

## СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 548.0:535.34

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$ 

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

\* Харьковский национальный университет, 61077 Харьков, Украина

\*\* Харьковский национальный университет радиозлектроники, 61166 Харьков, Украина

E-mail: Vladimir.K.Miloslavsky@univer.kharkov.ua

E-mail: Olga.N.Yunakova@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 16.06.2009 г.

Впервые изучены экситонные спектры поглощения в тонких пленках твердых растворов сегнетоэластиков  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$ . Обнаружено, что во всем интервале молярной концентрации  $x$  спектры  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$  состоят из двух полос, генетически происходящих от исходных полос двух соединений. Показано, что наиболее эффективно перенос экситонов происходит между тетраэдрами  $\text{CdI}_4$  и  $\text{ZnI}_4$  вдоль оси  $\mathbf{b}$  кристаллов. Необычный концентрационный ход максимумов длинноволновых экситонных полос  $E_m(x)$  хорошо согласуется с построенной теорией, учитывающей зависимость матричного элемента переноса экситонов между тетраэдрами от  $x$ , сходной с теорией давидовского расщепления в молекулярных кристаллах.

Поиск новых сегнетотозластических кристаллов в последние годы ведется в основном путем изменения свойств известных соединений целенаправленным введением в них различных примесей. Соединения  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  относятся к сегнетоэластикам с несоизмерной фазой и близкими параметрами кристаллической решетки [1–5], что должно способствовать образованию твердых растворов  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$  во всем интервале концентраций.

Спектры поглощения  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  исследовались ранее [6–8]. Было установлено, что оба соединения относятся к прямозонным диэлектрикам, и низкочастотные экситонные возбуждения локализованы в  $\text{CdI}_4^{2-}$  ( $\text{ZnI}_4^{2-}$ ) структурных элементах кристаллической решетки соединений. При такой локализации следует ожидать, что разупорядочение в подрешетке  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{I}_2$  твердых растворов  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$  должно приводить к существенным изменениям в их спектрах поглощения. Ранее спектры поглощения твердых растворов  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$  не исследовались. Исследование спектров поглощения  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$  представляет интерес с точки зрения теории твердых растворов и экситонов в многокомпонентных соединениях. Кроме того, соединения  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  проявляют слоистый характер в типах связи [2, 5–8], что вносит особенности в спектры  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$ . В настоящей работе приводятся результаты исследования спектров поглощения твердых растворов  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$  в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 1$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Тонкие пленки  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$  приготавливались вакуумным испарением смеси порошков  $\text{CsI}$ ,  $\text{CdI}_2$  и  $\text{ZnI}_2$  заданного молярного состава на нагретые до  $100^\circ\text{C}$  кварцевые подложки по методике [7]. Образцы отжигались в течение часа при той же температуре.

Качество и фазовый состав пленок контролировались по спектрам поглощения, измеренным при  $T = 90$  К. Оптический контроль фазового состава возможен из-за существенного различия спектрального положения длинноволновых экситонных полос в  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$  (4.65–4.8 эВ),  $\text{CdI}_2$  (4.03 эВ [9]),  $\text{ZnI}_2$  (4.48 эВ [9]) и  $\text{CsI}$  (5.8 эВ).

Для измерения спектров поглощения использовались пленки толщиной 100–150 нм. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-46 в области спектра 2–6 эВ при  $T = 90$  и 290 К. Толщина пленок определялась по спектрам пропускания по методике [10].

Для определения параметров длинноволновых экситонных полос проводилась их аппроксимация по методике [8] двухосцилляторным симметричным контуром, имеющим промежуточный вид между лоренцевым и гауссовым контурами (смешанный контур). Смешанный контур представляет собой линейную комбинацию лоренцева и гауссова контуров и мало отличается от контура Фохта. Параметры экситонных полос (положение  $E_m$ , полуширина  $\Gamma$  и  $\varepsilon_{2m} \equiv \varepsilon(E_m)$  – значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме экситонной полосы) подбирались та-

