

Спектр поглощения тонких пленок твердых растворов

$\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$

В.К. Милославский¹, Е.Н. Коваленко², О.Н. Юнакова¹, Н.Н. Юнаков¹

¹Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, 4, пл. Свободы, 61022, г. Харьков, Украина
E-mail: o.n.yunakova@gmail.com

²Харьковский национальный университет радиоэлектроники, пр. Науки, 14, 61166, г. Харьков, Украина
E-mail: olena.kovalenko@nure.ua

Статья поступила в редакцию 20 февраля 2017 г., после переработки 30 марта 2017 г.,
опубликована онлайн 27 августа 2017 г.

Исследованы спектры поглощения тонких пленок $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ ($0 \leq x \leq 1$) в области спектра 2–6 эВ ($T = 90$ К). Установлено образование твердых растворов смешанного типа моноклинной структуры во всем интервале концентраций $0 \leq x \leq 1$ и тетрагональной структуры в интервале $0,9 \leq x \leq 1$. Температура фазового перехода тетрагональной структуры в моноклинную в твердых растворах повышается с ростом примеси Cl. Концентрационные зависимости спектрального положения и полуширины длинноволновых экситонных полос обусловлены мелкомасштабными и крупномасштабными флуктуациями состава твердого раствора.

Досліджено спектри поглинання тонких плівок $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ ($0 \leq x \leq 1$) в області спектра 2–6 еВ ($T = 90$ К). Встановлено утворення твердих розчинів змішаного типу моноклінної структури в усьому інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 1$ та тетрагональної структури — в інтервалі $0,9 \leq x \leq 1$. Температура фазового переходу тетрагональної структури в моноклінну в твердих розчинах підвищується із зростанням домішки Cl. Концентраційні залежності спектрального положення та півширини довгохвильових екситонних смуг зумовлені дрібномасштабними і великомасштабними флуктуаціями складу твердого розчину.

PACS: **78.20.-e** Оптические свойства массивных материалов и тонких пленок;
78.40.-q Спектры поглощения и отражения: видимые и ультрафиолетовые;
78.40.Pg Неупорядоченные твердые тела.

Ключевые слова: тонкие пленки, твердые растворы, спектры поглощения, экситоны.

Соединения KPb_2Cl_5 и KPb_2Br_5 химически устойчивы, негигроскопичны, имеют узкий фонный спектр и широкую область прозрачности в ИК области, что определяет интерес к ним как к матрицам для легирования редкоземельными ионами при создании активных лазерных сред [1–3]. KPb_2Cl_5 кристаллизуется в моноклинную структуру типа $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ (пространственная группа $P2_1/c$) с параметрами решетки $a = 8,854$ Å, $b = 7,927$ Å, $c = 12,485$ Å, $\gamma = 90,05^\circ$, $z = 4$ [4,5]. KPb_2Br_5 существует в двух модификациях — тетрагональной (I), структура типа $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$ (пространственная группа $I4/mc$, параметры решетки $a = 8,14$ Å, $c = 14,10$ Å, $z = 4$ [4,6]) и моноклинной (II), структура типа $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ (пространственная группа $P2_1/c$, параметры решетки $a = 9,264$ Å, $b = 8,380$ Å, $c = 13,063$ Å, $\gamma = 90,06^\circ$, $z = 4$ [4,6,7]). Изоструктурность соединений KPb_2Cl_5 и

KPb_2Br_5 моноклинной структуры и близкие значения параметров кристаллических решеток должны способствовать образованию твердых растворов $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$.

Представляет интерес изучение возможности образования твердых растворов $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ как новых матриц для легирования редкоземельными ионами и исследование влияния флуктуаций состава в анионной подрешетке на спектр поглощения соединений.

Спектр поглощения тонких пленок KPb_2Cl_5 исследовался в [8], тонких пленок KPb_2Br_5 (I) — в [9]. Установлено, что низкочастотные экситонные возбуждения в обоих соединениях локализованы в подрешетке, содержащей ионы Pb^{2+} , и носят двумерный характер. Катионный характер экситонных возбуждений в KPb_2Cl_5 и KPb_2Br_5 подтверждается также исследованиями спектров отражения кристаллов [1,10,11]. В тонких пленках

KPb_2Br_5 при $T = 293$ К обнаружен фазовый переход соединения тетрагональной структуры (I) в моноклинную (II) [9].

