

**ACADEMIA DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI  
INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ**

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 535.37+ 535.343+ 538.958

**DOBÎNDĂ Igor**

**PROCESELE DE RELAXARE ALE PURTĂTORILOR  
DE SARCINĂ DE NEECHILIBRU  
ÎN STRUCTURI SEMICONDUCTOARE DE VOLUM ȘI  
CUANTIFICATE DIMENSIONAL**

**134.01 – Fizica și tehnologia materialelor**

**Autoreferat al tezei de doctor în științe fizice**

**CHIȘINĂU, 2015**

Teza a fost elaborată în Laboratorul Fizica Teoretică al Institutului de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei.

#### Conducători științifici:

**Moscalenco Sveatoslav**, dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., academician AȘM, IFA, AȘM.  
**Dneprovskii Vladimir**, dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., USM “ M. Lomonosov”, Rusia.

#### Referenți oficiali:

**Culiuc Leonid**, dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., academician AȘM.  
**Sîrbu Nicolae**, dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., UTM.

#### Componența consiliului științific specializat

1. **Ursachi Veaceslav**, președinte, dr. hab. în șt. fiz.-mat., conf. cerc., IEN “D. Ghițu”, AȘM.
2. **Rusu Emil**, secretar științific, dr. hab. în șt. tehnice, IEN „D. Ghițu”, AȘM.
3. **Casian Anatolie**, dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., UTM.
4. **Clochișner Sofia**, dr. hab. în șt. fiz.-mat., confer. cerc., IFA, AȘM.
5. **Cliucanov Alexandr**, dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., USM.
6. **Nedeoglo Dumitru**, dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., USM.

Susținerea va avea loc la 24.12.2015 la ora 14<sup>00</sup> în ședința Consiliului Științific Specializat D 02.134.01-03 din cadrul Institutului de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei, str. Academiei 5, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova.

Teza și autoreferatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică Centrală “A. Lupan” a Academiei de Științe a Moldovei (Academiei 5, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova) și la pagina web a C.N.A.A. ([www.cnaa.md](http://www.cnaa.md)).

Autoreferatul a fost expediat la 23.11.2015.

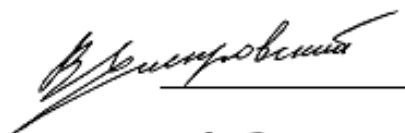
Secretar științific:  
dr. hab. în șt. tehnice

  
Rusu Emil.

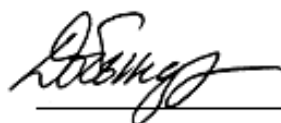
Conducători științifici:  
dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ.,  
academician AȘM

  
Moscalenco Sveatoslav

dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ.

  
Dneprovskii Vladimir.

Autor:  
© Dobîndă Igor, 2015

  
Dobîndă Igor.

## REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

**Actualitatea lucrării.** În lucrarea dată sunt studiate în mod experimental procesele de relaxare și de recombinare ale purtătorilor de sarcină de neechilibru (*PSN*) în structurile semiconductoare de volum și cuantificate dimensional. În cazul dat ***PSN-sunt electronii și golurile fierbinți*** care apar la absorbția luminii cu energia cuantei care depășește energia benzii interzise cu o mărime mult mai mare decât  $kT$ . Studiarea mecanismelor de pierdere a energiei de către *PSN*, adică a canalelor de relaxare și de recombinare este importantă atât din punctul de vedere al **științei fundamentale**, cât și din punctul de vedere al **aplicațiilor practice**. De exemplu studierea **interacțiunii electron-fononice** ne permite de a determina frecvențele maxime ale dispozitivelor semiconductoare rapide de comutare; studierea evoluției în timp a fenomenelor colective în sistemul de *PSN* și de excitoni care aduc la **renormarea benzii interzise a semiconductorului**, ne dă posibilitatea să propunem tipuri noi de obturatori optici; studierea dinamicii **proceselor de relaxare ale *PSN* pe nivelele de cuantificare spațială în punctele cuantice nanocristalice de semiconductor (*PCN*)** ne permite să determinăm eficacitatea acestor puncte cuantice la crearea noilor generații de laseri.

Procesele de relaxare și recombinare intra-bandă a purtătorilor de sarcină în structurile semiconductoare se caracterizează prin perioade foarte scurte de dezvoltare  $\sim 10^{-9} \div 10^{-13}$  s. atât în structurile de volum cât și în cele cuantificate spațial ceea ce face a fi dificilă cercetarea acestor procese.

Separarea canalelor de disipare a energiei situate în diapazoane spectrale apropiate sau care se suprapun, poate fi efectuată studiind caracteristicile lor temporare. Reieșind din aceste considerente, în lucrarea dată, dedicată studierii proprietăților optice ale structurilor semiconductoare au fost întrebuințate impulsurile ultrascurte de lumină la excitarea mostrelor și au fost folosite metode de desfășurare în timp a spectrelor de luminiscentă și de transmisie (cu desfășurarea în timp de picosecunde).

**Obiectivul cercetării în lucrarea dată** – sunt procesele de relaxare ale purtătorilor de sarcină de neechilibru în cristalele GaSe, în gropile cuantice GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As și în punctele cuantice CdSe/ZnS.

**Tinta acestei lucrări este:**

1. Studiarea particularităților spectrelor de fotoluminescență (*FL*) spontană a semiconductorului stratificat GaSe, legate cu existența **minimumurilor** benzii de conductibilitate în punctele M ( $\vec{k} \neq 0$ ) ale zonei Brillouin și determinate de mecanismele de interacțiune dintre electroni, fononi și excitoni, **în cazul nivelelor de excitare optică joase** și mijlocii, atunci când concentrația *PSN* este mai joasă decât cea necesară pentru ecranarea excitonilor.
2. Cercetarea particularităților *FL* determinate de relaxarea și recombinarea *PSN* **în plasmă în cazul gradului înalt de excitare a cristalului GaSe.**
3. Evidențierea mecanismelor de interacțiune a purtătorilor de sarcină responsabile de evoluția în timp a spectrelor de *FL* ale gropilor cuantice de GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As în cazul excitării lor cu impulsuri puternice ultrascurte ale radiației laser.
4. Investigarea dinamicii proceselor de relaxare a purtătorilor de sarcină în punctele cuantice nanocristalice de semiconductor CdSe/ZnS la nivelele înalte de excitare optică.

#### **Noutatea științifică a cercetărilor și a rezultatelor**

1. Pentru prima dată în spectrul de *FL* al cristalului *GaSe* la nivelele medii de excitare a fost descoperit și înregistrat fenomenul de recombinare radiativă Auger cu participarea a doi excitoni indirect și din punctele zonei Brillouin M și - M cu emiterea fotonului și transformarea unuia din excitonii indirecti într-un exciton direct în punctul  $\Gamma$ , fără participarea fononului.
2. Aplicarea unei metode originale de desfășurare a spectrelor în timp a permis în cazul cristalului GaSe, supus la un grad înalt de excitare înregistrarea particularităților cinetice ale *FL* și anume: prezența unei fâșii largi în momentul excitării și apariția fâșiilor înguste după excitare. A fost evidențiat un mecanism nou de evoluție cinetică a spectrului de *FL* din benzile de conductibilitate directă și indirectă legat cu procesele de termalizare ale *PSN*. El constă în transformarea treptată a mecanismului de împrăștiere electron-electron în cel de împrăștiere exciton-exciton atunci când electronii și golurile se leagă formând excitoni. Cinetica spectrului se schimbă datorită faptului că dintâi are loc recombinarea Auger cu participarea a doi electroni din văile benzii de conductibilitate M și - M iar apoi are loc procesul de recombinare Auger cu participarea a doi excitoni. Au fost măsurate perioadele caracteristice de atenuare ale proceselor corespunzătoare de *FL*. Pentru prima dată în cazul cristalului GaSe au fost calculate constantele proceselor de

împrăștiere electron-electron și exciton-exciton. Concentrația perechilor electron-gol necesară tranziției Mott în cristalul GaSe a fost calculată din nou reieșind din condiția ca renormarea benzii energetice interzise în prezența perechilor electron-gol să fie egală cu energia de legătură a excitonului.

3. Prin măsurători directe ale emisiei stimulate a plasmei electron-gol de neechilibru în groapa cuantică de tip GaAs pentru prima dată a fost înregistrată evoluția în timp după momentul excitării a deplasării în regiunea roșie a spectrului a marginii benzii energetice interzise și reîntoarcerea ei în poziția normală când concentrația perechilor electron-gol a scăzut datorită recombinării.
4. Pentru prima dată în punctele cuantice de tip CdSe/ZnS a fost înregistrată încetinirea procesului de relaxare a electronilor pe nivelele de cuantificare spațială atunci când concentrația lor inițială este mare.

**Problemele științifice solutionate** au fost evidențiate mecanisme noi de relaxare ale *PSN* în cristalul GaSe la diferite nivele de excitare. A fost înregistrat fenomenul de deplasare în timp pe scara energetică a marginii benzii energetice interzise și reîntoarcerea ei în starea normală în dependență de concentrația purtătorilor de sarcină în gropile cuantice de tip *GaAs/AlGaAs*. A fost observată relaxarea rapidă fără participarea fononilor e electronilor fierbinți excitați în punctele cuantice de tip CdSe/ZnS și încetinirea procesului de relaxare în cazul concentrațiilor înalte de perechi electron-gol.

**Valoarea științifică și practică a lucrării** constă în obținerea unui șir de rezultate noi importante pentru a percepe procesele de relaxare ale *PSN* în structurile semiconductoare de volum și cuantificate spațial la excitarea lor cu un impuls ultrascurt de intensitate înaltă și deasemenea pentru a înțelege cum influențează aceste procese asupra proprietăților lor optice. Rezultatele obținute pot avea aplicări practice în optoelectronică, de exemplu la crearea obturatoarelor optice bazate pe fenomenul de reflecție plasmonică care deschid posibilitatea de formare a impulsurilor ultracurte cu parametrii determinați în regiunea frecvențelor teraherțiene. Efectul de luminare a tranziției excitonice în gropile cuantice, care se datorează ecranării interacțiunii Columbiene electron-gol în componența plasmei bidimensionale poate avea implementări în elaborarea absorbantelor cu saturări și a modulatorilor optici necesari atât pentru sincronizarea pasivă cât și cea activă a modelelor în laserele compacte bazate pe corpurile solide. Încetinirea procesului de relaxare a purtătorilor de

sarcină pe nivelele de cuantificare spațială în punctele cuantice coloidale și saturarea tranziției optice de bază probabil poate avea implementări în construirea oglinzilor de semiconductor în care are loc efectul de saturare a procesului de absorbție (SESAMs). Astfel de oglinzi sunt necesare pentru sincronizarea pasivă a modelelor în laserele bazate pe corpul solid.

**Autenticitatea rezultatelor cercetărilor** este garantată prin reproducerea lor, prin folosirea metodelor fizice moderne de cercetare cu precizie înaltă și deasemenea prin concordanță înaltă a rezultatelor experimentale obținute și a concluziilor făcute pe baza lor cu rezultatele obținute în lucrările altor autori publicate în revistele recenzate. Rezultatele cercetărilor în cadrul tezei sunt publicate în revistele recenzate și au fost raportate la conferințele internaționale.

**Aportul personal al autorului** Autorul personal a creat și a pus la punct toate instalațiile și dispozitivele originale folosite în cercetare. Toate datele experimentale au fost obținute personal de autor. Autorul personal și-a prelucrat datele obținute bazându-se pe modelele originale fizice propuse de autor.

Formularea țelului și țințelor cercetării a fost efectuată cu participarea conducătorilor științifici, discutarea datelor experimentale a avut loc cu participarea conducătorilor științifici și a coautorilor lucrărilor publicate.

**La susținere sunt expuse următoarele teze:**

1. Particularitățile spectrelor de *FL* spontană a cristalului GaSe **la intensități joase de excitare** sunt cauzate **de interacțiunea electronilor cu fononii optici nepolari. În cazul nivelelor medii de excitare optică (un gaz dens de excitoni)** particularitățile spectrului de *FL* sunt cauzate de recombinația radiativă Auger a doi excitoni indirecti fără participarea fononilor și de faptul că domină procesele **de împrăștiere neelastică exciton-excitonică și exciton-electronică.**
2. Cinetica procesului de *FL* a cristalului GaSe în cazul densității înalte a purtătorilor de sarcină se caracterizează prin transformarea treptată **de la emiterea spontană a plamei electron-gol** formate în benzile directă și indirectă **la emiterea din banda de conductibilitate indirectă** datorită **împrăștiierilor electron-electronice și exciton-excitonice.** Pe baza acestor observări au fost estimate mărimea renormării energiei benzii energetice interzise, care se datorește proceselor

colective de interacțiune între particule, concentrația perechilor electron-gol, care corespunde tranziției Mott, și deasemenea au fost măsurate intervalele în timp ale atenuării *FL*.

3. Deplasarea neobișnuit de mare în partea roșie a spectrului în condiții nestaționare a liniei de emisie stimulată a plasmei electron-gol (*PEG*) în spectrul de *FL* al gropilor cuantice de tip GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As (80K) sub influența unui impuls ultrascort puternic de radiație laser se datorește renormării lățimii benzii energetice interzise în prezența perechilor electron-gol (*PEG*) de neechilibru. Reîntoarcerea liniei de emisie a *PEG* în poziția obișnuită la intensități mici de excitare are loc peste un interval de timp de 150ps și se datorează micșorării concentrației *PEG* de neechilibru. Perioada lor de recombinare spontană este de 50 picosecunde.
4. Particularitățile spectrale de transmisie diferențială ale punctelor cuantice coloidale de tip CdSe/ZnS în cazul excitării rezonante în prima lor stare excitată de tip 1P(e) se caracterizează prin **absența ambuteiajului fononic la rostogolirea electronilor** pe nivelele de cuantificare spațială, larg separate la distanțe mai mari decât energia fononilor. Are loc transmiterea energiei de la electronii fierbinți către goluri, nivelele de cuantificare spațială ale cărora sunt mult mai apropiate decât la electroni și împrăștierea golurilor cu emiterea sau absorbția fononilor este eficientă. **Încetinirea procesului de relaxare al electronilor excitați este legat cu creșterea numărului lor și cu interzicerea tranzițiilor cuantice pe nivelele deja ocupate de alți electroni datorită principiului Pauli.** A fost confirmată eficacitatea înaltă a metodei bazate pe spectroscopia spațial selectată. În acest caz se folosește *FL*, care apare la excitarea selectivă, și permite de a ocoli lățirea neomogenă a spectrului generată de dispersia dimensiunilor punctelor cuantice.

