

# УФ-спектры поглощения тонких пленок сегнетоэлектриков $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ и $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$

© О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко\*

Харьковский национальный университет,  
61077 Харьков, Украина

\* Научный физико-технологический центр Министерства образования и Национальной академии наук Украины,  
61145 Харьков, Украина

(Поступила в Редакцию 20 июня 2002 г.)

Синтезированы тонкие пленки сегнетоэлектриков  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  ( $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$ ) орторомбической структуры и исследован их электронный оптический спектр. Установлено, что оба соединения принадлежат к прямозонным диэлектрикам и их низкочастотные экситоны локализованы в подрешетке, состоящей из  $(\text{CdI}_4)^{2-}$ -тетраэдров. Для  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  исследована температурная зависимость параметров экситонных полос в интервале 90–420 К. Фазовые переходы в этом интервале проявляются в виде изломов в температурном ходе спектрального положения полос и слабых всплесков полуширины и силы осциллятора.

Соединение  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  принадлежит к собственным сегнетоэлектрикам. В зависимости от способа приготовления кристаллов (из расплава или водного раствора)  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  формируется в орторомбическую (пр. гр.  $P_{nma}$ ,  $a = 10.74 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.458 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.85 \text{ \AA}$  [1,2]) или моноклинную фазу (пр. гр.  $P12_1/m$ ,  $a = 7.827 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.397 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.05 \text{ \AA}$  [3]). Вторая фаза может быть переведена в орторомбическую при отжиге ( $T > 120^\circ\text{C}$ ). При понижении температуры соединение испытывает ряд фазовых переходов: при 332 К из соразмерной орторомбической фазы в несоразмерную, при 260 К в моноклинную и при 180 К в триклинную сегнетоэлектрическую фазу [1]. Моноклинная фаза, возникающая при фазовом переходе, по параметрам решетки отличается от фазы, выращенной из водного раствора, и близка к орторомбической фазе. Таким образом, две низкотемпературные фазы можно рассматривать как искаженную орторомбическую решетку [1]. Существование фазовых переходов в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  установлено различными методами: рентгеноструктурными, по изучению температурной зависимости удельной теплоемкости, диэлектрической проницаемости и двулучепреломления [1,4]. Менее подробно исследовано соединение  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ . Сообщается о температурных исследованиях диэлектрической проницаемости [5] и спектра люминесценции примесных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  [6,7].

Электронный спектр соединений практически не изучен. В [8] сделана попытка расчета зонной структуры  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ , на основании которого вычислена ширина запрещенной зоны ( $E_g = 3.56 \text{ eV}$ ), соответствующей непрямым междузонным переходам. Экспериментальных исследований фундаментальных полос  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ , насколько нам известно, не имеется. В настоящей работе представлены результаты исследований УФ-спектров поглощения тонких пленок  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$ , что представляет интерес для восстановления электронных зон соединений, а также исследования температурной зависимости параметров экситонных полос в  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  в интервале 90–420 К, включающем температуры вышеупомянутых фазовых переходов.

## 1. Эксперимент

Тонкие пленки  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  были приготовлены путем термического испарения смеси  $\text{CsI}$  и  $\text{CdI}_2$  заданного стехиометрического состава в вакууме. Испарение проводилось на подогретые до  $80^\circ\text{C}$  кварцевые подложки. Мы столкнулись со следующими трудностями. Контроль фазового состава пленок проводился главным образом непосредственно по низкотемпературным спектрам поглощения. Обнаружено, что спектр поглощения состоит из ряда экситонных полос (рис. 1), причем наиболее интенсивные коротковолновые  $A_0$ - и  $C$ -полосы устойчивы по своему спектральному положению, в то время как более слабая длинноволновая  $A'$ -полоса при одинаковых испарениях весьма переменчива как по своему положению в интервале 3.9–4.3 eV, так и по интенсивности. Для выяснения природы этой полосы мы проводили отжиг пленок при  $T > 120^\circ\text{C}$ . Отжиг приводил к полному исчезновению  $A'$ -полосы и одновременному усилению и обострению  $A_0$ -полосы. Обнаружено также,

