

Спектры поглощения тонких пленок тройных соединений в системе RbI–PbI₂

О.Н. Юнакова¹, В.К. Милославский¹, Е.Н. Коваленко², Е.В. Ксенофонтова¹

¹Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина
E-mail: Olga.N.Yunakova@univer.kharkov.ua

²Харьковский национальный университет радиозлектроники, пр. Ленина, 14, г. Харьков, 61166, Украина

Статья поступила в редакцию 16 января 2012 г., после переработки 24 февраля 2012 г.

Выявлено образование в системе RbI–PbI₂ соединений RbPbI₃ и Rb₄PbI₆ и исследован их спектр поглощения в интервале энергий 2–6 эВ и температур 90–500 К. Установлено, что низкочастотные экситонные возбуждения локализованы в PbI₆⁴⁻ структурных элементах кристаллической решетки, относятся к экситонам промежуточной связи и носят трехмерный характер в RbPbI₃ и квазидвумерный характер в Rb₄PbI₆.

Виявлено утворення в системі RbI–PbI₂ сполук RbPbI₃ та Rb₄PbI₆ і досліджено їх спектр поглинання в інтервалі енергій 2–6 еВ і температур 90–500 К. Встановлено, що низькочастотні екситонні збудження локалізовані в PbI₆⁴⁻ структурних елементах кристалічної ґратки, відносяться до екситонів проміжного зв'язку і мають трьохвимірний характер в RbPbI₃ і квазідвовимірний характер в Rb₄PbI₆.

PACS: 78.20.–e Оптические свойства массивных материалов и тонких пленок;
78.40.–q Спектры поглощения и отражения; видимые и ультрафиолетовые.

Ключевые слова: тонкие пленки, спектры поглощения, экситоны.

Согласно термографическим исследованиям [1], в системе RbI–PbI₂ образуются соединения RbPbI₃ и Rb₉PbI₁₁, в то время как в изоморфной системе CsI–PbI₂ образуются тройные соединения CsPbI₃ и Cs₄PbI₆. Соединения RbPbI₃ и CsPbI₃ изоструктурные, при комнатной температуре кристаллизуются в перовскитоподобную орторомбическую решетку с четырьмя молекулами в элементарной ячейке и близкими параметрами: $a = 10,27 \text{ \AA}$; $a = 10,46 \text{ \AA}$, $b = 17,38 \text{ \AA}$; $b = 17,78 \text{ \AA}$, $c = 4,77 \text{ \AA}$; $c = 4,8 \text{ \AA}$ (пространственная группа $Pnma$) в RbPbI₃ и CsPbI₃ соответственно [2–4]. Структурными элементами решеток RbPbI₃ и CsPbI₃ являются двойные цепи, состоящие из октаэдров (PbI₆)⁴⁻ и ориентированные вдоль короткой оси c . В отличие от CsPbI₃, для которого установлен фазовый переход в моноклинную фазу в интервале температур 563–602 К [3] (по более поздним исследованиям [4] в кубическую фазу с $a = 6,29 \text{ \AA}$), в RbPbI₃ фазовый переход не обнаружен [4].

Ранние исследования спектров отражения монокристаллов RbPbI₃ и CsPbI₃ [5] установили их подобие в измеренном спектральном интервале (2,9–3,2 эВ). Однако измерения в [5] проведены в очень узком спектральном интервале, не включающем край поглощения

второго комплексного соединения систем RbI–PbI₂ и CsI–PbI₂, не дают полной информации об электронном спектре соединений и монофазности кристаллов. Если спектр поглощения CsPbI₃ изучался многими авторами [5–9], то по исследованию спектра RbPbI₃ нам известна только работа [5], что, по-видимому, как и в случае CsPbI₃ [6–9], связано с трудностями получения монофазных пленок RbPbI₃ без примеси второго соединения, образующегося в системе RbI–PbI₂.

Второе тройное соединение, образующееся в системе (RbI) _{x} (PbI₂)_{1– x} при больших x , согласно [1], — Rb₉PbI₁₁, не исследовалось.

Разработанная методика получения монофазных пленок тройных соединений в системе (RbI) _{x} (PbI₂)_{1– x} позволила получить тонкие пленки соединений и исследовать их спектры поглощения в широком спектральном интервале 2–6 эВ и интервале температур 90–520 К.

