

## СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.34:548.0

ЭКСИТОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ  $Cs_2CdI_4$  и  $Rb_2CdI_4$ 

© 2010 г. В. К. Милославский\*, О. Н. Юнакова\*, Е. Н. Коваленко\*\*

\*Харьковский национальный университет, 61077 Харьков, Украина

\*\*Харьковский национальный университет радиоэлектроники, 61166 Харьков, Украина

E-mail: Vladimir.K.Miloslavsky@univer.kharkov.ua; Olga.N.Yunakova@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 16.06.2010 г.

Исследованы экситонные спектры поглощения тонких пленок твердых растворов  $(Cs_{1-x}Rb_x)_2CdI_4$  и измерен показатель преломления  $n(\lambda)$  в области их прозрачности в интервале  $0 \leq x \leq 1$ . Обнаружен линейный концентрационный ход параметров экситонных полос и оптической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty(x)$ . Установлены локализация экситонов в  $CdI_2$ -подрешетке твердых растворов и их принадлежность экситонам промежуточной связи. Проведено сравнение характеристик экситонов в сегнетоэластиках с соответствующими характеристиками в  $CdI_2$ ,  $RbI$  и  $CsI$ , синтез которых формирует тройные соединения.

Соединения  $M_2CdI_4$  ( $M = Cs, Rb$ ) относятся к сегнетоэластикам с несоизмерной фазой. Оба соединения в упорядоченной соразмерной фазе имеют орторомбическую решетку типа  $\beta-K_2SO_4$  с близкими параметрами  $a = 1.074$  и  $1.06$  нм,  $b = 0.846$  и  $0.84$  нм и  $c = 1.485$  и  $1.49$  нм в  $Cs_2CdI_4$  и  $Rb_2CdI_4$  соответственно (пространственная группа  $P_{nma}$ ,  $z = 4$ ) [1–3]. Изоструктурность соединений  $M_2CdI_4$  и близкие значения параметров кристаллических решеток способствуют образованию твердых растворов  $(Cs_{1-x}Rb_x)_2CdI_4$  во всем интервале концентраций.

Спектры поглощения  $M_2CdI_4$  ( $M = Cs, Rb$ ) исследовались ранее [3]. Было установлено, что оба соединения относятся к прямозонным диэлектрикам, и низкочастотные экситонные возбуждения локализованы в  $CdI_4^{2-}$ -структурных элементах кристаллической решетки соединений. При такой локализации верх валентной зоны в  $M_2CdI_4$  формируется  $5p$ -состояниями I и  $4d$ -состояниями Cd, нижняя зона проводимости –  $5s$ -состояниями Cd [3].

В настоящей работе исследуются спектры поглощения и дисперсия показателя преломления твердых растворов  $(Cs_{1-x}Rb_x)_2CdI_4$  в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 1$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Твердые растворы  $(Cs_{1-x}Rb_x)_2CdI_4$  синтезировались путем сплавления в вакууме чистых порошков  $CsI$ ,  $RbI$  и  $CdI_2$  в заданном молярном составе. Тонкие пленки приготавливались термическим осаждением в вакууме сплава на нагретые до  $100^\circ C$  кварцевые подложки по методике [3], за-

тем отжигались в течение часа при той же температуре.

Качество и фазовый состав пленок контролировались по спектрам поглощения, измеренным при  $T = 90$  К. Оптический контроль фазового состава возможен из-за существенного различия спектрального положения длинноволновых экситонных полос в  $(Cs_{1-x}Rb_x)_2CdI_4$  (4.63–4.65 эВ),  $CdI_2$  (4.03 эВ [4]),  $CsI$  (5.8 эВ) и  $RbI$  (5.74 эВ).

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-46 в области спектра 2–6 эВ при  $T = 90$  К ( $0 \leq x \leq 1$ ) и  $T = 290$  К ( $x = 0$  и  $1$ ). Для измерения спектров поглощения использовались пленки толщиной 100–150 нм. Измерения спектров проведены при 11 значениях  $x$  с интервалом  $\Delta x = 0.1$ .

Параметры длинноволновых экситонных полос (положение  $E_m$ , полуширина  $\Gamma$  и  $\epsilon_{2m}$  – значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме полосы) определялись по методике [5] путем аппроксимации экспериментальной зависимости оптической плотности смешанным симметричным контуром, представляющим собой линейную комбинацию лоренцева и гауссова контуров. При аппроксимации добивались наилучшего согласия расчетного контура с измеренными спектрами оптической плотности  $D = -\ln t$  на длинноволновом склоне полос.

