

©1995

## СЕЛЕКТИВНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$

*Д.К.Нельсон, Б.С.Разбирин, А.Н.Старухин, А.В.Чугреев, А.Г.Панфилов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 4 января 1995 г.)

Методом селективной лазерной спектроскопии с временным разрешением исследованы спектры фотолюминесценции непрямозонных твердых растворов  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  при  $T = 2$  К. Обнаружено, что при резонансном возбуждении монохроматическим светом с энергией фотонов из области бесфононной полосы излучения локализованных экситонов в спектре возгорается новая полоса излучения  $M_V$ . Исследована кинетика спектров послесвечения локализованных экситонов в условиях резонансного возбуждения. Проанализированы различные возможные механизмы происхождения полосы  $M_V$ . Проведенные исследования дают экспериментальные свидетельства в пользу существования в системе локализованных экситонов в полупроводниках помимо механизма туннельной релаксации экситонов также механизма термализации локализованных экситонов, обусловленного их взаимодействием с акустическими фононами, не сопровождающегося туннельными переходами или их излучательной рекомбинацией.

Твердые растворы полупроводников характеризуются наличием геометрического дальнего порядка в расположении атомов, что позволяет описать многие черты энергетического спектра электронов в этих системах на языке зонной теории в приближении эффективного или виртуального кристалла [1,2]. Однако флуктуации состава твердого раствора порождают флуктуационный электронный потенциал, обуславливающий существование даже в нелегированных твердых растворах границы подвижности для электронов и дырок и формирование хвостов плотности локализованных состояний [3]. Кулоновское взаимодействие локализованных электронов (или дырок) с носителями противоположного знака приводит к формированию двухчастичных состояний — локализованных экситонов [4-6]. Излучение и поглощение света локализованными экситонами вносят основной вклад в оптические спектры твердых растворов полупроводников вблизи края фундаментального поглощения. Форма и интенсивность полос излучения локализованных экситонов прямо связаны с кинетикой релаксации электронных возбуждений в твердых растворах, что дает возможность исследовать ее оптическими методами. Если кинетика релаксации экситонов в прямозонных твердых растворах изучена достаточно хорошо (см., например, обзор [6]), то особенности релаксации экситонов в

непрямозонных твердых растворах изучены существенно меньше. Между тем сравнительно большие вероятности экситонных оптических переходов в прямозонных полупроводниках ( $\tau_{rad} \approx 10^{-9}$  s) позволяют исследовать только относительно быстрые процессы, в то время как значительно более низкие вероятности излучательных переходов в непрямых полупроводниках дают возможность изучать также и более медленные процессы релаксации.

В настоящей работе приводятся результаты исследования кинетики релаксации локализованных экситонов в непрямозонном полупроводнике  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x = 0.2$ ), выполненного методом селективной лазерной спектроскопии с временным разрешением.

## 1. Методика эксперимента

Твердые растворы  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x = 0.2$ ) выращивались методом Бриджмена и специально не легировались. Образцы для исследования получались из слитков путем скалывания вдоль плоскости кристаллических слоев перпендикулярно оптической оси кристалла *c*. Фотoluminesценция возбуждалась излучением перестраиваемого по длине волны импульсного лазера на красителе «Родамин 6Ж», накачиваемого лазером на парах меди. Ширина линии излучения лазера на красителе не превышала 0.1 nm, длительность импульса составляла 20 ns, плотность возбуждения — около  $100 \text{ W/cm}^2$ . Вторичное излучение регистрировалось в направлении оси *c*. Для регистрации спектров использовался двойной дифракционный спектрометр ДФС-12, снабженный схемой счета фотонов с временным разрешением не хуже 100 ps. При измерении образцы погружались непосредственно в жидкий гелий при температуре 2К.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектр излучения кристалла  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  вблизи края фундаментального поглощения при непрерывном возбуждении фотонами с энергией  $\hbar\nu_{exc} > E_g$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны кристалла) состоит из серии широких полос (рис. 1), обусловленных аннигиляцией локализованных экситонов [7]. Наиболее коротковолновая полоса  $M_0$  обусловлена бесфононными переходами, более длинноволновые полосы  $M_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) являются ее фононными повторениями и соответствуют излучательным переходам с участием фононов с энергиями  $\hbar\omega_1 \simeq 9 \text{ meV}$ ,  $\hbar\omega_2 \simeq 16 \text{ meV}$ ,  $\hbar\omega_3 \simeq 33 \text{ meV}$  [7,8]. В кристаллах  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  абсолютный максимум валентной зоны находится в центре зоны Бриллюэна, а абсолютный минимум зоны проводимости расположен на краю зоны в точке  $M$  [2]. Таким образом, непрямые излучательные переходы происходят между электронными состояниями, связанными с точкой  $M$  зоны проводимости и точкой  $\Gamma$  валентной зоны. В соответствии с законом сохранения волнового вектора в идеальных кристаллах такие переходы разрешены только с участием фононов с волновыми векторами из окрестности точки  $M$  зоны Бриллюэна. Однако в твердых растворах полупроводников, которые являются неупорядоченными системами, закон сохранения волнового вектора может нарушаться. Кроме того, в твердых растворах  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  энергетическое расстояние