Эксперимент

Тонкие пленки RbPbI₃ приготовлены путем испарения в вакууме смеси чистых порошков RbI и PbI₂ стехиометрического молярного состава на нагретые квар-

цевые подложки. Смесь порошков предварительно расплавлялась под экраном, помещенным между испарителем и подложкой, затем расплав испарялся на подложку. Температуру подложки варьировали от 373 до 403 К. При температуре подложки $T_{\text{sub}} = 393$ К получаются монофазные пленки RbPbI_3 с характерным для этого соединения спектром, подобным спектру CsPbI_3 [7–9], с интенсивной длинноволновой A^I -полосой при 2,975 эВ (90 К) на краю поглощения. В спектре тонких пленок, полученных при более низкой температуре подложки $T_{\text{sub}} \approx 353$ К, кроме A^I -полосы, присущей RbPbI_3 , появляется более высокочастотная A^{II} -полоса, соответствующая, по-видимому, второму тройному соединению (рис. 1, кривая 1). Аналогичная ситуация наблюдалась для соединений системы CsI-PbI_2 [6–9], в которой при низких температурах подложки ($T_{\text{sub}} \leq 353$ К) получались двухфазные пленки (рис. 1, кривая 3), которые после отжига в течение нескольких часов при температуре свыше 400 К переходили в монофазные со спектром, характерным для Cs_4PbI_6 (рис. 1, кривая 4) [9]. Спектры двухфазных пленок, полученных в системах CsI-PbI_2 и RbI-PbI_2 , подобны по структуре и близки по положению основных полос поглощения (рис. 1). После отжига двухфазных пленок $(\text{RbI})_{0,5}(\text{PbI}_2)_{0,5}$ в течение двух часов при высокой температуре $T_{\text{ann}} \sim 673$ К их спектр поглощения изменился (рис. 1, кривая 2): по структуре спектра и положению основных полос поглощения стал подобным спектру Cs_4PbI_6 (рис. 1). По-видимому, в системе $(\text{RbI})_x(\text{PbI}_2)_{1-x}$ при больших x образуется соединение такого же молярного состава, как и в $(\text{CsI})_x(\text{PbI}_2)_{1-x}$. Следует отметить, что при испарении из расплава чаще всего полу-

чаются двухфазные пленки, которые при высокотемпературном отжиге переходят в Rb_4PbI_6 , но при этом зачастую в пленках появляется светорассеяние из-за очень высокой температуры отжига. Оптически гладкие, нерассеивающие пленки Rb_4PbI_6 получают при испарении расплава смеси порошков RbI и PbI_2 стехиометрического состава на нагретые до $T_{\text{sub}} \geq 433$ К кварцевые подложки с последующим отжигом образцов в течение двух часов при той же температуре. Большую трудность вызывает синтез пленок RbPbI_3 без примеси Rb_4PbI_6 , требующий тщательного подбора температуры подложки и скорости испарения расплава.

Фазовый состав пленок контролировали по спектрам поглощения, измеренным при 90 К. Такой контроль возможен из-за существенного различия спектрального положения длинноволновых экситонных полос в RbPbI_3 (2,975 эВ), Rb_4PbI_6 (3,41 эВ), PbI_2 (2,5 эВ) и RbI (5,7 эВ).

Спектры поглощения тонких пленок измеряли на спектрофотометре СФ-46 в спектральной области 2–6 эВ в температурном интервале 90–500 К. Для измерений использовали пленки толщиной 80–120 нм. Спектральная ширина щели в области наиболее узких длинноволновых экситонных полос составляла 0,02 эВ, т.е. существенно меньше полуширины экситонных полос ($\Gamma \sim 0,1$ эВ при $T = 90$ К).

Параметры длинноволновых экситонных полос (положение E_m , полуширина Γ и $\varepsilon_{2m} = \varepsilon_2(E_m)$ — значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме полосы) определяли по методике, описанной в [10], путем аппроксимации экситонной полосы одноосцилляторным симметричным контуром, представляющим собой линейную комбинацию лоренцева и гауссова контуров. Параметры экситонной полосы (E_m , Γ и ε_{2m}) подбирали такими, чтобы на длинноволновом склоне полосы расчетный и экспериментальный контуры согласовывались наилучшим образом.

Спектры поглощения тонких пленок RbPbI_3 и Rb_4PbI_6

В спектре поглощения тонкой пленки RbPbI_3 наблюдается интенсивная длинноволновая A^I -полоса при 2,975 эВ (90 К) (рис. 2(а)), более коротковолновые полосы C^I_1 , C^I_2 , C^I_3 и D^I (спектральное положение полос приведено в табл. 1) расположены на фоне межзонного поглощения. В Rb_4PbI_6 край поглощения сдвинут в коротковолновую область спектра на 0,44 эВ по отношению к RbPbI_3 (рис. 2(б)), длинноволновая A^I -полоса расположена при 3,41 эВ (90 К), в коротковолновой области наблюдаются интенсивные C^{II}_1 , C^{II}_2 и D^{II} -полосы (E_m см. в табл. 1).

