

Экситонные спектры тонких пленок твердых растворов $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$

Е.Н. Коваленко

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

E-mail: olena.kovalenko@nure.ua

О.Н. Юнакова, Н.Н. Юнаков

Харьковский национальный университет, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022, Украина

E-mail: o.n.yunakova@gmail.com; nnyunakov@ukr.net

Статья поступила в редакцию 22 марта 2019 г., опубликована онлайн 27 августа 2019 г.

Исследованы экситонные спектры тонких пленок твердых растворов $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ в области спектра 2–6 эВ. Выявлено образование твердых растворов, устойчивых при комнатной температуре, в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0,7$. Обнаружен линейный концентрационный ход параметров экситонных полос и ширины запрещенной зоны. При 310 и 320 К в температурных зависимостях спектрального положения $E_m(T)$ ($x > 0$) длинноволновой экситонной полосы наблюдаются изломы, характерные для фазовых переходов 2-го рода. Установлен трехмерный (3D) характер экситонных возбуждений в CsPbCl_3 и двумерный (2D) в твердых растворах $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ ($x > 0$).

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

Соединения с общей формулой APbX_3 ($A = \text{Cs}, \text{Rb}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) кристаллизуются в искаженную структуру перовскита [1–3], имеют широкий диапазон запрещенных зон и высокую подвижность носителей заряда. В последнее время такие уникальные свойства вызвали повышенный интерес исследователей к этому классу соединений как потенциальному материалу для использования в солнечных батареях, светоизлучающих устройствах, нелинейной оптике, термисторах [4–7].

Соединение CsPbCl_3 кристаллизуется в структуру типа перовскита, при температуре свыше 320 К имеет кубическую решетку с параметром $a = 5,605 \text{ \AA}$, $z = 1$ (пр. гр. $P_{m\bar{3}m}$) [8,9]. Структурным элементом кристаллической решетки являются октаэдры $(\text{PbCl}_6)^{4-}$. С понижением температуры CsPbCl_3 испытывает ряд фазовых структурных переходов с изменением симметрии решетки: при $T_{c1} = 320 \text{ К}$ — от кубической к тетрагональной (пространственная группа $P_{4/m\bar{2}m}$), при $T_{c2} = 315 \text{ К}$ — к орторомбической (пр. гр. C_{mcm}), при $T_{c3} = 310 \text{ К}$ — к моноклинной (пр. гр. $P2_1/m$) [10–12].

Соединение RbPbCl_3 при комнатной температуре не образуется, но при более высоких температурах испытывает фазовые переходы в структуры перовскита [13]. При $T_{c1} = 593 \text{ К}$ RbPbCl_3 кристаллизуется в тетраго-

нальную структуру искаженного перовскита (пр. гр. $P_{4/m\bar{2}m}$), при $T_{c2} = 613 \text{ К}$ испытывает фазовый переход в кубическую структуру перовскита (пр. гр. $P_{m\bar{3}m}$) [13]. При $T < 593 \text{ К}$ RbPbCl_3 разлагается на RbPb_2Cl_5 и $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$ [13]. Но, согласно [14], добавление Rb в кристаллическую решетку CsPbCl_3 приводит к образованию стабильных при комнатной температуре твердых растворов $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ (вплоть до $x = 0,9$) с орторомбической структурой перовскита (пр. гр. P_{nma}).

Спектры поглощения CsPbCl_3 исследовались ранее [15–17]. В настоящей работе изучены спектры поглощения твердых растворов $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ при $T = 90 \text{ К}$ и для отдельных концентраций в интервале температур 90–450 К для установления влияния примеси ионов Rb на спектр поглощения и фазовые переходы в CsPbCl_3 .