**Aprobația lucrării.** Rezultatele principale au fost raportate la 9 conferințe internaționale.

International Workshop on Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors (GDR, 1987); Eighth International Conference of Ternary and Multinary Compounds (Kishinev, USSR, 1990); 14th International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (St. Petersburg, Russia, 1991); International Topical Meeting on Photonic Switching (Minsk, Belarus, 1992); Научной конференции МГУ «Ломоносовские чтения – 2006» (Москва, Россия, 2006); 14th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology" (St. Petersburg, Russia, 2006); 3<sup>rd</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (Chișinău, R.

Moldova, 2006); International Conference “Nanomeeting 2007” (Minsk, Belarus, 2007); VIII Российской конференции по физике полупроводников “Полупроводники-2007” (Екатеринбург, Россия, 2007) и на конференции Conferința fizicienilor din Moldova (Chișinău, R.Moldova, 2005). Rezultatele principale deasemenea au fost raportate și discutate la seminarele catedrei de fizică a semiconductorilor a facultății de fizică a Universității de Stat din Moscova M.V. Lomonosov (Moscova, Rusia) și la seminarele secției de teorie a semiconductorilor și electronica cuantică a Institutului de Fizică Aplicată al AȘM.

**Publicații.** Rezultatele principale au fost publicate în formă de 19 lucrări științifice (7 articole în revistele internaționale recenzate, 5 rapoarte în formă de dări de seamă publicate în operele științifice ale conferințelor și 7 în formă de teze) dintre care 3 lucrări fără coautori.

**Volumul și structura tezei de doctor.** Teza de doctor constă din introducere, din 5 capitole, concluzii generale, recomandări și lista literaturii citate. Teza conține 172 de pagini ale textului, 49 de desene, 8 tabele, lista referințelor conține 280 de lucrări.

**Cuvinte cheie:** purtătorii de sarcină de neechilibru, GaSe, exciton, împrăștiere, plasma electron-gol, plasmon, renormarea lățimii benzii interzise, tranziția Mott, GaAs, groapă cuantică, cinetica spectrului de *FL*, punct cuantic, CdSe, nivele de cuantificare spațială, ambuteiaj fononic, transmisie diferențială, spectrul de excitare a *FL*, metoda de pompare-sondare, impulsurile ultracurte de lumină.

## CONȚINUTUL LUCRĂRII

În **Introducere** sunt expuse țintele lucrării, este argumentată actualitatea temei alese, noutatea științifică a cercetărilor și a rezultatelor obținute, sunt formulate tezele principale expuse la susținere, este menționată valoarea științifică și practică a lucrării.

În **Primul Capitol** este prezentată analiza literaturii dedicate cercetării proceselor de relaxare a purtătorilor de sarcină de neechilibru (*PSN*) în structurile de semiconductoare de volum și cuantificate spațial cum ar fi: în cristalul GaSe, în groapa cuantică (GC)  $GaAs / Al_{0,3}Ga_{0,7}As$  și în punctele cuantice nanocristalice (*PCN*) CdSe/ZnS. Studiarea cercetărilor teoretice și experimentale ale diferitor autori ne dă posibilitatea de a formula țelul principal al lucrării și de a enumera acele probleme, soluționarea cărora ne va permite să atingem ținta.



**Capitolul Doi** este consacrat cercetării fotoluminescenței *FL* în cristalul GaSe în regiunea energiilor de la 2,00 până la 2,12 eV la diferite energii ale cuantei și la diferite intensități ale radiației de excitare. Pe Figurile 1 și 2 sunt prezente spectrele experimentale de *FL* ale cristalului GaSe în cazul excitării lui cu cuantele cu energia  $\hbar\omega = 3,68$  eV (spectrele 1, 3, 5) și cu cuantele cu  $\hbar\omega = 2,33$  eV (spectrele 2, 4, 6) la diferite intensități ale excitării laser: (1) 0,6 kV/cm<sup>2</sup>; (3) 3,5 kV/cm<sup>2</sup>; (5) 35 kV/cm<sup>2</sup>; (2) 3 kV/cm<sup>2</sup>; (4) 20 kV/cm<sup>2</sup>; (6) 220 kV/cm<sup>2</sup>.

În acord cu lucrările [1-5] liniile de *FL* cu maximumurile 2,098 eV, 2,036 eV și 2,075 eV se datorează recombinării excitonului direct liber (*EDL*) fără participarea fononului, excitonului indirect liber (*EIL*) cu emiterea fononului *LO* (31,3 meV) și recombinării excitonilor direcți, localizați pe impurități (*EDLI*) corespunzător. Când mostra este excitată folosind cuante cu energia 3,68 eV, sau nivelul de excitare cu cuante 2,33 eV este ridicat, atunci se generează un număr mare de fononi optici nepolari (16,7 meV). Acești fononi măresc probabilitatea tranzițiilor electronilor

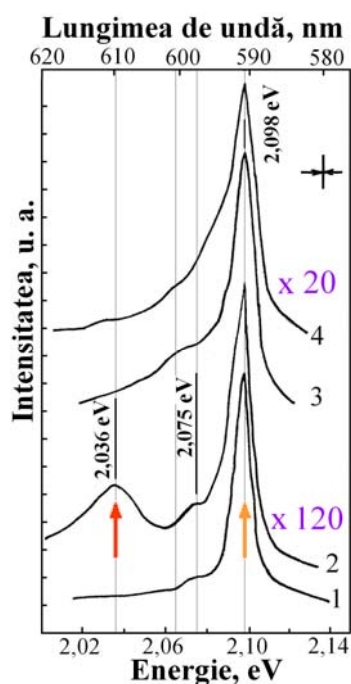


Fig.1. Spectrele de FL GaSe (77K), nivele joase de pompare. Concentrația excitonilor  $n_{ex} \approx 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> (spectrele 1, 2) și  $n_{ex} \approx 6 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> (spectrele 3, 4).

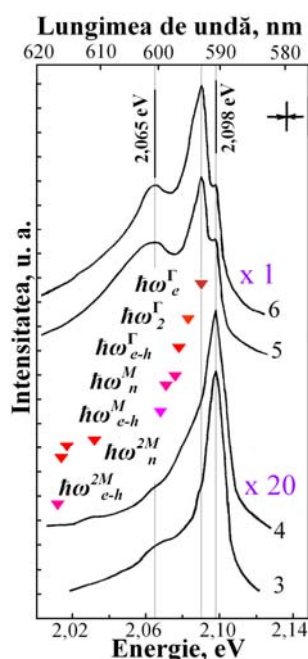


Fig.2. Spectrele de FL GaSe (77K), nivele medii de pompare. Concentrația excitonilor  $n_{ex} \approx 6 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> (spectrele 5, 6).

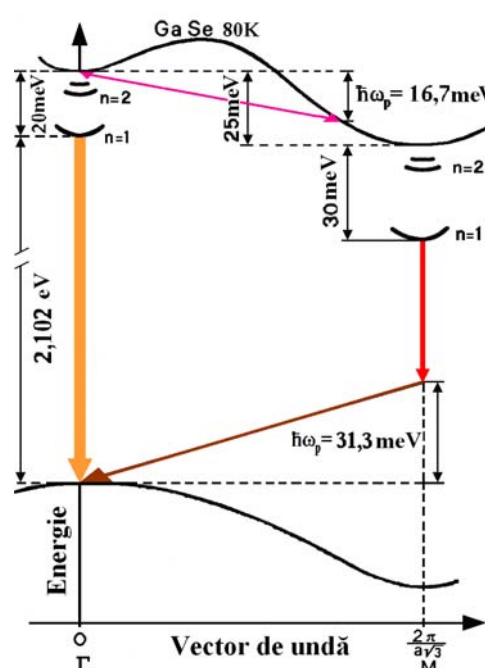


Fig.3. Canalele de recombinare electron-gol în GaSe [1, 2].

din văile benzii de conductibilitate din punctele M în valea din punctul  $\Gamma$  (Fig. 3), ceea ce aduce la micșorarea emisiei *EIL* (fâșia 2,036 eV) în spectrele 1, 3, 4 (Fig. 1) și la creșterea intensității emisiei *EDL* (linia 2,098 eV) în spectrele 3 și 4 (Fig. 1). Astfel, experiențele noastre au adus dovezi suplimentare referitoare la existența minimumurilor (văilor) benzii de conductibilitate în punctele M ( $k \neq 0$ ) și la apariția proceselor de rezonanță în cristalul GaSe între excitonul direct liber și minimumul benzii indirecte de conductibilitate.

Atunci când intensitatea excitării laser crește și se mărește concentrația excitonilor care formează un gaz dens de excitoni, apare și se mărește în intensitate o fâșie nouă de *FL* (spectrele 5, 6 pe Fig. 2). Fâșia 2,065 eV și aripa ei din partea undelor lungi pot fi atribuite ființării proceselor de împrăștiere neelastică exciton-excitonică și exciton-electronică [4-6]. În Tabelă 1 sunt prezentate schemele proceselor de împrăștiere care ilustrează particularitățile spectrelor de *FL* ale GaSe (Fig. 2). Energiile cuantelor calculate folosind formulele din lucrările [4-6], sunt înscrise pe Fig. 2 în partea aripii undelor lungi ale spectrului. Forma spectrului de *FL* înregistrat experimental a fost aproximată teoretic cu o superpoziție de funcții de tip gaussian, fiecare gaussian cu diferite semilățimi, cu diferite poziții ale maximumurilor lor menționate în Tabela 1 și cu diferite amplitude. Aproximația datelor experimentale a fost efectuată folosind programele MATLAB. Parametrii funcțiilor de aproximare (a gaussianelor) sunt arătați în Tabela 2.

Tabela 1. Caracteristicile fâșiilor de *FL*.

Schema proceselor de recombinare	Energia fotonului, eV	N maximumului de <i>FL</i> din tabela2
$X^\Gamma(1, k_1) + X^\Gamma(1, k_2) \rightarrow X^\Gamma(n, k_1 + k_2) + \hbar\omega_n^\Gamma$	$\hbar\omega_1^\Gamma = E_{X(1)}^\Gamma$ 2,098 $\hbar\omega_2^\Gamma$ 2,083	1 3
$X^\Gamma(1, k_X) + e^\Gamma(k_e) \rightarrow e^\Gamma(k_X + k_e) + \hbar\omega_e^\Gamma$	$\hbar\omega_e^\Gamma$ 2,090	2
$X^\Gamma(1, k_1) + X^\Gamma(1, k_2) \rightarrow e^\Gamma h(k_1 + k_2) + \hbar\omega_{e-h}^\Gamma$	$\hbar\omega_{e-h}^\Gamma = \hbar\omega_\infty^\Gamma$ 2,078	4
$X^\Gamma(1, k_1) + X^M(1, k_2) \rightarrow X^M(n, k_1 + k_2) + \hbar\omega_n^M$	$\hbar\omega_1^M = E_{X(1)}^\Gamma$ 2,098 $\hbar\omega_2^M$ 2,076 $\hbar\omega_3^M$ 2,071	1 5 6
$X^\Gamma(1, k_1) + X^M(1, k_2) \rightarrow e^M h(k_1 + k_2) + \hbar\omega_{e-h}^M$	$\hbar\omega_{e-h}^M = \hbar\omega_\infty^M$ 2,068	7
$X^M(1, k_1) + X^M(1, k_2) \rightarrow X^\Gamma(n, k_1 + k_2) + \hbar\omega_n^{2M}$	$\hbar\omega_1^{2M}$ 2,032 $\hbar\omega_2^{2M}$ 2,017 $\hbar\omega_3^{2M}$ 2,014	8 9 10
$X^M(1, k_1) + X^M(1, k_2) \rightarrow e^\Gamma h(k_1 + k_2) + \hbar\omega_{e-h}^{2M}$	$\hbar\omega_{e-h}^{2M} = \hbar\omega_\infty^{2M}$ 2,012	11

Tabela 2. Parametrii calculați ai diferitor gaussiane întrebuințate la descrierea fâșiiilor de FL.

N gaussianului de aproximare	Energia fotonului	Poziția maximumului gaussianului	Amplituda gaussianului în unități arbitrare	Semilăți mea A, eV	Semilăți mea B, eV	Semilățimea gaussianului (A+B), eV
1	$\hbar\omega_1^F = E_{X(1)}^F$	2,098	0,53	0,005	0,005	0,010
2	$\hbar\omega_e^F$	2,090	0,7	0,008	0,003	0,011
3	$\hbar\omega_2^F$	2,083	$3,61891 \cdot 10^{-4}$	0,032	0,011	0,043
4	$\hbar\omega_{e-h}^F = \hbar\omega_\infty^F$	2,078	$4,39639 \cdot 10^{-6}$	0,033	0,011	0,044
5	$\hbar\omega_2^M$	2,076	$9,49029 \cdot 10^{-4}$	0,033	0,011	0,044
6	$\hbar\omega_3^M$	2,071	0,05653	0,029	0,010	0,039
7	$\hbar\omega_{e-h}^M = \hbar\omega_\infty^M$	2,068	0,42369	0,022	0,008	0,030
8	$\hbar\omega_1^{2M}$	2,032	0,15659	0,024	0,020	0,044
9	$\hbar\omega_2^{2M}$	2,017	0,01351	0,020	0,007	0,027
10	$\hbar\omega_3^{2M}$	2,014	0,00816	0,014	0,005	0,019
11	$\hbar\omega_{e-h}^{2M} = \omega_\infty^{2M}$	2,012	0,00714	0,006	0,002	0,008

Pe Figura 4 sunt reprezentate spectrul experimental (Fig. 2, spectrul 5) și fâșiile de FL calculate în formă de gaussiani constitutivi, care corespund diferitor procese de recombinare din Tabela 2. Intensitățile acestor fâșii calculate au fost alese în așa fel ca suma lor cât mai bine să coincidă cu spectrul experimental.

