

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЭВОЛЮЦИЮ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КРИСТАЛЛАХ $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_2Br_2$

В. Б. Капустянык^{1,2}, С. И. Семак^{1*}, С. Б. Бильченко¹,
Ю. И. Элияшевский¹, Ю. В. Чорний¹, П. Ю. Демченко¹

УДК 535.34;548.0

¹ Львовский национальный университет им. Ивана Франко,
79000, Львов, ул. Драгоманова, 50, Украина; e-mail: semak.svitlana@gmail.com

² Научно-технический и образовательный центр низкотемпературных исследований
Львовского национального университета им. Ивана Франко, Украина, 79000, Львов

(Поступила 22 марта 2019)

Исследованы спектры поглощения и определены параметры структуры кристаллов $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_2Br_2$ (TEACCB-2). Проведена идентификация полос поглощения, соответствующих внутренним электронным переходам в ионе Co^{2+} . Изучено влияние фазовых переходов на температурную эволюцию спектров поглощения. Показано, что низкоэнергетический “хвост” края поглощения, образованный участием электронных переходов переноса заряда лиганд-металл, имеет экспоненциальную форму и описывается эмпирическим правилом Урбаха в двух высокотемпературных фазах кристалла. На основе анализа температурного изменения основных характеристик полученных спектров уточнены температуры и род фазовых переходов при $T_1 = 244$ К и $T_2 = 228$ К (в режиме охлаждения). Впервые в объемных кристаллах TEACCB-2 зарегистрирована аномалия при температуре $T_3 = 200$ К, которая ранее проявлялась в спектре поглощения нанокристаллов TEACCB-2. Она может быть отнесена к фазовому переходу.

Ключевые слова: абсорбционная спектроскопия, оптический край поглощения, фазовый переход, диэлектрик, катион-анионное замещение, коэффициент поглощения, электронный переход, электрон-фононное взаимодействие.

We investigated the absorption spectra of $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_2Br_2$ (TEACCB-2) crystals and determined the parameters of their structure. The absorption bands related to the internal electronic transitions in the Co^{2+} ion were identified. The impact of phase transitions on the temperature evolution of the absorption spectra was studied. It was shown that the low-energy “tail” of the absorption edge in this material, formed with the participation of the “ligand-metal” charge-transfer electron transitions, possessed an exponential shape which was described by the empirical Urbach’s rule in the two high-temperature crystal phases. On the basis of the analysis of the temperature changes of the main characteristics of the obtained spectra we corrected the temperatures and the phase transition type at $T_1 = 244$ K and $T_2 = 228$ K (in the cooling regime). Besides, for the first time an anomaly was detected at the temperature $T_3 = 200$ K in TEACCB-2 bulk crystals, which was previously observed in the absorption spectrum of TEACCB-2 nanocrystals. This anomaly can be attributed to the phase transition.

Keywords: absorption spectroscopy, optical absorption edge, phase transition, dielectric, cation and anion substitution, absorption coefficient, electronic transition, electron-phonon interaction.

IMPACT OF PHASE TRANSITIONS ON THE TEMPERATURE EVOLUTION OF THE ABSORPTION SPECTRA AND THE ELECTRON-PHONON INTERACTION IN $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_2Br_2$ CRYSTALS

V. B. Kapustianyk^{1,2}, S. I. Semak^{1*}, S. B. Bilchenko¹, Yu. Eliyashevskyy¹, Yu. V. Chorniy¹, P. Yu. Demchenko³ (¹ Ivan Franko National University of Lviv, 50 Dragomanova Str., Lviv, 79000, Ukraine; e-mail: semak.svitlana@gmail.com; ² Scientific-Technical and Educational Center of Low Temperature Studies of Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 79000, Ukraine)

Введение. Кристаллы с химической формулой A_2CoX_4 (где А — органический катион $NH_2(CH_3)_2^+$ (DMA), $NH_2(C_2H_5)_2^+$ (DEA), $N(CH_3)_4^+$ (ТМА), $N(C_2H_5)_4^+$ (ТЕА), X — галоген) принадлежат к ряду алиламинтетрагалогенметаллатов группы железа A_2MeX_4 , Me = Co, Zn, Mn, Fe, Ni, Cu. В последние годы эти материалы привлекают большое внимание благодаря сложной последовательности фазовых переходов (ФП). С помощью рентгеноструктурных [1—4], калориметрических [5, 6], диэлектрических [7] и оптико-спектральных [8—12] исследований в данных кристаллах обнаружены сегнетоэлектрические, сегнетоэластические и несоразмерные фазы, что дает основание отнести эти материалы к классу ферроиков.

