALŮ SÍRANU TRIGLYCINIA S PŘÍMĚSÍ Pr³⁺, Co²⁺ A PO₄³⁻

L. Prokopová¹, Z. Mička², J. Novotný¹ a V. Malina¹

¹Ústav radiotechniky a elektroniky AV ČR, Praha ²Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta UK, Praha

Abstract

Triglycine sulphate (TGS) single crystals with metal impurities of Pr^{3+} (TGS:Pr), Co^{2+} (TGS:Co) and with PO_4^{3-} (TGSP) anion impurities were grown from solutions by slow-cooling method under identical conditions. Influence of impurities on growth of single crystals is demonstrated on the changes of crystal morphology and on results related to the crystal growth velocity in direction of the b-axis. TGS single crystals with the largest change of surface morphology were evaluated on the basis of the parameters of the hysteresis loops. Values of coercive fields of this type of crystals are approximately four times larger than those of pure TGS single crystals e.g. up to 830V/cm.

Keywords: ferroelectrics, crystal growth, impurities, surface morphology

Abstrakt

Monokrystaly síranu triglycinia (TGS) s příměsemi kovových iontů Pr^{3+} (TGS:Pr), Co^{2+} (TGS:Co) a anionů PO_4^3 (TGSP) byly vypěstovány za identických podmínek, metodou snižování teploty nasyceného roztoku (pod bodem fázového přechodu). Vliv příměsí na růst krystalů je ukázán na změně morfologie krystalů a na měření rychlosti růstu krystalů ve směru ferroelektrické osy *b*. Monokrystaly TGS dopované ionty Co^{2+} a PO_4^3 , které z morfologic-kého hlediska vykazovaly největší změny, byly testovány z hlediska vlastností hysterezních smyček. Naměřené hodnoty koercitivního pole pro tento typ krystalů jsou asi čtyřikrát větší než pro čisté monokrystaly TGS. V průměru činí 830 V/cm.

1. Úvod

Pyroelektrické detektory záření pracující v infračervené oblasti spektra v rozmezí $2 - 30 \,\mu\text{m}$ se již řadu let úspěšně používají v mnoha aplikacích ve výzkumu i průmyslu [1, 2].

Jedním ze široce užívaných materiálů pro konstrukci těchto prvků je síran triglycinia (NH₂CH₂COOH)₃.H₂SO₄ (značený TGS) [3]. Pyroelektrické senzory konstruované z tohoto materiálu mají mimořádně vysokou citlivost a ve srovnání s jinými detektory jsou schopny pracovat při laboratorní teplotě bez nutnosti dodatečného chlazení. Z těchto důvodů jsou vhodné pro přenosné systémy, zahrnující detekci plynů v ekologii, v chemickém průmyslu a užívají se při konstrukci kamer pracujících v infračervené části spektra.

Čistý TGS má však ve využití pyroelektrických detektorů některé nedostatky. Je to především nízká teplota fázového přechodu ($T_c \approx 49$ °C), nad kterou prvek nepracuje (fázový přechod je zcela reversibilní). Další nevýhodou tohoto ferroelektrika jsou změny v jeho doménové struktuře, které mohou měnit pyroelektrické vlastnosti prvku především v okolí T_c a způsobují tak časovou nestabilitu fyzikálních parametrů. V posledních letech se proto výzkum v této oblasti materiálového inženýrství soustředil na přípravu nových typů ferroelektrických monokrystalů na bázi skupiny síranu triglycinia. Zvýšení teploty fázového přechodu $T_{\rm c}$ na ~ 60 °C (pro dané účely naprosto vyhovující) bylo dosaženo částečnou náhradou atomů vodíku ve struktuře TGS deuteriem [4]. Stabilizace výhodně zapolarizované doménové struktury se daří přípravou monokrystalů TGS s příměsí některých opticky aktivních aminokyselin a iontů některých kovových prvků.