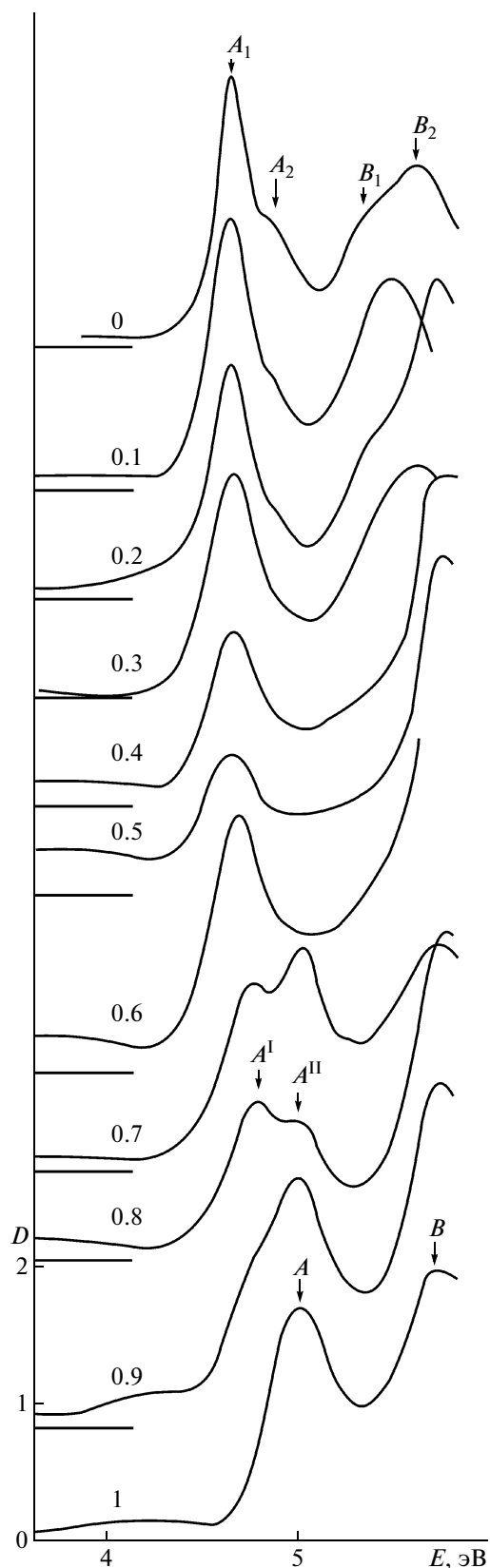


Рис. 1. Спектры поглощения тонких пленок твердых растворов  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$  при различных значениях  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $T = 90$  К.

кими, чтобы расчетный контур согласовывался наилучшим образом с измеренными спектрами оптической плотности  $D = -\ln \tau$  на длинноволновом склоне полос. Измерения спектров проведены при 11 значениях  $x$  с интервалом  $x = 0.1$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В спектре поглощения тонких пленок  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  (рис. 1) на длинноволновом крае собственной полосы поглощения наблюдаются интенсивные  $A_1$ - и  $A_2$ -полосы при 4.64 и 4.89 эВ (90 К), в более коротковолновой области спектра расположены  $B_1$ - и  $B_2$ -полосы при 5.25 и 5.6 эВ соответственно. С ростом температуры  $A$ - и  $B$ -полосы сдвигаются в длинноволновую область спектра, уширяются и ослабляются за счет экситон-фононного взаимодействия (ЭФВ), что указывает на их связь с экситонными возбуждениями. В спектре  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  ( $x = 1$ ) в отличие от  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  наблюдаются одинарные экситонные  $A$ - и  $B$ -полосы (5.04 и 5.73 эВ), спектральный интервал между которыми  $\Delta E_{A,B} = 0.725$  эВ определяется спин-орбитальным расщеплением верхней валентной зоны [8]. Большое значение ширины длинноволновой  $A$ -полосы в  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$   $\Gamma(1) = 0.37$  эВ позволяет предположить, что в этом соединении, как и в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ , имеет место расщепление  $A$ -полосы, однако проявляется оно только уширением полосы. С добавлением примеси Cd ( $x = 0.9$ ) от  $A$ -полосы отщепляется более слабая низкочастотная  $A^I$ -полоса, интенсивность которой увеличивается с ростом концентрации ионов  $\text{Cd}^+$ , интенсивность высокочастотной  $A^{II}$ -полосы, напротив, уменьшается. Как будет показано ниже, наблюдаемая в твердых растворах  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 0.9$ ) низкочастотная  $A^I$ -полоса генетически связана с  $A_1$ -полосой в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ , а высокочастотная  $A^{II}$ -полоса с  $A$ -полосой в  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$ . В интервале  $0.2 \leq x \leq 0.6$  из-за концентрационного уширения экситонных полос  $A^{II}$ -полоса проявляется в спектре только асимметрией высокочастотного склона  $A^I$ -полосы.