Показатель преломления  $n(\lambda)$  твердых растворов  $(Cs_{1-x}Rb_x)_2CdI_4$  определялся в спектральном интервале 300–1000 нм интерференционным методом по спектрам пропускания пленок. Для этого использовались достаточно толстые пленки ( $t \sim 800$ – $900$  нм), в спектрах пропускания  $T(\lambda)$  которых в области прозрачности укладывается несколько интерференционных экстремумов. В об-

ласти прозрачности, как правило, дисперсия констант невелика, поэтому экстремальные значения пропускания достигаются при условии  $4nt = m\lambda$ , где  $m$  – четные целые числа для максимумов и нечетные для минимумов. Толщина пленок измерялась с помощью интерферометра Линника МИИ-4. Неизвестный порядок интерференции  $m$  находился по спектральному положению соседних максимумов или минимумов. Показатель преломления рассчитывался по приведенной формуле.

### СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$

По структуре спектра и положению основных полос спектры поглощения тонких пленок  $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$   $0 \leq x \leq 1$  подобны (рис. 1). В спектрах при  $T = 90$  К наблюдаются интенсивная  $A_1$ -полоса, более слабая  $A_2$ -полоса, высокочастотные  $B_1$ - и  $B_2$ -полосы. С ростом температуры  $A$ - и  $B$ -полосы сдвигаются в длинноволновую область спектра, уширяются и ослабляются за счет экситон-фононного взаимодействия (ЭФВ), что указывает на их связь с экситонными возбуждениями.

Расстояния между  $A$ - и  $B$ -полосами  $\Delta E_{AB} = \bar{E}_{B_1, B_2} - \bar{E}_{A_1, A_2} = 0.705$  эВ и  $0.74$  эВ в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  соответственно занимают промежуточное значение между величиной спин-орбитального (СО) расщепления валентной зоны в  $\text{CdI}_2$   $\Delta_{\text{CO}} = 0.54$  эВ [6] и в  $\text{CsI}$   $\Delta_{\text{CO}} = 1.06$  эВ,  $\text{RbI}$   $\Delta_{\text{CO}} = 1.2$  эВ [7] и соответствуют, по-видимому, СО расщеплению в  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  ( $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$ ). Для бинарных соединений СО расщепление верха валентной зоны определяется соотношением

$$\Delta_{\text{CO}} = C(\xi^{(1)}\Delta_{\text{CO}}^{(1)} + \xi^{(2)}\Delta_{\text{CO}}^{(2)}), \quad (1)$$

где  $\Delta_{\text{CO}}^{(1,2)}$  – СО расщепление спектра атомов и  $\xi^{(1,2)}$  характеризует долю каждого из атомов в СО расщеплении соединения ( $\xi^{(1)} + \xi^{(2)} = 1$ ) [7]. Обобщая формулу (1) на тройное соединение, положив  $C = 1$ ,  $\Delta_{\text{CO}}^{(1)} = \Delta_{\text{CO}}(\text{CdI}_2) = 0.54$  эВ,  $\Delta_{\text{CO}}^{(2)} = \Delta_{\text{CO}}(\text{CsI}) = 1.06$  эВ [7] и считая, что для  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$   $\Delta_{\text{CO}} = 0.705$  эВ, а для  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$   $\Delta_{\text{CO}} = 0.74$  эВ и  $\Delta_{\text{CO}}^{(2)} = \Delta_{\text{CO}}(\text{RbI}) = 1.2$  эВ [7], мы вычислили из (1)  $\xi^{(1)} = 0.68, 0.69$  и  $\xi^{(2)} = 0.32, 0.31$  в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  соответственно. Отсюда следует, что основной вклад в СО расщепление в  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  вносит  $\text{CdI}_2$ -подрешетка, что служит дополнительным доказательством локализации экситонных возбуждений в  $\text{CdI}_4^{2-}$ -тетраэдрах соединений.

