Физика низких температур, 2010, т. 36, № 4, с. 418–422

Спектры поглощения тонких пленок твердых растворов $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$

В.К. Милославский, О.Н. Юнакова

Харьковский национальный университет, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина
E-mail: Vladimir.K.Miloslavsky@univer.kharkov.ua
E-mail: Olga.N.Yunakova@univer.kharkov.ua

Е.Н. Коваленко

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

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2009 г.

Впервые изучены экситонные спектры поглощения в тонких пленках твердых растворов $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$. Установлено, что спектры твердых растворов относятся к спектрам устойчивого типа, состоят из двух полос, генетически происходящих от исходных полос соединений Rb_2CdI_4 и Rb_2ZnI_4. С учетом строения кристаллических решеток соединений показано, что концентрационная зависимость спектрального положения экситонных полос $A^{\rm I}$ и $A^{\rm II}$ связана с переносом экситонов между тетраэдрами CdI_4 и ZnI_4 вдоль оси **b** в твердых растворах. Результат эксперимента хорошо согласуется с расчетом энергии $E_{AI}(x)$ и $E_{AII}(x)$ на основании теории, сходной с теорией давыдовского расщепления экситонных зон в молекулярных кристаллах.

Вперше досліджено екситонні спектри поглинання в тонких плівках твердих розчинів $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$. Встановлено, що спектри твердих розчинів відносяться до спектрів стійкого типу, складаються з двох смуг, що генетично походять від вихідних смуг сполук Rb_2CdI_4 та Rb_2ZnI_4. З врахуванням будови кристалічних ґраток сполук показано, що концентраційна залежність спектрального положення екситонних смуг $A^{\rm I}$ та $A^{\rm II}$ пов'язана з переносом екситонів між тетраедрами CdI_4 та ZnI_4 вздовж осі **b** в твердих розчинах. Результат експерименту добре узгоджується з розрахунком енергії $E_{AI}(x)$ та $E_{AII}(x)$ на підставі теорії, яка подібна до теорії давидівського розщеплення екситонних зон в молекулярних кристалах.

PACS: **77.80.–e** Сегнетоэлектричество и антиферроэлектричество;
78.40.–q Спектры поглощения и отражения: видимые и ультрафиолетовые;
71.35.Cc Собственные свойства экситонов, оптические спектры поглощения.

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

Соединения Rb_2CdI_4 и Rb_2ZnI_4 относятся к сегнетоэластикам с несоразмерной фазой [1–4]. По одним данным Rb_2CdI_4 кристаллизуется в структуру типа β-K_2SO_4 [2,5] с орторомбической решеткой, по другим — имеет моноклинную решетку типа Sr_2GeS_4 [6]. Кристаллы Rb_2ZnI_4 при комнатной температуре имеют моноклинную решетку типа Sr_2GeS_4 [3,6]. Структурным элементом обоих типов решетки являются слегка искаженные тетраэдры $Cd(Zn)I_4^{2-}$, разделенные ионами Rb^+. Для обоих типов решетки характерно слоистое расположение тетраэдров в плоскости **ab**, слои разделены большим промежутком. В Rb_2CdI_4 при понижении температуры наблюдаются фазовые переходы: при T_{c1} = 380 К (парафаза ↔ несоразмерная фаза), при T_{c2} = 320 К (несоразмерная ↔ моноклинная сегнетоэластическая фаза) и при T_{c2} = 210 К (моноклинная ↔ триклинная сегнетоэластические фазы) [5]. В Rb_2ZnI_4 установлена та же последовательность фазовых переходов: при T_{c1} = 62,4 К, T_{c2} = 33 К и T_{c3} = 7,5 К [3,4].

Спектры поглощения Rb_2CdI_4 и Rb_2ZnI_4 исследованы ранее. Установлено, что оба соединения относятся к прямозонным диэлектрикам, а низкочастотные экситонные возбуждения локализованы в $Cd(Zn)I_4^{2-}$ структурных слоях кристаллической решетки и носят квазидвумерный (2D) характер [5,7].

