

А. ХААВ, Т. МЮЙРСЕПП

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $TlCl-TlBr$ и $TlBr-TlI$

Рентгенографически, методом порошка, установлено, что для твердых растворов  $TlCl-TlBr$  и  $TlBr-TlI$  правило Вегарда точно не выполняется.

Измерены спектры поглощения указанных твердых растворов. Исследована зависимость длины волны максимума экситонной полосы поглощения от концентрации  $TlBr$  в системе  $TlCl-TlBr$  при температурах 293, 94 и 4,2°K. Описана структура экситонной полосы поглощения  $TlCl$ .

Полученные результаты обсуждены с точки зрения теории экситонов большого радиуса.

### Введение

Спектры поглощения чистых галоидных солей таллия исследованы довольно подробно. Эти исследования были начаты еще Р. Хильшем, Р. В. Полем и Х. Фезефельдом [1, 2]. С. Никитине и Р. Рейс обнаружили экситонные полосы поглощения [3]. Подробное исследование спектра поглощения  $TlCl$  принадлежит Х. Зиннгребе [4]. В работе И. Лефковица и др. [5] сообщается об обнаружении водородоподобной серии полос поглощения в экситонной полосе. Недавно было обнаружено двухфотонное поглощение  $TlCl$  [6], а при помощи циклотронного резонанса определены эффективные массы электронов и дырок в  $TlCl$  [7, 8]. В работе [9] предложена новая методика изготовления свободных от механических напряжений тонких слоев. Это позволило обнаружить структуру экситонной полосы поглощения в случае тонких, полученных возгонкой, слоев  $TlCl$  и  $TlBr$ .

Целью настоящей работы является исследование структуры и спектров поглощения твердых растворов  $TlCl-TlBr$  и  $TlBr-TlI$ .

### Экспериментальная часть

Структура твердых растворов и тонких пленок. Исходные вещества имели марку ч. В случае системы  $TlCl-TlBr$  исходные смеси порошков содержали 5; 10; 30; 50; 70 и 90 мол.%  $TlBr$ . Содержание  $TlI$  в системе  $TlBr-TlI$  было 5; 10; 25; 40; 50; 70; 80 и 90 мол.%.

Твердые растворы приготавливались путем сплавления исходных смесей в закрытых, откачанных до давления  $10^{-4}$  мм рт. ст., стеклянных ампулах при температуре 500°С. Ампулы быстро охлаждались до комнатной температуры. Порошок для рентгеноструктурного анализа и для

возгонки был получен при стачивании напильником кусков твердых растворов. Возникающие при этом в зернах механические напряжения снимались прогревом порошка в вакууме в течение 5—6 часов при температуре 200° С. Благодаря этому на всех рентгенограммах компоненты «последних» линий были четко разделены друг от друга. Рентгенограммы снимались в камерах типа РКУ-114 при комнатной температуре. Для исследования системы  $TiCl-TiVg$  были использованы  $K_{\alpha}$ -излучение меди и никеля, а в случае  $TiVg-TiJ$  —  $K_{\alpha}$ -излучение меди, никеля и железа. Абсолютная ошибка определения постоянных решеток не превышала  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$  Å.

На основе анализа полученных рентгенограмм можно заключить, что  $TiCl$  и  $TiVg$  образуют друг с другом непрерывный ряд смешанных кристаллов. Постоянная решетки смешанных кристаллов зависит от концентрации  $TiVg$  нелинейно. Хотя отклонение от линейности и невелико, оно все же больше погрешности эксперимента. Например, для твердого раствора, содержащего 30 мол. %  $TiVg$ ,  $a = 3,8873$  Å, а по линейной зависимости должна быть  $a = 3,8840$  Å.

На рис. 1 приведена зависимость величины постоянной решетки твердого раствора  $TiVg-TiJ$  от концентрации  $TiJ$ . Значение постоянной решетки  $a = 4,2099$  Å для чистого  $TiJ$  с решеткой типа  $CsCl$  взято из работы [10]. Из рис. 1 видно, что и для этой системы правило Вегарда не выполняется, причем отклонение от линейности значительно больше, чем в случае системы  $TiCl-TiVg$ . Кроме того, на рентгенограммах, снятых от твердого раствора, содержащего 90 мол. %  $TiJ$ , наблюдались дифракционные линии, соответствующие чистому ромбическому  $TiJ$ . Следовательно,  $TiVg$  и  $TiJ$  не образуют друг с другом непрерывного ряда смешанных кристаллов.