2. Přehled přípravy modifikovaných monokrystalů TGS

2.1 Dopování kationy kovů

Síran triglycinia patří mezi sloučeniny s rozsáhlým systémem vodíkových vazeb. Vztahy mezi těmito vodíkovými vazbami lze významným způsobem ovlivnit i velice malým přídavkem kationů kovů. Obvykle se pro dopování používá takového přídavku síranu daného kovu, aby molární koncentrace ve výchozím roztoku dosáhla hodnot od 10 do 40%. Experimentálně byly použity ionty různého oxidačního čísla i iontového poloměru, např. Li⁺, Mn²⁻ Mg²⁺, Cd²⁺ [5]; Ce⁴⁺, Cs⁺ [6]; Co²⁺, Zn²⁺ [7]; Cr⁶⁺ [8]; Pt²⁺ [9, 10]. Dopování TGS kationy kovových prvků se projevuje proti čistému TGS v pozměněném tvaru vypěstovaných monokrystalů, s přibývajícím množstvím dopantu dochází např. k růstu ploch (100), některé plochy jako (010) z morfologie krystalů mizejí. Vliv některých kationů se dále projevuje ve výrazné změně pyroelektrických vlastností: díky změně samotné struktury TGS, ve které kovové ionty tvoří polární cheláty prostřednictvím vazeb s kyslíkovými a dusíkovými atomy molekul glycinu [11], vzrůstá hodnota pyroelektrického koeficientu. Následkem toho dochází k distorzi tetraedrů síranových anionů v TGS, která znesnadňuje překlápění sousedních dipólů. Vliv takto vytvořeného vnitřního pole lze ještě zvýšit přidáním dalšího dopantu, např. L-alaninu [12].



2.2 Dopování anorganickými kyselinami

K náhradě síranových anionů v TGS bylo použito několika různých anorganických kyselin: H_2SeO_4 [13], H_3PO_4 [14], H_3AsO_4 [4], HClO₃, H_3BO_3 a HBF₄ [5]. Koncentrace dopantů se opět pohybovaly mezi 10 a 40 mol %. Takto vypěstované krystaly se vyznačují dobře vyvinutými soubory ploch {100} a {010}.

Zatímco krystaly TGS pěstované z roztoků s přídavkem HBF₄ či H₃BO₃ nevykazovaly žádnou změnu pyroelektrických vlastností, v případě H₃PO₄ a H₃AsO₄ dochází k významným změnám. Aniony těchto dvou kyselin mají totiž podobnou elektronovou konfiguraci a iontový poloměr, kromě toho jsou to kyseliny trojsytné, takže při jejich začlenění do mřížky TGS se zvyšuje počet vodíkových atomů, což následně mění vztahy v systému vodíkových vazeb. Tuto změnu pyroelektrických charakteristik je opět možné zvýraznit přidáním ještě jednoho dopantu, např. L-alaninu [5], za vzniku ATGSP (TGS dopovaný kyselinou fosforečnou a L-alaninem) a ATGAs (TGS dopovaný kyselinou arseničnou a L-alaninem). Tyto krystaly se obtížně depolarizují a jejich pyroelektrické vlastnosti jsou výhodnější než čistý TGS.

2.3 Dopování organickými sloučeninami a aminokyselinami

Protože dipólový moment TGS je způsoben především molekulami glycinu, nabízí se možnost substituce těchto molekul jinými, s větším dipólovým momentem ve směru polární osy *b*. Byly publikovány práce zabývající se dikyanamidem [15], anilinem, 2- a 3-aminobenzoovou kyselinou, kyselinou 4-aminobenzensírovou, 4-nitroanilinem [5], močovinou [16] a benzophenonem [17]. U těchto krystalů byl pozorován rozdíl v rychlosti růstu ve směru kladného a záporného pólu osy *b*. Ve skupině anilinu a příbuzných sloučenin dochází ke zvýšení hodnoty pyroelektrického koeficientu, tento trend je přímo úměrný stoupajícím hodnotám dipólového momentu jednotlivých sloučenin. Dále dochází k tvorbě vnitřního elektrického pole, které však obvykle nestačí k depolarizaci doménové struktury krystalů.

