

## Электронный спектр поглощения твердых растворов системы RbI–AgI–CsI

О.Н. Юнакова, В.К. Милославский

*Харьковский национальный университет, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина*

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

Vladimir.K.Miloslavsky@univer.kharkov.ua

Е.Н. Коваленко

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

Статья поступила в редакцию 3 января 2006 г., после переработки 7 февраля 2006 г.

Исследован спектр поглощения в районе фундаментальных электронных полос твердых растворов соединений в системе RbI–AgI–CsI: твердых растворов  $\text{Rb}_{2-2x}\text{Cs}_{2x}\text{AgI}_3$  в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 1$ ,  $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{Ag}_2\text{I}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,9$ ) и  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ). Во всех случаях обнаружен коротковолновый сдвиг экситонных полос и рост ширины запрещенной зоны  $E_g$  с увеличением концентрации  $\text{Cs}^+$ . В  $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{Ag}_2\text{I}_3$  обнаружен аномальный концентрационный ход полуширины экситонных полос, вызванный тенденцией к образованию упорядоченного твердого раствора при  $x = 0,5$ . Примесь  $\text{Cs}^+$  понижает устойчивость суперионного проводника  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  и способствует его распаду на соединения AgI и  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$ , но при  $x < 0,2$  не влияет на температуры фазовых переходов и энергию активации дефектов Френкеля в суперионном состоянии.

Досліджено спектр поглинання в районі фундаментальних електронних смуг твердих розчинів сполук у системі RbI–AgI–CsI: твердих розчинів  $\text{Rb}_{2-2x}\text{Cs}_{2x}\text{AgI}_3$  в інтервалі концентрацій  $0 \leq x \leq 1$ ,  $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{Ag}_2\text{I}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,9$ ) і  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ). В усіх випадках виявлено короткохвильовий зсув екситонних смуг і зростання ширини забороненої зони  $E_g$  зі збільшенням концентрації  $\text{Cs}^+$ . У  $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{Ag}_2\text{I}_3$  виявлено аномальний концентраційний хід напівширини екситонних смуг, викликаний тенденцією до утворення упорядкованого твердого розчину при  $x = 0,5$ . Домішка  $\text{Cs}^+$  знижує стійкість суперіонного провідника  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  і сприяє його розпаду на сполуки AgI та  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$ , але при  $x < 0,2$  не впливає на температури фазових переходів і енергію активації дефектів Френкеля в суперіонному стані.

PACS: 71.35.Cc, 74.25.Jb

**Ключевые слова:** тонкие пленки тройных соединений, экситонные спектры, твердые растворы, суперионный проводник, фазовые переходы.

В бинарных системах RbI–AgI кристаллизуются тройные соединения  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  и  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$ , в CsI–AgI —  $\text{CsAg}_2\text{I}_3$  и  $\text{Cs}_2\text{AgI}_3$  [1]. Согласно термографическим и рентгенофазовым исследованиям [2], в тройной системе RbI–AgI–CsI кристаллизуются соединения  $\text{CsAg}_2\text{I}_3$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  и твердые растворы  $\text{Rb}_{2-2x}\text{Cs}_{2x}\text{AgI}_3$ . Спектры поглощения тройных соединений  $\text{CsAg}_2\text{I}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{AgI}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$  и  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  изучались ранее [3–5]. В настоящей работе рассматривается возможность образования твердых растворов

$\text{Rb}_{2-2x}\text{Cs}_{2x}\text{AgI}_3$ ,  $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{Ag}_2\text{I}_3$ ,  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$  и исследуются их спектры поглощения.

Наибольший интерес представляет изучение влияния примеси Cs на спектр поглощения и фазовые переходы в тонких пленках суперионного проводника  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Влияние примеси Cs на электропроводность и температуры фазовых переходов в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  исследовалось в ряде работ [6–8]. По одним данным введение примеси Cs в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  приводит к снижению температур фазовых переходов, фазовый переход  $\gamma \leftrightarrow \beta$  1-го рода сменяется фазо-

вым переходом 2-го рода [6,7], по другим — не оказывает никакого влияния на энергию активации электропроводности и температуры фазовых переходов [8]. Теоретически предсказывается существенная зависимость температур фазовых переходов от дефектов [9].

Примеси существенно сказываются на спектрах поглощения суперионных соединений [10,11]. Низкие температуры перехода в суперионное состояние в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ( $T_{c1} = 122,0 \text{ К} - \gamma \leftrightarrow \beta$ -переход,  $T_{c2} = 208,6 \text{ К} - \beta \leftrightarrow \alpha$ -переход [12]) позволяют исследовать фазовые переходы в тонких пленках методами экситонной спектроскопии — изучением температурной зависимости параметров длинноволновой экситонной полосы (положения  $E_m(T)$  и полуширины  $\Gamma(T)$ ) [5].

Среди соединений системы  $\text{RbI-AgI-CsI}$   $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  имеет наиболее сложный спектр поглощения, обусловленный сложным строением кристаллической решетки [5]. Для проведения более точного анализа спектров поглощения тонких пленок  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$  мы предварительно исследовали более простые спектры смешанных пленок  $\text{Rb}_{2-2x}\text{Cs}_{2x}\text{AgI}_3$  и  $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{Ag}_2\text{I}_3$ .

### Эксперимент

Тонкие пленки  $\text{Rb}_{2-2x}\text{Cs}_{2x}\text{AgI}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{Ag}_2\text{I}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,9$ ) и  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) приготавливали путем испарения в вакууме расплава смеси чистых порошков  $\text{RbI}$ ,  $\text{CsI}$  и  $\text{AgI}$  стехиометрического состава на нагретые до  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  кварцевые подложки.

Фазовый состав пленок контролировался по спектрам поглощения, измеренным при  $T = 90 \text{ К}$ . Оптический контроль фазового состава пленок возможен из-за существенного различия в положении узкой длинноволновой экситонной полосы в тройных соединениях  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (3,363 эВ [5]),  $\text{CsAg}_2\text{I}_3$  (3,73 эВ [3]),  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$  и  $\text{Cs}_2\text{AgI}_3$  (4,43 эВ [3,4]) и  $\text{AgI}$  (2,93 эВ). При концентрациях  $\text{AgI}$   $x_{\text{AgI}} > 0,34$  в  $\text{Rb}_{2-2x}\text{Cs}_{2x}\text{AgI}_3$ ,  $x_{\text{AgI}} > 0,67$  в  $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{Ag}_2\text{I}_3$  и  $x_{\text{AgI}} > 0,83$  в  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$  в области прозрачности тройных соединений вблизи 2,93 эВ появляется полоса поглощения, обусловленная экситонным поглощением в  $\text{AgI}$ .