Новый этап связан с изучением свойств нанокompозитов на основе ферроиков [13]. Действительно, при исследовании оптико-спектральных и электрофизических характеристик нанокристаллов $N(C_2H_5)_4_2CoCl_2Br_2$ (ТЕАССВ-2), инкорпорированных в полимерные матрицы [14, 15], наблюдались радикальные изменения свойств вследствие проявления размерных и квантоворазмерных эффектов. В частности, в таких нанокompозитах обнаружена характерная диэлектрическая дисперсия, связанная с пьезоэлектрическим резонансом, частота которого определяется размерами отдельных нанокристаллов [16], что позволяет использовать данный нанокompозит как высокочастотный пьезоэлектрический преобразователь гигагерцового диапазона [17]. С учетом вышесказанного кристаллический ферроик ТЕАССВ-2 перспективен как объект исследования.

Известно [18, 19], что кристалл ТЕАССВ-2 претерпевает два ФП первого рода (при $T_1 = 246$ К и $T_2 = 232$ К), которые проявляются в температурных зависимостях диэлектрических параметров. На основании сравнительного анализа спектров поглощения кристаллов группы A_2CoX_4 (X = Cl, Br) в [19] сделан вывод, что в структуре ТЕАССВ-2 ионы брома частично замещают ионы хлора с образованием искаженных тетраэдров $CoCl_2Br_2$, а не комплексов $CoCl_4$ и $CoBr_4$. В спектре поглощения кристалла ТЕАССВ-2 при комнатной температуре наблюдалась высокоинтенсивная полоса 1.9 эВ, соответствующая разрешенному по мультиплетности переходу с основного уровня $^4A_2(^4F)$ на уровень $^4T_1(^4P)$. Однако авторам [19] не удалось обнаружить и интерпретировать более слабые по интенсивности полосы поглощения, относящиеся в первую очередь к частично запрещенным правилами отбора,

ФП в кристаллах группы A_2CoX_4 связаны либо с упорядочением органических групп и переориентацией металлогалогенных комплексов, либо со смещением иона металла. Указанные изменения организации кристаллической структуры в той или иной степени отражаются в изменении формы и характерных размеров металлогалогенного полиэдра. Абсорбционная спектроскопия — эффективный инструмент исследования структурных преобразований такого рода. Даже незначительное изменение в координационном окружении иона переходного металла существенно влияет на форму и положение полос поглощения, соответствующих внутриионным переходам, вследствие изменения силы и симметрии кристаллического поля. Целесообразно предположить возможность существенного изменения параметров электрон-фононного взаимодействия при ФП, влияющих в первую очередь на форму и температурную зависимость положения края оптического поглощения.

Цель настоящей работы — получение и интерпретация спектров поглощения в энергетическом диапазоне 2—4 эВ кристаллов ТЕАССВ-2 в широком диапазоне температур, а также исследование влияния ФП на оптические спектры поглощения, особенно в области края оптического поглощения.

Эксперимент. Кристаллы ТЕАССВ-2 выращены при комнатной температуре методом медленного испарения растворителя из насыщенных водных растворов соответствующих солей $N(C_2H_5)_4Cl$, $N(C_2H_5)_4Br$, $CoCl_2$ и $CoBr_2$, взятых в стехиометрическом соотношении. Получены образцы хорошего оптического качества, темно-синей окраски.

Для рентгеноструктурных исследований кристаллы измельчали в порошок. Данные рентгеновской дифракции получены с помощью дифрактометра STOE STADI P в режиме прохождения по схеме модифицированной геометрии Гинье со следующими характеристиками: $CuK_{\alpha 1}$ -излучение, изогнутый Ge (111) монохроматор на первичном пучке, $2\theta/\omega$ -сканирование, угловой диапазон для сбора данных $2\theta = 2.000—90.305^\circ$ с шагом 0.015° , линейный позиционно-прецизионный детектор с шагом записи 0.480° и временем на один шаг 250 с, $U = 40$ кВ, $I = 35$ мА, $T = 24$ °С. Для аналитического индексирования дифракционной картины и определения возможных пространственных групп использованы программы N-TREOR09 [20] и EXPO2014 [21].