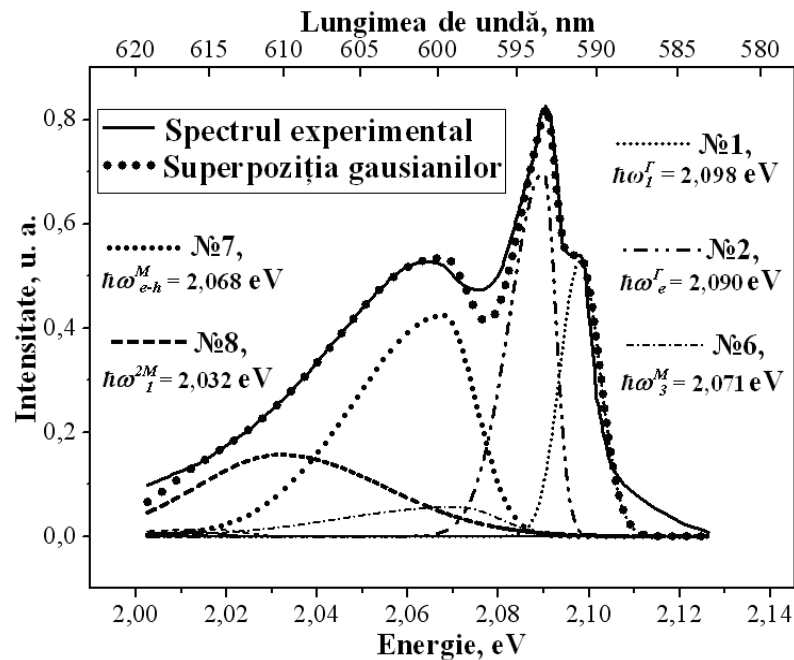


Fig. 4. Reprezentarea spectrului de FL înregistrat experimental prin suma gaussianilor constitutivi cu parametrii indicați în tabela 2.

Superpoziția a unsprezece gaussiani constitutivi reprezentată pe Figura 4 reproduce spectrul de *FL* măsurat experimental. Aripa spectrului din partea energiilor mai mari este descrisă de gaussianul N1, care corespunde *FL* din starea de bază a excitonului direct din punctul  $\Gamma$  ( $\hbar\omega_1^\Gamma = E_{X(1)}^\Gamma$ ). Partea centrală a spectrului măsurat este reprezentată de gaussianul N2 care descrie emiterea fotonului  $\hbar\omega_e^\Gamma$  în cazul împrăștierii exciton-electronice. Gaussianii N3 și N4 care corespund emiterii fotonilor  $\hbar\omega_2^\Gamma$  și  $\hbar\omega_{e-h}^\Gamma$ , cât și gaussianul N5 care descrie emiterea fotonului  $\hbar\omega_2^M$ , practic nu influențează asupra formării spectrului de luminiscentă. Gaussianul N6 responsabil pentru fotonul  $\hbar\omega_3^M$  și gaussianul N9 corespunzător fotonului  $\hbar\omega_2^{2M}$  aduc un aport nesemnificativ la formarea aripii din partea undelor lungi a spectrului de *FL*, deasemenea este practic imperceptibil aportul gaussianului N10 corespunzător fotonului  $\hbar\omega_3^{2M}$  și al gaussianului N11 responsabil pentru fotonul  $\hbar\omega_{e-h}^{2M}$ . Aripa spectrului de *FL* din partea energiilor mai mici este determinată de gaussianul N7 care corespunde emiterii fotonului  $\hbar\omega_{e-h}^M$  în procesul de împrăștiere a unui exciton din punctul  $\Gamma$  și a unui exciton din punctul M.

În regiunea energiilor și mai mici spectrul de *FL* măsurat se descrie cu gaussianul N8 care este legat cu emiterea fotonului  $\hbar\omega_1^{2M}$  în procesul de împrăștiere a doi excitoni din punctul M.

Din lucrarea publicată anterior [7] se știa despre înregistrarea în spectrul de *FL* a cuantelor de emisie cu energia  $\hbar\omega_{e-h}^M = \hbar\omega_\infty^M$  apărute în procesul de împrăștiere  $X^M - X^M$ . Deci putem concluda că noi pentru prima dată am înregistrat în spectrul de *FL* al cristalului *GaSe* procesul de recombinare Auger a doi excitoni indirecti din punctele M și -M ( $\hbar\omega_1^{2M} = 2,032$  eV) cu transformarea unui exciton indirect în unul direct în punctul  $\Gamma$  fără participarea fononului. Procesul de emisie Auger  $X^M - X^M$  domină în formarea marginii aripii din partea energiilor mici ale spectrului de *FL*. Noi explicăm reușita evidențierii acestui nou element al spectrului de *FL* prin faptul că acest spectru înregistrat de noi este mai lat decât spectrul în cazul lucrării [7], ceea ce, probabil, se datorează calității mai înalte ale mostrelor de *GaSe* pe care le-am cercetat.

În **capitolul trei** este studiată cinetica în interval de picosecunde a spectrului de *FL* a cristalului *GaSe* în cazul intensităților înalte de excitare  $I_0$  sub influența unui impuls singular creat de armonica a doua a laserului  $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$  cu durata  $t_p = 30\text{ps}$ . Cinetica *FL* era înregistrată cu ajutorul unei instalații experimentale originale și a unei camere electrono-optice (*CEO*) cu

desfășurare în timp a deschizăturii (Fig. 5).

În spectrul de *FL* desfășurat în timp (Fig. 6) fost observată o fâșie lată în diapazonul de energii  $2,10 \div 2,00$  eV apărută în momentul excitării și încingerea a două fâșii înguste de emisie cu maximumurile  $\lambda_2 = 2,049$  eV și  $\lambda_3 = 2,032$  eV apărând după excitare cu întârzieri de 50 ps și 100 ps și cu perioade caracteristice de atenuare a *FL* egale cu (40 ps și 120 ps) corespunzător.

Particularitățile cineticii spectrului de *FL* au fost explicate ca fiind legate cu procesul de trecere de la emisia spontană a plasmei electron-gol (*PEG*) din benzile de conductibilitate directă și indirectă însoțită cu procesele de termalizare a purtătorilor de sarcină de neechilibru, la emisia  $\lambda_2$  din banda indirectă, iar apoi la emisia  $\lambda_3$  de asemenea din banda indirectă ( $\hbar\omega_1^{2M}$ ) însă datorită împrăstierii exciton-excitonice discutate amănunțit în **capitolul doi**.

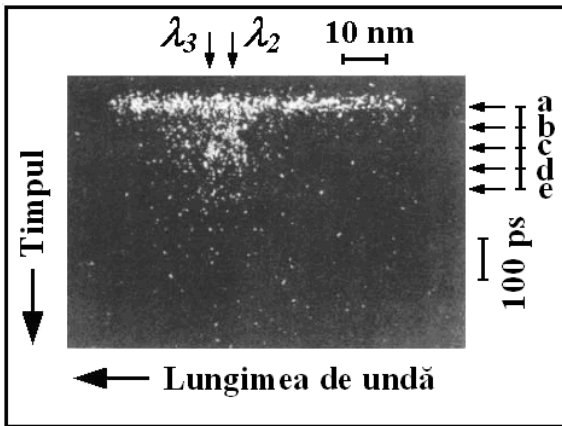


Fig.5. Fotografia de pe ecranul *CEO* a spectrului de *FL* înregistrat din regiunea excitată a cristalului GaSe ( $T = 80\text{K}$ ,  $I_0 \approx 450 \text{ MW cm}^{-2}$ ). Săgețile ne arată direcțiile de fotometrare (*a, b, c, d, e* și  $\lambda_2, \lambda_3$ ) cu microfotometru a negativului acestei fotografii.

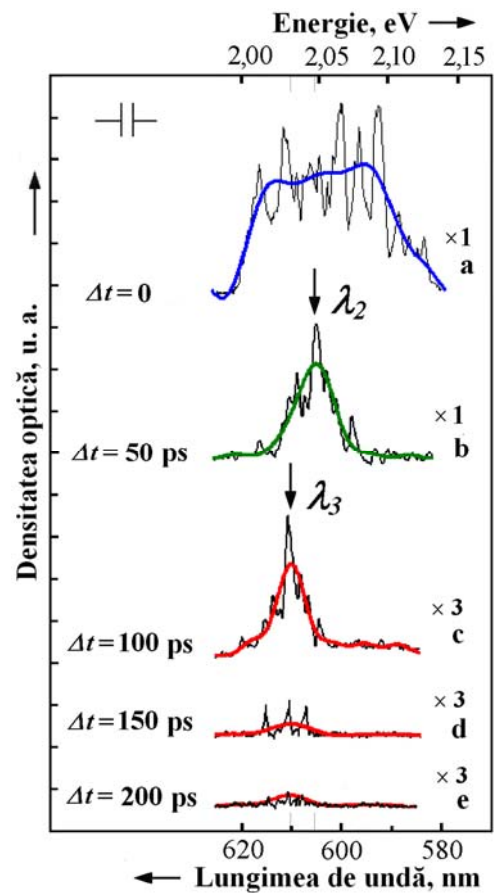


Fig.6. Microdensitogramele spectrului de *FL* (Fig.5) cu diferite intervale de întârziere după excitare: a)0; b)50ps; c)100ps; d) 150ps; e) 200ps. Direcțiile de fotometrare ale peliculei: a,b,c,d,e sunt indicate pe Fig.5

Emisia  $\lambda_2$  cu energia cuantei  $\hbar\omega_{IEHP}^M$  a fost explicată de noi prin recombinarea Auger a doi electroni indirecti din văile  $M$  și  $-M$  ale benzii de conductibilitate cu emiterea fotonului și transformarea unui electron indirect în electron direct în punctul  $\Gamma$  al benzii de conductibilitate, fără participarea fononului (Fig. 7). Tranziția cuantică menționată este următoarea

$$e^M(\mathbf{k}_1) + e^M(\mathbf{k}_2) \rightarrow e^\Gamma(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar\omega_{IEHP}^M. \quad (1)$$

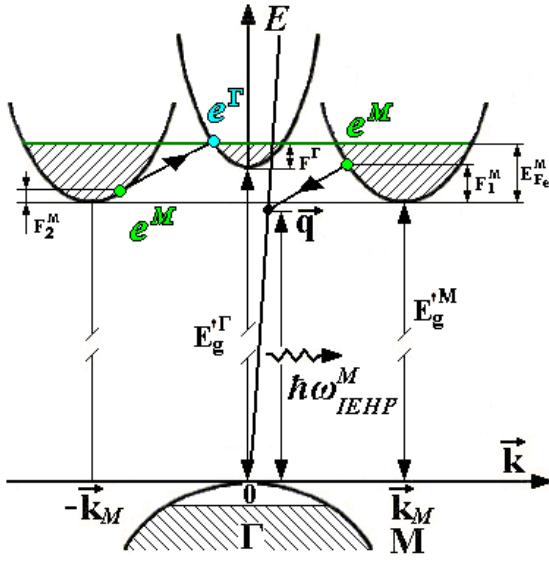


Fig. 7. Schema folosită la calcularea centrului fâșiei de emisie  $\hbar\omega_{IEHP}^M$ .

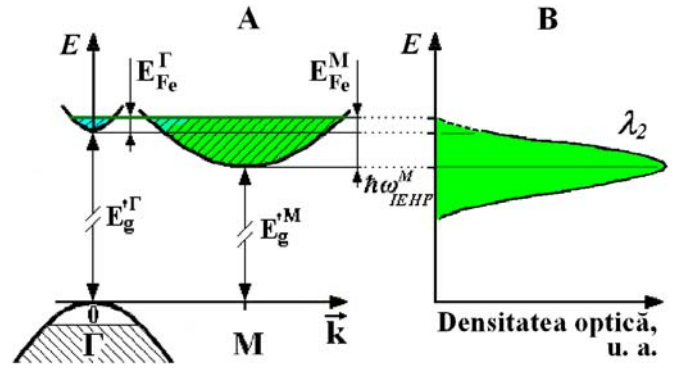


Fig.8. Schema folosită la calcularea mărimii benzii energetice interzise renormate  $E_g'^M$ .

În conformitate cu legea conservării energiei avem:

$$2E_g'^M + F_1^M + F_2^M = E_g'^\Gamma + F^\Gamma + \hbar\omega_{IEHP}^M \quad (2)$$

unde  $F_{1,2}^M$  și  $F^\Gamma$  sunt energiile electronilor calculate de la minimumurile benzilor interzise renormate de energie  $E_g'^M$  și  $E_g'^\Gamma$  în vecinătatea punctelor  $M$  și  $\Gamma$ . Folosind expresia (2), găsim mărimea lățimii fâșiei de emisie  $\lambda_2$  egală cu mărimea dublă a energiei Fermi a electronului  $E_{F,e}^M$ , și deasemenea energia cuantei  $\hbar\omega_{IEHP}^M$  egale cu  $E_g'^M$  (Fig.8. A și B):

$$\hbar\Delta\omega = 2E_{F,e}^M \quad (3)$$

$$\hbar\omega_{IEHP}^M = E_g'^M \quad (4)$$

Mărima renormării benzii interzise  $\Delta E_g$  este determinată de expresia

$$\Delta E_g = E_g^M - E_g'^M \quad (5)$$

În cazul cristalului neexcitat de GaSe (T=80K) mărima benzii energetice interzise este egală cu  $E_g^M = 2,097$  eV. În corespundere cu egalitatea (4) avem  $E_g'^M = 2,049$  eV, deci mărima renormării benzii interzise determinate experimental este egală cu  $\Delta E_g^{Exper} = 48$  meV.

