

Экситонный спектр поглощения тонких пленок тройных соединений в системе AgBr–PbBr₂

Е.Н. Коваленко

Харьковский национальный университет радиоэлектроники, пр. Науки, 14, г. Харьков, 61166, Украина

E-mail: olena.kovalenko@nure.ua

О.Н. Юнакова, Н.Н. Юнаков

Харьковский национальный университет, им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

E-mail: o.n.yunakova@gmail.com

nnyunakov@ukr.net

Статья поступила в редакцию 21 января 2018 г., после переработки 16 февраля 2018 г.,
опубликована онлайн 27 июня 2018 г.

Исследованы экситонные спектры поглощения тонких пленок комплексных соединений AgPbBr₃, AgPb₂Br₅, AgPb₃Br₇ в интервале энергий фотонов 2–6 эВ. Установлено, что соединения относятся к прямозонным диэлектрикам, низкочастотные экситоны локализованы в структурных слоях (PbBr₈)⁶⁻ кристаллической решетки и носят квазидвумерный характер.

Досліджено экситонні спектри поглинання тонких плівок комплексних сполук AgPbBr₃, AgPb₂Br₅, AgPb₃Br₇ в інтервалі енергій фотонів 2–6 еВ. Встановлено, що сполуки відносяться до прямозонних діелектриків, низькочастотні экситони локалізовані в структурних шарах (PbBr₈)⁶⁻ кристалічної ґратки та мають квазідвовимірний характер.

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.

Интерес к тройным соединениям, производным от галогенидов свинца, обусловлен особенностями их физических свойств и возможным практическим применением. Особенности строения кристаллических решеток ряда соединений позволяют использовать их в качестве матриц при создании активных лазерных сред [1,2], некоторые соединения обладают высокой ионной проводимостью при относительно низкой температуре фазового перехода в суперионное состояние [3].

Соединения AgBr и PbBr₂ из-за различия их кристаллических структур и ионных радиусов Ag⁺ и Pb²⁺ не образуют твердых растворов. Но, согласно исследованиям фазовой диаграммы системы (AgBr)_{1-x}(PbBr₂)_x [4], при молярных концентрациях $x = 0,5$; $0,67$ и $0,75$ образуются устойчивые комплексные соединения AgPbBr₃, AgPb₂Br₅ и AgPb₃Br₇, имеющие низкосимметричные кристаллические решетки. AgPbBr₃ кристаллизуется в орторомбическую структуру (пространственная группа C_{mcm}) с параметрами решетки $a = 9,88$ Å, $b = 13,46$ Å, $c = 4,215$ Å, $z = 4$ [5], AgPb₂Br₅ — в моноклинную (пространствен-

ная группа $C2/c$, $a = 7,981$ Å, $b = 16,697$ Å, $c = 7,053$ Å, $\beta = 95,95^\circ$, $z = 4$ [6]), AgPb₃Br₇ — в орторомбическую (пространственная группа C_{mcm} , $a = 7,891$ Å, $b = 23,508$ Å, $c = 7,105$ Å, $z = 4$ [5]).

В тройных соединениях ионы Ag⁺ расположены внутри октаэдра, в вершинах которого находятся ионы Br⁻. Структурные элементы решетки (AgBr₆)⁵⁻ образуют слой, перпендикулярный направлению [010]. Ионы Pb²⁺ расположены внутри тригональной призмы, в вершинах которой расположены ионы Br⁻, еще два иона Br⁻ примыкают к боковым граням призмы [5,6]. Структурные элементы кристаллической решетки (PbBr₈)⁶⁻ также образуют слои, перпендикулярные направлению [010]. Кристаллические решетки тройных соединений отличаются количеством чередующихся слоев, содержащих ионы Ag⁺ и Pb²⁺. В AgPbBr₃ слой октаэдров с Ag⁺ чередуется со слоем из структурных элементов (PbBr₈)⁶⁻, в AgPb₂Br₅ чередуются слои с Ag⁺ и два слоя с Pb²⁺, в AgPb₃Br₇ — слой с Ag⁺ и три слоя с Pb²⁺ [4,5].

