

## Влияние структурных фазовых переходов на экситонный спектр поглощения тонких пленок CsPbCl<sub>3</sub>

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

<sup>1</sup>Харьковский национальный университет, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022, Украина

<sup>2</sup>Харьковский национальный университет радиозлектроники, пр. Ленина, 14, г. Харьков, 61166, Украина

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

yunakova@inbox.ru

kovalenko.elena@bk.ru

Статья поступила в редакцию 28 января 2014 г., после переработки 5 марта 2014 г., опубликована онлайн 23 июня 2014 г.

Исследован спектр поглощения тонкой пленки CsPbCl<sub>3</sub> в области спектра 2–6 эВ и интервале температур 90–500 К. В температурных зависимостях параметров длинноволновой экситонной полосы (спектрального положения  $E_m(T)$ , полуширины  $\Gamma(T)$  и силы осциллятора  $f(T)$ ) фазовые переходы 1-го рода при 310 и 320 К сопровождаются скачкообразным изменением указанных параметров. В области низких температур фазовые переходы в  $E_m(T)$ ,  $\Gamma(T)$  и  $f(T)$  не обнаружены. Установлен трехмерный характер экситонных возбуждений в CsPbCl<sub>3</sub>.

Досліджено спектр поглинання тонкої плівки CsPbCl<sub>3</sub> в області спектра 2–6 еВ та інтервалі температур 90–500 К. У температурних залежностях параметрів довгохвильової екситонної смуги (спектрального положення  $E_m(T)$ , напівширини  $\Gamma(T)$  й сили осцилятора  $f(T)$ ) фазові переходи 1-го роду при 310 і 320 К супроводжуються стрибкоподібною зміною вказаних параметрів. В області низьких температур фазові переходи в  $E_m(T)$ ,  $\Gamma(T)$  та  $f(T)$  не виявлено. Встановлено тривимірний характер екситонних збуджень в CsPbCl<sub>3</sub>.

PACS: **78.20.-e** Оптические свойства массивных материалов и тонких пленок;

**78.40.-q** Спектры поглощения и отражения: видимые и ультрафиолетовые.

Ключевые слова: тонкие пленки, спектры поглощения, экситоны, структурные фазовые переходы.

Соединение CsPbCl<sub>3</sub> кристаллизуется в структуру типа перовскита, при температуре свыше 320 К имеет кубическую решетку с параметром  $a = 5,605 \text{ \AA}$ ,  $z = 1$  (пространственная группа  $Pm\bar{3}m (O_h^1)$ ) [1,2]. Структурные элементы кристаллической решетки — октаэдры (PbCl<sub>6</sub>)<sup>4-</sup>. С понижением температуры CsPbCl<sub>3</sub> испытывает ряд фазовых структурных переходов с изменением симметрии решетки: при  $T_{c1} = 320 \text{ К}$  — от кубической к тетрагональной ( $P4/m\bar{b}m (D_{4h}^5)$ ), при  $T_{c2} = 315 \text{ К}$  — к орторомбической ( $Cmcm (D_{2h}^{17})$ ), при  $T_{c3} = 310 \text{ К}$  — к моноклинной ( $P2_1/m (C_{2h}^2)$ ) [3,4]. Наличие фазовых переходов при указанных температурах подтверждается исследованиями температурных зависимостей различных физических величин (коэффициента линейного расширения, теплоемкости, диэлектрической постоянной и т.д.), спектров ЯКР, ЯМР, ЭПР [4–7].

Установлено, что при  $T_{c1}$  и  $T_{c3}$  имеют место фазовые переходы 1-го рода, при  $T_{c2}$  — второго. Из анализа спектров ЭПР, измеренных при разных температурах, кроме перечисленных выше фазовых переходов, в CsPbCl<sub>3</sub> обнаружены фазовые переходы при 194 и 176 К [7]. Исследования спектров люминесценции в интервале температур 4–300 К также выявили низкотемпературный фазовый переход при 176 К: ниже этой температуры появляется новая полоса люминесценции и в температурной зависимости крутизны края поглощения Урбаха наблюдается особенность [8].

Спектр поглощения тонких пленок CsPbCl<sub>3</sub> исследовали в [9,10]. Для идентификации наблюдаемых в спектре полос поглощения в [9,11] методом ЛКАО рассчитали зонную схему CsPbCl<sub>3</sub>, согласно которой верхняя валентная зона формируется  $6s$ -состояниями свинца  $Pb^{2+}$  и  $3p$ -состояниями  $Cl^-$ , а нижняя зона проводимости —  $6p$ -состояниями  $Pb^{2+}$ .