Эксперимент

Тонкие пленки $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ приготавливались путем испарения смеси чистых порошков CsCl , RbCl и PbCl_2 заданного молярного состава на нагретые до 373 К кварцевые подложки с последующим отжигом образцов при той же температуре в течение двух часов. Смесь порошков предварительно расплавлялась под

экраном, находящимся между испарителем и подложкой. Такие условия приготовления использовались ранее для получения монофазных пленок CsPbCl_3 [17]. Следует отметить, что при нагревании в вакууме смесь порошков $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ образует расплав в интервале $0 \leq x \leq 0,3$, при $x > 0,3$ сублимирует из порошка. Поэтому для $x > 0,3$ смесь порошков $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ предварительно отжигалась под экраном, затем испарялась медленно при максимально низкой температуре на нагретые кварцевые подложки. При таких условиях приготовления получают наиболее качественные монофазные пленки $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ с хорошо выраженным экситонным спектром в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0,7$ (рис. 1). При $x > 0,7$ после охлаждения образцов до комнатной температуры в пленках $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ доминирует фаза $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$ (рис. 1). Полученные таким способом пленки $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ $0 \leq x \leq 0,7$ стабильные при комнатной температуре, устойчивые к воздействию атмосферы, сохраняются длительное время на воздухе.

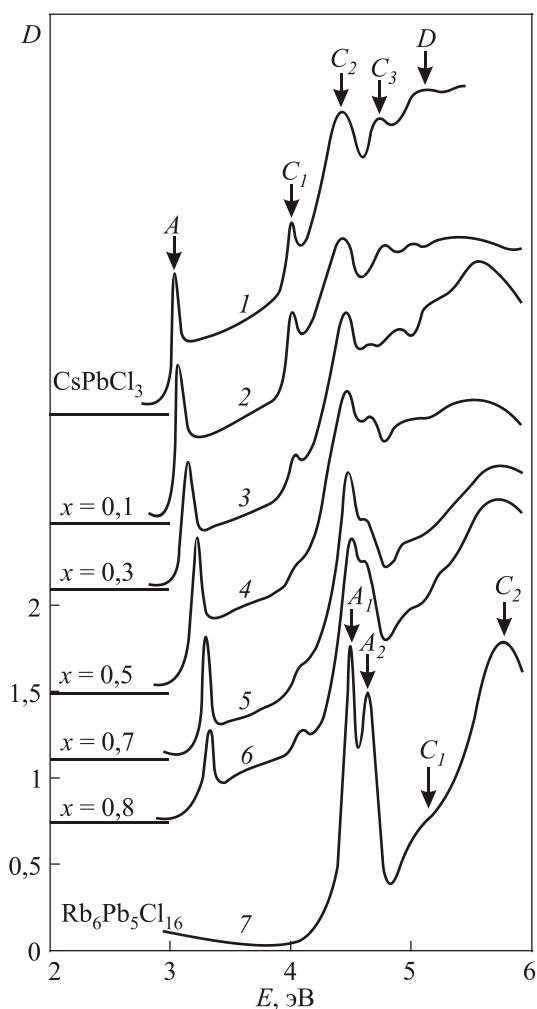


Рис. 1. Спектры поглощения тонких пленок $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ ($T = 90$ К): $x = 0$ (1), $x = 0,1$ (2), $x = 0,3$ (3), $x = 0,5$ (4), $x = 0,7$ (5), $x = 0,8$ (6) и $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$ (7).

Фазовый состав пленок контролировался по спектрам поглощения, измеренным при $T = 90$ К. В пленках $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$, кроме примеси исходных компонент, могут при охлаждении до комнатной температуры образовываться соединения RbPb_2Cl_5 и $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$. Существенное различие спектрального положения длинноволновых экситонных полос в твердых растворах $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ (3,04–3,28 эВ), исходных компонентах PbCl_2 (4,6 эВ), CsCl (5,8 эВ), RbCl (7,52 эВ) и соединениях RbPb_2Cl_5 (4,465 эВ), $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$ (4,475 эВ [18]) позволяет проводить контроль фазового состава пленок по их спектрам поглощения.

Спектры поглощения измеряли в спектральном интервале 2–6 эВ при $T = 90$ К на спектрофотометре СФ-46. В более узком спектральном интервале 2,4–3,7 эВ, в области длинноволновой экситонной полосы, спектр поглощения измеряли в широком интервале температур 90–450 К, включающем температуры фазовых переходов. Спектральная ширина щели в области наиболее узких длинноволновых экситонных полос составляла 0,02 эВ. Для измерений спектров использовались пленки толщиной 90–130 нм.