Ионная проводимость σ тройных соединений AgPbBr_3 , AgPb_2Br_5 и AgPb_3Br_7 незначительная, при $T = 523 \text{ K}$ $\sigma = 1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [5]. В чистом AgBr при той же температуре проводимость на порядок выше, $\sigma = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [5]. Соединение AgPb_3Br_7 структурно медьсодержащему соединению CuPb_3Br_7 , проявляющему суперионные свойства при температуре выше 433 K [3]. Однако в AgPb_3Br_7 суперионные свойства не обнаружены [5].

Несмотря на достаточную изученность кристаллической структуры и электрических свойств тройных соединений AgPbBr_3 , AgPb_2Br_5 и AgPb_3Br_7 , их спектры поглощения не исследовались. Представляет интерес изучение собственных полос поглощения и экситонных состояний в AgPbBr_3 , AgPb_2Br_5 и AgPb_3Br_7 для установления строения их электронных спектров и сравнения со спектрами близких по структуре и химической связи соединений.

В настоящей работе приводятся результаты исследования спектров поглощения тонких пленок тройных соединений AgPbBr_3 , AgPb_2Br_5 и AgPb_3Br_7 в спектральном интервале 2–6 эВ ($T = 90 \text{ K}$ и 290 K). Дана сравнительная характеристика спектров и экситонных состояний в ряду соединений AgPbBr_3 , AgPb_2Br_5 , AgPb_3Br_7 , PbBr_2 .

Эксперимент

Тонкие пленки AgPbBr_3 , AgPb_2Br_5 и AgPb_3Br_7 готавливались путем испарения в вакууме расплава смеси чистых порошков AgBr и PbBr_2 стехиометрического молярного состава на нагретые до 373 K кварцевые подложки с последующим их отжигом в течение часа при той же температуре. Такой метод применялся ранее для получения тонких пленок CuPb_3Br_7 [7]. Метод основан на том, что температуры плавления комплексных соединений AgPbBr_3 (553 K), AgPb_2Br_5 (568 K) и AgPb_3Br_7 (603 K) [5] существенно ниже температур плавления исходных бинарных соединений AgBr (707 K) и PbBr_2 (646 K), что позволяет получать монофазные пленки тройных соединений без примеси исходных компонентов.

Фазовый состав пленок контролировался по спектрам поглощения, измеренным при $T = 90 \text{ K}$. Такой контроль возможен благодаря различию спектрального положения длинноволновых экситонных полос в тройных соединениях AgPbBr_3 ($3,914 \text{ эВ}$), AgPb_2Br_5 ($3,91 \text{ эВ}$), AgPb_3Br_7 ($3,922 \text{ эВ}$) и исходных компонентах PbBr_2 ($3,98 \text{ эВ}$ [8]), AgBr ($4,25 \text{ эВ}$ [9]). При испарении расплава смеси стехиометрического состава примесь других фаз в пленках тройных соединений не наблюдалась.

Спектры поглощения измерялись в спектральном интервале 2–6 эВ при $T = 90$ и 290 K на спектрофотометре СФ-46. В области длинноволновой экситонной полосы (2,8–4,2 эВ) спектр поглощения измерялся в

интервале температур 90–450 K. Для измерения спектров поглощения использовались пленки толщиной 80–90 нм.

Параметры длинноволновой полосы (положение E_m , полуширина Γ и $\varepsilon_{2m} = \varepsilon_2(E_m)$ — значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме полосы) определялись по методике [10], путем аппроксимации полосы одноосцилляторным симметричным контуром, представляющим собой линейную комбинацию лоренцева и гауссова контуров. Параметры экситонной полосы (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 тонких пленок AgPbBr_3 , AgPb_2Br_5 и AgPb_3Br_7 (рис. 1) подобны по структуре спектра и близки по спектральному положению полос поглощения. В спектрах AgPbBr_3 , AgPb_2Br_5 и AgPb_3Br_7 на краю собственной полосы поглощения расположена узкая и интенсивная полоса A , в более коротковолно-

