

Спектры поглощения тонких пленок тройных соединений в системе RbI-PbI₂

Е.В. Ксенофонтова

Научный руководитель проф. В.К. Милославский

Кафедра физической оптики

Согласно термографическим исследованиям [1] в системе RbI-PbI₂ образуются два соединения RbPbI₃ и Rb₉PbI₁. Однако из проведенного нами анализа спектров поглощения тройных соединений, образующихся в системе RbI-PbI₂ следует образование соединений RbPbI₃ и Rb₄PbI₆, изоструктурных CsPbI₃ и Cs₄PbI₆ соответственно. Это следует из изоструктурности спектров RbPbI₃ и CsPbI₃ и Rb₄PbI₆ и Cs₄PbI₆. А также подтверждается линейной концентрационной зависимостью спектрального положения длинноволновых экситонных полос в ряду соединений PbI₂, RbPbI₃ и Rb₄PbI₆, сходящейся при $x \rightarrow 0$ к $E=3,63$ В - спектральному положению примесных полос Pb²⁺ в RbI [2]. Что, в свою очередь, указывает на локализацию экситонных возбуждений в подрешетке, содержащей ионы свинца. Согласно концепции [3], развитой для многокомпонентных соединений и твердых растворов, в случае локализации экситонных возбуждений в подрешетке одной из компонент, по мере ее уменьшения низкочастотные полосы сходятся к спектральному положению примесных полос металла в решетке второй компоненты.

При локализации экситонов в PbI₂ – подрешетке соединений RbPbI₃ и Rb₄PbI₆, верх валентной зоны в них, как и в PbI₂, формируется 6s состояниями Pb с примесью 5p состояний I, а зона проводимости – 6p состояниями Pb, и экситоны, так же как и в PbI₂, носят катионный характер. Следовательно спектры поглощения RbPbI₃ и Rb₄PbI₆, как и спектры CsPbI₃, Cs₄PbI₆ и PbI₂, следует трактовать исходя из электронных переходов в октаэдрах (PbI₆)⁴⁻ - структурных элементах кристаллических решеток соединений, подобно спектрам примесных ионов Pb²⁺ в щелочногалогенидных кристаллах. Для примесных ионов Pb²⁺ в решетке симметрии D_{3d} характерны следующие переходы: полоса А - $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u}$ ($^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ в свободном ионе Pb²⁺), полоса В - $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{2u}$ или 3E_u ($^1S_0 \rightarrow ^3P_2$), полоса С - $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$ ($^1S_0 \rightarrow ^1P_1$). Резкий длинноволновый край и большая интенсивность А и С полос в спектрах RbPbI₃ и Rb₄PbI₆ указывают на их связь с прямыми разрешенными переходами в структурных элементах (PbI₆)⁴⁻ кристаллических решеток соединений и, как и в RbI:Pb²⁺, соответствуют, по-видимому переходам $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u}$ (А полоса) и $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$ (С полосы). В полоса, соответствующая запрещенному переходу в примесных центрах Pb²⁺, в наших спектрах не проявляется.

[1] И.Н. Беляев, Е.А. Шургинов, Н.С. Кудряшов, Ж.неорг.хим.17, 281(1972)

[2] K.Schmitt, Phys. Stat. sol. (b) 135, 389 (1986).

[3] Y. Onodera, Y. Toyasawa, J. Phys. Soc. Jap. 22, 833(1967)