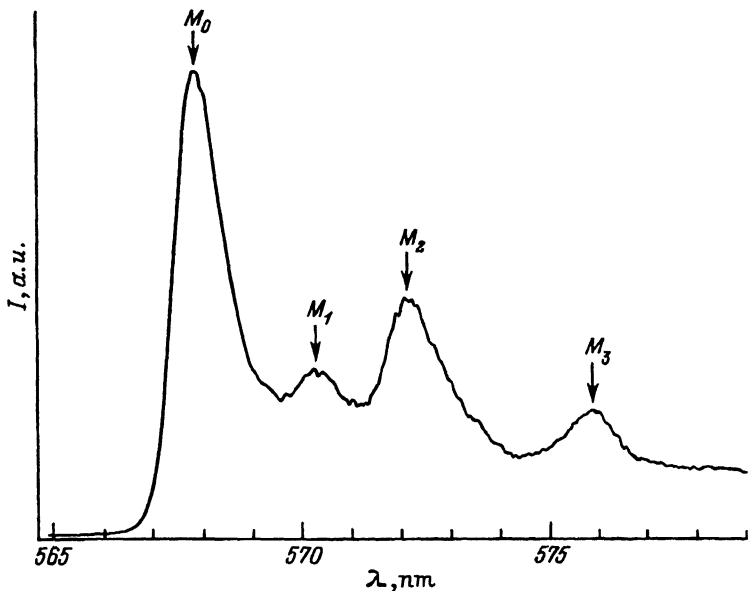


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции твердого раствора  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  при межзонном возбуждении ( $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ );  $T = 2 \text{ K}$ .

между абсолютным и относительным, расположенным в точке  $\Gamma$ , минимумами зоны проводимости весьма мало (для  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  разность энергий образования непрямого и прямого экситонов составляет около  $0.1 \text{ eV}$ ), что должно приводить к заметному подмешиванию состояний из точки  $\Gamma$  зоны проводимости к локализованным электронным состояниям, связанным с непрямым минимумом. Оба эти обстоятельства, по-видимому, и объясняют относительно высокую интенсивность бесфонной полосы излучения локализованных экситонов в твердых растворах  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ . Коротковолновая граница полосы  $M_0$  ( $\lambda_0 \approx 566 \text{ nm}$ ), согласно различным модельным представлениям [7,9], соответствует положению порога подвижности экситонов  $E_0$ . С повышением температуры максимум полосы  $M_0$  смещается в длинноволновую сторону, а на ее коротковолновом крыле разгорается широкая асимметричная полоса излучения, обусловленная, как показывает сравнение спектров поглощения и излучения кристалла, бесфонной аннигиляцией не прямых свободных экситонов. Возможность бесфонных переходов с участием не прямых экситонов в твердых растворах известна уже давно [10,11].

