

## Экситонный спектр поглощения и фазовые переходы в тонких пленках сегнетоэластиков $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ и $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$

О.Н. Юнакова<sup>1</sup>, В.К. Милославский<sup>1</sup>, Е.Н. Коваленко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина  
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина

<sup>2</sup>Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины  
ул. Новгородская, 1, г. Харьков, 61145, Украина  
E-mail: Vladimir.K.Miloslavsky@univer.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 16 января 2003 г., после переработки 18 марта 2003 г.

Исследован спектр поглощения тонких пленок сегнетоэластиков  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  (M: Cs, Rb) со структурой типа  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  в интервале энергий 3–6 эВ и температур 90–420 К. Установлено, что оба соединения относятся к прямозонным диэлектрикам, и низкочастотные электронные и экситонные возбуждения локализованы в  $\text{CdI}_4^{2-}$  структурных элементах кристаллической решетки соединений. По температурным зависимостям спектрального положения и полуширины низкочастотных экситонных полос в  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  обнаружен фазовый переход при 380 К (парафаза → несоразмерная), фазовый переход I рода при 320 К (несоразмерная → первая сегнетоэластическая) и II рода при 210 К (первая → вторая сегнетоэластические фазы). Подобные, но менее выраженные, фазовые переходы найдены в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  при более низких температурах. В сегнетоэластических фазах исследованных соединений появляется дополнительное уширение полос, связанное, по-видимому, с рассеянием экситонов на флуктуации деформации в области доменных границ.

Досліджено спектр поглинання тонких плівок сегнетоеластиків  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  (M: Cs, Rb) зі структурою типу  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  в інтервалі енергій 3–6 еВ і температур 90–420 К. Виявлено, що обидві сполуки належать до прямозонних діелектриків, і низькочастотні електронні та екситонні збудження локалізовано в  $\text{CdI}_4^{2-}$  структурних елементах кристалічної ґратки сполук. По температурним залежностям спектрального положення та напівширини низькочастотних екситонних смуг у  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  виявлено фазовий перехід при 380 К (парафаза → неспіврозмірна), фазовий перехід I роду при 320 К (неспіврозмірна → перша сегнетоеластична) і II роду при 210 К (перша → друга сегнетоеластичні фази). Подібні, але менш виражені, фазові переходи знайдено в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  при більш низьких температурах. У сегнетоеластичних фазах досліджених сполук з'являється додаткове уширення смуг, що зв'язано, мабуть, з розсіюванням екситонів на флуктуації деформації в області доменних границь.

PACS: 77.80.-e, 77.80.Bh, 78.40.-q

### Введение

Интерес к соединениям  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  (M: Cs, Rb) связан с проявлением в них при низких температурах сегнетоэлектрических и сегнетоэластических свойств. Результаты термографического анализа систем  $\text{MI-CdI}_2$  указывают на образование соединений с температурой плавления 210 °С ( $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ ) и 216 °С ( $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ ) [1].

Кристаллическая структура наиболее изучена в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ . При приготовлении кристаллов из расплава  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  при комнатной температуре имеет орторомбическую решетку типа  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  с параметрами  $a = 10,74$ ,  $b = 8,458$  и  $c = 14,85$  Å (пространственная группа  $P_{nma}$ ,  $Z = 4$ ) [2,3]. Однако при получении из водного раствора  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  формируется в моноклинную решетку типа  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$  с параметрами  $a = 7,827$ ,

$b = 8,397$ ,  $c = 11,05 \text{ \AA}$  [4] ( $P12_1/m$ ;  $Z = 2$ ). Кристаллы второго типа при нагревании свыше  $120^\circ \text{C}$  переходят в орторомбическую фазу. По данным [2]  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  орторомбической модификации при понижении температуры испытывает ряд фазовых переходов в сегнетоэластическое состояние: при  $332 \text{ K}$  из соразмерной в несоразмерную фазу, при  $260 \text{ K}$  фазовый переход в моноклинную и при  $180 \text{ K}$  в триклинную сегнетоэластические фазы. Аналогичные фазовые переходы отсутствуют для кристаллов второго типа. Фазовые переходы проявляются в температурных зависимостях удельной теплоемкости [5], диэлектрической проницаемости [6,7] и двулучепреломления [2,7].

Соединение  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  изучено менее и данные о его кристаллической структуре неполны. Согласно [8] кристаллы  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  имеют моноклинную структуру типа  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$  с параметрами  $a = 8,004$ ,  $b = 8,323$  и  $c = 10,16 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108,36^\circ$ , однако в работе не указан способ выращивания кристаллов. В работе [9] в кристаллах, выращенных из расплава, по температурной зависимости диэлектрической проницаемости были обнаружены два фазовых перехода при  $150$  и  $210 \text{ K}$ . Авторы [9], следуя данным [8], приписывают фазовые переходы  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  со структурой типа  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ , хотя аналогичные фазовые переходы в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  той же структуры не были обнаружены. В то же время по температурному ходу интенсивности полос люминесценции примесных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ , играющих роль чувствительных зондов, обнаружены более высокотемпературные фазовые переходы при  $T_{c1} = 384 \text{ K}$ ,  $T_{c2} = 325 \text{ K}$ , помимо перехода при  $T_{c3} = 216 \text{ K}$  [10]. Авторы [10] по аналогии с  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  приписывают в  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  такую последовательность фаз: при  $T > T_{c1}$  — парафаза, в интервале  $T_{c1} - T_{c2}$  — несоразмерная фаза, ниже  $T_{c2}$  — сегнетоэластические фазы. Предполагается, что в кристаллах, выращенных из расплава,  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  формируется в структуру типа  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ , хотя структурные исследования в [10] не были проведены. Следует также отметить, что собственные спектры поглощения соединений  $\text{M}_2\text{CdI}_4$ , как нам известно, не исследованы. В то же время представляет интерес изучение экситонных состояний в соединениях и влияние фазовых переходов на параметры экситонных полос.