Образцы вырезали из монокристаллов с помощью нити, смоченной водой. Шлифовку и полировку образцов проводили на холсте, натянутом на стеклянной пластине, с добавлением алмазной пасты M1/0. Образцы для оптико-спектральных исследований имели форму пластин толщиной 0.05—0.10 мм. Спектры поглощения в УФ и видимой областях получены с использованием компью-

теризованного оборудования, в том числе спектрометра AvaSpec-2048L с линейной ПЗС-матрицей в качестве детектора. Температуру устанавливали и измеряли с точностью ± 0.1 К с помощью системы “Утрекс” производства Института физики НАН Украины.

Результаты и их обсуждение. Для проверки чистоты и гомогенности полученных монокристаллов и для определения параметров структуры порошкообразные образцы исследованы методом рентгеновской дифракции. Анализ подтвердил принадлежность кристалла к тетрагональной сингонии. Такой вывод согласуется с данными [16], в соответствии с которыми кристалл ТЕАССВ-2 отнесен к пространственной группе $P4_2/nmc$. Рентгеноструктурный анализ позволяет уточнить параметры кристаллической решетки: $a = b = 9.0243(9)$ Å и $c = 15.434(5)$ Å.

Спектры поглощения кристаллического ферроика ТЕАССВ-2 измерены в диапазоне 160—290 К, охватывающем температуры ФП, в режиме охлаждения и нагревания с интервалом 1 К. Исследования спектров поглощения для двух направлений поляризации света вдоль кристаллографических осей a и b показывают отсутствие заметного дихроизма, что согласуется с особенностями структуры исследуемых слоистых кристаллов. В связи с тем что поляризация света в плоскости, перпендикулярной оси c , которая одновременно является плоскостью скола, существенно не влияет на вид спектров, исследования проведены в неполяризованном свете. Направление его распространения совпадает с осью c .

На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения кристалла ТЕАССВ-2 при 280 и 160 К. Как видно, темно-синяя окраска кристаллов ТЕАССВ-2 связана с наличием в их спектре поглощения интенсивных полос в области 1.67—2.85 эВ, соответствующих внутренним электронным переходам конфигурации $3d^7$ иона Co^{2+} . Расположение полос поглощения характерно для иона кобальта в тетраэдрическом окружении [22]. При $E < 1.98$ эВ высокоинтенсивная полоса поглощения в подобных кристаллах с ионом Co^{2+} соответствует разрешенному по мультиплетности переходу с основного уровня ${}^4A_2({}^4F)$ на уровень ${}^4T_1({}^4P)$ [19, 23, 24]. Природа этой полосы для кристалла ТЕАССВ-2 при комнатной температуре проанализирована в [19]. При $E > 4.09$ эВ наблюдается резкое увеличение коэффициента поглощения, которое можно отнести к краю поглощения.

При анализе электронных переходов из основного состояния на возбужденные уровни конфигурации $3d^7$ необходимо учитывать асимметричность широких полос поглощения. Целесообразно предположить, что они являются суперпозицией более узких элементарных полос, описываемых гауссовыми контурами. Аппроксимация полос гауссианами показана на рис. 1 (вставка). Необходимое условие адекватности такой аппроксимации — количество контуров должно быть минимальным, а результирующая огибающая должна максимально совпадать с экспериментальным спектром.

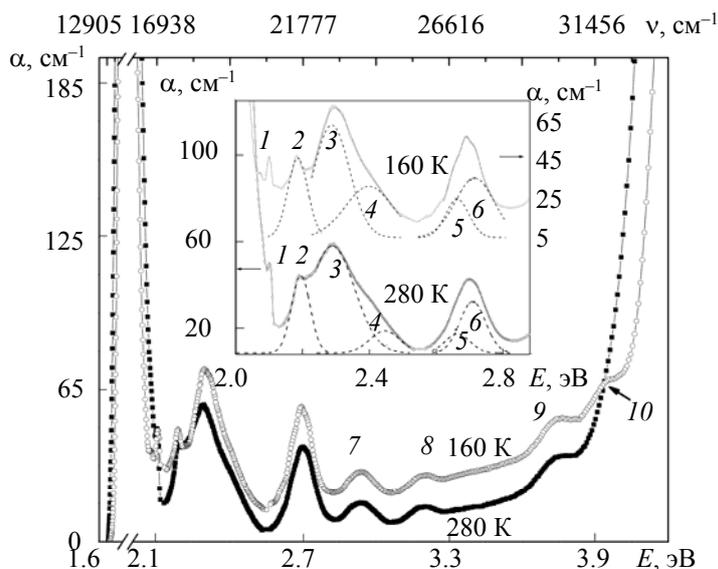


Рис. 1. Спектр оптического поглощения кристалла ТЕАССВ-2; на вставке — спектр поглощения в энергетическом диапазоне 2.00—2.85 эВ, аппроксимированный гауссианами