С ростом температуры A -, C - и D -полосы в спектрах поглощения обоих соединений сдвигаются в длинноволновую область спектра, уширяются и ослабляются

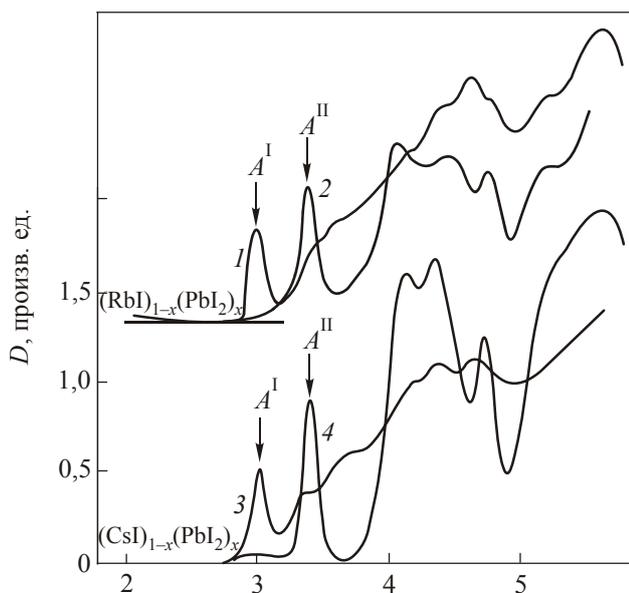


Рис. 1. Спектры поглощения двухфазных пленок $(\text{RbI})_{1-x}(\text{PbI}_2)_x$ и $(\text{CsI})_{1-x}(\text{PbI}_2)_x$ ($x = 0,5$, $T = 90$ К) до отжига (1, 3) и после отжига ($T_{\text{ann}} = 673$ К (2), $T_{\text{ann}} = 400$ К (4)).

Таблица 1. Спектральное положение полос поглощения, энергия связи экситона R_{ex} и ширина запрещенной зоны E_g в исследуемых соединениях

Соединение	E_{A1} , эВ	E_{A2} , эВ	E_{C1} , эВ	E_{C2} , эВ	E_{C3} , эВ	E_D , эВ	R_{ex} , эВ	E_g , эВ
CsPbI ₃ [9]	3,013	3,131	3,69	4,22	4,4	4,461	0,157	3,17
RbPbI ₃	2,975	3,1	3,73	4,105	4,4	4,63	0,167	3,142
Cs ₄ PbI ₆ [9]	3,41	3,522	4,19	4,36	4,73	5,2	0,149	3,56
Rb ₄ PbI ₆	3,41	3,512	4,1	4,43	4,73	5,28	0,133	3,543
RbI:PbI ₂ [11]	3,543			4,5		4,87		

за счет экситон-фононного взаимодействия (ЭФВ), что указывает на их связь с экситонными возбуждениями.

После отделения A_1^I - и A_1^{II} -полос симметричным контуром на длинноволновом склоне полос C_1^I и C_1^{II} в RbPbI₃ и Rb₄PbI₆ наблюдаются слабые A_2^I - и A_2^{II} -полос, которые мы связываем с возбуждением 2s-экситонов ($n = 2$). Считая, что полосы A_1^I (A_1^{II}) и A_2^I (A_2^{II}) относятся к экситонной серии с головной полосой A_1^I (A_1^{II}), по их спектральному положению в приближении экситонов Ванье–Мотта нами оценена энергия связи экситонов $R_{ex} = 4/3(E_{A2} - E_{A1}) = 0,153$ эВ, $R_{ex} = 0,133$ эВ и ширина запрещенной зоны $E_g = E_{A1} + R_{ex}$, равная 3,14 эВ в RbPbI₃ и 3,54 эВ в Rb₄PbI₆.

Для интерпретации спектров поглощения тонких пленок RbPbI₃ и Rb₄PbI₆ сравним их со спектрами изу-

ченных ранее соединений CsPbI₃ и Cs₄PbI₆ (рис. 2) [9]. Как видно на рис. 2, спектры поглощения CsPbI₃ и RbPbI₃, Cs₄PbI₆ и Rb₄PbI₆ подобны по структуре спектра и близки по положению полос поглощения (см. табл. 1), что указывает на локализацию экситонных возбуждений в катионной подрешетке соединений, содержащей ионы свинца. В пользу такой локализации свидетельствует также линейная зависимость спектрального положения длинноволновых экситонных полос от молярной концентрации x PbI₂ в ряду соединений PbI₂, RbPbI₃, Rb₄PbI₆, PbI₂, CsPbI₃, Cs₄PbI₆, сходящаяся при $x \rightarrow 0$ к $E = 3,6$ эВ, значительно меньшему спектральному положению длинноволновой экситонной полосы в RbI (5,7 эВ) и близкому к спектральному положению примесных полос Pb^{2+} в RbI [11] (рис. 2, вставка). Согласно концепции, развитой для