Недавно эти же системы исследовал Т. Дарвойд с сотрудниками [11, 12]. Ими был сделан вывод, что постоянная решетки системы  $TiCl-TiVg$  увеличивается при увеличении концентрации  $TiVg$  согласно правилу Вегарда. В системе  $TiVg-TiJ$  смешанные кристаллы образовывались до концентрации 65%  $TiJ$ . Начиная с этой концентрации, на рентгенограммах ими наблюдались линии, соответствующие чистому  $TiJ$ , но, несмотря на это, в работе [12] утверждается, что постоянная решетки твердых растворов увеличивается линейно до концентрации 90%  $TiJ$ .

Чем обусловлено расхождение наших результатов с результатами работ [11, 12], сказать трудно. Приходится отметить, что значения постоянных решеток исходных веществ в пределах ошибок эксперимента в обоих случаях совпадают. Можно предположить, что причина расхождений заключается в различной методике приготовления твердых растворов.

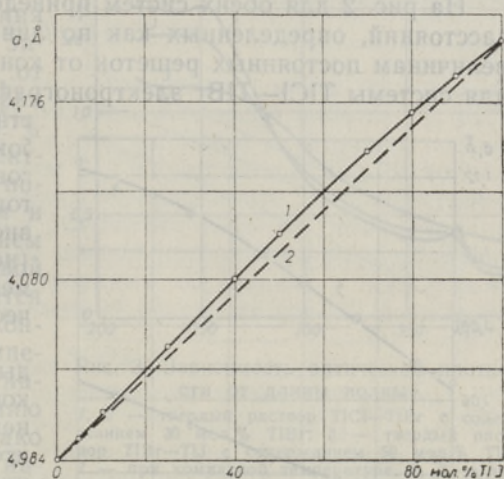


Рис. 1. Зависимость постоянной решетки твердого раствора  $TiVg-TiJ$  от концентрации  $TiJ$ .

1 — экспериментальная кривая; 2 — прямая, рассчитанная согласно правилу Вегарда.

Ввиду того, что коэффициент поглощения галоидных солей таллия в полосах поглощения весьма велик ( $10^5$ — $10^6$  см<sup>-1</sup>), приходится для измерения спектров поглощения пользоваться тонкими слоями. Очевидно, что в ходе возгонки смешанные кристаллы могут распадаться, поэтому необходимо установить структуру тонких пленок после окончания возгонки. Для этой цели мы воспользовались электронографом.

Во время изготовления пленок вакуум был не хуже  $10^{-4}$  мм рт. ст. Подложками служили тонкие целлулоидные пленки, кварцевые и стеклянные пластинки. Возгонка на эти подложки происходила одновременно и в одинаковых условиях. Слои на целлулоидных пленках исследовались электронографически, кварцевые пластинки использовались для измерения спектров поглощения, а пленки на стеклянных пластинках — для оценки толщины полученных слоев. Определение толщины слоев проводилось на интерферометре МИИ-4. Во всех электронографических исследованиях и при большинстве измерений спектров поглощения толщина слоев была 400—600 Å, только в некоторых опытах толщина была  $\sim 1000$  Å.

На рис. 2 для обеих систем приведены зависимости межплоскостных расстояний, определенных как по линии (321), так и вычисленных по величинам постоянных решеток от концентраций TlBr и TlI. Видно, что для системы TlCl—TlBr электронографически определенные межплоскостные расстояния в пределах ошибок эксперимента ( $\Delta d = \pm 2 \cdot 10^{-3}$  Å) совпадают с вычисленными. Кроме того, межплоскостное расстояние зависит от концентрации TlBr линейно (нелинейность не проявляется из-за меньшей точности электронографических опытов).

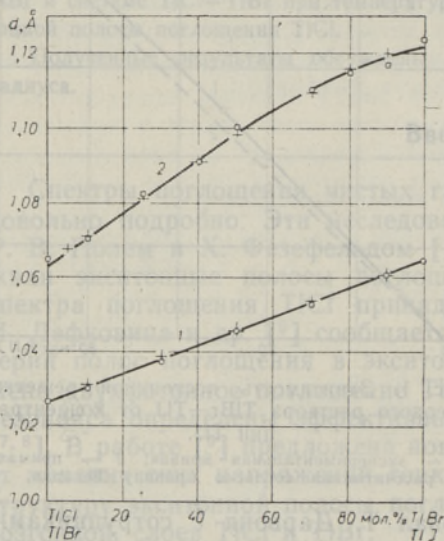


Рис. 2. Зависимость межплоскостных расстояний  $d_{321}$  тонких слоев от концентраций примеси.