С понижением температуры экситонные  $A$ - и  $B$ -полосы в  $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$  расщепляются на  $A_1$ -

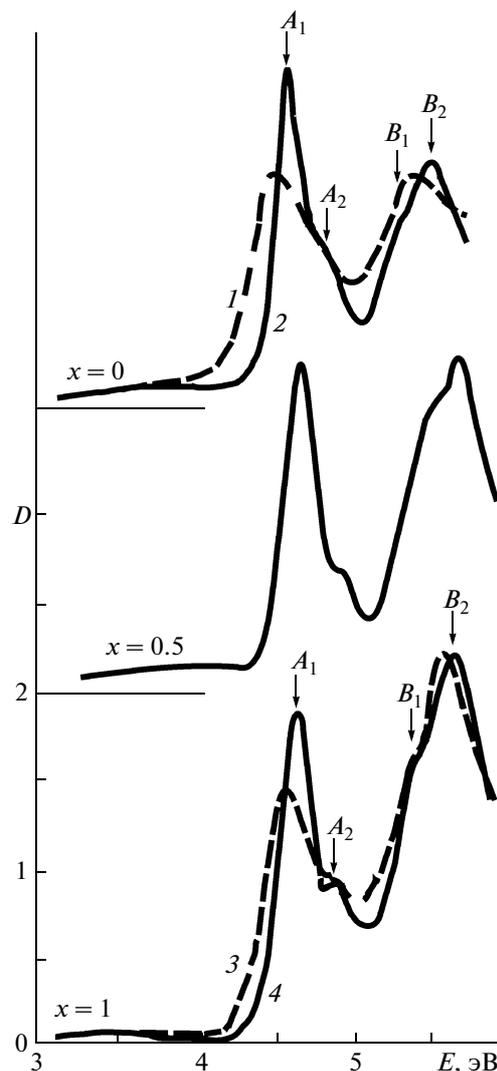


Рис. 1. Спектры поглощения тонких пленок  $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$ : 1, 3 –  $T = 290$  К, 2, 4 –  $T = 90$  К.

$A_2$ - и  $B_1$ -,  $B_2$ -полосы. Величины расщепления полос  $A$   $\Delta E_A = E_{A_2} - E_{A_1} = 0.24$  ( $x = 0$ ),  $0.29$  эВ ( $x = 1$ ) и  $B$   $\Delta E_B = E_{B_2} - E_{B_1} = 0.25$  ( $x = 0$ ),  $0.28$  эВ ( $x = 1$ ) близки, что указывает на общую природу расщепления обеих полос.

Для выяснения природы расщепления экситонных полос  $A$  и  $B$  рассмотрим более подробно строение кристаллической решетки соединений  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ . Как уже отмечалось выше, оба соединения относятся к слоистым кристаллам типа  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  со слоями, перпендикулярными оси  $c$ . В плоскости (ab) расположены тетраэдры  $\text{CdI}_4$ . Длины связи  $d_{\text{Cd-I}}$  в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  варьируют от  $0.274$  до  $0.313$  нм, т.е. тетраэдры несколько искажены, и величина  $d_{\text{Cd-I}}$  заметно меньше, чем сумма ионных радиусов по Полингу ( $d_{\text{Cd-I}} = 0.313$  нм), что указывает на вклад ковалентной связи в них.

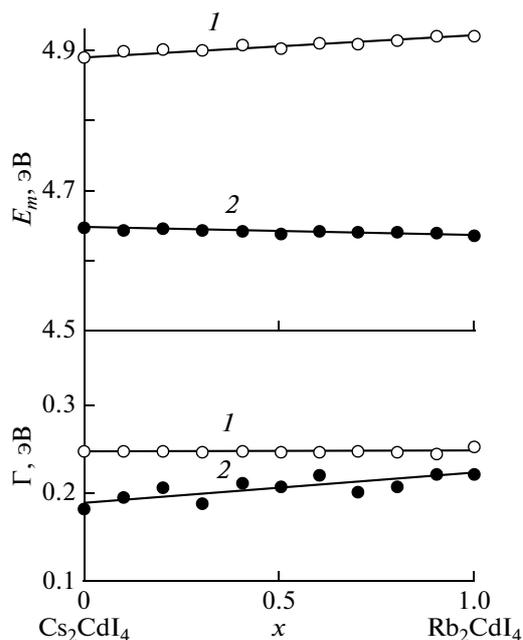


Рис. 2. Концентрационная зависимость спектрального положения  $E_m(x)$  (а) и полуширины  $\Gamma(x)$  (б) длинноволновых экситонных полос  $A_1(2)$  и  $A_2(1)$  в тонких пленках  $(Cs_{1-x}Rb_x)_2CdI_4$ .

Между тетраэдрами в слоях и межслоевом промежутке расположены ионы  $Cs^+$  с  $d_{Cs-I} = 0.385$ – $0.428$  нм, близким по величине к сумме ионных радиусов ( $d_{Cs-I} = 0.385$  нм). Структура кристаллов  $Rb_2CdI_4$  близка к вышеописанной структуре  $Cs_2CdI_4$ .

