

Экситонный спектр поглощения тонких пленок Rb_2ZnI_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

Olga.N.Yunakova@univer.kharkov.ua

Е.Н. Коваленко

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

Статья поступила в редакцию 12 декабря 2007 г., после переработки 4 февраля 2008 г.

Исследован спектр поглощения тонких пленок Rb_2ZnI_4 в области спектра 3–6 эВ и температур 90–290 К. Установлено, что соединение относится к прямозонным диэлектрикам, низкочастотные экситонные возбуждения локализованы в ZnI_4^{2-} структурных слоях кристаллической решетки и носят квазидвумерный характер. При $T < 200$ К в температурном ходе спектрального положения и полуширины длинноволновой экситонной полосы проявляются эффекты термической памяти, обусловленные предшественниками низкотемпературных фаз.

Досліджено спектр поглинання тонких плівок Rb_2ZnI_4 в області спектра 3–6 еВ і температур 90–290 К. Установлено, що сполучення відносяться до прямозонних діелектриків, низькочастотні екситонні збудження локалізовані в ZnI_4^{2-} структурних шарах кристалічних ґрат і носять квазідво-вимірний характер. При $T < 200$ К у температурному ході спектрального положення і напівширини довгохвильової екситонної смуги виявляються ефекти термічної пам'яті, які обумовлені попередниками низькотемпературних фаз.

PACS: 77.80.–e Сегнетоэлектричество и антисегнетоэлектричество;

77.80.Bh Фазовые переходы и точка Кюри;

78.40.–q Спектры поглощения и отражения: видимые и ультрафиолетовые.

Ключевые слова: Rb_2ZnI_4 , тонкие пленки, спектры поглощения, экситоны, сегнетоэластики.

Введение

Соединение Rb_2ZnI_4 принадлежит к сегнетоэластикам [1–4] с несоизмерной фазой [4]. При комнатной температуре кристаллы Rb_2ZnI_4 имеют моноклинную решетку типа Sr_2GeS_4 с параметрами $a = 0,764$ нм, $b = 0,817$ нм и $c = 1,0371$ нм, с углом $\beta = \angle(\mathbf{ac}) = 109,8^\circ$ [1,5]. Элементарная ячейка кристалла содержит две молекулы Rb_2ZnI_4 . Структурным элементом кристаллической решетки являются слегка искаженные тетраэдры ZnI_4 , разделенные ионами Rb^+ [1,5].

Интерес к соединениям A_2BX_4 , имеющим структуру типа Sr_2GeS_4 и $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, где А и В — металлические ионы, X = Br, I, вызван, прежде всего, их сегнетоэластическими свойствами [3]. В связи с этим подробно изучена температурная зависимость их диэлектрической проницаемости и температуры фазовых

переходов из парафазы в сегнетоэластическую фазу, а также проявление несоизмерной фазы. Так, в Rb_2ZnI_4 обнаружены фазовые переходы при 62,4 и 7,5 К [1–3], из температурных данных по спектрам ЯКР (ядерный квадрупольный резонанс) [4] установлены переходы при 62, 33 и 7 К и существование несоизмерной фазы в интервале 33–62 К.

Несмотря на достаточно неплохую изученность кристаллической структуры указанных соединений и их сегнетоэластических свойств, в научной литературе уделяется мало внимания их собственному электронному спектру и экситонным состояниям. В то же время фазовые переходы должны влиять на параметры экситонных полос поглощения и ширину запрещенной зоны в электронном спектре соединений. Как нам известно, электронный спектр Rb_2ZnI_4 не исследован. В настоящей работе представлены данные по изуче-

нию спектра поглощения тонких пленок Rb_2ZnI_4 в интервале 3–6 эВ, а также сравнение спектра с собственным электронным спектром близкого соединения Cs_2ZnI_4 , но имеющим кристаллическую решетку типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ [6].