Для обеспечения объективности описанного процесса обработки спектров использован метод производной спектроскопии [25]. Благодаря проведенной аппроксимации возможна идентификация спектра внутрионного поглощения (табл. 1). При этом целесообразно использовать диаграммы Сугано—Танабэ для изоморфных соединений, содержащих такие же анионные комплексы [22]. Анализ структуры спектров [19] свидетельствует о том, что реальная симметрия комплекса $[\text{CoCl}_2\text{Br}_2]^{2-}$ в кристаллах ТЕАССВ-2 ниже тетраэдрической. Следовательно, полосу 1 можно рассматривать как результат расщепления термина ${}^4T_1({}^4P)$ в кристаллическом поле. Поскольку возбужденный терм 2H в тетраэдрическом поле состоит из четырех близлежащих уровней 2T_1 , 2E , 2T_1 , 2T_2 [26], индивидуальная идентификация соответствующих максимумов 3—6 и электронных переходов усложняется.

Т а б л и ц а 1. Идентификация полос поглощения в спектре кристалла ТЕАССВ-2

Полоса*	$E_{\text{макс}}$, эВ	$\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}	Переход с уровня ${}^4A_2({}^4F)$
1	2.10	16940	${}^4T_1({}^4P)$
2	2.20	17745	${}^2T_2({}^2G)$
3	2.29	18470	${}^2H({}^2T_1, {}^2T_2, {}^2E, {}^2T_1)$
4	2.45	19760	
5	2.65	21375	
6	2.71	21860	
7	2.94	23715	${}^2T_2({}^2D)$
8	3.20	25810	${}^2E({}^2D)$
9	3.75	30245	${}^2T_2({}^2F), {}^2A_2({}^2F)$
10	3.95	31860	${}^2T_1({}^2F)$

Примечание. Обозначения полос как на рис. 1, $E_{\text{макс}}$ и $\nu_{\text{макс}}$ — положение максимума.

При рассмотрении спектров оптического поглощения кристалла ТЕАССВ-2 при температурах 280 и 160 К (рис. 1) можно отметить небольшое смещение положения полос в сторону более высоких энергий при охлаждении. В низкотемпературной фазе край оптического поглощения смещается в сторону более высоких энергий и появляется десятая полоса, не наблюдаемая при $T = 280$ К. Полосы поглощения становятся более узкими и четче разделяются при охлаждении, особенно 1, 2 и 3 (вставка), что обусловлено уменьшением влияния фононов с понижением температуры.

На рис. 2, а и б представлены температурные зависимости энергии, соответствующей коэффициенту поглощения $\alpha = 22 \text{ см}^{-1}$ и коэффициенту поглощения в максимуме шестой полосы поглощения при нагревании и охлаждении. На рис. 2, в представлена изобсорбционная температурная зависимость энергии ($\alpha = 165 \text{ см}^{-1}$), опосредствованно отражающая температурную эволюцию положения края поглощения. На всех зависимостях хорошо заметны скачкообразные аномалии, соответствующие ФП при температурах T_1 и T_2 . Учитывая характер аномалий, а также их заметный температурный гистерезис, можно сделать вывод, что эти переходы первого рода.

В результате исследований получены температуры ФП в режиме нагревания — $T_1 = 250$ К, $T_2 = 241$ К; в режиме охлаждения — $T_1 = 244$ К, $T_2 = 228$ К, которые с учетом температурного гистерезиса хорошо согласуются с данными исследований температурной зависимости диэлектрической проницаемости [18, 19]. При этом если ФП в сегнетоэлектрическую фазу при T_2 характеризуется заметными аномалиями диэлектрической проницаемости, то ФП при T_1 проявляется очень слабой аномалией [18]. Исследования методами абсорбционной спектроскопии подтверждают не только существование ФП при T_1 , но и четко определяют его скачкообразный характер.