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

Спектры поглощения $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ ранее не исследовались. Такое исследование представляет интерес как для практического получения соединений с новыми свойствами, так и для развития теории твердых растворов многокомпонентных соединений. В настоящей работе исследованы спектры поглощения твердых растворов $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ в интервале концентраций $0 \le x \le 1$.

Эксперимент

Тонкие пленки $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ ($0 \le x \le 1$) приготавливались вакуумным испарением смеси химически чистых порошков RbI, CdI_2 и ZnI_2 заданного молярного состава на нагретые до 373 К кварцевые подложки по методике, приведенной в [5]. Смесь порошков предварительно расплавлялась под экраном, находящимся между испарителем и подложкой, под экраном выпаривалась первая порция жидкого расплава, а оставшийся кристаллический осадок при более высокой температуре испарялся на подложку. Пленки затем отжигались в течение часа при температуре 373 К. При таком способе приготовления тонкие пленки Rb_2CdI_4 ($x = 0$) кристаллизуются в орторомбическую структуру типа β-K_2SO_4 [5]. Подобие спектров поглощения $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ при $x > 0$ спектру при $x = 0$ (по крайней мере, в интервале $0 \le x < 0{,}8$) позволяет предположить, что в этом интервале концентраций кристаллизуются пленки со структурой типа β-K_2SO_4.

Пленки $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ гигроскопичны. При вынесении их на воздух и охлаждении до комнатной температуры в пленках появляется сильное светорассеяние. Чтобы избежать этого, образцы нагретыми переносились в вакуумный криостат, медный палец которого предварительно нагревался до 343 К. После откачки криостата и заливки азота образцы остаются прозрачными и пригодными для измерения.

Качество пленок и фазовый состав контролировались по спектрам поглощения пленок, измеренным при $T = 90$ К. Оптический контроль фазового состава возможен из-за существенного различия по положению длинноволновых экситонных полос в $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ (4,61–4,8 эВ), CdI_2 (4,03 эВ [8]), ZnI_2 (4,48 эВ [8]) и RbI (5,74 эВ).

Для измерения спектров поглощения использовались пленки толщиной 150–250 нм. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-46 в области спектра 2–6 эВ при $T = 90$ К. Измерения спектров проведены при 11 значениях x с интервалом $x = 0{,}1$.

Для определения параметров длинноволновых экситонных полос проводилась их аппроксимация по методике, приведенной [9], двухосцилляторным симметричным смешанным контуром, имеющим промежуточный вид между лоренцовым и гауссовым контурами и представляющим собой их линейную комбинацию. Смешанный контур мало отличается от контура Фохта. Параметры экситонных полос (положение E_m, полуширина Γ и $\varepsilon_{2m} \equiv \varepsilon(E_m)$ — значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме экситонной полосы) подбирались такими, чтобы расчетный контур лучше всего согласовывался с измеренными спектрами оптической плотности $D = -\ln \tau$ на длинноволновом склоне полос.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Спектры поглощения тонких пленок $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ при $T = 90$ К приведены на рис. 1. В спектре Rb_2CdI_4 ($x = 0$) на длинноволновом крае собственной полосы поглощения наблюдаются интенсивные A_0 (4,608 эВ) и A_1 (4,87 эВ) экситонные полосы, в более коротковолновой области спектра расположены полосы B_0 (5,35 эВ) и B_1 (5,6 эВ) [5]. На экситонное происхождение A- и B-полос указывает их длинноволновый сдвиг с ростом температуры, уширение и ослабление за счет экситон-фононного взаимодействия [5]. В спектре поглощения тонкой пленки Rb_2ZnI_4 ($x = 1$) наблюдаются экситонные A_0 (4,8 эВ), A_1 (4,95 эВ) и B (5,72 эВ) полосы, спектральный интервал между A- и B-полосами $\Delta E_{AB} = 0{,}77$ эВ определяется спин-орбитальным расщеплением верхней валентной зоны [7].