Эксперимент

Соединение Rb_2ZnI_4 синтезировали путем сплавления в вакууме чистых порошков RbI и ZnI_2 в заданном стехиометрическом составе. Тонкие пленки приготавливали термическим осаждением в вакууме сплава на нагретые до 353 К кварцевые подложки, затем их отжигали в течение часа при той же температуре.

Пленки Rb_2ZnI_4 гигроскопичны. При вынесении их на воздух и охлаждении до комнатной температуры в пленках появляется сильное светорассеяние. Во избежание этого образцы нагретыми переносили в вакуумный криостат, медный палец которого нагревали до 343 К. После откачки криостата и заливки азота образцы остаются прозрачными.

Качество пленок и фазовый состав контролировали 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_2ZnI_4 (4,935 эВ) и исходных компонентах ZnI_2 (4,48 эВ [7]) и RbI (5,74 эВ). При отклонении состава смеси $(\text{RbI})_{1-x}(\text{ZnI}_2)_x$ от стехиометрического $x^* = 0,33$ в области прозрачности тонких пленок Rb_2ZnI_4 при $x > x^*$ появляется дополнительная полоса при 4,48 эВ (ZnI_2), при $x < x^*$ интенсивность B -полосы ($T = 90$ К) существенно увеличивается по сравнению с A_1 -полосой (рис. 1) за счет наложения длинноволновой экситонной полосы RbI (5,74 эВ) на B -полосу Rb_2ZnI_4 (5,72 эВ).

Для определения параметров длинноволновых экситонных полос (положение E_m , полуширина Γ и ε_{2m} — значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме полосы) использована аппроксимация экспериментальной зависимости симметричным смешанным контуром, представляющим собой линейную комбинацию лоренцева и гауссова контуров [8].

Спектр поглощения тонкой пленки Rb_2ZnI_4

По структуре спектра и спектральному положению основных полос поглощения спектр Rb_2ZnI_4 сходен со спектром Cs_2ZnI_4 (рис. 1, табл. 1). В спектре поглощения тонкой пленки Rb_2ZnI_4 (рис. 1) наблюдаются полоса A_0 (4,8 эВ), более интенсивная A_1 (4,95 эВ), слабая полоса A_2 (5,12 эВ) и высокочастотная полоса B при 5,72 эВ. С ростом температуры A - и B -полосы