Форма полос излучения локализованных экситонов определяется зависимостью плотности состояний локализованных экситонов от их энергии  $g(E)$ , вероятностью захвата свободных носителей и экситонов в экситонные состояния с различной энергией локализации  $\epsilon = E_0 - E$ , зависимостями от  $\epsilon$  времен излучательной и безызлучательной рекомбинации локализованных экситонов, а также вероятностями туннельных переходов между состояниями с различной энергией локализации. При возбуждении полупроводниковых твердых растворов светом с энергией фотонов  $h\nu_{\text{exc}}$ , превышающей энергию экситонов на границе подвижности  $E_0$ , распределение локализованных экситонов  $n(E, t)$  в первоначальный момент времени обычно предполагается

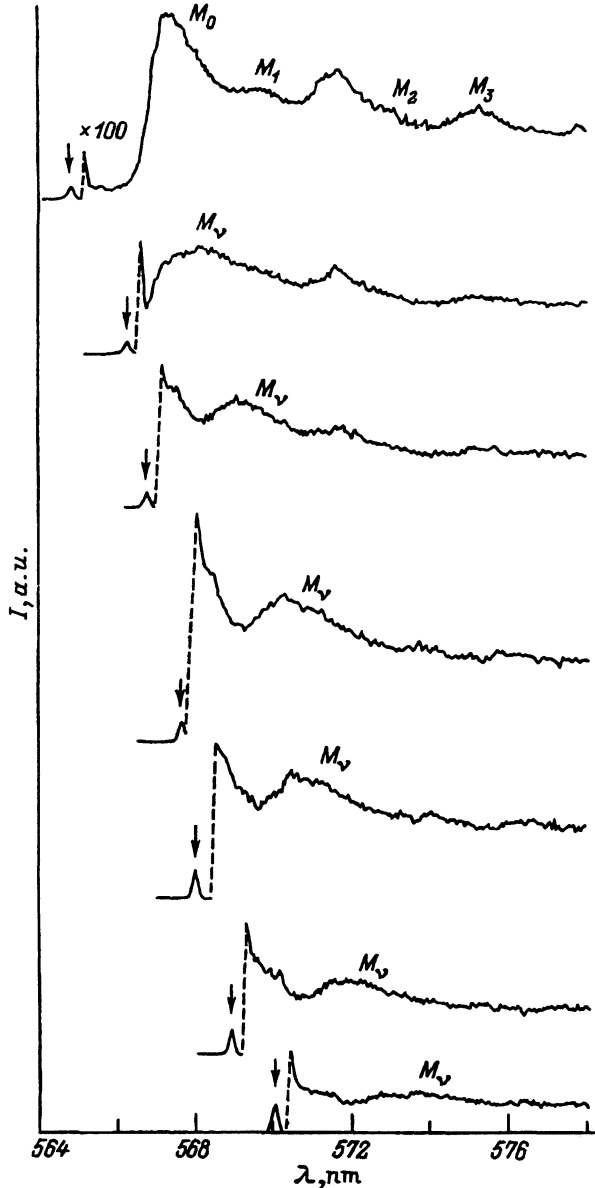


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции твердого раствора  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  при различных значениях длины волны возбуждающего света (отмечена стрелкой);  $t_d = 0$ ;  $T = 2$  К.

пропорциональным плотности состояний локализованных экситонов:  $n(E, 0) \sim g(E)$  [7,9]. Поскольку зависимость  $g(E)$  заранее неизвестна, анализ формы полосы излучения локализованных экситонов и ее изменений со временем при  $h\nu_{\text{exc}} > E_0$  не позволяет детально исследовать различные факторы, определяющие кинетику релаксации локализованных экситонов.

Селективное возбуждение состояний с определенной энергией  $E = E_0 - \varepsilon$  ( $\varepsilon > 0$ ) существенно уменьшает неопределенность, связанную с предположением о виде первоначального распределения локализованных экситонов по энергии (в этом случае  $n(E, 0) \sim \delta(E - h\nu_{\text{exc}})$ ), и дает возможность непосредственно исследовать механизмы релаксации локализованных экситонов и их зависимость от энергии  $E$ .