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-46 в области спектра 2,0–6,0 эВ при  $T = 90$  и  $290 \text{ К}$ . Параметры длинноволновой экситонной полосы (спектральное положение  $E_m$ , полуширина  $\Gamma$  и  $\varepsilon_{2m}$ ) определяли по методике [13] путем аппроксимации экспериментальной зависимости  $D(E)$  симметричным расчетным контуром, представляющим собой линейную комбинацию лоренцева и гауссова контуров.

### Спектры поглощения тонких пленок твердых растворов $\text{Rb}_{2-2x}\text{Cs}_{2x}\text{AgI}_3$

Соединения  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$  и  $\text{Cs}_2\text{AgI}_3$  кристаллизуются в орторомбическую решетку с четырьмя молекулами в элементарной ячейке (пространственная группа  $D_{2h}^{16}-P_{mna}$ ) с параметрами  $a = 10,26 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,89 \text{ \AA}$ ,  $c = 20,06 \text{ \AA}$  ( $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$ ) [14],  $a = 14,39 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,16 \text{ \AA}$  ( $\text{Cs}_2\text{AgI}_3$ ) [15]. Близкие значения параметров кристаллической решетки способствуют образованию твердых растворов  $\text{Rb}_{2-2x}\text{Cs}_{2x}\text{AgI}_3$  во всем интервале концентраций [2].

Спектры поглощения тонких пленок  $\text{Rb}_{2-2x}\text{Cs}_{2x}\text{AgI}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) подобны по структуре и положению основных полос (рис. 1). В спектрах наблюдается узкая и сильная полоса  $A_1$  при 4,38 эВ,

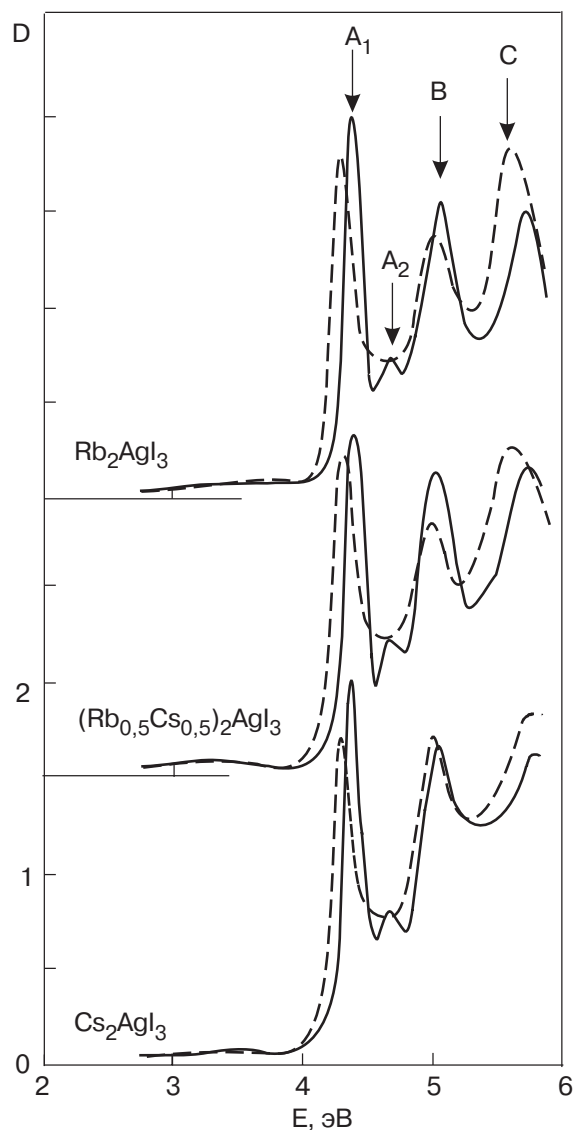


Рис. 1. Спектры поглощения тонких пленок  $\text{Rb}_{2-2x}\text{Cs}_{2x}\text{AgI}_3$  при  $T = 90 \text{ К}$  (сплошная линия) и  $290 \text{ К}$  (пунктир).

слабый уступ  $A_2$  (4,66 эВ) на фоне широкой В-полосы (5,06 эВ) и С-полоса (5,69 эВ).

С ростом температуры полосы А и В сдвигаются в длинноволновую область спектра, уширяются и ослабляются за счет экситон-фононного взаимодействия, что указывает на их связь с экситонными возбуждениями.

Относительно простой спектр поглощения тонких пленок  $Rb_{2-2x}Cs_{2x}AgI_3$ , по сравнению с  $CsAg_2I_3$  [3] и  $RbAg_4I_5$  [5], обусловлен более простым строением кристаллической решетки, структурным элементом которой являются одинарные цепи, состоящие из тетраэдров  $AgI_4^{2-}$  и ориентированные вдоль короткой оси  $\mathbf{b}$  [4,14,16]. В [4,16] показано, что электронные и экситонные возбуждения в  $M_2AgI_3$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) локализованы в AgI-подрешетке соединений. С учетом такой локализации предполагается, что в  $M_2AgI_3$ , как и в AgI, верх валентной зоны формируется  $4d$ -состояниями Ag и  $5p$ -состояниями I, а зона проводимости —  $5s$ -состояниями Ag. Расстояние между экситонными полосами А и В в  $Rb_{2-2x}Cs_{2x}AgI_3$   $\Delta E_{AB} = 0,68$  эВ близко к величине спин-орбитального (СО) расщепления в  $\beta$ -AgI  $\Delta_{co} = 0,78$  эВ [17]. Следовательно, В-полоса может соответствовать переходу из отщепленной за счет СО-взаимодействия верхней валентной зоны, аналогично С-полосе в  $\beta$ -AgI [17]. Однако расчет энергетического спектра  $Rb_2AgI_3$  методом присоединенных плоских волн с учетом спин-орбитального взаимодействия [16] дает плохое согласие с экспериментом. В [16] считают, что  $A_1$ -полоса в  $Rb_2AgI_3$ , как и в  $\beta$ -AgI, соответствует переходу в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, а В-полоса — в другой точке зоны Бриллюэна. Наиболее коротковолновая С-полоса с ростом температуры заметно сдвигается в длинноволновую область спектра и уширяется, что характерно для экситонных полос, однако интенсивность С-полосы с ростом  $T$  увеличивается, в то время как интенсивность экситонных полос  $A_1$  и В уменьшается (рис. 1). По-видимому, здесь имеет место наложение экситонной С-полосы на междузонное поглощение, край которого расположен в интервале 4,73 эВ ( $Rb_2AgI_3$ ) — 4,8 эВ ( $Cs_2AgI_3$ ), с ростом  $E$  до 6 эВ междузонное поглощение увеличивается. Взаимодействие С-полосы с непрерывным спектром приводит к автоионизации экситона. Температурный длинноволновый сдвиг экситонной С-полосы смещает ее в сторону меньшего междузонного поглощения, что приводит к снижению автоионизации экситона и способствует увеличению силы осциллятора С-полосы.