Široce studovanou skupinou látek jsou krystaly TGS dopované aminokyselinami, zejména L-alaninem [18], L-valinem [19], L-argininem či L-hisparginem [20]. Na těchto krystalech je vyvinuta plocha (010), která u čistých krystalů TGS buď schází nebo je méně patrná, a plocha (101) je mnohem výraznější. Rychlost růstu v kladném směru osy *b* je vyšší než v záporném (orientace krystalů převzata např. z lit. [9]). Lze konstatovat, že nahrazení molekul glycinu molekulami opticky aktivních aminokyselin vyvolává vnitřní přepětí E_b a tím zabraňuje překlápění dipólů. Při vyšší koncentraci dopantů se teplota fázového přechodu rozmývá na širší teplotní oblasti; zmenšují se hodnoty dielektrické konstanty ε a pyroelektrický koeficient se zvyšuje.

2.4 Deuterace

Možnosti DTGS (deuterovaný TGS) vzbudily zájem mnoha laboratoří [4]. Při opakované rekrystalizaci TGS

z D₂O je jedenáct vodíkových atomů z celkového počtu 17 vodíkových atomů v molekule glycinu postupně nahrazeno deuteriem tak, že dojde k nanejvýš 64,7 % substituci, neboť skupiny CH₂ glycinu deuterizaci během rekrystalizace nepodléhají.

Deuterace zvyšuje hmotnost ve skupinách $N^+(H,D)_3$ a COO(H,D) v molekulách DTGS. Tím dochází ke zmenšení jejich vibračních frekvencí a vzrůstu Curieovy teploty na hodnotu asi 60 °C.

3. Příprava modifikovaných monokrystalů TGS srovnávací metodou

3.1 Konstrukce krystalizačního zařízení

Krystalizátor pro růst monokrystalů typu TGS byl konstruován jako experimentální zařízení pro přípravu šesti krystalů v identickém růstovém cyklu metodou snižování teploty krystalizačního roztoku. Kompletní krystalizátor je ukázán na obr. 1. Šest krystalizačních nádob z křemenného skla o objemu asi 400 ml je umístěno symetricky ve skleněné vaně (1). Krokové motory s míchadly (2) zajišťují reverzačním chodem míchání lázně s destilovanou vodou (3). V lázni jsou umístěny dva vyhřívací elementy (4) o příkonu asi 300 W. Jako čidlo byl zvolen odporový platinový teploměr, který společně s programovatelným regulátorem teploty EUROTHERM 902 zajišťuje přesnost regulace teploty ±0,01 °C při 50 °C v lázni. Rostoucí krystal (5) v přesyceném roztoku ($\sigma \approx 8.10^{-3}$) se otáčí na motorem hnané křemenné hřídeli (6), opatřené míchadlem, zajišťujícím laminární proudění v roztoku. Systém regulace teploty lze napojit na PC, kde je možno ukládat teplotní programy prováděných experimentů pro následná porovnání a vyhodnocení. Skutečnost, že je možno pěstovat šest monokrystalů v jednom růstovém cyklu za stejných podmínek, ale např. s různou koncentrací příměsí, předurčuje zařízení k provádění výzkumných srovnávacích experimentálních prací.



Obrázek 1. Šestipoziční krystalizátor pro pěstování monokrystalů z vodných roztoků





Obrázek 2. Krystały TGS bez příměsi (a) a s příměsemi: (b)- 32,26 mol% $CoSO_4$ ve výchozím roztoku; (c)- 4,89 mol% $Co_3(PO_4)_2.8H_2O$; (d)-1,70 mol% $Pr_2(SO_4)_3$.

