

## Экситонные спектры тонких пленок твердых растворов $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$

Е.Н. Коваленко

Харьковский национальный университет радиозлектроники, пр. Науки, 14, г. Харьков, 61166, Украина  
E-mail: olena.kovalenko@nure.ua

О.Н. Юнакова, Н.Н. Юнаков

Харьковский национальный университет, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022, Украина  
E-mail: o.n.yunakova@gmail.com; nnyunakov@ukr.net

Статья поступила в редакцию 22 марта 2019 г., опубликована онлайн 27 августа 2019 г.

Исследованы экситонные спектры тонких пленок твердых растворов  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  в области спектра 2–6 эВ. Выявлено образование твердых растворов, устойчивых при комнатной температуре, в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0,7$ . Обнаружен линейный концентрационный ход параметров экситонных полос и ширины запрещенной зоны. При 310 и 320 К в температурных зависимостях спектрального положения  $E_m(T)$  ( $x > 0$ ) длинноволновой экситонной полосы наблюдаются изломы, характерные для фазовых переходов 2-го рода. Установлен трехмерный (3D) характер экситонных возбуждений в  $\text{CsPbCl}_3$  и двумерный (2D) в твердых растворах  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  ( $x > 0$ ).

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

Соединения с общей формулой  $\text{APbX}_3$  ( $A = \text{Cs, Rb}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) кристаллизуются в искаженную структуру перовскита [1–3], имеют широкий диапазон запрещенных зон и высокую подвижность носителей заряда. В последнее время такие уникальные свойства вызвали повышенный интерес исследователей к этому классу соединений как потенциальному материалу для использования в солнечных батареях, светоизлучающих устройствах, нелинейной оптике, термисторах [4–7].

Соединение  $\text{CsPbCl}_3$  кристаллизуется в структуру типа перовскита, при температуре свыше 320 К имеет кубическую решетку с параметром  $a = 5,605 \text{ \AA}$ ,  $z = 1$  (пр. гр.  $P_{m\bar{3}m}$ ) [8,9]. Структурным элементом кристаллической решетки являются октаэдры  $(\text{PbCl}_6)^{4-}$ . С понижением температуры  $\text{CsPbCl}_3$  испытывает ряд фазовых структурных переходов с изменением симметрии решетки: при  $T_{c1} = 320 \text{ К}$  — от кубической к тетрагональной (пространственная группа  $P_{4/m\bar{2}m}$ ), при  $T_{c2} = 315 \text{ К}$  — к орторомбической (пр. гр.  $C_{mcm}$ ), при  $T_{c3} = 310 \text{ К}$  — к моноклинной (пр. гр.  $P2_1/m$ ) [10–12].

Соединение  $\text{RbPbCl}_3$  при комнатной температуре не образуется, но при более высоких температурах испытывает фазовые переходы в структуры перовскита [13]. При  $T_{c1} = 593 \text{ К}$   $\text{RbPbCl}_3$  кристаллизуется в тетраго-

нальную структуру искаженного перовскита (пр. гр.  $P_{4/m\bar{2}m}$ ), при  $T_{c2} = 613 \text{ К}$  испытывает фазовый переход в кубическую структуру перовскита (пр. гр.  $P_{m\bar{3}m}$ ) [13]. При  $T < 593 \text{ К}$   $\text{RbPbCl}_3$  разлагается на  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  и  $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$  [13]. Но, согласно [14], добавление  $\text{Rb}$  в кристаллическую решетку  $\text{CsPbCl}_3$  приводит к образованию стабильных при комнатной температуре твердых растворов  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  (вплоть до  $x = 0,9$ ) с орторомбической структурой перовскита (пр. гр.  $P_{nma}$ ).

Спектры поглощения  $\text{CsPbCl}_3$  исследовались ранее [15–17]. В настоящей работе изучены спектры поглощения твердых растворов  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  при  $T = 90 \text{ К}$  и для отдельных концентраций в интервале температур 90–450 К для установления влияния примеси ионов  $\text{Rb}$  на спектр поглощения и фазовые переходы в  $\text{CsPbCl}_3$ .