Для определения параметров длинноволновых экситонных полос проводилась их аппроксимация по методу [19] одноосцилляторным симметричным смешанным контуром, имеющим промежуточный вид между лоренцовым и гауссовым контурами и представляющим собой их линейную комбинацию. Параметры экситонных полос (положение E_m , полуширина Γ и $\epsilon_{2m} \equiv \epsilon(E_m)$ — значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме экситонной полосы) подбирали такими, чтобы расчетный контур лучше всего согласовывался с измеренными спектрами на длинноволновом склоне полос.

Спектры поглощения тонких пленок $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$

Спектры поглощения тонких пленок твердых растворов $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ $0 \leq x \leq 0,7$ приведены на рис. 1. По структуре спектры твердых растворов подобны спектру CsPbCl_3 . В них, как и в CsPbCl_3 [17], наблюдается узкая интенсивная длинноволновая экситонная полоса A и более коротковолновые экситонные полосы C_1 , C_2 , C_3 и D . Для CsPbCl_3 установлена локализация экситонов в структурных элементах кристаллической решетки $(\text{PbCl}_6)^{4-}$ и спектр поглощения трактуется исходя из электронных переходов в октаэдрах $(\text{PbCl}_6)^{4-}$, подобно спектрам примесных ионов Pb^{2+} в щелочно-галогенидных кристаллах [15–17]. По-видимому, и спектры тонких пленок твердых растворов $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ $0 \leq x \leq 0,7$ можно интерпретировать как электронные переходы в $(\text{PbCl}_6)^{4-}$ октаэдрах.

Как видно на рис. 1, в спектре $\text{Cs}_{0,2}\text{Rb}_{0,8}\text{PbCl}_3$ доминирует фаза $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$. Спектр поглощения $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$ также обусловлен электронными переходами в ионах

Pb^{2+} [18]. Но, в отличие от спектров $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$, в спектре $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$ более коротковолновый край поглощения и на краю расположены две интенсивные длинноволновые экситонные полосы A_1 и A_2 . Отличие спектров обусловлено различным строением кристаллических решеток соединений. В $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ каждый ион Pb окружен шестью ионами Cl (координационное число (КЧ) равно 6), в кристаллической решетке $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$ имеются две неэквивалентные позиции ионов свинца с КЧ 8 и 9 [20], что и обуславливает наличие двух длинноволновых экситонных полос A_1 и A_2 в его спектре поглощения [18], а большее значение КЧ — более коротковолновый край поглощения, чем в $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$. Заметное отличие спектров поглощения $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ и $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$ позволяет по спектрам выявить примесь последнего в твердых растворах.

С ростом x край поглощения в твердых растворах сдвигается в коротковолновую область спектра (рис. 1, рис. 2(а)), что свидетельствует о росте ширины запре-