В настоящей работе исследуются спектры поглощения тонких пленок $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ ($0 \leq x \leq 1$) в области спектра 2–6 эВ при $T = 90$ К.

Эксперимент

Тонкие пленки $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ ($0 \leq x \leq 1$) готовились путем испарения в вакууме расплава смеси чистых порошков KCl , PbCl_2 , KBr и PbBr_2 заданного молярного состава на холодные кварцевые подложки ($T_m = 283$ К) с последующим отжигом пленок в течение часа при $T = 373$ К. Такой метод был разработан для получения тонких пленок KPb_2Br_5 [9] и основан на том, что, как правило, температура плавления многокомпонентных соединений существенно ниже температур плавления исходных бинарных соединений, что позволяет при испарении расплава получать монофазные пленки комплексных соединений без примеси исходных бинарных компонентов. При испарении расплава на нагретую подложку в спектрах тонких пленок $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ при $x \geq 0,2$ в области прозрачности появлялась дополнительная полоса поглощения, соответствующая примеси брома, в пленках, нанесенных на холодную подложку, примесь Br отсутствует. В интервале концентраций $0 \leq x \leq 0,8$ при испарении расплава $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ на холодную подложку образуются пленки моноклинной структуры (II), в интервале $0,9 \leq x \leq 1$ — тетрагональной (I) (см. рис. 1). Высокотемпературный отжиг улучшает структуру пленок, а в интервале $0,9 \leq x \leq 1$ приводит к необратимому фазовому переходу пленок тетрагональной (I) структуры в моноклинную (II). После отжига кристаллическая структура пленок $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ в интервале $0 \leq x \leq 1$ моноклинная (II). Пленки тетрагональной (I) структуры, как уже отмечалось выше, кристаллизуются только в интервале $0,9 \leq x \leq 1$ на холодной подложке. Приведенные на рис. 1 спектры $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ ($0,9 \leq x \leq 1$) тетрагональной (I) структуры измерялись до отжига пленок, моноклинной (II) структуры — после отжига.

Фазовый состав пленок контролировался по спектрам поглощения, измеренным при $T = 90$ К. Такой контроль возможен из-за различия спектрального положения длинноволновых экситонных полос в KPb_2Cl_5 (4,465 эВ [8]), PbCl_2 (4,68 эВ [12]), KCl (7,76 эВ), KPb_2Br_5 (3,66–3,84 эВ [9]), PbBr_2 (3,98 эВ [12]) и KBr (6,76 эВ). При испарении смеси заданного стехиометрического состава выявлена устойчивость спектров поглощения, и примесь других фаз нами не обнаружена.

Для измерения спектров поглощения подбирались оптимальная толщина пленок ($h \approx 75$ –115 нм) так, чтобы в измеряемом спектральном интервале оптическая плотность D не превосходила 2. Толщина пленок зада-

