

Спектры оптического поглощения в тонких пленках твердых растворов $M_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ ($M = K, Rb, Cs$)

В.К. Милославский, О.Н. Юнакова

Харьковский национальный университет, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина
E-mail: Vladimir.K.Miloslavsky@univer.kharkov.ua
Olga.N.Yunakova@univer.kharkov.ua

Е.Н. Коваленко

Харьковский национальный университет радиоелектроники, пр. Ленина, 14, 61166, Харьков, Украина

Статья поступила в редакцию 26 января 2007 г., после переработки 27 марта 2007 г.

Исследованы экситонные спектры поглощения твердых растворов системы $(KI)_2-(1-x)AgI-xCuI$. На основании зависимости параметров экситонных полос от молярной концентрации x установлено образование твердых растворов типа $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ в пределах $0 \leq x \leq 0,2$. Замещение атомов Ag атомами Cu в тетраэдрах AgI_4^{2-} , образующих цепочки в орторомбическом кристалле K_2AgI_3 , способствует образованию квази-1D экситонных зон и спектров устойчивого типа по классификации Онодеры–Тоезавы с отщеплением примесной зоны от экситонной. Сравнение с результатами исследования экситонных спектров в твердых растворах $Rb_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ и $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ свидетельствует о проявлении эффекта Рашби при малых x и качественном согласии с теорией Онодеры–Тоезавы.

Досліджено екситонні спектри поглинання твердих розчинів системи $(KI)_2-(1-x)AgI-xCuI$. На підставі залежності параметрів екситонних смуг від молярної концентрації x встановлено утворення твердих розчинів типу $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ у межах $0 \leq x \leq 0,2$. Заміщення атомів Ag атомами Cu у тетраедрах AgI_4^{2-} , що утворює ланцюжки в орторомбічному кристалі K_2AgI_3 , сприяє утворенню квази-1D екситонних зон та спектрів стійкого типу по класифікації Онодери–Тоезави з відщипленням домішкової зони від екситонної. Порівняння з результатами дослідження екситонних спектрів у твердих розчинах $Rb_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ та $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ свідчить про прояв ефекту Рашби при малих x і якісну згоду з теорією Онодери–Тоезави.

PACS: 71.35.Cc Собственные свойства экситонов, оптические спектры поглощения;
78.40.-q Спектры поглощения и отражения: видимые и ультрафиолетовые.

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

Введение

Соединения M_2AgI_3 ($M = K, Rb, Cs$) кристаллизуются в орторомбическую решетку с существенно отличающимися параметрами: $a = 1,001$ нм; 1,026 нм; 1,439 нм, $b = 0,478$ нм; 0,489 нм; 0,502 нм, $c = 1,932$ нм; 2,006 нм; 1,516 нм в K_2AgI_3 , Rb_2AgI_3 и Cs_2AgI_3 соответственно [1–3]. Структурным элементом кристаллической решетки соединений являются цепочки, состоящие из тетраэдров AgI_4^{2-} и ориентированные вдоль короткой оси b . Расстояние между эквивалентными ионами в цепочке существенно меньше расстояния между неэквивалентными ионами в сосед-

них цепочках [1–3], что определяет квазиодномерный (1D) характер электронных возбуждений в соединениях. Исследования спектров поглощения [4,5] и отражения [6] подтверждают это предположение. По спектральному положению низкочастотных экситонных полос соединений системы $MI-AgI$ ($M = K, Rb, Cs$) была установлена локализация экситонных возбуждений в AgI -подрешетке соединений [4,5]. Другими словами, низкочастотные экситоны в этих соединениях распространяются по цепочкам и имеют квази-1D характер.

Введение примеси в MI -подрешетку M_2AgI_3 ($M = Rb, Cs$) не сказывается на структуре спектра и поло-

жении полос поглощения [7], что подтверждает локализацию экситонных возбуждений в AgI-подрешетке соединений. В то же время примесь Cu в M_2AgI_3 ($M = Rb, Cs$) приводит к существенным изменениям в спектре соединений [8]. При малых концентрациях Cu ($0 < x < 0,3$) формируются экситонные спектры «устойчивого» типа с отщеплением от основных экситонных полос полосы локального экситона, связанного с ионами Cu^+ , при больших x ($x > 0,4$) — спектры «смешанного» типа по классификации Онодеры–Тоезавы [9]. Несмотря на то что теоретически существование спектров «устойчивого» типа предсказано давно [9], экспериментальных работ по исследованию спектров локальных экситонов в неорганических кристаллах мало.