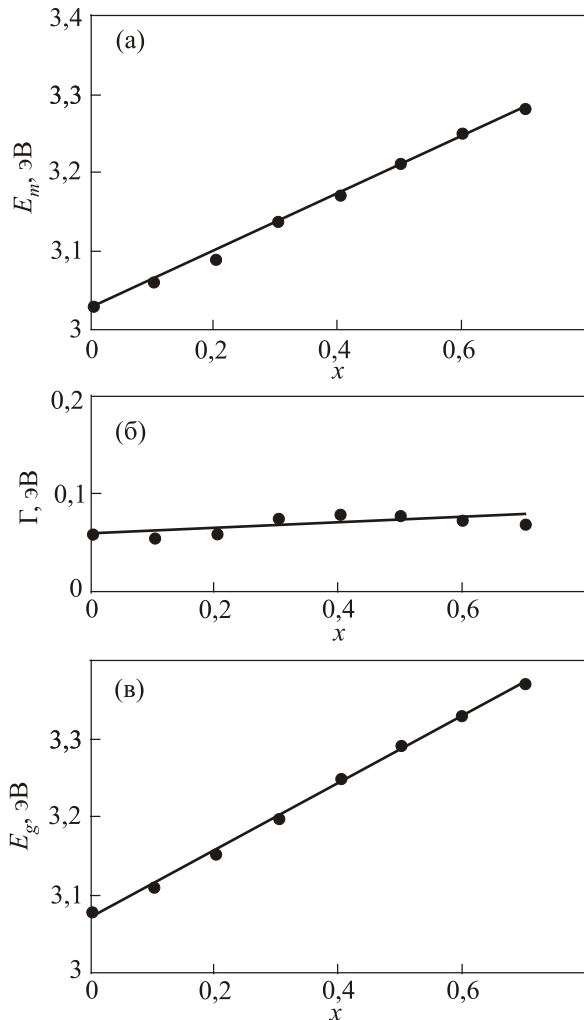


Рис. 2. Концентрационные зависимости спектрального положения $E_m(x)$ (а), полуширины $\Gamma(x)$ (б) длинноволновой экситонной полосы A и ширины запрещенной зоны $E_g(x)$ (в) в твердых растворах $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ $0 \leq x \leq 0,7$.

щенной зоны и увеличении ионности соединения. Концентрационные зависимости спектрального положения $E_m(x)$ и полуширины $\Gamma(x)$ ($T = 90$ К) длинноволновой экситонной полосы A (рис. 2) линейные:

$$E_m(x) = E_m(0) + dE_m/dx \cdot x \quad (1)$$

$$\Gamma(x) = \Gamma(0) + d\Gamma/dx \cdot x, \quad (2)$$

где $E_m(0) = (3,024 \pm 0,003)$ эВ, $dE_m/dx = (0,37 \pm 0,007)$ эВ, $\Gamma(0) = (0,06 \pm 0,004)$ эВ, $d\Gamma/dx = 0,028$ эВ.

После отделения полосы A одноосцилляторным симметричным смешанным контуром по точке перегиба края собственной полосы поглощения были определены значения ширины запрещенной зоны E_g в твердых растворах $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$, $0 \leq x \leq 0,7$. Концентрационная зависимость $E_g(x)$ (рис. 2(в)) также линейная:

$$E_g(x) = E_g(0) + dE_g/dx \cdot x, \quad (3)$$

где $E_g(0) = (3,073 \pm 0,003)$ эВ, $dE_g/dx = (0,428 \pm 0,008)$ эВ.

В твердых растворах бинарных соединений, как правило, концентрационный ход спектрального положения $E_m(x)$ и полуширины $\Gamma(x)$ нелинейный. В зависимости $E_m(x)$ наблюдается прогиб в область низких энергий при $x \approx 0,5$, а $\Gamma(x)$ достигает максимального значения при $x \approx 0,5$. Причиной нелинейности являются мелкомасштабные флуктуации состава из-за разупорядочения твердого раствора, а также крупномасштабная флуктуация, связанная с технологией приготовления образцов. Линейный концентрационный ход $E_m(x)$, $\Gamma(x)$ и $E_g(x)$ в твердых растворах $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ подтверждает локализацию экситонных возбуждений в подрешетке соединений, содержащей ионы Pb^{2+} .

Фазовые переходы в твердых растворах $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$

Экситонные спектры чувствительны к фазовым переходам. В температурных зависимостях параметров экситонных полос фазовые переходы проявляются в виде скачков и изломов [17,19,21]. С целью изучения влияния примеси ионов Rb на фазовые переходы в CsPbCl_3 спектры поглощения тонких пленок $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ $x = 0; 0,1; 0,3$ и $0,5$ в области длинноволновой экситонной полосы A измеряли в интервале температур 90–450 К, включающем температуры фазовых переходов.