Экситонные спектры чувствительны к фазовым переходам, поэтому представляет интерес исследование экситонного спектра CsPbCl<sub>3</sub> в широком интервале температур, включающем температуры фазовых переходов. В настоящей работе исследуется экситонный спектр поглощения тонких пленок CsPbCl<sub>3</sub> в интервале температур 90–500 К в области длинноволновой экситонной полосы с целью выявления низкотемпературных фазовых переходов и изучения влияния структурных фазовых переходов на экситонный спектр.

### Эксперимент

Тонкие пленки CsPbCl<sub>3</sub> изготавливали путем испарения в вакууме расплава смеси чистых порошков CsCl и PbCl<sub>2</sub> заданного молярного состава на нагретые до 373 К кварцевые подложки с последующим отжигом образцов при той же температуре в течение двух часов. При таких условиях приготовления получаются монофазные пленки CsPbCl<sub>3</sub>, без примеси исходных компонент, с хорошо выраженным экситонным спектром. При более высоких температурах подложки в спектре пленки появляются более высокочастотные полосы, не присущие CsPbCl<sub>3</sub>, соответствующие, по-видимому, соединению Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub>.

Фазовый состав пленок контролировался по спектрам поглощения, измеренным при  $T = 90$  К. Такой контроль возможен из-за существенного различия спектрального положения длинноволновых экситонных полос в CsPbCl<sub>3</sub> (3,04 эВ), PbCl<sub>2</sub> (4,6 эВ) и CsCl (5,8 эВ).

Спектры поглощения измерялись в спектральном интервале 2–6 эВ при 90 и 290 К на спектрофотометре СФ-46, в более узком спектральном интервале 2,4–3,7 эВ, в области длинноволновой экситонной полосы, — в широком интервале температур 90–500 К, включающем температуры фазовых переходов. Измерения спектра в интервале температур 90–300 К проводили в вакуумном криостате, снабженном угольным абсорбционным насосом. При высокотемпературных исследованиях образец помещали в печь с вольфрамовой обмоткой. Для измерений использовали пленки толщиной 100–130 нм. Спектральная ширина щели в области наиболее узких длинноволновых экситонных полос составляла 0,02 эВ, т.е. существенно меньше полуширины экситонных полос ( $\Gamma \sim 0,06$  эВ при  $T = 90$  К).

Параметры длинноволновых экситонных полос определяли аппроксимацией по методу [12] одноосцилляторным симметричным смешанным контуром, имеющим промежуточный вид между лоренцевым и гауссовым контурами и представляющим собой их линейную комбинацию. Смешанный контур мало отличается от контура Фохта. Параметры экситонных полос (положение  $E_m$ , полуширина  $\Gamma$  и значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме экситонной полосы  $\varepsilon_{2m} \equiv \varepsilon(E_m)$ ) подбирались та-

кими, чтобы расчетный контур наилучшим образом согласовывался с измеренными спектрами на длинноволновом склоне полос.

### Температурная зависимость параметров длинноволновой экситонной полосы в CsPbCl<sub>3</sub>

В спектре поглощения тонкой пленки CsPbCl<sub>3</sub> (рис. 1) наблюдается длинноволновая экситонная полоса A<sub>1</sub> при 3,04 эВ (90 К) и более коротковолновые полосы C и D, спектральное положение которых приведено в табл. 1. По структуре спектра и положению полос поглощения спектр исследуемой пленки соответствует спектрам CsPbCl<sub>3</sub>, приведенным в [9,10]. Следует также отметить подобие по структуре спектров CsPbCl<sub>3</sub> и трийодидов MPbI<sub>3</sub> (M = Cs, Rb, K) [13–15] (см. табл. 1) и спектра примесных центров Pb<sup>2+</sup> в CsI [16]. Для соединений MPbI<sub>3</sub> установлена локализация экситонных возбуждений в структурных элементах кристаллических решеток (PbI<sub>6</sub>)<sup>4-</sup>, и их спектры трактуются исходя из электронных переходов в октаэдрах (PbI<sub>6</sub>)<sup>4-</sup>, подобно спектрам примесных ионов Pb<sup>2+</sup> в щелочно-галогенидных кристаллах [16]. По-видимому, такой подход применим и к CsPbCl<sub>3</sub>, и спектр тонких пленок можно интерпретировать как электронные переходы в октаэдрах (PbCl<sub>6</sub>)<sup>4-</sup>. К такому выводу пришли авторы [17], анализируя спектры поглощения аморфных пленок CsPbCl<sub>3</sub> и кристаллических, которые получают из аморфных путем отжига при температуре свыше 400 К.