На рис. 2 видно изменение характера температурных зависимостей параметров спектров поглощения при $T_3 = 200$ К, которое может свидетельствовать о ранее неизвестном ФП в монокристалле ТЕАССВ-2. В [15] наблюдались соответствующие аномалии коэффициента поглощения наноконпозигов на основе кристалла ТЕАССВ-2, что подтверждает обоснованность предположения о существовании ФП при $T_3 = 200$ К и в объемном кристалле ТЕАССВ-2. Характер аномалии и отсутствие гистерезиса температуры ФП позволяют отнести его к ФП второго рода.

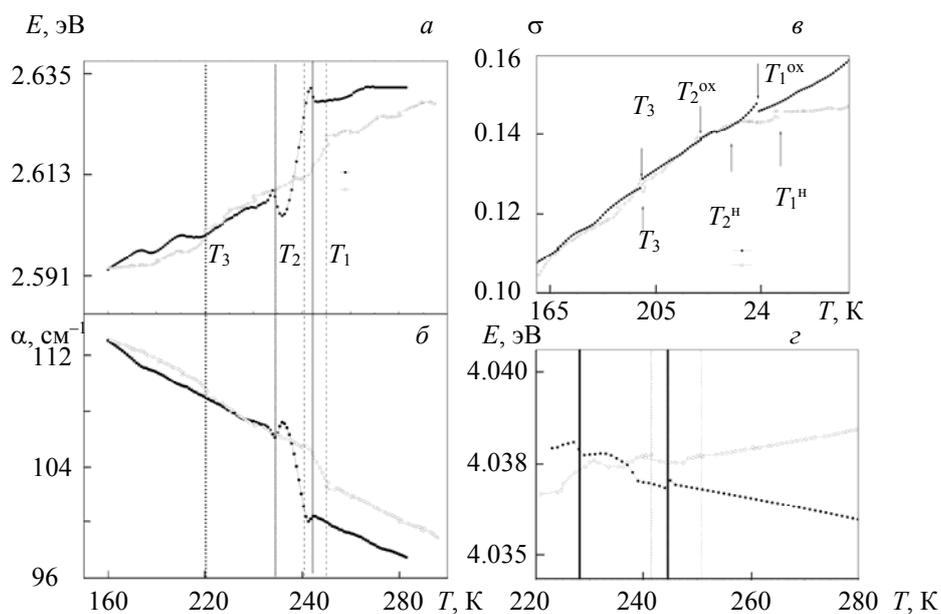


Рис. 2. Изабсорбционные зависимости энергии, соответствующей коэффициенту поглощения $\alpha = 22$ (а) и 165 см^{-1} (z) в режиме нагревания (\circ) и охлаждения (\bullet); температурные зависимости коэффициента поглощения в максимуме шестой полосы (б) и коэффициента σ (v)

Исследование температурной эволюции низкоэнергетического хвоста края оптического поглощения является эффективным инструментом исследования ФП в кристаллических ферроиках. Известно [26], что в соединениях типа A_2VX_4 с алкиламмониевым катионом для большинства фаз, за исключением несоразмерных, край поглощения соответствует эмпирическому правилу Урбаха:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left\{\left[\frac{\sigma(T)}{k_B T}\right](\hbar\omega - E_0)\right\}, \quad (1)$$

где α_0 , E_0 — константы; $\hbar\omega$ — энергия фотонов; k_B — постоянная Больцмана; параметр $\sigma(T)$ характеризует уширение края поглощения. В большинстве случаев эмпирическую зависимость (1) связывают с электрон- или экситон-фононным взаимодействием (ЭФВ) [19, 27]. В этом случае параметр $\sigma(T)$ можно записать в виде

$$\sigma(T) = \sigma_0 (2k_B T / \hbar\omega_0) \text{th}(\hbar\omega_0 / 2k_B T), \quad (2)$$

где σ_0 — константа ЭФВ; $\hbar\omega_0$ — эффективная энергия оптических фононов, взаимодействующих с фотонами.

Некоторые характерные особенности ЭФВ в соединениях типа A_2VX_4 с алкиламмониевым катионом установлены в [26]. Показано, что сила ЭФВ, обратно пропорциональная параметру σ_0 , существенно зависит от природы краевой полосы. Минимальные значения σ_0 в соединениях с водородными связями связаны с наличием экситонной полосы. В этом случае имеет место сравнительно сильное ЭФВ, которое хорошо описывается моделью автолокализованного экситона [28]. При этом если низкоэнергетический хвост края поглощения формируется переходами переноса заряда лиганд-металл $Cl\ 3p \rightarrow Me\ 3d$ или переходами типа $Cl\ 3p \rightarrow Me\ 4s$ (край фундаментального поглощения), то сила ЭФВ оказывается значительно ниже.

