

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА  
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ**

На правах рукописи  
УДК 535.37+ 35.343+538.958

**ДОБЫНДЭ Игорь Игоревич**

**ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ  
НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ОБЪЕМНЫХ И  
КВАНТОВОРАЗМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
СТРУКТУРАХ**

**134.01 – Физика и технология материалов**

**Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени доктора физических наук**

**КИШИНЕВ, 2015**

Работа выполнена в Лаборатории Теоретической Физики Института Прикладной Физики АН Молдовы.

**Научные руководители:**

**Москаленко Святослав Анатоліевич,**

др. хаб. физ.-мат. наук, проф. унив., академик АНМ, ИПФ АНМ.

**Днепровский Владимир Самсонович,**

др. хаб. физ.-мат. наук, проф. унив., МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия.

**Официальные оппоненты:**

**Кулюк Леонид,** др. хаб. физ.-мат. наук, проф. унив., академик АНМ, ИПФ АНМ.

**Сырбу Николай,** др. хаб. физ.-мат. наук, проф. унив., ТУМ.

**Состав Специализированного Ученого Совета:**

1. **Урсаки Вячеслав, председатель,** др. хаб. физ.-мат. наук, конф., ИЭИН им Д. Гицу.
2. **Русу Эмиль, ученый секретарь,** др. хаб. тех. наук, конференциар, ИЭИН им Д. Гицу.
3. **Касьян Анатолий,** др. хаб. физ.-мат. наук, проф. унив., ТУМ.
4. **Клокишнер Софья,** др. хаб. физ.-мат. наук, конф., ИПФ АНМ.
5. **Клюканов Александр,** др. хаб. физ.-мат. наук, проф. унив., МолдГУ.
6. **Недеогло Дмитрий,** др. хаб. физ.-мат. наук, проф. унив., МолдГУ.

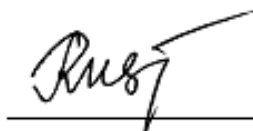
Защита состоится 24.12.2015 в 14<sup>00</sup> на заседании Специализированного ученого совета D 02.134.01-03 при Институте Прикладной Физики АНМ, ул. Академией 5, Кишинев, MD-2028, Молдова.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной Научной Библиотеке АНМ им. А. Лупана (ул. Академией 5, Кишинев, MD-2028, Молдова) и на веб. сайте НЦАА ([www.cnaa.md](http://www.cnaa.md)).

Автореферат разослан 23.11.2015.

**Ученый секретарь:**

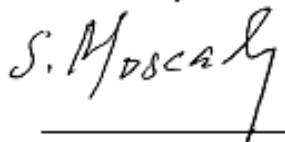
др. хаб. тех. наук.



Русу Э. В.

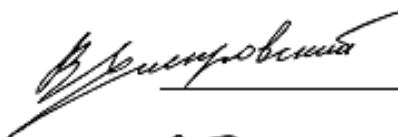
**Научные руководители:**

др. хаб. физ.-мат. наук, проф. унив.,  
академик АНМ



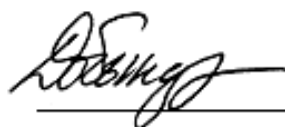
Москаленко С. А.

др. хаб. физ.-мат. наук, проф. унив.



Днепровский В. С.

**Автор:**



Добындэ И. И.

© Dobîndă Igor, 2015

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящей работе экспериментально исследованы процессы релаксации и рекомбинации неравновесных носителей заряда (ННЗ) в объемных и квантово-размерных полупроводниковых структурах. В рассматриваемом нами случае **ННЗ – горячие электроны и дырки**, возникающие при поглощении полупроводником света с энергией кванта превышающей запрещенную зону на величину на много большую, чем  $kT$ .

Изучение механизмов потери энергии ННЗ, т.е. каналов релаксации и рекомбинации важно как с точки зрения **фундаментальной науки**, так и с точки зрения **практического применения**. Например, изучение **электрон-фононного взаимодействия** позволяет определить верхние пределы рабочих частот высокоскоростных полупроводниковых переключающих приборов; изучение эволюции коллективных явлений в системе ННЗ и экситонов, приводящих к **перенормировке запрещенной зоны полупроводника**, позволяет предложить новые виды оптических переключающих затворов; изучение динамики **процесса релаксации ННЗ по уровням размерного кантования в полупроводниковых нанокристаллических квантовых точках (НКТ)**, позволяет оценить перспективы этих квантовых точек как высокоэффективного материала для лазеров нового поколения.