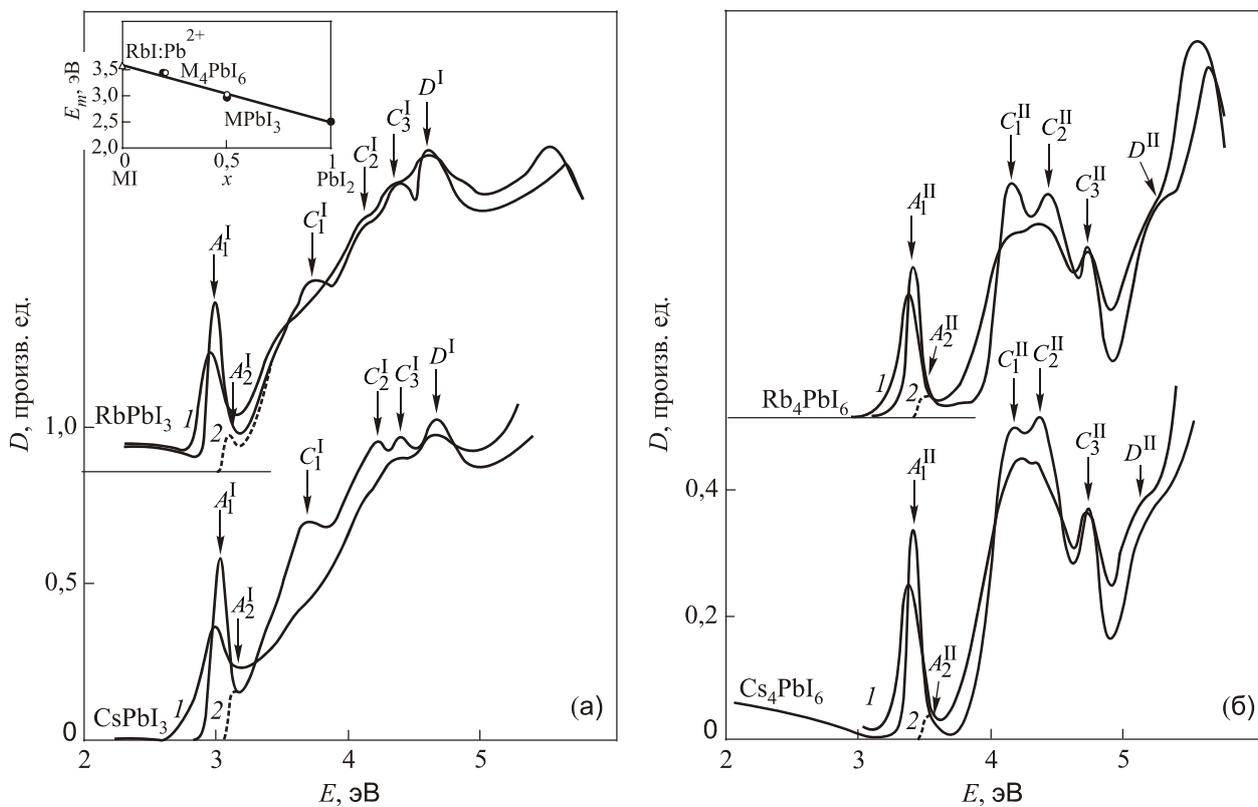


Рис. 2. Спектры поглощения тонких пленок RbPbI₃, CsPbI₃ (а) и Rb₄PbI₆, Cs₄PbI₆ (б) при различных температурах T , К: 290 (1), 90 (2), пунктир — край поглощения после отделения A_1 -полосы симметричным контуром. На вставке: концентрационная зависимость спектрального положения E_m в ряду соединений PbI₂, MPbI₃, M₄PbI₆ ($M = Cs, Rb$), $M = Cs$ (○), $M = Rb$ (●), (Δ) — спектральное положение Pb^{2+} в RbI.

многокомпонентных соединений и твердых растворов [12], в случае локализации экситонных возбуждений в подрешетке одной из компонент, по мере ее уменьшения низкочастотные полосы сходятся к спектральному положению примесных полос металла в решетке второго компонента.