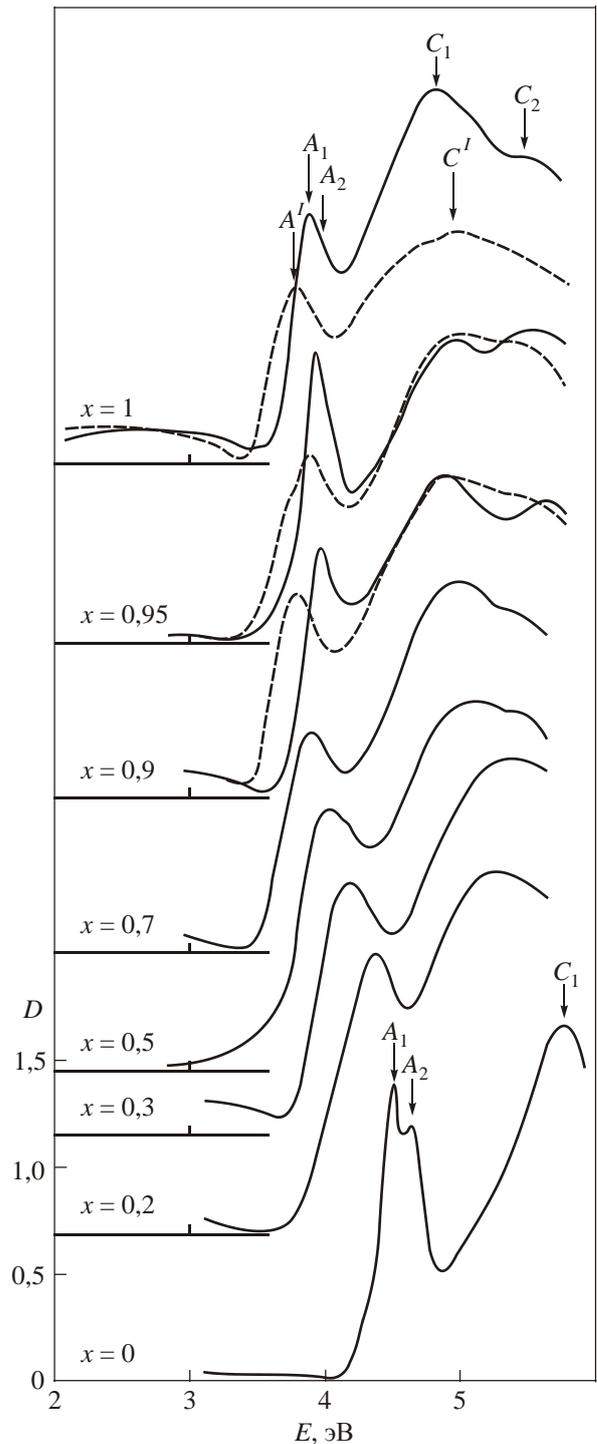


Рис. 1. Спектры поглощения тонких пленок твердых растворов $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ ($T = 90$ К) моноклинной структуры (II) (сплошные кривые) и тетрагональной (I) (пунктир).

валась навеской смеси. Спектры поглощения измерялись в спектральном интервале 2–6 эВ при $T = 90$ К на спектрофотометре СФ-46. При $x = 0,9$ и $x = 1,0$ спектр поглощения измерялся в более узком спектральном интервале 3,0–4,2 эВ (в области длинноволновых экситонных полос) в интервале температур 250–380 К,

включающем температуру фазового перехода тетрагональной (I) структуры пленок в моноклинную (II).

Параметры длинноволновых полос A_1 и A_2 (положение E_m , полуширина Γ и $\varepsilon_{2m} = \varepsilon_2(E_m)$ — значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме полосы) определялись по методике описанной в [13], путем аппроксимации полос двухосцилляторным симметричным контуром, представляющим собой линейную комбинацию лоренцова и гауссова контуров. Параметры экситонных полос (E_m , Γ и ε_{2m}) подбирались такими, чтобы на длинноволновом склоне полосы расчетный и экспериментальный контуры согласовывались наилучшим образом.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Спектры поглощения некоторых из образцов тонких пленок $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ ($0 \leq x \leq 1$) при $T = 90$ К приведены на рис. 1. Видно подобие по структуре спектров KPb_2Cl_5 ($x = 0$) и KPb_2Br_5 (II) ($x = 1$) моноклинной структуры (сплошные кривые). В спектре KPb_2Cl_5 в измеренном спектральном интервале наблюдаются экситонные длинноволновые полосы A_1 (4,465 эВ) и A_2 (4,63 эВ) и более коротковолновая полоса C_1 (5,76 эВ) [8]. Наличие двух полос на краю поглощения KPb_2Br_5 (II) проявляется в спектре сильной асимметрией длинноволновой полосы. Аппроксимация ее двухосцилляторным контуром по методике [13] позволила определить спектральное положение полос A_1 (3,89 эВ) и A_2 (4,01 эВ) в KPb_2Br_5 (II). В спектре KPb_2Br_5 (II) кроме полосы C_1 (4,8 эВ) наблюдается полоса C_2 (5,6 эВ), появление которой в спектре вызвано длинноволновым сдвигом края поглощения KPb_2Br_5 (II) по сравнению с KPb_2Cl_5 . Длинноволновый сдвиг края поглощения обусловлен уменьшением ширины запрещенной зоны E_g (см. табл. 1) из-за меньшей ионности KPb_2Br_5 (II) по сравнению с KPb_2Cl_5 .