Процессы внутризонной релаксации и рекомбинации носителей в полупроводниковых структурах характеризуются очень короткими временами протекания  $\sim 10^{-9} \div 10^{-13}$  с. как в объемных, так и в кванторазмерных полупроводниковых структурах, что сильно затрудняет исследование таких процессов. Разделение каналов диссипации энергии, лежащих в близких или перекрывающихся спектральных диапазонах, можно осуществить, изучая их временные характеристики. Исходя из этого в настоящей работе, посвященной изучению оптических свойств полупроводниковых структур, использовались ультракороткие импульсы света для возбуждения образцов и применялись методы развертки во времени спектров люминесценции и пропускания (с пикосекундным временным разрешением).

**Объект исследования настоящей работы** - процессы релаксации неравновесных носителей заряда в кристалле GaSe, в квантовых ямах GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As и в квантовых точках CdSe/ZnS.

**Целью настоящей работы является:**

1. Изучение особенностей спектров спонтанной фотолюминесценции (ФЛ) слоистого полупроводника GaSe, связанных с наличием **минимумов** зоны проводимости в точках М ( $k \neq 0$ ) и определяемых механизмами взаимодействия между электронами, фононами и экситонами, **при низких и средних уровнях оптического возбуждения**, при концентрациях ННЗ ниже необходимых для экранирования экситонов.
2. Исследование особенностей ФЛ, обусловленных релаксацией и рекомбинацией ННЗ **в плазме при высоких уровнях оптического возбуждения кристалла GaSe.**
3. Выявление механизмов взаимодействия носителей, определяющих изменения во времени спектра ФЛ квантовых ям GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As при возбуждении мощными ультракороткими импульсами лазерного излучения.
4. Изучение динамики процесса релаксации носителей в полупроводниковых нанокристаллических квантовых точках CdSe/ZnS при высоких уровнях оптического возбуждения.

**Научная новизна исследований и полученных результатов**

1. Впервые зарегистрирован вклад излучательной Оже-рекомбинации двух непрямых экситонов без участия фононов в ФЛ кристалла GaSe при средних уровнях оптического возбуждения.
2. Примененный для исследования ФЛ GaSe оригинальный метод развертки спектров во времени позволил зарегистрировать особенности кинетики спектра ФЛ сильно возбужденного кристалла: присутствие широкой полосы в момент действия возбуждения и разгорание узких полос после возбуждения. Представлена новая теория, согласно которой кинетика спектра объяснена переходом от спонтанного излучения из прямой и непрямой зоны, связанного с процессами термализации неравновесных носителей к излучению из непрямой зоны, обусловленному электрон-электронным рассеянием, и затем, к излучению из непрямой зоны, обусловленному экситон-экситонным рассеянием. Измерены характерные времена затухания соответствующих процессов 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.

3. Впервые по прямому измерению характерного времени затухания интенсивности стимулированного излучения неравновесной электронно-дырочной плазмы определено характерное время затухания величины нестационарной перенормировки подзоны квантовой ямы.

4. 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.

**Научная и практическая ценность работы** состоит в том, что в работе получен ряд новых результатов, важных для понимания процессов релаксации ННЗ в объемных и квантоворазмерных полупроводниковых структурах при возбуждении ультракоротким импульсом большой интенсивности, а также влияния процессов релаксации ННЗ большой плотности на оптические свойства соответствующих структур. Результаты проведенных исследований приобретают ценность в свете возможности их практического применения в оптоэлектронике, например, в переключающих оптических элементах на основе «плазменного отражения» для формирования сверхкоротких импульсов с заданными параметрами в терагерцовом диапазоне частот. Эффект «просветления» экситонного перехода в квантовых ямах, обусловленный экранированием кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой в двумерной плазме может найти применение в насыщающихся поглотителях и оптических модуляторах, как для пассивной, так и для активной синхронизации мод в компактных лазерах на твердом теле. Замедление релаксации носителей в коллоидных квантовых точках по уровням энергии размерного квантования и насыщение основного оптического перехода может, по-видимому, найти применение в полупроводниковых зеркалах с насыщением поглощения (SESAMs) для пассивной синхронизации мод в лазерах на твердом теле.