1 — TlCl—TlBr; 2 — TlBr—TlI.  
 O — электронографически определенные значения, X — значения, рассчитанные по рентгенографическим данным.

Межплоскостное расстояние твердых растворов TlBr—TlI зависит от концентрации TlI до 50 мол. % линейно. Из рис. 2 далее выясняется, что для этой системы и по электронографическим данным правило Вегарда не выполняется. Твердые растворы, содержащие 80 или более мол. % TlI, в ходе возгонки распадаются, о чем свидетельствуют дифракционные линии чистого TlI, обнаруженные на электронограммах.

На основе приведенных данных можно заключить, что состав и структура тонких слоев TlCl—TlBr совпадает с составом и структурой исходных твердых растворов. Относительно системы TlBr—TlI это заключение справедливо для слоев с

содержанием TlI не выше 70 мол. %.

Измерение спектров поглощения. Спектры поглощения измерялись при комнатной температуре и при  $94^\circ$  К в интервале длин волн от 220 до 400 нм. Измерения проводились на спектрофотометре СФ-4. Измерение поглощения проводилось относительно чистой кварцевой пластинки.

В спектре поглощения чистого TlCl при комнатной температуре были

установлены полосы поглощения около 253 и 354 нм. В спектре TlBr были обнаружены полосы поглощения около 226, 240, 275, 305 и 396 нм. Расположение этих полос довольно хорошо совпадает с данными Х. Зиннгребе [4], только наиболее длинноволновая полоса в спектре TlBr находится при более коротких длинах волн. При температуре 94° К коэффициент поглощения в полосах растет, но положение коротковолновых полос не изменяется. Экситонные полосы поглощения при длинах волн 354 (TlCl) и 396 нм (TlBr) смещаются в сторону более длинных волн.

В спектре поглощения чистого TlI были обнаружены широкие полосы с максимумами около 240, 275 и 350 нм. При температуре 94° К поглощение в максимумах увеличивалось, но заметного смещения последних не наблюдалось.

В спектрах поглощения смешанных кристаллов TlCl—TlBr по сравнению со спектрами чистых веществ наблюдались существенные изменения. С увеличением в слоях концентрации TlBr индивидуальность коротковолновых полос поглощения исчезает. На рис. 3 приведена зависимость оптической плотности от длины волны при двух температурах для слоя, содержащего 30 мол. % TlBr. Из рисунка видно, что в спектре имеются только две полосы поглощения — одна при 250 нм и другая при 370 нм. С увеличением концентрации TlBr длинноволновой край спектра поглощения смещается в сторону длинных волн. При концентрации 90 мол. % TlBr и температуре 94° К спектр поглощения напоминает по числу и расположению полос спектр чистого TlBr. Однако экситонная полоса поглощения находится при более коротких длинах волн, чем в спектре чистого TlBr.

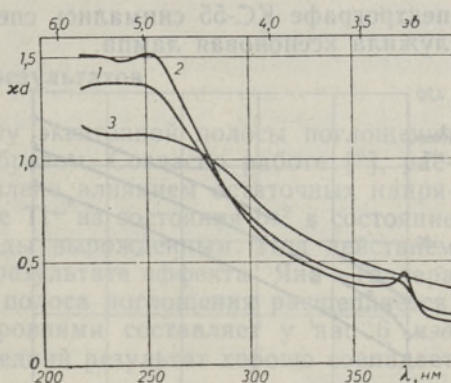


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от длины волны.

1, 2 — твердый раствор TlCl—TlBr с содержанием 30 мол. % TlBr; 3 — твердый раствор TlBr—TlI с содержанием 50 мол. % TlI; 1 — при комнатной температуре, 2, 3 — при температуре 94° К.