С ростом x экситонные полосы в твердых растворах $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ нелинейно сдвигаются в длинноволновую область (рис. 1, рис. 2(a)) к спектральному положению в KPb_2Br_5 (II). Полоса C_2 в спектрах твердых растворов появляется при $x \geq 0,9$. В этом же интервале концентраций на холодной подложке кристаллизуются пленки тетрагональной структуры (I), их край погло-

Таблица 1. Спектральное положение экситонных полос, ширина запрещенной зоны E_g и энергия связи экситона R_{ex} в соединениях KPb_2Cl_5 и KPb_2Br_5 (I,II)

Соединение	E_{mA1} , эВ	E_{mA2} , эВ	E_{mC1} , эВ	E_{mC2} , эВ	E_g , эВ	R_{ex} , эВ
KPb_2Cl_5 [8]	4,465	4,63	5,76		4,68	0,215
PbCl_2 [12]	4,68		5,75	6,54	4,86	0,18
KPb_2Br_5 (I) [9]	3,72		4,95		3,95	0,23
KPb_2Br_5 (II) [9]	3,89	4,01	4,8	5,5	4,13	0,24
PbBr_2 [12]	3,98		4,86	5,69	4,23	0,25

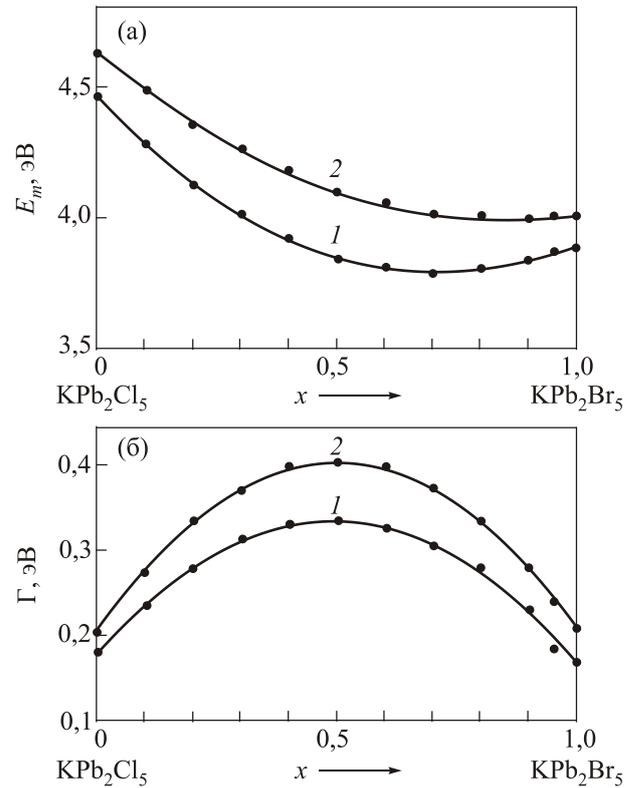


Рис. 2. Концентрационная зависимость спектрального положения $E_m(x)$ (а) и полуширины $\Gamma(x)$ (б) экситонных полос A_1 (1) и A_2 (2) в твердых растворах $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ (точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по формулам (1) и (2)).

щения (рис. 1, пунктирные кривые) сдвинут в длинноволновую область спектра относительно края в пленках моноклинной структуры (II).

Как уже отмечалось выше, экситоны в KPb_2Cl_5 и KPb_2Br_5 носят катионный характер и двумерные [8,9], т.е. перенос энергии экситонов происходит в плоскости, содержащей ионы Pb^{2+} . В модели катионного экситона спектры KPb_2Cl_5 и KPb_2Br_5 , как и спектры бинарных соединений PbCl_2 и PbBr_2 , трактуются, исходя из электронных переходов в ионе Pb^{2+} [8,9]. Однако в отличие от спектров бинарных соединений PbCl_2 и PbBr_2 , в тройных соединениях и их твердых растворах $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ ($0 \leq x \leq 1$) при $T = 90$ К наблюдаются две близко расположенные длинноволновые экситонные полосы A_1 и A_2 , что обусловлено особенностями строения моноклинной кристаллической решетки соединений. В моноклинной решетке KPb_2Cl_5 и KPb_2Br_5 имеется два отличных по строению слоя с Pb^{2+} [4-7], что, с учетом двумерности экситонов в соединениях и их локализации в слое, содержащем ионы Pb^{2+} [8,9], и определяет наличие двух длинноволновых экситонных полос A_1 и A_2 в $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ ($0 \leq x \leq 1$) (II).