В настоящей работе приведены результаты исследования спектров поглощения тонких пленок  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  в спектральной области  $2\text{--}6 \text{ эВ}$  и в интервале  $90\text{--}420 \text{ K}$ , включающем возможные температуры фазовых переходов. Проведен также электронографический анализ пленок.

## Методика эксперимента

Тонкие пленки  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  ( $\text{M}$ :  $\text{Cs}$ ,  $\text{Rb}$ ) приготавливали испарением в вакууме смеси чистых порошков  $\text{MI}$  и  $\text{CdI}_2$  заданного стехиометрического состава на нагретые до  $80^\circ \text{C}$  кварцевые подложки. Смесь порошков предварительно расплавляли под экраном, помещенным между испарителем и подложкой. Массовую толщину пленок определяли с помощью КИТ. Геометрическую толщину измеряли посредством метода Толанского. Для измерения спектра использовали пленки толщиной около  $100 \text{ нм}$ . Спектры поглощения пленок определяли по пропусканию пленок относительно чистой подложки. Температуру образца измеряли медь-константановой термопарой. Исследования спектров в интервале  $90\text{--}293 \text{ K}$  проводили в вакуумном криостате, при более высоких температурах — в обычном термостате. При измерении спектров в интервале энергий  $4\text{--}5 \text{ эВ}$  заданную температуру образца поддерживали в пределах  $\pm 2 \text{ K}$ . Большинство измерений проводили при медленном нагревании образцов.

Фазовый состав пленок предварительно контролировали по спектрам поглощения. Такой контроль возможен из-за существенного различия положения длинноволновых экситонных полос в спектрах  $\text{MI}$ ,  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{CdI}_2$  (см. таблицу). Оказалось, что при испарении смеси из расплава в спектре поглощения тонких пленок  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ , кроме интенсивных и устойчивых по положению  $A_0$ - и  $C$ -полос, появляется слабая длинноволновая  $A$ -полоса, положение и интенсивность которой в различных образцах, полученных при одинаковых условиях испарения, различно [11].  $A$ -полоса исчезает при нагревании образца свыше  $120^\circ \text{C}$ , а  $A_0$ -полоса обостряется, на основании чего мы сделали вывод о принадлежности  $A$ -полосы моноклинной модификации  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ . Тонкие пленки орторомбической фазы получают также непосредственно в процессе испарения; если первые порции жидкого расплава испарить на экран, тогда оставшийся на дне лодочки кристаллический осадок при более высокой температуре испаряется на подложку. По-видимому, моноклинная фаза формируется при более низкой средней кинетической энергии молекулярного пучка, что позволяет разделить две модификации в процессе испарения. Аналогичным способом получались и тонкие пленки  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ .

Фазовый состав пленок дополнительно контролировали с помощью электронограмм. При комнатной температуре пленки  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  однофазны, имеют орторомбическую структуру с параметрами решетки  $a = (10,4 \pm 0,1) \text{ \AA}$ ,  $b = (8,2 \pm 0,1) \text{ \AA}$  и  $c = (14,7 \pm 0,1) \text{ \AA}$ , что согласуется с данными [1,2]. Соответствующие дифракционные кольца чуть меньшего

диаметра наблюдаются и на электронограммах  $Rb_2CdI_4$ . Некоторые из них незначительно расщепляются. Характер расщепления указывает на моноклинное искажение решетки. Появляются дополнительные рефлексы. Анализ правил погасания рефлексов указывает на возможную пространственную группу  $P2_1/n$ . Найденные параметры решетки  $Rb_2CdI_4$  равны  $a = (10,6 \pm 0,1) \text{ \AA}$ ,  $b = (8,4 \pm 0,1) \text{ \AA}$  и  $c = (14,9 \pm 0,1) \text{ \AA}$ , углы в пределах ошибок  $90^\circ$ . Как будет показано ниже при  $T \sim 320 \text{ K}$   $Rb_2CdI_4$  испытывает фазовый переход I рода и, как и близкое соединение  $Cs_2CdI_4$  [1,2], в сегнетоэластической фазе (при комнатной температуре) имеет моноклинную решетку, возникающую при незначительном искажении орторомбической.

Расположение атомов в элементарной ячейке кристаллов типа  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  представлено на рис. 1 (соединение  $Cs_2BeCl_4$  [12]). Видно, что двухвалентные ионы находятся в центре тетраэдров из отрицательных ионов галоида. Одновалентные ионы щелочного металла образуют одиннадцативершинник во второй координационной сфере относительно двухвалентного иона [2,3]. Видно также почти слоистое расположение тетраэдров, слои перпендикулярны оси  $a$ . Сходное расположение ионов наблюдается в элементарной ячейке кристаллов  $M_2CdI_4$  типа  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ . В  $Cs_2CdI_4$  расстояния  $d_{Cs-I} = 3,825\text{--}4,499 \text{ \AA}$  существенно больше  $d_{Cd-I} = 2,76\text{--}2,91 \text{ \AA}$  [3].