С ростом x структура спектра поглощения тонких пленок $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ сохраняется, однако концентрационный ход спектрального положения длинноволновых экситонных полос необычен (рис. 2,*а*). Начиная с $x \ge 0{,}2$, спектральный интервал между длинноволновыми A^{I}- и A^{II}-полосами $\Delta E = E_{A\mathrm{II}} - E_{A\mathrm{I}}$ увеличивается, достигая максимального значения при $x = 0{,}5$ (рис. 2,*б*). Аналогичные изменения происходят и со стороны Rb_2ZnI_4: ввод примеси Cd уже при $x = 0{,}9$ приводит к увеличению спектрального интервала ΔE между длинноволновыми полосами, увеличивающемуся с ростом концентрации примеси Cd вплоть до $x = 0{,}5$.

В концентрационной зависимости спектрального положения экситонных полос в твердых растворах обычно наблюдается низкочастотный прогиб, обусловленный мелкомасштабными флуктуациями состава разупорядоченного твердого раствора. В твердых растворах $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ наблюдается сдвиг спектрального положения низкочастотной экситонной полосы в сторону низких частот с ростом концентрации примеси, а высокочастотной — в сторону высоких частот, что характерно для спектров устойчивого (persistence) типа по классификации [10]. Согласно [10], спектры неорганических соединений делятся на спектры устойчивого и смешанного (amalgamation) типов. В оптических спектрах твердых растворов A_xB_{1-x} первого типа наблюдаются две полосы, присущие соединениям A и B, сохраняющиеся практически

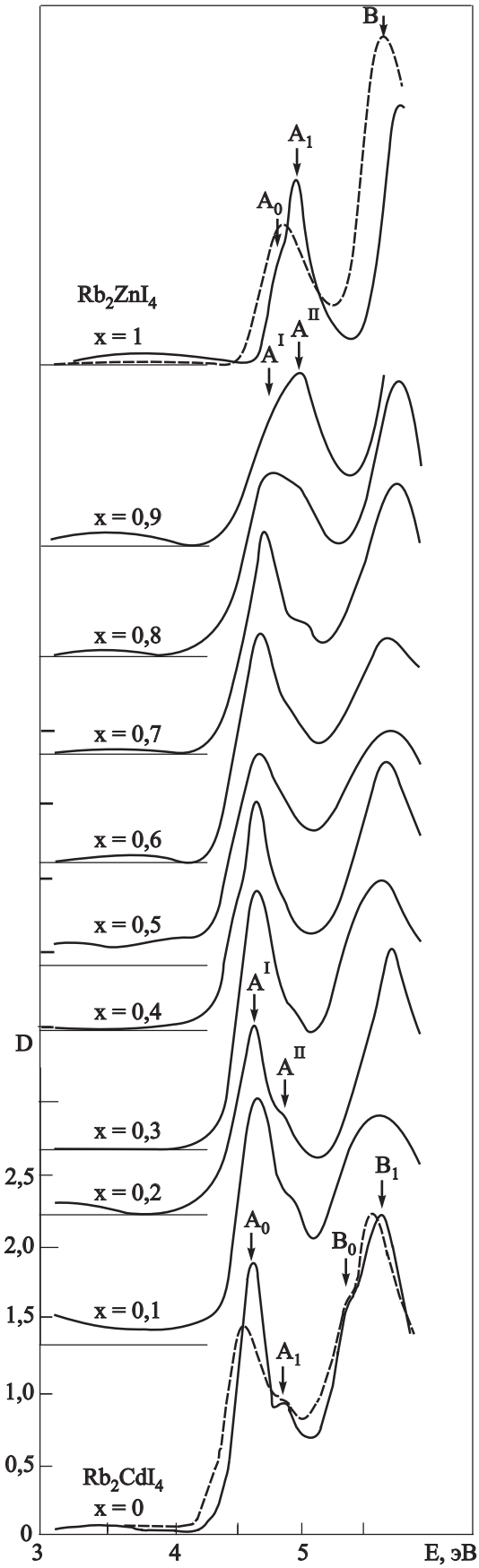

Рис. 1. Спектры поглощения тонких пленок твердых растворов $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ ($0 \le x \le 1$, сплошные кривые — $T = 90$ К, пунктир — $T = 292$ К).