Квазиодномерный характер экситонных возбуждений в M_2AgI_3 приводит к сужению экситонных зон [4], что и определяет отщепление и развитие примесной зоны, не перекрывающейся с основной в $M_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ ($M = Rb, Cs$) при малых x [8].

В ряду соединений M_2AgI_3 ($M = K, Rb, Cs$) в K_2AgI_3 ширина разрешенных электронных зон наименьшая [4]. Следовательно, в этом соединении, как в Rb_2AgI_3 и Cs_2AgI_3 , мы должны ожидать формирование экситонных зон «устойчивого» типа. Следует сказать, что в системе MI–CuI соединения типа M_2CuI_3 не обнаружены. В связи с этим в настоящей работе исследованы спектры $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ в интервале $0 < x < 0,3$. Проведено также сравнение со спектрами $Rb_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ в области существования твердых растворов.

Эксперимент

Тонкие пленки ($t \sim 150\text{--}170$ нм) $M_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ ($M = K, Rb, Cs$) приготавливали путем испарения в вакууме расплава чистых порошков MI, AgI, CuI стехиометрического состава на нагретые до 353 К кварцевые подложки, затем пленки отжигали в течение 1 ч при той же температуре.

Согласно термографическим и рентгенографическим исследованиям [10], в системе RbI–AgI–CuI кристаллизуются соединения $RbAg_4I_5$, $RbCu_2I_3$ и твердые растворы $Ag_{1-x}Cu_xI$ и $Rb_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$. В системе CsI–AgI–CuI могут образовываться соединения Cs_2AgI_3 , $Cs_3Cu_2I_5$ и их твердые растворы, $CsAg_2I_3$, $CsCu_2I_3$ и их твердые растворы и $Ag_{1-x}Cu_xI$ [8]. В бинарных системах KI–AgI кристаллизуются тройные соединения K_2AgI_3 и KAg_4I_5 [11], в KI–CuI — только одно соединение KCu_4I_5 , устойчивое при $T > 530$ К [11]. Следовательно, в тройной системе KI–AgI–CuI могут образовываться перечисленные выше соединения и их твердые растворы.

Узкие длинноволновые экситонные полосы в соединениях системы MI–AgI–CuI ($M = K, Rb, Cs$) суще-

ственно отличаются по положению в спектре [12–15], что позволяет контролировать фазовый состав пленок по спектрам поглощения. В исследуемых соединениях край поглощения наиболее коротковолновый, длинноволновые экситонные полосы других соединений системы MI–AgI–CuI приходятся на область прозрачности $M_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$. Поэтому примесь других фаз хорошо проявляется в спектрах поглощения. При испарении смеси стехиометрического состава в пленках $M_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ примесь других, указанных выше фаз, не наблюдалась.

Пленки $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ очень гигроскопичны. При вынесении из вакуума на воздух в них появляется светорассеяние. Во избежание этого, пленки нагретыми помещали в вакуумный криостат, медный палец которого предварительно нагревали. В вакууме нерассеивающие пленки $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ сохраняются длительное время.

Спектры поглощения тонких пленок измеряли на спектрофотометре СФ-46 в области спектра 2–6 эВ при $T = 90$ и 290 К. Параметры длинноволновых экситонных полос (положение E_m , полуширина Γ и $\epsilon_{2m} = \epsilon(E_m)$ — мнимая часть диэлектрической проницаемости в максимуме полос) определяли по методике [13] путем аппроксимации экспериментальной зависимости оптической плотности $D(E)$ симметричным двухосцилляторным контуром, представляющим собой линейную комбинацию лоренцева и гауссова контуров. При расчете параметров полос по [13] использовали формулы, учитывающие интерференцию в тонком слое.

Спектры поглощения тонких пленок $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ и их обсуждение

Спектры поглощения тонких пленок $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ приведены на рис. 1. В спектре K_2AgI_3 ($T = 90$ К) наблюдаются узкие интенсивные полосы A_1 и A'_1 при 4,38 и 4,48 эВ соответственно, более слабая A_2 -полоса при 4,66 эВ и B -полоса при 5,14 эВ. Подробно спектр поглощения K_2AgI_3 обсуждался в [4]. С одной стороны, он подобен спектрам поглощения изоструктурных соединений Rb_2AgI_3 и Cs_2AgI_3 [4,7,8] и близок к ним по положению основных полос поглощения, с другой стороны, в спектре K_2AgI_3 проявляется A'_1 -полоса, отсутствующая в спектрах Rb_2AgI_3 и Cs_2AgI_3 . Как уже отмечалось выше, электронные и экситонные возбуждения в M_2AgI_3 ($M = K, Rb, Cs$) локализованы в AgI-подрешетке соединений, т.е. в одинарных цепочках, состоящих из тетраэдров AgI_4^{2-} [4,6]. Взаимодействие соседних неэквивалентных цепочек в решетке M_2AgI_3 должно приводить к давидовскому расщеплению разрешенных зон на подзоны. В соединениях K_2AgI_3 , Rb_2AgI_3 и Cs_2AgI_3 расстояние между ближайшими цепочками 0,592, 0,618 и 0,72 нм соответствен-