При локализации экситонов в PbI_2 подрешетке соединений RbPbI_3 и Rb_4PbI_6 верх валентной зоны в них, как и в PbI_2 [13], формируется $6s$ -состояниями Pb с примесью $5p$ -состояний I, а зона проводимости — $6p$ -состояниями Pb , и экситоны, так же как и в PbI_2 [13], носят катионный характер. Следовательно, спектры поглощения RbPbI_3 и Rb_4PbI_6 , как и спектры CsPbI_3 , Cs_4PbI_6 [9] и PbI_2 [13], следует трактовать исходя из электронных переходов в октаэдрах $(\text{PbI}_6)^{4-}$, структурных элементах кристаллических решеток соединений [2–4], подобно спектрам примесных ионов Pb^{2+} в щелочно-галогидных кристаллах [11]. Для примесных ионов Pb^{2+} в решетке симметрии D_{3d} характерны следующие переходы: полоса A — $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u}$ ($^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ в свободном ионе Pb^{2+}), полоса B — $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{2u}$ или 3E_u ($^1S_0 \rightarrow ^3P_2$), полоса C — $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$ ($^1S_0 \rightarrow ^1P_1$) [11]. Резкий длинноволновый край и большая интенсивность A - и C -полос в спектрах RbPbI_3 и Rb_4PbI_6 указывают на их связь с прямыми разрешенными переходами в структурных элементах $(\text{PbI}_6)^{4-}$ кристаллических решеток соединений и, как и в RbI:Pb^{2+} , соответствуют, по-видимому, переходам $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u}$ (A -полоса) и $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$ (C -полосы). B -полоса, соответствующая запрещенному переходу в примесных центрах Pb^{2+} , в наших спектрах не проявляется.

Температурная зависимость параметров длинноволновых экситонных полос поглощения в RbPbI_3 и Rb_4PbI_6

Спектры поглощения тонких пленок RbPbI_3 и Rb_4PbI_6 в области длинноволновой экситонной полосы (2,4–3,7 эВ) измерялись в интервале температур 90–500 К.

При увеличении температуры полоса A_1^I в RbPbI_3 линейно смещается в длинноволновую область спектра с $dE_m/dT = -1,73 \cdot 10^{-4}$ эВ/К (рис. 3(а)), близким к значению $dE_m/dT = -1,6 \cdot 10^{-4}$ эВ/К в тонких пленках PbI_2 [14]. По порядку величины такой сдвиг характерен для большинства ионных кристаллов, к которым относятся и исследуемые соединения. В ионных кристаллах преобладает взаимодействие экситонов с продольными оптическими (LO) фононами и наибольшие температурные изменения параметров экситонных полос происходят при $\hbar\omega_{LO} \leq kT$. Неизвестные значения $\hbar\omega_{LO}$ в RbPbI_3 и Rb_4PbI_6 можно оценить по известным значениям $\hbar\omega_{LO} = 13,7$ мэВ в PbI_2 [15] и $\hbar\omega_{LO} = 13,2$ мэВ в RbI [16]. С учетом молярного состава соединений в RbPbI_3 $\hbar\omega_{LO} \sim 13,45$ мэВ, в Rb_4PbI_6 $\hbar\omega_{LO} \sim 13,3$ мэВ.

Температурный ход полуширины A_1^I -полосы в RbPbI_3 $\Gamma(T)$ приведен на рис. 3(б). Зависимость $\Gamma(T)$ для экситонов различной размерности d ($d = 1; 2; 3$) по теории [17] определяется как

$$\Gamma(T) \approx \left[\frac{\pi D^2}{\gamma(d/2)(2\pi B)^{d/2}} \right]^{\frac{2}{4-d}}, \quad (1)$$

где $\gamma(d/2)$ — гамма функция, B — ширина экситонной зоны и $D^2 = 0,5C^2 \hbar\omega_{LO} \text{cth}(\hbar\omega_{LO}/kT)$, $C^2/2$ — энергия релаксации решетки при возбуждении экситона. Следует также учесть вклад в общую полуширину экситонной полосы Γ остаточного уширения $\Gamma(0)$ за счет дефектов решетки. В RbPbI_3 форма экситонной полосы A_1^I гауссова во всем исследуемом интервале температур. В этом случае общая полуширина Γ определяется как

$$\Gamma = [\Gamma^2(0) + \Gamma^2(T)]^{1/2}, \quad (2)$$

где $\Gamma(T)$ подчиняется формуле (1) с неизвестным множителем A , не зависящим от T . Обработка экспериментальной зависимости $\Gamma(T)$ с помощью (1) для разных d