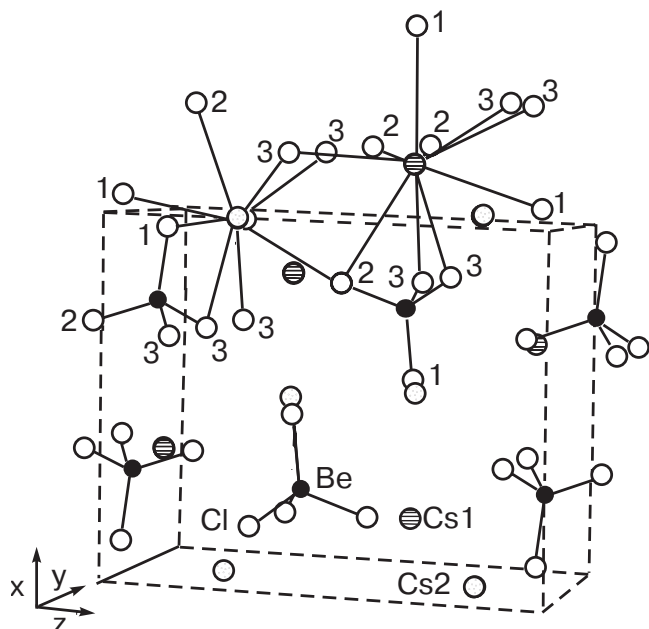


Рис. 1. Кристаллическая решетка структурного типа  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  ( $Cs_2BeCl_4$  [12]).

### Экситонный спектр в соединениях $M_2CdI_4$

Спектры поглощения тонких пленок  $Cs_2CdI_4$  и  $Rb_2CdI_4$  (рис. 2) подобны как по структуре спектра, так и по положению основных полос, что подтверждает изоструктурность этих соединений. Небольшое отличие лишь в интенсивности  $C$ -полос, в  $Rb_2CdI_4$  они более интенсивны.

В спектре поглощения тонких пленок  $M_2CdI_4$  на длинноволновом крае собственной полосы поглощения наблюдаются интенсивные  $A_0$ - и  $A_1$ -полосы, в более коротковолновой области спектра расположены  $C_1$ - и  $C_2$ -полосы. Положение основных полос поглощения приведено в таблице.

При увеличении температуры  $A$ -полосы сдвигаются в длинноволновую область спектра, уширяются и ослабевают за счет экситон-фононного взаимодействия, что свидетельствует об их экситонном происхождении.  $C$ -полосы менее чувствительны к температуре и, по-видимому, связаны с наложением экситонных полос на край междузонного поглощения.

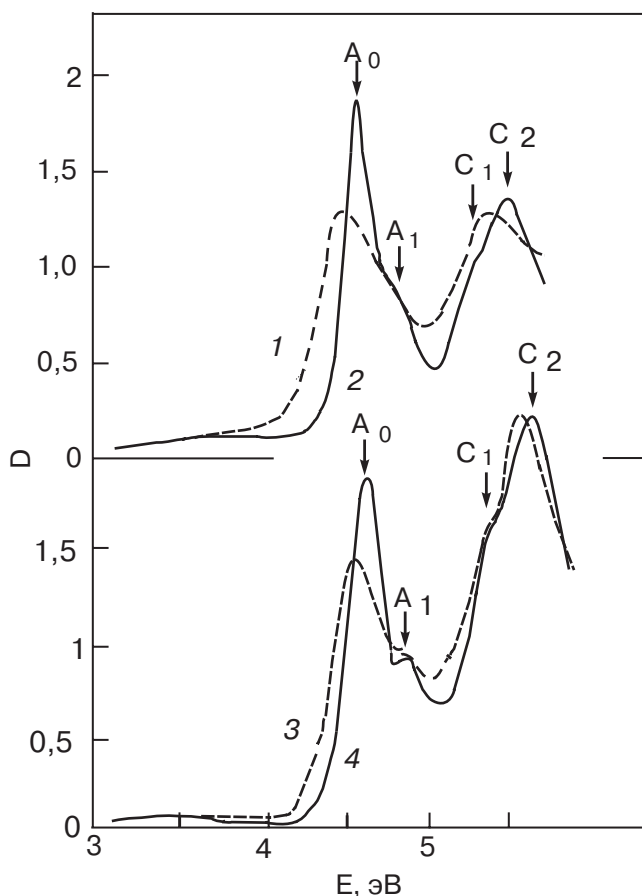


Рис. 2. Спектры поглощения тонких пленок в единицах оптической плотности  $D$ :  $Cs_2CdI_4$ ,  $T = 290 \text{ K}$  (1);  $Cs_2CdI_4$ ,  $T = 90 \text{ K}$  (2);  $Rb_2CdI_4$ ,  $T = 290 \text{ K}$  (3);  $Rb_2CdI_4$ ,  $T = 90 \text{ K}$  (4) орторомбической фазы.

Для интерпретации наблюдаемых спектров сравним их со спектрами исходных компонент —  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{RbI}$  и  $\text{CsI}$ . В  $\text{CdI}_2$  край поглощения формируется непрямыми переходами через запрещенную зону шириной  $E_g = 3,437$  эВ. Длинноволновые  $X_1$ - и  $X_2$ -полосы соответствуют прямым переходам между валентной зоной, формируемой  $5p$ -состояниями I и  $4s$  зоной проводимости Cd [13,14]. Интервал  $E_{X1} - E_{X2} = 0,59$  эВ определяется спин-орбитальным расщеплением  $5p$ -валентной зоны  $\text{CdI}_2$ .

В  $\text{CsI}$  длинноволновая  $A$ -полоса расположена при 5,8 эВ, в  $\text{RbI}$  при 5,7 эВ,  $T = 90$  К (см. таблицу) [11]. Большая интенсивность  $C$ -полос в спектре  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  по сравнению с  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  связана, вероятно, с вкладом экситонного поглощения в  $\text{RbI}$ -подрешетке в  $C$ -полосы.