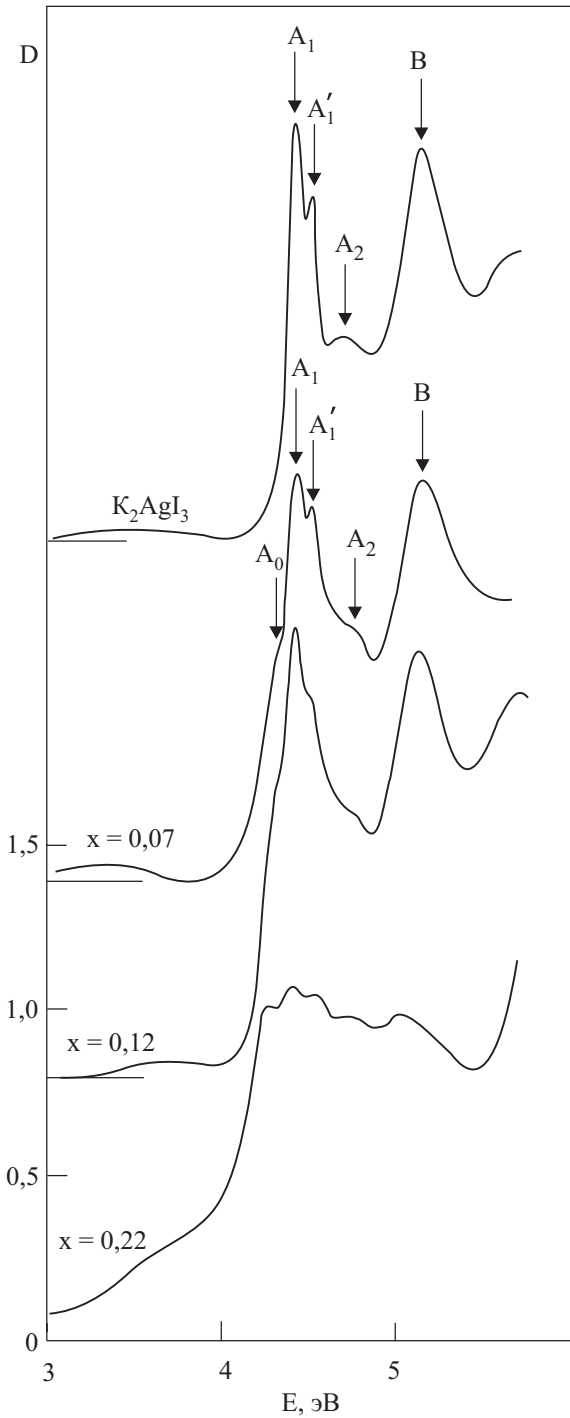


Рис. 1. Спектры поглощения тонких пленок $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ при $T = 90$ К.

но [1–3]. Наименьшее расстояние между цепочками в K_2AgI_3 определяет наибольшее давидовское расщепление экситонных зон. Полосу A'_1 на коротковолновом склоне A_1 -полосы авторы [4] связывают с давидовским расщеплением экситонных зон. В Rb_2AgI_3 и Cs_2AgI_3 его величина меньше из-за увеличения расстояния между цепочками, и тонкая структура полосы A_1 не проявляется [4].