На рис. 2 приведены спектры излучения твердого раствора  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  в первые 100 ns после возбуждающего импульса, полученные при различных энергиях возбуждающих фотонов  $h\nu_{\text{exc}}$ . Энергия фотонов  $h\nu_{\text{exc}}$  сканировалась в пределах бесфононной полосы излучения локализованных экситонов  $M_0$ . Из анализа рис. 2 следует, что 1) при возбуждении люминесценции минокроматическим светом с  $h\nu_{\text{exc}} > E_0$  спектр излучения повторяет в основных чертах спектр излучения твердого раствора  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  при возбуждении светом с  $h\nu_{\text{exc}} > E_g$  (рис. 1); 2) при приближении энергии возбуждающих фотонов к величине  $E_0$ , отвечающей положению коротковолнового края полосы  $M_0$ , на длинноволновом крыле полосы  $M_0$  возгорается новая полоса излучения  $M_\nu$  (кривая 2 на рис. 2); 3) при дальнейшем уменьшении энергии возбуждающего кванта (в пределах полосы  $M_0$ ) полоса  $M_\nu$  смещается в длинноволновую сторону, причем энергетическое расстояние между максимумом полосы  $M_\nu$  и возбуждающей линией увеличивается по мере уменьшения  $h\nu_{\text{exc}}$  (рис. 3); 4) возбуждение локализованных экситонов фотонами с  $h\nu_{\text{exc}} < E_0$  приводит к заметному ослаблению интенсивности фононных повторений полосы  $M_0$ , что, по-видимому, отражает уменьшение интенсивности самой полосы  $M_0$  в этих условиях.

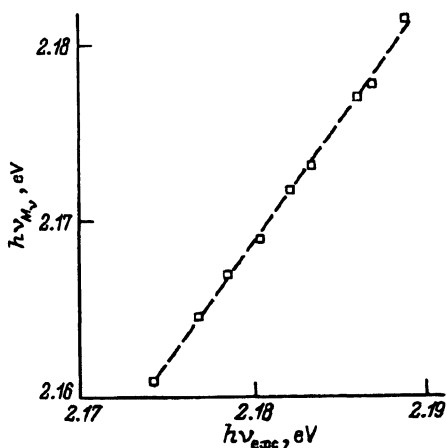


Рис. 3. Зависимость спектрального положения максимума полосы  $M_\nu$  от энергии фотонов возбуждающего света  $h\nu_{\text{exc}}$ .

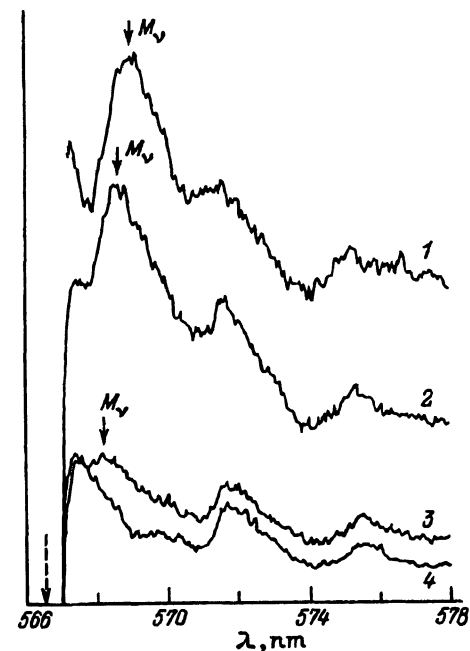


Рис. 4. Спектры послесвечения твердого раствора  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  при различных временах задержки  $t_d$ .  $t_d$  ( $\mu\text{s}$ ): 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 1, 4 — 1.5. Значение длины волны возбуждающего света отмечено пунктирной стрелкой.  $T = 2 \text{ K}$ .

Рассмотрим теперь кинетику полосы  $M_\nu$ . На рис. 4 приведены спектры излучения твердого раствора  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  в зависимости от времени задержки  $t_d$  ( $t_d$  варьировалось от нуля до нескольких микросекунд). Временное разрешение составляло  $\Delta t \approx 100$  ns, энергия возбуждающих квантов для спектров на рис. 4 составляла  $h\nu_{\text{exc}} = 2.188$  eV ( $h\nu_{\text{exc}} < E_0$ ). Как видно из рис. 4, доминируя в начальный момент времени ( $t_d \approx 0$ ), полоса  $M_\nu$  относительно быстро затухает со временем, при этом максимум полосы  $M_\nu$  смещается в коротковолновую сторону. Для  $t_d = 1$   $\mu\text{s}$  смещение максимума составляет около 3.5 meV. При временах задержки  $t_d > 1$   $\mu\text{s}$  полоса  $M_\nu$  практически не наблюдается.