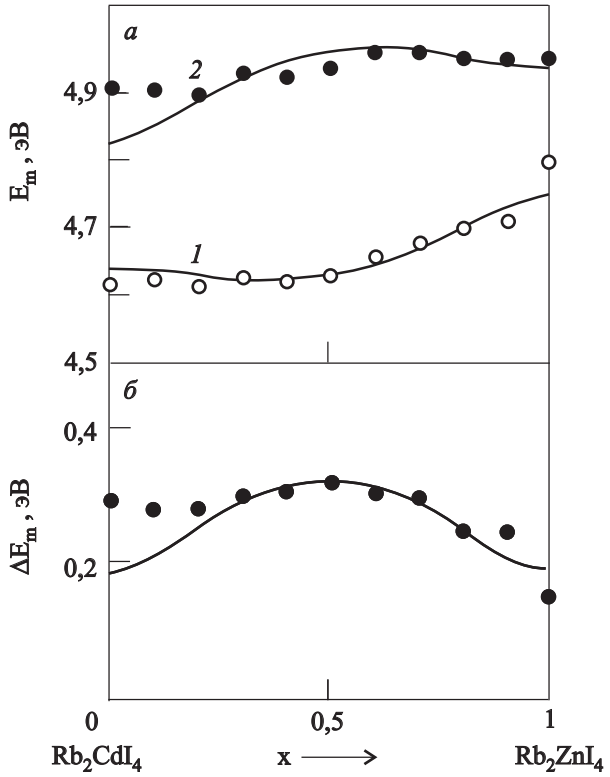

Рис. 2. Концентрационная зависимость спектрального положения $E_m(x)$ (*а*) и разности спектрального положения $\Delta E_m(x)$ (*б*) длинноволновых экситонных A^{I} (*1*) и A^{II} (*2*) полос в твердых растворах $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$: точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по формуле (4).

во всем интервале x. В спектрах второго типа наблюдается одна полоса с положением, зависящим от x. Критерием разделения спектров на два типа является отношение $\rho = \Delta/T$, где $\Delta = E_B - E_A$, T — ширина экситонной зоны. При $\rho \ge 0{,}5$ формируются спектры устойчивого типа, при $\rho < 0{,}5$ — смешанного типа [10]. Для наших соединений $\Delta = 0{,}185$ эВ и, как будет показано ниже, $T << 0{,}25$ эВ, т.е. критерий спектров устойчивого типа ($\rho > 0{,}7$) выполняется. Наблюдаемые в спектрах поглощения твердых растворов A^{I}- и A^{II}-полосы генетически связаны с длинноволновой A_0-полосой в Rb_2CdI_4 и Rb_2ZnI_4 соответственно.

Рассмотрим строение кристаллической решетки соединений. При комнатной температуре соединение Rb_2CdI_4 имеет моноклинную решетку, близкую к орторомбической, с параметрами $a = 1{,}06$ нм, $b = 0{,}84$ нм, $c = 1{,}49$ нм, углы в пределах ошибок равны 90° [5]. Кристаллы Rb_2ZnI_4 имеют моноклинную решетку типа Sr_2GeS_4 с параметрами $a = 0{,}817$ нм, $b = 0{,}764$ нм и $c = 1{,}0371$ нм, с углом $\beta = \angle(\mathbf{ac}) = 109{,}8°$ [3,6]. Оба соединения относятся к слоистым кристаллам со слоями, перпендикулярными оси **c**. В плоскости **ab** расположены тетраэдры CdI_4 и ZnI_4.

Так как b — наименьший параметр обеих решеток, следует ожидать, что наиболее эффективный перенос экситонов происходит между эквивалентными тетра-