Температурные зависимости $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ приведены на рис. 3. В CsPbCl_3 ($x = 0$) длинноволновая экситонная полоса A с ростом температуры линейно сдвигается в коротковолновую область спектра с $dE_m/dT = 0,9 \cdot 10^{-4}$ эВ/К в интервале температур 90–300 К. Вблизи температуры фазового перехода в орторомбическую структуру $T_{c3} = 310$ К в зависимости $E_m(T)$ наблюдается скачкообразный сдвиг в коротковолновую область спектра на 0,01 эВ, далее до 315 К $E_m(T)$ растет

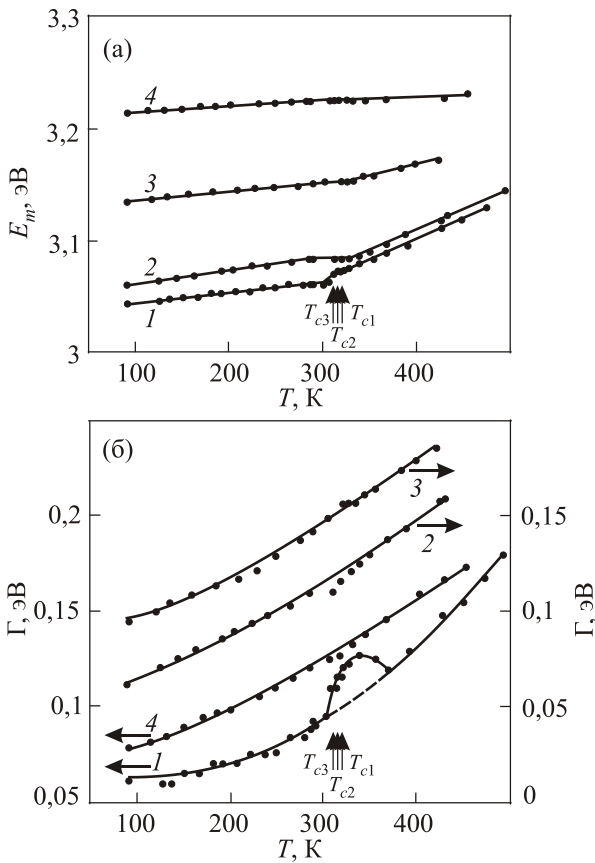


Рис. 3. Температурная зависимость спектрального положения $E_m(T)$ (а) и полуширины $\Gamma(T)$ (б) длинноволновых экситонных полос в твердых растворах $Cs_{1-x}Rb_xPbCl_3$ $x = 0$ (1), $x = 0,1$ (2), $x = 0,3$ (3), $x = 0,5$ (4); T_{c1} , T_{c2} , T_{c3} — температуры структурных фазовых переходов в $CsPbCl_3$. На рис. 3(б): точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по (5)–(7).

и вблизи 320 К скачкообразно уменьшается и далее до 493 К $E_m(T)$ линейно увеличивается с $dE_m/dT = 3,67 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Фазовые переходы в зависимости $E_m(T)$ в $CsPbCl_3$ проявляются скачками при $T_{c3} = 310$ К и $T_{c1} = 320$ К, что указывает на фазовые переходы 1-го рода. Вдали от температур фазовых переходов ход $E_m(T)$ линейный и определяется экситон-фононным взаимодействием (ЭФВ) [17]. В зависимостях $E_m(T)$ твердых растворов $Cs_{1-x}Rb_xPbCl_3$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$) фазовые переходы проявляются в виде изломов при тех же температурах, что и в $CsPbCl_3$ (рис. 3(а)), что указывает на фазовые переходы 2-го рода в отличие от $CsPbCl_3$. В интервале температур 90–300 К с ростом x температурный коэффициент сдвига dE_m/dT полосы A немного уменьшается от $0,9 \cdot 10^{-4}$ эВ/К ($x = 0$) до $0,5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К ($x = 0,5$). В области фазовых переходов 310–320 К спектральное положение $E_m(T)$ не меняется с ростом T для всех концентраций $x > 0$. При $T = 320$ К наблюдается излом в зависимостях $E_m(T)$, указывающий на фазовый переход 2-го рода. При $T > 320$ К значения dE_m/dT для $x = 0$ и 0,1 близкие, с ростом x dE_m/dT уменьшается до $2,1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К для $x = 0,3$ и

$0,34 \cdot 10^{-4}$ эВ/К для $x = 0,5$. Как видно на рис. 3(а), с ростом x фазовые переходы в зависимостях $E_m(T)$ размываются и уже при $x = 0,5$ едва видны.