Pentru a confirma mecanismul de emisie al PEG din punctele  $M$  ale zonei Brillouin în cazul cristalului GaSe excitat puternic, vom calcula mărima benzii interzise renormate  $E_g'^M$ , folosind formulele din lucrările [8, 9 și 10] și spectrul măsurat experimental al fâșiei  $\lambda_2$  reprezentat pe desenul 8B. Mărima  $E_{F,e}^M$  este determinată din ecuația (3), ceea ce ne permite să determinăm concentrația  $PSN$   $n^M$  în vecinătatea punctului  $M$  și mărima parametrului fără dimensiune  $r_s^M$ . În continuare determinăm energia totală  $E_{tot}$  referitoare la o pereche electron-gol, care se determină prin energiile cinetice ale electronului și golului  $E_{cin}$  (energia Fermi), prin energiile lor de schimb  $E_{sc}$  și prin energiile lor de corelare  $E_{cor}$ :

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{sc} + E_{cor} \quad (6)$$

Potențialul chimic al perechii electron-gol  $\mu(n)$  este calculat în felul următor

$$\mu = E_{tot} + n^M \frac{\partial E_{tot}}{\partial n} \quad (7)$$

Mărima  $E_F$  este egală cu suma energiilor Fermi ale electronului și golului

$$E_F = E_{F,e}^M + E_{F,h}^\Gamma \quad (8)$$

Mărima  $E_g'^M$  poate fi exprimată prin parametrii PEG calculați mai sus:

$$E_g^M = \mu - E_F + E_g^M \quad (9)$$

Mărimea calculată a renormării benzii interzise determinate de formulele (5)-(9) este egală cu  $\Delta E_g^{Calcul} = 56$  meV. Valorile numerice ale tuturor mărimilor calculate conform formulelor enumerate mai sus ( $m_0$  este masa electronului liber) sunt adunate în tabela 3.

Tabela 3. Parametrii PEQ excitate în cristalul GaSe ( $T_e=80K$ )

$n^M$ cm <sup>-3</sup>	$r_S^M$	$\frac{m_{de}^M}{m_0}$	$\frac{m_{dh}^M}{m_0}$	$E_{Fe}^M$ meV	$E_{cin}$ meV	$E_{cor}$ + $E_{sc}$ meV	$E_{tot}$ meV	$n \frac{\partial E(n)}{\partial n}$ meV	$E_F$ meV	$\mu$ meV	$E_g^M$ eV	$\Delta E_g^{Calcul}$ meV
$3,6 \times 10^{19}$	0,9	0,74	0,5	26	62	-82	-20	62	98	42	2,041	56

Mărimea energiei  $k_B T_e \approx 7$  meV a fost determinată nemijlocit din forma spectrului fâșiei  $\lambda_2$  ceea ce corespunde temperaturii  $T_e \approx T_l \approx 80K$ . În acest caz PEG este „rece” cu temperatura purtătorilor de sarcină aproximativ egală cu temperatura rețelei cristaline. Diferența  $\Delta E_g^{Calcul} - \Delta E_g^{Exper} = 8$  meV după ordinea de mărime este egală cu energia  $k_B T_e \approx 7$  meV, care determină precizia calculării energiei Fermi și a altor calcule îndeplinite în teză la temperatura dată  $T_e$  a gazului electronic.

În timpul fotometrării în direcțiile  $\lambda_2$  și  $\lambda_3$  a negativului fotografiei (Fig. 5) au fost obținute microdensitograme, care reprezintă cinetica densității optice a fâșiilor de FL  $\lambda_2$  și  $\lambda_3$  corespunzător. În conformitate cu metoda discutată amănunțit în Ref. [11] au fost determinate perioadele caracteristice de descreștere a intensităților fâșiilor  $\lambda_2$  și  $\lambda_3$  egale cu  $\tau_2 = 40ps$  și  $\tau_3 = 120ps$  corespunzător. Acesta ne permite să estimăm constantele de interacțiune electron-electron (e-e)  $C_{e-e}$  și exciton-exciton (ex-ex)  $C_{ex-ex}$  folosind metoda expusă în lucrările [11,12].

În cazul când domină procesul de împrăștiere neelastică electron-electronică (e-e) ecuația cinetică are forma:  $\frac{dn_e}{dt} = -C_{e-e} n_e^2$ , iar intensitatea luminiscentei Auger are dependența  $J_{e-e} = C_{e-e} n_e^2$  de



concentrația electronilor liberi  $n_e$ . În acord cu lucrările [12,13] coeficientul  $C_{e-e}$  poate fi determinat prin expresia

$$C_{e-e} = \frac{1}{2\tau_{e-e}n_e} \quad (10)$$

unde  $\tau_{e-e}$  este perioada caracteristică de atenuare a  $FL$  cauzată de interacțiunea (e-e). Atunci când domină procesul de împrăștiere neelastică exciton-excitonică (ex-ex) în analogie cu deducerea formulei (10) vom obține o expresie asemănătoare pentru calcularea coeficientului  $C_{ex-ex}$  și anume:

$$C_{ex-ex} = \frac{1}{2\tau_{ex-ex}n_x} \quad (11)$$

unde  $\tau_{ex-ex}$  este perioada caracteristică de atenuare a  $FL$  cauzate de interacțiunea ex-ex, iar  $n_{ex}$  este concentrația excitonilor. Mărimile  $\tau_{e-e}$  și  $\tau_{ex-ex}$  le vom denumi ca fiind  $\tau_2$  și  $\tau_3$  corespunzător. Mărimea concentrației este egală cu  $n_e = n^M = 3,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (Tabela 3), iar mărimea maximală a concentrației excitonilor este egală cu  $n_{ex} = n_{Mott}^M \approx 1,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . În corespundere cu expresiile (10) și (11) am obținut valorile  $C_{e-e} = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  și  $C_{ex-ex} \approx 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ultima valoare după ordine de mărime coincide cu valoarea constantei  $C_{ex-ex}$  determinate în lucrarea [6], unde a fost studiată ecuația cinetică și evoluția concentrației excitonilor.

**Capitolul patru** este dedicat cercetărilor spectral cinetice ale gropilor cuantice ( $GC$ ) de tip  $GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As$  la intensități înalte de excitare  $I_0$  cu un singur impuls de lumină format din armonica a doua ( $532\text{nm}$ ) cu durata de  $50\text{ps}$ . Mostra consta din 50 de perechi de straturi de tipul  $GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As$  pe un substrat de  $GaAs$  în care a fost formată o fereștrică pentru a introduce radiația de pompă și a da ieșire la  $FL$   $GC$ . Pentru a înregistra spectrele de  $FL$  ale  $GC$  desfășurate în timp a fost întrebuințată o instalație originală descrisă în **capitolul trei**. În spectrul de  $FL$  desfășurat în timp (Fig.8) se observă trei linii de luminiscentă A,B și C. Pozițiile liniilor B și C sunt:  $\lambda_B = 732,4\text{nm}$  și  $\lambda_C = 679,8\text{nm}$ . Comportarea fâșiei A merită o atenție deosebită. În momentul  $\Delta t = 0$  după excitare fâșia A constă dintr-o componentă puternică  $A_1$  și una slabă  $A_2$ . Vom studia mai amănunțit evoluția în timp a componentelor fâșiei A. Intensitatea componentei puternice

$A_1$  descrește rapid cu timpul și peste  $100\text{ps}$  practic dispare. Semilățimea componentei  $A_1$  este determinată cu precizia măsurării spectrale a aparatului și nu depășește  $10\text{nm}$ . Componenta slabă este prezentă în momentul de timp  $\Delta t = 0$ , intensitatea ei crește treptat și atinge maximumul peste  $300\text{ps}$ , iar poziția ei  $\lambda_{A_2} = 792,3\text{ nm}$  coincide cu poziția maximumului fâșiei de  $FL$  în spectrul  $\Gamma$  (Fig.8). Perioadele caracteristice de descreștere a intensităților liniilor  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B$  și  $C$  sunt egale cu:  $\tau_{A_1} = 50\text{ ps}$ ,  $\tau_{A_2} = 1200\text{ ps}$ ,  $\tau_B = 500\text{ ps}$  și  $\tau_C = 1000\text{ ps}$  corespunzător. Comparând spectrele de  $FL$  ale  $GC$  la intensități joase și înalte de excitare reprezentate pe Fig.8 putem identifica linia  $A_2$  ca fiind legată cu linia de  $FL$  din starea de bază a excitonului  $X1H$  format cu participarea golului greu. Fâșia  $B$  coincide după poziția sa cu linia de  $FL$  a impurității localizate în barieră. Fâșia  $C$ , probabil, deasemenea se datorează  $FL$  impurităților din barieră, ceea ce este în concordanță cu datele lucrării [14]. În conformitate cu autorii lucrării [15] concentrația  $PSN$   $n_s$ , creată în  $GC$  atinge mărimea maximală în vârful impulsului de excitare:

$$n_s = \frac{\tau I}{\hbar\omega} (1 - e^{-\alpha \cdot mW}) \quad (12)$$

unde intensitatea excitării laser (luând în considerație pierderile la reflecție)  $I$  este exprimată în  $W/cm^2$ , durata frontului din față al impulsului de pompare este egal cu  $\tau \approx 0,5 \cdot \tau_p = 15 \times 10^{-12}\text{s}$ , coeficientul de absorbție este egal cu  $\alpha = 10^5\text{ cm}^{-1}$  la frecvența  $\hbar\omega = 2,331\text{ eV}$ , numărul de  $GC$  de tip  $GaAs$  este egal cu  $m = 50$  și lățimea  $GC$  este egal cu  $W = 10\text{nm}$ . Mărimea intensității  $I$  ne permite să atingem în experiențe valori ale concentrației  $n_s$  de la  $10^{11}\text{ cm}^{-2}$  până la  $10^{12}\text{ cm}^{-2}$ . În concordanță cu lucrarea [16] mărimea renormării lățimii benzii energetice interzise  $\Delta E_g^{2D}$  în plasma 2D este determinată de expresia:

$$\Delta E_g^{2D} (\text{meV}) = 3,1 \times 10^{-3} [n_s (\text{cm}^{-2})]^{1/3} \quad (13)$$

ceea ce a fost confirmat experimental în lucrarea [15]. Condiția tranziției Mott formulată pentru cristalul 3D în **capitolul trei**, în cazul gropii cuantice bidimensionale are expresia  $E_{R_1}^{2D} = \Delta E_g^{2D}$ . Reieșind din formula (13) determinăm valoarea  $n_{Mott}^{2D} = 2,2 \cdot 10^{10}\text{ cm}^{-2}$ , având în vedere că energia Rydberg a stării de bază a excitonului 2D este egală cu  $E_{R_1}^{2D} \approx 8,7\text{ meV}$ .

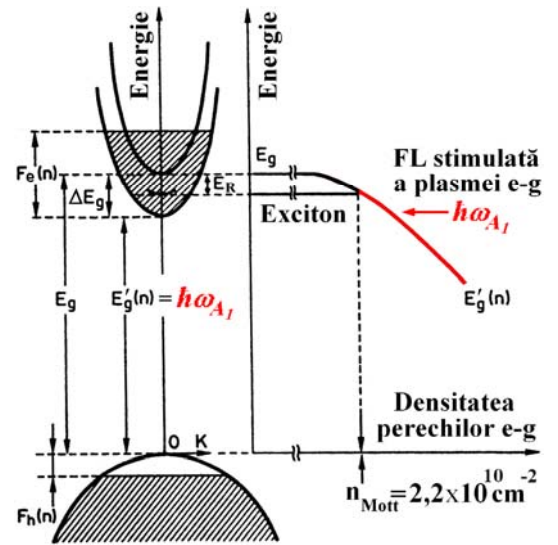
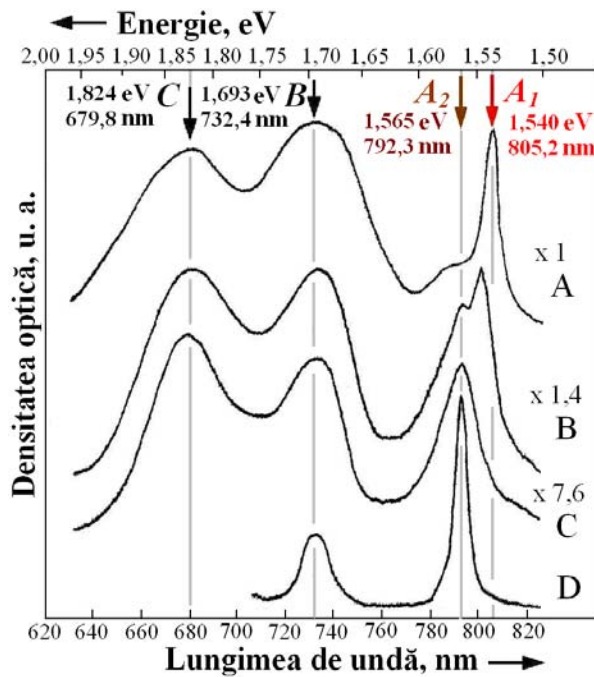


Fig.10. Renormarea sub-benzilor de cuantificare spațială și spectrul de FL al unei GC excitate puternic.

Maximumul liniei  $A_1$  s-a deplasat relativ la poziția nivelului energetic al excitonului  $X1H$  cu 25 meV și având în vedere energia de legătură a excitonului egală cu  $E_{R1}^{2D} \approx 8,7 \text{ meV}$  reiese că deplasarea față de banda energetică interzisă este egală cu  $\Delta E_g^{2D} = 33,7 \text{ meV}$ , ceea ce conform formulei (13) corespunde concentrației  $PSN$  în plasma 2D egală cu  $n_s \approx 1,28 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , care-i de 60 de ori mai mare decât mărimea  $n_{Mott}^{2D}$ . Structura cu GC a fost crescută între straturile de  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$  cu grosimea de  $0,5 \mu\text{m}$ , care acționau ca un rezonator optic și localizau radiația FL în interiorul structurii cu GC, ceea ce era favorabil amplificării optice a emisiei spontane. Componenta  $A_1$  are toate particularitățile emisiei stimulate și anume:

1. semilățimea liniei înguste nu depășește 20 meV (10 nm);

2. linia  $A_1$  repetă evoluția în timp a impulsului de excitare și atenuază repede, arătând un timp de viață a  $PSN$  foarte scurt ( $\tau_{A_1} = 50 ps$ ). Linia  $A_1$  apare la marginea aripii din partea energiilor mici a liniei de bază de  $FL$  a tranziției excitonice  $X1H$ . Toate aceste particularități ne permit să facem o concluzie, că, posibil linia  $A_1$  este rezultatul emisiei stimulate a  $PEG$  în condițiile de renormare a lățimii benzii electronice interzise cum este arătat pe Fig. 9.