Наиболее эффективно трансляционный перенос экситонов между эквивалентными тетраэдрами совершается вдоль короткой оси **b**. Между эквивалентными тетраэдрами расположен тетраэдр, несколько смещенный относительно оси **b**, с интервалом по нашей оценке  $d_{Cd-Cd} = 0.546$  нм для  $Cs_2CdI_4$  и  $0.54$  нм для  $Rb_2CdI_4$ . Перенос экситонов между соседними неэквивалентными тетраэдрами должен привести к давидовскому расщеплению экситонных зон [8]. По-видимому, расщепление *A*- и *B*-полос в спектрах  $Cs_2CdI_4$  и  $Rb_2CdI_4$  связано с давидовским расщеплением экситонных зон [9].

В спектрах поглощения  $(Cs_{1-x}Rb_x)_2CdI_4$  с ростом концентрации  $x$  увеличивается интенсивность *B*-полос (рис. 1), по-видимому, из-за наложения на  $B_2$ -полосу экситонного поглощения в подрешетке  $Cs_{1-x}Rb_xI$  соединений. В  $CsI$  длинноволновая экситонная полоса расположена при  $5.8$  эВ ( $90$  К), в  $RbI$  – при  $5.74$  эВ. С ростом  $x$  экситонная полоса в подрешетке  $Cs_{1-x}Rb_xI$  нелинейно сдвигается в низкочастотную область спектра [10].  $B_2$ -полоса в  $(Cs_{1-x}Rb_x)_2CdI_4$ , напротив, с ростом  $x$  сдвигается в высокочастотную область

от  $5.6$  ( $x = 0$ ) до  $5.65$  эВ ( $x = 1$ ). Следует отметить также, что интенсивность *B*-полос завышена еще и из-за их наложения на непрерывный спектр междузонного поглощения, примыкающего к *A*-полосам. Взаимодействие *B*-экситонов с непрерывным спектром приводит к их автолокализации и дополнительному уширению *B* полос. Полуширина полос  $B_1$  ( $\Gamma(1) = 0.32$  эВ) и  $B_2$  ( $\Gamma(1) = 0.34$  эВ) при  $x = 1$  значительно больше полуширины полос  $A_1$  ( $\Gamma(1) = 0.22$  эВ) и  $A_2$  ( $\Gamma(1) = 0.25$  эВ). Точное определение параметров высокочастотных экситонных полос  $B_1$  и  $B_2$  сложно из-за трудностей отделения непрерывного спектра. Поэтому исследовались концентрационные зависимости спектрального положения  $E_m(x)$  и полуширины  $\Gamma(x)$  только низкочастотных экситонных полос  $A_1$  и  $A_2$  (рис. 2).

Концентрационный ход  $E_m(x)$  и  $\Gamma(x)$  линеен и описывается зависимостью

$$E_m(x) = E_m(0) + ax \quad (2a)$$

$$\Gamma(x) = \Gamma(0) + Ax, \quad (2б)$$

где  $E_m(0) = 4.65, 4.89$  эВ,  $a = dE_m/dx = -1.2 \times 10^{-3}, 3 \times 10^{-3}$  эВ,  $\Gamma(0) = 0.18, 0.25$  эВ,  $A = d\Gamma/dx = 4.5 \times 10^{-3}, 0$  эВ для полос  $A_1$  и  $A_2$ . В твердых растворах бинарных соединений, как правило, в ходе  $E_m(x)$  наблюдается низкочастотный прогиб при  $x \approx 0.5$ , а  $\Gamma(x)$  достигает максимума при  $x \approx 0.5$ . Причиной нелинейности являются мелкомасштабные флуктуации состава из-за разупорядоченности твердого раствора, а также крупномасштабная флуктуация, связанная с технологией приготовления образцов. Линейный ход концентрационных зависимостей спектрального положения экситонных полос  $E_m(x)$  и полуширины  $\Gamma(x)$  в  $(Cs_{1-x}Rb_x)_2CdI_4$  подтверждает локализацию экситонных возбуждений в структурных элементах  $CdI_4^{2-}$  кристаллической решетки соединений.

Для выяснения характера экситонных состояний в  $(Cs_{1-x}Rb_x)_2CdI_4$  нужно оценить радиус экситона  $a_{ex}$ . Вычислим предварительно значение оптической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty(x)$ , необходимой для определения  $a_{ex}$ .

#### ДИСПЕРСИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ $n(\lambda)$ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Cs_{1-x}Rb_x)_2CdI_4$

Полученные по описанной выше методике спектральные зависимости  $n(\lambda)$  для разных  $x$  (рис. 3) хорошо описываются одноосцилляторной моделью [11]:

$$\epsilon_1 = n^2 = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2}, \quad (3)$$

где  $E = \hbar\omega$ ,  $E_0$  и  $E_d$  – параметры одноосцилляторной модели.  $E_0$  определяет спектральное положение

ние эффективного осциллятора, связанного с междузонными оптическими переходами. По своему положению величина  $E_0 > E_g$  и близка к максимуму электронной полосы поглощения [11].  $E_d$  – дисперсионная энергия, характеризующая силу междузонных переходов.

Как следует из (3), зависимость  $(n^2 - 1)^{-1}$  от  $E^2$  должна иметь линейный характер, что подтверждается ее построением по найденным значениям  $n(\lambda)$  в интервале  $\lambda$  350–1000 нм и во всем интервале  $x$ . Обнаружено, что концентрационный ход  $E_0(x)$  и  $E_d(x)$  (рис. 4) линейный:

$$E_0(x) = E_0(0) - b_0x, \quad (4a)$$

$$E_d(x) = E_d(0) - b_d x, \quad (4б)$$

где  $E_0(0) = 7.5 \pm 0.3$ ,  $b_0 = dE_0/dx = 1.1 \pm 0.5$ ,  $E_d(0) = 19.3 \pm 0.8$ ,  $b_d = dE_d/dx = 5.9 \pm 1.4$  эВ. Расчетные зависимости  $n(\lambda)$  по (3) с найденными значениями  $E_0$  и  $E_d$  хорошо согласуются с экспериментальными (рис. 3). Как уже отмечалось выше  $E_0 > E_g$ , что согласуется с экспериментальными данными [3]. В [11] показано, что  $E_d$  пропорционально плотности вещества  $\rho$ , т.е.  $E_d$  характеризует пористость пленки. По-видимому, большие отклонения экспериментальных значений  $E_d(x)$  от линейной зависимости (4б) обусловлены изменением пористости пленок от образца к образцу.

### ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В $Cs_2CdI_4$ И $Rb_2CdI_4$

Полученные результаты позволяют более детально изучить экситонные состояния, определяющие спектральное положение длинноволновых полос в  $Cs_2CdI_4$  и  $Rb_2CdI_4$  и их твердых растворах, и провести сравнение с характеристиками экситонов в  $CdI_2$  и  $MI$ .

Как следует из (3), экстраполяция  $\hbar\omega = E$  к нулевой частоте дает оптическую диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_\infty = 1 + E_d/E_0$  – важную константу, используемую при анализе экситонов в кристаллах с промежуточной электронно-дырочной связью [12]. Из рис. 4 следует линейный спад  $\epsilon_\infty(x)$  с ростом концентрации Rb:

$$\epsilon_\infty(x) = \epsilon_\infty(0) - (d\epsilon_\infty/dx)x, \quad (5)$$

где после обработки методом наименьших квадратов  $\epsilon_\infty(0) = 3.58 \pm 0.04$ ,  $d\epsilon_\infty/dx = 0.49 \pm 0.06$ . Интересно сравнить найденные значения  $\epsilon_\infty(0)$  и  $\epsilon_\infty(1)$  с соответствующими значениями 3.05 и 2.72 для  $CsI$  и  $RbI$  и 4.05 для  $CdI_2$ , синтез которых дает тройные соединения. Величина 4.05 найдена нами путем измерения  $n(\lambda)$  в тонких пленках  $CdI_2$  и обработки результатов по (3). Для сравнения воспользуемся интерполяционной формулой

$$\epsilon_\infty(M_2CdI_4) = 0.67\epsilon_\infty(MI) + 0.33\epsilon_\infty(CdI_2). \quad (6)$$

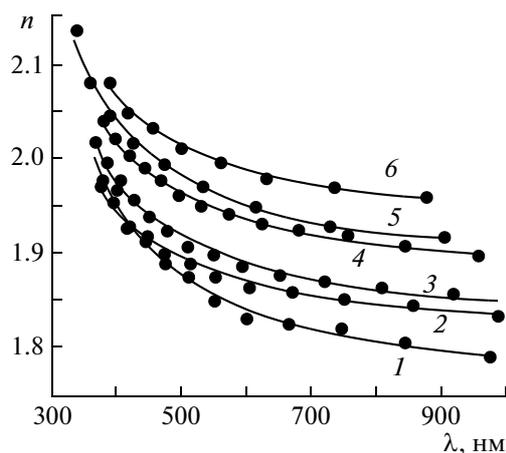


Рис. 3. Спектральная зависимость показателя преломления  $n(\lambda)$  тонких пленок  $(Cs_{1-x}Rb_x)_2CdI_4$ :  $x = 0$  (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5), 1 (6). Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет по (3).