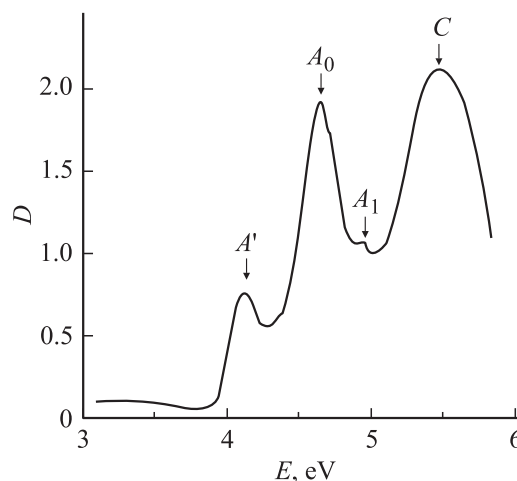
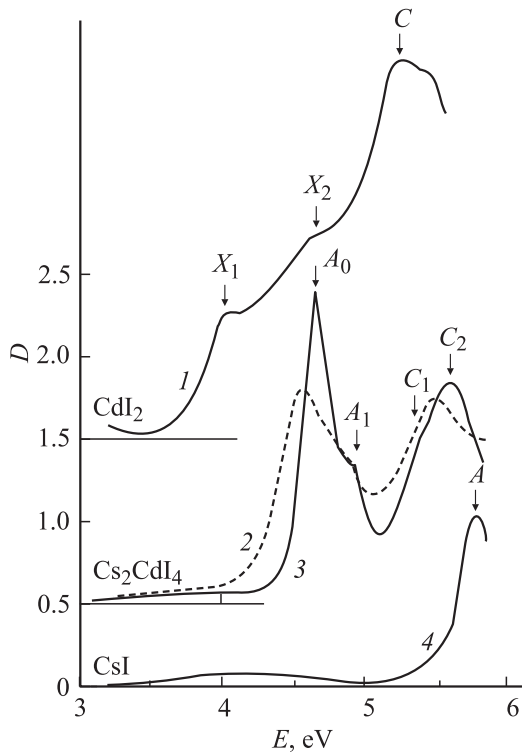
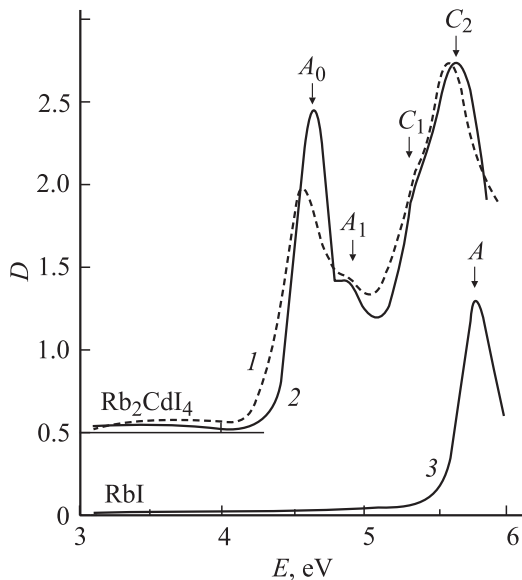


Рис. 1. Спектр поглощения тонкой пленки  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  с примесью моноклинной фазы при  $T = 90 \text{ K}$ . Толщина пленки  $t = 130 \text{ nm}$ .



**Рис. 2.** Спектр поглощения тонких пленок. 1 —  $\text{CdI}_2$  ( $T = 90 \text{ K}$ ,  $t = 60 \text{ nm}$ ), 2 —  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  ( $T = 290 \text{ K}$ ,  $t = 125 \text{ nm}$ ), 3 — орторомбической фазы ( $T = 90 \text{ K}$ ), 4 —  $\text{CsI}$  ( $T = 90 \text{ K}$ ,  $t = 90 \text{ nm}$ ).



**Рис. 3.** Спектры поглощения тонких пленок. 1 —  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  ( $T = 290 \text{ K}$ ,  $t = 135 \text{ nm}$ ), 2 — орторомбической фазы ( $T = 90 \text{ K}$ ), 3 —  $\text{RbI}$  ( $t = 110 \text{ nm}$ ).