По спектральному положению и соотношению интенсивностей  $A_1$ - и  $A_2$ -полосы принадлежат к экситонной серии,  $1s$  ( $n = 1$ ) и  $2s$  ( $n = 2$ ) экситоны

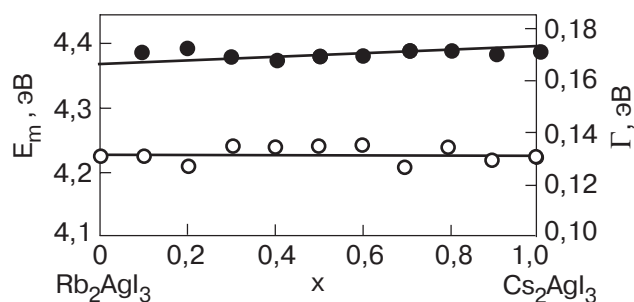


Рис. 2. Концентрационная зависимость спектрального положения  $E_m(x)$  (●) и полуширины  $\Gamma(x)$  ( $\circ$ )  $A_1$ -полосы в тонких пленках  $Rb_{2-2x}Cs_{2x}AgI_3$ .

соответственно, примыкающей к краю междузонного поглощения [4,16]. В рамках модели экситона Ванье–Мотта по положению  $A_1$ - и  $A_2$ -полос были определены энергия связи экситона  $R_{ex} = 4/3(E_{A2} - E_{A1})$  и ширина запрещенной зоны  $E_g = E_{A1} + R_{ex}$ . С увеличением  $x$  величины  $R_{ex}$  и  $E_g$  линейно возрастают:  $R_{ex} = 0,36 + 0,06x$  эВ,  $E_g = 4,73 + 0,07x$  эВ.

С ростом  $x$  край поглощения в  $Rb_{2-2x}Cs_{2x}AgI_3$  незначительно сдвигается в коротковолновую область спектра, положение длинноволновой экситонной  $A_1$ -полосы линейно меняется от 4,37 эВ ( $x = 0$ ) до 4,38 эВ ( $x = 1$ ) (рис. 2). Полуширина полосы  $A_1$ , в пределах ошибок определения, остается неизменной во всем интервале концентраций. Линейные концентрационные зависимости  $E_m(x)$ ,  $\Gamma(x)$ ,  $R_{ex}(x)$  и  $E_g(x)$  служат дополнительным доказательством локализации экситонных возбуждений в AgI-подрешетке соединений  $Rb_{2-2x}Cs_{2x}AgI_3$ .

Коротковолновый сдвиг края поглощения и рост  $E_g$  связывают обычно с большей ионностью соединения [18]. Однако с ростом  $x$  ионность соединений  $Rb_{2-2x}Cs_{2x}AgI_3$  уменьшается. Учитывая локализацию экситонных и электронных возбуждений в AgI-подрешетке соединений, рост  $E_g$  и коротковолновый сдвиг края поглощения с ростом  $x$  можно объяснить следующим. С ростом  $x$  увеличивается растяжение цепочек из тетраэдров  $AgI_4$  вдоль оси  $\mathbf{b}$  (постоянная решетки растет от  $b = 4,89$  Å в  $Rb_2AgI_3$  до  $b = 5,02$  Å в  $Cs_2AgI_3$ ). Растяжение цепочек увеличивает трансляционную массу экситона  $M = m_e + m_h$  [19], что приводит к росту  $R_{ex}$  и, соответственно,  $E_g$ .

### Спектры поглощения тонких пленок

#### $Rb_xCs_{1-x}Ag_2I_3$

Как отмечалось выше, в системе CsI–AgI при  $x_{AgI} = 0,66$  образуется соединение  $CsAg_2I_3$  [1], аналогичное соединение в системе RbI–AgI не обнаружено.  $CsAg_2I_3$  имеет орторомбическую решетку с четырьмя молекулами в элементарной ячейке, пара-

метры решетки  $a = 11,08 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,74 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,23 \text{ \AA}$  [20]. В отличие от  $M_2AgI_3$  ( $M = Rb, Cs$ ) в  $CsAg_2I_3$  тетраэдры  $AgI_4^{2-}$  образуют двойные цепи, ориентированные вдоль короткой оси  $c$  [20], что обуславливает более сложный спектр поглощения.

Спектры поглощения тонких пленок  $Rb_xCs_{1-x}Ag_2I_3$  подобны по структуре и незначительно отличаются по положению основных полос поглощения. В спектре  $CsAg_2I_3$  при 90 К наблюдается ряд экситонных полос (рис. 3):  $A_0$  при 3,69 эВ и  $A_1$ -полоса при 3,84 эВ, слабая  $A_2$ -полоса при 4,15 эВ и интенсивная В-полоса при 4,56 эВ. Как и в предыдущих соединениях, температурный ход параметров А- и В-полос свидетельствует об их экситонном происхождении. Высокочастотные полосы  $C_1$  (5,08 эВ) и  $C_2$  (5,44 эВ) не испытывают заметного сдвига и ослабления с ростом  $T$  и соответствуют межзонному поглощению.