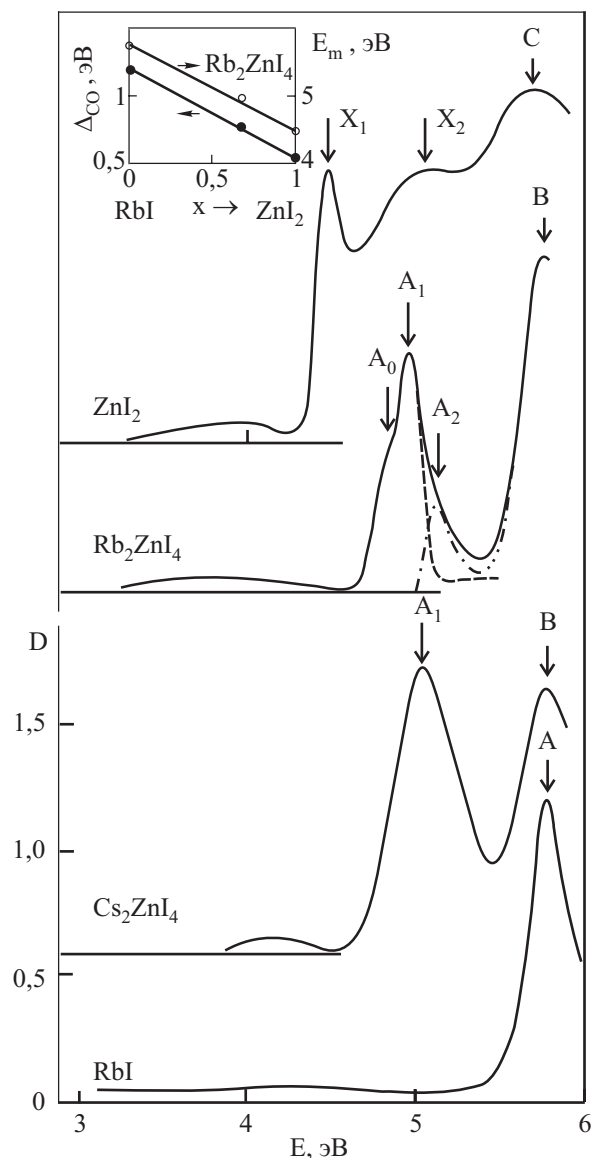


Рис. 1. Спектры поглощения ZnI_2 , Rb_2ZnI_4 , Cs_2ZnI_4 и RbI ($T = 90$ К). На вставке концентрационная зависимость положения E_m длинноволновых экситонных полос и величины спин-орбитального расщепления Δ_{CO} в ряду соединений RbI , Rb_2ZnI_4 и ZnI_2 .

сдвигаются в низкочастотную область спектра и уширяются за счет экситон-фононного взаимодействия, что свидетельствует об их экситонном происхождении. По спектральному положению и соотношению сил осциллятора A_1 - и A_2 -полосы, по-видимому, принадлежат к экситонной серии — $1s$ - и $2s$ -экситоны соответственно. Считая, что A_1 - и A_2 -полосы образуют экситонную серию, мы в приближении экситона Ванье–Мотта по их спектральному положению определили энергию связи A_1 -экситона $R_{ex} = 4/3 (E_{A_2} - E_{A_1}) = 0,28$ эВ. Предполагая, что энергия связи A_0 -экситона такая же, как A_1 , вычислили ширину запрещенной зоны $E_g = E_{A_0} + R_{ex} = 5,08$ эВ в Rb_2ZnI_4 . Резкий длинноволновый край и большая сила осцилля-

тора A_0 - и A_1 -полос в Rb_2ZnI_4 указывают на принадлежность соединения к прямозонным диэлектрикам, т.е. A_0 - и A_1 -полосы примыкают к краю прямых разрешенных междузонных переходов.

Таблица 1. Спектральные характеристики электронного спектра поглощения.

Соединение	E_{A1} , эВ	E_B , эВ	R_{ex} , эВ	E_g , эВ	Δ_{CO} , эВ
Rb_2ZnI_4	4,95	5,72	0,28	5,08	0,77
ZnI_2	4,48(X_1)	5,02(X_2)	0,16	4,62	0,54
RbI [10]	5,74	6,94	0,58	6,26	1,2
Cs_2ZnI_4	5,05	5,73	0,38	5,385	0,72

Для интерпретации спектра поглощения Rb_2ZnI_4 сравним его со спектрами исходных компонентов ZnI_2 и RbI (рис. 1). В ZnI_2 край поглощения формируется прямыми разрешенными переходами с шириной запрещенной зоны $E_g = 4,62$ эВ [7]. Длинноволновые полосы X_1 (4,48 эВ) и X_2 (5,02 эВ) в спектре поглощения ZnI_2 (рис. 1) соответствуют прямым разрешенным переходам между валентной зоной, формируемой $5p$ -состояниями I и $3d$ -состояниями Zn, и $4s$ -зоной проводимости Zn. Спектральный интервал между ними определяется спин-орбитальным (СО) расщеплением $5p$ ($3d$) валентной зоны ZnI_2 [7]. Энергия СО расщепления составляет $\Delta_{CO} = 0,53$ эВ, что существенно ниже энергии Δ_{CO} для атома I. Понижение энергии Δ_{CO} в ZnI_2 , также как и в CuI [9] (ионы Cu^+ и Zn^{2+} имеют одинаковую электронную конфигурацию), объясняется смешиванием $5p$ - и $3d$ -состояний в верхней валентной зоне соединения [9]. В RbI длинноволновая полоса поглощения расположена при 5,74 эВ и энергия $\Delta_{CO} = 1,2$ эВ [10].