эдрами вдоль оси **b**. Между эквивалентными тетраэдрами расположен тетраэдр, несколько смещенный относительно оси **c**, с интервалом, по нашим расчетам, $d_{Cd–Cd} = 0{,}54$ нм для Rb_2CdI_4. В Rb_2ZnI_4, по-видимому, этот интервал меньше. Согласно модели Френкеля, перенос экситонов между соседними неэквивалентными тетраэдрами должен привести к давыдовскому расщеплению экситонных зон [11]. По-видимому, наличие двух длинноволновых A_0- и A_1-полос в спектрах Rb_2CdI_4 и Rb_2ZnI_4 обусловлено давыдовским расщеплением экситонных зон, а спектральный интервал между ними определяется величиной давыдовского расщепления $\Delta_D = E_{A1} - E_{A0} = 0{,}295$ эВ и 0,15 эВ соответственно. Из-за различия $d_{Cd–Cd} = 0{,}84$ нм и $d_{Cd–Cd} = 0{,}54$ нм между эквивалентными и неэквивалентными тетраэдрами следует ожидать, что ширина экситонной зоны в Rb_2CdI_4 $T << 0{,}25$ эВ, а в Rb_2ZnI_4 $T << 0{,}15$ эВ. Для оценки ρ мы взяли значение $T \approx 0{,}25$ эВ.

В твердых растворах $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ возможен перенос экситонов между тетраэдрами CdI_4 и ZnI_4, сходный с переносом экситонов между неэквивалентными тетраэдрами в чистых соединениях. Учитывая это сходство, для определения спектрального положения A^{I}- и A^{II}-полос в $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ можно использовать подход, развитый для объяснения давыдовского расщепления. Аналогичная задача решалась для твердых растворов близких соединений $Cs_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ [12], в которых наблюдаются спектры устойчивого типа и концентрационные зависимости спектрального положения подобны зависимостям в $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$. Запишем уравнения Шредингера, учитывающие перенос экситонов между соседними тетраэдрами CdI_4 и ZnI_4:

$$(\hat{H}_1 + \hat{V}_{12})\psi = E\psi \ , \qquad (1а)$$

$$(\hat{H}_2 + \hat{V}_{21})\psi = E\psi \ . \qquad (1б)$$

Здесь $\hat{H}_1$ и $\hat{H}_2$ — операторы Гамильтона, используемые для нахождения экситонных состояний в Cs_2CdI_4 и Cs_2ZnI_4 соответственно и в твердых растворах — перенос экситонов между эквивалентными и неэквивалентными тетраэдрами $CdI_4 \to CdI_4$ или $ZnI_4 \to ZnI_4$, а операторы $\hat{V}_{12}$ и $\hat{V}_{21}$ учитывают перенос экситонов между CdI_4 и ZnI_4. Волновая функция ψ принадлежит экситонам в твердом растворе и является линейной комбинацией волновых функций «чистых» соединений

$$\Psi \ = \ c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \ , \qquad (2)$$

где условие нормировки накладывает ограничение на коэффициенты c_1 и c_2: $c_1^2 + c_2^2 = 1$. При $\hat{V}_{12} = \hat{V}_{21} = 0$ уравнения (1а), (1б) дают собственные значения энергии E_1 и E_2 экситонов двух соединений с учетом давыдовского расщепления. Решение системы уравнений (1) с учетом равенства нулю интегралов $\langle\psi_1|\,\psi_2\rangle$ и $\langle\psi_{1,2}|\,\hat{H}_{1,2}|\,\psi_{2,1}\rangle$ дает систему однородных уравнений для коэффициентов c_1 и c_2:

$$c_1\left(E_1 - E\right) + c_2 V_{12} \ = \ 0 \ , \qquad (3а)$$

$$c_2\left(E_2 - E\right) + c_1 V_{21} \ = \ 0 \ , \qquad (3б)$$

нетривиальное решение которой дает секулярное уравнение, определяющее собственные значения энергии двух экситонов

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}\left[E_1 + E_2 \pm \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4V_{12}V_{21}}\right], \qquad (4)$$

где V_{12} и V_{21} — матричные элементы операторов $\hat{V}_{12}$ и $\hat{V}_{21}$: $V_{12} = \left\langle\psi_1 \,|\, \hat{V}_{12} \,|\, \psi_2\right\rangle$ и $V_{21} = \left\langle\psi_2 \,|\, \hat{V}_{21} \,|\, \psi_1\right\rangle$. При $x = 0$ и $x = 1$ V_{12} и V_{21} равны нулю, отсюда следует их зависимость в твердых растворах

$$V_{12} \ = \ x(1-x)\beta_{12} \ ; \ V_{21} \ = \ x(1-x)\beta_{21} \ . \qquad (5)$$