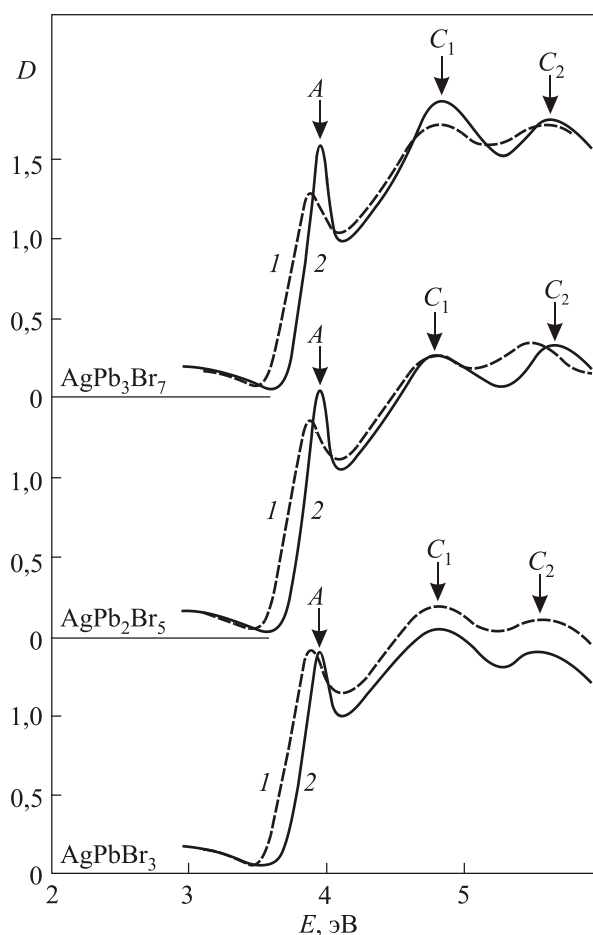


Рис. 1. Спектры поглощения тонких пленок AgPbBr_3 ($t = 80 \text{ нм}$), AgPb_2Br_5 ($t = 90 \text{ нм}$) и AgPb_3Br_7 ($t = 85 \text{ нм}$) при $T = 290 \text{ K}$ (1) и 90 K (2).

вой области спектра наблюдаются широкие полосы C_1 и C_2 (спектральное положение полос поглощения приведено в табл. 1). С ростом температуры полосы A и C сдвигаются в длинноволновую область спектра, уширяются и ослабевают за счет экситон-фононного взаимодействия, что указывает на их экситонное происхождение.

Таблица 1. Спектральное положение экситонных полос, ширина запрещенной зоны E_g и энергия связи экситона R_{ex} в соединениях AgPbBr₃, AgPb₂Br₅, AgPb₃Br₇, PbBr₂

Соединение	E_{mA} , эВ	E_{mC1} , эВ	E_{mC2} , эВ	E_g , эВ	R_{ex} , эВ
AgPbBr ₃	3,914	4,77	5,6	4,105	0,19
AgPb ₂ Br ₅	3,91	4,77	5,63	4,08	0,17
AgPb ₃ Br ₇	3,922	4,86	5,63	4,12	0,2
PbBr ₂ [8]	3,98	4,86	5,69	4,23	0,25

После отделения полосы A симметричным одноосцилляторным контуром по точке перегиба края собственной полосы поглощения были определены ширина запрещенной зоны E_g и энергия связи экситона $R_{ex} = E_g - E_A$ в AgPbBr₃, AgPb₂Br₅ и AgPb₃Br₇. Значения E_g и R_{ex} приведены в табл. 1.

Для интерпретации спектров тройных соединений целесообразно сравнить их со спектрами исходных бинарных соединений AgBr и PbBr₂. В AgBr край поглощения формируется непрямыми переходами $\Gamma-L'_3$ с $E_g = 3,05$ эВ [9]. Экситонные полосы, соответствующие прямым разрешенным переходам в AgBr $\Gamma_1-\Gamma_{15}$, расположены при 4,25 и 4,82 эВ ($T = 4,2$ К), расстояние между ними обусловлено спин-орбитальным расщеплением в атоме Br [9].