3.2 Příprava monokrystalů TGS dopovaných ionty Pr³⁺, Co²⁺ a *PO*³₄

Monokrystaly TGS:Pr byly pěstovány na tyčinkovitých zárodcích (ve směru osy c) čistého TGS metodou snižování teploty nasyceného roztoku z 45,9 °C na 37,6 °C při rychlosti sestupu teploty 0,4 °C/den. Do čtyřech krystalizačních nádob o objemu 400ml byl přidán $Pr_2(SO_4)_3$ tak, že jeho koncentrace byla (v mol%): 0,23; 0,40; 0,90 a 1,70. Stejná metoda jako při růstu krystalů TGS:Pr byla použita i pro pěstování monokrystalů TGS:Co. Teplotní rozsah byl od 44,5 °C do 35,0 °C při sestupu teploty 0,5 °C/den. Množství příměsi CoSO₄ v jednotlivých krystalizačních nádobách bylo: 1,61; 8,06; 16,13 a 32,26 mol%. Obdobně byly pěstovány i krystaly TGSP:Co v teplotním intervalu od 44,5 °C do 37,4 °C s následujícím množstvím příměsi $Co_3(PO_4)_2.8H_2O$ ve výchozím roztoku: 0,49; 2,45; 4,89 a 9,78 mol%.

3.3 Morfologické vlastnosti vypěstovaných krystalů

Celkově bylo během růstových experimentů vypěstováno asi třicet monokrystalů s různými koncentracemi příměsí. Jejich morfologické a růstové vlastnosti budou podrobně popsány v práci [21]. Jako příklad jsou na obr. 2 uvedeny čtyři monokrystaly TGS s příměsemi iontů Pr^{3+} , Co^{2+} a PO_4^3 . Pro srovnání je uveden čistý krystal TGS pěstovaný záměrně za stejných podmínek bez příměsí.

Příměsi v růstovém roztoku značně ovlivňují morfologii krystalu. Tento fakt může sloužit k posouzení vlivu příměsí na mechanismus růstu krystalů a následně i na jejich fyzikální a chemické vlastnosti.

K posouzení vlivu příměsí na morfologii byla použita horní projekce krystalů z geometrických měření tak, jak jsou uvedena na obr. 3. Je vidět, že největší vliv na tvar krystalů a vývoj jejich ploch má dopování fosforečnanem kobaltnatým, nejmenší vliv se projevil při dopování síranem praseodymitým. Tomu dobře odpovídají na obr. 4 změny poměrů rychlostí růstu krystalů ve směru kladné a záporné ferroelektrické osy b k hodnotě rychlosti růstu v ose c (metodika převzata z lit. [14]).

Příklad značného vlivu dopování krystalů fosforečnanem kobaltnatým na morfologii je ukázán v obr. 5. K posouzení byl vybrán vývoj plochy (001) uvedeného krystalu. Výsledek je ukázán na závislosti vývinu plochy výše zmíněného krystalu na legování příměsí. Tyto závislosti mohou sloužit též k objasnění mechanismu růstu krystalů z hlediska studia atomárních dějů na rostoucích plochách krystalu [21]. Z uvedených výsledků je zřejmé, že největší vliv na růst krystalů TGS má ve studované sérii příměs Co₃(PO₄)₂. Lze tedy předpokládat, že vliv se projeví i ve změně některých fyzikálních vlastností.

4. Studium fyzikálních vlastností krystalů TGS dopovaných Co₃(PO₄)₂

Na základě výše uvedených dat o vypěstovaných krystalech byl pro předběžná studia vybrán krystal TGS legovaný Co₃(PO₄)₂, který z hlediska morfologie vykazoval největší změny.

Důležitá charakteristika ferroelektrických materiálů je jejich hysterezní smyčka, tj. závislost polarizace P_s na přiloženém střídavém elektrickém poli *E*. Hysterezní smyčky lze pozorovat pomocí metody Sawyera-Towera, schematicky znázorněné na obr. 6 [22]. Vzhledem k tomu, že hodnota koercitivního pole E_c je závislá na přiloženém střídavém elektrickém poli $E_0 = 50$ V/cm, dále na jeho frekvenci a také na teplotě, byla měření hysterezních smyček prováděna při konstantních podmínkách, tj. frekvenci 50 Hz a teplotě 20 °C.