### Эксперимент

Тонкие пленки  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  приготавливались путем испарения смеси чистых порошков  $\text{CsCl}$ ,  $\text{RbCl}$  и  $\text{PbCl}_2$  заданного молярного состава на нагретые до 373 К кварцевые подложки с последующим отжигом образцов при той же температуре в течение двух часов. Смесь порошков предварительно расплавлялась под

экраном, находящимся между испарителем и подложкой. Такие условия приготовления использовались ранее для получения монофазных пленок  $\text{CsPbCl}_3$  [17]. Следует отметить, что при нагревании в вакууме смесь порошков  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  образует расплав в интервале  $0 \leq x \leq 0,3$ , при  $x > 0,3$  сублимирует из порошка. Поэтому для  $x > 0,3$  смесь порошков  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  предварительно отжигалась под экраном, затем испарялась медленно при максимально низкой температуре на нагретые кварцевые подложки. При таких условиях приготовления получают наиболее качественные монофазные пленки  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  с хорошо выраженным экситонным спектром в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0,7$  (рис. 1). При  $x > 0,7$  после охлаждения образцов до комнатной температуры в пленках  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  доминирует фаза  $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$  (рис. 1). Полученные таким способом пленки  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$   $0 \leq x \leq 0,7$  стабильные при комнатной температуре, устойчивые к воздействию атмосферы, сохраняются длительное время на воздухе.

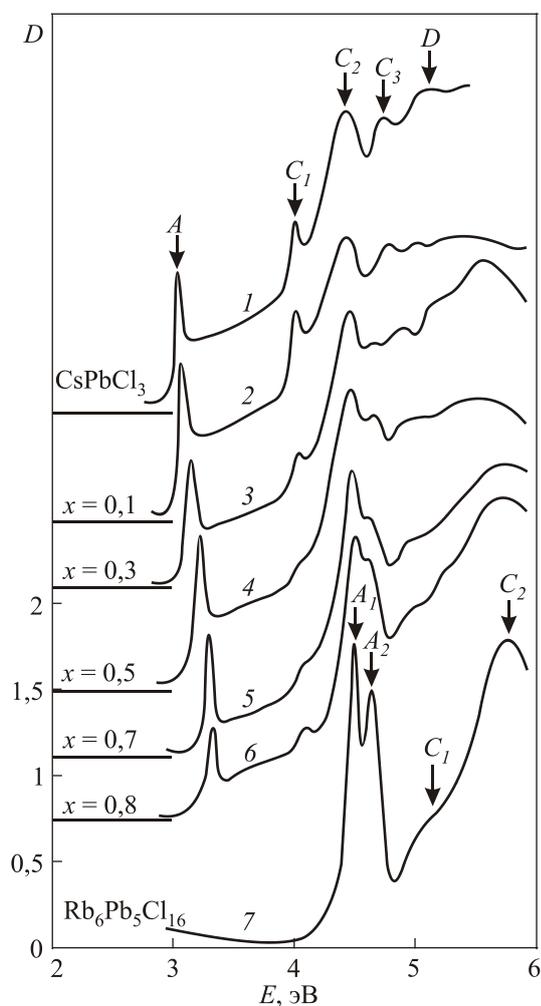


Рис. 1. Спектры поглощения тонких пленок  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  ( $T = 90 \text{ K}$ ):  $x = 0$  (1),  $x = 0,1$  (2),  $x = 0,3$  (3),  $x = 0,5$  (4),  $x = 0,7$  (5),  $x = 0,8$  (6) и  $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$  (7).

Фазовый состав пленок контролировался по спектрам поглощения, измеренным при  $T = 90 \text{ K}$ . В пленках  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ , кроме примеси исходных компонент, могут при охлаждении до комнатной температуры образовываться соединения  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  и  $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$ . Существенное различие спектрального положения длинноволновых экситонных полос в твердых растворах  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  (3,04–3,28 эВ), исходных компонентах  $\text{PbCl}_2$  (4,6 эВ),  $\text{CsCl}$  (5,8 эВ),  $\text{RbCl}$  (7,52 эВ) и соединениях  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  (4,465 эВ),  $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$  (4,475 эВ [18]) позволяет проводить контроль фазового состава пленок по их спектрам поглощения.