Приведенные экспериментальные данные по резонансному селективному возбуждению локализованных экситонов в твердых растворах  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  существенно отличаются от результатов аналогичных экспериментов по изучению релаксации локализованных экситонов в прямозонных твердых растворах соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  с анионным замещением [6]. В частности, в  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  отсутствует ярко выраженный эффект лазерного сужения полос фотолюминесценции локализованных экситонов: ширина новой полосы  $M_\nu$  вполне сравнима с шириной полосы  $M_0$ , наблюдаемой при межзонном возбуждении, при том, что положение максимума полосы  $M_\nu$  существенно сдвинуто в длинноволновую сторону относительно положения возбуждающей лазерной линии.

Рассмотрим возможные механизмы формирования полосы  $M_\nu$  при селективном резонансном возбуждении локализованных экситонов в  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ . При возбуждении твердого раствора светом с энергией фотонов, попадающей в область энергий образования локализованных экситонов, поглощение фотона с энергией  $h\nu_{\text{exc}}$  приводит к рождению в кристалле локализованного экситона с энергией  $E = h\nu_{\text{exc}}$ . Дальнейшая энергетическая релаксация фотовозбужденных локализованных экситонов может происходить различными путями.

а) Путем излучательной рекомбинации фотовозбужденных локализованных экситонов. Этот процесс, как и в случае межзонного возбуждения, может сопровождаться рождением фононов  $\hbar\omega_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ). Как результат в спектре излучения должна возникнуть серия узких линий излучения с энергиями  $h\nu = h\nu_{\text{exc}}$ ,  $h\nu = h\nu_{\text{exc}} - \hbar\omega_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ). Именно такая ситуация наблюдается в спектрах твердых растворов  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  с анионным замещением [6]. Как видно из рис. 2, в нашем случае излучательные переходы из собственно фотовозбужденных состояний (с энергией  $E = h\nu_{\text{exc}}$ ) не вносят заметного вклада в спектр фотолюминесценции.

б) Излучательные переходы из фотовозбужденных состояний локализованных экситонов с  $E = h\nu_{\text{exc}}$  сопровождаются одновременным испусканием широкого спектра акустических фононов [6]. В этом случае помимо узких линий излучения, отвечающих ситуации а, в спектре фотолюминесценции должны наблюдаться широкие полосы излучения, расположенные с длинноволновой стороны от указанных узких линий. Форма и ширина этих полос отражают вероятность взаимодействия локализованного экситона с энергией  $E = h\nu_{\text{exc}}$  с акустическими фононами различных энергий. Именно эти широкие полосы можно было бы сопоставить полосе  $M_\nu$  и ее фоновым повторениям. В этом случае, однако, различные спектральные участки полосы  $M_\nu$  должны были бы характеризоваться одинаковыми временами послесвечения, т.е. форма и положение полосы  $M_\nu$  не должны были бы зависеть от времени задержки  $t_d$ , что противоречит данным рис. 4.