Таблица

Параметры экситонных полос соединений

Соединение	$E_{A0}$ , эВ	$E_{A1}$ , эВ	$E_{C1}$ , эВ	$E_{C2}$ , эВ	$E_g$ , эВ
$\text{Cs}_2\text{CdI}_4$	4,65	4,89	5,25	5,6	4,96
$\text{Rb}_2\text{CdI}_4$	4,608	4,87	5,35	5,6	4,89
$\text{CsI}$	5,8				
$\text{RbI}$	5,7				6,37 [19]
$\text{CdI}_2$	4,03 ( $X_1$ )	4,60 ( $X_2$ )			3,473 [13]

По спектральному положению  $A_0$ -полоса в  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  расположена ближе к  $X_1$ -полосе в  $\text{CdI}_2$ , чем к  $A$ -полосам в  $\text{MI}$ , что позволяет предположить локализацию экситонных возбуждений в  $\text{CdI}_4^{2-}$  тетраэдрах, являющихся структурным элементом решетки соединений (в  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  тетраэдры  $\text{CdI}_4^{2-}$  окружены 11 атомами Cs [2,3]). В пользу локализации экситонных и электронных возбуждений в  $\text{CdI}_4^{2-}$  свидетельствует также близкое положение основных полос поглощения в спектрах  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  (см. таблицу).

Тетраэдрическое окружение Cd способствует появлению ковалентности в межатомной связи Cd-I и приводит к уменьшению расстояния  $d_{\text{Cd-I}}$  в соединениях ( $d_{\text{Cd-I}} = 2,76\text{--}2,91$  Å в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  орторомбической модификации [3] и  $d_{\text{Cd-I}} = 2,739\text{--}2,794$  Å в моноклинной [4]) по сравнению с  $\text{CdI}_2$  ( $d_{\text{Cd-I}} = 2,99$  Å), в котором ионы  $\text{Cd}^{2+}$  окружены октаэдром из ионов  $\text{I}^-$ .

Известно, что в галогенидах меди тетраэдрическая связь приводит к смешиванию  $d$ -состояний иона  $\text{Cu}^+$  и  $p$ -состояний  $\text{I}^-$  в верхней валентной зоне

[15,16]. Возможно, в  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  тетраэдрическая связь в  $\text{CdI}_4^{2-}$  также способствует смешиванию  $4d$ -состояний  $\text{Cd}^{2+}$  с  $5p$ -состояниями  $\text{I}^-$  в отличие от чистого  $\text{CdI}_2$ , в котором верхняя валентная  $5p$  I зона отделена от  $4d$  зоны Cd запрещенным промежутком [17,18]. Нижняя зона проводимости в  $\text{M}_2\text{CdI}_4$ , как и в  $\text{CdI}_2$ , формируется  $5s$ -электронными состояниями Cd.

Резкий длинноволновый край  $A_0$ -полос в  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  и их большая интенсивность (рис. 2) указывают на принадлежность соединений к прямозонным диэлектрикам, т.е. край междузонного поглощения соответствует прямым разрешенным переходам. Сдвиг длинноволновых экситонных полос в  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  в коротковолновую область спектра, по сравнению с  $\text{CdI}_2$ , свидетельствует о росте ширины запрещенной зоны, которую оценивали по точке перегиба края поглощения после отделения  $A_0$ - и  $A_1$ -полос. Полученные числовые значения  $E_1 = 5,2$  и  $5,15$  эВ для  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  соответствуют оптическому переходу с нижней валентной подзоны в зону проводимости. Для определения ширины запрещенной зоны следует учесть расстояние между подзонами  $\Delta E = E_{A1} - E_{A0}$  и  $E_g = E_1 - \Delta E = 4,96$  и  $4,89$  эВ для  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ . Энергия связи экситона  $R_{\text{ex}} = E_g - E_{A0} = 0,31$  эВ в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $0,28$  эВ в  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ .

Наличие двух валентных подзон в  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  обусловлено, скорее всего, как и в  $\text{CdI}_2$ , расщеплением верха валентной зоны за счет спин-орбитального (СО) взаимодействия. Меньшее значение СО расщепления  $\Delta_{\text{SO}}$  в  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  ( $\Delta_{\text{SO}} = E_{A1} - E_{A0} = 0,24$  эВ в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $0,26$  эВ в  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ ) по сравнению с  $\text{CdI}_2$  ( $\Delta_{\text{SO}} = 0,59$  эВ) связано, по нашему мнению, с примесью  $d$ -состояний Cd в верхней валентной зоне. Для Cd величина  $\Delta_{\text{SO}} = 0,15$  эВ [19]. При смешивании  $4d$ -состояний Cd и  $5p$ -состояний иода  $\Delta_{\text{SO}}$  уменьшается так же, как в соединениях  $\text{CuI}$  и  $\text{AgI}$ . Величина  $\Delta_{\text{SO}} = A [(1 - \gamma)\Delta_1 + \gamma\Delta_{\text{Cd}}]$ , где  $\gamma$  — доля  $4d$ -состояний в валентной зоне соединений. Оценка величины  $\gamma$ , однако, затруднена из-за неопределенности коэффициента  $A$ .

Расщепление  $C$ -полос также, вероятно, связано с СО взаимодействием. Величина расщепления  $C$ -полос  $\Delta E = E_{C2} - E_{C1} = 0,35$  эВ в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $0,25$  эВ в  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  в пределах точности определения согласуется с соответствующими значениями  $\Delta E = E_{A1} - E_{A0}$ .