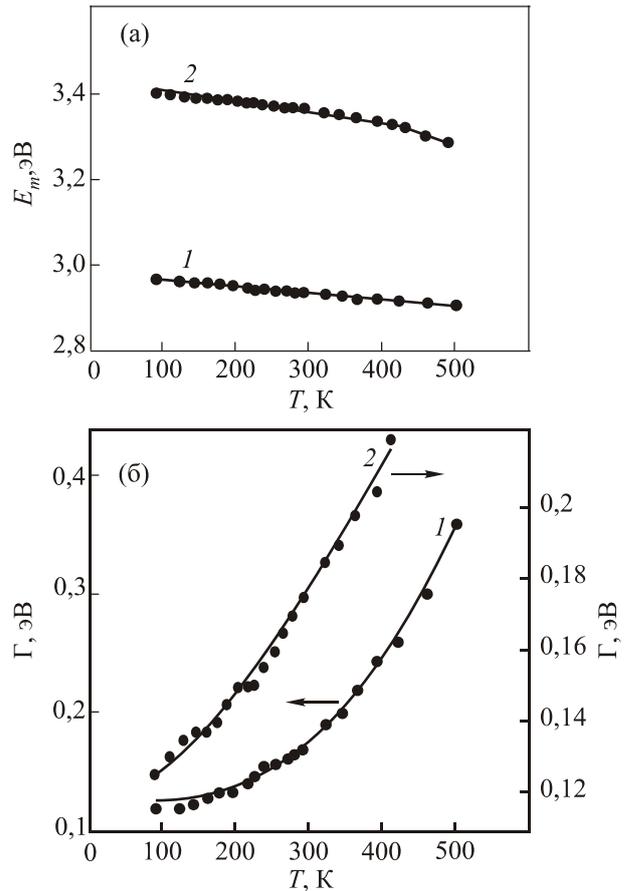


Рис. 3. Температурная зависимость спектрального положения $E_m(T)$ (а) и полуширины $\Gamma(T)$ (б) длинноволновой экситонной полосы A_1^I в RbPbI_3 (1) ($t = 80$ нм) и A_1^{II} -полосы в Rb_4PbI_6 (2) ($t = 120$ нм): точки — эксперимент, сплошные кривые (б) — расчет по (1) при $d = 3$ (1) и $d = 2$ (2).

дает наилучшее согласие расчета с экспериментом при $d = 3$. В этом случае

$$\Gamma(T) = A \operatorname{cth}^2(\hbar\omega_{LO}/kT) \quad (3)$$

и зависимость $\Gamma(T)$ в координатах Γ^2 от $\operatorname{cth}^4(\hbar\omega_{LO}/kT)$ линейная. Обработка этой зависимости методом наименьших квадратов дает значения $\Gamma(0) = (0,126 \pm 0,004)$ эВ и $A = (0,78 \pm 0,006) \cdot 10^{-2}$ эВ. Расчетная температурная зависимость $\Gamma(T)$ по (2), (3) с найденными значениями $\Gamma(0)$ и A хорошо согласуется с экспериментальной (рис. 3(б)).

В Rb₄PbI₆ температурный ход спектрального положения $E_m(T)$ в интервале $90 \text{ К} \leq T \leq 440 \text{ К}$ линейный (рис. 3(а)): $E_m(T) = E(0) - aT$, где $E(0) = (3,428 \pm 0,02)$ эВ, $a = dE_m/dT = (2,27 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$ эВ/К, и обусловлен ЭФВ. По порядку величины температурный коэффициент сдвига dE_m/dT характерен для ионных кристаллов. При $T > 430 \text{ К}$ наблюдается излом в зависимости $E_m(T)$ с более сильным сдвигом спектрального положения экситонной полосы в низкочастотную область спектра. Поскольку в температурной зависимости полуширины $\Gamma(T)$ (рис. 3(б)) вблизи температуры 430 К не наблюдается никаких особенностей, мы не связываем изменение в зависимости $E_m(T)$ с фазовым переходом. При $T > 430 \text{ К}$ в пленках Rb₄PbI₆ появляется небольшое светорассеяние, что свидетельствует об их разрушении, в частности при высоких температурах возможно превращение пленки из сплошной в островковую. Такой эффект наблюдался, например, в пленках CuVg. При высокотемпературном отжиге сплошных пленок ($T_{\text{ann}} \sim 423 \text{ К}$) они превращались в островковые [18], спектр поглощения их существенно видоизменялся: в области экситонного поглощения происходило инвертирование спектра, вблизи экситонных полос поглощения появлялись достаточно интенсивные полосы пропускания. На начальных стадиях такой процесс может приводить к заметному изменению спектрального положения экситонных полос. Возможно, с этим и связано отклонение спектрального положения длинноволновой экситонной полосы в Rb₄PbI₆ при $T > 430 \text{ К}$ от линейной зависимости.