По структуре спектры поглощения твердых растворов тетрагональной структуры (I) $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ ($0,9 \leq x \leq 1$) (рис. 1, пунктирные кривые) подобны

спектрам моноклинной структуры (II) $0,9 \leq x \leq 1$. В спектре поглощения тонкой пленки KPb_2Br_5 (I) ($x = 1$) наблюдается длинноволновая полоса A^1 при 3,72 эВ и широкая полоса C^1 при 4,95 эВ. Край поглощения в (I) сдвинут в длинноволновую область спектра относительно (II). Длинноволновый сдвиг края поглощения обычно связывается с уменьшением ионности соединения и соответственно уменьшением E_g , что согласуется с данными по E_g для KPb_2Br_5 тетрагональной (I) и моноклинной (II) структур (см. табл.1) Спектры поглощения твердых растворов тетрагональной структуры (I), как и моноклинной (II), генетически связаны с переходом $6s \rightarrow 6p$ в ионе свинца [8,9]. В кристаллах моноклинной структуры KPb_2Hal_5 (II) ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ и, соответственно, их твердых растворах, как и в бинарных соединениях PbCl_2 и PbBr_2), каждый ион Pb^{2+} окружен девятью ионами галогена [4–7]. Но в отличие от бинарных соединений, в KPb_2Hal_5 (II) девятый ион Hal^- является общим для двух соседних ионов Pb^{2+} [4–7], т.е. координационное число равно 8,5, в PbHal_2 — 9. Координационное число ионов Br^- в KPb_2Br_5 (I) равно 7 [4,6], что и обуславливает меньшую ионность соединения и соответственно более длинноволновый край поглощения относительно KPb_2Br_5 (II).

Длинноволновый сдвиг и уширение экситонных полос A_1 и A_2 с ростом x в твердых растворах $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ (II) (рис. 1, 2) приводят к их кажущемуся слиянию. Однако компьютерная обработка полос A_1 и A_2 по методу [13] позволяет более точно определить их спектральное положение E_m и полуширину Γ . Полученные концентрационные зависимости спектрального положения полос $E_m(x)$ нелинейные (рис. 2(a)) и подчиняются закону

$$E_m(x) = E_m(1)x + E_m(0)(1-x) - bx(1-x), \quad (1)$$

где $E_m(1) = 3,89; 4,01$ эВ, $E_m(0) = 4,46; 4,62$ эВ — спектральное положение полос A_1 и A_2 в KPb_2Br_5 (II) и KPb_2Cl_5 . Параметры нелинейности $b = 1,40; 0,89$ эВ для полос A_1 и A_2 были найдены с помощью метода наименьших квадратов. Изгиб $E_m(x)$ полос A_1 и A_2 в сторону низких энергий типичен для экситонных полос твердых растворов бинарных соединений, неоднократно обсуждался теоретически и связывается с мелко-масштабными флуктуациями состава в разупорядоченных твердых растворах.

О разупорядочении твердых растворов свидетельствует также концентрационное изменение полуширины Γ полос A_1 и A_2 (рис. 2(б)). С ростом x $\Gamma(x)$ растет достигая максимального значения при $x = 0,5$. Зависимость $\Gamma(x)$ для двух полос хорошо аппроксимируется эмпирической формулой

$$\Gamma(x) = \Gamma(0)(1-x) + \Gamma(1)x + \beta x(1-x), \quad (2)$$

где $\Gamma(0) = 0,18; 0,205$ эВ, $\Gamma(1) = 0,17; 0,21$ эВ — полуширина экситонных полос A_1 и A_2 в KPb_2Cl_5 и KPb_2Br_5 (II).

Значения $\beta = 0,645; 0,789$ эВ для полос A_1 и A_2 найдены путем обработки экспериментальной зависимости $\Gamma(x)$ методом наименьших квадратов. Концентрационное уширение полос может быть вызвано наряду с мелко-масштабными, также крупномасштабными флуктуациями состава, возникающими в процессе приготовления пленок.

Концентрационные зависимости спектрального положения $E_m(x)$ и полуширины $\Gamma(x)$ полос A_1 и A_2 типичны для твердых растворов смешанного типа по классификации [14] и свидетельствуют об образовании твердых растворов моноклинной структуры $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ (II) в интервале концентраций $0 \leq x \leq 1$.