По спектральному положению A_1 -полоса в Rb_2ZnI_4 расположена ближе к X_1 -полосе в ZnI_2 ($\Delta E = E_{A1} - E_{X1} \approx 0,47$ эВ), чем к A -полосе в RbI ($\Delta E = E_{\text{RbI}} - E_{A1} \approx 0,85$ эВ), что позволяет предположить локализацию низкочастотных экситонных возбуждений в ZnI_4^{2-} структурных элементах кристаллической решетки соединения. В пользу локализации экситонных возбуждений в ZnI_4 тетраэдрах свидетельствует также близкое положение экситонных полос в спектрах Rb_2ZnI_4 и Cs_2ZnI_4 (рис. 1, табл. 1).

В случае локализации экситонных возбуждений в ZnI_4 тетраэдрах верх валентной зоны в Rb_2ZnI_4 , как и в ZnI_2 , по-видимому, формируется $5p$ -состояниями I и $3d$ -состояниями Zn, а зона проводимости — $4s$ -состояниями Zn. Валентные зоны, сформированные p -состояниями, расщепляются за счет спин-орбитального взаимодействия на дублет и синглет [10]. Спек-

тральное расстояние между A - и B -полосами в Rb_2ZnI_4 $\Delta E_{AB} = \bar{E}_{A0,1} - E_B = 0,77$ эВ занимает промежуточное значение между величиной СО расщепления валентной зоны в ZnI_2 $\Delta_{CO} = 0,53$ эВ [7] и $\Delta_{CO} = 1,2$ эВ в RbI [10] (рис. 1, вставка) и, по-видимому, определяется СО расщеплением верха валентной зоны в соединении. Известно, что для бинарных соединений величина СО расщепления определяется соотношением

$$\Delta_{CO} = C(\xi^{(1)}\Delta_{CO}^{(1)} + \xi^{(2)}\Delta_{CO}^{(2)}), \quad (1)$$

где $\Delta_{CO}^{(1,2)}$ — СО расщепление атомов и $\xi(1,2)$ характеризует долю каждого из атомов в СО расщеплении соединения ($\xi(1) + \xi(2) = 1$) [10]. Обобщая эту формулу на тройное соединение, полагая в (1) $C = 1$, $\Delta_{CO}^{(1)} = \Delta_{CO}(\text{ZnI}_2)$, $\Delta_{CO}^{(2)} = \Delta_{CO}(\text{RbI})$ и учитывая, что для Rb_2ZnI_4 $\Delta_{CO} = 0,77$ эВ, находим из (1) $\xi^{(1)} = 0,64$ и $\xi^{(2)} = 0,36$. Отсюда также следует, что основной вклад в СО расщепление в Rb_2ZnI_4 , также как и в положение экситонных полос, вносит подрешетка, состоящая из тетраэдров ZnI_4 .

Расщепление экситонной полосы на A_0 - и A_1 -полосы, возможно, связано с осевой разориентацией кристаллических зерен поликристаллической пленки Rb_2ZnI_4 . Низкая симметрия кристаллической решетки соединения приводит к появлению подзон в верхней валентной зоне, оптические переходы из которых в зону проводимости соответствуют различным частотам и подчиняются различным правилам отбора. Другой причиной расщепления может быть разделение полос из-за различия коэффициентов теплового расширения пленки Rb_2ZnI_4 и кварцевой подложки и различия температур измерения спектров и приготовления образцов. Действительно, это расщепление уменьшается с ростом температуры измерения спектров.

Таким образом, A - и B -экситонные полосы в Rb_2ZnI_4 соответствуют прямым разрешенным переходам из верха валентной зоны, формируемой $5p$ -состояниями I и $3d$ -состояниями Zn, в $4s$ -зону проводимости Zn, спектральный интервал между ними определяется СО расщеплением верхней валентной зоны.