### Температурная зависимость параметров экситонных полос и фазовые переходы в $\text{M}_2\text{CdI}_4$

В области 3,6–5,1 эВ спектр поглощения тонких пленок  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  измеряли в интервале температур 90–420 К, включающем температуры возможных фазовых переходов. Параметры длинноволновых

$A_0$ - и  $A_1$ -экситонных полос (положение  $E_m$ , полуширина  $\Gamma$  и сила осциллятора  $f$ ) исследовали по методике [20].  $A_0$ - и  $A_1$ -полосы аппроксимировали двухосцилляторным симметричным смешанным контуром, представляющим собой линейную комбинацию лоренцова и гауссова контуров. Параметры экситонных полос ( $E_m$ ,  $\Gamma$  и  $\varepsilon_{2m}$ ) подбирали таким образом, чтобы, во-первых, на длинноволновом склоне  $A_0$ -полосы экспериментальный и расчетный контуры согласовывались наилучшим образом, во-вторых, разность расчетных и измеренных контуров была наименьшей в интервале 4,5–5,2 эВ. Доля гауссовой составляющей в смешанном контуре для исследуемых пленок увеличивается с ростом температуры от 0,2 (90 К) до 1 ( $T > 290$  К).

В интервале температур 90–183 К  $A_0$ - и  $A_1$ -полосы в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  смещаются в длинноволновую область спектра со скоростью  $dE_m/dT = -9,1 \cdot 10^{-4}$  эВ/К и  $-10 \cdot 10^{-4}$  эВ/К (рис. 3,а). При переходе во вторую сегнетоэластическую фазу (183–260 К) значение

$dE_m/dT$  уменьшается до  $-4,6 \cdot 10^{-4}$  эВ/К для  $A_0$ - и  $-2,1 \cdot 10^{-4}$  эВ/К для  $A_1$ -полосы. Переход в несоизмерную фазу (260–322 К) в пределах ошибок не сопровождается изменением  $dE_m/dT$  и в параэластической фазе (322–420 К)  $dE_m/dT = -2,3 \cdot 10^{-4}$  эВ/К ( $A_0$ -полоса) и  $-1,9 \cdot 10^{-5}$  эВ/К ( $A_1$ -полоса). По порядку величины производная  $dE_m/dT$  характерна для многих сходных соединений и определяется, в основном, экситон-фононным взаимодействием. Большая величина  $dE_m/dT$  в интервале 90–183 К обусловлена, по-видимому, заметным термическим расширением решетки в этом температурном интервале, связанным с ростом параметра  $c$  [2]. Фазовые переходы в температурной зависимости  $E_m(T)$  проявляются в виде изломов (рис. 3,а). Однако при  $T = 260$  К не наблюдаются особенности в  $E_m(T)$ , хотя по данным [2,3] при этой температуре происходит фазовый переход I рода из несоизмерной в сегнетоэластическую фазу.

Более ярко выражены фазовые переходы в температурных зависимостях  $E_m(T)$  в  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  (рис. 4,а). В интервале температур 90–210 К  $A_0$ -полоса сдвигается в длинноволновую область спектра

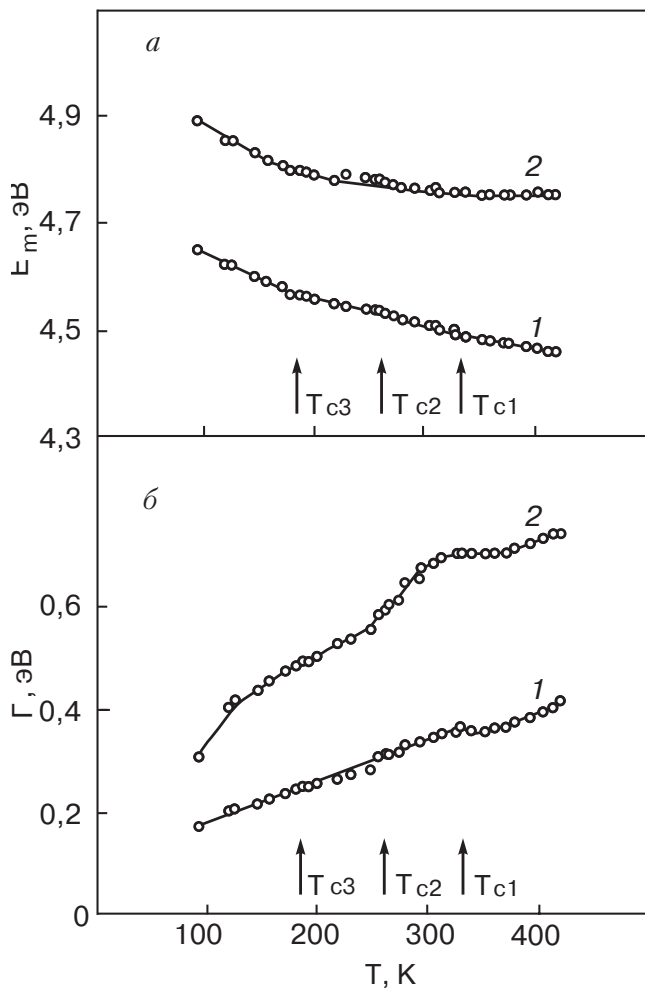


Рис. 3. Температурная зависимость спектрального положения  $E_m(T)$  (а) и полуширины  $\Gamma(T)$  (б)  $A_0$  (1) и  $A_1$  (2) экситонных полос в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ .

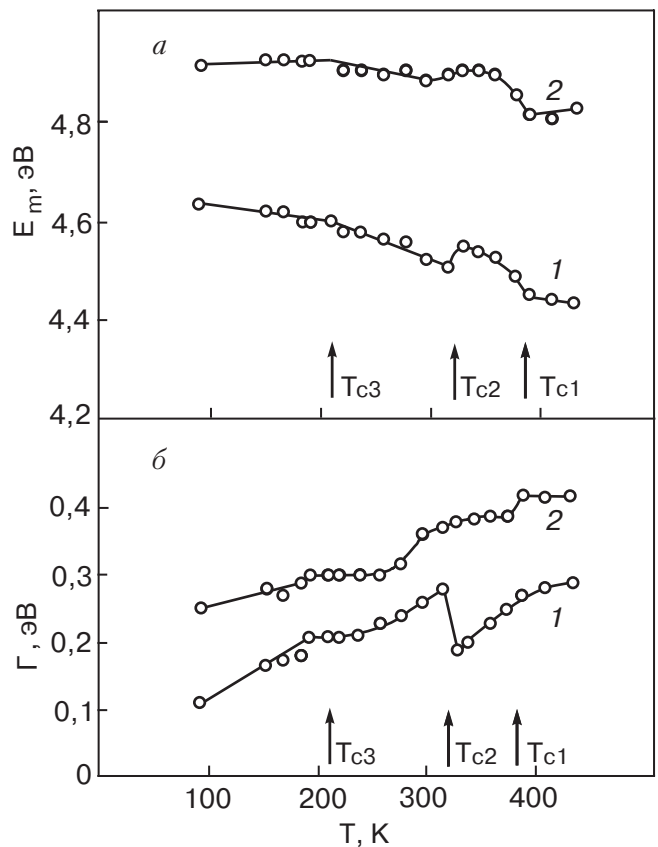


Рис. 4. Температурная зависимость спектрального положения  $E_m(T)$  (а) и полуширины  $\Gamma(T)$  (б)  $A_0$  (1) и  $A_1$  (2) экситонных полос в  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ .

с  $dE_m/dT = -3,9 \cdot 10^{-4}$  эВ/К, положение  $A_1$ -полосы в этом температурном интервале практически не меняется. При  $T \sim 210$  К наблюдается излом в зависимостях  $E_m(T)$  и в интервале 210–320 К  $dE_m/dT = -8,03 \cdot 10^{-4}$  эВ/К ( $A_0$ -полоса) и  $-1,485 \cdot 10^{-4}$  эВ/К ( $A_1$ -полоса). В узком температурном интервале 315–327 К обе полосы скачкообразно сдвигаются в коротковолновую область спектра:  $A_0$ -полоса на 35 мэВ и  $A_1$ -полоса на 10 мэВ; температурные коэффициенты сдвига в области 330–360 К  $dE_m/dT = -4,96 \cdot 10^{-4}$  эВ/К ( $A_0$ -полоса) и  $-3,25 \cdot 10^{-4}$  эВ/К ( $A_1$ -полоса). Затем в интервале температур 360–390 К обе полосы резко смещаются в длинноволновую область спектра и в области 390–430 К значение  $dE_m/dT = -3,7 \cdot 10^{-4}$  эВ/К для  $A_0$ -полосы, положение  $A_1$ -полосы практически не меняется.

Таким образом, как следует из  $E_m(T)$  (рис. 4), в  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ , как и в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ , наблюдается три фазовых перехода: в области 360–390 К размытый по температуре фазовый переход (предположительно, из парафазы в несоизмерную по аналогии с  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ ); при  $T_{c2} \approx 320$  К переход, сопровождающийся скачком в зависимости  $E_m(T)$ , характерным для фазовых переходов I рода, который, по-видимому, можно отнести к переходу несоизмерная  $\rightarrow$  сегнетоэластическая фаза I, и при  $T_{c1} \approx 210$  К переход, соответствующий фазовому переходу второго рода между двумя сегнетоэластическими фазами (I  $\rightarrow$  II).

Скачкообразное изменение положения экситонных полос при  $T \approx 320$  К указывает на фазовый переход I рода, сопровождающийся изменением объема. О наличии фазового перехода I рода свидетельствует также гистерезис в температурном ходе пропускания при  $E = 4,37$  эВ (на длинноволновом

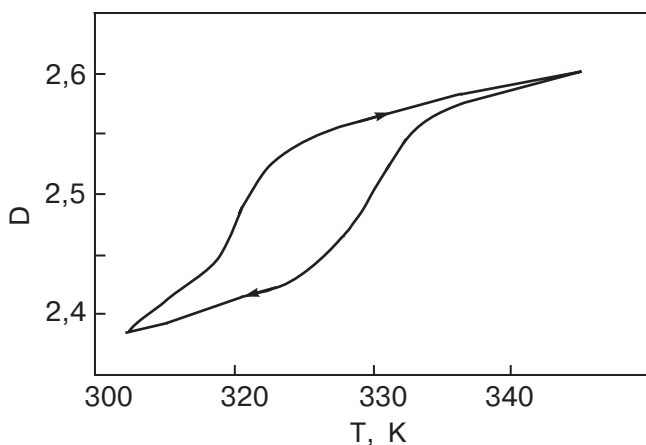


Рис. 5. Температурный ход оптической плотности при  $E = 4,37$  эВ при нагревании и охлаждении тонкой пленки  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ .

склоне  $A_0$ -полосы) при нагревании и охлаждении пленки  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  со скоростью 0,3 град/мин (рис. 5).

В то же время при  $T \sim 210$  К скачки в  $E_m(T)$  не наблюдаются, хотя по данным [9] это фазовый переход I рода.