Необычен концентрационный ход спектрального положения  $E_m(x)$  длинноволновых экситонных  $A^I$ - и  $A^{II}$ -полос в  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$  (рис. 2а): зависимость  $E_m(x)$  имеет область перегиба и возрастает с ростом  $x$ . Положение низкочастотной полосы в пределах ошибок ее определения не изменяется до  $x = 0.5$ , затем наблюдается крутой подъем при  $0.5 \leq x \leq 0.8$  с максимумом  $dE_m/dx$  при  $x \approx 0.65$ , напротив, максимум  $dE_m/dx$  высокочастотной полосы при  $x \approx 0.4$ . Такая зависимость не наблюдается для экситонных полос в твердых растворах бинарных соединений, в которых отклонение от линейного хода  $E_m(x)$  наибольшее

при  $x = 0.5$ . Но как следует из рис. 2б, разность двух частот  $\Delta E_m(x)$  имеет максимум при  $x = 0.5$  и более симметрична относительно этой точки. Заметим также, что при  $x = 0$  и  $0.1$  в спектре видна слабая  $A_2$ -полоса при  $4.89$  эВ, присущая  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ .

Полуширина полос, как и следовало ожидать, имеет максимум при  $x = 0.5$  (рис. 3) и хорошо описывается зависимостью

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

где  $\Gamma(0) = 0.17$  и  $0.2$  эВ,  $\Gamma(1) = 0.24$  и  $0.29$  эВ,  $\alpha = 0.5$  и  $0.3$  эВ для  $A^I$ - и  $A^{II}$ -полос соответственно.

В одной из ранних работ [11], посвященных теории экситонных спектров неорганических соединений, предложен критерий, разделяющий спектры на два типа: спектры устойчивого (persistence) и смешанного (amalgamation) типов. В оптических спектрах твердых растворов первого типа наблюдаются две полосы, присущие соединениям А и В и сохраняющиеся почти во всем интервале  $x$  растворов замещения  $A_{1-x}B_x$ . В спектрах второго типа наблюдается одна полоса с положением, зависящим от  $x$ . Критерием разделения спектров на два типа является отношение  $\rho = \Delta/T$  [11], где  $\Delta = E_A - E_B$  и  $T$  – ширина экситонной зоны. По [11] при  $\rho \geq 0.5$  формируются спектры устойчивого типа и при  $\rho < 0.5$  – смешанного типа. Смешанный тип наблюдается в твердых растворах полупроводниковых и некоторых диэлектрических бинарных соединений, устойчивый тип обнаружен в растворах диэлектриков с большой шириной запрещенной зоны. В нашем случае  $\Delta = 0.4$  эВ и, как будет показано ниже,  $T \ll 0.2$  эВ, т.е. критерий спектров устойчивого типа заведомо выполняется ( $\rho > 2$ ). Следует отметить, что в работе [11] проведен анализ концентрационной зависимости спектров устойчивого типа при  $\rho \leq 0.8$  и случай больших  $\rho$  не рассматривался.