Как уже отмечалось выше, спектры поглощения Rb_2ZnI_4 и Cs_2ZnI_4 подобны по структуре спектра и близки по положению основных полос. Небольшое отличие лишь в интенсивности B -полос, в Rb_2ZnI_4 B -полоса более интенсивна. В CsI длинноволновая экситонная полоса расположена при 5,8 эВ, в RbI — при 5,74 эВ ($T = 90$ К). По-видимому, большая интенсивность B -полосы в Rb_2ZnI_4 по сравнению с Cs_2ZnI_4 связана с вкладом экситонного поглощения в RbI подрешетке в B -полосу.

Сходство спектров поглощения Rb_2ZnI_4 и Cs_2ZnI_4 наблюдается как по положению экситонных полос, так и по энергии СО расщепления (рис. 1, табл. 1), несмотря на различие их кристаллических структур. Соединение Cs_2ZnI_4 при комнатной температуре имеет орторомбическую решетку с пространственной группой $Pnma(D_{2h}^{16})$, параметрами $a = 1,086$ нм, $b = 0,82$ нм и $c = 1,404$ нм, $z = 4$ [11, 12]. Однако объемы, приходящиеся на одну молекулу, для двух соединений близки ($v = 0,312$ нм³ (Cs_2ZnI_4) и $v = 0,301$ нм³ (Rb_2ZnI_4)). Небольшое отличие в объемах почти целиком определяется различием ионных радиусов Cs^+ (0,165 нм) и Rb^+ (0,149 нм), окружающих тетраэдры ZnI_4^{2-} . Принадлежность Cs_2ZnI_4 к структуре $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ задает расположение тетраэдров в двух неэквивалентных слоях в плоскостях (001). Интервал между слоями $0,5c = 0,7632$ нм, что заметно больше интервала между соседними тетраэдрами в каждом слое ($d_{\text{Zn-Zn}} \approx 0,49$ нм [13]), что задает слоистость кристалла Cs_2ZnI_4 и плоскость спайности (001) в них [12, 13].

Кристаллы Rb_2ZnI_4 ($z = 2$) также имеют слоевую структуру. Расстояние между слоями в них $c \cos \beta = 0,975$ нм. Для оценки интервала между тетраэдрами мы воспользовались данными по расположению атомов в кристалле Rb_2CoI_4 [14], имеющим очень близкие параметры моноклинной решетки и совпадающую пространственную группу с кристаллами Rb_2ZnI_4 . Оценка дает $d_{\text{Zn-Zn}} \approx 0,55$ нм. На слоистость Rb_2ZnI_4 указывает также легкое расщепление кристаллов по плоскости (001) [1]. Таким образом, несмотря на различие структур решеток Cs_2ZnI_4 и Rb_2ZnI_4 , в слоистом расположении тетраэдров в них имеется большое сходство, что определяет сходство спектров двух соединений. Слоистый характер кристаллов указывает также на квазидвумерный характер в них низкочастотных экситонов при их трансляции по ZnI_4^{2-} подрешетке, так как из-за большего интервала между слоями вероятность перескока экситонов между ними мала.

В Cs_2ZnI_4 экситонные полосы немного (на 0,01 эВ) сдвинуты в высокочастотную область по сравнению с Rb_2ZnI_4 (см. табл. 1), ширина запрещенной зоны в Cs_2ZnI_4 ($E_g = 5,385$ эВ) больше, чем в Rb_2ZnI_4 ($E_g = 5,08$ эВ). Высокочастотный сдвиг края поглощения и рост E_g обычно объясняют большей ионностью соединения [15]. Однако ионность Cs_2ZnI_4 ниже, чем Rb_2ZnI_4 , и причину высокочастотного сдвига и роста E_g следует искать в особенностях строения кристаллической решетки соединений.