В твердых растворах $Cs_{1-x}Rb_xPbCl_3$, как и в $CsPbCl_3$, с ростом T наблюдается коротковолновый сдвиг экситонной полосы A . В близком по молярному составу соединении $Rb_6Pb_5Cl_{16}$, напротив, с ростом температуры наблюдается длинноволновый сдвиг экситонных полос за счет ЭФВ [18], что характерно для большинства соединений. И хотя по мере увеличения примеси Rb в твердых растворах знак сдвига не меняется, но температурный коэффициент dE_m/dT в твердых растворах заметно уменьшается с ростом x , особенно в кубической фазе при $T > 320$ К (рис. 3(а)). Согласно расчетам [22], как длинноволновый, так и коротковолновый сдвиги экситонных полос с ростом T , а также отсутствие сдвига, объясняются в рамках расширенной модели экситон-фононной системы, если наряду с линейным учесть и квадратичное взаимодействие по фононным операторам в гамильтониане экситон-фононной системы.

В температурных зависимостях $\Gamma(T)$ (рис. 3(б)) структурные фазовые переходы проявляются только в $CsPbCl_3$ ($x = 0$). Вдали от температур фазовых переходов ход $\Gamma(T)$ ($x = 0$) нелинейный и определяется ЭФВ [17]. Для $x > 0$ температурный ход $\Gamma(T)$ во всем интервале температур обусловлен ЭФВ. Экситон-фононная составляющая в $\Gamma(T)$ для экситонов различной размерности d ($d = 1, 2, 3$), согласно теории [23], определяется как

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

где $\gamma(d/2)$ — гамма-функция, зависящая от d , B — ширина экситонной зоны и $D^2 = 0,5 C^2 \hbar\omega_{LO} \text{cth}(\hbar\omega_{LO}/2kT)$, $C^2/2$ — энергия релаксации решетки при возбуждении экситона, $\hbar\omega_{LO} = 27,77$ мэВ — энергия продольных оптических фононов (LO) в $CsPbCl_3$ [24]. Полная полуширина в случае гауссова контура экситонной полосы с учетом остаточного уширения $\Gamma(0)$ за счет дефектов решетки определяется соотношением

$$\Gamma = \left[\Gamma^2(0) + \Gamma^2(T) \right]^{1/2}, \quad (5)$$

где $\Gamma(T)$ подчиняется (4) с неизвестным множителем Q , не зависящим от T . Форма экситонной полосы A в $Cs_{1-x}Rb_xPbCl_3$ при низких температурах близка к гауссовой, при высоких T — полностью гауссова. Обработка экспериментальной зависимости $\Gamma(T)$ ($x = 0$) в интервалах температур 90–300 К и 360–493 К с помощью (4) для разных d дала наилучшее согласие расчета с экспериментом при $d = 3$ [17]. Для $d = 3$

$$\Gamma(T) = Q \text{cth}^2(\hbar\omega_{LO}/2kT), \quad (6)$$

и зависимость $\Gamma(T)$ в координатах Γ^2 от $\text{cth}^4(\hbar\omega_{LO}/2kT)$ линейная. Обработка этой зависимости методом наи-

меньших квадратов дает значения $\Gamma(0) = (0,0597 \pm 0,001)$ эВ и $Q = (0,017 \pm 0,0002)$ эВ.