что наиболее интенсивная  $A'$ -полоса образуется при испарении первых порций расплава. Если первые порции жидкого расплава осаждались на экран, помещенный между испарителем и подложкой, то на дне испарителя

(танталовая лодочка) остается кристаллический осадок, для испарения которого на подложку следует несколько повысить температуру испарителя. В результате такой процедуры образуются пленки  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ , спектр которых совпадает со спектром отожженных пленок. На основании этих данных мы пришли к следующему выводу. По-видимому, при обычном испарении на подложке образуются пленки, состоящие из смеси двух фаз: орторомбической и моноклинной; отжиг при  $T \geq 120^\circ\text{C}$  превращает моноклинную фазу в орторомбическую, что согласуется с данными по фазовым превращениям кристаллов моноклинной фазы при нагревании [1,2]. Вероятно, моноклинная фаза формируется при более низкой средней кинетической энергии молекулярного пучка, что позволяет использовать указанную процедуру для приготовления устойчивых по спектру пленок орторомбической фазы  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  (рис. 2 и 3). Тонкие пленки  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  получались аналогичным способом.

Спектр поглощения тонких пленок  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  измерялся на спектрофотометре СФ-46 в интервале энергий 2.5–6 eV и температур 90–420 K. Для пленок  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  спектры измерены при 90 и 293 K. Толщина пленок определялась методом Толанского. Параметры экситонных полос (положение  $E_{\text{ex}}$ , полуширина  $\Gamma$ , сила осциллятора  $f$ ) определялись по методике, изложенной в [9].

## 2. УФ-спектры $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ и $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$

В спектре поглощения тонких пленок  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  (рис. 2) на длинноволновом крае собственной полосы поглощения наблюдаются интенсивные  $A_0$ - и  $A_1$ -полосы при 4.65 и 4.89 eV (90 K), в более коротковолновой области спектра расположены  $C_1$ - и  $C_2$ -полосы при 5.25 и 5.6 eV соответственно. В  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$   $A_0$ - и  $A_1$ -полосы расположены при 4.608 и 4.87 eV (90 K), а  $C_1$ - и  $C_2$ -полосы — при 5.35 и 5.6 eV соответственно (рис. 3). С ростом температуры  $A$ -полосы сдвигаются в длинноволновую область спектра, уширяются и ослабевают за счет экситон-фононного взаимодействия, что свидетельствует об их связи с экситонными возбуждениями.  $C$ -полосы менее чувствительны к температуре и, по-видимому, связаны с междузонным поглощением.

Спектры поглощения тонких пленок  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{CdI}_4$  подобны как по структуре спектра, так и по положению основных полос. Отличие состоит только в интенсивности  $C$ -полос. Для интерпретации спектра поглощения тонких пленок  $\text{M}_2\text{CdI}_4$  ( $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$ ) сравним его со спектрами исходных компонент:  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{RbI}$  (рис. 2, 3). В  $\text{CdI}_2$  край поглощения формируется непрямыми переходами с шириной запрещенной зоны  $E_g = 3.473 \text{ eV}$ , длинноволновая  $X_1$ -полоса при 4.03 eV соответствует прямым переходам между валентной зоной, формируемой  $5p$ -состояниями I, и зонной проводимости, образованной  $4s$ -состояниями Cd [10,11]. В  $\text{CsI}$  длинноволновая экситонная полоса, согласно нашим измерениям, расположена при 5.8 eV (рис. 2),

в RbI при 5.7 eV, что согласуется с данными [12]. По-видимому, большая интенсивность  $C$ -полос в спектре поглощения  $Rb_2CdI_4$  (по сравнению с  $Cs_2CdI_4$ ) связана с наложением экситонного поглощения в RbI-подрешетке соединения на  $C$ -полосы.