В спектре PbBr₂ ($T = 78$ К) наблюдаются экситонные полосы A (3,98 эВ), C_1 (4,85 эВ), C_2 (5,7 эВ), C_3 (6,3 эВ) и D (10,12 эВ) [8]. Экситоны в PbBr₂ носят катионный характер. В модели катионного экситона спектр поглощения PbBr₂ трактуется исходя из переходов в ионе свинца. Верх валентной зоны PbBr₂ формируется орбиталями $6s$ Pb²⁺ и $4p$ Br⁻, дно зоны проводимости — орбиталями $6p$ Pb²⁺ [8,11].

По спектральному положению длинноволновая экситонная полоса A в тройных соединениях ближе к длинноволновой экситонной полосе в PbBr₂, чем в AgBr. Край поглощения в тройных соединениях, в отличие от AgBr, формируется прямыми разрешенными переходами, на что указывает резкий длинноволновый край полос A и их большая интенсивность. По структуре спектры поглощения тройных соединений подобны спектру PbBr₂. Все это позволяет предположить локализацию экситонов в подрешетке, содержащей ионы свинца. В пользу такого предположения свидетельствует также близкое спектральное положение длин-

новолновых экситонных полос в тройных соединениях, производных от PbBr₂. При $T = 90$ К низкочастотные экситонные полосы в соединениях AgPbBr₃, AgPb₂Br₅, AgPb₃Br₇, CuPb₃Br₇ и K₂Pb₂Br₅ расположены при 3,914; 3,91; 3,922; 3,905 [7] и 3,84 эВ [2,12] соответственно. Близость энергий возбуждений $1s$ -экситонов в этих соединениях указывает на слабую зависимость E_{ex} от типа замещающих ионы Pb катионов, что подтверждает предположение о локализации экситонов в PbBr₂ подрешетке указанных соединений [7,12].

При такой локализации верх валентной зоны в тройных соединениях AgPbBr₃, AgPb₂Br₅, AgPb₃Br₇, как и в PbBr₂, формируется орбиталями $6s$ Pb²⁺ и $4p$ Br⁻, дно зоны проводимости — орбиталями $6p$ Pb²⁺. Экситоны в тройных соединениях, как и в PbBr₂, имеют катионный характер, на что указывает близость их спектров, а также близкое положение длинноволновых экситонных полос к примесным полосам Pb²⁺ в щелочно-галогенидных кристаллах [13]. В модели катионного экситона длинноволновая экситонная полоса в тройных соединениях, как и в PbBr₂, генетически связана с переходом $6s \rightarrow 6p$ в ионе свинца.

Край поглощения в AgPb₃Br₇, AgPb₂Br₅ и AgPbBr₃ немного сдвинут в длинноволновую область спектра по отношению к PbBr₂, что указывает на меньшую ионность соединений. PbBr₂ кристаллизуется в орторомбическую решетку, в которой каждый ион Pb²⁺ окружен девятью ионами Br⁻. В соединениях AgPb₃Br₇, AgPb₂Br₅ и AgPbBr₃ ионы свинца расположены внутри тригональной призмы, в вершинах которой расположены ионы Br⁻, еще два иона Br⁻ примыкают к боковым граням призмы [5,6]. Число ионов Br⁻ в первой координационной сфере в AgPb₃Br₇ равно 8 [5], в AgPb₂Br₅ — 7 [6], в AgPbBr₃ — 7 [5], что и обуславливает меньшую ионность тройных соединений по сравнению с PbBr₂ и, соответственно, длинноволновый сдвиг края поглощения в ряду соединений PbBr₂, AgPb₃Br₇, AgPb₂Br₅ и AgPbBr₃.