Vzorky ferroelektrických kondenzátorů pro vlastní měření byly připraveny následujícím způsobem. Krystal byl nařezán níťovou pilou na destičky orientované kolmo k ferroelektrické ose *b* o tloušťce asi 2 mm. Diamantovou brusnou pastou byly destičky zbroušeny na tloušťku 0,3 mm. Po důkladném očištění v organických rozpouštědlech za působení ultrazvuku byl na jednu stranu destiček napařen ve vysokém vakuu (~ 3.10^{-7} mbar) celoplošný kontakt z čistého zlata o tloušťce minimálně 500 nm. Poté byly vzorky otočeny a přes kovovou masku byly na





Obrázek 3. Horní projekce vypěstovaných krystalů s vyznačenými polohami zárodků: (a)-čistý TGS; (b)-0,23 mol% $Pr_2(SO_4)_3$; (c) -1,40 mol% $Pr_2(SO_4)_3$; (d)-0,90 mol% $Pr_2(SO_4)_3$; (e)-1,70 mol% $Pr_2(SO_4)_3$; (f)-čistý TGS; (g)-1,61 mol% $CoSO_4$; (h)-8,06 mol% $CoSO_4$; (i)-16,13 mol% $CoSO_4$; (j)-32,26 mol% $CoSO_4$; (k)-čistý TGS; (l)-0,49 mol% $Co_3(PO_4)_2.8H_2O$; (m)-2,45 mol $Co_3(PO_4)_2.8H_2O$; (n)-4,89 mol% $Co_3(PO_4)_2.8H_2O$; (o)-9,78 mol% $Co_3(PO_4)_2.8H_2O$.

opačnou stranu destiček napařeny zlaté terčové kontakty o průměru 2 mm a tloušťce opět zhruba 500 nm. Napařování kontaktů se provádělo ve vysokovakuové aparatuře PFEIFFER PLS 570 s bezolejovým čerpacím systémem (mezní vakuum ~ 3.10^{-8} mbar), pro odpařování zlata (Au granálie 99,99%) byly použity odporově žhavené wolframové lodičky.

Takto vytvořené kondenzátory byly použity ke snímání hysterezních smyček zařízením schematicky uvedeným na obr. 6. Typické hysterezní smyčky snímané na osciloskopu Iwatsu SS-5802 jsou ukázány na obr. 7. U krystalů tohoto typu i u dalších legovaných materiálů byly měřeny další materiálové konstanty, jako je permitivita ε , ztrátový úhle tg δ a hodnota Curieho bodu $T_{\rm C}$. Všechny tyto výsledky budou následně publikovány.

5. Diskuse

Vliv příměsí na morfologii krystalů pěstovaných za stejných podmínek z vodných roztoků v rozmezí teplot 45 až 30 °C je dobře patrný z obr. 3. Obecně se dá říci, že u krystalů obsahujících větší koncentraci studovaných dopantů se habitus krystalu celkově zjednodušuje. Nejmenší vliv na habitus krystalu byl pozorován u příměsí Pr³⁺. Výsledek je v souhlase s prací [6], protože se předpokládá, že ionty vzácných zemin ve vodných roztocích tvoří kineticky



Obrázek 4. Graf poměrů rychlostí růstu krystalů ve směru kladné a záporné ferroelektrické osy b k hodnotě rychlosti růstu v ose c.