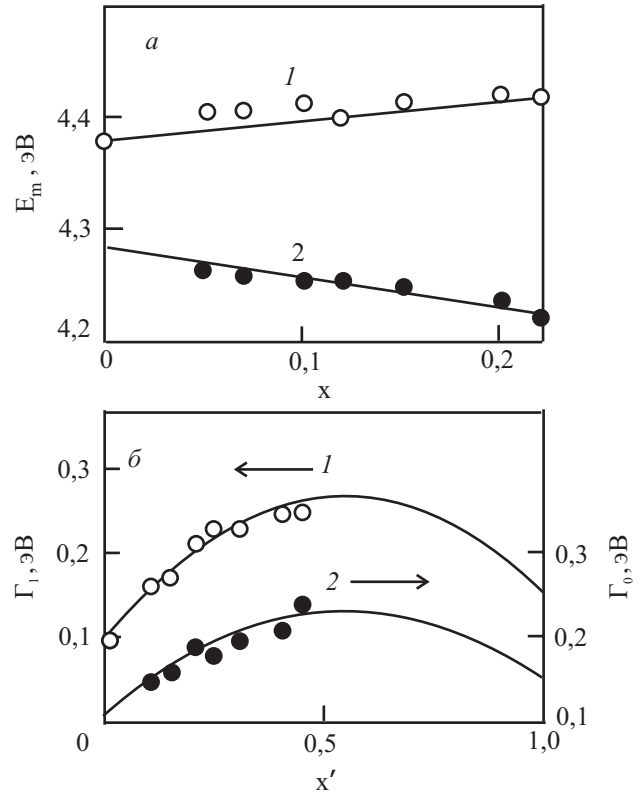


Рис. 2. Концентрационная зависимость спектрального положения $E_m(x)$ (а) и полуширины $\Gamma(x')$ (б) (точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по формулам (1), (3) полос A_0 (2) и A_1 (1) в тонких пленках $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$.

При введении небольших концентраций примеси меди в спектрах тонких пленок $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ в длинноволновой области спектра появляется дополнительная полоса поглощения A_0 , в остальном структура спектра сохраняется (рис. 1). По мере увеличения концентрации меди A_0 -полоса линейно сдвигается в длинноволновую область спектра (рис. 2), а A_1 — в коротковолновую. С ростом x экситонные полосы в спектре уширяются и размываются (рис. 1, 2), при $x = 0,22$ структура спектра еще видна и соответствует $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$, при больших x в спектре наблюдается только сильно размывший край поглощения, простирающийся до видимой области.

Как уже отмечалось выше, в системе $KI-CuI$ формируется только одно соединение KCu_4I_5 , устойчивое при $T > 530$ К [11], соединение, изоструктурное K_2AgI_3 , не образуется. По-видимому, поэтому твердые растворы $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$, изоструктурные K_2AgI_3 , образуются только при малых концентрациях CuI ($0,05 \leq x \leq 0,22$). При больших x , по-видимому, происходит распад твердых растворов



В свою очередь твердые растворы $K(Ag_{1-x}Cu_x)_4I_5$, так же как и KCu_4I_5 , устойчивы только при высоких

температурах и при охлаждении образцов распадаются на исходные компоненты:



что и обуславливает размытый затянутый край поглощения.

Для интерпретации спектров $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ воспользуемся представлениями, развитыми в работах [9,16] для экситонов Френкеля и Ванье–Мотта в твердых растворах. Появление A_0 -полосы в спектре свидетельствует об отщеплении примесного уровня Cu^+ от основной экситонной зоны. Согласно [9], отщепление примесного уровня определяется величиной $\delta/\Delta E_{ex}$, где δ — разность энергий возбуждения изолированных примесных центров в кристалле, в нашем случае $\delta = \varepsilon_{Ag^+} - \varepsilon_{Cu^+}$, ΔE_{ex} — ширина экситонной зоны. Если $\delta/\Delta E_{ex} \leq 0,25$, то образуются экситонные зоны смешанного (amalgamation) типа, при $\delta/\Delta E_{ex} \geq 0,5$ — экситонные зоны устойчивого (persistence) типа [9]. В последнем случае с ростом концентрации примеси развивается примесная зона, не перекрывающаяся с основной экситонной зоной. Экситонная полоса, связанная с примесной зоной, смещается в сторону низких энергий, а основная полоса испытывает противоположный сдвиг. Качественно наши результаты согласуются с этим выводом. В исследуемом интервале $0 \leq x \leq 0,22$ полоса A_0 линейно сдвигается в длинноволновую область спектра, полоса A_1 — в коротковолновую (рис. 2,а) по закону

$$E_{ex}(x) = E_{ex}(0) + ax, \quad (1)$$

где $E_{ex}(0) = 4,28$ и $4,38$ эВ, $a = -0,26$ и $0,18$ эВ для полос A_0 и A_1 соответственно (значение $E_{ex}(0)$ для полосы A_0 определялось путем экстраполяции зависимости $E_{ex}(x)$ к $x = 0$).