Прежде чем переходить к обсуждению изучаемых нами спектров, остановимся на некоторых особенностях строения кристаллических решеток  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$ . При комнатной температуре оба соединения имеют орторомбическую решетку с параметрами  $a = 1.074$  нм,  $b = 0.846$  нм,  $c = 1.485$  нм [1, 2], и  $a = 1.086$  нм,  $b = 0.82$  нм,  $c = 1.464$  нм [3–5] в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  соответственно с числом молекул на элементарную ячейку  $z = 4$ . При понижении температуры до  $90$  К оба соединения испытывают последовательность фазовых переходов (парафаза  $\rightarrow$  несоизмерная фаза  $\rightarrow$  сегнетоэластичная с моноклинной и триклинной решетками) [1–5]. Наиболее подробное изучение структуры моноклинной и триклинной решеток при низких температурах в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  показало [1], что параметры  $a$ ,  $b$  и  $c$  триклинной решетки мало (в пределах 1%) отличаются от параметров орторомбической фазы и углы между  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$  отклоняются от  $90^\circ$  менее чем на  $12'$ . Отсюда

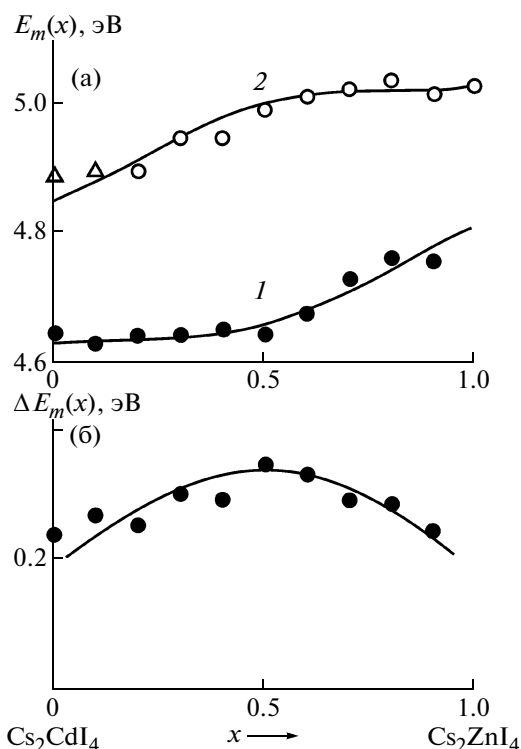


Рис. 2. Концентрационная зависимость спектрального положения  $E_m(x)$  (а) и разности спектрального положения  $\Delta E_m(x)$  (б) длинноволновых экситонных  $A^I$ - (1) и  $A^{II}$ - (2) полос в твердых растворах  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$ : точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет по (4).

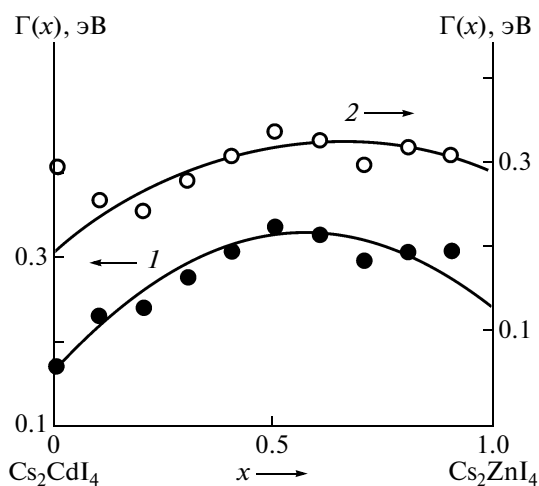


Рис. 3. Концентрационная зависимость полуширины  $\Gamma(x)$  длинноволновых экситонных  $A^I$ - (1) и  $A^{II}$ - (2) полос в твердых растворах  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$ : точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет по (1).

наиболее низкотемпературную триклинную решетку можно рассматривать как слегка искаженную орторомбическую с  $z = 4$ .