Obrázek 5. Graf závislosti vývinu plochy (001) krystalů TGS na legování příměsí Co₃(PO₄)₂.

relativně stabilní aquakomplexy s vysokými koordinačními čísly a jejich zabudování do krystalické mříže je obtížné. Průkazný vliv změny morfologie krystalů je vidět z obr. 4, kde jsou uvedeny poměry rychlosti růstu krystalů TGSP:Co ve směru kladné a záporné ferroelektrické osy b v poměru k ose c. U krystalů dopovaných Pr^{3+} se poměr rychlostí růstu sice zmenšuje, ale zůstává nadále rozdílný až do koncentrace 1,5 mol % příměsi v roztoku. Zcela jiná situace je vidět v obr. 4 u krystalů legovaných Co²⁺ a Co₃(PO₄)₂. U krystalů TGS legovaných fosforečnanem kobaltnatým jsou poměry V(±b)/V(c) prakticky stejné, krystal tedy roste v daných směrech ve stejném poměru, a morfologie krystalu se značně zjednoduší. Tento fakt je dobře vidět na obr. 3(o), kde jsou dobře vyvinuté plochy (010), které u čistého TGS (obr. 3(k)) zcela chybí. Důvody tohoto pozorovaného jevu jsou zřejmě dva. Předně ion Co²⁺ je chelátotvorný prvek a v pevném stavu vytváří pravděpodobně v analogii s Ni2+ [23] smíšenou oktaedrickou koordinační sféru tvořenou molekulami vody a glycinu. Tento komplex ve struktuře TGS může značně modifikovat rozložení vodíkových vazeb a ovlivňovat tak vnitřní strukturu ferroelektrika. Další vliv, neméně silný, může být způsoben částečnou výměnou iontu SO_4^2 ve struktuře TGS



Obrázek 6. Schéma Sawyer-Towerova zařízení pro snímaní hysterezních smyček. U_v-vstupní střídavé napětí, Osc-měřící osciloskop, C_r-referenční kondenzátor, C_f-měřený kondenzátor z ferroelektrického materiálu.

za těžší ionty PO_4^3 , jak již bylo konstatováno v práci [24]. Všechny tyto vlivy jsou velmi důležité při přípravě modifikovaných monokrystalů TGS pro pyrodetektory. V současné době jsou krystaly podrobně studovány pomocí RTG a pomocí FTIR [25].

Z hlediska ferroelektrických vlastností byly předběžně studovány hysterezní smyčky krystalů TGS dopovaných Co₃(PO₄)₂, neboť vykazovaly z hlediska morfologie krystalového tvaru největší změny. Typické dvě hysterezní smyčky (měřené za výše uvedených podmínek) jsou ukázány na obr. 7. Obr. 7(a) ukazuje hysterezní smyčku čistého TGS bez příměsí a obr. 7(b) je hysterezní smyčka TGS legovaného Co₃(PO₄)₂ s obsahem 10 mol% v růstovém roztoku. Hlavní rozdíl je vidět v hodnotě koercitivního pole E_c a též v hodnotě spontánní polarizace P_s . Čisté krystaly TGS vykazovaly hodnotu koercitivního pole ~ 250 V/cm, hodnoty krystalů legovaných (10 mol% $Co_3(PO_4)_2$ v roztoku) vykazovaly hodnoty $E_c \sim 830$ V/cm. Větší hodnota koercitivního pole $E_{\rm c}$ u legovaných krystalů ovlivňuje hodnotu pyroelektrického koeficientu ferroelektrického materiálu a ve svých důsledcích může vést ke zvýšení citlivosti pyroelektrického detektoru [26]. Podrobná studia těchto vlivů spolu s vlivem příměsí na strukturní vlastnosti pěstovaných monokrystalů budou uvedena v práci [21].

6. Závěr

Na bázi síranu triglycinia byly vypěstovány monokrystalu s modifikovanou strukturou systému vodíkových můstků. Jako příměs byly použity ionty Pr^{3+} , $Co^{2+} a PO_4^3$ s různou hodnotou koncentrace v růstovém roztoku. Z morfologických studií a z měření rychlostí růstu krystalů ve směru ferroelektrické osy jednoznačně plyne, že největší vliv se projevil při růstu krystalů s příměsí fosforečnanu kobaltnatého.