Следует отметить, что в AgPbBr₃ край поглощения немного более коротковолновый, чем в AgPb₂Br₅, что свидетельствует о сужении экситонных зон и росте ширины запрещенной зоны E_g в первом соединении по сравнению со вторым. По-видимому, это связано с особенностями строения кристаллических решеток соединений. Выше уже отмечалось слоистое строение кристаллических решеток соединений AgPb₂Br₅ и AgPbBr₃, в которых слои, содержащие ионы Pb²⁺, расположены перпендикулярно оси b . Ниже будет показано, что экситоны в обоих соединениях двухмерные, т.е. перенос энергии экситонов происходит в слое с ионами Pb²⁺. В AgPb₂Br₅ расстояния между эквивалентными ионами Pb²⁺ вдоль осей a ($a/2 = 3,99$ Å) и c ($c/2 = 3,53$ Å) близкие, соответственно, перенос энергии экситонов в обоих направлениях равновероятный. Напротив, в AgPbBr₃ расстояние между эквивалентными ионами

Pb^{2+} вдоль оси c ($c/2 = 2,11 \text{ \AA}$) намного меньше расстояния вдоль оси a ($a/2 = 4,94 \text{ \AA}$). Следовательно, перенос энергии экситонов в AgPbBr_3 происходит вдоль оси c , что определяет квазиодномерный характер экситонов в соединении. Из исследований спектров поглощения твердых растворов квазиодномерных кристаллов известно, что экситонные зоны в них более узкие по сравнению с 2D и 3D экситонными зонами [14,15]. Таким образом, квазиодномерный характер экситонов определяет меньшую ширину экситонных зон и, соответственно, более коротковолновый край поглощения в AgPbBr_3 относительно AgPb_2Br_5 , несмотря на одинаковое координационное число ионов Br^- в обоих соединениях.

В области длинноволновой экситонной полосы спектр поглощения тройных соединений измерялся в интервале температур 90–450 К. В этом интервале температурная зависимость спектрального положения экситонной полосы A $E_{\text{ex}}(T)$ (рис. 2(a)) во всех трех соединениях линейная:

$$E_{\text{ex}}(T) = E(0) + \beta T, \quad (1)$$

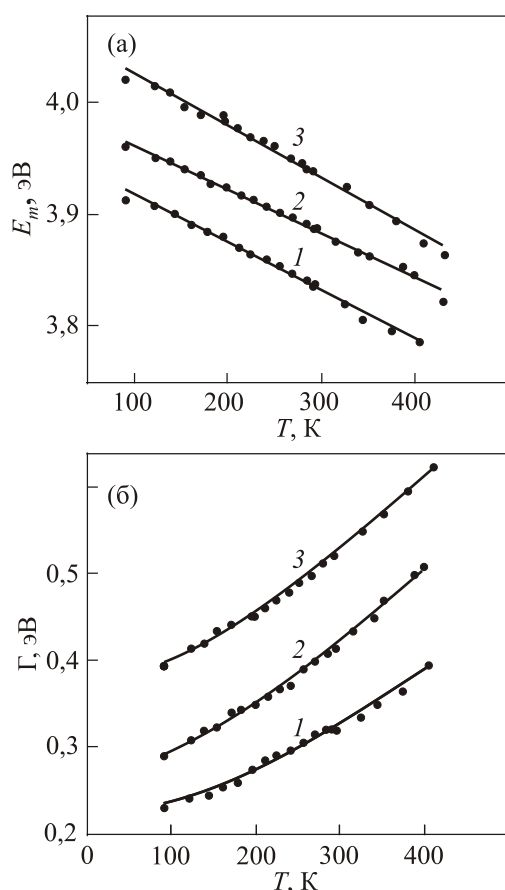


Рис. 2. Температурная зависимость спектрального положения $E_m(T)$ (a) и полуширины $\Gamma(T)$ (б) длинноволновых экситонных полос A в тонких пленках AgPbBr_3 (1), AgPb_2Br_5 (2) и AgPb_3Br_7 (3): точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по формулам (1) (a) и (3), (4) (б).