Экситон-фононное взаимодействие приводит также к росту полуширины экситонных полос  $\Gamma$  в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ .  $\Gamma(T)$   $A_0$ -полосы возрастает от 0,18 эВ (90 К) до 0,4 эВ (420 К),  $A_1$ -полосы от 0,35 эВ (90 К) до 0,74 эВ (420 К) (рис. 3,б). Среднее значение  $d\Gamma/dT$  во всем интервале температур равно  $0,605 \cdot 10^{-3}$  эВ/К и  $1,06 \cdot 10^{-3}$  эВ/К для  $A_0$ - и  $A_1$ -полосы. Бóльшее значение  $\Gamma$  для  $A_1$ -полосы обусловлено, очевидно, дополнительным уширением за счет автоионизации  $A_1$ -экситона, возникающей из-за наложения  $A_1$ -полосы на край междузонного поглощения. Практически линейный характер общего хода температурной зависимости полуширины экситонной полосы указывает на низкую размерность экситонов в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  [21]. Согласно [21]  $\Gamma(T) \sim T^2$ ,  $T$  и  $T^{2/3}$  для трехмерных, двумерных и одномерных экситонов соответственно. Низкая размерность экситонов в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  согласуется с предположением об их локализации в  $\text{CdI}_4^{2-}$  тетраэдрах, в пространственном расположении которых проявляется слоистость (рис. 1).

Монотонный характер зависимости  $\Gamma(T)$  несколько нарушается при температурах фазовых переходов: при  $T_{c3}$  и  $T_{c2}$  наблюдаются небольшие всплески (рис. 3,б), а в районе перехода в парафазу ( $T_{c1}$ ) полуширина экситонных полос немного уменьшается с последующим ростом при  $T > T_{c1}$  из-за экситон-фононного взаимодействия.

В температурном ходе  $\Gamma(T)$  в  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  (рис. 4,б), как и в  $E_m(T)$ , выделяются три интервала, в пределах которых температурная зависимость полуширины экситонной линии изменяется по различным законам: I — 90–210 К, II — 210–315 К, III — 320–370 К. В I интервале  $\Gamma(T)$  растет линейно со скоростью  $d\Gamma/dT = 9,6 \cdot 10^{-4}$  эВ/К ( $A_0$ -полоса) и  $4,4 \cdot 10^{-4}$  эВ/К ( $A_1$ -полоса); во II интервале на участке 210–230 К  $\Gamma(T) \approx \text{const}$  и при  $T \geq 230$  наблюдается линейный ход зависимости с  $d\Gamma/dT = 10 \cdot 10^{-4}$  эВ/К ( $A_0$ -полоса), затем в узком интервале 315–327 К полуширина  $A_0$ -полосы скачком уменьшается от 0,38 до 0,29 эВ, что также, как и зависимость  $E_m(T)$ , указывает на фазовый переход первого рода при переходе из сегнетоэластической фазы в несоизмерную. Для III интервала вновь характерен линейный ход с  $d\Gamma/dT = 1,1 \cdot 10^{-4}$  эВ/К и при  $T > 380$  К в температурном ходе полуширины  $A_0$ -полосы наблюдается насыщение. Некоторый слабый рост  $d\Gamma/dT$  при переходе от первого участка к третьему свидетельствует о частичном проявлении

нии трехмерного характера в распространении экситонов в  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ .

Обращает на себя внимание уменьшение  $\Gamma$  при переходе из сегнетоэластической фазы в парафазу как в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  (рис. 3,б), так и, особенно в  $A_0$ -полосе,  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  (рис. 4,б), несмотря на рост при  $T > T_{c2}$ . Причиной скачка в  $\Gamma(T)$ , очевидно, является исчезновение доменной структуры и двойникования, присущих для сегнетоэластической фазы. В моноклинной фазе возникает рассеяние экситонов на границах доменов, и, возможно, на флуктуациях деформации в районе границ. При переходе из моноклинной в орторомбическую парафазу доменная структура и флуктуация деформаций не наблюдаются, что снимает дополнительный механизм уширения экситонных полос при  $T > T_{c2}$ . В  $A_1$ -полосе такого скачка не обнаружено, хотя признаки снижения  $\Gamma(T)$  проявляются в уменьшении  $d\Gamma/dT$  на участке 315–340 К. Возможной причиной различий в зависимости  $\Gamma(T)$  для  $A_0$ - и  $A_1$ -полос является сближение их максимумов при  $T > T_{c2}$  (на 0,02 эВ). При таком сближении  $A_1$ -полоса эффективнее взаимодействует с краем междузонного поглощения, и ее дополнительное уширение за счет автоионизации компенсирует снижение  $\Gamma$  при  $T > T_{c2}$ . Подобный более пологий ход  $\Gamma(T)$  наблюдается при фазовом переходе второго рода из триклинной в моноклинную фазу при  $T > T_{c3} = 210$  К, что, видимо, связано с небольшим уменьшением числа доменных границ при переходе в более симметричную фазу.