Спектры поглощения измеряли в спектральном интервале 2–6 эВ при  $T = 90 \text{ K}$  на спектрофотометре СФ-46. В более узком спектральном интервале 2,4–3,7 эВ, в области длинноволновой экситонной полосы, спектр поглощения измеряли в широком интервале температур 90–450 К, включающем температуры фазовых переходов. Спектральная ширина щели в области наиболее узких длинноволновых экситонных полос составляла 0,02 эВ. Для измерений спектров использовались пленки толщиной 90–130 нм.

Для определения параметров длинноволновых экситонных полос проводилась их аппроксимация по методу [19] одноосцилляторным симметричным смешанным контуром, имеющим промежуточный вид между лоренцовым и гауссовым контурами и представляющим собой их линейную комбинацию. Параметры экситонных полос (положение  $E_m$ , полуширина  $\Gamma$  и  $\epsilon_{2m} \equiv \epsilon(E_m)$  — значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме экситонной полосы) подбирали такими, чтобы расчетный контур лучше всего согласовывался с измеренными спектрами на длинноволновом склоне полос.

### Спектры поглощения тонких пленок $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$

Спектры поглощения тонких пленок твердых растворов  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$   $0 \leq x \leq 0,7$  приведены на рис. 1. По структуре спектры твердых растворов подобны спектру  $\text{CsPbCl}_3$ . В них, как и в  $\text{CsPbCl}_3$  [17], наблюдается узкая интенсивная длинноволновая экситонная полоса  $A$  и более коротковолновые экситонные полосы  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  и  $D$ . Для  $\text{CsPbCl}_3$  установлена локализация экситонов в структурных элементах кристаллической решетки  $(\text{PbCl}_6)^{4-}$  и спектр поглощения трактуется исходя из электронных переходов в октаэдрах  $(\text{PbCl}_6)^{4-}$ , подобно спектрам примесных ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в щелочно-галогенидных кристаллах [15–17]. По-видимому, и спектры тонких пленок твердых растворов  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$   $0 \leq x \leq 0,7$  можно интерпретировать как электронные переходы в  $(\text{PbCl}_6)^{4-}$  октаэдрах.

Как видно на рис. 1, в спектре  $\text{Cs}_{0,2}\text{Rb}_{0,8}\text{PbCl}_3$  доминирует фаза  $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$ . Спектр поглощения  $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$  также обусловлен электронными переходами в ионах

$\text{Pb}^{2+}$  [18]. Но, в отличие от спектров  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ , в спектре  $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$  более коротковолновый край поглощения и на краю расположены две интенсивные длинноволновые экситонные полосы  $A_1$  и  $A_2$ . Отличие спектров обусловлено различным строением кристаллических решеток соединений. В  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  каждый ион Pb окружен шестью ионами Cl (координационное число (КЧ) равно 6), в кристаллической решетке  $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$  имеются две неэквивалентные позиции ионов свинца с КЧ 8 и 9 [20], что и обуславливает наличие двух длинноволновых экситонных полос  $A_1$  и  $A_2$  в его спектре поглощения [18], а большее значение КЧ — более коротковолновый край поглощения, чем в  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ . Заметное отличие спектров поглощения  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  и  $\text{Rb}_6\text{Pb}_5\text{Cl}_{16}$  позволяет по спектрам выявить примесь последнего в твердых растворах.

С ростом  $x$  край поглощения в твердых растворах сдвигается в коротковолновую область спектра (рис. 1, рис. 2(а)), что свидетельствует о росте ширины запре-