В твердых растворах Cs_{1-x}Rb_xPbCl₃ ($x = 0,1; 0,3$ и $0,5$) наилучшее согласие расчета с экспериментом достигается при $d = 2$ (рис. 3(б)). В этом случае

$$\Gamma(T) = Q \text{cth}(\hbar\omega_{LO}/2kT). \quad (7)$$

Обработка зависимостей Γ^2 от $\text{cth}^2(\hbar\omega_{LO}/2kT)$ методом наименьших квадратов дает значения $\Gamma(0) = 0,021; 0,07; 0,05$ эВ и $Q = 0,055; 0,064; 0,056$ эВ для $x = 0,1; 0,3$ и $0,5$ соответственно. Рассчитанные по (5)–(7) температурные зависимости полуширин с найденными значениями $\Gamma(0)$ и Q (сплошные кривые на рис. 3(б)) хорошо согласуются с экспериментальными зависимостями.

Из анализа температурного хода $\Gamma(T)$ следует трехмерный (3D) характер экситонов в CsPbCl₃ и двумерный (2D) в твердых растворах Cs_{1-x}Rb_xPbCl₃. Двухмерный характер экситонов в твердых растворах согласуется со строением их кристаллической решетки. Согласно [14], твердые растворы Cs_{1-x}Rb_xPbCl₃ при комнатной температуре имеют орторомбическую структуру (пр. гр. $Pnma$) с близкими параметрами решетки a и c , и существенно большим параметром b . Например, для Cs_{0,4}Rb_{0,6}PbCl₃ параметры решетки $a = 7,914 \text{ \AA}$, $b = 11,102 \text{ \AA}$, $c = 7,716 \text{ \AA}$ [14]. Расстояние между эквивалентными ионами Pb²⁺ вдоль оси b существенно больше, чем вдоль a и c , соответственно, перенос энергии экситонов происходит в плоскости ac . В [14] и для CsPbCl₃ установили орторомбическую структуру при комнатной температуре (пр. гр. $Pnma$) с параметрами решетки $a = 7,902 \text{ \AA}$, $b = 11,247 \text{ \AA}$, $c = 7,899 \text{ \AA}$, $z = 4$. Однако по другим данным [1] структура CsPbCl₃ орторомбическая (пр. гр. $Pmmm$) с близкими параметрами решетки $a = 5,607 \text{ \AA}$, $b = 5,575 \text{ \AA}$, $c = 5,572 \text{ \AA}$, $z = 4$. В такой решетке экситоны трехмерные (3D).

Заключение

Исследованы спектры поглощения тонких пленок твердых растворов Cs_{1-x}Rb_xPbCl₃ ($T = 90$ К) в спектральном интервале 2–6 эВ. Установлено образование твердых растворов, устойчивых при комнатной температуре, в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0,7$. Из анализа спектров поглощения твердых растворов установлена локализация экситонов в структурных элементах кристаллической решетки соединений (PbCl₆)⁴⁻. Линейные концентрационные зависимости $E_m(x)$, $\Gamma(x)$ и $E_g(x)$ подтверждают локализацию экситонов в подрешетке соединений, содержащей ионы Pb²⁺.

В температурном ходе спектрального положения $E_m(T)$ длинноволновой экситонной полосы в тонких пленках Cs_{1-x}Rb_xPbCl₃ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$) выявлены фазовые переходы 2-го рода при тех же температурах, что и в CsPbCl₃. С ростом x фазовые переходы размываются и практически исчезают уже при $x = 0,5$.

Из анализа температурной зависимости полуширины длинноволновой экситонной полосы $\Gamma(T)$ установлен 2D характер экситонов в твердых растворах Cs_{1-x}Rb_xPbCl₃ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$) и 3D характер экситонов в CsPbCl₃.