В отличие от соединений MPbI<sub>3</sub>, в которых длинноволновая экситонная полоса занимает промежуточное положение между длинноволновыми экситонными полосами исходных компонент (MI и PbI<sub>2</sub>), что характерно

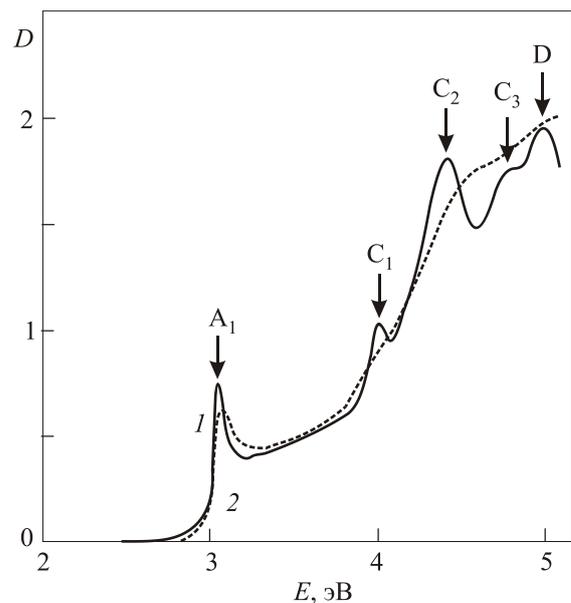


Рис. 1. Спектр поглощения тонкой пленки CsPbCl<sub>3</sub> ( $t = 130$  нм) при 90 (1) и 290 (2) К.

Таблица 1. Спектральное положение полос поглощения в CsPbCl<sub>3</sub> и MPbI<sub>3</sub> (M = K, Rb, Cs)

Соединение	$E_{A_1}$ , эВ	$E_{C_1}$ , эВ	$E_{C_2}$ , эВ	$E_{C_3}$ , эВ	$E_D$ , эВ
CsPbCl <sub>3</sub>	3,04	3,97	4,4	4,76	5,0
KPbI <sub>3</sub> [15]	3,027	3,58	3,97	3,36	4,56
RbPbI <sub>3</sub> [14]	2,975	3,73	4,105	4,4	4,63
CsPbI <sub>3</sub> [13]	3,013	3,69	4,22	4,4	4,461

для большинства тройных соединений, в CsPbCl<sub>3</sub> экситонная полоса A<sub>1</sub> (3,04 эВ, 90 К) сильно сдвинута в длинноволновую область спектра по отношению к длинноволновой полосе в PbCl<sub>2</sub> (4,67 эВ, 90 К). Известно, что экситоны в CsPbCl<sub>3</sub> и PbCl<sub>2</sub> имеют катионный характер. По-видимому, более длинноволновое положение края поглощения в CsPbCl<sub>3</sub> по отношению к PbCl<sub>2</sub> обусловлено различием в строении кристаллических решеток соединений. Как отмечалось выше, CsPbCl<sub>3</sub> кристаллизуется в перовскитоподобную решетку со структурным элементом (PbCl<sub>6</sub>)<sup>4-</sup>, в которой каждый ион Pb<sup>2+</sup> окружен шестью ионами Cl<sup>-</sup> [1,2]. PbCl<sub>2</sub> имеет орторомбическую решетку, в которой каждый ион Pb<sup>2+</sup> окружает 9 ионов Cl<sup>-</sup>. В аморфных пленках CsPbCl<sub>3</sub>, как и в PbCl<sub>2</sub>, также каждый ион Pb<sup>2+</sup> окружен 9 ионами Cl<sup>-</sup> [17], что приводит к сильному (~1 эВ) коротковолновому сдвигу края поглощения в них по сравнению с кристаллическими пленками.