Здесь, по предположению, β_{12} и β_{21} не зависят от x и равны между собой. Из (4) и (5) получаем максимальное значение разности энергии $\Delta E = E_+ - E_-$ двух экситонов при $x = 0{,}5$, что согласуется с экспериментом (рис. 3). Предполагая, что разность $E_1 - E_2$ практически не зависит от x и равна $E_1 - E_2 = E(1) - E(0) = 0{,}185$ эВ и используя значения $\Delta E = 0{,}32$ эВ при $x = 0{,}5$, мы нашли $\beta = 0{,}53$ эВ. При таком значении β расчетная зависимость $\Delta E(x)$ хорошо согласуется с экспериментальной (рис. 2,*б*) в интервале $0{,}2 \le x \le 0{,}9$. Заметное отклонение $\Delta E(0{,}1)$ от расчетной зависимости $\Delta E(x)$ вызвано, по-видимому, тем, что при малой концентрации примеси $x = 0{,}1$ в тонкой пленке твердого раствора преобладает давыдовское расщепление экситонных зон и в спектре наблюдаются A_0- и A_1-полосы, присущие Rb_2CdI_4.

Расчет концентрационной зависимости спектрального положения A^{I}- и A^{II}-полос по формуле (4) при $\beta = 0{,}53$ эВ и $E_1 - E_2 = 0{,}185$ эВ дает хорошее согласие с экспериментом (рис. 2,*а*). При расчете была учтена экспериментальная концентрационная зависимость $\sum E(x) = E_1(x) + E_2(x)$. С ростом x $\sum E(x)$ увеличивается линейно по закону

$$\sum E\left(x\right) \ = \ \sum E\left(0\right) + ax \ . \qquad (6)$$

Обработка экспериментальной зависимости $\sum E(x)$ методом наименьших квадратов дает значения $\sum E(0) = (9{,}46 \pm 0{,}01)$ эВ и $a = (0{,}23 \pm 0{,}02)$ эВ.

Причина концентрационного роста $\sum E(x)$ и соответственно $E_1(x)$ и $E_2(x)$ не совсем ясна. Можно только предположить, что, возможно, рост $E_{1,2}(x)$ с ростом x связан с изменением параметра элементарной ячейки b при изменении x в твердом растворе. В чистых соединениях соседние тетраэдры, расположенные вдоль оси **b**, связаны между собой мостиками из ионов I^-. Мы предполагаем, что эта связь сохраняется и в твердом растворе. Поэтому, когда концентрация тетраэдров ZnI_4 заметно превышает концентрацию CdI_4, отдель-

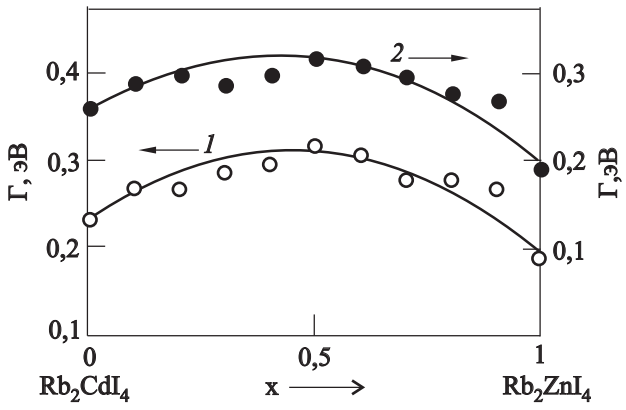

Рис. 3. Концентрационная зависимость полуширины $\Gamma(x)$ длинноволновых экситонных A^{I} (*1*) и A^{II} (*2*) полос в твердых растворах $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$: точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по формуле (7).