1. K. Nitsch, M. Dušek, M. Niki, K. Polák, and M. Rodová, *Prog. Crystal Growth Charact.* **30**, 1 (1995).
2. C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, J.A. Peters, Z. Liu, M. Sebastian, J. Im, T.C. Chasapis, A. C. Wibowo, D. Yo. Chung, A.J. Freeman, B.W. Wessels, and M.G. Kanatzidis, *Cryst. Growth Des.* **13**, 2722 (2013).
3. D.M. Trots and S.V. Myagkota, *J. Phys. Chem. Sol.* **69**, 2520 (2008).
4. P. Luo, W. Xia, S. Zhou, L. Sun, J. Cheng, C. Xu, and Y. Lu, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3603 (2016).
5. J.B. Hoffman, G. Zaiats, I. Wappes, and P.V. Kamat, *Chem. Mater.* **29**, 9767(2017).
6. G.E. Eperon, G.M. Paternò, R.J. Sutton, A. Zampetti, A.A. Haghghirad, F. Cacialli, and H.J. Snaith, *J. Mater. Chem. A* **3**, 19688 (2015).
7. Y. Huang, Wan-Jian Yin, and Y. He, *J. Phys. Chem. C* **122**, 1345 (2018).
8. C.K. Møller, *Nature* **182**, 1436 (1958).
9. К.С. Александров, Б.В. Безносиков, в сб.: *Фазовые переходы в кристаллах*, Красноярск (1975), с. 68.
10. Y. Fujii, S. Hoshino, Y. Yamada, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **9**, 4549 (1974).
11. S. Hirotsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 552 (1971).
12. A.R. Lim and S.Y. Jeong, *Physica B* **304**, 79 (2001).
13. H. Monzel, M. Schramm, K. Stöwe, and H.P. Beck, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **626**, 408 (2000).
14. Matthew R. Linaburg, Thesis «*Studies of Halide Perovskites CsPbX₃, RbPbX₃ (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻), and Their Solid Solutions*», The Ohio State University (2015), p. 105.
15. K. Heidrich, H. Künzel, J. Treusch, *Solid State Commun.* **25**, 887 (1978).
16. H. Ito, H. Onuki, and R. Onaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 2043 (1978).
17. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, В.В. Коваленко, *ФНТ* **40**, 888 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 690 (2014)].
18. E.N. Kovalenko, O.N. Yunakova, and N.N. Yunakov, *Func. Mater.* **26**, 295 (2019).
19. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Опт. спектр.* **104**, 631 (2008).
20. H.P. Beck, M. Schramm, and R. Haberkorn, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **624**, 393 (1998).
21. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *ФНТ* **29**, 922 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 691 (2003)].
22. Н.В. Ткач, В.М. Нищович, Я.М. Вороняк, *УФЖ* **24**, 67 (1979).
23. M. Schreiber, and Y. Toyasawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1528 (1982).
24. S. Hirotsu, *Phys. Lett. A* **41**, 55 (1972).

Екситонні спектри тонких плівок твердих розчинів
 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$

О.М. Коваленко, О.М. Юнакова, М.М. Юнаков

Досліджено екситонні спектри тонких плівок твердих розчинів $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ в області спектру 2–6 еВ. Виявлено утворення твердих розчинів, стійких при кімнатній температурі, у інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 0,7$. Виявлено лінійний концентраційний хід параметрів екситонних смуг та ширини забороненої зони. При 310 та 320 К у температурних залежностях спектрального положення $E_m(T)$ ($x > 0$) довгохвильової екситонної смуги спостерігаються заломлення, які характерні для фазових переходів 2-го роду. Установлений тривимірний (3D) характер екситонних збуджень в CsPbCl_3 та двовимірний (2D) у твердих розчинах $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ ($x > 0$).

Ключові слова: тверді розчини, тонкі плівки, спектри поглинання, екситони, структурні фазові переходи.

Exciton spectra of thin films of solid solutions
 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$

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

The exciton spectra of $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ solid solutions thin films are studied in the spectral range 2–6 eV. The formation of solid solutions, which are stable in the room temperature, was detected in the concentration range $0 \leq x \leq 0.7$. A linear concentration dependence on the parameters of the exciton bands and the width of the forbidden band were found. At 310 and 320 K temperature dependences of the long-wave excitonic band spectral position $E_m(T)$ ($x > 0$) have kinks which are characteristic of second order phase transition. Three-dimensional (3D) character of exciton excitations in CsPbCl_3 and two-dimensional (2D) in $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ solid solutions ($x > 0$) have been established.

Keywords: solid solutions, thin films, absorption spectra, excitons, structural phase transitions.