где $E(0) = 3,98; 3,95; 3,96 \text{ эВ}$ и $\beta = dE_{\text{ex}}/dT = -4,73 \cdot 10^{-4}; -3,96 \cdot 10^{-4}; -4,33 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$ для AgPb_3Br_7 , AgPb_2Br_5 и AgPbBr_3 соответственно. Полученные значения температурных коэффициентов сдвига экситонных полос dE_{ex}/dT типичные для ионных кристаллов, к которым относятся исследуемые соединения.

В ионных кристаллах преобладает взаимодействие экситонов с продольными оптическими (LO) фононами, приводящее к уширению экситонных полос с ростом T (рис. 2(б)). Уширение экситонной полосы за счет экситон-фононного взаимодействия $\Gamma_{\text{ex-ph}}(T)$ для экситонов различной размерности d ($d = 1, 2, 3$) по теории [16] определяется как

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

где $\gamma(d/2)$ — гамма-функция, зависящая от d , B — ширина экситонной зоны и $D^2 = 0,5 C^2 \hbar \omega_{\text{LO}} \text{cth}(\hbar \omega_{\text{LO}}/2kT)$, $C^2/2$ — энергия релаксации решетки при возбуждении экситона, $\hbar \omega_{\text{LO}} = 22,9; 22,3; 21,1 \text{ мэВ}$ — энергия LO фононов в AgPb_3Br_7 , AgPb_2Br_5 и AgPbBr_3 соответственно. Неизвестное значение $\hbar \omega_{\text{LO}}$ в AgPb_3Br_7 , AgPb_2Br_5 и AgPbBr_3 мы оценили путем линейной интерполяции по величинам $\hbar \omega_{\text{LO}} = 24,8 \text{ мэВ}$ в PbBr_2 и $\hbar \omega_{\text{LO}} = 17,3 \text{ мэВ}$ в AgBr [9]. Значения $\hbar \omega_{\text{LO}}$ в PbBr_2 было найдено по известным частотам асимметричных колебаний молекул PbBr_2 [17].

При расчете общей полуширины экситонной полосы $\Gamma(T)$ необходимо учесть также вклад в нее остаточного уширения $\Gamma(0)$ за счет дефектов решетки. Так как форма экситонной полосы A при низких температурах в исследуемых соединениях близка к гауссовой, а при высоких — полностью гауссова, то с учетом остаточного уширения полную полуширину $\Gamma(T)$ можно представить как

$$\Gamma(T) = [\Gamma^2(0) + \Gamma_{\text{ex-ph}}^2]^{1/2}, \quad (3)$$

где $\Gamma_{\text{ex-ph}}(T)$ определяется формулой (2) с неизвестным множителем Q , не зависящим от T . Обработка экспериментальных зависимостей $\Gamma(T)$ с помощью формулы (2) для разных d дает наилучшее согласие расчета с экспериментом при $d = 2$. В этом случае

$$\Gamma_{\text{ex-ph}}(T) = Q \text{cth}(\hbar \omega_{\text{LO}}/2kT) \quad (4)$$

и зависимости $\Gamma(T)$ в координатах Γ^2 от $\text{cth}^2(\hbar \omega_{\text{LO}}/2kT)$ линейные. Обработка этих зависимостей методом наименьших квадратов дает значения $\Gamma(0) = (0,14 \pm 0,005) \text{ эВ}; (0,138 \pm 0,004) \text{ эВ}; (0,21 \pm 0,003) \text{ эВ}$ и $Q = (0,13 \pm 0,001) \text{ эВ}; (0,12 \pm 0,001) \text{ эВ}; (0,1 \pm 0,001) \text{ эВ}$ в AgPb_3Br_7 , AgPb_2Br_5 и AgPbBr_3 соответственно. Рассчитанные по формулам (3), (4) температурные зависимости $\Gamma(T)$ с найденными значениями $\Gamma(0)$ и Q хо-

рошо согласуются с экспериментальными (рис. 2(б)). Из анализа температурных зависимостей $\Gamma(T)$ следует двухмерный характер экситонов в AgPb₃Br₇, AgPb₂Br₅ и AgPbBr₃, что согласуется со слоистым строением их кристаллических решеток.