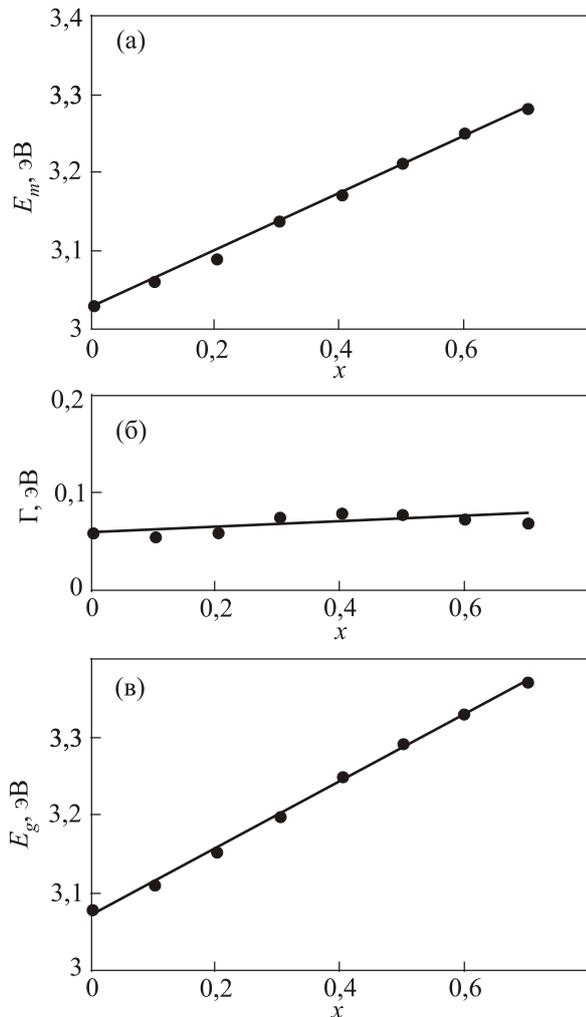


Рис. 2. Концентрационные зависимости спектрального положения  $E_m(x)$  (а), полуширины  $\Gamma(x)$  (б) длинноволновой экситонной полосы  $A$  и ширины запрещенной зоны  $E_g(x)$  (в) в твердых растворах  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ ;  $0 \leq x \leq 0,7$ .

щенной зоны и увеличении ионности соединения. Концентрационные зависимости спектрального положения  $E_m(x)$  и полуширины  $\Gamma(x)$  ( $T = 90$  К) длинноволновой экситонной полосы  $A$  (рис. 2) линейные:

$$E_m(x) = E_m(0) + dE_m/dx \cdot x \quad (1)$$

$$\Gamma(x) = \Gamma(0) + d\Gamma/dx \cdot x, \quad (2)$$

где  $E_m(0) = (3,024 \pm 0,003)$  эВ,  $dE_m/dx = (0,37 \pm 0,007)$  эВ,  $\Gamma(0) = (0,06 \pm 0,004)$  эВ,  $d\Gamma/dx = 0,028$  эВ.

После отделения полосы  $A$  одноосцилляторным симметричным смешанным контуром по точке перегиба края собственной полосы поглощения были определены значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  в твердых растворах  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ ,  $0 \leq x \leq 0,7$ . Концентрационная зависимость  $E_g(x)$  (рис. 2(в)) также линейная:

$$E_g(x) = E_g(0) + dE_g/dx \cdot x, \quad (3)$$

где  $E_g(0) = (3,073 \pm 0,003)$  эВ,  $dE_g/dx = (0,428 \pm 0,008)$  эВ.

В твердых растворах бинарных соединений, как правило, концентрационный ход спектрального положения  $E_m(x)$  и полуширины  $\Gamma(x)$  нелинейный. В зависимости  $E_m(x)$  наблюдается прогиб в область низких энергий при  $x \approx 0,5$ , а  $\Gamma(x)$  достигает максимального значения при  $x \approx 0,5$ . Причиной нелинейности являются мелкомасштабные флуктуации состава из-за разупорядочения твердого раствора, а также крупномасштабная флуктуация, связанная с технологией приготовления образцов. Линейный концентрационный ход  $E_m(x)$ ,  $\Gamma(x)$  и  $E_g(x)$  в твердых растворах  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  подтверждает локализацию экситонных возбуждений в подрешетке соединений, содержащей ионы  $\text{Pb}^{2+}$ .

### Фазовые переходы в твердых растворах $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$

Экситонные спектры чувствительны к фазовым переходам. В температурных зависимостях параметров экситонных полос фазовые переходы проявляются в виде скачков и изломов [17,19,21]. С целью изучения влияния примеси ионов Rb на фазовые переходы в  $\text{CsPbCl}_3$  спектры поглощения тонких пленок  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$   $x = 0; 0,1; 0,3$  и  $0,5$  в области длинноволновой экситонной полосы  $A$  измеряли в интервале температур 90–450 К, включающем температуры фазовых переходов.