С ростом температуры длинноволновая экситонная полоса A<sub>1</sub> линейно сдвигается в коротковолновую область спектра (рис. 2, 3(a)) с  $dE_m/dT = 8,76 \cdot 10^{-5}$  эВ/К в интервале температур 90–300 К. Вблизи температуры фазового перехода в орторомбическую структуру  $T_{c3} = 310$  К в зависимости  $E_m(T)$  наблюдается скачкообразный сдвиг в коротковолновую область спектра на 0,01 эВ (рис. 3(a), вставка), затем до 315 К  $E_m(T)$  растет и вблизи 320 К скачкообразно уменьшается и далее до 493 К  $E_m(T)$  линейно увеличивается с  $dE_m/dT =$

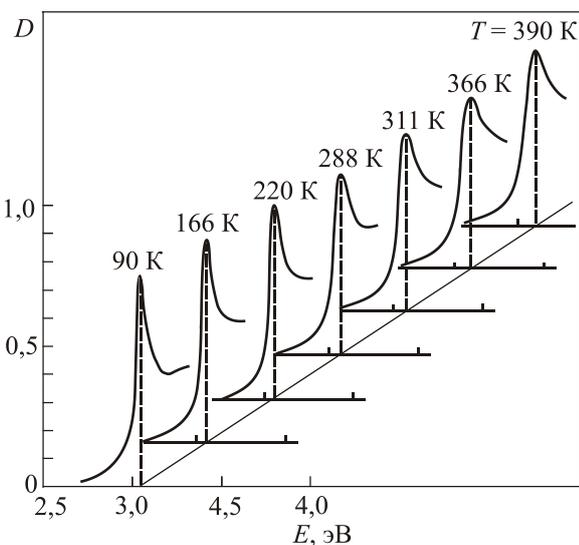


Рис. 2. Спектр экситонной полосы A<sub>1</sub> при разных температурах.

$= 3,67 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. Как видно на рис. 3(a), структурные фазовые переходы в зависимости  $E_m(T)$  проявляются скачками при  $T_{c3} = 310$  К и  $T_{c1} = 320$  К, что указывает на фазовые переходы 1-го рода. Коротковолновый сдвиг  $E_m(T)$  при  $T_{c3} = 310$  К свидетельствует об увеличении объема элементарной ячейки в орторомбической фазе, что согласуется с исследованиями структуры [1,2]. Фазовый переход 2-го рода при  $T_{c2} = 315$  К слабо проявляется в зависимости  $E_m(T)$ . Вдали от температур фазовых переходов ход  $E_m(T)$  линейен и определяется экситон-фононным взаимодействием (ЭФВ) и, возможно, напряжениями в пленке. Значения  $dE_m/dT$  в интервалах 90–300 и 330–493 К типичны для ионных кристаллов, к которым относится и наше соединение. Для большинства кристаллов тройных и бинарных соединений характерен длинноволновый сдвиг экситонных полос с ростом температуры за счет ЭФВ. Однако в немногих кристаллах, как и в CsPbCl<sub>3</sub>, наблюдался коротковолновый сдвиг  $E_m(T)$  с ростом  $T$ , например в TlCl и TlBr [18], CuCl и CuBr [19]. Следует отметить, что TlCl и TlBr относятся к тому же структурному типу, что и CsPbCl<sub>3</sub>, и их спектры подобны по структуре [9]. Как длинноволновый, так и коротковолновый сдвиг экситонных полос с ростом  $T$  объясняется в рамках расширенной модели экситон-фононной системы, если наряду с линейным учесть и квадратичное взаимодействие по фононным операторам в гамильтониане экситон-фононной системы [20]. На величину и знак температурного сдвига экситонных полос наряду с ЭФВ, согласно [21], существенное влияние оказывает также тепловое расширение кристалла. По порядку величины сдвиг за счет ЭФВ и обусловленный тепловым расширением кристалла могут быть сопоставимы. В наших пленках на спектральное положение экситонных полос дополнительно влияют напряжения, возникающие в пленке из-за существенного различия коэффициентов линейного расширения пленки ( $1,8 \cdot 10^{-3}$  град<sup>-1</sup> для CsPbCl<sub>3</sub> [4]) и подложки ( $\sim 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>), а также температур приготовления пленки и измерения спектров.