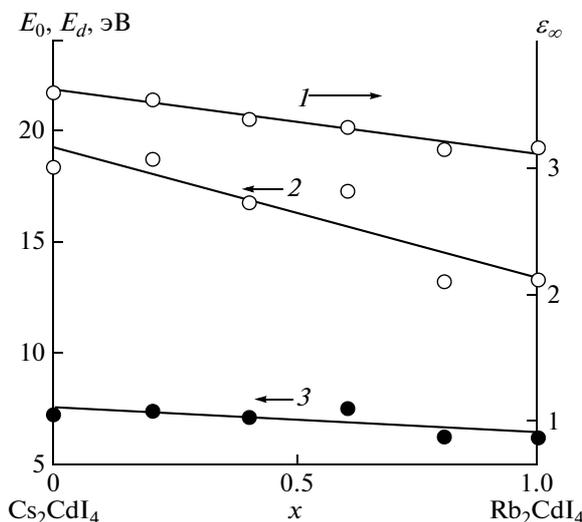


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметров одноосцилляторной модели  $E_0(x)$  (3) и  $E_d(x)$  (2) и оптической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty(x)$  (1).

Расчет по (6) дает  $\epsilon_\infty = 3.38$  для  $Cs_2CdI_4$  и 3.17 для  $Rb_2CdI_4$ , что неплохо согласуется с непосредственно измеренными значениями 3.57 и 3.14 для этих соединений.

Как упомянуто выше, разность  $E_{A2} - E_{A1}$  мы приписываем давидовскому расщеплению экситонных полос из-за взаимодействия экситонов в неэквивалентных тетраэдрах в кристаллической решетке  $M_2CdI_4$ . Этот факт установлен при исследовании спектров твердых растворов  $Cs_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$  [9] и затрудняет оценку энергии связи экситонов  $R_{ex}$  в тройных соединениях. Для определения  $R_{ex}$  мы поступили следующим образом. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  в  $M_2CdI_4$  была найдена по точке

Характеристики экситонных состояний в соединениях

Соединение	$E_g$ , эВ	$R_{ex}$ , эВ	$\epsilon_\infty$	$a_{ex}$ , Å
Rb <sub>2</sub> CdI <sub>4</sub>	4.89	0.28	3.14	8.20
Cs <sub>2</sub> CdI <sub>4</sub>	4.96	0.31	3.57	6.50
CdI <sub>2</sub>	4.17	0.20	4.05	8.9
RbI	6.26	0.58	2.72	4.550
CsI	6.37	0.56	3.05	4.750

перегиба края непрерывного спектра после отделения  $A_0$ - и  $A_1$ -полос от края междузонного поглощения. Отсюда  $E_g = 4.96$  и  $4.89$  эВ для Cs<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub> и Rb<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub> соответственно [3]. Величина  $R_{ex}$  определялась по разности  $R_{ex} = E_g - E_{A1}$  и оказалась равной 0.31 и 0.28 эВ. Процедуру определения  $R_{ex}$  при  $x \neq 0, 1$  мы не проводили, учитывая близость этих величин и линейный ход  $E_{A1}(x)$ .

Зная  $R_{ex}$  и  $\epsilon_\infty$ , можно определить радиус экситона, так как в рамках модели Ванье–Мотта для  $1s$ -экситона

$$a_{ex} = a_B \frac{R}{R_{ex} \epsilon_{ef}}, \quad (7)$$

где  $a_B = 0.529 \times 10^{-8}$  см – боровский радиус,  $R = 13.6$  эВ – постоянная Ридберга,  $\epsilon_{ef}$  – диэлектрическая проницаемость, определяющая кулоновскую связь электрона и дырки,  $\epsilon_\infty < \epsilon_{ef} < \epsilon_0$ ,  $\epsilon_0$  – статическая проницаемость. Для резонансных частот, определяющих возбуждение экситонов в исследуемых соединениях, естественно положить  $\epsilon_{ef} = \epsilon_\infty$ , так как резонансные частоты существенно больше собственных частот колебаний решетки. Другими словами, возбуждение экситонов не сопровождается смещением атомов. Отсюда по (7) мы получаем при найденных значениях  $R_{ex}$  и  $\epsilon_\infty$   $a_{ex} = 6.5$  Å для Cs<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub> и  $a_{ex} = 8.2$  Å для Rb<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub>.