Температурные зависимости  $E_m(T)$  и  $\Gamma(T)$  приведены на рис. 3. В  $\text{CsPbCl}_3$  ( $x = 0$ ) длинноволновая экситонная полоса  $A$  с ростом температуры линейно сдвигается в коротковолновую область спектра с  $dE_m/dT = 0,9 \cdot 10^{-4}$  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, далее до 315 К  $E_m(T)$  растет

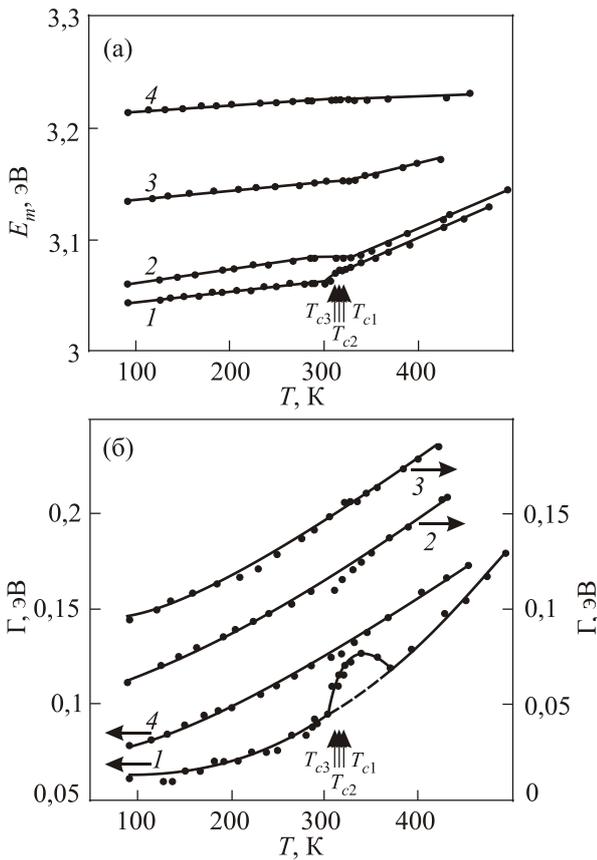


Рис. 3. Температурная зависимость спектрального положения  $E_m(T)$  (а) и полуширины  $\Gamma(T)$  (б) длинноволновых экситонных полос в твердых растворах  $Cs_{1-x}Rb_xPbCl_3$   $x = 0$  (1),  $x = 0,1$  (2),  $x = 0,3$  (3),  $x = 0,5$  (4);  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$ ,  $T_{c3}$  — температуры структурных фазовых переходов в  $CsPbCl_3$ . На рис. 3(б): точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по (5)–(7).

и вблизи 320 К скачкообразно уменьшается и далее до 493 К  $E_m(T)$  линейно увеличивается с  $dE_m/dT = 3,67 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. Фазовые переходы в зависимости  $E_m(T)$  в  $CsPbCl_3$  проявляются скачками при  $T_{c3} = 310$  К и  $T_{c1} = 320$  К, что указывает на фазовые переходы 1-го рода. Вдали от температур фазовых переходов ход  $E_m(T)$  линейный и определяется экситон-фононным взаимодействием (ЭФВ) [17]. В зависимостях  $E_m(T)$  твердых растворов  $Cs_{1-x}Rb_xPbCl_3$  ( $x = 0,1; 0,3; 0,5$ ) фазовые переходы проявляются в виде изломов при тех же температурах, что и в  $CsPbCl_3$  (рис. 3(а)), что указывает на фазовые переходы 2-го рода в отличие от  $CsPbCl_3$ . В интервале температур 90–300 К с ростом  $x$  температурный коэффициент сдвига  $dE_m/dT$  полосы  $A$  немного уменьшается от  $0,9 \cdot 10^{-4}$  эВ/К ( $x = 0$ ) до  $0,5 \cdot 10^{-4}$  эВ/К ( $x = 0,5$ ). В области фазовых переходов 310–320 К спектральное положение  $E_m(T)$  не меняется с ростом  $T$  для всех концентраций  $x > 0$ . При  $T = 320$  К наблюдается излом в зависимостях  $E_m(T)$ , указывающий на фазовый переход 2-го рода. При  $T > 320$  К значения  $dE_m/dT$  для  $x = 0$  и 0,1 близкие, с ростом  $x$   $dE_m/dT$  уменьшается до  $2,1 \cdot 10^{-4}$  эВ/К для  $x = 0,3$  и

$0,34 \cdot 10^{-4}$  эВ/К для  $x = 0,5$ . Как видно на рис. 3(а), с ростом  $x$  фазовые переходы в зависимостях  $E_m(T)$  размываются и уже при  $x = 0,5$  едва видны.