Оба соединения принадлежат к слоистым кристаллам типа  $\beta$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$  со слоями, перпендикулярными оси  $c$ . В плоскости  $(ab)$  расположены тетраэдры  $\text{CdI}_4$  и  $\text{ZnI}_4$ . Длины связи  $d_{\text{Cd-I}}$  в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  варьируют от 0.274 до 0.313 нм, т.е. тетраэдры несколько искажены, и величина  $d_{\text{Cd-I}}$  заметно меньше, чем сумма ионных радиусов по Полингу ( $d_{\text{Cd-I}} = 0.313$  нм), что указывает на определенный вклад ковалентной связи в них. Между тетраэдрами в слоях и межслоевом промежутке расположены ионы  $\text{Cs}^+$  с  $d_{\text{Cs-I}} = 0.385$ – $0.428$  нм, близким по величине к сумме ионных радиусов ( $d_{\text{Cs-I}} = 0.385$  нм). Структура кристаллов  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  менее изучена [3–5], и детальные сведения о  $d_{\text{Zn-I}}$  в тетраэдрах нам неизвестны.

Так как наименьший параметр элементарной ячейки расположен вдоль оси  $b$ , следует ожидать, что наиболее эффективно трансляционный перенос экситонов между эквивалентными тетраэдрами совершается вдоль этой оси. Между эквивалентными тетраэдрами расположен тетраэдр, несколько смещенный относительно оси, с интервалом  $d_{\text{Cd-Cd}} = 0.546$  нм для  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  по нашей оценке. По-видимому, в  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  этот интервал меньше. Как следует из модели Френкеля, перенос экситонов между соседними неэквивалентными тетраэдрами должен привести к давидовскому расщеплению экситонных зон [12]. Существование в спектре  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  более слабого пика  $A_2$  при 4.89 эВ (рис. 1), по-видимому, связано с давидовским расщеплением. Интервал  $E_{A_2} - E_{A_1} = 0.25$  эВ. Из-за различия  $d_{\text{Cd-Cd}} = 0.85$  нм и  $d_{\text{Cd-I}} = 0.546$  нм между эквивалентными и неэквивалентными тетраэдрами следует ожидать, что ширина экситонной зоны в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$   $T \ll 0.2$  эВ. Две точки на рис. 2а при  $x = 0$  и  $0.1$  связаны с давидовским расщеплением. К сожалению, обнаружить расщепление в  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  не удалось, однако на неэлементарность  $A_1$ -полосы в этом соединении косвенно указывает ее большая полуширина (0.37 эВ) по сравнению с полушириной 0.18 эВ в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ .

В твердых растворах  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$  возможен перенос экситонов между тетраэдрами  $\text{CdI}_4$  и  $\text{ZnI}_4$ , сходный с переносом экситонов между неэквивалентными тетраэдрами в чистых соединениях. Учитывая это сходство, воспользуемся подходом, развитым для объяснения давидовского расщепления. Запишем уравнения Шредингера, учитывающие перенос экситонов между соседними тетраэдрами  $\text{CdI}_4$  и  $\text{ZnI}_4$ :

$$(\hat{H}_1 + \hat{V}_{12})\psi = E\psi, \quad (2a)$$

$$(\hat{H}_2 + \hat{V}_{21})\psi = E\psi. \quad (2b)$$

Здесь  $\hat{H}_1$  и  $\hat{H}_2$  – операторы Гамильтона, используемые для нахождения экситонных состояний в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  соответственно и в твердых рас-

творах – перенос экситонов между эквивалентными и неэквивалентными тетраэдрами  $\text{CdI}_4 \rightarrow \text{CdI}_4$  или  $\text{ZnI}_4 \rightarrow \text{ZnI}_4$ , а операторы  $\hat{V}_{12}$  и  $\hat{V}_{21}$  учитывают перенос экситонов между  $\text{CdI}_4$  и  $\text{ZnI}_4$ . Волновая функция  $\psi$  принадлежит экситонам в твердом растворе и является линейной комбинацией волновых функций “чистых” соединений

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \quad (3)$$

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 (2а), (2б) дают собственные значения энергии  $E_1$  и  $E_2$  экситонов двух соединений с учетом давидовского расщепления. Вообще говоря, эти уровни зависят от волнового вектора экситона  $\mathbf{K}$ . Учитывая, однако, малую ширину экситонных зон и проявление их в экситонных полосах поглощения при выполнении закона сохранения волнового вектора  $\mathbf{K} = \mathbf{q}$  ( $\mathbf{q}$  – волновой вектор фотона), зависимостью  $E$  от  $\mathbf{K}$  можно пренебречь и положить  $\mathbf{K} = 0$ .