ные цепочки из ZnI_4 имеют период, близкий к b = = 0,764 нм в Rb_2ZnI_4, что способствует растяжению тетраэдров CdI_4, расположенных между цепочками, и увеличению $d_{\mathrm{Cd–I}}$. С ростом межатомного расстояния $d_{\mathrm{Cd–I}}$ увеличивается доля ионной связи в общем ионно-ковалентном взаимодействии. Увеличение доли ионной связи приводит к коротковолновому сдвигу низкочастотной полосы с ростом x. Напротив, при повышении концентрации тетраэдров CdI_4 ($x < 0,5$) отдельные цепочки из них имеют период, близкий к b = 0,84 нм в Rb_2CdI_4, что приводит к сжатию ZnI_4 тетраэдров, увеличению доли ковалентной связи в них и, как следствие, к сдвигу высокочастотной экситонной полосы в сторону меньших энергий. Для проверки этой гипотезы необходимо знать сдвиг экситонных полос при гидростатическом сжатии, но, по нашим сведениям, такие исследования для Rb_2CdI_4 и Rb_2ZnI_4 не проводились.

Концентрационная зависимость полуширины длинноволновых экситонных полос $\Gamma(x)$ (рис. 3) типична для твердых растворов, имеет максимум при x = 0,5 и хорошо описывается зависимостью

$$\Gamma(x) = \Gamma(1)x + \Gamma(0)(1 - x) + \alpha x(1 - x)\,, \qquad (7)$$

где $\Gamma(0)$ = 0,25 эВ; 0,26 эВ, $\Gamma(1)$ = 0,2 эВ; 0,2 эВ, α = = 0,38 эВ; 0,35 эВ для A^{I}- и A^{II}-полос соответственно.

Заключение

На основании изучения спектров поглощения тонких пленок $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ установлена их принадлежность к спектрам устойчивого типа по классификации, предложенной в [10]. Показано, что длинноволновые экситонные A^{I}- и A^{II}-полосы в твердых растворах генетически связаны с экситонами в Rb_2CdI_4 и Rb_2ZnI_4 соответственно. Концентрационная зависимость спектрального положения A^{I}- и A^{II}-полос хорошо описывается формулой (4), учитывающей перенос экситонов между тетраэдрами CdI_4 и ZnI_4 в растворе. При расчете по формуле (4) учитывалась зависимость оператора переноса от x и использовались экспериментальные данные.

1. F. Shimizu and M. Takashige, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2555 (1998).
2. I.M. Болеста, Ю.М. Фургала, *УФЖ* **36**, 1654 (1991).
3. K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 3850 (1984).
4. F. Shimizu and M. Takashige, *Ferroelectrrics* **238**, 155 (2000).
5. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *ФНТ* **29**, 922(2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 691 (2003)].
6. H.W. Zandbergen, G.C. Verschoor, and D.I.W. Ijdo, *Acta Cryst*. **B35**, 1425 (1979).
7. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Е.Н. Коваленко. *ФНТ* **34**, 599 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 476 (2008)].
8. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *ФНТ* **28**, 406 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 284 (2002)].
9. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Оптика и спектр*. **104**, 631(2008).
10. Y. Onodera and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **24**, 341 (1968).
11. А.С. Давыдов, *Теория молекулярных экситонов*, Наука, Москва (1968).
12. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Е.Н. Коваленко, *Оптика и спектр.* **108**, 49 (2010).

Absorption spectra of thin films of $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ solid solutions

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

The exciton absorption spectra in thin films of $Rb_2(Cd_{1-x}Zn_x)I_4$ solid solutions were investigated for the first time. It is established, that the spectra of the solid solutions correspond to the spectra of persistence type, and consist of two bands genetically descending from the initial bands of Rb_2CdI_4 and Rb_2ZnI_4 compounds. With allowance made for the lattice structure of the compounds it is shown that the concentration dependence of spectral position of exciton bands A^{I} and A^{II} is connected with the transfer of excitons between CdI_4 and ZnI_4 tetrahedrons along the axis **b** in the solid solutions. The experimental result is well conformed with the calculation of energy $E_{AI}(x)$ and $E_{AII}(x)$ on the basis of the theory similar to the theory of Davydov splitting of exciton bands in molecular crystals.

PACS: **77.80.–e** Ferroelectricity and antiferroelectricity;
78.40.–q Absorption and reflection spectra: visible and ultraviolet;
71.35.Cc Intrinsic properties of excitons; optical absorption spectra.

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