Аномальный высокочастотный сдвиг положения экситонных полос и рост E_g с уменьшением ионности соединений наблюдался нами ранее в ряду изоструктурных соединений K_2CdI_4 , Rb_2CdI_4 и Cs_2CdI_4 [16] и обусловлен воздействием ионов щелочных металлов

на структурные элементы кристаллической решетки CdI_4^{2-} . С ростом ионного радиуса r_i в ряду M_2CdI_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) увеличивается сжатие тетраэдров CdI_4^{2-} щелочным окружением, что приводит к росту E_g [16]. Влияние давления на спектр поглощения ZnI_4^{2-} не изучалось. Однако мы предполагаем, что в исследуемых соединениях M_2ZnI_4 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) рост E_g с уменьшением ионности соединения, как и в соединениях M_2CdI_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), возможно, также обусловлен увеличивающимся сжатием структурных элементов ZnI_4^{2-} с ростом ионного радиуса щелочного металла ($r_i = 0,149$ нм (Rb^+), $r_i = 0,165$ нм (Cs^+)). Но для надежного установления общих закономерностей в спектрах соединений с общей формулой M_2ZnI_4 необходимо исследование других соединений этого ряда.

Температурная зависимость параметров длинноволновой экситонной полосы

В области длинноволновых экситонных полос (4,1–5,4 эВ) спектр поглощения измерялся в температурном интервале 90–300 К при нагревании и охлаждении образца. При каждом измерении образец при заданной температуре выдерживали 20 мин. Расщепление A -полосы на A_0 - и A_1 -полосу заметно только при низких температурах (рис. 2). С ростом температуры A_0 - и A_1 -полосы сливаются в одну полосу, поэтому длинноволновая A -полоса аппроксимировалась одноосцилляторным смешанным контуром. В том интервале температур, где проявляется более слабая A_0 -полоса, мы определяли спектральное положение E_m и полуширину Γ A_1 -полосы.

С ростом температуры A -полоса сдвигается линейно в низкочастотную область с $dE_m/dT \approx -5,2 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. По порядку величины значения dE_m/dT типичны для сходных ионных кристаллов, т.е. температурный

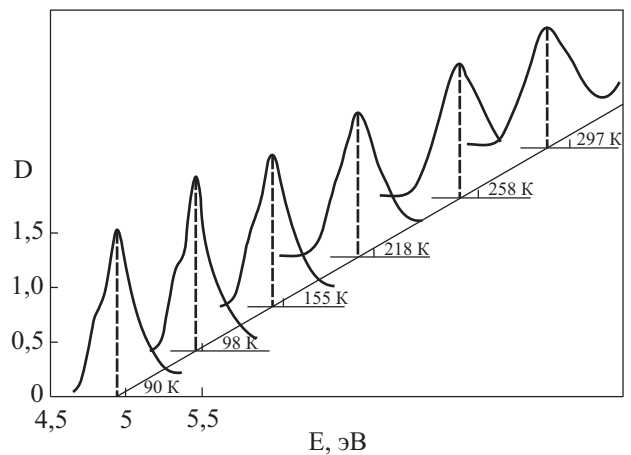


Рис. 2. Длинноволновая экситонная полоса поглощения в Rb_2ZnI_4 при различных температурах в интервале 90–300 К. Спектры получены при охлаждении образца. Толщина пленки 215 нм.

сдвиг экситонной полосы определяется экситон-фононным взаимодействием (ЭФВ). В измеренном интервале температур в зависимости $E_m(T)$ не наблюдаются никакие особенности, так как фазовые переходы в Rb_2ZnI_4 происходят при более низких температурах [1–4]. Зависимость $E_m(T)$ была изучена при нагревании и охлаждении образцов. Небольшое различие в $E_m(T)$ при таком измерении при $T < 200$ К, возможно, связано с образованием предшественников (predesors) сегнетоэластичной и низкоразмерной фаз, в полной мере проявляющихся при $T < 80$ К. Существование предшественников низкотемпературных фаз в нормальной фазе обнаружено в [11] при изучении ЯКР в близком по структуре сегнетоэластике Cs_2ZnI_4 , и их существование связывается с образованием зародышей низкотемпературных фаз при $T > T_{c1}$ (T_{c1} — температура фазового перехода в несоизмерную фазу).