Оценить величину $\delta/\Delta E_{ex}$ в нашем соединении сложно, так как неизвестно положение примесной полосы Ag^+ . Поэтому для грубой оценки мы воспользовались известным значением $\delta = \varepsilon_{Ag^+} - \varepsilon_{Cu^+}$ в KI. Положение примесных полос Ag^+ $\varepsilon_{Ag^+} = 5,15$ эВ [17] и Cu^+ $\varepsilon_{Cu^+} = 4,72$ эВ [18], в KI соответственно $\delta = 0,46$ эВ. Оценка величины ΔE_{ex} более сложна, если учесть сложный тип экситонов в K_2AgI_3 . Несмотря на распространение экситонов вдоль цепочек из тетраэдров AgI_4 , анализ полос A_1 и A_2 по их положению и отношению сил осциллятора указывает [4] на 3D-тип экситонов: полосам соответствуют 1s- и 2s-экситоны. В рамках экситона Ванье при расчете энергии связи R_{ex} следует воспользоваться трехмерным потенциалом кулоновского взаимодействия электрона и дырки $V(r) = -e^2/\varepsilon r$, где ε — оптическая диэлектрическая проницаемость (по нашей оценке $\varepsilon = n^2 \approx 5$) и $r = |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|$. По найденной величине $R_{ex} = 0,345$ эВ [4] приведен-

ная масса электрона и дырки $\mu = 0,65m$ (m — масса свободного электрона). Таким образом, экситоны в K_2AgI_3 проявляют двойственный характер: при кулоновском взаимодействии квазичастиц они выступают как 3D-экситоны, но при распространении вдоль цепочек — как 1D-экситоны. Теория таких экситонов, как нам известно, не построена, и на сложности ее построения указано в работе [19].

Экситон в K_2AgI_3 генетически связан с нижней 5s-зоной проводимости и верхней валентной зоной, формируемой 4d-Ag и 5p-I орбиталями. Экстремумы зон совпадают в точке $k_z = 0$ одномерной зоны Бриллюэна, и край межзонного поглощения соответствует прямым разрешенным переходам. Суммарная ширина этих зон, согласно [4], $\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_v = 0,79$ эВ (ΔE_c и ΔE_v — ширина разрешенной зоны проводимости и валентной соответственно) и $\Delta E \propto \mu^{-1}$. Но ширина экситонной зоны определяется трансляционной массой $M_t = m_e + m_h$ и $\Delta E_{ex} \propto M_t^{-1}$. Отсюда

$$\Delta E_{ex} / \Delta E = \mu / M_t. \quad (2)$$

При совпадении экстремумов зон при $k_z = 0$ $\mu < M_t$. Хотя эффективные массы m_e и m_h нам неизвестны, но даже при $m_e = m_h$ отношение $\Delta E_{ex} / \Delta E \approx 0,25$ и $\Delta E_{ex} \approx 0,2$ эВ. Отсюда $\delta/\Delta E_{ex} \approx 2,3$, т.е. критерий твердого раствора устойчивого типа в $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ заведомо выполняется.

Полуширина $\Gamma(x)$ полос A_0 и A_1 в твердых растворах нелинейно увеличивается с ростом x в интервале $0 \leq x \leq 0,22$ (рис. 2,б). Но следует заметить, что зависимость $\Gamma(x)$ достигает насыщения при $x \approx 0,20$ и концентрационный ход Γ лучше описывается формулой

$$\Gamma(x') = \Gamma(0)(1-x') + \Gamma(1)x' + \beta x'(1-x'), \quad (3)$$

где $x' = 2x$, $\Gamma(0) = 0,11$; $0,10$ эВ, $\Gamma(1) = 0,15$; $0,15$ эВ, $\beta = 0,41$; $0,57$ для полос A_0 и A_1 соответственно. Этот результат указывает на тенденцию к образованию упорядоченного твердого раствора при $x = 0,5$, т.е. соединения типа K_4AgCuI_6 . Однако из-за распада пленки твердого раствора на гетерофазную композитную пленку при $x \geq 0,22$ это гипотетическое соединение не реализуется.

Большое значение β в формуле (3) свидетельствует о возникновении твердого раствора с замещением ионов Ag^+ на ионы Cu^+ в линейных цепочках с образованием тетраэдров CuI_4^{2-} . Альтернативное замещение ионов K^+ на ионы Cu^+ , по-видимому, исключено. Косвенным свидетельством отсутствия замещения медью катионной подрешетки щелочного металла является опыт по изучению экситонной полосы A_1 в пленках растворов $Rb_{2-2x}Cs_{2x}AgI_3$ [7], где показано, что замещение ионами Cs^+ ионов Rb^+ не влияет ни на положение, ни на полуширину полосы A_1 .