Как видно на рис. 3(a),(б), в области низких температур в температурном ходе спектрального положения  $E_m(T)$  и полуширины  $\Gamma(T)$  нет никаких особенностей, т.е. фазовые переходы, о которых сообщалось в [7,8], при 194 и 176 К не наблюдаются. Высокотемпературные фазовые переходы при 310 и 320 К в зависимости  $\Gamma(T)$ , как и в  $E_m(T)$ , проявляются в виде скачков. Вдали от температур фазовых переходов ход  $\Gamma(T)$  нелиней-

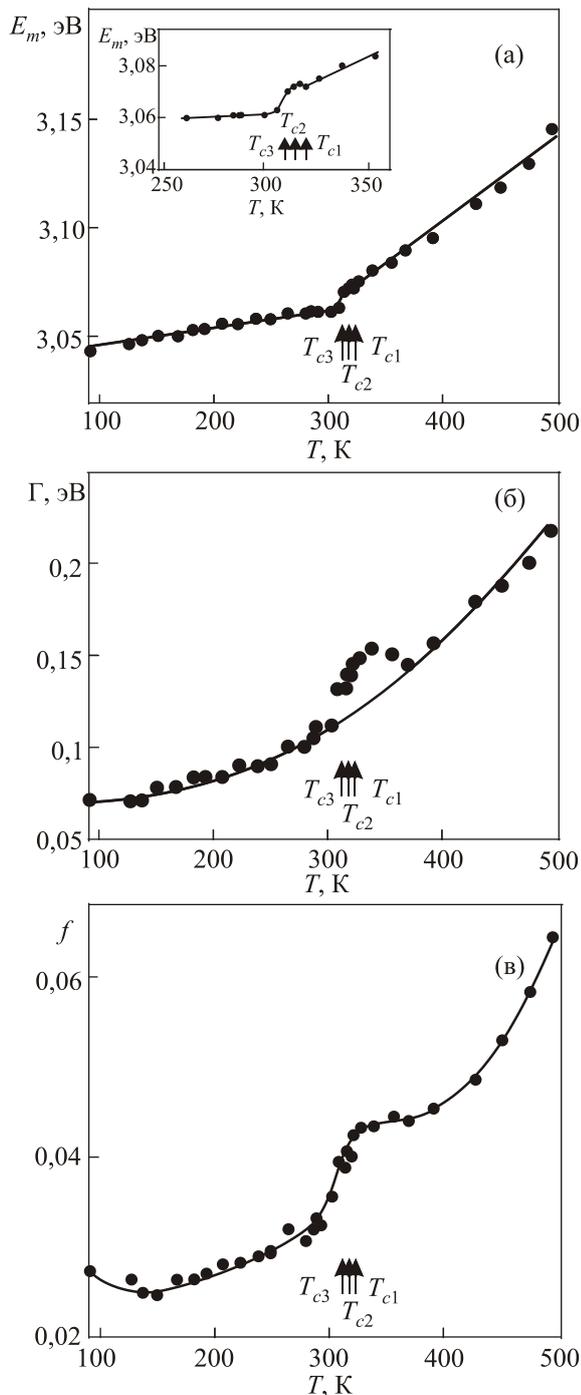


Рис. 3. Температурные зависимости спектрального положения  $E_m(T)$  (а), полуширины  $\Gamma(T)$  (б) и силы осциллятора  $f(T)$  (в) длинноволновой экситонной полосы  $A_1$  в CsPbCl<sub>3</sub>. На рис. 3(б): точки — эксперимент, сплошная кривая — расчет по формулам (2), (3).

ный и определяется ЭФВ. В ионных кристаллах преобладает взаимодействие экситонов с продольными оптическими (LO) фононами, и наибольшие температурные изменения параметров экситонных полос происходят при  $\hbar\omega_{LO} \leq kT$ . Температурная зависимость  $\Gamma(T)$  для экситонов различной размерности  $d$  ( $d = 1, 2, 3$ ), согласно теории [22], определяется как

$$\Gamma(T) \approx \left[ \frac{\pi D^2}{\gamma(d/2)(2\pi B)^{d/2}} \right]^{2/(4-d)}, \quad (1)$$