Noi am propus o metodă nouă a studierii evoluției în timp a renormării benzii energetice interzise, controlând schimbarea în timp a poziției spectrale a  $FL$  stimulate, care se emite de la marginea benzii interzise unde pierderile legate cu autoabsorbția sunt mici. Poziția inițială a liniei  $A_1$  în spectrul de  $FL$  este determinată de concentrația maximală a  $PSN$  în maximumul impulsului de pompare și corespunde mărimii minimale a benzii energetice interzise comprimate. După o perioadă de timp  $\Delta t$  densitatea purtătorilor de sarcină se micșorează conform legii

$$n_s(t) \cong \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (14)$$

ceea ce corespunde micșorării intensității liniei  $A_1$  înregistrate experimental și este în concordanță cu formula

$$J(t) \cong \exp\left(-\frac{t}{\tau_{A_1}}\right) \quad (15)$$

Având în vedere formula (13) în care  $\Delta E_g^{2D}$  este proporțională cu  $(n_s)^{1/3}$  ajungem la concluzia că schimbarea cu timpul a renormării benzii interzise este determinată de legitatea

$$\Delta E_g^{2D} \cong \exp\left(-t/3\tau_{A_1}\right) \quad (16)$$

În felul acesta putem observa că după încetarea excitării, deplasarea cu timpul a poziției liniei  $A_1$  pe scara energetică în direcția energiilor mai mari are loc cu o perioadă caracteristică egală cu  $3\tau_{A_1} = 150 ps$ .

O particularitate caracteristică, anterior necunoscută, a cineticii liniei  $A_1$  este creșterea ei rapidă aproximativ în timp de  $15 ps$ . Aceasta ne vorbește despre faptul că perechile e-g sunt excitate direct în  $GC$  și nu ajung în ea prin difuzie din barierele de tip  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ .

Prezența componentei slabe  $A_2$  (o linie de  $FL$  a tranziției excitonice  $X1H$ ) în momentul de timp  $\Delta t = 0$  poate fi explicată prin neomogenitatea regiunii excitate. În acest caz este posibilă coexistența plasmei e-g de intensitate înaltă și a excitonilor în diferite regiuni ale mostrei.

Valorile relativ mari ale perioadelor caracteristice de descreștere a intensităților liniilor  $A_2, B, C$  egale corespunzător cu  $\tau_{A_2} = 1,2 \times 10^{-9}$  s,  $\tau_B = 0,5 \times 10^{-9}$  s și  $\tau_C = 1,0 \times 10^{-9}$  s, ne permit să facem concluzia că descreșterea lentă a populației nivelului excitonic  $X1H$  se datorește alimentării lui cu purtători de sarcină din stările B și C adică din barierele  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ .

Folosind datele noastre experimentale și datele lucrărilor [17,18,19] am comparat dependențele obținute ale renormării benzii energetice interzise de concentrația purtătorilor de sarcină. Au fost studiate mărimile  $\Delta E_g^{2D}$  în cazul  $GC$  de tip  $GaAs$  în structura complexă cu bariera  $GaAs/GaAlAs$  și mărimea  $\Delta E_g^{3D}$  în cazul cristalului  $GaA$ . A fost stabilit că în cazul concentrațiilor echivalente ale purtătorilor de sarcină  $n_s^{2D}$  și  $n_s^{3D}$  în gropile cuantice cu lățimile  $W$  în diapazonul  $2nm < W < 8nm$  mărimea  $\Delta E_g^{2D}$  nu depinde de lățimea gropii și este considerabil mai mare decât  $\Delta E_g^{3D}$ . Când gropile cuantice au o lățime mai mare cu  $W$  în intervalul  $23,7nm$  și  $33,0nm$  mărimile  $\Delta E_g^{2D}$  și  $\Delta E_g^{3D}$  sunt aproximativ egale,  $\Delta E_g^{2D} \approx \Delta E_g^{3D}$ . Mărimea  $\Delta E_g^{2D-3D}$  în cazul gropilor cuantice cu lățimile  $10nm$  (datele proprii) și  $11,5nm$  ne demonstrează valori intermediare  $\Delta E_g^{2D} > \Delta E_g^{2D-3D} > \Delta E_g^{3D}$ . În teză au fost făcute estimări ale valorilor renormării benzii energetice interzise raportate la energia de legătură a excitonului. Am ajuns la concluzia că în cazul gropilor cuantice cu  $2nm < W < 8nm$ , cu valoarea  $W = 10nm$  (datele tezei) și cu valoarea  $W = 11,5$  are loc relația aproximativă

$$\frac{\Delta E_g^{2D}}{E_{R_1}^{2D}} \cdot \left( \frac{\Delta E_g^{3D}}{E_{R_1}^{3D}} \right)^{-1} \approx 0,8. \quad (17).$$

În **capitolul cinci** sunt cercetate particularitățile spectrelor de transmisie diferențială ale punctelor cuantice nanocristaline (*PCN*) de tip *CdSe/ZnS* în cazul excitării rezonante a electronilor în prima stare excitată  $1P(e)$ . Au fost studiate punctele cuantice coloidale *CdSe/ZnS* (nucleu/înveliș) obținute prin sinteza organometalică și sedimentate pe un substrat de sticlă.

Pentru a studia particularitățile proceselor de relaxare a purtătorilor de sarcină pe nivelele de cuantificare spațială (NCS) a fost necesar de a alege astfel de mostre de *PCN* de tip *CdSe/ZnS* dimensiunile cărora ne-ar permite să le excităm electronii preferențial în prima stare excitată  $1P(e)$  prin absorbția rezonantă a fotonilor de pompare.

Alegerea *PCN* cu raze convenabile a fost efectuată măsurând spectrele de transmisie (Fig.11) și determinând energia tranziției optice de bază  $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ , ceea ce a permis de a determina razele  $R$  ale punctelor cuantice și dispersia  $\Delta R$  a dimensiunilor lor. Era necesar de a confirma existența, în afară de tranziția de bază, a altor tranziții cuantice între nivelele de cuantificare spațială, proprietățile spectrale ale cărora sunt schimbate datorită lățirii neomogene cauzate de dispersia dimensiunilor *PCN*.

Metoda de fotoluminescență la excitarea (*FLE*) dată aplicată în procesul de studiere a permis de a reprimă efectul lățirii neomogene și de a evidenția tranzițiile între nivelele următoare de cuantificare spațială:  $1S_{1/2}(h) - 1S(e)$ ,  $1P_{3/2}(h) - 1P(e)$ ,  $1P'_{1/2}(h) - 1P(e)$ . Sunt și alte tranziții după cum se vede din Fig.12A:  $A_1$  și  $B_1$ ,  $A_2$  și  $B_2$ ,  $A_3$  și  $B_3$  corespunzător.

Rezultatele calculării energiilor de

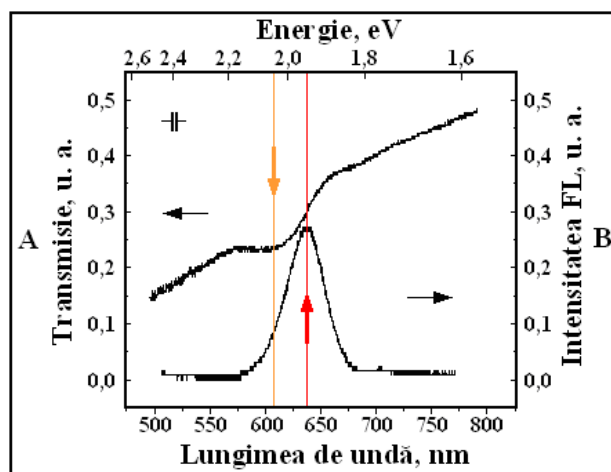


Fig. 11 Spectrele de transmisie (A) și de FL (B) ale *PCN* de tip *CdSe/ZnS* (300 K).

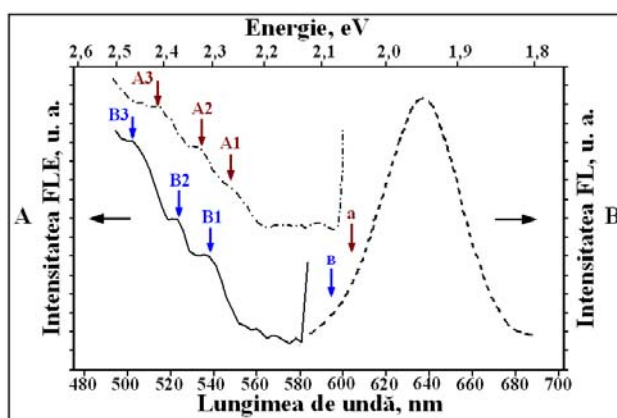


Fig.12. Spectrele de FL de excitare (A) și de FL a *PCN* de tip *CdSe/ZnS* (300 K) (B)

cuantificare spațială ale electronilor și golurilor comunicate în Ref. [20] au fost întrebuințate de noi și transformate în spectrele energetice ale NCS ale punctelor cuantice de tip  $CdSe(300K)$  cum este demonstrat de Fig.13B. Această transformare ne-a dat posibilitatea să calculăm energiile tranzițiilor optice permise între NCS ale electronilor și ale golurilor în dependență de razele  $PCN$ , ceea ce este reprezentat pe Fig.13A. Dacă știm energia fotonului de pompare, de exemplu, 2,353 eV putem determina acele tranziții între NCS, care pot fi rezonant excitate în ansamblul de  $PCN$  cu dispersia dimensiunii  $R \pm \Delta R$  (Fig. 13A și 13B).

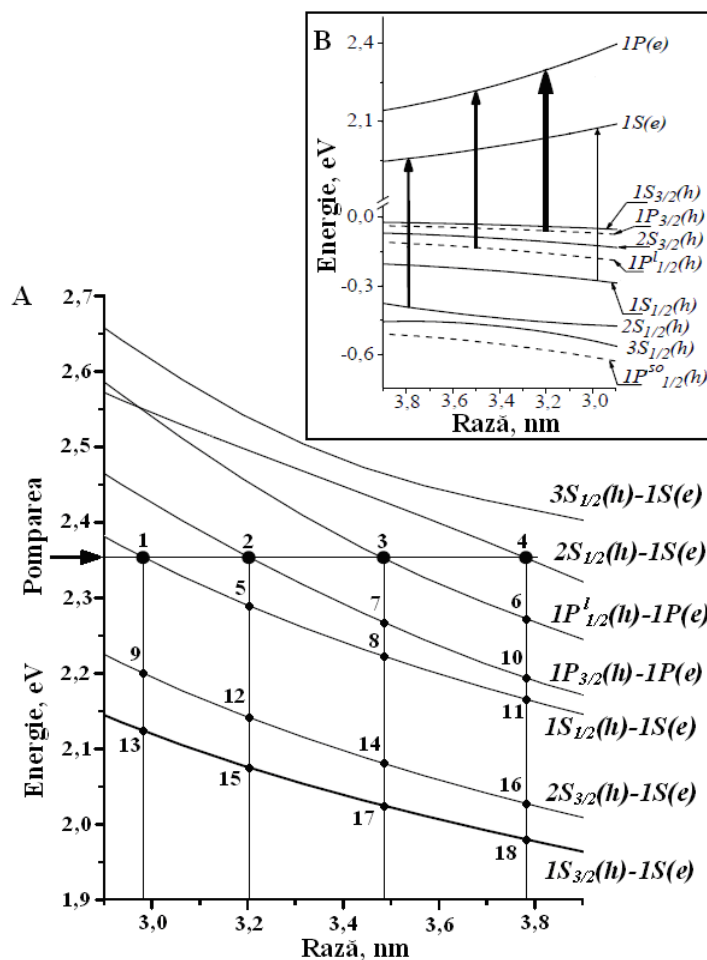


Fig.13. Dependența energiei tranzițiilor cuantice între nivelele de cuantificare spațială de raza  $PCN$  de tip  $CdSe$  (300K) (A). Excitarea rezonantă a nivelelor de cuantificare spațială într-un ansamblu de  $PCN$  cu un foton de pompare cu energia 2,353 eV (A și B)

Procesele de relaxare ale purtătorilor de sarcină pe nivelele de cuantificare spațială au fost studiate cu ajutorul înregistrării pe o instalație originală a spectrelor transmisiei diferențiale netaționare desfășurate în timp. În această metodă (pompare-sondare) au fost folosite impulsuri de tip  $\delta(t)$  atât pentru pompare cât și pentru sondare. Mai mult ca atât impulsul de pompare avea și un spectru energetic cu o energie bine fixată deasemenea de tip  $\delta(E)$ , iar spectrul energetic al impulsului de sondare era continuu (lumină albă).

Metoda de pompare-sondare a permis de a măsura în diferite momente de timp (atât în momentul excitării cât și după excitare) spectrele transmisiei diferențiale  $DT(\lambda)$  ale unui eșantion cu  $PCN$  determinate după cum urmează

$$DT(\lambda) = [T(\lambda) - T_0(\lambda)] / T_0(\lambda) \quad (18)$$

unde  $T(\lambda)$  și  $T_0(\lambda)$  sunt spectrele de transmisie ale eșantionului excitat și neexcitat corespunzător. Aceste spectre au fost normate luând în considerație spectrele de reper ale luminii de sondare. Pentru excitarea (pomparea) eșantionului cu PCN am folosit un singur impuls al laserului cu parametrii:  $\tau = 5 \text{ ps}$ ,  $\lambda = 527 \text{ nm}$  (2.353 eV) și cu semilățimea spectrului  $\Delta\lambda < 1 \text{ nm}$ . Partea centrală a regiunii excitate e eșantionului a fost sondată cu un impuls al luminii albe ( $\tau = 5 \text{ ps}$ ,  $\Delta\lambda > 250 \text{ nm}$ ). Linia de întârziere permitea a schimba întârzierea impulsului de sondare față de impulsul de excitare în intervalul de la 0 până la 300 ps cu o precizie de 0,1 ps.

Pe Figura 13B cu săgeți sunt arătate tranzițiile optice în punctele cuantice de tip CdSe/ZnS cu raza  $3,4 \pm 0,4 \text{ nm}$ , care pot participa la absorbția impulsurilor radiației create de armonica a doua a laserului cu picosecunde. Din acest desen vedem că pentru majoritatea PCN domină tranzițiile  $1P_{\frac{1}{2}}(h) - 1P(e)$  însemnate cu cifrele 3 și 2 pe Fig.13A. Pentru un număr mic de puncte cuantice, dimensiunile cărora se găsesc la marginile funcției lor de distribuire, este posibilă doar o absorbție slabă cu excitarea electronilor în starea de bază  $1S(e)$  și a golurilor fierbinți ceea ce aduce la tranziții cu mai mici forțe oscilatorii însemnate cu cifrele 1 și 4 pe Fig.13A.