Как видно из рис. 2 и 3, наиболее интенсивная длинноволновая  $A_0$ -полоса занимает промежуточное положение в спектре по отношению к  $X_1$ -полосе в  $CdI_2$  и экситонным полосам в CsI и RbI. Большая интенсивность  $A_0$ -полосы указывает на ее принадлежность к экситонам с  $n=1$  и на ее связь с прямыми разрешенными междузонными переходами в  $M_2CdI_4$ . В  $CdI_2$  соответствующая  $X_1$ -полоса существенно ослаблена из-за ее автоионизации при взаимодействии с континуумом междузонных переходов. В отличие от автора [8] мы предполагаем принадлежность соединений  $M_2CdI_4$  к прямозонным диэлектрикам.  $A_0$ -полоса расположена ближе к  $X_1$ -полосе в  $CdI_2$ , чем к экситонным полосам в MI ( $\Delta E = E_{A_0} - E_{X_1} \cong 0.6$  eV и  $\Delta E = E_{MI} - E_{A_0} \cong 1.1$  eV), несмотря на соотношение MI :  $CdI_2 = 2 : 1$  в соединениях. Этот факт заставляет предполагать локализацию экситонных состояний в структурных элементах  $CdI_4^{2-}$  соединений. На это указывает меньший интервал в частотах  $A_0$ -полосы в  $Cs_2CdI_4$  и  $Rb_2CdI_4$  ( $\Delta E = 0.04$  eV) по сравнению с интервалом в положении полос в CsI и RbI ( $\Delta E = 0.1$  eV). Структурные элементы в  $M_2CdI_4$  представляют собой слегка искаженные тетраэдры, образующие периодическую цепочку вдоль короткой оси  $b$  кристаллов [1,2].

Тетраэдрическая связь указывает на появление доли ковалентности в межатомной связи Cd-I, что сказывается на уменьшении  $d_{Cd-I}$  в  $Cs_2CdI_4$  ( $d_{Cd-I} = 2.76-2.91$  Å в орторомбической фазе [2], 2.74–2.8 Å в моноклинной фазе [3]) по сравнению с  $CdI_2$  ( $d_{Cd-I} = 2.99$  Å), где ионы  $Cd^{2+}$  окружены октаэдром из ионов  $I^-$ . С другой стороны, так же как и в галогенидах серебра и меди [13,14], тетраэдрическая связь способствует смешиванию  $4d$ -состояний иона  $Cd^{2+}$  и  $5p$ -состояний  $I^-$ . Этим электронные валентные зоны в  $M_2CdI_4$ , по-видимому, отличаются от таковых в  $CdI_2$ , где верхняя валентная  $5p$   $I^-$ -зона отделена от  $4d$   $Cd$ -зоны запрещенным промежуток [15,16].

На коротковолновый склон  $A_0$ -полосы накладывается более слабая  $A_1$ -полоса (рис. 2,3). Для определения параметров двух полос (спектрального положения  $E_{ex}$ , полуширины  $\Gamma$ , мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме  $\varepsilon_{2m}$ ) мы воспользовались методом [9], аппроксимируя полосы симметричным смешанным контуром в виде линейной комбинации лоренцова и гауссова контуров. Параметры полос находились путем наилучшего согласования измеренного спектра  $D(E)$  с расчетным на участке 4–5 eV. Найденные при 90 K положения максимумов полос составляют  $E_{A_0} = 4.65$  eV и  $E_{A_1} = 4.89$  eV в  $Cs_2CdI_4$  и  $E_{A_0} = 4.608$  eV и  $E_{A_1} = 4.87$  eV в  $Rb_2CdI_4$ . Отделение полос позволило выделить край междузонного поглощения при  $E_{g_1} = 5.2$  и 5.15 eV в двух соединениях

соответственно. Существование двух сравнительно интенсивных по силе осциллятора (см. далее) полос свидетельствует о наличии двух подзон в валентной зоне. Найденный край междузонного поглощения соответствует оптическому переходу из нижней валентной подзоны в зону проводимости соединений. Ширина запрещенной зоны  $M_2CdI_4$  может быть оценена по формуле  $E_{g_0} = E_{g_1} - (E_{A_1} - E_{A_0})$ . Отсюда  $E_{g_0} = 4.96$  eV в  $Cs_2CdI_4$  и  $E_{g_0} = 4.89$  eV в  $Rb_2CdI_4$ . На основании найденных  $E_{g_0}$  дается приближенная оценка энергии связи экситона  $R_{ex} = E_{g_0} - E_{A_0}$  соединений: в  $Cs_2CdI_4$   $R_{ex} = 0.31$  eV, в  $Rb_2CdI_4$   $R_{ex} = 0.28$  eV. По значениям  $E_{ex}$ ,  $\Gamma$  и  $\varepsilon_{2m}$  определена сила осциллятора  $f$