где  $\gamma(d/2)$  — гамма-функция, зависящая от  $d$ ;  $B$  — ширина экситонной зоны;  $D^2 = 0,5C^2\hbar\omega_{LO}\text{cth}(\hbar\omega_{LO}/2kT)$ ,  $C^2/2$  — энергия релаксации решетки при возбуждении экситона,  $\hbar\omega_{LO} = 27,77$  мэВ — энергия LO фонона в CsPbCl<sub>3</sub> [23]. При обработке экспериментальной зависимости  $\Gamma(T)$  учитывалась форма контура экситонной полосы и вклад в  $\Gamma$  остаточного уширения  $\Gamma(0)$  за счет дефектов решетки. При низких температурах преобладает гауссова составляющая в контуре полосы  $A_1$ , а при  $T > 125$  К форма экситонной полосы полностью гауссова. В случае гауссова контура общая полуширина определяется соотношением

$$\Gamma = \left[ \Gamma^2(0) + \Gamma^2(T) \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\Gamma(T)$  подчиняется соотношению (1) с неизвестным множителем  $A$ , не зависящим от  $T$ . Обработка экспериментальной зависимости  $\Gamma(T)$  в интервалах температур 90–300 и 360–493 К с помощью формулы (1) для разных  $d$  показала, что наилучшее согласие расчета по формуле (1) с экспериментом достигается при  $d = 3$ . Для  $d = 3$

$$\Gamma(T) = A \text{cth}^2(\hbar\omega_{LO}/2kT) \quad (3)$$

и зависимость  $\Gamma(T)$  в координатах  $\Gamma^2$  от  $\text{cth}^4(\hbar\omega_{LO}/2kT)$  линейная. Обработка этой зависимости методом наименьших квадратов дает  $\Gamma(0) = (0,0597 \pm 0,001)$  эВ и  $A = (0,017 \pm 0,0002)$  эВ. Рассчитанная по формулам (2), (3) температурная зависимость полуширины с найденными значениями  $\Gamma(0)$  и  $A$  (сплошная кривая на рис. 3(б)) хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью. Таким образом, как следует из анализа температурного хода  $\Gamma(T)$  вдали от температур фазовых переходов, экситоны в CsPbCl<sub>3</sub> носят трехмерный характер.

Фазовый переход при  $T_{c3} = 310$  К сопровождается существенным ростом полуширины экситонной полосы  $A_1$  (рис. 3(б)), в области фазовых переходов  $\Gamma(T)$  растет вплоть до  $T_{c1} = 320$  К, затем уменьшается и только начиная с 366 К и выше описывается формулами (2), (3), т.е. фазовый переход из тетрагональной в кубическую фазу происходит в интервале 320–366 К, что обусловлено, по-видимому, термоинерционностью пленки. Известно, что структурные фазовые переходы в CsPbCl<sub>3</sub> обусловлены поворотами октаэдров PbCl<sub>6</sub> вокруг оси [001] [1–7], что в процессе перехода приводит к различной ориентации зерен кристаллитов в пленке и увеличению рассеяния экситонов на границах зерен и, соответственно, к росту  $\Gamma(T)$  в области температур фазовых переходов.

Фазовые переходы проявляются также в температурной зависимости силы осциллятора  $f(T)$  экситонной полосы  $A_1$  (рис. 3(в)), рассчитанной на единицу объема Pb<sup>2+</sup> согласно [12]. ЭФВ в ионных кристаллах приводит

к распаду экситонной полосы на симметричную бесфоновую (БФ) полосу и коротковолновый фоновый спутник [24]. С ростом температуры сила осциллятора БФ полосы уменьшается за счет фактора Дебая–Валлера [24], что подтверждается многочисленными экспериментальными исследованиями. В нашем случае сила осциллятора БФ полосы  $A_1$  незначительно уменьшается только при низких температурах ( $T < 150$  К) и дальше с ростом температуры увеличивается плавно вдали от температур фазовых переходов и скачком в области фазовых переходов. Увеличение  $f(T)$  с ростом  $T$  может быть обусловлено примесью  $5d$ -состояний Рб в верхней валентной зоне, приводящей к частичному запрету на оптические переходы. С ростом температуры запрет снимается и, соответственно, растет сила осциллятора экситонной полосы. Выше отмечалось сходство зонной структуры и электронного спектра поглощения  $\text{CsPbCl}_3$  с  $\text{TlCl}$ . В  $\text{TlCl}$  в верхние валентные зоны к  $6p$ -состояниям Тl добавляется около 10%  $5d$ -состояний Тl [25]. По-видимому, в  $\text{CsPbCl}_3$  верх валентной зоны также формируется  $6p$ -состояниями Рб с примесью  $5d$ -состояний Рб.