Аналогичные изменения наблюдались и в спектре поглощения смешанных кристаллов TlBr—TlI. При концентрации 10 мол. % TlI в спектре поглощения хорошо заметен максимум около 240 нм, кроме этого имеется еще очень слабый максимум при 270 нм. Максимумы при 305 и 396 нм, наблюдаемые в спектре чистого TlBr, отсутствуют. В интервале концентраций TlI в слоях от 25 до 70 мол. % в спектре поглощения отсутствуют ясно выраженные максимумы (рис. 3, кривая 3). Для этих спектров характерно значительное поглощение в области 220—270 нм, после чего следует непрерывный медленный спад поглощения в сторону более длинных волн. При концентрации 80 мол. % TlI на длинноволновом крае спектра появляется слабый максимум около 273 нм. При содержании 90 мол. % TlI этот максимум усиливается и около 345 нм появляется новый. Согласно электронографическим данным при таких концентрациях в слоях существует свободная фаза ромбического TlI, а так как эти максимумы совпадают с максимумами в спектре чистого TlI, то, очевидно, они обусловлены этой фазой. По электронографическим данным смешанные кристаллы TlBr—TlI имеют кубическую структуру, но при больших концентрациях в спектрах поглощения максимумы, которые могли бы характеризовать эту модификацию, отсутствуют.

Следовательно, TlJ в кубической модификации в указанном спектральном интервале не имеет полос поглощения.

Исследование слоев на кварцевых пластинках показало, что длина волны экситонной полосы поглощения зависит от состава твердого раствора. По данным работы [9], в тонких слоях, полученных возгонкой на кварцевые пластинки, существуют значительные механические напряжения, которые изменяются при изменении температуры и тем самым искажают ход расширения и смещения полос поглощения. Для получения свободных от напряжений тонких слоев в [9] была предложена новая методика их получения, которую мы и применили для более точного определения величины смещения экситонной полосы в зависимости от состава и температуры слоев, а также для исследования структуры экситонной полосы. В качестве подложек были использованы тонкие (толщиной несколько сот ангстремов) целлулоидные пленки, которые крепились на тонкие пластинки, вырезанные из кристалла КРС-5.

Слои помещались в жидкий гелий и при температуре 4,2° К на спектрографе КС-55 снимались спектры поглощения. Источником света служила ксеноновая лампа.

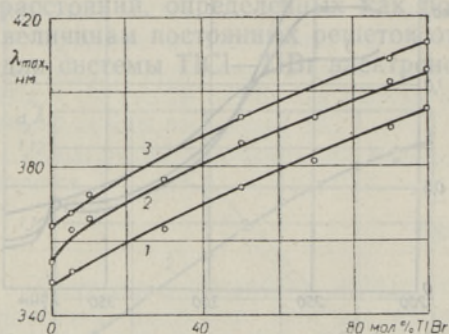


Рис. 4. Зависимость длины волны максимума экситонной полосы поглощения от концентрации TlBr.

1 — при комнатной температуре; 2 — при 94° К; 3 — при 4,2° К.

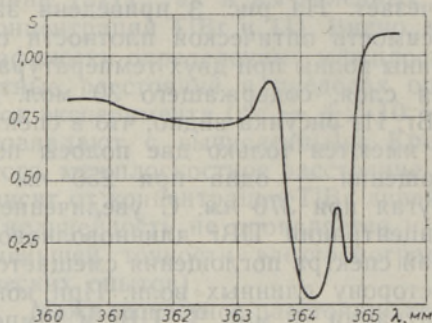


Рис. 5. Кривая почернения спектра в области экситонной полосы поглощения TlCl.

На рис. 4 представлена зависимость длины волны максимума экситонной полосы поглощения системы TlCl—TlBr от концентрации TlBr и от температуры слоев. (Все данные относятся к слоям, находящимся на целлулоидных пленках.) Из рисунка видно, что величина смещения экситонной полосы при всех использованных температурах зависит от концентрации TlBr нелинейно. В случае подложек из кварцевых пластинок смещение экситонной полосы при переходе от комнатной температуры к температуре 94° К составляет 4—5 нм. Если слои находятся на целлулоидных пленках, смещение увеличивается в 2—3 раза, составляя для смешанных кристаллов 10—12 нм.

Использование целлулоидных подложек позволило нам проследить за смещением экситонных полос и в системе TlBr—TlJ до концентрации 25 мол. % TlJ. Величина смещения составляла 11—12 нм при переходе от комнатной температуры к 94° К. Например, для твердого раствора, содержащего 10 мол. % TlJ, экситонная полоса поглощения при 94° К находится около 414 нм. С увеличением концентрации TlJ поглощение в экситонной полосе уменьшается и, начиная с 40 мол. % TlJ, достоверное определение положения полосы невозможно.