с) До сих пор мы пренебрегали процессами туннелирования рожденных светом локализованных экситонов с  $E = h\nu_{\text{exc}}$  в нижележащие локализованные экситонные состояния. Такое туннелирование должно приводить к появлению в спектрах излучения неоднородно уширенных полос, расположенных с длинноволновой стороны от линии резонансного излучения фотовозбужденных экситонов и ее фононных повторений [6]. Действительно, поведение полосы  $M_\nu$  (рис. 4) указывает на неоднородный характер ее уширения и, таким образом, согласуется с предположением о ее туннельной природе. Однако, как показывает анализ различных известных моделей туннельной релаксации локализованных экситонов, процессы туннелирования существенны для локализованных экситонов с энергиями  $E_{\text{max}} \leq E < E_0$  ( $E_{\text{max}}$  — положение максимума бесфононной полосы излучения  $M_0$  при  $h\nu_{\text{exc}} > E_0$ ), тогда как для локализованных экситонов с  $E < E_{\text{max}}$  вероятность осуществить за время жизни туннельный прыжок невысока. При резонансном фотовозбуждении локализованных экситонов различие вкладов туннельных переходов в релаксацию локализованных экситонов с энергиями  $E \geq E_{\text{max}}$  и  $E < E_{\text{max}}$  должно приводить к определенным изменениям формы полосы излучения (полосы  $M_\nu$  в нашем случае) при переходе от возбуждения светом с  $h\nu_{\text{exc}} \geq E_{\text{max}}$  (в пределах коротковолнового крыла полосы  $M_0$ ) к возбуждению с  $h\nu_{\text{exc}} < E_{\text{max}}$  (в области длинноволнового крыла  $M_0$ ). Этот эффект действительно наблюдался в спектрах излучения твердых растворов соединений  $A^{II}B^{VI}$  [6], но, как видно из рис. 2, в нашем случае сканирование длины волны возбуждающего света в пределах полосы  $M_0$  практически не приводит к изменению формы полосы  $M_0$ , а сказывается только на ее интенсивности, что, по-видимому, отражает зависимость от длины волны коэффициента поглощения света в твердом растворе. Кроме того, в рассматриваемом случае при возбуждении локализованных экситонов с энергией  $E = h\nu_{\text{exc}} < E_{\text{max}}$ , когда туннельными прыжками локализованных экситонов можно в первом приближении пренебречь, максимум полосы  $M_\nu$  по мере уменьшения  $h\nu_{\text{exc}}$  должен был бы приближаться к положению возбуждающей линии, а не отдаляться от нее (рис. 3).

д) Полученные экспериментальные результаты удается, однако, объяснить, если предположить, что рождение светом локализованных экситонов с  $E = h\nu_{\text{exc}}$  сопровождается перестройкой<sup>1</sup> решетки в области локализации экситонов, приводящей к уменьшению потенциальной энергии кристалла. При этом излучение локализованного экситона происходит уже из состояния с энергией  $E_\Delta < E = h\nu_{\text{exc}}$  (принцип Франка-Кондона). Возбужденные монохроматическим светом локализованные экситоны имеют одинаковую энергию  $E = h\nu_{\text{exc}}$ , но форма флуктуационного потенциала, обуславливающего наличие в кристалле локализованных экситонных состояний с данной энергией, может быть различной (потенциальная яма может быть широкой, но мелкой или узкой, но глубокой и т.п.). В результате степень перестройки решетки, а следовательно, и разница в энергиях  $\Delta = E - E_\Delta$ , определяющая Stokes сдвиг линии излучения локализованного экситона, будет различной для экситонов, локализованных в различных потенциальных ямах,

<sup>1</sup> Имеется в виду изменение равновесных межъядерных расстояний в кристаллической решетке.

что объясняет наличие в спектре излучения широкой полосы  $M_\nu$  (вместо узкой линии), сдвинутой в длинноволновую сторону относительно возбуждающей линии. Переход  $E \rightarrow E_\Delta$  сопровождается испусканием фононов. Энергетическое расстояние между положением возбуждающей линии  $h\nu_{\text{exc}}$  и положением максимума полосы  $M_\nu$  соответствует в этом случае наиболее вероятной для данного значения энергии фотовозбужденных локализованных экситонов  $E = h\nu_{\text{exc}}$  величине релаксационных потерь  $\Delta_0(E)$ . Как показывают экспериментальные данные (рис. 2,3), величина  $\Delta_0$  увеличивается с ростом энергии локализации экситонов  $\epsilon = E_0 - E$ . Данная модель применима в первую очередь для объяснения результатов экспериментов при  $h\nu_{\text{exc}} < E_{\text{max}}$ , в то время как для интерпретации экспериментов при возбуждении светом с  $h\nu_{\text{exc}} \geq E_{\text{max}}$  эта модель должна быть дополнена с учетом процессов туннелирования локализованных экситонов. Однако практическая независимость ширины полосы  $M_\nu$  от  $h\nu_{\text{exc}}$  указывает либо на то, что дополнительное уширение полосы  $M_\nu$  в результате туннельных прыжков локализованных экситонов незначительно по сравнению с дисперсией  $\Delta(E)$  (при данном  $E$ ), либо на то, что изменение ширины полосы  $M_\nu$  в результате туннелирования экситонов и изменение дисперсии величины  $\Delta(E)$  при изменении  $h\nu_{\text{exc}}$  взаимно компенсируют друг друга.