На рис. 3 показана температурная эволюция спектров поглощения кристалла ТЕАССВ-2 в области оптического края поглощения, который сдвигается в сторону высоких энергий с понижением температуры, что характерно для кристаллов такого типа. В соответствии с (1) зависимости $\ln\alpha = f(\hbar\omega)$, полученные при различных температурах, должны сходиться в одной точке в пределах определенной фазы. Как видно из рис. 4, соответствующие прямые пересекаются в одной точке в случае двух высокотемпературных фаз ($T > T_2$) с параметрами α_0 и E_0 , представленными в табл. 2. Однако в низкотемпературных фазах ($T < T_2$) наблюдается расхождение прямых $\ln\alpha = f(\hbar\omega)$, свидетельствующее о невыполнении эмпирического правила Урбаха, что скорее всего, связано с наложением в области края

поглощения двух близко расположенных интенсивных полос поглощения, соответствующих ФП переноса заряда лиганд-металл и внутриионным электронным переходам ионов Co^{2+} .

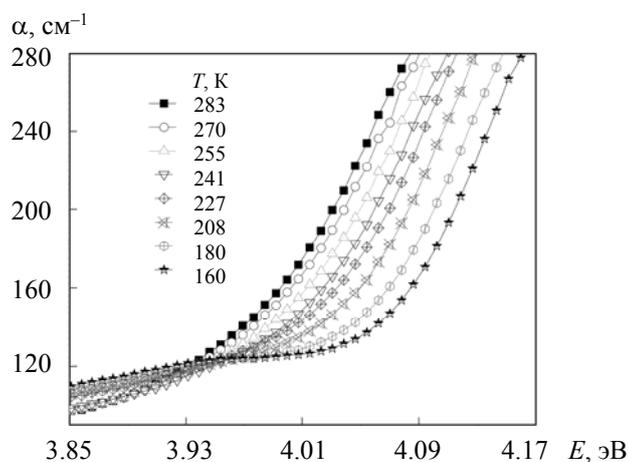


Рис. 3. Спектры поглощения кристалла ТЕАССВ-2 при различных температурах в области края оптического поглощения

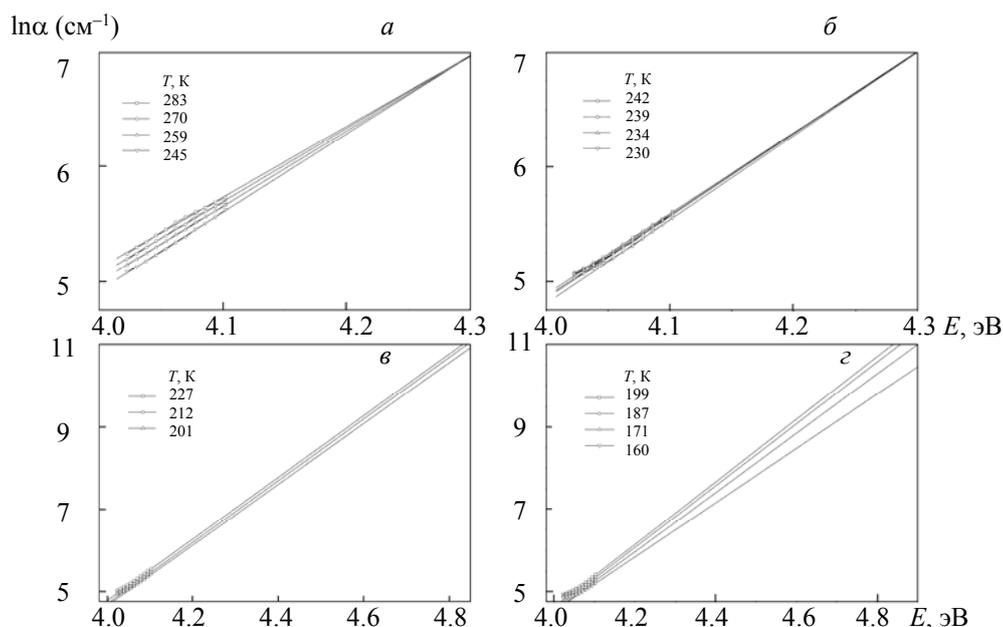


Рис. 4. Энергетическая зависимость логарифма коэффициента поглощения в фазах кристалла ТЕАССВ-2 (режим охлаждения): $T > T_1$ (а); $T = T_2 + T_1$ (б); $T = T_3 + T_2$ (в) и $T < T_3$ (з)