Для нахождения уровней энергии системы (2а), (2б) умножим уравнение (2а) на  $\psi_1^*$  и (2б) на  $\psi_2^*$  и проинтегрируем их, предполагая равенство нулю интегралов  $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$  и  $\langle \psi_{1,2} | \hat{H}_{1,2} | \psi_{2,1} \rangle$ . В результате имеем систему однородных уравнений для  $c_1$  и  $c_2$ :

$$c_1(E_1 - E) + c_2V_{12} = 0, \quad (4a)$$

$$c_2(E_2 - E) + c_1V_{21} = 0, \quad (4b)$$

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

$$E_{\pm} = (1/2)[E_1 + E_2 \pm \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4V_{12}V_{21}}]. \quad (5)$$

Здесь энергии  $V_{12}$  и  $V_{21}$  являются матричными элементами операторов  $\hat{V}_{12}$  и  $\hat{V}_{21}$ :  $V_{12} = \langle \psi_1 | \hat{V}_{12} | \psi_2 \rangle$  и  $V_{21} = \langle \psi_2 | \hat{V}_{21} | \psi_1 \rangle$ .

При молярной концентрации  $x = 0$  и  $1$  матричные элементы  $V_{12}$  и  $V_{21}$  равны 0, откуда следует их зависимость от  $x$  в твердом растворе  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$ :

$$V_{12} = x(1-x)\beta_{12}, \quad (6a)$$

$$V_{21} = x(1-x)\beta_{21}, \quad (6b)$$

где по предположению энергии  $\beta_{12}$  и  $\beta_{21}$  не зависят от  $x$  и равны между собой. Учитывая (6а), (6б), разность энергии  $\Delta E = E_+ - E_-$  двух экситонов должна быть наибольшей при  $x = 0.5$ , что подтверждается экспериментом (рис. 2б).

При постоянном (не зависящем от  $x$ ) значении  $E_1$  и  $E_2$  положение экситонных полос в растворе должно иметь минимум для низкочастотной и максимум по шкале энергий для высокочастотной полосы при  $x = 0.5$ . Однако найденная зави-

симось  $E_+$  и  $E_-$  от  $x$  (рис. 2а) противоречит этому утверждению. Отсюда следует зависимость  $E_1$  и  $E_2$  от  $x$  и, следовательно,  $\Sigma E = E_1 + E_2$ . Величину  $\Sigma E$  можно найти на основании экспериментальных данных по  $E_+$  и  $E_-$  и (5), так как  $E_+ + E_- = E_1 + E_2$ . Обработка этой зависимости в интервале  $0.1 \leq x \leq 0.9$  показывает, что в пределах ошибок  $\Sigma E$  возрастает по линейному закону с ростом  $x$ :

$$\Sigma E = \Sigma E(0) + \alpha x, \quad (7)$$

где  $\Sigma E(0) = 9.5 \pm 0.02$  эВ,  $\alpha = 0.36 \pm 0.03$  эВ. Предполагая далее линейный ход слагаемых суммы от  $x$ , их одинаковый наклон и зная значения  $E_2(0) = 4.64$  эВ и  $E_1(1) = 5.04$  эВ, имеем

$$E_1(x) = 4.86 + (0.18 \pm 0.02)x \text{ эВ} \quad (8)$$

$$\text{и } E_2(x) = 4.64 + (0.18 \pm 0.02)x \text{ эВ.}$$

Отсюда следует, что разность  $\Delta E = E_1 - E_2$  практически не зависит от  $x$  и равна  $0.22$  эВ. Используя эту величину, значение  $\Delta'E = E_+ - E_- = 0.34$  эВ при  $x = 0.5$ , мы с помощью формул (5) и (6а), (6б) установили хорошее согласие рассчитанной кривой  $\Delta'E(x)$  с экспериментом (рис. 2б). При этом найдена величина  $\beta = 0.5$  эВ. Расчет концентрационной зависимости спектрального положения длинноволновых экситонных полос по (5) с учетом (6) и (7) при  $\beta = 0.5$  эВ дает хорошее согласие с экспериментальной зависимостью (рис. 2а).