На рис. 5 приведена микрофотограмма спектра поглощения экситонной полосы слоя TlCl. Полоса состоит из двух частей. Максимумы этих

частей находятся около 364,2 и 364,7 нм, причем максимум при 364,2 нм является основным. Со стороны коротких длин волн к основному максимуму примыкает слабый широкий максимум, охватывающий спектральный участок шириной несколько нанометров.

На спектрограммах, снятых для слоев TlBr, структура экситонной полосы была такая же, как у TlCl, но добавочный максимум со стороны коротких длин волн отсутствовал.

На спектрограммах, снятых для слоев смешанных кристаллов, структура экситонной полосы не была обнаружена (рис. 6), отсутствовала также коротковолновая краевая полоса.

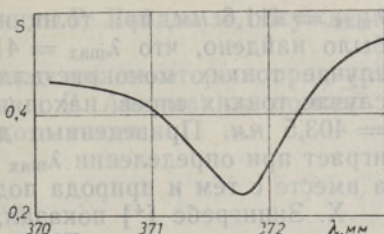


Рис. 6. Кривая почернения спектра в области экситонной полосы поглощения смешанного кристалла TlCl—TlBr с содержанием 10 мол.% TlBr.

### Обсуждение результатов

Наблюдаемую на рис. 5 структуру экситонной полосы поглощения TlCl можно объяснить следующим образом. Согласно работе [9], расщепление экситонной полосы обусловлено влиянием остаточных напряжений на электронный переход в ионе  $Tl^+$  из состояния  $6s^2$  в состояние  $6s6p$ . Состояние  $6s6p$  является дважды вырожденным. Под действием неаксиальных напряжений или же в результате эффекта Яна—Теллера вырождение снимается и экситонная полоса поглощения расщепляется. Энергетическое расстояние между уровнями составляет у нас 6 мэв для TlCl и 2 мэв в случае TlBr. Последний результат хорошо совпадает с результатом из [9].

В спектрах поглощения смешанных кристаллов расщепления экситонной полосы мы не наблюдали. По-видимому, это можно объяснить следующим образом. В твердых растворах (типа замещения) TlCl—TlBr ионы брома замещают ионы хлора. Ионный радиус брома больше ионного радиуса хлора, поэтому при замещении возникают локальные смещения ионов от положений их равновесия. В таких местах периодичность кристалла нарушается и возникают поля напряжения. В первом приближении распределение ионов примеси можно считать статистическим, в результате чего величины напряжения и нарушения периодичности кристалла варьируются в определенных пределах. Это приводит к размазыванию энергетических уровней в состоянии  $6s6p$  и исчезновению расщепления экситонной полосы.

Нам хочется обратить внимание на то, что ширина экситонных полос твердых растворов при температуре 4,2° К существенно не отличается от ширины полос чистых веществ и имеет величину порядка одного нанометра.

Присутствие широкого максимума на коротковолновом крае экситонной полосы TlCl связывается, согласно [9], с существованием оптических фононов в кристалле. Разность энергий главной экситонной полосы и краевой полосы составляет 15 мэв. Это примерно на 2—3 мэв меньше, чем дает вычисление по формуле, приведенной в работе [9].

Длина волны основного максимума экситонной полосы TlCl, определенная нами, точно совпадает с соответствующим результатом в [9]. В случае TlBr было установлено, что длина волны максимума экситонной полосы  $\lambda_{max}$  зависит от толщины слоя. При толщине слоя 450 Å

$\lambda_{\max} = 411,6$  нм, при толщине же слоя  $1000 \text{ \AA}$   $\lambda_{\max} = 411,2$  нм. В [9] было найдено, что  $\lambda_{\max} = 412,0$  нм. В работе [5] установлено, что в случае тонких монокристаллических пластинок  $\lambda_{\max} = 409,3$  нм, а в случае тонких слоев, находящихся на кварцевых пластинках  $\lambda_{\max} = 403,5$  нм. Приведенные данные показывают, какую важную роль играет при определении  $\lambda_{\max}$  толщина и природа исследуемого объекта, а вместе с тем и природа подложки, на которой находится слой.