Сравнение спектров устойчивого типа в твердых растворах $M_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ ($M = K, Rb, Cs$)

Спектры поглощения Rb_2AgI_3 и Cs_2AgI_3 сходны со спектром K_2AgI_3 , за исключением отсутствия A'_1 -полосы [4]. При введении малых концентраций примеси меди в соединениях $M_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$, как и в $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$, появляется длинноволновая полоса A_0 (рис. 3), связанная с отщеплением примесного уровня Cu^+ от основной экситонной зоны.

Изучение спектров системы $2MI-xCuI-(1-x)AgI$ в интервале концентраций $0 \leq x \leq 1$ [8] показало, что спектры устойчивого типа в $Rb_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ формируются в интервале $0 \leq x \leq 0,4$, в $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ — в

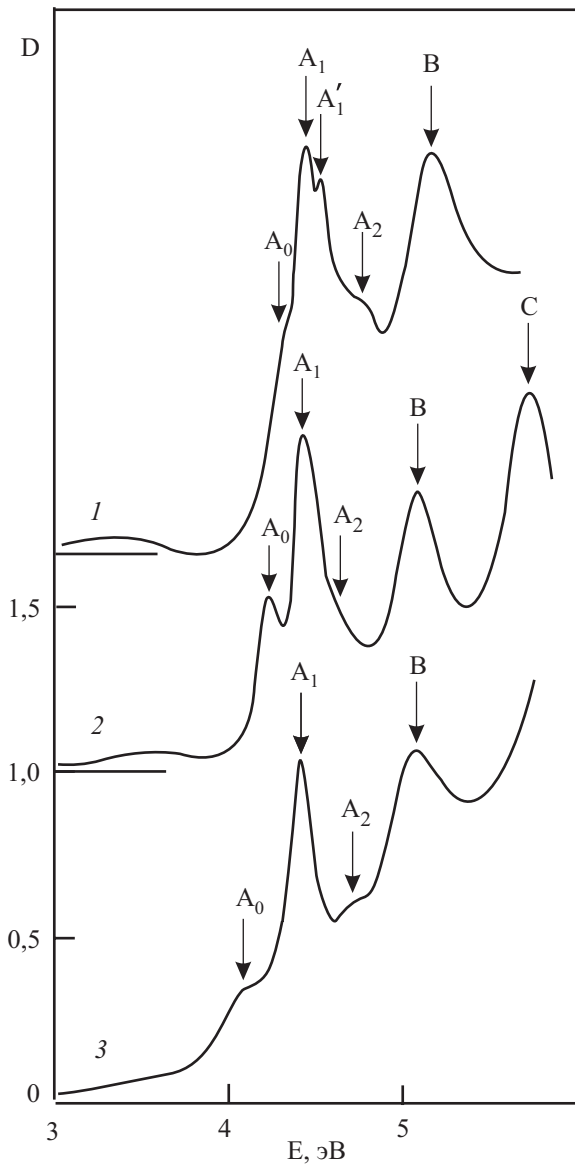


Рис. 3. Спектры поглощения тонких пленок: $K_2Ag_{0,95}Cu_{0,05}I_3$ (1), $Rb_2Ag_{0,95}Cu_{0,05}I_3$ (2), $Cs_2Ag_{0,95}Cu_{0,05}I_3$ (3) ($T = 90$ K).

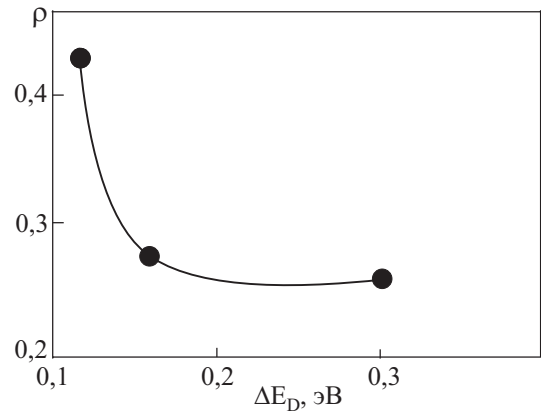


Рис. 4. Зависимость между относительной силой осциллятора ρ полосы A_0 в $M_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ ($M = K, Rb, Cs$) ($x = 0,05$) и ее расстоянием ΔE_D от основной экситонной A_1 .