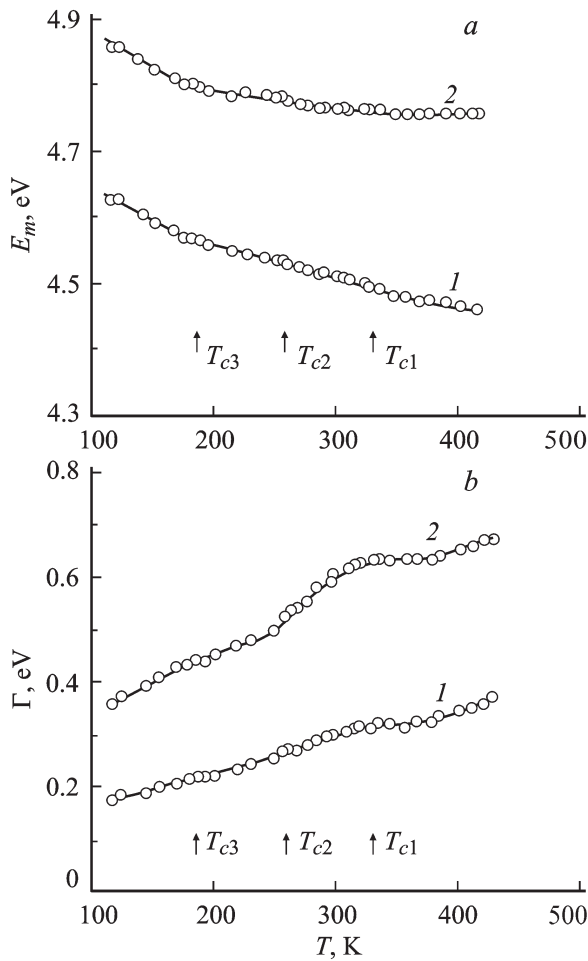
$$f = \frac{mv}{4\pi e^2 \hbar^2} \varepsilon_{2m} E_m \Gamma [1 - \alpha(1 - (\pi \ln 2)^{-1/2})], \quad (1)$$

где  $\alpha$  — доля гауссовой составляющей в смешанном контуре полосы,  $v$  — объем, приходящийся на одну молекулу в соединении. Расчет по (1) дает  $f_{A_0} = 0.59$  и  $f_{A_1} = 0.36$  в  $Cs_2CdI_4$  и  $f_{A_0} = 0.34$  и  $f_{A_1} = 0.22$  в  $Rb_2CdI_4$ . Хотя ошибка в нахождении абсолютного значения  $f$  двух полос большая из-за неточного определения  $\alpha$  и  $v$  в двух соединениях, отношение сил осцилляторов для них  $f_{A_0}/f_{A_1} \cong 1.6$ . Сила осциллятора  $A_1$ -полосы несколько завышена из-за ее наложения на непрерывный спектр при  $E > E_{g_0}$ . На основании приведенных оценок  $f_{A_0}$  и  $f_{A_1}$  можно сделать вывод о большем вкладе  $5p$ -электронных состояний  $I^-$  в верхнюю валентную подзону соединений, чем в нижнюю. Нижняя зона проводимости в соединениях, так же как и в  $CdI_2$ , формируется  $5s$ -электронными состояниями Cd.

### 3. Температурная зависимость параметров $1s$ -экситонных полос в $Cs_2CdI_4$

Зависимости от температуры  $E_m(T)$ ,  $\Gamma(T)$  и  $f(T)$  для  $A_0$ - и  $A_1$ -полос в  $Cs_2CdI_4$  исследованы в интервале 90–420 K, включающем температуры возможных фазовых переходов. Измерения проведены при нагревании образцов. Измерения спектров при промежуточных температурах выполнены в более узком интервале частот, включающем  $A_0$ - и  $A_1$ -полосы. Методика определения параметров та же, что и при 90 K [9]. Обнаружено, что с ростом  $T$  доля гауссовой составляющей  $\alpha$  в смешанном контуре возрастает от 0.25 (90 K) до 1 (420 K).