Подробный анализ спектра поглощения  $CsAg_2I_3$  проведен в [3,21]. Предполагается, что в  $CsAg_2I_3$ , как и в других тройных соединениях систем  $MI-AgI$  ( $M = K, Rb, Cs$ ), низкочастотные экситонные и электронные возбуждения локализуются в  $AgI$ -подрешетке, т.е. в двойных цепях, состоящих из тетраэдров  $AgI_4$  [3,21]. Низкочастотный дублет из  $A_0$ - и  $A_1$ -полос связывается с возбуждением экситонов, генетически связанных с междузонными прямыми переходами в точках  $k_z = 0$  и  $k_z = \pi/c$  одномерной зоны Бриллюэна. Сильная экситонная В-полоса на фоне непрерывного спектра междузонного поглощения появляется в результате давидовского расщепления экситонных зон за счет взаимодействия одинарных цепей в двойной цепи, сходного с давидовским расщеплением в молекулярных кристаллах и димерах. Электронные полосы  $C_1$  и  $C_2$  также являются результатом давидовского расщепления электронных зон [3,21].

Как следует из спектров поглощения (рис. 3), твердые растворы  $Rb_xCs_{1-x}Ag_2I_3$  образуются вплоть до  $x = 0,9$ . В пленках с  $x = 0,9$  в области прозрачности появляется слабая полоса при 3,37 эВ, по положению совпадающая с длинноволновой экситонной полосой в  $RbAg_4I_5$  [5], т.е. при  $x \geq 0,9$  в пленках появляется примесь фазы  $RbAg_4I_5$ . При испарении смеси стехиометрического состава  $RbAg_2I_3$  в пленке присутствуют две фазы:  $RbAg_4I_5$  ( $A^I$ -полоса при 3,37 эВ) и  $Rb_2AgI_3$  (полосы  $A_1^{II}$  (4,38 эВ),  $A_2^{II}$  (4,66 эВ),  $B^{II}$  (5,04 эВ),  $C^{II}$  (5,69 эВ)), соединение  $RbAg_2I_3$  не образуется.

Исходя из интенсивности низкочастотных полос  $A_0$ - и  $A_1$ -полосы соответствуют возбуждению экситонов в основное состояние  $n = 1$  ( $1s$ -экситоны) и примыкают к краю прямых разрешенных междузонных переходов. Более слабые  $A_2$ -полосы связа-

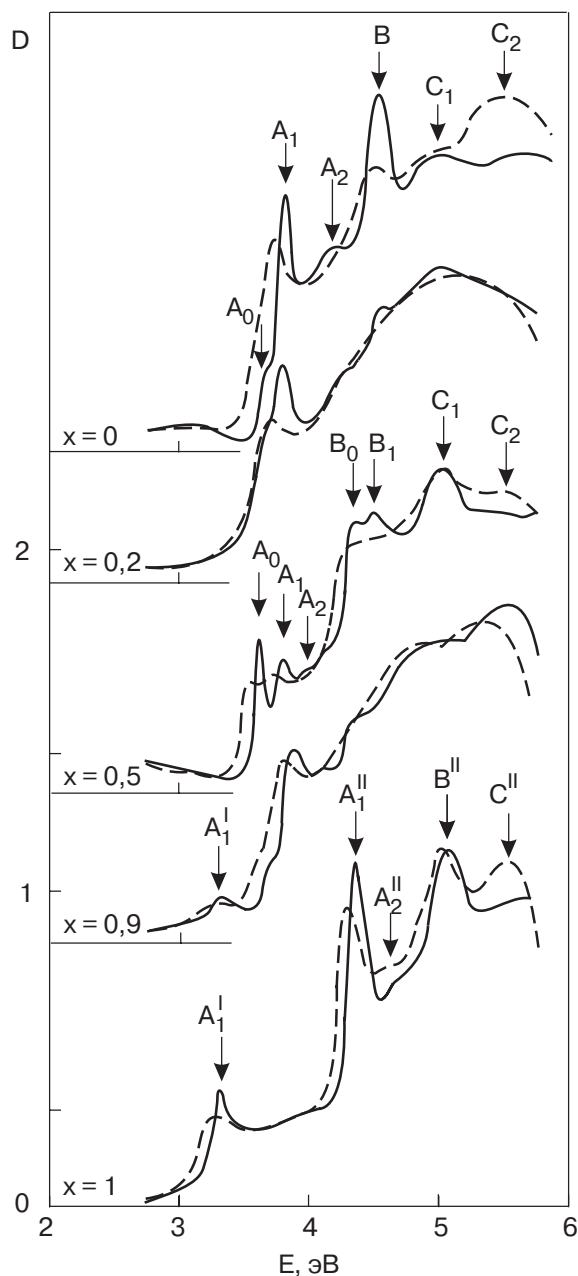


Рис. 3. Спектры поглощения тонких пленок  $Rb_xCs_{1-x}Ag_2I_3$  при  $T = 90 \text{ К}$  (сплошная линия) и  $290 \text{ К}$  (пунктир).

ны с возбуждением  $2s$ -экситонов ( $n = 2$ ). Считая, что полосы  $A_1$  и  $A_2$  образуют экситонную серию, мы определили энергию связи экситонов  $R_{ex}$ . В интервале  $0 \leq x \leq 0,9$   $R_{ex}(x) = 0,44 - 0,22x$  эВ. Предполагая, что наиболее длинноволновой  $A_0$ -полосе соответствует экситон с той же энергией связи, была определена ширина запрещенной зоны соединений  $E_g = E_{A0} + R_{ex}$ . С ростом  $x$  величина  $E_g$  уменьшается:  $E_g(x) = 4,1 - 0,2x$  эВ. Уменьшение  $E_g$  с ростом  $x$ , несмотря на увеличение ионности соединений  $Rb_xCs_{1-x}Ag_2I_3$ , по-видимому, как и в случае

$\text{Rb}_{2-2x}\text{Cs}_{2x}\text{AgI}_3$ , обусловлено той же причиной — изменением трансляционной массы экситона из-за деформаций в двойной цепочке тетраэдров  $\text{AgI}_4$ , ориентированной вдоль короткой оси  $c$ .