интервале $0 \leq x \leq 0,2$. Причина перехода к спектрам смешанного типа, как показано в [8], — образование твердых растворов другого соединения, $M_3Ag_{2-2x}Cu_{2x}I_5$. Если в $Rb_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ критерий устойчивости спектров выполняется, $\delta/\Delta E_{ex} \approx 2,5$, то в $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ отношение $\delta/\Delta E_{ex}$ близко к границе устойчивости [8].

В представленной работе более подробно, с интервалом $\Delta x \approx 0,02$, изучено спектральное положение полос A_0 и A_1 и их силы осциллятора в $Rb_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$. Спектры на рис. 3, включающие спектр $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$, показывают положение полос A_0 и A_1 при одинаковой концентрации Cu ($x = 0,05$). Видно, что с увеличением атомного номера щелочного металла интервал $\Delta E_D = E_{A_1} - E_{A_0}$ увеличивается. При этой же концентрации найдено отношение силы осциллятора примесной полосы к силе осциллятора экситонной полосы, $\rho = f_{A_0}/f_{A_1}$. Зависимость ρ от ΔE_D (рис. 4) показывает рост величины ρ при уменьшении ΔE_D . Таким образом, в твердых растворах $M_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ отчетливо проявляется эффект Рашбы — гигантское увеличение силы осциллятора примесной полосы при ее приближении к экситонной полосе [20]. При увеличении x величина ρ мало изменяется, несмотря на рост концентрации меди, и только при $x \geq 0,2$ в $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ и $x \geq 0,3$ в $Rb_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ наблюдается увеличение f_{A_0} при одновременном уменьшении f_{A_1} . Малая зависимость $\rho(x)$ при малых x определяется конкурирующим процессом, связанным с расхождением полос A_0 и A_1 в $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ (рис. 2) и в $Rb_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ (рис. 5).

Из рис. 5 следует, что при увеличении концентрации меди положение полос A_0 и A_1 изменяется по линейному закону (1) с $E(0) = 4,22$ и $4,38$ эВ, $a = -0,8$ и $0,16$ эВ соответственно.

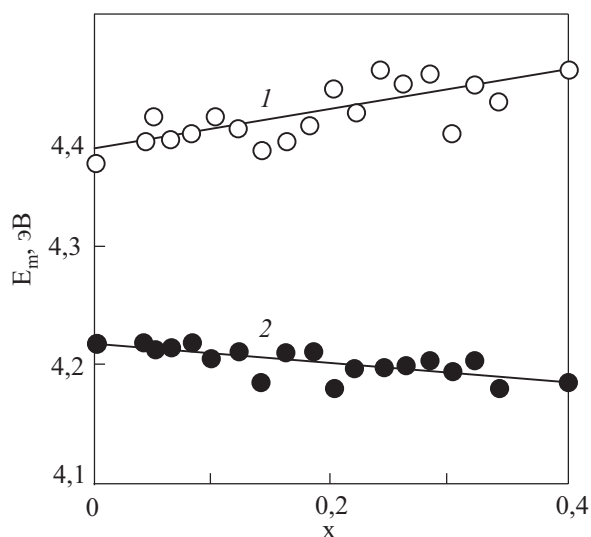


Рис. 5. Концентрационная зависимость спектрального положения $E_m(x)$ экситонных полос A_1 (1) A_0 (2) в тонких пленках $Rb_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$.

Так же как и в $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$, полоса A_0 смещается в низкочастотную, а полоса A_1 — в высокочастотную область спектра. Представленный ход полос качественно согласуется с выводами ранней теории [9], по которой развитие примесной зоны способствует смещению экситонной полосы A_0 в сторону низких энергий, а сужение исходной экситонной зоны смещает полосу A_1 в сторону высоких энергий. Коэффициент при x для A_1 -полосы (0,16 эВ) близок к оценке ширины экситонной зоны в Rb_2AgI_3 ($\Delta E_{ex} \approx 0,1$ эВ [8]). Сходное согласие между коэффициентом при x (0,18 эВ) и $\Delta E_{ex} \approx 0,2$ эВ имеет место для K_2AgI_3 .

Однако для двух твердых растворов существенно различаются коэффициенты для A_0 -полос: 0,08 эВ в $Rb_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ и 0,26 эВ (см. формулу (1)) для $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$. Возможными причинами этого расхождения являются упомянутая выше тенденция к упорядочению твердого раствора в $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$, более выраженная в нем локализация и, возможно, автолокализация экситонов. Для окончательного суждения по этому вопросу следует провести дополнительные исследования спектров фотолюминесценции.