Сравним найденные характеристики экситонных состояний в этих соединениях с соответствующими характеристиками в CdI<sub>2</sub>, RbI и CsI, при синтезе которых формируются сегнетоэластики.

Известно, что CdI<sub>2</sub> принадлежит к непрямозонным диэлектрикам. Нами обнаружено, однако, что введение в CdI<sub>2</sub> примеси Zn с небольшой концентрацией ( $x \cong 0.01$ ) приводит к уничтожению поглощения на участке не прямых переходов (3.5–4 эВ), усилению экситонной полосы  $X_1$  при 3.93 эВ, связанной с прямыми переходами, и к появлению более слабой полосы  $X'_1$  при 4.12 эВ [13]. На основании этих данных найдены  $R_{ex} = 0.2$  эВ и  $E_g = 4.17$  эВ. Найденная величина  $E_g$  близка к теоретической оценке  $E_g = 4.03$  эВ [6] для прямых переходов в CdI<sub>2</sub>. Для оценки  $a_{ex}$  в CdI<sub>2</sub> мы использовали  $\epsilon_\infty = 4.05$  в (7), отсюда  $a_{ex} = 8.9$  Å.

Экситонные спектры поглощения в RbI и CsI были исследованы в ранних работах [14–16] по пропусканию тонких пленок иодидов, нанесенных на прозрачные кристаллические подложки. Длинноволновая часть спектра поглощения в RbI достаточно проста и состоит из узкой интенсивной полосы при 5.74 эВ (10 К), соответствующей возбуждению экситона с главным квантовым числом  $n = 1$ , и значительно более слабой полосы при 6.12 эВ, соответствующей  $n = 2$ . По этим данным найдены в рамках модели Ванье–Мотта  $E_g$ ,  $R_{ex}$  и  $a_{ex} = 4.55$  Å [15]. Спектр поглощения CsI более сложен из-за наличия нескольких длинноволновых экситонных пиков с  $n = 1$ , в связи с чем изучению электронных зон и анализу экситонного спектра посвящен ряд экспериментальных [14, 16] и теоретических [17, 18] работ. В [14] по положению наиболее длинноволнового пика при 5.81 эВ ( $n = 1$ ) и более слабого при 6.23 эВ ( $n = 2$ ) найдены  $E_g$ ,  $R_{ex}$ , и по  $\epsilon_\infty$  мы вычислили  $a_{ex} = 4.75$  Å. Принадлежность слабого пика при 6.23 эВ  $2s$ -экситону подтверждается также расчетом строения электронных зон в CsI [18], где показано, что экситоны в CsI генетически связаны с  $p$ -подобной валентной зоной и  $s$ - и  $d$ -подобными зонами проводимости в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна.

Характеристики экситонов в Rb<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub>, CdI<sub>2</sub>, RbI и CsI сведены в таблице. Из приведенных данных по  $E_g$ ,  $R_{ex}$  и  $a_{ex}$  можно сделать следующие выводы. Все эти характеристики для Rb<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub> и Cs<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub> имеют промежуточное значение между соответствующими величинами для CdI<sub>2</sub> и RbI, CsI, однако значения  $E_g$  и  $R_{ex}$  в сегнетоэластиках ближе к таковым в CdI<sub>2</sub>, чем в MI. На этот факт указывают следующие разности. Так,  $\Delta E_g = E_g(\text{Rb}_2\text{CdI}_4) - E_g(\text{CdI}_2) = 0.72$  эВ, в то время как  $E_g(\text{RbI}) - E_g(\text{Rb}_2\text{CdI}_4) = 1.44$  эВ, сходные разности для Cs-содержащих соединений 0.79 и 1.41 эВ, несмотря на то, что в сегнетоэластиках на одну молекулу CdI<sub>2</sub> приходится две молекулы MI. С точки зрения метода ЛКАО эти результаты косвенно свидетельствуют о меньшем вкладе волновых функций Rb и Cs по сравнению с волновыми функциями Cd и I в формирование краев зоны проводимости и валентной зоны, примыкающих к запрещенному промежутку в M<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub>. Об этом выводе свидетельствуют также разности для  $R_{ex}$ :  $\Delta R_{ex} = R_{ex}(\text{Rb}_2\text{CdI}_4) - R_{ex}(\text{CdI}_2) = 0.08$  эВ,  $R_{ex}(\text{RbI}) - R_{ex}(\text{Rb}_2\text{CdI}_4) = 0.3$  эВ и для Cs-содержащих соединений 0.11 и 0.25 эВ соответственно. Данные по  $\Delta R_{ex}$  и особенно по  $\Delta a_{ex}$  свидетельствуют о большей локализации экситонов в тетраэдрах CdI<sub>4</sub><sup>2+</sup> сегнетоэластика Rb<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub>, чем Cs<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub>.