Концентрационные зависимости положения и полуширины длинноволновых экситонных полос  $A_0$  и  $A_1$  приведены на рис. 4. Разупорядочение в подрешетке  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{I}$  при малых  $x$  приводит к незначительному увеличению полуширины полос (рис. 4). В интервале концентраций  $0,2 \leq x \leq 0,9$  на зависимостях  $\Gamma(x)$  полос  $A_0$  и  $A_1$  наблюдается минимум при  $x = 0,5$ , что свидетельствует о тенденции к образованию упорядоченного твердого раствора  $\text{Rb}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{Ag}_2\text{I}_3$ . Хорошо известно, что в разупорядоченных твердых растворах максимальная величина  $\Gamma$  достигается при  $x = 0,5$ . В спектре поглощения тонких пленок  $x = 0,5$  (рис. 3) присутствуют узкие полосы  $A_0$  и  $A_1$ , наблюдается также расщепление В-полосы на  $B_0$  и  $B_1$ , незаметное при других концентрациях из-за сильного уширения В-полосы за счет наложения ее на непрерывный спектр [21]. Полуширина полос  $A_0$  и  $A_1$  в интервале  $0,2 \leq x \leq 0,9$  меняется мало.

Нехарактерная для твердых растворов концентрационная зависимость полуширины  $\Gamma(x)$  и линейная зависимость  $E_g(x)$  подтверждают локализацию

экситонных возбуждений в AgI-подрешетке соединений.

Величина расщепления А-полосы  $\Delta E_A = E_{A1} - E_{A0}$  заметно больше при больших  $x$  (рис. 4). Как отмечено выше, низкочастотный дублет обусловлен возбуждением экситонов, связанных генетически с междузонными переходами в точках  $k_z = 0$  и  $\pi/c$  одномерной зоны Бриллюэна [21]. В работе [22] методом сильной связи показано, что ширина разрешенных зон пропорциональна резонансным интегралам, построенным на волновых функциях эквивалентных ионов цепочки, расстояние между которыми в нашем случае  $r_0 = c$  (цепочки вытянуты вдоль оси  $c$ ). При  $r_0 > 2a_i$  ( $a_i$  — радиус  $i$ -орбитали) резонансные интегралы равны [22]

$$J_i(r_0) = \frac{f(a_i r_0)}{r_0} \exp(-\alpha_i r_0),$$

где  $\alpha_i = a_i^{-1}$ ,  $f(\alpha_i r_0)$  — степенная функция, слабо зависящая от безразмерного параметра  $\alpha_i r_0$ . Замещение ионов  $\text{Cs}^+$  ионами меньшего радиуса  $\text{Rb}^+$  приводит, по-видимому, к уменьшению параметров решетки и, в частности, параметра  $c$ , а  $J_i(r_0)$  соответственно растет. Таким образом, уширение зон с уменьшением параметра  $r_0$  сопровождается увеличением  $\Delta E_A$ .

### Спектры поглощения тонких пленок $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$

В интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0,2$  спектры поглощения тонких пленок  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$  подобны по структуре и положению основных полос поглощения (рис. 5). На краю фундаментальной полосы поглощения наблюдается узкая интенсивная  $A_1$ -полоса при 3,36 эВ, в более коротковолновой области спектра расположены полосы В (4,1 эВ),  $A_1^{\text{II}}$  (4,4 эВ),  $C_1$  (5,08 эВ) и  $C_2$  (5,5 эВ). А- и В-полосы связаны с экситонными возбуждениями. Положение и интенсивность С-полос с ростом температуры практически не меняются. Эти полосы мы связываем с межзонным поглощением.

Подробно спектр поглощения  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  анализировался в [5], где показано, что экситонные и электронные возбуждения локализованы в AgI-подрешетке соединения, а сложный характер спектра обусловлен наличием в решетке трех групп катионных мест Ag(II), Ag(III) и Ag(C), неравномерно заселенных ионами  $\text{Ag}^+$ : на 24 тетраэдрические пустоты в подрешетках Ag(II) и Ag(III) приходится 9,4 и 5,5 ионов  $\text{Ag}^+$ , в Ag(C) на 8 пустот — 0,9 иона  $\text{Ag}^+$  [10]. Длинноволновые экситонные полосы  $A_1$  и В соответствуют возбуждению экситонов в подрешетках Ag(II) и Ag(III) соответственно [5].

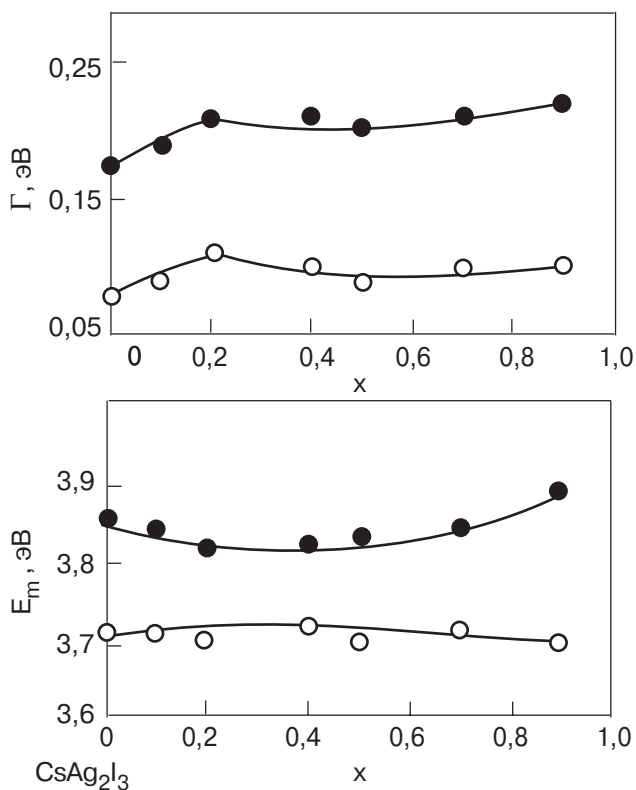


Рис. 4. Концентрационная зависимость спектрального положения  $E_m(x)$  и полуширины  $\Gamma(x)$  длинноволновых  $A_0$  (○) и  $A_1$  (●) экситонных полос в  $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{Ag}_2\text{I}_3$ .