Форма экситонной полосы A_1^{II} гауссова во всем исследуемом интервале температур, и ее общая полуширина Γ , с учетом вклада остаточного уширения $\Gamma(0)$, определяется формулой (2). Обработка температурной зависимости полуширины Γ с помощью (1) дает наилучшее согласие с экспериментом при $d = 2$ (рис. 3(б)). В этом случае $\Gamma(T) = A \operatorname{cth}^2(\hbar\omega_{LO}/kT)$ и в координатах Γ^2 от $\operatorname{cth}^2(\hbar\omega_{LO}/kT)$ зависимость линейная. Обработка ее методом наименьших квадратов дает значения $\Gamma(0) = (0,114 \pm 0,001)$ эВ и $A = (0,34 \pm 0,003) \cdot 10^{-2}$ эВ.

Таким образом, как следует из анализа температурного хода $\Gamma(T)$, экситоны в RbPbI₃ носят трехмерный характер, а в Rb₄PbI₆ — двумерный. Возможно, кри-

сталлическая структура Rb₄PbI₆ слоистая, что и обуславливает двумерный характер экситонных возбуждений, но для окончательного вывода необходимы исследования кристаллической структуры.

Дисперсия показателя преломления $n(\lambda)$ в тонких пленках RbPbI₃ и Rb₄PbI₆ в области прозрачности определялась интерференционным методом [19]. Полученные зависимости $n(\lambda)$ (рис. 4) хорошо описываются одноосцилляторной моделью Вемпла [20]:

$$\varepsilon_1 = n^2 = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2}, \quad (4)$$

где $E = \hbar\omega$, E_0 и E_d — параметры одноосцилляторной модели. E_0 определяет спектральное положение эффективного осциллятора, связанного с межзонными оптическими переходами, величина $E_0 > E_g$ [19], E_d — дисперсионная энергия, характеризующая силу межзонных переходов.

В координатах $(n^2 - 1)^{-1} = f(E^2)$ зависимость (4) линейна. Обработка экспериментальных данных $n(\lambda)$ в этих координатах методом наименьших квадратов позволила определить по наклону прямой значение $(E_0 E_d)^{-1} = 0,012 \pm 0,0002$ в пленках RbPbI₃, $(E_0 E_d)^{-1} = 0,007 \pm 0,0002$ в пленках Rb₄PbI₆ и пересечению с осью ординат значение $E_0 / E_d = 0,262 \pm 0,0015$; $E_0 / E_d = 0,366 \pm 0,0015$ и, следовательно, $E_0 = 4,63$ эВ, $E_d = 17,83$ эВ в пленках RbPbI₃ и $E_0 = 7,22$ эВ, $E_d = 19,72$ эВ в пленках Rb₄PbI₆. Расчетная зависимость $n(\lambda)$ по формуле (4) (рис. 4, сплошная кривая) с таки-

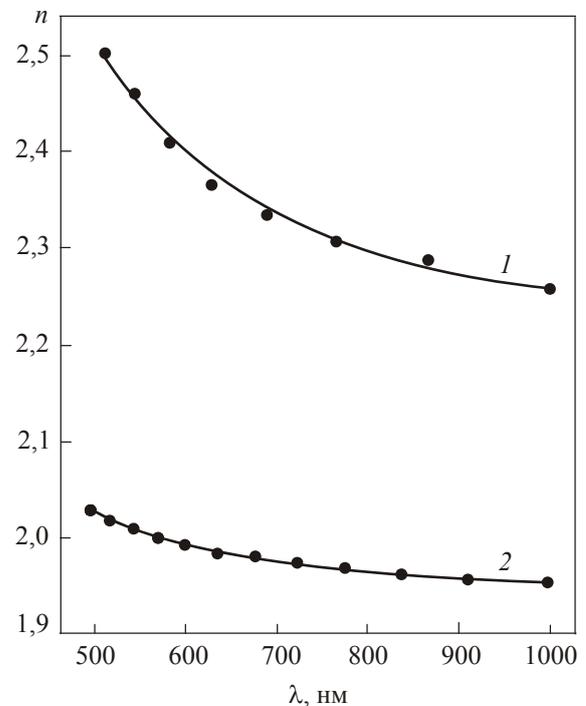


Рис. 4. Спектральная зависимость показателя преломления $n(\lambda)$ тонких пленок RbPbI₃ (1) и Rb₄PbI₆ (2): точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по формуле (4).

ми значениями E_0 и E_d дает хорошее согласие с экспериментальной зависимостью $n(\lambda)$ (рис. 4, точки).