В интервале температур 90–183 K  $A_0$ - и  $A_1$ -полосы (рис. 4) линейно смещаются в сторону низких частот с  $dE_m/dT = -9.1 \cdot 10^{-4}$  и  $-10 \cdot 10^{-4}$  eV/K соответственно. При переходе из триклинной в моноклинную фазу (интервал 183–260 K) величина  $dE_m/dT$  заметно уменьшается до  $-4.6 \cdot 10^{-4}$  eV/K для  $A_0$ -полосы и до  $-2.1 \cdot 10^{-4}$  eV/K для  $A_1$ -полосы. Переход в несоразмерную орторомбическую фазу (260–332 K) в пределах ошибок не сопровождается изменением  $dE_m/dT$ ; в параэлектрической фазе



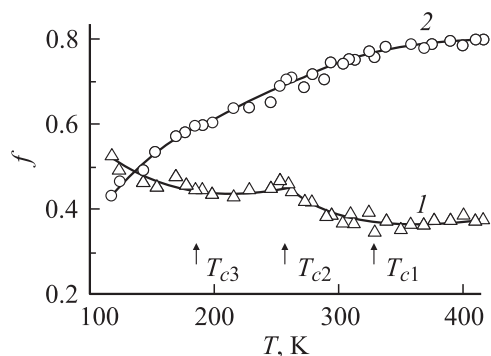
**Рис. 4.** Температурные зависимости спектрального положения  $E_m(T)$  (a) и полуширины  $\Gamma(T)$  (b) экситонных полос  $A_0$  (1) и  $A_1$  (2).

(332–420 K)  $dE_m/dT = -2.3 \cdot 10^{-4}$  eV/K ( $A_0$ -полоса) и  $-1.9 \cdot 10^{-5}$  eV/K ( $A_1$ -полоса). С ростом  $T$  наблюдается также увеличение интервала  $\Delta E = E_{A_0} - E_{A_1}$  от 0.24 до 0.31 eV.

Температурный сдвиг экситонных полос в низкочастотную область по порядку величины  $dE_m/dT$  характерен для многих сходных соединений и обусловлен главным образом экситон-фононным взаимодействием. Однако фазовые переходы оказывают определенное влияние на ход  $E_m(T)$ . Большая величина  $dE_m/dT$  в интервале 90–183 K, по-видимому, связана с заметным термическим расширением решетки в районе триклинной фазы, главным образом из-за температурного роста параметра  $c$  [1]. В интервале 183–260 K коэффициент теплового расширения решетки заметно снижается, что определяет меньшую величину  $dE_m/dT$  в моноклинной и несоразмерной фазах. Мы не обнаружили скачка в  $E_m(T)$  при 260 K для двух рассматриваемых полос, хотя по данным [1,4] переход из моноклинной в орторомбическую фазу является переходом первого рода. Представляется также неясным заметное снижение  $dE_m/dT$  в параэлектрической фазе.