În cazul lipsei întârzierii între impulsurile de pompare și de sondare ( $\Delta t = 0$  suprapunere completă a impulsurilor) apar regiuni de luminare în spectrul  $DT(\lambda)$  (Fig.14). Transmisia se mărește la frecvențele excitării rezonante a tranzițiilor  $1P_{\frac{1}{2}}(h) - 1P(e)$  și  $1P_{\frac{3}{2}}(h) - 1P(e)$  și la frecvențele intermediare corespunzătoare tranzițiilor optice dintre stările excitate ale golurilor și nivelul de bază al electronului  $1S(e)$ . Când întârzierea impulsului de sondare este egală cu  $\Delta t = 3 \text{ ps}$  (impulsurile de pompare și de sondare se suprapun parțial), spectrul transmisiei diferențiale se schimbă esențial. În acest caz domină luminarea la frecvența tranziției optice de bază  $1S_{\frac{3}{2}}(h) - 1S(e)$ ; se micșorează brusc transmisia la frecvența radiației de excitare, crește transmisia la frecvențele intermediare. Atunci când întârzierile sunt lungi ( $\Delta t \geq 10 \text{ ps}$ ) rămâne numai o regiune cu luminare care corespunde tranziției optice de bază celei mai de jos.



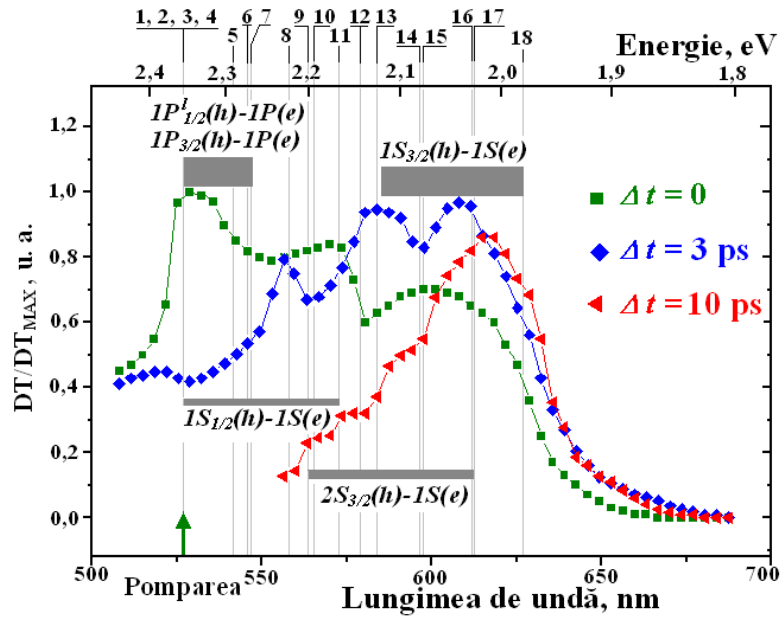


Fig. 14. Spectrele transmisiei diferențiale ale PCN de tip CdSe/ZnS (300K) în cazul intensității medii de excitare ( $J_p = 2,7 \cdot 10^{15}$  fotoni/cm<sup>2</sup>,  $\langle N \rangle_0 = 5,1$ ).

Numerotarea tranzițiilor cuantice corespunde cu Fig.13A

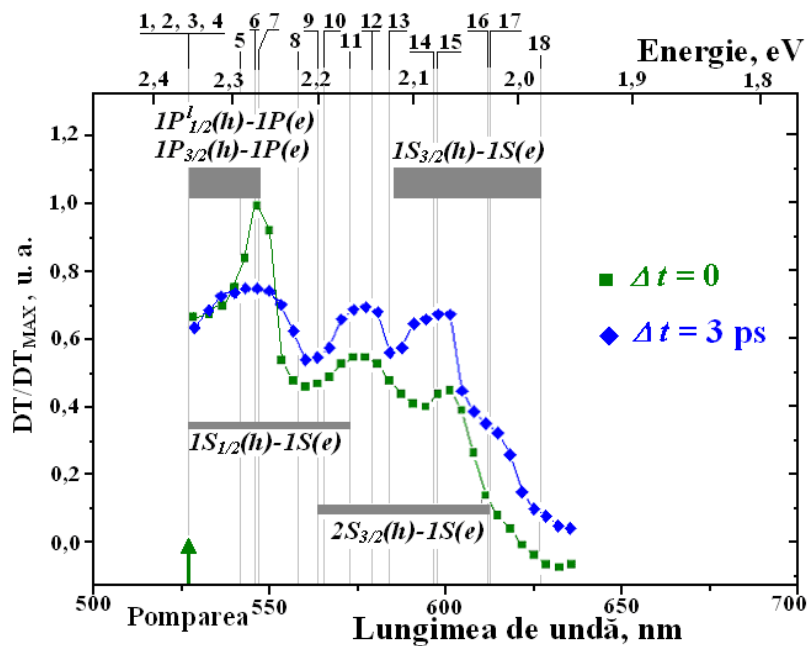


Fig. 15. Spectrele transmisiei diferențiale ale PCN de tip CdSe/ZnS (300K) în cazul intensității înalte de excitare ( $J_p = 9,0 \times 10^{15}$  fotoni/cm<sup>2</sup>,  $\langle N \rangle_0 = 17,4$ ). Numerotarea tranzițiilor cuantice corespunde cu Fig.13A

Creșterea intensității impulsului de excitare aduce la schimbări însemnate în spectrele transmisiei diferențiale (Fig.15). În cazul întârzierii optice  $c \Delta t = 3 ps$  transmisia luminii de sondare la frecvența excitării rezonante se micșorează mult mai încet decât în cazul Fig.14 când intensitatea impulsului de excitare era mică. În acest caz transmisia la frecvența tranziției optice de bază și la frecvențele intermediare se mărește însă mai încet decât în cazul Fig.14.

Toate aceste luminări în spectrul  $DT(\lambda)$  Fig.14 și anume luminarea la frecvența de excitare (tranzițiile 1, 2, 3 și 4), luminarea în regiunea frecvențelor apropiate tranziției optice de bază  $1S_{\frac{3}{2}}(h) - 1S(e)$  (tranzițiile 13, 15, 17 și 18 Fig.14) și luminarea la frecvențele intermediare (tranzițiile 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14 și 16) se datorează populării nivelelor energetice ale PCN cu purtători de sarcină fotoexcitați și acțiunii principiului lui Pauli, care interzice apariția noilor electroni pe nivelele deja ocupate. Conform estimărilor noastre, în cazul reprezentat pe Fig.14, numărul de perechi electron-gol excitate într-un punct cuantic ( $\langle N \rangle_0 \geq 5$ ) este suficient de a satura nivelul energetic  $1P(e)$  cu șase setări cuantice degenerate. Micșorarea bruscă a transmisiei luminii de sondare la frecvența radiației de excitare, dominarea celei mai de jos fâșii de luminare în regiunea tranziției  $1S_{\frac{3}{2}}(h) - 1S(e)$  și creșterea luminării la frecvențele intermediare în cazul întârzierii  $\Delta t = 3 ps$  (Fig.14) ne permite să concludem că are loc o relaxare rapidă a energiei purtătorilor de sarcină (lipsește ambuteiajul fononic în procesul de relaxare a electronilor) cu toate că diferența energetică dintre nivelele electronului  $1P(e)$  și  $1S(e)$  ( $\geq 200 meV$ ) este mult mai mare decât energia fononului  $LO$  (26 meV). Conform lucrării [21], în PCN energia de prisos a electronului poate fi transferată golurilor care relaxează efectiv cu participarea fononilor având un spectru mai dens de nivele energetice.

Apariția fâșiei de luminare la frecvența tranziției optice de bază  $1S_{\frac{3}{2}}(h) - 1S(e)$  și la frecvențele intermediare (Fig.14) în cazul absenței întârzierii dintre impulsurile de excitare și sondare ( $\Delta t = 0$ , ambele impulsuri se suprapun complet) poate fi explicată prin relaxarea rapidă a golurilor. Trebuie să menționăm că luminarea la frecvența luminii de sondare corespunzătoare frecvenței tranziției optice de bază în acele eșantioane de PCN de tip  $CdSe/ZnS$  de care ne-am

folosit, poate apărea deasemenea atunci când electronii se excită în starea  $1S(e)$  și apar goluri fierbinți care repede relaxează și aceasta are loc în numere mici de PCN.

Aceste numere sunt determinate de marginile funcției de distribuire a punctelor cuantice în dependență de mărimea lor. Schimbările esențiale ale spectrelor de transmisie diferențială ale PCN de tip *CdSe/ZnS* (Fig.15) evidențiate experimental în cazul creșterii intensității impulsului de excitare de 3-4 ori în comparație cu cazul descris pe Fig.14, probabil, sunt legate cu încetinirea relaxării purtătorilor de sarcină pe nivelele de cuantificare spațială odată cu creșterea numărului de perechi electron-gol excitate în PCN. Încetinirea relaxației poate fi legată cu popularea nivelelor intermediare ale golurilor care fac mai dificilă răcirea golurilor fierbinți.

Procesele de transfer radiativ și neradiativ al energiei de excitare de la PCN cu rază mică la PCN cu rază mare aduc la dominarea în spectrul de FL al PCN cu razele cele mai mari posibile în cadrul dispersiei mărimilor lor, și determină mărimea mare a deplasării Stokes egală cu  $100\text{mev}$ . În ultimul paragraf al fiecărui capitol sunt formulate **rezultatele principale și concluziile**.

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Cercetările efectuate ne permit să facem următoarele concluzii generale:

1. Apariția la granița roșie a benzii de FL a cristalului *GaSe* a unor linii noi se datorează proceselor de recombinare Auger cu participarea a doi excitoni indirecți formați în punctele  $M$  și  $-M$  ale zonei Brillouin în rezultatul cărora se emite un foton iar unul din excitonii indirecți se transformă în exciton direct în punctul  $\Gamma$  fără participarea fononilor. Deasemenea a fost confirmată existența altor procese de împrăștiere exciton-excitonică.

2. Au fost observate schimbări în spectrele de FL spontană ale cristalului *GaSe* (77K) în dependență de energiile cuantelor luminii de excitare și de intensitatea acesteia. Particularitățile spectrelor de FL au fost explicate prin concurența dintre tranzițiile cuantice ale electronilor din benzile de conductibilitate directă și indirectă. Are loc majorarea numărului de fononi optici nepolari, care apar în procesul de termalizare al purtătorilor de sarcină și ca urmare se mărește probabilitatea tranzițiilor cuantice ale electronilor de conductibilitate din punctele  $M$  ale zonei Brillouin în punctul  $\Gamma$ .

3. În spectrele de *FL* desfășurate în timp ale cristalului *GaSe* (80K) în cazul excitării lui optice cu impulsuri puternice de picosecunde în momentul excitării a fost observată o fâșie lată a spectrului de *FL* în diapazonul de energii  $2,10 \div 2,00$  eV iar apoi o înviorare a două linii înguste de emisie cu maximumurile la energiile 2,049 eV și 2,032 eV, apariția cărora s-a produs cu întâzieri după momentul excitării de 50 ps și 100 ps corespunzător și cu perioadele caracteristice de atenuare ale *FL* de 40 ps și 120 ps corespunzător.

4. Particularitățile cineticii proceselor de *FL* ale cristalului *GaSe* (80K) în cazul unui nivel înalt de excitare optică sunt atribuite trecerii de la emisia spontană din benzile de conductibilitate directă și indirecte legată cu procesele de termalizare ale purtătorilor de sarcină de neechilibru la emisia din benzile indirecte datorită împrăștierii electron-electron iar apoi la emisia deasemenea din benzile indirecte ale excitonilor datorită împrăștierii exciton-excitonice. Reieșind din datele experimentale au fost determinate valorile numerice referitoare la mărimea renormării benzii energetice interzise, care s-a dovedit egală cu  $\Delta E_g^{Calcul} = 56$  meV, la mărimea concentrației plasmei electron-gol egale cu  $n^M = 3,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  și temperaturile ei de 80K. Au fost determinate concentrația perechilor electron-gol corespunzătoare tranziției Mott în cristalul *GaSe* și mărimile constantelor de împrăștiere electron-electron și exciton-exciton egale cu  $3,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  și  $3,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  corespunzător.

5. În cazul unui nivel înalt de fotoexcitare a gropilor cuantice *GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As* (80K) a fost observat un fenomen nou anterior neînregistrat în această structură. După încetarea procesului de excitare peste aproximativ 30 de picosecunde, timp necesar pentru procesele de termalizare, a apărut o deplasare față de linia excitonului în partea roșie a spectrului anomal de mare (25 meV) a fâșiei de emisie stimulată a plasmei electron-gol de neechilibru. Peste un timp de 150 picosecunde, în care au loc multe procese de interacțiune inclusiv și cel de recombinare a perechilor electron-gol și de dispariție a concentrației înalte a plasmei, fâșia de emisie se reîntoarce în poziția obișnuită în lipsa excitării puternice. Procesul evidențiat experimental și explicat teoretic a fost propus în calitate de element de comutare a transmisiei luminii prin ghidurile optice. Deplasarea anormal de puternică în regiunea roșie a spectrului a fâșiei de emisie indusă a plasmei electron-gol a fost explicată prin renormarea benzii energetice interzise datorită concentrațiilor mari ale plasmei electron-gol. În aceste condiții datorită energiei de schimb în aproximația Hartree-Fock necătând la existența energiei cinetice, totuși energia totală referitoare la o pereche electron-gol este negativă și-i

echivalentă cu micșorarea lățimii benzii energetice interzise. Ea aduce la deplasarea în partea roșie a spectrului a fâșiei de emisie a plasmei electron-gol.