В твердых растворах  $Cs_{1-x}Rb_xPbCl_3$ , как и в  $CsPbCl_3$ , с ростом  $T$  наблюдается коротковолновый сдвиг экситонной полосы  $A$ . В близком по молярному составу соединении  $Rb_6Pb_5Cl_{16}$ , напротив, с ростом температуры наблюдается длинноволновый сдвиг экситонных полос за счет ЭФВ [18], что характерно для большинства соединений. И хотя по мере увеличения примеси Rb в твердых растворах знак сдвига не меняется, но температурный коэффициент  $dE_m/dT$  в твердых растворах заметно уменьшается с ростом  $x$ , особенно в кубической фазе при  $T > 320$  К (рис. 3(а)). Согласно расчетам [22], как длинноволновый, так и коротковолновый сдвиги экситонных полос с ростом  $T$ , а также отсутствие сдвига, объясняются в рамках расширенной модели экситон-фононной системы, если наряду с линейным учесть и квадратичное взаимодействие по фононным операторам в гамильтониане экситон-фононной системы.

В температурных зависимостях  $\Gamma(T)$  (рис. 3(б)) структурные фазовые переходы проявляются только в  $CsPbCl_3$  ( $x = 0$ ). Вдали от температур фазовых переходов ход  $\Gamma(T)$  ( $x = 0$ ) нелинейный и определяется ЭФВ [17]. Для  $x > 0$  температурный ход  $\Gamma(T)$  во всем интервале температур обусловлен ЭФВ. Экситон-фононная составляющая в  $\Gamma(T)$  для экситонов различной размерности  $d$  ( $d = 1, 2, 3$ ), согласно теории [23], определяется как

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

где  $\gamma(d/2)$  — гамма-функция, зависящая от  $d$ ,  $B$  — ширина экситонной зоны и  $D^2 = 0,5 C^2 \hbar\omega_{LO} \text{cth}(\hbar\omega_{LO}/2kT)$ ,  $C/2$  — энергия релаксации решетки при возбуждении экситона,  $\hbar\omega_{LO} = 27,77$  мэВ — энергия продольных оптических фононов (LO) в  $CsPbCl_3$  [24]. Полная полуширина в случае гауссова контура экситонной полосы с учетом остаточного уширения  $\Gamma(0)$  за счет дефектов решетки определяется соотношением

$$\Gamma = \left[ \Gamma^2(0) + \Gamma^2(T) \right]^{1/2}, \quad (5)$$

где  $\Gamma(T)$  подчиняется (4) с неизвестным множителем  $Q$ , не зависящим от  $T$ . Форма экситонной полосы  $A$  в  $Cs_{1-x}Rb_xPbCl_3$  при низких температурах близка к гауссовой, при высоких  $T$  — полностью гауссова. Обработка экспериментальной зависимости  $\Gamma(T)$  ( $x = 0$ ) в интервалах температур 90–300 К и 360–493 К с помощью (4) для разных  $d$  дала наилучшее согласие расчета с экспериментом при  $d = 3$  [17]. Для  $d = 3$

$$\Gamma(T) = Q \text{cth}^2(\hbar\omega_{LO}/2kT), \quad (6)$$

и зависимость  $\Gamma(T)$  в координатах  $\Gamma^2$  от  $\text{cth}^4(\hbar\omega_{LO}/2kT)$  линейная. Обработка этой зависимости методом наи-

меньших квадратов дает значения  $\Gamma(0) = (0,0597 \pm 0,001)$  эВ и  $Q = (0,017 \pm 0,0002)$  эВ.