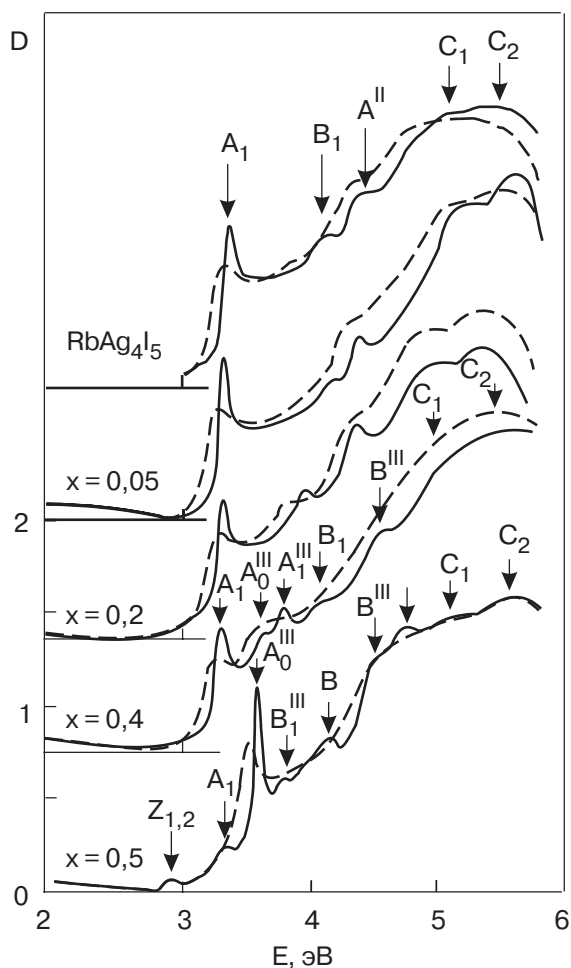


Рис. 5. Спектры поглощения тонких пленок  $Rb_{1-x}Cs_xAg_4I_5$  при  $T = 90$  К (сплошная линия) и 290 К (пунктир).

Экспериментально определенные значения положения  $E_m = 3,36$  эВ и полуширины  $\Gamma = 0,1$  эВ длинноволновой экситонной полосы  $A_1$  в  $Rb_{1-x}Cs_xAg_4I_5$  в пределах ошибок определения остаются неизменными в исследуемом интервале концентраций ( $0 \leq x \leq 0,5$ ), что является дополнительным доказательством локализации экситонных возбуждений в AgI-подрешетке соединений.

Полоса  $A_1^{II}$  (4,43 эВ) по положению совпадает с длинноволновой экситонной полосой в  $Rb_2AgI_3$ . С ростом  $x$  интенсивность  $A_1^{II}$ -полосы растет, т.е. увеличивается доля  $Rb_2AgI_3$  в пленках. Выделение фазы  $Rb_2AgI_3$  наблюдалось также при введении в  $RbAg_4I_5$  других примесей, например К [11], Sm, Yb [10].

В спектрах поглощения  $Rb_{1-x}Cs_xAg_4I_5$  при  $x > 0,2$  появляются дополнительные полосы поглощения  $A_0^{III}$ ,  $A_1^{III}$  и  $B^{III}$ , по положению соответствующие экситонным полосам  $A_0$ ,  $A_1$  и  $B$  в  $Rb_{1-x}Cs_xAg_2I_3$ , т.е. в пленках появляется существенная примесь фазы  $Rb_{1-x}Cs_xAg_2I_3$ . Длинноволновая  $A_1$ -полоса с ростом

$x$  заметно ослабляется, а интенсивность полос  $A_0^{III}$ ,  $A_1^{III}$  и  $B^{III}$ , напротив, растет. И уже при  $x = 0,5$  в спектре тонких пленок состава  $Rb_{0,5}Cs_{0,5}Ag_4I_5$  доминируют полосы  $A_0^{III}$ ,  $A_1^{III}$  и  $B^{III}$ ,  $A_1$ -полоса проявляется в виде слабого уступа при 3,36 эВ, кроме того, в спектре возникает дополнительная полоса при 2,9 эВ, соответствующая экситонной  $Z_{1,2}$ -полосе в AgI [17].

Таким образом, при испарении смеси порошков состава  $Rb_{1-x}Cs_xAg_4I_5$  твердые растворы образуются в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0,2$ , что согласуется с данными [6–8], при  $x > 0,2$  появляется фаза  $Rb_{1-x}Cs_xAg_2I_3$ , которая с ростом  $x$  становится доминирующей. По-видимому, образование соединений  $Rb_{1-x}Cs_xAg_2I_3$  энергетически более выгодно, чем  $Rb_{1-x}Cs_xAg_4I_5$ . При больших  $x$  ( $x = 0,5$ ) образуется преимущественно фаза  $Rb_{1-x}Cs_xAg_2I_3$  и выделяется AgI. Увеличение доли непроводящей фазы  $Rb_{1-x}Cs_xAg_2I_3$  в  $Rb_{1-x}Cs_xAg_4I_5$  с ростом  $x$  приводит к существенному уменьшению проводимости при  $x > 0,2$ , обнаруженному в [6–8].

#### Температурная зависимость параметров $A_1$ -полосы в $Rb_{1-x}Cs_xAg_4I_5$

С целью установления влияния примеси  $Cs^+$  на температуры фазовых переходов в суперионных проводниках  $Rb_{1-x}Cs_xAg_4I_5$  исследован спектр поглощения тонких пленок  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2$ . Измерения спектра в области  $A_1$ -полосы проведены в 22 температурных точках при нагревании и охлаждении образца в интервале температур 90–290 К, включающем температуры фазовых переходов.