6. A fost măsurată dependența descreșterii în timp a concentrației plasmei electron-gol  $n_p(t) \cong \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$  și a intensității  $J(t) \cong \exp\left(-\frac{t}{\tau_{A1}}\right)$  a fâșiei de emisie stimulată și determinată mărimea  $\tau = 50$  ps. Având în vedere că deplasarea marginii benzii energetice interzise  $\Delta(\tau)$  este proporțională cu  $\Delta E_g^{2D} \cong \exp\left(-\frac{t}{3\tau_{A1}}\right)$  a fost determinată perioada de restabilire a benzii ca fiind egală cu  $3\tau = 150$  ps. A fost stabilit că atunci, când concentrațiile plasmei sunt echivalente în structurile 2D cum este groapa cuantică de GaAs și în cristalul de volum (3D) GaAs, mărimea absolută a renormării benzii interzise este mai mare în primul caz decât în al doilea și depinde de lățimea gropii cuantice.

7. A fost observată o relaxare rapidă a electronilor fierbinți în punctele cuantice de tip *CdSe/ZnS* care se datorează transmiterii eficiente a energiei electronilor către goluri printr-un proces de tip Auger. Golurile relaxează cu participarea fononilor deoarece nivelele lor de cuantificare spațială sunt mult mai apropiate. Această relaxare și rostogolire treptată a electronilor de pe nivelele de sus pe cele de jos aduce la schimbarea cu timpul a transmisiei luminii de sondare prin mediul umplut cu puncte cuantice după excitarea lui cu lumina de pompare. Atâta timp cât electronii excitați rămân pe nivelele de sus fotonii de sondare cu energia corespunzătoare acestor nivele ocupate nu pot fi absorbiți căci principiul Pauli interzice apariția altor electroni pe nivelele ocupate. În acest moment fotonii de sondare trec cu ușurință prin mediu și transparența lui este mare. După un timp oarecare când electronii părăsesc nivelele de sus trecând pe nivelele de jos fotonii de sondare menționați mai sus pot fi absorbiți excitând noi electroni pe nivelele elaborate. În acest moment are loc absorbția fotonilor de sondare și transmisia lor prin mediu scade brusc. Anume asemenea procese de schimbare a transmisiei au fost observate experimental.

8. Încetinirea procesului de relaxare a purtătorilor de sarcină în punctele cuantice observată experimental în cazul a mari concentrații ale perechilor electron-gol excitate, probabil, este legată cu popularea nivelelor energetice intermediare ale golurilor și cu saturarea tranziției optice de bază în punctul cuantic  $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ .

9. Deplasarea mare Stokes a fășiei de emisie a unui ansamblu de puncte cuantice cu diferite dimensiuni se datorează proceselor de transmisie radiativă și neradiativă a energiei de excitare de la punctele cuantice cu raze mici la cele cu raze mari. Aceasta aduce la dominarea în spectrul de *FL* al ansamblului a emisiei de la punctele cuantice cu razele cele mai mari din spectrul existent de dimensiuni.

Pe baza concluziilor generale menționate mai sus, au fost formulate recomandări de a efectua viitoarele cercetări ale proceselor de relaxare în punctele cuantice nanocristalice folosind metodele originale ale spectroscopiei nestaționare cu desfășurare în timp (SNDT) elaborate și aplicate de autor.

1. Folosind impulsuri ultracurte cu durata de femtosecunde a crea la temperatura de cameră în semiconductor o concentrație înaltă de purtători de sarcină de neechilibru care aduce la formarea unei stări corelate a plasmei electron-gol similară după esența ei cu starea corelată a perechilor Cooper în Bose-condensatul supraconductorului și cu metoda (SNDT) a studia supraradianța acestei sisteme. Deci se propune a studia supraradianța dielectricului excitonic.

2. Folosind metoda (SNDT) a studia în punctele cuantice de semiconductor transformarea fotoluminescenței (*FL*) lor în *FL* spontană amplificată, iar apoi în generare laser și a determina participarea în aceste procese a stărilor excitonice și biexcitonice create din electroni și goluri.

3. A crea puncte cuantice de semiconductor cu multe straturi de tipul „nucleu-înveliș” și de a studia prin metoda (SNDT) creșterea duratei de viață a stării excitate de bază datorită separării în spațiul real al electronilor și golurilor, ceea ce va aduce, probabil, la micșorarea pragului la generarea laser în aceste structuri.

4. Folosind metoda (SNDT) a studia mecanismele de transfer al energiei în sistemele compuse din punctele cuantice de semiconductor și din biopolimeri și deasemenea în structurile metaloorganice complicate.

5. A cerceta posibilitatea generării radiației în regiunea frecvențelor teraherțiene datorită apariției plasmonilor sub acțiunea impulsului de lumină cu durata de femtosecunde asupra unei pelicule subțiri de metal.

## LITERATURA CITATĂ

1. J. P. Voitchovsky, A. Mercier. *Photoluminescence of GaSe*. Nuovo Cimento B, 1974, vol. 22, № 2, pp. 273 - 292.
2. V. Capozzi. *Luminescence investigation of direct and indirect excitons bound to deep-neutral-acceptors in  $\epsilon$ -GaSe*. Helvetica Physica Acta, 1985, vol. 58, pp.281-292.
3. V. Capozzi. *Direct and indirect excitonic emission in GaSe*. Phys. Rev. B, 1981, vol. 23, pp. 836-840.
4. V. Capozzi, J. Staehli. *Spontaneous and optically amplified luminescence from exciton-exciton collisions in GaSe at liquid-He temperature*. Phys. Rev. B, 1983, vol. 28, pp. 4461-4467.
5. L. Pavesi, V. Capozzi. *Evidence of the exciton-plasma transition in the emission spectra of GaSe*. Nuovo Cimento D, 1986, vol. 8, № 5, pp. 531-540.
6. П. И. Хаджи. *Кинетика рекомбинационного излучения экситонов и биэкситонов в полупроводника*. Кишинев: Штиинца, 1977, с. 244.
7. V. Capozzi. *Kinetics of radiative recombination's in GaSe and influence of Cu doping on the luminescence spectra*. Phys. Rev. B, 1983, vol.28, № 8, pp.4620-4628.
8. P. Vashishta and R. K. Kalia. *Universal behavior of exchange-correlation energy in electron-hole liquid*. Phys. Rev. B, 1982, vol. 25, pp. 6492-6495.
9. В. Д. Кулаковский, В. Б. Тимофеев. *Термодинамика электронно-дырочной жидкости в полупроводниках*. В книге: Электронно-дырочные капли в полупроводниках. Под ред. К. Д. Джеффриса и Л. В. Келдыша. Москва: Наука, 1988, с. 86 – 148.
10. В. Г. Лысенко, В. И. Ревенко, Т. Г. Тратас, В. Б. Тимофеев. *Излучательная рекомбинация неравновесной электронно-дырочной плазмы в кристаллах CdS*. ЖЭТФ, 1975, т. 68, вып. 1, с. 335-345.
11. R. Zimmermann. *Many Particle Theory of Highly Excited Semiconductors*. Leipzig: Teubner, 1988, p. 176.

12. В. С. Днепровский, В. И. Климов, Е. Д. Мартыненко. *Спектрально-временные свойства экситонной люминесценции сильновозбужденных кристаллов CdS*. ФТТ, 1981, т. 23, вып. 3, с. 819-826.
13. В. С. Днепровский, В. И. Климов, М. Г. Новиков. *Динамика рекомбинации электронно-дырочной плазмы в CdS*. ФТТ, 1988, т. 30, вып. 10, с. 2938-2947.
14. Ж. И. Алфёров, П. С. Копьёв, Б. Я. Бер, А. М. Васильев, С. В. Иванов, Н. Н. Леденцов, Б. Я. Мельцер, И. Н. Уральцев, Д. Р. Яковлев. *Собственная и примесная люминесценция в GaAs-AlGaAs- структурах с квантовыми ямами*. ФТП, 1985, т. 19, вып. 4, с. 715-721.
15. R. Cingolani, H. Kalt and K. Ploog. *Observation of transient band-gap renormalization in quantum wells*. Phys. Rev. B, 1990, vol. 42, №12, pp. 7655-7658.
16. S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla, and D. A. B. Miller. *Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells*. Advances in Physics, 1989, vol. 38, pp.89-188.
17. G. Tränkle, H. Leier, A. Forchel, H. Haug, C. Ell and G. Weimann. *Dimensionality dependence of the band-gap renormalization in two- and three-dimensional electron-hole plasmas in GaAs*. Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, pp. 419-422.
18. E. Lach, G. Lehr, A. Forchel and K. Ploog. *Investigation of the 2D-3D transition of the band gap renormalization in GaAs*. Surface Science, 1990, vol. 228, pp. 168-171.
19. R. Cingolani, K. Ploog. *Many-body effects in the spontaneous luminescence of semiconductor quantum wells* in Frequency and density dependent radiative recombination processes in III-V semiconductor quantum wells and superlattices. Advances in Physics, 1991, vol. 40, pp. 588-595.
20. A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina, and Al. L. Efros. *Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions*. J. Opt. Soc. Am. B, 1993, vol. 10, № 1, pp.100–107.
21. Al. L. Efros, V. A. Kharchenko, and M. Rosen. *Breaking the phonon bottleneck in nanometer quantum dots: Role of Auger-like processes*. Solid State Commun., 1995, vol. 93, pp.281-284.



## LISTA PUBLICAȚIILOR PE TEMA TEZEI

### Articole:

1. I. I. Dobynde, A. I. Bobrysheva, I. M. Razdobreev, Y. G. Shekun. Photoluminescence of GaSe. **Physica Status Solidi (B)**, 1988, vol.147, №2, pp.717-720.
2. A. I. Bobrysheva, I. I. Dobîndă, G. P. Golubev, E. A. Zhukov, D. G. Luchinskii, Y. G. Shekun. Picosecond Kinetics of Photoluminescence of GaSe. **Physica Status Solidi (A)**, 1990, vol. 117, №2, pp. 587-592.
3. А. И. Бобрышева, И.И. Добындэ, В. Ю.Иванов, С. А. Москаленко, П. И. Перов, И. М. Раздобреев, Ю. Г. Шекун. Спектрально-кинетические исследования GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As квантовых ям. **Известия Академии Наук БССР, сер.физ.-мат.наук**, 1990, № 6, с.19-21.
4. В. С. Днепровский, И. И. Добындэ, Е. А. Жуков, А. Н. Санталов. Замедление релаксации по уровням энергии размерного квантования в квантовых точках CdSe/ZnS с ростом числа возбуждённых носителей. **Физика Твёрдого Тела**, 2007, том 49, вып.4, с.741-744.
5. A. I. Bobrysheva, I. I. Dobîndă, S. A. Moskalenko, V. I. Pavlenko, P. I. Perov, I. M. Razdobreev, S. S. Russu, Y. G. Shekun. Optical Switching due to Band-gap Renormalization in MQW GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As at High Excitation Levels. In **Photonic Switching, Proceedings SPIE**, 1993, vol. 1807, pp. 74 – 78.
6. I. I. Dobîndă. *Transient Differential Transmission Spectroscopy of CdSe/ZnS Quantum Dots at High Optical Excitation*. **Moldavian Journal of the Physical Sciences**, 2007, vol.6, № 3, pp. 373-380.
7. I. I. Dobîndă. *Photoluminescence Excitation Spectroscopy of CdSe/ZnS Quantum Dots*. **Moldavian Journal of the Physical Sciences**, 2007, vol.6, № 3, pp.381-387.

### Articole în culegeri:

1. И. И. Добындэ, А. И. Бобрышева, И. М. Раздобреев, Ю. Г. Шекун. *Фотолуминесценция GaSe. Сборник научных трудов: «Кооперативные процессы в системе экситонов большой плотности»*. Кишинев, «Штиинца», 1989, с. 193-198.

2. Е. А. Жуков, И. И. Добындэ, А. Н. Санталов. *Замедление релаксации носителей заряда по уровням энергии размерного квантования в квантовых точках CdSe/ZnS при высоких уровнях оптического возбуждения. Сборник тезисов докладов научной конференции «Ломоносовские чтения – 2006»*, Секция физики, Москва, МГУ, 2006, с.76 -79.

**Materialele conferintelor:**

1. A. I. Bobrysheva, I. I. Dobîndă, V. Yu. Ivanov, P. I. Perov, I. M. Razdobreev, Y. G. Shekun. *Picosecond Kinetics of Photoluminescence in GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As Multiquantum Well Structures. Proceedings of the Eighth International Conference of Ternary and Multinary Compounds*, Kishinev, USSR, September 11-14, 1990, p.539-543.

2. А. И. Бобрышева, И. И. Добындэ, С. А. Москаленко, П. И. Перов, И. М. Раздобреев, Ю. Г. Шекун. *Кинетика фотолуминесценции квантовых ям GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As при высоких уровнях возбуждения. Тезисы докладов 14-й Международной конференции по когерентной и нелинейной оптике*, Ст.Петербург, 1991, т.111, с.37-38.

3. I. I. Dobîndă, A. N. Santalov, E. A. Zhukov, V. S. Dneprovskii. *The Slowing Down of Intraband Relaxation of CdSe/ZnS Quantum Dots at High Density of the Excited Carriers. Proceedings of the 14th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology"*, St Petersburg, Russia, 2006, p. 134- 135.

4. I. I. Dobîndă, A. N. Santalov, E. A. Zhukov, V. S. Dneprovskii. *The Slowing Down of Intraband Relaxation of CdSe/ZnS Quantum Dots at High Density of the Excited Carriers. Proceedings of the International Conference “Nanomeeting: Physics, Chemistry and Application of Nanostructures”*, Minsk, Belarus, 22-25 May 2007, Reviews and Short Notes, p. 144-147.

**Teza la conferințe:**

1. I. I. Dobîndă. *Transient differential transmission spectroscopy of CdSe/ZnS quantum dots at high optical excitation. Abstracts of the 3<sup>rd</sup> International Conference Materials Science and Condensed Matter Physics*, Chişinau, R. Moldova, 2006, October 1-6, p.169.