Аппроксимация зависимости $n(\lambda)$ по формуле (4) к низкоэнергетическому пределу дает значение оптической диэлектрической постоянной $\epsilon_\infty = (1 + E_d/E_0) = 4,82$ в RbPbI_3 и $\epsilon_\infty = 3,73$ в Rb_4PbI_6 . Полученные значения ϵ_∞ были использованы для оценки радиуса экситона в обоих соединениях:

$$a_{\text{ex}} = a_B \frac{R}{R_{\text{ex}} \epsilon_{\text{eff}}}, \quad (5)$$

где $a_B = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см — боровский радиус, $R = 13,6$ эВ — постоянная Ридберга, ϵ_{eff} — эффективная диэлектрическая проницаемость, $\epsilon_\infty < \epsilon_{\text{eff}} < \epsilon_0$, ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, $R_{\text{ex}} = 0,153$ эВ, $R_{\text{ex}} = 0,133$ эВ — определенные выше значения энергии связи экситона в RbPbI_3 и Rb_4PbI_6 соответственно. Для оценки радиуса экситона мы воспользовались нижним пределом ϵ_{eff} , так как в области низкочастотной экситонной полосы основной вклад в ϵ_{eff} определяется значением ϵ_∞ . Полученные значения радиуса экситона $a_{\text{ex}} = 9,76 \text{ \AA}$ в RbPbI_3 и $a_{\text{ex}} = 14,49 \text{ \AA}$ в Rb_4PbI_6 позволяют отнести экситонные возбуждения в обоих соединениях к экситонам промежуточной связи.

Заключение

По спектрам поглощения установлено образование в системе RbI-PbI_2 соединений RbPbI_3 и Rb_4PbI_6 . Показано, что в указанных соединениях длинноволновые экситонные возбуждения локализуются в подрешетках, содержащих ионы Pb^{2+} , окруженные ионами Γ , и относятся к экситонам промежуточной связи.

Из анализа температурного хода параметров экситонных полос, спектрального положения $E_m(T)$ и полуширины $\Gamma(T)$ сделан вывод об отсутствии фазового перехода в RbPbI_3 в исследуемом интервале температур.

Температурный ход $\Gamma(T)$ указывает на трехмерный характер экситонных возбуждений в RbPbI_3 и двумерный в Rb_4PbI_6 .

1. И.Н. Беляев, Е.А. Шургинов, Н.С. Кудряшов, *Ж. неорг. хим.* **17**, 281 (1972).
2. Von H.J. Haupt, F. Huber, and H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **408**, 209 (1974).
3. С.К. Møller, *Nature* **182**, 1436 (1958).
4. D.M. Trots and S.V. Myagkota, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2520 (2008).
5. Н.С. Пидзырайло, А.С. Волошиновский, С.В. Мягкота, *Опт. и спектр.* **64**, 1187 (1988).

6. F. Somma, M. Nikl, K. Nitsch, C. Giampaolo, A.R. Phani, and S. Santucci, *Superfic. Vac.* **9**, 62 (1999).
7. S. Kondo, A. Masaki, T. Saito, and H. Asada, *Solid State Commun.* **124**, 211 (2002).
8. S. Kondo, K. Amaya, and T. Saito, *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, 971 (2003).
9. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Опт. и спектр.* **112**, 90 (2012).
10. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Опт. и спектр.* **104**, 631 (2008).
11. K. Schmitt, *Phys. Status Solidi B* **135**, 389 (1986).
12. Y. Onodera and Y. Toyasawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 833 (1967).
13. I.Ch. Schlüter and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **9**, 1652 (1974).
14. В.В. Муссил, В.К. Милославский, В.В. Кармазин, *ФТТ* **17**, 859 (1975).
15. G. Lukovsky, R.M. White, J.A. Benda, W.Y. Liang, R. Zallem, and P.H. Schmidt, *Solid State Commun.* **18**, 811 (1976).
16. *Экситоны*, Э.И. Рашба (ред.), Наука, Москва (1985).
17. M. Schreiber and Y. Toyasawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1528 (1982).
18. В.К. Милославский, А.И. Усоскин, Во Хоанг Тхай, *Опт. и спектр.* **59**, 87 (1985).
19. С.П. Ляшенко, В.К. Милославский, *Опт. и спектр.* **16**, 151 (1964).
20. S.H. Wemple, *Phys. Rev. B* **7**, 3767 (1973).

Absorption spectra of thin films of triple compounds in the system RbI-PbI_2

O.N. Yunakova, V.K. Miloslavskii, E.N. Kovalenko, and E.V. Ksenofontova

A formation of compounds RbPbI_3 and Rb_4PbI_6 in the system RbI-PbI_2 is revealed and their absorption spectra are investigated in an energy interval 2–6 eV and a temperatures range 90–500 K. It is established that the low-frequency exciton excitations are localized in PbI_6^{4-} structural elements of the crystal lattice, they are classified as excitons of intermediate coupling and are of a three-dimensional character in RbPbI_3 and a quasi-two-dimensional one in Rb_4PbI_6 .

PACS: **78.20.-e** Optical properties of bulk materials and thin films;

78.40.-q Absorption and reflection spectra: visible and ultraviolet.

Keywords: thin films, absorption spectra, excitons.