Как указывалось выше, полоса  $M_\nu$  наблюдается в спектре излучения лишь при возбуждении светом с  $h\nu_{\text{exc}} \leq E_0$ . Возбуждение кристалла светом с  $h\nu_{\text{exc}} > E_0$  соответствует возбуждению делокализованных экситонных состояний. В этом случае, даже если предположить наличие эффектов типа автолокализации, т.е. переходов  $E \rightarrow E_\Delta$ , в системе делокализованных экситонов, состояния с энергией  $E_\Delta$  будут либо вновь попадать в область состояний свободных экситонов, либо соответствовать локализованным экситонам с энергией  $E_\Delta$  из области  $E_0 < E_\Delta < E_{\text{max}}$ , для которых вероятность туннелирования в нижележащие экситонные состояния существенно выше вероятности их излучательной аннигиляции. Кроме того, относительная вероятность для фотовозбужденного экситона осуществить переход типа  $E \rightarrow E_\Delta$ , а также величина  $\Delta$ , по-видимому, зависят от времени нахождения экситона в данном месте кристалла, которое весьма мало для состояний с  $E_\Delta < E_{\text{max}}$ . Возможно, это является одной из причин уменьшения  $\Delta_0$  при уменьшении  $h\nu_{\text{exc}}$  (рис. 3). Различная вероятность взаимодействия с фононами локализованных и делокализованных экситонов была отмечена в непрямозонных твердых растворах  $\text{Al}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}$  [12].

В заключение рассмотрим интересную особенность спектров послесвечения твердого раствора  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ , которая состоит в том, что с увеличением времени задержки  $t_d$  максимум полосы  $M_\nu$  смещается в коротковолновую сторону (рис. 4), что отличается от обычно наблюдаемого в спектрах послесвечения локализованных экситонов длинноволнового сдвига полос. Длинноволновый сдвиг полос согласуется с увеличением времен жизни экситонов по мере возрастания энергии их локализации. В твердых растворах  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ , однако, реализуется ситуация, когда разность энергий образования свободного непрямого экситона и более высоколежащего прямого экситона невелика, что



приводит к существенному подмешиванию к локализованным экситонным состояниям, связанным с непрямым минимумом зоны проводимости, состояний прямого экситона, характеризующихся существенно меньшими, чем не прямые экситоны временами излучательной рекомбинации. При этом чем больше глубина локализации экситонов  $\varepsilon$ , тем больше должна быть степень подмешивания состояний прямого экситона и тем меньше время излучательной рекомбинации локализованных экситонов. В области энергий, где вероятность туннельных прыжков локализованных экситонов относительно мала ( $E_{\Delta} < E_{\max}$ ), эффект уменьшения времени излучательной рекомбинации локализованных экситонов с увеличением  $\varepsilon$  может быть определяющим в зависимости времени жизни локализованных экситонов от  $\varepsilon$ . В этом случае состояния локализованных экситонов, отвечающие коротковолновому крылу полосы  $M_{\nu}$ , как состояния с меньшим  $\varepsilon$  будут характеризоваться большими временами жизни, чем состояния, отвечающие длинноволновому крылу  $M_{\nu}$ , что и объясняет наличие коротковолнового сдвига максимума полосы  $M_{\nu}$  в спектрах послесвечения. Заметим, что для состояний локализованных экситонов с  $E_{\Delta} < E_{\max}$  изменение времени жизни локализованных экситонов в результате уменьшения времени их излучательной рекомбинации, по-видимому, в значительной степени компенсируется увеличением времени их туннельных прыжков в нижележащие состояния. В результате положение максимума полосы  $M_0$  в спектрах послесвечения твердого раствора  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  при возбуждении светом с  $h\nu_{\text{exc}} > E_g$  практически не меняется. В то же время в спектрах послесвечения твердых растворов  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  с  $x \geq 0.3$  наблюдается обычное длинноволновое смещение максимума полосы  $M_0$  со временем [8], причем величина сдвига увеличивается с ростом  $x$ , что может быть объяснено увеличивающимся энергетическим расстоянием между уровнями прямого и непрямого экситонов в  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  по мере увеличения  $x$  и как результат меньшим влиянием эффекта подмешивания состояний прямых экситонов на кинетику излучательной рекомбинации не прямых локализованных экситонов.