2. I. I. Dobynde, A. I. Bobrysheva, I. M. Razdobreev, Y. G. Shekun. *Photoluminescence of GaSe. Abstracts of the International Workshop on Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors (NOEKS)*, GDR, 1987, p. 7.
3. A. I. Bobrysheva, I. I. Dobîndă, V. Yu. Ivanov, P. I. Perov, I. M. Razdobreev, Y. G. Shekun. *Picosecond Kinetics of Photoluminescence in GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As Multiquantum-Well-Structures. Abstracts of the Eighth International Conference of Ternary and Multinary Compounds*, Kishinev, USSR, 1990, p. 339.
4. A. I. Bobrysheva, I. I. Dobîndă, S. A. Moskalenko, V. I. Pavlenko, P. I. Perov, I. M. Razdobreev, S. S. Russu, Y. G. Shekun. *Optical Switching due to Band-Gap Renormalization in MQW GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As at High Excitation Levels. Technical Digest of International Topical Meeting on Photonic Switching*, July 1 - 3, 1992, p. 2E5.
5. I. I. Dobîndă, A. N. Santalov, E. A. Zhukov, V. S. Dneprovskii. *The Slowing Down of Hole Relaxation between the Quantized Levels in CdSe/ZnS Quantum Dots at High Optical Excitation. Rezumatele Lucrarilor, Conferința fizicienilor din Moldova (CFM-2005)*, Chișinau, R. Moldova, 19 - 20 Octombrie 2005, p. 127.
6. И. И. Добындэ, А. Н. Санталов, Е. А. Жуков, В. С. Днепровский. *Замедление релаксации носителей заряда по уровням энергии размерного квантования в квантовых точках CdSe/ZnS при высоких уровнях оптического возбуждения. Тезисы докладов VIII Российской конференции по физике полупроводников "Полупроводники 2007"*, Екатеринбург, 2007, с. 268.

## ADNOTARE

la teza „Procesele de relaxare ale purtătorilor de sarcină de neechilibru în structuri semiconductoare de volum și cuantificate dimensional” prezentată de Dobîndă Igor în vederea solicitării gradului științific de doctor în științe fizice. Chișinău, 2015.

Teza este scrisă în limba rusă și include introducere, cinci capitole, concluzii generale, recomandări și lista lucrărilor citate. Lucrarea conține 172 pagini de text, 49 figuri, 8 tabele și bibliografie din 280 lucrări.

**Publicații la tema tezei:** rezultatele obținute sunt publicate în 19 lucrări științifice (7 articole, 5 materiale ale comunicărilor științifice și 7 teze la conferințe), din care 3 lucrări au fost publicate fără coautori.

**Cuvintele cheie:** GaSe, exciton, împrăștiere, plasma electron-gol, renormarea benzii energetice interzise, interacțiunea de schimb și de corelare, tranziția Mott, GaAs, groapă cuantică, cinetica spectrului de fotoluminescență (FL), CdSe, punct cuantic, nivele de cuantificare spațială, transmisie diferențială, spectrul de excitare a FL, metoda de pompare-sondare, impulsuri de lumină ultrascurte.

**Domeniul de cercetare:** fizica și tehnologia materialelor.

**Scopul lucrării** constă în studierea proceselor de relaxare ale purtătorilor de sarcină de neechilibru (PSN) în cristalul de GaSe la nivele mici și mijlocii de excitare optică cât și la nivele înalte de excitare în cazul plasmelor în GaSe, a plasmelor în gropile cuantice de tip GaAs/AlGaAs și a punctelor cuantice CdSe/ZnS.

**Noutatea și originalitatea științifică a lucrării:** pentru prima dată a fost înregistrat fenomenul de recombinare radiativă Anger cu participarea a doi excitoni indirecti în cristalul GaSe fără participarea fononului. În cazul studierii FL plasmelor a fost elaborată o metodă originală de desfășurare a spectrelor în timp. A fost evidențiat un mecanism nou de evoluție cinetică a spectrului de FL din benzile directă și indirectă legat cu procesele de termalizare ale PSN. El constă în transformarea treptată a mecanismului de împrăștiere electron-electron în cel de împrăștiere exciton-exciton atunci când electronii și golurile se leagă formând excitoni. Au fost măsurate timpurile caracteristice ale atenuării FL. Pentru prima dată au fost calculate constantele proceselor de împrăștiere electron-electron și exciton-exciton în cristalul GaSe. A fost calculată concentrația perechilor electron-gol necesară pentru realizarea tranziției Mott în cristalul GaSe. Prin măsurători directe ale emisiei stimulate a plasmelor electron-gol de neechilibru în groapa cuantică de tip GaAs pentru prima dată a fost înregistrată evoluția în timp după momentul excitării deplasării în regiunea roșie a spectrului cu 34 meV a marginii benzii interzise apoi reîntoarcerea ei după un interval de 150 picosecunde în poziția normală atunci când concentrația perechilor electron-gol a scăzut datorită recombinării. Pentru prima dată în punctele cuantice de tip CdSe/ZnS a fost înregistrată încetinirea procesului de relaxare a electronilor pe nivelele de cuantificare atunci când concentrația lor inițială este mare.

**Probleme științifice soluționate:** Au fost evidențiate mecanisme noi de relaxare a PSN în cristalul GaSe la diferite nivele de excitare. A fost evidențiat fenomenul de deplasare în timp pe scara energetică a marginii benzii energetice interzise și reîntoarcerea ei în starea normală în dependență de concentrația purtătorilor de sarcină în gropile cuantice de tip GaAs/AlGaAs. A fost evidențiată relaxarea rapidă fără participarea fononilor a electronilor fierbinți excitați în punctele cuantice de tip CdSe/ZnS și menținerea procesului de relaxare în cazul concentrațiilor înalte de perechi electron-gol.

**Obiectivele cercetării** sunt procesele de relaxare a PSN în cristalele GaSe, în gropile cuantice de tip GaAs și în punctele cuantice de tip CdSe/ZnS.

**Semnificația teoretică:** Au fost obținute un șir de rezultate principial noi, importante pentru perceperea proceselor de relaxare a PSN în cristalele de volum și în structurile cu cuantificare spațială. De asemenea a fost evidențiată influența proceselor de relaxare a PSN de înaltă densitate asupra proprietăților optice ale structurilor semiconductoare.

**Implementarea și semnificația aplicativă a lucrării:** Rezultatele acestei cercetări pot fi întrebuințate la crearea elementelor obturatoare optice pe baza fenomenului de „reflecție plasmică” cât și a elementelor optice de comutare care dau posibilitatea de a forma impulsuri ultrascurte de lumină cu parametrii determinați în regiunea frecvențelor teraherțiene. O altă posibilitate de implementare este crearea absorbantelor cu saturare și a modulatorilor optici atât pentru sincronizarea pasivă și activă a modelelor în laserele compacte bazate pe corpurile solide.

## АННОТАЦИЯ

диссертации Добындо И. И. «Процессы релаксации неравновесных носителей заряда в объемных и квантоворазмерных полупроводниковых структурах», представленной на соискание ученой степени доктора физических наук, Кишинёв, 2015.

Диссертационная работа написана на русском языке, состоит из введения, пяти глав, общих выводов, рекомендаций и списка цитируемой литературы. Работа содержит 172 страницы текста, 49 рисунков, 8 таблиц, список литературы, включающий 280 источников.

**Публикации:** основные результаты опубликованы в 19 научных работах (7 статей, 5 докладов в трудах конференций и 7 тезисов), из которых 3 работы без соавторов.

**Ключевые слова:** GaSe, экситон, рассеяние, электронно-дырочная плазма, плазмон, перенормировка ширины запрещенной зоны, обменное и корреляционное взаимодействия, переход Мотта, GaAs, квантовая яма, кинетика спектра ФЛ, квантовая точка, CdSe, уровни размерного квантования, «фононное бутылочное горло», дифференциальное пропускание, спектр возбуждения ФЛ, метод накачка-зондирование, сверхкороткие световые импульсы.

**Область исследования:** физика и технология материалов.

**Цель работы** состояла в изучении релаксации неравновесных носителей заряда (ННЗ) в кристалле GaSe при низких и средних уровнях оптического возбуждения, а также при высоких уровнях возбуждения в плазме GaSe, в плазме в квантовых ямах GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As и в квантовых точках CdSe/ZnS.

**Научная новизна и оригинальность:** впервые зарегистрирован вклад «бесфононной» излучательной Оже-рекомбинации двух непрямых экситонов в ФЛ кристалла GaSe. Для исследования ФЛ плазмы применен оригинальный метод развертки спектров во времени. Представлена новая теория кинетики спектра ФЛ: переход от спонтанного излучения из прямой и непрямой зоны, связанного с процессами термализации ННЗ к излучению из непрямой зоны, обусловленному электрон-электронным рассеянием, и затем, к излучению из непрямой зоны, обусловленному экситон-экситонным рассеянием. Измерены характерные времена затухания ФЛ. Впервые для кристалла GaSe вычислены константы процессов электрон-электронного и экситон-экситонного рассеяний. По-новому, из условия равенства величин перенормировки запрещенной зоны и энергии связи экситона рассчитана концентрация электронно-дырочных пар, соответствующая переходу Мотта в GaSe. Прямым измерением характерного времени затухания стимулированного излучения неравновесной электронно-дырочной плазмы впервые определено характерное время затухания величины нестационарной перенормировки подзоны квантовой ямы. Впервые экспериментально зарегистрировано замедление релаксации носителей в квантовых точках CdSe/ZnS по уровням энергии размерного квантования при больших концентрациях возбуждённых электронно-дырочных пар.

**Решенные научные проблемы:** выявлены новые каналы релаксации ННЗ в кристалле GaSe при различных уровнях возбуждения; определено характерное время затухания величины нестационарной перенормировки подзоны квантовой ямы GaAs; обнаружена быстрая «бесфононная» релаксация энергии горячих электронов в квантовых точках CdSe/ZnS и замедление релаксации при больших концентрациях возбуждённых электронно-дырочных пар.

**Объектами исследований** являются процессы релаксации ННЗ в кристалле GaSe, в квантовых ямах GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As и в квантовых точках CdSe/ZnS.

**Научное значение** диссертации состоит в том, что объяснение процессов релаксации ННЗ в объемных и квантоворазмерных структурах, а также влияния релаксации ННЗ большой плотности на оптические свойства соответствующих структур дано на основе фундаментальных законов сохранения энергии и импульса.

**Внедрение и практическая значимость работы:** результаты настоящего исследования могут быть применены для создания на основе «плазменного отражения» переключающих оптических элементов, которые формируют сверхкороткие импульсы с заданными параметрами в терагерцовом диапазоне частот. Другое возможное применение: создание насыщающихся поглотителей и оптических модуляторов, как для пассивной, так и для активной синхронизации мод в компактных лазерах на твердом теле.

## SUMMARY

Igor DOBYNDE, “**Relaxation processes of nonequilibrium charge carriers in bulk and quantum-dimensional semiconductor structures**”, the thesis for the degree of Doctor in physics, Chisinau, 2015.

**Research field:** Physics and technology of materials.

**Publications:** The results of the study have been presented as 19 scientific publications (7 articles, 5 conference proceedings, and 7 abstracts), three of which without coauthors.

**Structure of the work:** The thesis consists of the Introduction, five Chapters, Conclusions, Recommendations, the Bibliography of 280 references, and Summary in three languages. The work contains 172 pages of the text body, 49 Figures, and 8 Tables.

**Keywords:** GaSe, exciton, scattering, electron-hole plasma (EHP), plasmon, band gap renormalization (BGR), exchange and correlation interactions, Mott transition, GaAs, quantum well, kinetics of photoluminescence (PL) spectra, quantum dot, CdSe, quantum size levels, PL excitation spectra, „phonon bottleneck”, differential transmission, pump- probe technique, ultrashort light pulse.

**The purpose of the thesis.** The study of the nonequilibrium charge carriers (NCC) relaxation in bulk GaSe at low and middle levels of excitation, as well as at high excitation in GaSe EHP, in GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As quantum wells. and in CdSe/ZnS quantum dots .

**Novelty and scientific originality.** For the first time, in the PL of GaSe the contribution of the “phononless” radiative Auger-recombination of two indirect excitons is established. The novel technique of the time-resolved spectra is applied to study the EHP PL. The new theory of the PL spectra kinetics is submitted for consideration: after short time, the spontaneous emission from direct and indirect bands, which is attributed to NCC thermalization, is replaced by the PL from the indirect band, which is determined by the electron-electron scattering and then by the PL from the indirect band, which is related to the exciton-exciton scattering. The PL decay characteristic time is measured. In addition, for the first time, constants of the processes of the electron-electron and exciton-exciton scatterings were evaluated. In GaSe, the NCC density of a Mott transition was calculated in a new way – from the equality of values of the exciton Rydberg and the BGR. By the direct measuring of the EHP stimulated emission decay characteristic time, the transient quantum well BGR decay characteristic time is determined. At high concentrations of the excited electron–hole pairs, the retardation of charge carrier relaxation over the quantum size energy levels in CdSe/ZnS quantum dots was recorded experimentally.

**The scientific issues considered in the thesis:** in bulk GaSe, at different levels of excitation, new relaxation channels of NCC were revealed; the GaAs quantum well transient BGR decay characteristic time was determined; the fast zero-phonon energy relaxation of hot electrons in CdSe/ZnS quantum dots was observed and the retardation of the charge carrier relaxation over the quantum size energy levels in quantum dots at high concentrations of excited electron–hole pairs was detected.

**The research objects** are the NCC relaxation processes in GaSe crystal, in GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As quantum wells, and in CdSe/ZnS quantum dots.

**Scientific significance** of the thesis consist in the discovery of a number of fundamentally new results, which are important for understanding of both the NCC relaxation processes in bulk and quantum-dimensional structures, and of the influence of the large density NCC relaxation processes on the respective structures optical properties.

**The implementation and practical significance.** The obtained results may be used to create optical switching elements on the base of plasma reflection, which could shape ultrashort pulses of specified parameters in the terahertz frequency range. In addition, a next promising possible application is the creation of saturable absorbers and optical modulators for both active and passive modelocking in the compact ultrafast solid-state lasers.

**DOBÎNDĂ Igor**

**PROCESELE DE RELAXARE ALE PURTĂTORILOR  
DE SARCINĂ DE NEECHILIBRU  
ÎN STRUCTURI SEMICONDUCTOARE DE VOLUM ȘI  
CUANTIFICATE DIMENSIONAL**

**134.01 – Fizica și tehnologia materialelor**

**Autoreferat al tezei de doctor în științe fizice**

---

Aprobat spre tipar: data

Formatul hîrtiei 60x84 1/16

Hîrtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj 30 ex.

Coli de tipar: 2,5

Comanda nr. 119/15

---

Centrul Editorial-poligrafic al USM  
str. A. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009. 29