Х. Зиннгребе [4] показал, что длину волны максимумов неэкситонных полос поглощения TlCl и TlBr можно вычислить по формуле, предложенной Р. Хильшем и Р. В. Полем [13]. По этой формуле  $\lambda \sim r$ , где  $r$  является минимальным расстоянием между катионом и анионом в кристалле. В твердых растворах примесь распределяется статистически и  $r$  имеет в различных элементарных ячейках различные значения. Отметим, что рентгенографически определенное значение  $r$  является постоянным для данного состава твердого раствора, но использованный метод сам позволяет определить лишь усредненное значение. Различным значениям  $r$  соответствуют различные значения  $\lambda$ . Таким образом, в твердых растворах вместо одной определенной полосы поглощения должны возникать несколько близко расположенных полос. Если они перекрываются друг с другом, то в спектре поглощения полосы, характерные для чистых веществ, заменяются широкими областями поглощения. Это явление было нами установлено для твердых растворов TlCl—TlBr и TlBr—TlI. Конечно, можно предположить, что приведенная здесь причина расширения полос поглощения не является единственно возможной.

Экситоны в галоидных солях таллия являются экситонами большого радиуса [5, 14]. Радиус таких экситонов (в  $\text{\AA}$ ) вычисляется по известной формуле  $R = 0,53 \frac{m \cdot \epsilon}{\mu}$  [15], где  $\mu$  — приведенная масса экситона,  $m$  — масса электрона в вакууме, а  $\epsilon$  — эффективная диэлектрическая постоянная.

По данным работы [14], величина радиуса экситона в TlCl составляет  $54 \text{ \AA}$ . Таким образом, оказывается, что в объеме, охватываемом орбитой экситона, находится примерно  $10^4$  элементарных ячеек. На основе этого можно предполагать, что в случае смешанных кристаллов радиус экситона определяется диэлектрической постоянной, которая характеризует кристалл в целом. Естественно, что каждому составу смешанного кристалла соответствует свое конкретное значение  $\epsilon$ . Отсюда можно заключить, что в смешанных кристаллах ожидается смещение экситонной полосы поглощения без ее существенного размазывания. Этот вывод согласуется с приведенными нами экспериментальными данными о поведении экситонной полосы в системе TlCl—TlBr.

Естественно допустить, что  $\epsilon$  и  $\mu$  зависят от состава смешанного кристалла. Нам кажется, что это позволяет понять нелинейное смещение экситонной полосы в зависимости от концентрации примеси. По рентгенографическим данным постоянная решетки смешанных кристаллов зависит от состава нелинейно. Такая зависимость означает, что степень перекрытия электронных оболочек ионов в процессе образования твердого раствора существенно изменяется по сравнению с перекрытием оболочек в чистых веществах. Так как степень перекрытия зависит от состава, то это может привести к тому, что отношение  $\epsilon/\mu$  для смешанного кристалла будет зависеть от концентрации примеси нелинейно. Это означает, что радиус экситона является нелинейной функцией от состава смешанного кристалла. Следовательно, энергия поглощаемого кванта зависит нелинейно от концентрации примеси, что мы экспериментально и наблюдали.

Авторы выражают глубокую благодарность Г. Лийдья за обсуждение полученных результатов.

Авторы благодарны А. Тукку за проведение некоторых предварительных исследований, а также Т. Халдре и Р. Авармаа за помощь в проведении опытов при температуре жидкого гелия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hilsch R., Pohl R. W., Z. Phys., 48, 384 (1928).
2. Fesefeldt H., Z. Phys., 64, 741 (1930).
3. Nikitine S., Reiss R., C. r. Acad. sci., 242, 1003 (1956).
4. Zinngrebe H., Z. Phys., 154, 495 (1959).
5. Lefkowitz I., Lowndes R. P., Yoffe A. D., J. Phys. Chem. Solids, 26, 1171 (1965).
6. Matsuoka M., J. Phys. Soc. Japan, 23, 1028 (1967).
7. Hodby J., Borders J., Brown F. C., Phys. Rev. Letters, 19, 952 (1967); Tamura H., Masumi T., Kobayashi K., J. Phys. Soc. Japan, 23, 1173 (1967).
8. Walker W. C., Roessler D. M., Loh E., Phys. Rev. Letters, 20, 847 (1968).
9. Bachrach R. Z., Brown F. C., Phys. Rev. Letters, 21, 685 (1968).
10. Samara G. A., Walters L. C., Northrop D. A., J. Phys. Chem. Solids, 28, 1875 (1967).
11. Попова М. А., Дарвойд Т. И., Гуревич М. А., Ж. неорг. хим., 11, 1236 (1966).
12. Дарвойд Т. И., Попова М. А., Новичкова С. М., Гуревич М. А., Ж. неорг. хим., 10, 462 (1965).
13. Hilsch R., Pohl R. W., Z. Phys., 57, 145 (1929).
14. Kurita S., Kobayashi K., J. Phys. Soc. Japan, 26, 1557 (1969).
15. Ансельм А. И., Введение в теорию полупроводников, М.—Л., 1962, с. 186.