Зависимость $\Gamma(T)$ более сложная. Анализ формы A -полосы показывает на преобладание гауссовой составляющей в ее контуре. Как показано в [17], гауссова форма полос поглощения свидетельствует о сильной экситон-фононной связи, при которой $\Gamma(T) \propto T^{1/2}$. Однако, как следует из рис. 3,б, эта зависимость заведомо не выполняется, так как производная $d\Gamma/dT$ рас-

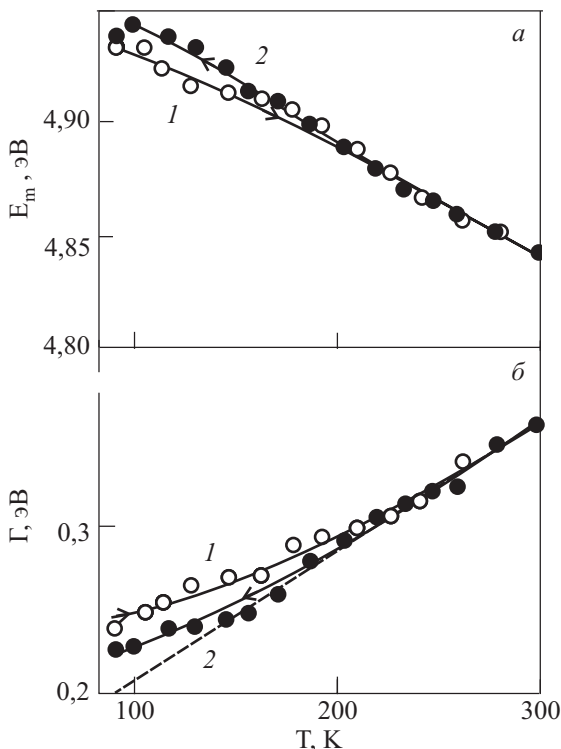


Рис. 3. Температурные зависимости спектрального положения $E_m(T)$ (а), и полуширины $\Gamma(T)$ (б) A -полосы в Rb_2ZnI_4 , полученные при нагревании (1) и охлаждении (2) образца, пунктир — температурная зависимость уширения A -полосы за счет ЭФВ $\Gamma_{\text{ph}}(T)$.

тет с ростом T . Мы предполагаем, что определенный вклад в полное уширение экситонной полосы вносят предшественники, концентрация которых тем больше, чем ниже температура и зависит также от термического запаздывания их зарождения или распада при измерении $\Gamma(T)$ при охлаждении или нагревании образца. На эту особенность указывает различие в ходе $\Gamma(T_{\downarrow\uparrow})$ при $T < 200$ К.

Для разделения двух вкладов в $\Gamma(T)$ мы учли, что соединение Rb_2ZnI_4 имеет слоистую структуру и при трансляции низкочастотных экситонов по ZnI_4^{2-} слоям имеет квазидвумерный характер. При двумерном распространении экситона теория ЭФВ [18] предсказывает линейную зависимость $\Gamma(T)$. Предполагая, что при $T > 200$ К образование зародышей отсутствует, мы аппроксимировали этот участок температуры линейной зависимостью, что дает $d\Gamma/dT = 1,06 \cdot 10^{-3}$ эВ/К. Экстраполируя эту зависимость до 90 К, можно отделить уширение полосы за счет предшественников низкотемпературных фаз $\Gamma_{\text{pr}}(T) = \Gamma(T) - \Gamma_{\text{ex-ph}}$. На рис. 3,б видно, что величина $\Gamma_{\text{pr}}(T)$ нелинейно возрастает при понижении T , а время релаксации зародышей больше времени измерения спектров ($\tau_m > 20$ мин) в каждой температурной точке. Следует отметить, что выводы относительно $\Gamma(T)$ получены на поликристаллических пленках Rb_2ZnI_4 . Для их дальнейшего уточнения следует провести измерения на монокристаллах или эпитаксиальных пленках.