Как уже отмечалось выше, твердые растворы тетрагональной структуры образуются в узком интервале концентраций $0,9 \leq x \leq 1$. В этом интервале x исследовалась температурная зависимость параметров длинноволновых экситонных полос, спектрального положения $E_m(T)$ и полуширины $\Gamma(T)$ (рис. 3) с целью изучения влияния примеси на температуру фазового перехода твердых растворов с тетрагональной структурой (I) в моноклинную (II). Измерения проводились в интервале температур 200–400 К, включающем температуру фазового перехода в моноклинную структуру. С ростом температуры экситонные полосы A_1 и A_2 уширяются, сливаясь в одну полосу. Поэтому для повышения точности определения параметров $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ длинноволновая экситонная полоса A в исследуемом интервале температур аппроксимировалась одноосцилляторным симметричным контуром.

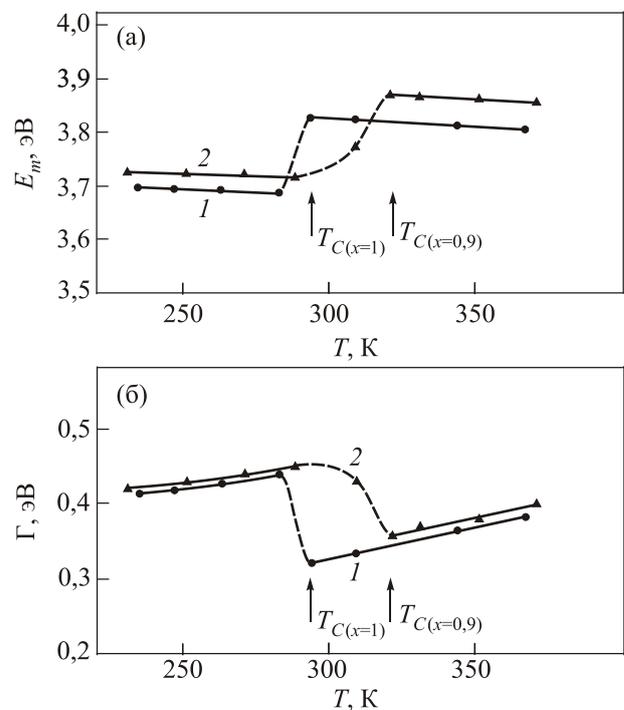


Рис. 3. Температурные зависимости спектрального положения $E_m(T)$ (а) и полуширины $\Gamma(T)$ (б) длинноволновой экситонной полосы в тонких пленках $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ $x = 1$ (I) и $x = 0,9$ (2).

В пленке $\text{KPb}_2\text{Br}_5(\text{I})$ тетрагональной структуры полоса A^{I} с ростом T сдвигается линейно в длинноволновую область спектра с $dE_m/dT = -(1,87 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$ эВ/К до $T = 282$ К, в узком интервале 282–293 К происходит коротковолновый сдвиг спектрального положения полосы на 0,14 эВ, указывающий на фазовый переход 1-го рода в моноклинную структуру $\text{KPb}_2\text{Br}_5(\text{II})$ [9], и далее полоса A^{II} с ростом T сдвигается линейно в длинноволновую область спектра с $dE_m/dT = -(2,44 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Примесь Cl в KPb_2Br_5 мало сказывается на характере температурной зависимости $E_m(T)$ вдали от температуры фазового перехода (рис. 3(а), кривая 2), однако сам фазовый переход происходит при более высокой температуре $T_c = 320$ К и в более широком интервале 287–320 К.

Фазовый переход тетрагональной структуры $\text{KPb}_2\text{Br}_5(\text{I})$ в моноклинную $\text{KPb}_2\text{Br}_5(\text{II})$ сопровождается резким уменьшением полуширины длинноволновой экситонной полосы A (рис. 3(б)), вдали от температуры фазового перехода $T_c = 293$ К ход $\Gamma(T)$ определяется экситон-фононным взаимодействием (ЭФВ) [9]. В пленке $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ $x = 0,9$ ход $\Gamma(T)$ вдали от температуры фазового перехода $T_c = 320$ К близок к $\Gamma(T)$ в KPb_2Br_5 и также обусловлен ЭФВ. В области фазового перехода (287–320 К) $\Gamma(T)$ для $x = 0,9$ плавно уменьшается. Таким образом, введение примеси Cl в $\text{KPb}_2\text{Br}_5(\text{I})$ приводит к повышению температуры фазового перехода T_c в моноклинную структуру (II) и его размытию по температуре.