**Достоверность результатов исследований** обусловлена их воспроизводимостью, использованием высокоточных современных физических методов исследования, а также

высоким согласием полученных экспериментальных результатов и выводов, сделанных на их основании, с рядом результатов и выводов, представленных в работах других авторов, опубликованных в рецензируемых журналах. Результаты исследований опубликованы в рецензируемых журналах и докладывались на международных конференциях.

**Личный вклад автора.** Автором лично созданы и отлажены все оригинальные экспериментальные установки, использованные в работе. Все экспериментальные данные, представленные в работе, получены диссертантом лично. Автор лично провел обработку полученных данных на основе предложенных им оригинальных физических моделей. Постановка цели и задач исследования осуществлялись совместно с научными руководителями, обсуждение экспериментальных данных – совместно с научными руководителями и соавторами публикаций.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Особенности спектров спонтанной ФЛ кристалла GaSe при низких уровнях оптического возбуждения обусловлены взаимодействием электронов с неполярными оптическими фононами. При средних уровнях оптического возбуждения (плотный газ экситонов), особенности спектра ФЛ связаны с излучательной Оже-рекомбинацией двух непрямых экситонов без участия фононов, а также доминированием процессов неупругого экситон-экситонного и экситон-электронного рассеяния.
2. При высокой плотности ННЗ детально изучена кинетика ФЛ кристалла GaSe (80К), особенности которой интерпретируются процессом перехода от спонтанного излучения электронно-дырочной плазмы из прямой и непрямой зоны к излучению из непрямой зоны, обусловленным электрон-электронным рассеянием, и к излучению из непрямой зоны, обусловленным экситон-экситонным рассеянием. На основе этих наблюдений оценена величина перенормировки энергии запрещенной зоны, обусловленная коллективными процессами межчастичных взаимодействий и концентрация электронно-дырочных пар, соответствующая условию перехода Мотта, а также измерены характерные времена затухания ФЛ
3. Аномально большое длинноволновое нестационарное смещение линии стимулированного излучения электронно-дырочной плазмы (ЭДП) в спектре ФЛ квантовых ям GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As (80К) под действием мощного ультракороткого импульса лазерного излучения связано с перенормировкой ширины запрещенной зоны. Прямыми измерениями характерного времени затухания интенсивности

стимулированного излучения неравновесной ЭДП ( $\tau = 50$  пс) установлено характерное время затухания величины нестационарной перенормировки подзоны квантовой ямы ( $\tau = 150$  пс).

4. Особенности спектров дифференциального пропускания коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном возбуждении электронов в первое возбуждённое состояние  $1P(e)$  обусловлены **отсутствием “фононного бутылочного горла” для электронов** из-за передачи энергии от горячих электронов к быстро релаксирующим дыркам. Релаксация дырок происходит через промежуточные уровни энергии размерного квантования дырок. **Замедление релаксации обусловлено ростом числа возбуждённых носителей в квантовой точке.** Подтверждена высокая эффективность метода размерно-селективной спектроскопии - фотолюминесценции возбуждения для подавления эффекта неоднородного уширения, обусловленного дисперсией размера НКТ.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на 9 международных конференциях: 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 (Chişinau, 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 (Chişinau, R.Moldova, 2005). Основные результаты также докладывались и обсуждались на семинарах кафедры полупроводников Физического факультета МГУ им. Ломоносова (Москва, Россия) и на семинарах отдела теории полупроводников и квантовой электроники Института прикладной физики АНМ.

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

**Объем и структура диссертационной работы.** Диссертационная работа 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.

**Ключевые слова:** неравновесные носители заряда, 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.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** изложены цели работы, обоснована актуальность выбранной темы, научная новизна исследований и полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, отмечена научная и практическая ценность работы.

В **первой главе** представлен анализ литературы по исследованию релаксации ННЗ в объемных и квантоворазмерных полупроводниковых структурах: в кристалле GaSe, в КЯ GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As и в НКТ CdSe/ZnS. Изучение теоретических и экспериментальных исследований различных авторов позволяет нам сформулировать основную цель нашей работы и поставить задачи, решение которых позволит ее достичь.