Заключение

Впервые исследован собственный электронный спектр поглощения в тонких пленках сегнетоэластика Rb_2ZnI_4 . Сравнение со спектрами поглощения ZnI_2 и Cs_2ZnI_4 показало, что низкочастотные экситоны Rb_2ZnI_4 локализованы в ZnI_4^{2-} структурных слоях кристаллической решетки. Край междузонного поглощения в Rb_2ZnI_4 формируется прямыми разрешенными переходами с $E_g = 5,08$ эВ. Экситонные A - и B -полосы связаны с переходами между верхом валентной зоны, формируемой $5p$ -состояниями I и $3d$ Zn, и $4s$ Zn зоной проводимости. По положению A - и B -полос найдена энергия СО расщепления валентной зоны ($\Delta_{\text{CO}} = 0,77$ эВ). По температурной зависимости спектрального положения и полуширины экситонной A -полосы установлено, что температурный ход полуширины определяется ЭФВ и вкладом в уширение за счет предшественников низкотемпературных фаз.

1. K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 3850 (1984).
2. K. Gesi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, Suppl.2, Pt1, 387 (1985).
3. F. Shimizu and M. Takashige, *Ferroelectrics* **238**, 155 (2000).
4. D.L. Zagorsky, A.A. Bogyslavsky, I.S. Zheludev, G.K. Semin, and V.J. Pakhomov, *Twelfth European Crystallo-*

- graphic Meeting, Moscow, Aug. 20–29, 1989: Collect. Abstr. Vol.1/USSR Acad. Sci.*, 252 (1989).
5. Y.W. Zandbergen, G.C. Verschoor, and D.J.W. Ijda, *Acta Crystallogr.* **B35**, 3535 (1979).
 6. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Опт. и спектр.* **104**, 631 (2008).
 7. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *ФНТ* **28**, 406 (2002).
 8. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Сунь Цзя-Линь, *Оптика и спектр.* **78**, 436 (1995).
 9. A. Goldmann, *Phys. Status Solidi* **B81**, 9 (1977).
 10. М. Кардона, *Модуляционная спектроскопия*, Мир, Москва (1972).
 11. И.П. Александрова, С.В. Примак, Е.В. Шеметов, А.И. Круглик, *ФТТ* **33**, 1344 (1991).
 12. С.В. Мельникова, С.В. Примак, *ФТТ* **34**, 2173 (1992).
 13. H.-C. Gaebell and G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **515**, 133 (1984).
 14. V.H.J. Seifert and L. Stäudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429**, 105 (1977).
 15. R.S. Bauer and B.A. Huberman, *Phys. Rev.* **B13**, 3344 (1976).
 16. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *ФТТ* **47**, 460 (2005).
 17. А.М. Стоунхэм, *Теория дефектов в твердых телах*, Мир, Москва (1978), т. 1.
 18. M. Schreiber and Y. Toyozawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1528 (1982).

Excitonic absorption spectrum of Rb_2ZnI_4 thin films

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

The absorption spectrum of Rb_2ZnI_4 thin films is investigated in a spectral interval 3–6 eV at temperatures 90–290 K. It is established, that the compound qualifies as a directband dielectric, the low-frequency exciton excitations are located in the ZnI_4^{2-} structural layers of the crystal lattice and are quasi-two-dimensional in nature. At $T < 200$ K the temperature behavior of spectral position and half-width of the low frequency exciton band shows the effects of thermal memory caused by the predecessors of low-temperature phases.

PACS: **77.80.–e** Ferroelectricity and antiferroelectricity ;
77.80.Bh Phase transitions and Curie point ;
78.40.–q Absorption and reflection spectra: visible and ultraviolet.

Keywords: Rb_2ZnI_4 , thin film, spectra of absorption, excitons, ferroelastics.