Температурные зависимости положения и полуширины  $A_1$ -полосы для исследуемых концентраций приведены на рис. 6. В интервале 90–122 К  $A_1$ -полоса линейно сдвигается в длинноволновую область спектра с близкими температурными коэффициентами для всех  $x$ :  $dE_m/dT \approx -1,5 \dots -2 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. При  $T_{c1} = 122$  К в зависимостях  $E_m(T)$  в пленках с примесью Cs наблюдается резкий излом ( $dE_m/dT \approx -3,6 \dots -3,8 \cdot 10^{-4}$  эВ/К в интервале  $122 \text{ К} \leq T \leq 208 \text{ К}$ ), в отличие от чистых пленок  $RbAg_4I_5$ , в которых  $E_m(T)$  в интервале 122–160 К практически не меняется и только при  $T > 160$  К появляется линейный сдвиг  $A_1$ -полосы со значительно большим температурным коэффициентом  $dE_m/dT = -1,1 \cdot 10^{-3}$  эВ/К. При  $T_{c2} = 208$  К наблюдается излом в зависимости  $E_m(T)$  для всех  $x$ , при  $T > 208$  К  $dE_m/dT$  уменьшается до  $-1,8 \cdot 10^{-4}$  эВ/К ( $x = 0$ ),  $-2,4 \dots -2,6 \cdot 10^{-4}$  эВ/К ( $x = 0,05-0,2$ ).

В температурных зависимостях полуширины  $\Gamma(T)$  существуют особенности вблизи тех же температур  $T_{c1} = 122$  К и  $T_{c2} = 208$  К. До 122 К ( $\gamma$ -фаза) полуширина экситонной полосы растет линейно ( $d\Gamma/dT \approx$

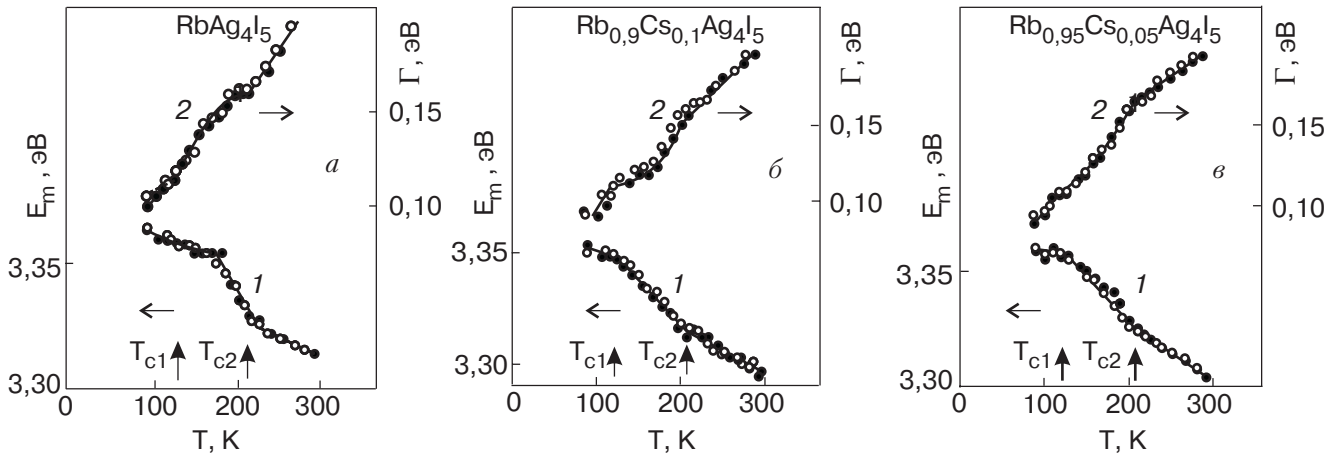


Рис. 6. Температурные зависимости спектрального положения  $E_m(T)$  (1) и полуширины  $\Gamma(T)$  (2) длинноволновой экситонной полосы в тонких пленках  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$ , снятые при нагревании и охлаждении образца:  $x = 0$  (а); 0,1 (б); 0,05 (в).

$\approx 3,5-4,3 \cdot 10^{-4}$  эВ/К), в  $\beta$ -фазе ( $122 \text{ K} \leq T \leq 208 \text{ K}$ ) наблюдается сильный рост  $\Gamma$ . Резкое увеличение  $\Gamma(T)$  при переходе в суперионную  $\beta$ -фазу связано с генерацией большого числа дефектов Френкеля, сопровождающейся разупорядочением Ag-подрешетки. Генерация дефектов Френкеля продолжается и в  $\alpha$ -фазе ( $T > T_{c2}$ ), о чем свидетельствует большее значение  $d\Gamma/dT \approx 5,2-6,2 \cdot 10^{-4}$  эВ/К по сравнению с  $\gamma$ -фазой. Таким образом, в диэлектрической  $\gamma$ -фазе уширение экситонной полосы определяется экситон-фононным взаимодействием ( $\Gamma_{\text{ph}}$ ), в суперионных  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазах существенный вклад в уширение вносит рассеяние экситонов на кулоновских флуктуациях, создаваемых дефектами Френкеля ( $\Gamma_F$ ) [23].

Следует отметить, что зависимости  $E_m(T)$  и  $\Gamma(T)$ , снятые при нагревании и охлаждении образцов, совпадают, что свидетельствует об отсутствии термоинерционности, в отличие от соединений с примесью К ( $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$ ), для которых  $E_m(T)$  и  $\Gamma(T)$ , полученные при прямом и обратном ходе  $T$ , существенно отличаются, особенно при больших  $x$  [11]. По-видимому, в  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$  ( $x \leq 0,2$ ), как и в чистом  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , значения энергии активации дефектов Френкеля низкие и релаксационные процессы протекают быстро.

Форма экситонной полосы в  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазах гауссова, поэтому полная полуширина в этом интервале температур  $\Gamma^2 = \Gamma_{\text{ph}}^2 + \Gamma_F^2$ .  $\Gamma_F$  пропорциональна концентрации дефектов Френкеля  $n_F$ , определяемой законом Аррениуса:

$$n_F = N \exp(-u_F/kT).$$

Считая, что  $\Gamma_{\text{ph}}$  во всем температурном интервале изменяется по тому же закону, что и в  $\gamma$ -фазе, мы выделили из общей полуширины  $\Gamma$  составляющую

$\Gamma_F$  и из зависимости  $\ln \Gamma_F(T^{-1})$  определили энергию активации дефектов Френкеля  $u_F$ . В пределах ошибок определения были получены значения  $u_F \approx 0,03$  эВ в пленках при  $0 < x \leq 0,2$  и  $u_F \approx 0,046$  эВ при  $x = 0$ , т.е. в примесных пленках релаксация происходит еще быстрее, чем в чистых.