Из-за экситон-фононного взаимодействия наблюдается также рост полуширины полос (рис. 4, b). Величина  $\Gamma(T)$  возрастает от 0.18 eV (90 K) до 0.41 eV (420 K) для  $A_0$ -полосы и от 0.35 eV (90 K) до 0.74 eV (420 K) для  $A_1$ -полосы. Поскольку Cs<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub>, так же как CsI и CdI<sub>2</sub>, принадлежит к ионным кристаллам с небольшой примесью ковалентной связи, основное уширение полос определяется взаимодействием экситонов с продольными оптическими LO-фононами. Величина  $\hbar\omega_{LO}$  для Cs<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub> неизвестна и была определена нами путем линейной интерполяции в системе (CsI)<sub>1-x</sub>(CdI<sub>2</sub>)<sub>x</sub> при  $x = 0.33$  по известным величинам 11 meV в CsI [12] и 21.7 meV в CdI<sub>2</sub> [17]:  $\hbar\omega_{LO} = 14.6$  meV. Близкую величину  $\hbar\omega_{LO} = 14.5$  meV получаем по известным частотам асимметричных валентных колебаний молекул Cs<sub>2</sub>I<sub>2</sub> и CdI<sub>2</sub> [18]. Равенству  $\hbar\omega_{LO} = k_B T$  соответствует  $T = 170$  K. При  $k_B T \gg \hbar\omega_{LO}$  ход  $\Gamma(T)$  зависит от размерности экситонных возбуждений. Для трехмерных экситонов в кубических кристаллах  $\Gamma(T) \approx T^2$ , для экситонов меньшей размерности (одномерных и двумерных)  $\Gamma(T) \approx T^{2/3}$  и  $T$  соответственно [19]. Общий ход  $\Gamma(T)$  в интервале 90–420 K близок к линейному для  $A_0$ -полосы и сублинейному для  $A_1$ -полосы. Отсюда следует низкоразмерный характер экситонов в Cs<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub> (одномерные или двумерные экситоны), что согласуется с предположением о их локализации в подрешетке из тетраэдров CdI<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Усредненная величина  $d\Gamma/dT$  во всем интервале температур равна  $0.605 \cdot 10^{-3}$  и  $1.06 \cdot 10^{-3}$  eV/K для  $A_0$ - и  $A_1$ -полос. Большой рост  $d\Gamma/dT$  для  $A_1$ -полосы, возможно, связан с возрастающим процессом автоионизации  $A_1$ -экситонов при температурном уменьшении  $E_{g_0}$ : при 90 K  $E_{g_0} > E_{A_1}$ , но при 420 K  $E_{g_0} = E_{A_1} + R_{ex} = 4.77$  eV, а  $E_{A_1} = 4.76$  eV, т.е.  $E_{g_0} \approx E_{A_1}$ , что и определяет большее наложение  $E_{A_1}$ -полосы на край междузонных переходов и связанное с ним дополнительное уширение за счет автоионизации. Фазовые переходы несколько нарушают монотонный ход  $\Gamma(T)$ : при температурах  $T_1, T_2$  и  $T_3$  наблюдаются всплески полуширины, особенно заметные при  $T_1$ . Всплески размыты по температуре, что, видимо, связано с размытием температур фазовых переходов в поликристаллических пленках Cs<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub>.

Сила осцилляторов  $A_0$ - и  $A_1$ -полос вычислена по формуле (1) с учетом температурной зависимости параметра  $\alpha$  в исследуемом интервале температур. Обнаружено, что  $f$  для  $A_0$ -полосы убывает от 0.59 при 90 K до 0.38 при 420 K (рис. 5). Уменьшение  $f$  с ростом  $T$  является признаком бесфононной полосы, величина  $f$  которой уменьшается за счет фактора Дебая-Валлера. Однако ход  $f_{A_0}(T)$  немонотонен: при переходе из моноклинной фазы в несоразмерную орторомбическую ( $T_2 = 260$  K) наблюдается всплеск  $f_{A_0}$ , возможно связанный с разупорядочением кристаллитов при фазовом переходе первого рода. Необычен ход  $f(T)$  для  $A_1$ -полосы: если при 90 K  $f_{A_1} = 0.36$  и  $f_{A_1} < f_{A_0}$ , что, как упоминалось, связано с большей примесью 4d-состояний Cd в нижней валентной подзоне, то при  $T > 120$  K  $f_{A_1} > f_{A_0}$  и величина  $f_{A_1}$  растет вплоть



**Рис. 5.** Температурная зависимость силы осциллятора  $f(T)$  экситонных полос  $A_0$  (1) и  $A_1$  (2).

до 0.79 при 420 К. Способ разделения полос и их отделения от  $C$ -полосы определяет эффективный рост  $f_{A_1}$  за счет ряда факторов. Во-первых, ослабление  $A_0$ -полосы сопровождается появлением боковой коротковолновой фононной полосы, что вносит определенный вклад в  $f_{A_1}$ . Величина этого вклада в интервале 90–420 К равна 0.21. Во-вторых, с ростом  $T$  на  $A_1$ -полосу наезжает край поглощения за счет междузонных переходов, что приводит к дополнительному и трудно учитываемому вкладу в  $f_{A_1}$ . Наконец, примесь  $4d$ -состояний  $Cd$  в нижней валентной подзоне накладывает частичный запрет на оптический переход в зону проводимости и приводит к соответствующему ослаблению  $A_1$ -полосы при низких температурах. При повышении  $T$  этот запрет снимается за счет электрон-фононного взаимодействия. Аналогичное снятие запрета за счет электрон-фононного взаимодействия и температурный рост силы осциллятора примесных полос наблюдались для примесных ионов с  $nd^{10}$ -оболочками в щелочно-галогидных кристаллах [20].