**Вторая глава** посвящена исследованию ФЛ в кристалле GaSe в области энергий от 2,00 до 2,12 эВ (77К) при различной энергии кванта и при различной плотности мощности возбуждающего излучения. На Рис. 1 и Рис. 2 приведены экспериментальные спектры ФЛ GaSe (77 К) при возбуждении квантами с  $\hbar\omega = 3,68$  эВ (спектры 1, 3, 5) и квантами с  $\hbar\omega = 2,33$  эВ (спектры 2, 4, 6) и при различных уровнях лазерного возбуждения: (1) 0,6 кВт/см<sup>2</sup>; (3) 3,5 кВт/см<sup>2</sup>; (5) 35 кВт/см<sup>2</sup>; (2) 3 кВт/см<sup>2</sup>; (4) 20 кВт/см<sup>2</sup>; (6) 220 кВт/см<sup>2</sup>.

Согласно работам [1÷5] линии ФЛ с максимумами 2,098 эВ, 2,036 эВ и 2,075 эВ обусловлены безфононной рекомбинацией прямого свободного экситона (ПСЭ), непрямого свободного экситона (НСЭ) с испусканием ЛО фонона (31,3 мэВ) и рекомбинацией прямых связанных на примесях экситонов (ПСвязЭ), соответственно. Возбуждение образца квантами 3,68 эВ, и повышение уровня накачки квантами 2,33 эВ ведёт к генерации большого числа неполярных оптических фононов (16,7 мэВ). Эти фононы увеличивают вероятность перехода электрона из точек М в



точку  $\Gamma$  зоны проводимости (Рис. 3), что приводит к затуханию излучения НСЭ (полоса 2,036 эВ) в спектрах 1, 3, 4 (Рис. 1) и увеличению интенсивности излучения ПСЭ (линия 2,098 эВ) в спектрах 3 и 4 (Рис. 1). Таким образом, наши эксперименты представили дополнительные доказательства наличия в точке  $M$  ( $k \neq 0$ ) минимумов зоны проводимости и существования резонанса в GaSe между прямым свободным экситоном и дном непрямой зоны проводимости.

При увеличении плотности мощности лазерного возбуждения и росте концентрации экситонов, формирующих плотный газ экситонов, появляется и растет по интенсивности новая полоса ФЛ (спектры 5, 6 на Рис. 2). Полоса 2,065 эВ и ее длинноволновое крыло могут быть объяснены процессами неупругого экситон-экситонного и экситон-электронного рассеяния [4÷6]. Особенности спектров ФЛ GaSe (Рис. 2) мы проиллюстрируем схемами процессов рассеяния, которые представлены в Таблице 1. Энергии квантов, рассчитанные по формулам, приведенным в работах [4÷6], отмечены на длинноволновом крыле спектров (Рис. 2).

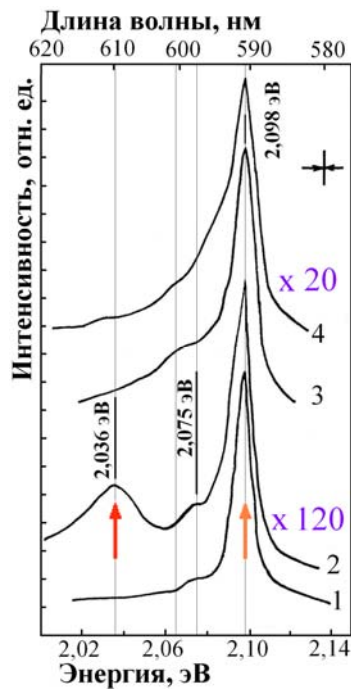


Рис. 1. Спектры ФЛ GaSe (77K), низкие уровни накачки. Концентрация экситонов  $n_{ex} \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (спектры 1, 2) и  $n_{ex} \approx 6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (спектры 3, 4).