Причина концентрационного роста  $E_1(x)$  и  $E_2(x)$  не совсем ясна, и мы можем высказать только некоторые соображения по росту  $E_{1,2}(x)$  с ростом  $x$ . По-видимому, этот рост связан с изменением параметра элементарной ячейки  $b$  при изменении  $x$  в твердом растворе. Предположим, что соседние тетраэдры, расположенные вдоль оси  $\mathbf{b}$ , связаны между собой мостиками из ионов  $\Gamma^-$  и эта связь не нарушается в твердом растворе. Поэтому, когда концентрация тетраэдров  $\text{ZnI}_4$  заметно превышает концентрацию  $\text{CdI}_4$ , отдельные цепочки из  $\text{ZnI}_4$  имеют период, мало отличающийся от  $b = 0.82$  нм в  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$ , и из-за этого приводят к растяжению тетраэдров  $\text{CdI}_4$ , расположенных между цепочками, т.е. к увеличению  $d_{\text{Cd-I}}$ . Но, как известно, с ростом межатомного расстояния увеличивается доля дальнедействующей ионной связи в общем ионно-ковалентном взаимодействии. Мы предполагаем, что увеличение доли ионной связи приводит к коротковолновому сдвигу низкочастотной полосы с ростом  $x$ . Напротив, при повышении концентрации тетраэдров  $\text{CdI}_4$  ( $x < 0.5$ ) отдельные цепочки из них имеют период, близкий к  $b = 0.846$  нм в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ , что при взаимодействии концов цепочек с тетраэдрами  $\text{ZnI}_4$  способствует сжатию последних, увеличению доли ковалентной связи в них и, как следствие, сдвигу высокочастотной экситонной полосы в сторону меньших энергий. Для проверки

этой гипотезы желательно знать сдвиг экситонных полос при гидростатическом сжатии, но, по нашим сведениям, такие исследования для  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  не проводились.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании экситонных спектров поглощения в тонких пленках твердых растворов  $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$  обнаружена принадлежность спектров к устойчивому типу по классификации [11]. Анализ спектров выявляет две экситонные полосы, генетически связанные с полосами  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$ . Обе полосы немонотонно смещаются в сторону больших частот с ростом  $x$  с точками перегиба в зависимости  $E_m(x)$ , симметрично расположенной относительно средней концентрации  $x = 0.5$ , но разность частот этих полос имеет максимум при  $x = 0.5$  и зависимость  $\Delta E_m(x)$  симметрична относительно этой точки. Построена теория, объясняющая спектральный сдвиг с ростом  $x$  при переносе экситонов между тетраэдрами  $\text{CdI}_4$  и  $\text{ZnI}_4$  в растворе. Теория учитывает зависимость оператора переноса от  $x$  и некоторые экспериментальные данные по строению кристаллических решеток и экситонным спектрам исходных соединений. Результаты расчета по полученным формулам в пределах ошибок измерений хорошо согласуются с экспериментом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aleksandrov K.S., Melnikova S.V., Flerov I.N., Vasilev A.D., Kruglik A.I., Kokov I.I. // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. V. 105. P. 441.
2. Touchard V., Louer V., Auffredic J.P., Louer D. // Rev. Chim. Miner. 1987. V. 24. P. 414.
3. Александрова И.П., Примак С.В., Шеметов Е.В., Круглик А.И. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1344.
4. Мельникова С.В., Примак С.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 2173.
5. Kurihama T., Izumi T., Shimizu F. // Ferroelectrics. 1999. V. 229. № 1–4. P. 195.
6. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н. // ФНТ. 2003. Т. 29. № 8. С. 922.
7. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 5. С. 887.
8. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н. // Опт. и спектр. 2008. Т. 104. № 4. С. 631.
9. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н. // ФНТ. 2002. Т. 28. № 4. С. 406.
10. Милославский В.К., Рыбалка А.И., Шмандий В.М. // Опт. и спектр. 1980. Т. 48. В. 3. С. 619.
11. Onodera Y., Toyozawa Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1968. V. 24. № 2. P. 341–355.
12. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1968. 296 с.