Угол наклона зависимостей $\ln \alpha = f(\hbar\omega)$ определяет параметр σ для определенной температуры:

$$\sigma(T) = \frac{\Delta(\ln \alpha)}{\Delta(\hbar\omega)} k_B T. \quad (3)$$

На температурных зависимостях коэффициента σ (рис. 2, в) четко проявляются аномалии, свидетельствующие об изменении характера ЭФВ в точках ФП. На основе анализа этой зависимости с помощью уравнения (2) рассчитаны эффективные энергии фонона $\hbar\omega_0$ и константы ЭФВ σ_0 (табл. 2) в пределах двух высокотемпературных фаз, в которых выполняется правило Урбаха. Энергия $\hbar\omega_0$ выражена в см^{-1} , что предоставляет возможность ее прямого сравнения с волновыми числами реальных фононов, полученными методами колебательной спектроскопии.

Т а б л и ц а 2. Параметры правила Урбаха в разных фазах кристалла ТЕАССВ-2

Температурный интервал	α_0 , см ⁻¹	E_0 , эВ	σ_0	$\hbar\omega_0$, см ⁻¹
$T > T_2$	1055	4.3	0.175	245
$T_2 \div T_1$	1095	4.3	0.196	295

Большие значения σ_0 свидетельствуют о меньшей силе ЭФВ по сравнению со случаями, когда наблюдается локализованная экситонная краевая полоса [26, 29]. Кроме того, в структуре кристалла ТЕАССВ-2 не формируются водородные связи, играющие важную роль в появлении полос поглощения локализованных экситонов. Этот факт одновременно с рассчитанной эффективной энергией фононов $\hbar\omega_0$ (табл. 2), соответствующей внутренним колебаниям кобальт-галогенного комплекса $\text{Co-Cl}_2\text{Br}_2$ [26, 27], свидетельствует о том, что край поглощения формируется с участием электронных переходов с переносом зарядов лиганд-металл ($\text{Cl } 3p \rightarrow \text{Co } 3d$).

Заключение. Определены параметры структуры и исследовано поведение оптических спектров кристаллов $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ в области внутриионного поглощения иона кобальта и оптического края поглощения. На основе изучения температурной эволюции спектров поглощения подтверждено существование фазовых переходов первого рода при температурах $T_1 = 244$ К и $T_2 = 228$ К (в режиме охлаждения), а также сделано предположение о фазовом переходе второго рода при $T_1 = 200$ К. Аномалии параметров спектров поглощения связаны с изменением степени деформации металлгалогенного комплекса. Результаты исследований свидетельствуют о существенном влиянии электрон-фононного взаимодействия на положение и форму края поглощения в кристаллах ТЕАССВ-2. Вследствие этого в двух высокотемпературных фазах ($T > T_2$) низкоэнергетические хвосты краевых полос описываются эмпирическим правилом Урбаха. Невыполнение этого правила в низкотемпературных фазах, скорее всего, связано с наложением двух близко расположенных интенсивных полос поглощения разной природы. Рассчитанные значения σ_0 свидетельствуют о сравнительно небольшой силе экситон-фононного взаимодействия в кристаллах ТЕАССВ-2, что характерно для края поглощения, сформированного с участием электронных переходов с переносом заряда лиганд-металл. Справедливость данного вывода подтверждают и рассчитанные эффективные энергии фононов, участвующих в формировании края поглощения, которые соответствуют внутренним колебаниям металлгалогенного комплекса.