Тартуский государственный университет

Поступила в редакцию  
15/VI 1970

A. HAAV, T. MUORSEPP

### TÄHKETE LAHUSTE TICl—TIBr JA TIBr—TIJ RÖNTGENOGRAAFILINE JA OPTILINE UURIMINE

Uuriti röntgenograafiliselt pulbrimeetodil süsteemide TICl—TIBr ja TIBr—TIJ võrekonstandi sõltuvust tahke lahuse koostisest. Näidatakse, et nende süsteemide kohta ei kehti Vegardi reegel.

Tahked lahused aurustati õhukeste kihtidena kvartsplaatidele ning nende neeldumisspektrid mõõdeti spektrofotomeetri CF-4 abil lainepikkustel 220—400 nm ja temperatuuril 293 ja 94 °K. Kihtide struktuur ja koostis määrati elektronograafiliselt. Avastati pikalainelise eksitonneeldumisriba nihkumine sõltuvalt tahke lahuse koostisest. Et saada pingevabu kilesid, mis võimaldavad mõõta nihkumise suurust täpsemalt, valmistati kihid õhukestel tselluloidaalustel. Mõõdeti temperatuuridel 293, 94 ja 4,2 °K. Kõigil neil temperatuuridel sõltu eksitonneeldumisriba maksimumi nihkumine lisandi kontsentratsioonist mittelineaarselt.

Saadud tulemusi interpreteeritakse suure raadiusega eksitonide teooria alusel.

A. HAAV, T. MUORSEPP

### X-RAY AND OPTICAL INVESTIGATION OF SOLID SOLUTIONS TICl—TIBr AND TIBr—TIJ

The dependence of the lattice constants of the systems TICl—TIBr and TIBr—TIJ upon the composition of the solid solution is investigated with the powder method. Experimental data suggest that Vegard's rule is not valid for these systems.



The absorption spectra of the solid solutions were measured with a spectrophotometer CФ-4 using thin layers of solid solutions that were evaporated on quartz plates. Measurements of the absorption spectra were performed in the wavelength range 220—400 nm at temperatures 293 and 94°K. The structure and composition of the layers were determined electronographically. A shift of the long-wavelength exciton absorption band depending on the solid solution composition was found. For a more precise measurement of this shift the layers were evaporated onto celluloid films, as this method provides strainfree layers. Measurements were performed at temperatures 293, 94 and 4.2°K. At all temperatures the shift of the maximum of the exciton absorption band in dependence on the impurity concentration is non-linear.

The results are discussed in terms of the long-radius exciton theory.

1. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

2. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

3. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

4. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

5. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

6. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

7. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

8. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

9. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

10. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

11. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

12. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

13. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

14. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

15. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

16. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

17. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

18. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

19. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

20. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

21. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

22. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

23. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

24. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

25. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

26. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

27. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

28. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

29. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

30. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

31. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

32. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

33. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

34. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

35. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

36. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

37. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

38. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

39. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

40. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

41. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

42. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

43. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

44. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

45. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

46. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

47. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

48. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

49. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

50. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

51. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

52. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

53. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

54. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

55. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

56. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

57. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

58. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

59. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

60. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

61. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

62. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

63. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

64. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

65. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

66. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

67. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

68. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

69. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

70. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

71. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

72. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

73. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

74. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

75. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

76. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

77. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

78. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

79. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

80. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

81. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

82. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

83. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

84. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

85. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

86. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

87. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

88. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

89. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

90. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

91. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

92. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

93. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

94. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

95. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

96. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

97. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

98. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

99. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).

100. A. Haav, T. Muiresen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1022 (1972).