В твердых растворах Cs<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>PbCl<sub>3</sub> ( $x = 0,1; 0,3$  и  $0,5$ ) наилучшее согласие расчета с экспериментом достигается при  $d = 2$  (рис. 3(б)). В этом случае

$$\Gamma(T) = Q \text{cth}(\hbar\omega_{LO}/2kT). \quad (7)$$

Обработка зависимостей  $\Gamma^2$  от  $\text{cth}^2(\hbar\omega_{LO}/2kT)$  методом наименьших квадратов дает значения  $\Gamma(0) = 0,021; 0,07; 0,05$  эВ и  $Q = 0,055; 0,064; 0,056$  эВ для  $x = 0,1; 0,3$  и  $0,5$  соответственно. Рассчитанные по (5)–(7) температурные зависимости полуширин с найденными значениями  $\Gamma(0)$  и  $Q$  (сплошные кривые на рис. 3(б)) хорошо согласуются с экспериментальными зависимостями.

Из анализа температурного хода  $\Gamma(T)$  следует трехмерный (3D) характер экситонов в CsPbCl<sub>3</sub> и двумерный (2D) в твердых растворах Cs<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>PbCl<sub>3</sub>. Двумерный характер экситонов в твердых растворах согласуется со строением их кристаллической решетки. Согласно [14], твердые растворы Cs<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>PbCl<sub>3</sub> при комнатной температуре имеют орторомбическую структуру (пр. гр. *Pnma*) с близкими параметрами решетки  $a$  и  $c$ , и существенно большим параметром  $b$ . Например, для Cs<sub>0,4</sub>Rb<sub>0,6</sub>PbCl<sub>3</sub> параметры решетки  $a = 7,914$  Å,  $b = 11,102$  Å,  $c = 7,716$  Å [14]. Расстояние между эквивалентными ионами Pb<sup>2+</sup> вдоль оси  $b$  существенно больше, чем вдоль  $a$  и  $c$ , соответственно, перенос энергии экситонов происходит в плоскости  $ac$ . В [14] и для CsPbCl<sub>3</sub> установили орторомбическую структуру при комнатной температуре (пр. гр. *Pnma*) с параметрами решетки  $a = 7,902$  Å,  $b = 11,247$  Å,  $c = 7,899$  Å,  $z = 4$ . Однако по другим данным [1] структура CsPbCl<sub>3</sub> орторомбическая (пр. гр. *Pmmm*) с близкими параметрами решетки  $a = 5,607$  Å,  $b = 5,575$  Å,  $c = 5,572$  Å,  $z = 4$ . В такой решетке экситоны трехмерные (3D).

### Заключение

Исследованы спектры поглощения тонких пленок твердых растворов Cs<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>PbCl<sub>3</sub> ( $T = 90$  К) в спектральном интервале 2–6 эВ. Установлено образование твердых растворов, устойчивых при комнатной температуре, в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0,7$ . Из анализа спектров поглощения твердых растворов установлена локализация экситонов в структурных элементах кристаллической решетки соединений (PbCl<sub>6</sub>)<sup>4-</sup>. Линейные концентрационные зависимости  $E_m(x)$ ,  $\Gamma(x)$  и  $E_g(x)$  подтверждают локализацию экситонов в подрешетке соединений, содержащей ионы Pb<sup>2+</sup>.

В температурном ходе спектрального положения  $E_m(T)$  длинноволновой экситонной полосы в тонких пленках Cs<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>PbCl<sub>3</sub> ( $x = 0,1; 0,3; 0,5$ ) выявлены фазовые переходы 2-го рода при тех же температурах, что и в CsPbCl<sub>3</sub>. С ростом  $x$  фазовые переходы размываются и практически исчезают уже при  $x = 0,5$ .

Из анализа температурной зависимости полуширины длинноволновой экситонной полосы  $\Gamma(T)$  установлен 2D характер экситонов в твердых растворах Cs<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>PbCl<sub>3</sub> ( $x = 0,1; 0,3; 0,5$ ) и 3D характер экситонов в CsPbCl<sub>3</sub>.