Итак, впервые разработан метод приготовления тонких пленок  $Cs_2CdI_4$  и  $Rb_2CdI_4$  орторомбической фазы и измерен их УФ-спектр поглощения при 90 и 293 К. В спектре обнаружены интенсивные экситонные  $A_0$ - и  $A_1$ -полосы, промежуточные по частоте между полосами в  $CdI_2$  и  $MI$  ( $M = Cs, Rb$ ). Анализ спектров позволил сделать выводы о существовании двух подзон в верхней валентной зоне  $M_2CdI_4$ , формируемых электронными состояниями  $5p$  I и  $4d$   $Cd$ , о принадлежности соединений к прямозонным диэлектрикам и локализации экситонов в подрешетке соединений, состоящей из тетраэдров  $CdI_4^{2-}$ . Исследование температурной зависимости параметров  $A_0$ - и  $A_1$ -полос в  $Cs_2CdI_4$  в интервале 90–420 К указывает на низкую размерность экситонов в этом соединении (одномерные или двумерные экситоны). Фазовые переходы в указанном интервале температур оказывают сравнительно малое влияние на температурный ход параметров полос и проявляются в виде изломов на зависимостях  $E_m(T)$  и слабых всплесков на температурной зависимости полуширины и силы осцилляторов полос.

## Список литературы

- [1] K.S. Aleksandrov, S.V. Melnikova, I.N. Flerov, A.D. Vasilev, A.I. Kruglik, I.T. Kokov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **105**, 441 (1988).
- [2] V. Teuchard, M. Louer, J.P. Auffredic, D. Louer. *Rev. Chim. Miner.* **24**, 4, 414 (1987).
- [3] By Rune Sjoval. *Acta Cryst. C* **45**, 667 (1989).
- [4] К.С. Александров, С.В. Мельникова, И.Т. Коков. *ФТТ* **29**, 8, 2487 (1987).
- [5] И.Н. Флеров, М.В. Горев, Л.А. Кот, В.А. Гранкина. *ФТТ* **30**, 7, 1948 (1988).
- [6] И.М. Болеста, Ю.М. Фургала. *УФЖ* **36**, 11, 1654 (1991).
- [7] I. Bolesta, Yu. Furgala. *Ferroelectrics* **130**, 309 (1992).
- [8] И.М. Болеста. Автореф. докт. дис. Львов (1996). 32 с.
- [9] В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Сунь Цзя-Линь. *Опт. и спектр.* **78**, 3, 436 (1995).
- [10] M.K. Tubbs. *J. Phys. Chem. Sol.* **29**, 7, 1191 (1968).
- [11] I. Pollini, J. Tomas, R. Coehoorn, C. Haas. *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1986).
- [12] F. Beerwerth, D. Frohlich, V. Leinweber. *Phys. Stat. Sol. (b)* **145**, 1, 195 (1988).
- [13] A. Blacha, S. Ves, M. Cardona. *Phys. Rev. B* **27**, 10, 6346 (1983).
- [14] A. Goldmann. *Phys. Stat. Sol. (b)* **81**, 1, 9 (1977).
- [15] Я.О. Довгий, И.В. Китык. *УФЖ* **29**, 6, 884 (1984).
- [16] I. Robertson. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 22, 4753 (1979).
- [17] А.Б. Лыскович. Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства. Вища шк., Львов (1982). 148 с.
- [18] Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Химия, Л. (1979).
- [19] M. Schreiber, Y. Toyozawa. *J. Phys. Soc. Jap.* **51**, 5, 1528 (1982).
- [20] K. Füssgaenger, W. Martienssen, H. Bilz. *Phys. Stat. Sol.* **12**, 383 (1965).