В твердых растворах $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ в малом интервале $0 \leq x \leq 0,2$ наблюдалось схождение полос A_0 и A_1 и их слияние при $x > 0,2$, что противоречит теории [9]. Более подробно обсуждение причин этого схождения проведено в [8], где показано, что оно связано с переходом при $x > 0,2$ к твердым растворам смешанного типа $Cs_3Ag_{2-2x}Cu_{2x}I_5$ на основе существующего соединения $Cs_3Cu_2I_5$.

Заключение

В отличие от твердых растворов $Ag_{1-x}Cu_xI$ [14], где из-за 3D-характера электронных зон образуются твердые растворы смешанного типа, в изученных твердых растворах $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ вследствие 1D-строения электронных зон и квази-1D экситонов в K_2AgI_3 при молярной концентрации $x \leq 0,2$ формируются примесная и экситонная зоны устойчивого типа. На формирование такого рода зон указывает появление полосы A_0 при введении ионов Cu и расхождение экситонных полос A_0 и A_1 с ростом x . Сравнение спектров растворов $M_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ ($M = K, Rb, Cs$) при $x = 0,05$ свидетельствует о проявлении эффекта Рашбы и качественном согласии с теорией экситонов в твердых растворах [9] при $M = K, Rb$.

1. M.M. Traskkeray and J. Coetzer, *Acta Crystallogr.* **31**, 2329 (1975).
2. J.D. Brown, H.E. Howard-Lock, and M. Natarian, *Can. J. Chem.* **55**, 1511 (1977).
3. C. Brink and C.H. Mc Gillavry, *Acta Crystallogr.* **2**, 158 (1949).
4. В.К. Милославский, Сунь Цзя-Линь, О.Н. Юнакова, *УФЖ* **41**, 471 (1996).
5. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Сунь Цзя-Линь, *Оптика и спектр.* **80**, 643 (1996).
6. K. Edamatsu, T. Nanba, and M. Ikesawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 314 (1989).
7. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *ФНТ* **32**, 1267 (2006).
8. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Е.Н. Коваленко, *Оптика и спектр.* **102**, 463 (2007).
9. Y. Onodera and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **24**, 341 (1968).
10. И.В. Василькова, И.И. Кожина, М.В. Пятунин, С.И. Степанова, *Вестник ЛГУ* **22**, 50 (1980).
11. J.N. Bradley and P.D. Greene, *Trans. Farad. Soc.* **63**, 424 (1967).
12. В.К. Милославский, Сунь Цзя-Линь, О.Н. Юнакова, *Функц. мат.* **1**, 51 (1994).
13. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Сунь Цзя-Линь, *Оптика и спектр.* **78**, 436 (1995).
14. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Х. Нойманн, *ФТТ* **29**, 44 (1987).
15. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Е.Н. Коваленко, *Функц. мат.* **4**, 12 (1997).
16. В.Л. Броуде, Э.И. Рашба, Е.Ф. Шека, *Спектроскопия молекулярных экситонов*, Энергоиздат, Москва (1981).
17. K. Kojima, M. Sakurai, and T. Kojima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **24**, 815 (1968).
18. M. Bertolaccini, P. Gagliardelli, and G. Padovini, *J. Lumin.* **14**, 281 (1976).
19. T. Ogawa and T. Takagahara, *Phys. Rev.* **B44**, 8138 (1991).
20. Э.И. Рашба, *Оптика и спектр.* **2**, 568 (1957).

The spectra optical absorption in thin films
of $M_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ ($M = K, Rb, Cs$) solid solutions

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

The excitonic absorption spectra of solid solutions in the system $(KI)_{2-(1-x)}AgI-xCuI$ have been studied. The dependence of excitonic absorption bands parameters on molar concentration x testifies to formation of solid solutions $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ in the interval $0 \leq x \leq 0,2$. Substitution of Cu atoms for Ag atoms in tetraedra AgI_4^{2-} , which form chains in the orthorhombic crystal K_2AgI_3 , promotes formation of quasi-1D excitonic energy bands and exci-

ton spectra of stable type, according the classification give Onodera and Toyozawa with separating the impurity band from the excitonic one. Comparison with the data on excitonic spectra in $Rb_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ and $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$ demonstrates that Rashba effect shows itself at small x and that the results are in qualitative agreement with theory Onodera and Toyozawa.

PACS: 71.35.Cc Intrinsic properties of excitons, optical absorption spectra;

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

Keywords: thin films, solid solutions, exciton, absorption spectra.