1. K. Nitsch, M. Dušek, M. Niki, K. Polák, and M. Rodová, *Prog. Crystal Growth Charact.* **30**, 1 (1995).
2. C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, J.A. Peters, Z. Liu, M. Sebastian, J. Im, T.C. Chasapis, A. C. Wibowo, D. Yo. Chung, A.J. Freeman, B.W. Wessels, and M.G. Kanatzidis, *Cryst. Growth Des.* **13**, 2722 (2013).
3. D.M. Trots and S.V. Myagkota, *J. Phys. Chem. Sol.* **69**, 2520 (2008).
4. P. Luo, W. Xia, S. Zhou, L. Sun, J. Cheng, C. Xu, and Y. Lu, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3603 (2016).
5. J.B. Hoffman, G. Zaiats, I. Wappes, and P.V. Kamat, *Chem. Mater.* **29**, 9767(2017).
6. G.E. Eperon, G.M. Paternò, R.J. Sutton, A. Zampetti, A.A. Haghghirad, F. Cacialli, and H.J. Snaith, *J. Mater. Chem. A* **3**, 19688 (2015).
7. Y. Huang, Wan-Jian Yin, and Y. He, *J. Phys. Chem. C* **122**, 1345 (2018).
8. C.K. Møller, *Nature* **182**, 1436 (1958).
9. К.С. Александров, Б.В. Безносиков, в сб.: *Фазовые переходы в кристаллах*, Красноярск (1975), с. 68.
10. Y. Fujii, S. Hoshino, Y. Yamada, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **9**, 4549 (1974).
11. S. Hirotsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 552 (1971).
12. A.R. Lim and S.Y. Jeong, *Physica B* **304**, 79 (2001).
13. H. Monzel, M. Schramm, K. Stöwe, and H.P. Beck, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **626**, 408 (2000).
14. Matthew R. Linaburg, Thesis «*Studies of Halide Perovskites CsPbX<sub>3</sub>, RbPbX<sub>3</sub> (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), and Their Solid Solutions*», The Ohio State University (2015), p. 105.
15. K. Heidrich, H. Künzel, J. Treusch, *Solid State Commun.* **25**, 887 (1978).
16. H. Ito, H. Onuki, and R. Onaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 2043 (1978).
17. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, В.В. Коваленко, *ФНТ* **40**, 888 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 690 (2014)].
18. E.N. Kovalenko, O.N. Yunakova, and N.N. Yunakov, *Func. Mater.* **26**, 295 (2019).
19. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Онм. спектр.* **104**, 631 (2008).
20. H.P. Beck, M. Schramm, and R. Haberkorn, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **624**, 393 (1998).
21. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *ФНТ* **29**, 922 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 691 (2003)].
22. Н.В. Ткач, В.М. Нищович, Я.М. Вороняк, *УФЖ* **24**, 67 (1979).
23. M. Schreiber, and Y. Toyasawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1528 (1982).
24. S. Hirotsu, *Phys. Lett. A* **41**, 55 (1972).

Екситонні спектри тонких плівок твердих розчинів  
 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$

О.М. Коваленко, О.М. Юнакова, М.М. Юнаков

Досліджено екситонні спектри тонких плівок твердих розчинів  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  в області спектру 2–6 еВ. Виявлено утворення твердих розчинів, стійких при кімнатній температурі, у інтервалі концентрацій  $0 \leq x \leq 0,7$ . Виявлено лінійний концентраційний хід параметрів екситонних смуг та ширини забороненої зони. При 310 та 320 К у температурних залежностях спектрального положення  $E_m(T)$  ( $x > 0$ ) довгохвильової екситонної смуги спостерігаються заломлення, які характерні для фазових переходів 2-го роду. Установлений тривимірний (3D) характер екситонних збуджень в  $\text{CsPbCl}_3$  та двовимірний (2D) у твердих розчинах  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  ( $x > 0$ ).

Ключові слова: тверді розчини, тонкі плівки, спектри поглинання, екситони, структурні фазові переходи.

Exciton spectra of thin films of solid solutions  
 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$

E.N. Kovalenko, O.N. Yunakova, and N.N. Yunakov

The exciton spectra of  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  solid solutions thin films are studied in the spectral range 2–6 eV. The formation of solid solutions, which are stable in the room temperature, was detected in the concentration range  $0 \leq x \leq 0.7$ . A linear concentration dependence on the parameters of the exciton bands and the width of the forbidden band were found. At 310 and 320 K temperature dependences of the long-wave excitonic band spectral position  $E_m(T)$  ( $x > 0$ ) have kinks which are characteristic of second order phase transition. Three-dimensional (3D) character of exciton excitations in  $\text{CsPbCl}_3$  and two-dimensional (2D) in  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  solid solutions ( $x > 0$ ) have been established.

Keywords: solid solutions, thin films, absorption spectra, excitons, structural phase transitions.