Необычно поведение температурных зависимостей спектрального положения и полуширины на III участке, приписываемое существованию несоразмерной фазы. При повышении температуры от 320 до 380 К максимум экситонных полос смещается в сторону низких частот, причем наибольший сдвиг ( $dE_m/dT = -6 \cdot 10^{-3}$  эВ/К,  $A_0$ -полоса) достигается при  $T_{c1} = 380$  К. Аналогичный сдвиг с несколько меньшим значением  $|dE_m/dT|$  имеет место для  $A_1$ -полосы (рис. 4,а). При  $T > T_{c1}$  зависимость  $E_m(T)$  становится более полой и сходной с температурным ходом при  $T < T_{c2}$ . Полуширина на этом же участке немонотонно растет при увеличении  $T$ , достигая насыщения при  $T \geq T_{c1}$ . Эти результаты согласуются с данными [10], по которым переход из несоразмерной в соразмерную фазу сопровождается существенным перераспределением интенсивностей двух полос люминесценции ионов  $\text{Mn}^{2+}$  при  $T_{c1} = 384$  К. Температурный ход  $E_m(T)$  и излом в зависимости  $\Gamma(T)$  при переходе в соразмерную фазу позволяют предположить, что переход из несоразмерной в соразмерную фазу является переходом I рода. Возможен фазовый переход типа порядок—беспорядок, при котором тетраэдры из ионов I приобре-

тают в соразмерной фазе произвольную ориентацию относительно кристаллографических осей (рис. 1). Более детальные выводы из результатов эксперимента на III температурном участке можно сделать после изучения температурного хода периода модуляции решетки и гистерезисных явлений в несоразмерной фазе.

### Заключение

Разработан метод приготовления тонких пленок соединений  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  (M: Cs, Rb) с орторомбической решеткой типа  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  в парафазе, что впервые дало возможность изучить экситонный спектр этих соединений. Анализ спектров поглощения позволил сделать вывод о локализации низкочастотных электронных и экситонных возбуждений в структурных элементах  $\text{CdI}_4^{2-}$  кристаллической решетки и о формировании электронных зон, примыкающих к запрещенному промежутку. При исследовании температурной зависимости спектрального положения и полуширины экситонных полос в  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  обнаружены фазовые переходы при  $T_{c1} = 380$  К,  $T_{c2} = 320$  К и  $T_{c3} = 210$  К. Температурный ход параметров полос при  $T_{c2}$  указывает на фазовый переход I рода. Сходные фазовые переходы наблюдаются в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  при более низких температурах, однако параметры экситонных полос в области переходов испытывают меньшие изменения, чем в  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ . По аналогии с более изученным сегнетоэластиком  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  сделано предположение, что в  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  в области  $T_{c1} > T > T_{c2}$  существует несоразмерная парафаза, в интервале  $T_{c2} > T > T_{c3}$  — моноклинная сегнетоэластическая фаза и при  $T < T_{c3}$  — сегнетоэластическая триклинная фаза.

1. И.Н. Беляев, Е.А. Шургинов, Н.С. Кудряшов, *Журнал неорганической химии* **17**, 2812 (1972).
2. K.S. Aleksandrov, S.V. Melnikova, I.N. Flerov, A.D. Vasilev, A.I. Kruglik, and I.T. Kokov, *Phys. Status Solidi A* **105**, 441 (1988).
3. V. Touchard, V. Louer, J.P. Auffredic, and D. Louer, *Rev. Chem. Miner.* **24**, 414 (1987).
4. B.R. Sjoval, *Acta Crystallogr.* **C45**, 667 (1989).
5. И.Н. Флеров, М.В. Горев, Л.А. Кот, В.А. Гранкина, *ФТТ* **30**, 1948 (1988).
6. F. Shimizu, T. Kurihama, T. Yamaguchi, and M. Takashige, *Ferroelectrics* **230**, 133 (1999).
7. К.С. Александров, С.В. Мельникова, И.Т. Коков, *ФТТ* **29**, 2487 (1987).
8. H.W. Zandbergen, G.C. Verschoor, and D.I.W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **B35**, 1425 (1979).
9. F. Shimizu and M. Takashige, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2555 (1998).
10. I.M. Болеста, Ю.М. Фургала, *УФЖ* **36**, 1654 (1991).

11. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *ФТТ* **45**, 887 (2003).
12. H. Gaebell and B. Mejer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **515**, 133 (1984).
13. M.K. Tubbs, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1191 (1968).
14. I. Pollini, J. Tomas, R. Coehoorn, and C. Haas, *Phys. Rev.* **B33**, 5747 (1986).
15. A. Blacha, S. Ves, and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B27**, 6346 (1983).
16. A. Goldmann, *Phys. Status Solidi* **B81**, 9 (1977).
17. Я.О. Довгий, И.В. Китык, *УФЖ* **29**, 886 (1984).
18. I. Robertson, *J. Phys.* **C12**, 4753 (1979).
19. М. Кардона, *Модуляционная спектроскопия*, Мир, Москва (1972).
20. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Сунь Цзя-Линь, *Оптика и спектроскопия* **78**, 436 (1995).
21. V. Schreiber and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1528 (1982).

Exciton absorption spectra and phase transitions  
in thin films of the ferroelastics  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  and  
 $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$

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

The absorption spectrum have been investigated on thin films of ferroelastics  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  (M:

Cs, Rb) of a  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  type in the interval of energies 3–6 eV and temperatures 90–420 K. It is found that both compounds are direct band dielectrics, and the low-frequency electron and exciton excitations are localized in the  $\text{CdI}_4^{2-}$  structure elements of the crystal lattice of the compounds. The temperature dependences of spectral position and halfwidth of the exciton bands in  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  display a phase transition at 380 K (paraphase  $\rightarrow$  incommensurate phase), a first order one at 320 K (incommensurate  $\rightarrow$  I ferroelastic phase) and a second-order transition at 240 K (I ferroelastic  $\rightarrow$  II ferroelastic phases). Similiar, but less distinct phase transitions are observed in  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  at lower temperatures. In the ferroelastics phases of both compounds there appears an additional broadening of the exciton bands apparently due to the exciton scattering by deformation fluctuation in the domain boundaries.