Следует подчеркнуть, что представленные выводы имеют качественный характер, так как сопоставленные данные принадлежат соединениям

с различной кристаллической решеткой: кубической в  $M\text{I}$ , гексагональной в  $\text{CdI}_2$  и орторомбической в  $M_2\text{CdI}_4$ . Анизотропия последних указывает на различие главных компонент тензора  $\epsilon$ , что в нашем анализе не учитывалось. Как показывает эксперимент, слоистый характер  $\text{CdI}_2$  и  $M_2\text{CdI}_4$  способствует ориентации кристаллитов в тонких пленках осью  $c$  перпендикулярно подложке, т.е. найденные значения  $\epsilon_\infty$  равны  $\epsilon_\perp$  для  $\text{CdI}_2$  и  $\overline{\epsilon_\perp}$  для  $M_2\text{CdI}_4$  ( $\overline{\epsilon_\perp} = 0.5(\epsilon_a + \epsilon_b)$ ). Более точные данные по спектрам поглощения  $M_2\text{CdI}_4$  можно было бы получить при осаждении пленок на соответствующие прозрачные кристаллические подложки, но выбор последних затруднителен. Тем не менее представленный анализ полезен при дальнейшем исследовании электронных зон и экситонов в  $M_2\text{CdI}_4$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе мы исследовали экситонные спектры поглощения тонких пленок сегнетоэластиков  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и их твердых растворов  $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$ , а также дисперсию показателя преломления в области их прозрачности. На основании этих данных обнаружен линейный концентрационный ход спектрального положения длинноволновых экситонных  $A$ -полос и их полуширины, энергии спин-орбитального взаимодействия и оптической диэлектрической проницаемости. Все эти данные использованы для сравнения характеристик экситонов в  $M_2\text{CdI}_4$  с соответствующими характеристиками для  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{RbI}$  и  $\text{CsI}$ , синтез которых дает кристаллическую структуру сегнетоэластиков. Результаты всестороннего анализа свидетельствуют о локализации экситонных состояний в подрешетке  $\text{CdI}_2$  в большей степени в  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  и в меньшей в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и на принадлежность экситонов в сегне-

тоэластиках экситонам промежуточной кулоновской связи.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aleksandrov K.S., Melnikova S.V., Flerov I.N., Vasilev A.D., Kruglik A.I., Kokov I.I.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. V. 105. P. 441.
2. *Touchard V., Louer V., Auffredic J.P., Louer D.* // Rev. Chim. Miner. 1987. V. 24. P. 414.
3. *Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н.* // ФНТ. 2003. Т. 29. № 8. С. 922.
4. *Tubbs M.K.* // J. Phys. Chem. Sol. 1968. V. 29. № 7. P. 1191.
5. *Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н.* // Опт. и спектр. 2008. Т. 104. № 4. С. 631.
6. *Pollini I., Tomas J., Coehoorn R., Haas C.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 5747.
7. *Кардона М.* Модуляционная спектроскопия. М.: Мир, 1972. С. 416.
8. *Давыдов А.С.* Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1968. 296 с.
9. *Милославский В.К., Юнакова О.Н., Коваленко Е.Н.* // Опт. и спектр. 2010. Т. 108. № 4. С. 653.
10. *Hirai T., Hashimoto S.* // Proc. of EXCON'96, the 2nd International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter. Dresden University Press, 1996. P. 167.
11. *Wemple S.H.* // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. № 8. P. 3767.
12. *Бассани Ф., Парравичини Д.П.* Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. М.: Наука, 1982. С. 391.
13. *Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н.* // ФНТ. 2002. Т. 28. № 4. С. 406.
14. *Fisher F., Hilsch R.* // Nacht. Acad. Wiss. Göttingen II Math.-Phys. 1959. K1. № 8.
15. *Ramamurti J., Teegarden K.* // Phys. Rev. 1966. V. 145. № 2. P. 698.
16. *Teegarden K., Baldini G.* // Phys. Rev. 1964. V. 136. № 6A. P. 1721.
17. *Phillips J.C.* // Phys. Rev. 1967. V. 155. № 3. P. 896.
18. *Onodera J.* // J. Phys. Soc. Japan. 1868. V. 25. № 2. P. 469.