Альтернативным объяснением возникновения полосы  $M_{\nu}$  при  $h\nu_{\text{exc}} < E_0$  могло бы быть заселение состояний локализованных экситонов в результате характерных для непрямозонных полупроводников не прямых оптических переходов. В этом случае поглощение твердым раствором фотона  $h\nu_{\text{exc}}$  приводит к одновременному рождению фонона с энергией  $\hbar\omega_{\delta}$  в точке  $M$  зоны Брюллиэна и локализованного экситона с энергией  $E_{\Delta} = h\nu_{\text{exc}} - \hbar\omega_{\delta}$ , что позволило бы объяснить длинноволновый сдвиг положения полосы излучения фотовозбужденных локализованных экситонов относительно положения возбуждающей линии  $h\nu_{\text{exc}}$ . Энергию фонона  $\hbar\omega_{\delta}$ , участвующего в этом переходе, можно определить как разность энергетических положений возбуждающей линии  $h\nu_{\text{exc}}$  и коротковолнового края полосы  $M_{\nu}$ , что составляет при  $h\nu_{\text{exc}} \approx E_0$  величину  $\hbar\omega_{\delta} < 5 \text{ meV}$ . Однако ни в спектре непрямого экситонного поглощения [13], ни в спектре излучения локализованных экситонов в твердом растворе  $\text{GaSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  (рис. 1) не наблюдается оптических переходов с участием таких фононов. Энергии фононов  $\hbar\omega_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), наиболее активных в процессе излучательной рекомбинации локализованных экситонов, приведены выше. Заметим, что энергия фонона с минимальной энергией  $\hbar\omega_1 \approx 9 \text{ meV}$ .

Таким образом, проведенные исследования дают экспериментальные свидетельства в пользу существования в системе локализованных экситонов в полупроводниках помимо механизма туннельной релаксации экситонов также механизма термализации локализованных экситонов, обусловленного их взаимодействием с акустическими фононами, не сопровождающегося туннельными переходами в системе локализованных экситонов или их излучательной рекомбинацией.

Работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 94-02-95677-а.

### Список литературы

- [1] Wei S.-H., Ferreira L.G., Bernard J.E., Zunger A. *Phys. Rev.* **B42**, 9622 (1990).
- [2] Schlüter M., Camassel J., Kohn S. *Phys. Rev.* **B13**, 3534 (1976).
- [3] Алферов Ж.И., Портной Е.Л., Рогачев А.А. *ФТП* **2**, 10, 1194 (1968).
- [4] Lai S., Klein M.V. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1087 (1980).
- [5] Oueslati M., Benoit á la Guillaume C., Zouaghi M. *Phys. Rev.* **B37**, 3037 (1988).
- [6] Permogorov S., Reznitsky A. *J. Lumin.*, **52**, 201 (1992).
- [7] Ивченко Е.Л., М.И. Караман, Нельсон Д.К., Разбирин Б.С., Старухин А.Н. *ФТТ* **36**, 2, 400 (1994).
- [8] Mercier A., Voitchovsky J.P. *J. Phys. Chem. Sol.* **36**, 1411 (1975).
- [9] Абдукадыров А.Г., Барановский С.Д., Вербин С.Ю. и др. **96**, 2056 (1990).
- [10] Сафаров В.И., Титков А.Н. *ФТТ* **14**, 2, 458 (1972).
- [11] Гросс Е.Ф., Соколов Н.С., Титков А.Н. *ФТТ* **14**, 2004 (1972).
- [12] Нельсон Р.Д. *Экситоны М.* (1985). С. 616.
- [13] Разбирин Б.С., Мушинский В.П., Караман М.И. *ФТП* **12**, 1, 38 (1978).