- [1] I. D. Williams, P. W. Brown, N. J. Taylor. *Acta Cryst.*, **48** (1992) 263—266
 [2] Z. Czaplá, S. Dacko. *Ferroelectrics*, **125** (1992) 17—22
 [3] K. Hasebe, H. Mashiyama, S. Tanisaki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **49** (1986) 92—94
 [4] Z. Cummins. *Phys. Rep.*, **185** (1990) 211—411
 [5] O. Caetano, M. Lopez, A. Mahoui, J. Lapasset, J. Moret, T. Assih, P. Saint-Gregoire. *Ferroelectrics*, **19** (1995) 69—74
 [6] З. А. Боброва, В. М. Варикаш. Докл. АН БССР, **30** (1986) 510—512
 [7] N. Izumi. *Bull. Fac. Educ. Kanazawa Univ.*, **38** (1989) 1—5
 [8] О. Г. Влох, И. И. Половинко, С. А. Свелеба. *ФТТ*, **31** (1989) 277—280
 [9] О. Г. Влох, М. О. Ольхова, И. И. Половинко, С. А. Свелеба, Т. М. Сосновский. *Укр. физ. журн.*, **35** (1990) 1330—1332
 [10] О. Г. Влох, И. И. Половинко, С. А. Свелеба. *Укр. физ. журн.*, **34** (1989) 673—677
 [11] О. Г. Влох, М. И. Бублык, И. И. Половинко, М. О. Ольхова, С. А. Свелеба, Т. М. Сосновский. *Письма в ЖТФ*, **16** (1990) 23—26
 [12] O. G. Vlokh, V. B. Kapustianik, I. I. Polovinko, S. A. Sveleba, Z. A. Bobrova, V. M. Varikash. *Ferroelectrics*, **125** (1992) 183—189
 [13] В. Б. Капустянык, Ю. М. Корчак, С. А. Свелеба, В. И. Мокрый. *Журн. прикл. спектр.*, **67**, № 1 (2000) 91—95 [V. B. Kapustyanyk, Y. M. Korchak, S. A. Sveleba, V. I. Mokryi. *J. Appl. Spectr.*, **67** (2000) 119—126]
 [14] V. Rudyk, I. Kityk, V. Kapustianyk, K. Ozga. *Ferroelectrics*, **330** (2006) 19—24
 [15] V. Kapustianyk, V. Rudyk, M. Partyka, I. Kityk, S. Tkaczyk. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **79** (2007) 1—8
 [16] V. Kapustianyk, Ya. Shchur, I. Kityk, V. Rudyk, G. Lach, L. Laskowski, S. Tkaczyk, J. Swiatek, V. Davydov. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20** (2008) 365215

- [17] **В. Б. Капустянык, Ю. И. Элияшевский, С. И. Семак, И. В. Китык.** Високочастотный пьезоэлектрический преобразователь гигагерцового диапазона, патент № 124018 Украина, МПК H04R 17/00, H04R 17/10, G01N 29/12 (2018)
- [18] **V. Kapustianyk, I. Polovinko, Yu. Korchak, S. Sveleba, R. Tchukvynskyi, S. Dacko, Z. Chapla.** *Ferroelectrics*, **202** (1997) 149—156
- [19] **V. Rudyk, I. Kityk, V. Kapustianyk, K. Ozga.** *Ferroelectrics*, **330**, N 1 (2006) 19—24
- [20] **A. Altomare, G. Campi, C. Cuocci, L. Eriksson, C. Giacomazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, P.-E. Werner.** *J. Appl. Crystallogr.*, **42** (2009) 768—775
- [21] **A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacomazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio.** *J. Appl. Crystallogr.*, **46** (2013) 1231—1235
- [22] **Э. Ливер.** Электронная спектроскопия неорганических соединений, Москва, Мир (1987)
- [23] **В. Б. Капустянык, П. К. Йонак, В. П. Рудык.** *Журн. прикл. спектр.*, **82**, № 4 (2015) 557—563
- [24] **V. B. Kapustianyk, P. K. Yonak, V. P. Rudyk.** *J. Appl. Spectr.*, **82** (2015) 591—597
- [25] **V. Kapustianyk, S. Semak, M. Panasyuk, M. Rudko, V. Rudyk.** *Phase Transition*, **92**, N 4 (2019) 396—405
- [26] **В. Б. Капустянык.** Физика кристаллических ферроиков с органическим катионом, Львов, ЛНУ имени Ивана Франко (2006) 345—368
- [27] **V. B. Kapustianyk.** *Phys. Status Solidi (b)*, **204** (1997) 877—887
- [28] **V. Kapustianyk, S. Semak, P. Demchenko, I. Girnyk, Yu. Eliyashevskyy.** *Phase Transition*, **91**, N 7 (2018) 715—723
- [29] **H. Sumi, A. Sumi.** *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56** (1987) 2211—2220
- [30] **V. Kapustianyk, Yu. Korchak, V. Bazhan.** *Phys. Status Solidi (b)*, **218** (2000) 583—590