Заключение

Исследованы спектры поглощения тонких пленок $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ ($0 \leq x \leq 1$) в области спектра 2–6 эВ ($T = 90$ К). Установлено образование твердых растворов моноклинной структуры $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ (II) во всем интервале концентраций $0 \leq x \leq 1$ и тетрагональной структуры $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ (I) — в интервале $0,9 \leq x \leq 1$.

Спектры поглощения твердых растворов обеих модификаций трактуются исходя из переходов в ионе Pb^{2+} . Длинноволновый сдвиг края поглощения в $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ (II) с ростом x обусловлен уменьшением ионности соединений.

Концентрационные зависимости спектрального положения $E_m(x)$ и полуширины $\Gamma(x)$ длинноволновых экситонных полос A_1 и A_2 типичны для твердых растворов смешанного типа и обусловлены мелкомасштабными и крупномасштабными флуктуациями состава.

В твердых растворах тетрагональной структуры $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ (I) повышается температура фазового перехода в моноклинную (II) до $T_c = 320$ К ($x = 0,9$) по сравнению с $T_c = 293$ К в $\text{KPb}_2\text{Br}_5(\text{I})$ ($x = 1$).

1. I.N. Ogorodnikov, N.S. Bastrikova, V.A. Pustovarov, and L.I. Isaenko, *J. Opt. Soc. Am. B* **31**, 1935 (2014).
2. P.A. Tanner, G.Jia, B.-M. Cheng, and M.G. Brik, *Phys. Stat. Sol. B* **249**, 581 (2012).

3. Л.И. Исаенко, С.В. Мельникова, А.А. Меркулов, В.М. Пашков, А.Ю. Тарасова, *ФТТ* **51**, 554 (2009).
4. H.P. Beck, G. Clisque, and H. Nau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **536**, 35 (1986).
5. К.С. Александров, А.Н. Втюрин, А.П. Елисеев, Н.Г. Замкова, Л.И. Исаенко, С.Н. Крылова, В.М. Пашков, П.П. Турчин, А.П. Шебанин, *ФТТ* **47**, 512 (2005).
6. Б.В. Безносиков, *РАН Сибирское отделение Институт физики*, препринт № 830 Ф, Красноярск (2005).
7. А.А. Меркулов, Л.И. Исаенко, В.М. Пашков, В.Г. Мазур, А.В. Вировец, Д.Ю. Наумов, *Журнал структурной химии* **46**, №1, 106(2005).
8. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, В.В. Коваленко, *ФНТ* **41**, 830 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 645 (2015)].
9. V.V. Kovalenko, E.N. Kovalenko, O.N. Yunakova, and N.N. Yunakov, *Functional Mat.* **23**, №4, 570 (2016).
10. В.А. Пустоваров, И.Н. Огородников, Н.С. Бастрикова, А.А. Смирнов, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, *Опт. и спектр.* **101**, 247 (2006).
11. В.А. Пустоваров, И.Н. Огородников, Н.С. Кузьмина, А.А. Смирнов, А.П. Елисеев, *ФТТ* **47**, 1510 (2005).
12. А.Ф. Малышева, В.Г. Плеханов, *Опт. и спектр.* **34**, 527 (1973).
13. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Опт. и спектр.* **104**, 631 (2008).
14. Y. Onodera and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **24**, 341 (1968).

Absorption spectrum of thin films of $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ solid solutions

V.K. Miloslavsky, E.N. Kovalenko, O.N. Yunakova, and N.N. Yunakov

The absorption spectra of thin films $\text{KPb}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_5$ ($0 \leq x \leq 1$) were investigated in a spectral range 2–6 eV ($T = 90$ K). The formation of solid solutions of monoclinic structure mixed type were found over the entire range $0 \leq x \leq 1$, tetragonal structure were found in $0,9 \leq x \leq 1$ range. The phase transition temperature of the tetragonal to monoclinic structure in solid solution increases with the Cl impurity. The concentration dependence of the spectral position and half-width of the long-wavelength exciton bands are caused by small-scale and large-scale fluctuations in the composition of the solid solution.

PACS: **78.20.-e** Optical properties of bulk materials and thin films;
78.40.-q Absorption and reflection spectra: visible and ultraviolet;
78.40.Pg Disordered solids.

Keywords: thin films, solid solutions, absorption spectra, excitons.