Таким образом, из анализа зависимостей  $E_m(T)$  и  $\Gamma(T)$  определены температуры фазовых переходов  $\gamma \leftrightarrow \beta$  ( $T_{c1} = 122 \text{ K}$ ) и  $\beta \leftrightarrow \alpha$  ( $T_{c2} = 208 \text{ K}$ ) в тонких пленках  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$ , постоянные в интервале  $0 \leq x \leq 0,2$ . Энергия активации дефектов Френкеля  $u_F$  в этом интервале  $x$  меняется мало, что согласуется с выводами [8].

### Заключение

Из анализа спектров поглощения установлено, что твердые растворы  $\text{Rb}_{2-2x}\text{Cs}_{2x}\text{AgI}_3$  образуются во всем интервале концентраций:  $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{Ag}_2\text{I}_3$  — в интервале  $0 \leq x \leq 0,9$ ;  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$  — в интервале  $0 \leq x \leq 0,2$ .

Концентрационные зависимости параметров длинноволновой экситонной полосы и ширины запрещенного промежутка  $E_g(x)$  подтверждают локализацию экситонных и электронных возбуждений в AgI-подрешетке соединений.

Рост ширины запрещенной зоны с увеличением примеси  $\text{Cs}^+$  в исследуемых твердых растворах, по-видимому, обусловлен увеличением трансляционной массы экситона из-за растяжения цепочек  $\text{AgI}_4$  вдоль короткой оси.

Введение ионов  $\text{Cs}^+$  в суперионный проводник  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  при  $x \leq 0,2$  не приводит к изменению температур фазовых переходов и существенному изменению энергии активации дефектов Френкеля, что согласуется с данными по исследованию электро-

- проводности [8]. В то же время введение даже малых концентраций  $\text{Cs}^+$  снижает устойчивость  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (увеличивается примесь непроводящей фазы  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_2\text{I}_3$ ). При  $x > 0,2$  в пленках появляется примесь непроводящей фазы  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_2\text{I}_3$ , которая с ростом  $x$  становится доминирующей.
1. J.N. Bradley and P.D. Greene, *Trans. Farad. Soc.* **63**, 530, part. 2, 424 (1967).
  2. М.Д. Пятунин, И.И. Кожина, Е.Г. Парижская, *Вестник ЛГУ*, сер. 4, 104 (1987).
  3. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Сунь Цзя-Линь, *Оптика и спектроскопия* **80**, 643 (1996).
  4. В.К. Милославский, Сунь Цзя-Линь, О.Н. Юнакова, *УФЖ* **41**, 471 (1996).
  5. В.К. Милославский, Сунь Цзя-Линь, О.Н. Юнакова, *Функц. мат.* **1**, 51 (1994).
  6. А.Л. Деспотули, Н.В. Личкова, Ф.И. Кукоз, В.Н. Загороднев, *ФТТ* **26**, 2214 (1984).
  7. А.Л. Деспотули, *ФТТ* **25**, 3155 (1983).
  8. В.Н. Загороднев, Н.В. Личкова, Е.Б. Якимов, *Известия АН СССР, серия «Неорганические материалы»* **22**, 1538 (1986).
  9. Ю.Я. Гуревич, А.К. Иванов-Шиц, *Электрохимия* **13**, 1593 (1977).
  10. А.Л. Деспотули, Л.А. Матвеева, *ФТТ* **41**, 218 (1999).
  11. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Оптика и спектроскопия* **99**, 985 (2005).
  12. S. Geller, *Phys. Rev.* **B14**, 58 (1976).
  13. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Сунь Цзя-Линь, *Оптика и спектроскопия* **78**, 436 (1995).
  14. J.D. Brown, H.E. Haward-Lock, and M. Natarian, *Can. J. Chem.* **55**, 1511 (1977).
  15. C. Brink and C.H. McGillavri, *Acta Crystallogr.* **2**, 158 (1949).
  16. K. Edamatsu, T. Nanba, and M. Ikesawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 314 (1989).
  17. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, *УФЖ* **32**, 362 (1987).
  18. R.S. Bauer and V.A. Huberman, *Phys. Rev.* **B13**, 3344 (1976).
  19. Р. Нокс, *Теория экситонов*, Мир, Москва (1966).
  20. C. Brink, N.F. Binnenijk, and J. VandeLinde, *Acta Cryst.* **7**, 176 (1954).
  21. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Е.Н. Коваленко, Сунь Цзя-Линь, *ФТТ* **38**, 3005 (1996).
  22. Дж. Каллуэй, *Теория энергетической зонной структуры*, Мир, Москва (1969).
  23. И.Х. Акоюян, Б.В. Бондарев, Д.Н. Громов, А.Б. Куклов, Б.В. Новиков, *ФТТ* **29**, 2263 (1987).

Electronic absorption spectrum of solid  
RbI–AgI–CsI solutions

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

The absorption spectra in the region of fundamental electronic bands have been studied in solid RbI–AgI–CsI solutions:  $\text{Rb}_{2-2x}\text{Cs}_{2x}\text{AgI}_3$  in the concentration interval  $0 \leq x \leq 1$ ,  $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{Ag}_2\text{I}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.9$ ) and  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ). In all cases a high-frequency displacement of the exciton bands and an increase in the forbidden band  $E_g$  with the  $\text{Cs}^+$  concentration was observed. In  $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{Ag}_2\text{I}_3$  an anomalous concentration dependence of the exciton band half-width was found, which was due to the tendency of ordering in the solid solution at  $x = 0.5$ . The doping with  $\text{Cs}^+$  decreases the stability of the superionic conductor  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  and promotes its disintegration into AgI and  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$ , but in the interval  $0 \leq x \leq 0.2$  the doping does not affect the phase transition temperatures and activation energy of the Frenkel defects in the superionic state.

**Keywords:** thin films of threefold compounds, exciton spectrum, solid solutions, superionic conductor, phase transitions.