Заключение

Исследован спектр поглощения тонких пленок AgPbBr₃, AgPb₂Br₅, AgPb₃Br₇ в спектральном интервале 2–6 эВ. В результате анализа спектров установлена локализация экситонов в подрешетке соединений, содержащей ионы Pb²⁺. Экситонный спектр тройных соединений, как и спектр PbBr₂, определяется переходами в ионе Pb²⁺. Длинноволновый сдвиг края поглощения в ряду PbBr₂, AgPb₃Br₇, AgPb₂Br₅ и AgPbBr₃ обусловлен уменьшением ионности соединений.

Меньшая ширина экситонных зон в AgPbBr₃ и, соответственно, более коротковолновый край поглощения относительно AgPb₂Br₅ обусловлены квазиодномерным характером экситонов в первом соединении.

Температурный ход спектрального положения $E_m(T)$ и полуширины $\Gamma(T)$ длинноволновой экситонной полосы A в тройных соединениях AgPbBr₃, AgPb₂Br₅ и AgPb₃Br₇ определяется взаимодействием экситонов с продольными оптическими фононами. Из анализа температурной зависимости $\Gamma(T)$ установлен двухмерный характер экситонов в AgPbBr₃, AgPb₂Br₅, AgPb₃Br₇, обусловленный слоистым строением их кристаллической решетки.

6. R. Boese, D. Bläser, and W. Hüben, *Z. Kristallogr.* **191**, 136 (1990).
7. Е.Н. Коваленко, О.Н. Юнакова, Н.Н. Юнаков, *ФНТ* **42**, 981 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 769 (2016)].
8. А.Ф. Малышева, В.Г. Плеханов, *Опт. и спектр.* **34**, 527 (1973)
9. Т.Х. Джеймс, *Теория фотографического процесса*, Химия, Ленинград (1980).
10. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Оптика и спектр.* **104**, 631 (2008).
11. R. Kink, T. Avarmaa, V. Kisand, A. Lõhmus, I. Kink, and I. Martinson, *J. Phys. C* **10**, 693 (1998).
12. V.V. Kovalenko, E.N. Kovalenko, O.N. Yunakova, and N.N. Yunakov, *Functional. Mat.* **23**, 570 (2016).
13. K. Schmitt, *Phys. Status Solidi B* **135**, 389 (1986).
14. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Е.Н. Коваленко, *Опт. и спектр.* **102**, 459 (2007).
15. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Е.Н. Коваленко, *ФНТ* **36**, 418 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 329 (2010)].
16. M. Schreiber and Y. Toyasawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1528 (1982).
17. К.С. Краснов, *Молекулярные постоянные неорганических соединений*, Химия, Ленинград (1979).

The exciton absorption spectrum of thin films of ternary compounds in the AgBr–PbBr₂ system

E.N. Kovalenko, O.N. Yunakova, and N.N. Yunakov

Exciton absorption spectra in the photon energy range 2–6 eV were studied for thin films of complex compounds AgPbBr₃, AgPb₂Br₅ and AgPb₃Br₇. It is established that the compounds belong to the direct-band dielectrics, low-frequency excitons are localized in the structural layers (PbBr₈)^{6–} of the crystal lattice and are quasi-two-dimensional in nature.

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.

1. P.A. Tanner, G. Jia, B.-M. Cheng, and M.G. Brik, *Phys. Status Solidi B* **249**, 581 (2012).
2. В.А. Пустоваров, И.Н. Огородников, Н.С. Бастрикова, А.А. Смирнов, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, *Оптика и спектр.* **101**, 247 (2006).
3. B.K. Verma, O.P. Srivastama, and H.B. Lal, *Phys. Status Solidi A* **64**, 467 (1981).
4. Y. Otsubo, Y. Tanaka, and M. Miyahara, *Nippon Kagaku Zasshi* **92**, 735 (1971).
5. H. Ullmann, *Strukturchemische und Mas-NMR-spektroskopische Untersuchungen mit Quantenchemischen Berechnungen von Binären, Ternären und Quaternären Blei (II)-Halogeniden*, Herbert Utz Verlag, München (1998).