### Заключение

Исследован спектр поглощения  $\text{CsPbCl}_3$  в области экситонной полосы  $A_1$  в широком интервале температур. В интервале температур 90–300 К фазовые переходы не обнаружены. Структурные фазовые переходы при 310 и 320 К в температурном ходе спектрального положения  $E_m(T)$ , полуширины  $\Gamma(T)$  и силы осциллятора  $f(T)$  экситонной полосы  $A_1$  проявляются в виде скачков и, соответственно, относятся к фазовым переходам 1-го рода.

Из анализа зависимости  $\Gamma(T)$  вдали от температур фазовых переходов установлен трехмерный характер экситонных возбуждений в  $\text{CsPbCl}_3$ . Обнаружен рост силы осциллятора  $f(T)$  экситонной полосы  $A_1$  с увеличением температуры, что указывает на примесь  $5d$ -состояний Рб в верхней валентной зоне  $\text{CsPbCl}_3$ .

1. С.К. Møller, *Nature* **182**, 1436 (1958).
2. К.С. Александров, Б.В. Безносиков, в сб.: *Фазовые переходы в кристаллах*, Красноярск (1975), с. 68.
3. С.К. Møller, *Nature* **180**, 981 (1957).
4. Y. Fujii, S. Hoshino, Y. Yamada, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **9**, 4549 (1974).
5. S. Hirotsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 552 (1971).
6. A.R. Lim and S.Y. Jeong, *Physica B* **304**, 79 (2001).
7. M.I. Cohen, K.F. Young, T. Chang, and W.S. Brower. *J. Appl. Phys.* **42**, 5267 (1971).
8. T. Hayashi, T. Kobayashi, M. Iwanaga, and M. Watanabe, *J. Luminescence* **94–95**, 255 (2001).
9. K. Heidrich, H. Künzel, and J. Treusch, *Solid State Commun.* **25**, 887 (1978)

10. H. Ito, H. Onuki, and R. Onaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 2043 (1978).
11. K. Heidrich, W. Schäfer, M. Schreiber, J. Söchtig, G. Trendel, and J. Treusch, *Phys. Rev. B* **24**, 5642 (1981).
12. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Оптика и спектроскопия* **104**, 631 (2008).
13. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Оптика и спектроскопия* **112**, 90 (2012).
14. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, Е.В. Ксенофонтова, *ФНТ* **38**, 1191 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38** 943 (2012)].
15. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Оптика и спектроскопия* **116**, 81 (2014).
16. S. Radhakrishna and K.P. Pande, *Phys. Rev. B* **7**, 424 (1973).
17. S. Kondo, T. Sakai, H. Tanaka, and T. Saito, *Phys. Rev. B* **58**, 11401 (1998).
18. R.Z. Bachrach and F.C. Brown, *Phys. Rev. B* **1**, 818 (1970).
19. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, *Оптика и спектроскопия* **57**, 85 (1984).
20. Н.В. Ткач, В.М. Ницович, Я.М. Вороняк, *УФЖ* **24**, 67 (1979).
21. И.С. Осадько, *УФН* **128**, 31 (1979).
22. M. Schreiber and Y. Toyasawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1528 (1982).
23. S. Hirotsu, *Phys. Lett. A* **41**, 55 (1972).
24. M. Matsuura and H. Büttner, *Phys. Rev. B* **21**, 679 (1980).
25. В.Г. Литовченко, *Основы физики полупроводниковых слоистых систем*, Наукова думка, Киев (1980).

### The effect of structural phase transition of exciton absorption spectrum of thin $\text{CsPbCl}_3$ films

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

The absorption spectrum of thin  $\text{CsPbCl}_3$  films is studied in the spectral range of 2 to 6 eV and temperature interval of 90 to 500 K. The temperature dependences of long-wave exciton band parameters (spectral position  $E_m(T)$ , half-width  $\Gamma(T)$  and the oscillator strength  $f(T)$ ) demonstrated that the phase transitions of the 1st kind at 310 and 320 K are accompanied by stepwise changes in these parameters. At low temperatures the phase transitions in  $E_m(T)$ ,  $\Gamma(T)$  and  $f(T)$  are not detected. It is found that the exciton excitations in  $\text{CsPbCl}_3$  are of a three-dimensional nature.

PACS: **78.20.-e** Optical properties of bulk materials and thin films;

**78.40.-q** Absorption and reflection spectra: visible and ultraviolet.

Keywords: thin films, absorption spectrum, excitons, structural phase transitions.