- Z dosažených výsledků plynou následující závěry:
- (i) Ionty vzácné zeminy Pr³⁺ovlivňují morfologii a růstové vlastnosti TGS málo i při hodnotě 1,70 mol% v roztoku.





Obrázek 7. Hysterezní smyčky: (a) čistý TGS; (b) TGSP:Co.

- (ii) Největší vliv na růst krystalů TGS se projevil u chelátotvorného prvku Co^{2+} s příměsí iontu PO_4^3 , který pravděpodobně v malé míře nahrazuje skupinu SO_4^2 v krystalické mříži.
- (iii) Z měření hysterezních smyček krystalů s obsahem $\text{Co}^{2+} a PO_4^3$ vyplývá, že dochází při zabudování těchto příměsí k růstu koercitivního pole E_c krystalů a ke snížení hodnoty spontánní polarizace.

Předběžné výsledky zjištěné měřením morfologických a některých fyzikálních vlastností modifikovaných krystalů TGS ukazují, že tyto materiály mohou být použity ke zlepšení vlastností pyroelektrických detektorů, především jejich citlivosti a pravděpodobně i časové stability.

Literatura

- 1. Cooper J., Rev.Sci.Instrum. 33, 92 (1962).
- Hadni A., Thomas R., Magnin J., Bagard M., Infra-red.Phys. 18, 663 (1978).
- Wells J.A., Whellness W.P., Lane R.A., Fleischman J.C., Proc. SOUTHEASTCON '90 3, 1089 (1990).
- 4. Matthias B.T., Remeika J.P., Phys. Rev. 107, 1727 (1957).
- Stankowska J., Peter E., Czarnecka A., *Ferroelectrics* 190, 71 (1997).
- 6. Banan M., Batra A.K., Lal R.B., *J.Mater.Sci.Lett.* **8**, 1348 (1989).
- Fang C.S., Xi Y., Bhalla A.S., Cross L.E., *Ferroelectrics* 51, 9 (1983).
- 8. Fang C.S. et al., Cryst.Res.Technol. 30, 784 (1995).
- Březina B., Havránková M., *Cryst.Res.Technol.* 22, 753 (1987).
- Březina B., Havránková M., *Ferroelectric Letters* 4, 81 (1985).

- 11. Windsch W., Welter M., Z.Malurforsch 22a, 1 (1967).
- 12. Lal R.B., Batra A.K., Ferroelectrics 142, 51 (1993).
- Bye K.L., Whipps P.W., Keve E.T., *Ferroelectrics* 11, 525 (1976).
- 14. Nakatani N., Yoshio M., Jpn.J.Appl.Phys. 35, 5752 (1996).
- Fang C.S., Wang M., Zhuo H.S., Song J.C., Zhang K.C., *Ferroelectrics* 142, 93 (1993).
- Chang J.M., Batra A.K., Lal R.B., J.Cryst.Growth 158, 284 (1996).
- Tsedrik M.S., Kravchenya E.M., *Kristall und Technik* 11, 49 (1976).
- 18. Lock P.J., Appl. Phys. Lett. 19, 390 (1971).
- Aravazhi S., Jayavel R., Subramanian C., *Mater.Res.Bull.* 32, 1503 (1997).
- Arunmozhi G., Jayavel R., Subramanian C., Mater.Chem.Phys. 50, 57 (1997).
- 21. Prokopová L., *Doktorská disertační práce*, ÚRE AV ČR Praha (2000).
- 22. Sawyer C.B., Tower C.H., Phys. Rev. 35, 269 (1930).
- Peterková J., Podlahová J., Loub J., Mička Z., *Acta Cryst.* C 47, 2664 (1991).
- 24. Arunmozhi G., Mohan Kumar R., Jayavel R., Subramanian C., *Mater.Sci.Eng.* **B49**, 216 (1997).
- 25. Němec I., *Doktorská disertační práce*, KACH UK Praha (1999).
- 26. Whatmore R.W., Rep. Prog. Phys. 49, 1335 (1986).