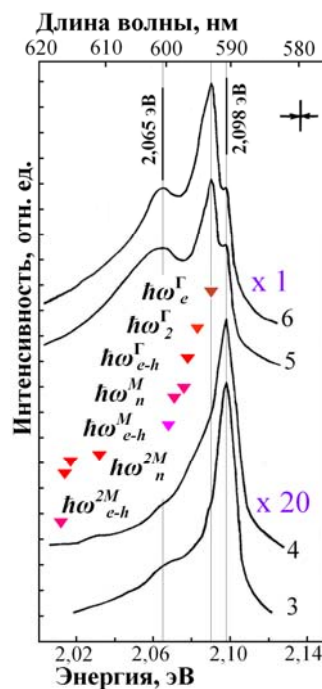


Рис.2. Спектры ФЛ GaSe (77K), средние уровни накачки. Концентрация экситонов  $n_{ex} \approx 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (спектры 5, 6).

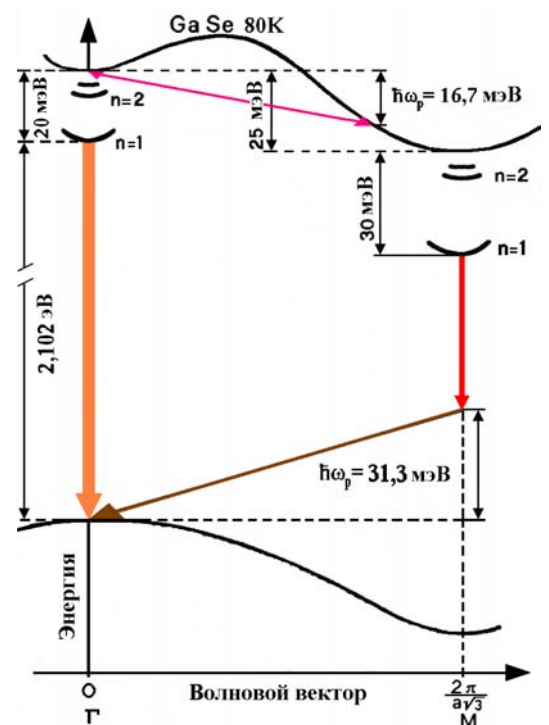


Рис. 3. Каналы электронно-дырочной рекомбинации в GaSe [1, 2].

Таблица 1. Характеристики полос ФЛ

Схема процесса рекомбинации	Энергия фотона, эВ	№ максимума ФЛ
$X^\Gamma(1, k_1) + X^\Gamma(1, k_2) \rightarrow X^\Gamma(n, k_1 + k_2) + \hbar\omega_n^\Gamma$	$\hbar\omega_1^\Gamma = E_{X(1)}^\Gamma$ 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

Для аппроксимации экспериментального спектра ФЛ в качестве приближения нами выбраны формы линий ФЛ, которые описаны разрывными функциями, состоящими из двух гауссианов с различной полушириной и одинаковой амплитудой и расположенными в соответствии с максимумами, представленными в Таблице 1. Аппроксимация экспериментальных данных была произведена в среде MATLAB. Значения параметров огибающих полос ФЛ (гауссианов) приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Рассчитанные параметры полос ФЛ

№ гауссиана ФЛ	Энергия фотона	Энергия максимума гауссиана, эВ	Амплитуда гауссиана, отн. ед.	Полуширина А, эВ	Полуширина В, эВ	Полуширина гауссиана (А+В), эВ
1	$\hbar\omega_1^\Gamma = E_{X(1)}^\Gamma$	<b>2,098</b>	0,53	0,005	0,005	0,010
2	$\hbar\omega_e^\Gamma$	<b>2,090</b>	0,7	0,008	0,003	0,011
3	$\hbar\omega_2^\Gamma$	2,083	$3,61891 \cdot 10^{-4}$	0,032	0,011	0,043
4	$\hbar\omega_{e-h}^\Gamma = \hbar\omega_\infty^\Gamma$	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	$\hbar\omega_3^M$	<b>2,071</b>	0,05653	0,029	0,010	0,039
7	$\hbar\omega_{e-h}^M = \hbar\omega_\infty^M$	<b>2,068</b>	0,42369	0,022	0,008	0,030
8	$\hbar\omega_1^{2M}$	<b>2,032</b>	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

На Рис. 4 представлен экспериментальный спектр (Рис.2, спектр 5) и рассчитанные полосы фотолуминесценции – составные гауссианы, соответствующие различным процессам рекомбинации (Таблица 2). Интенсивности этих полос подобраны таким образом, чтобы их сумма максимально точно совпадала с экспериментальным спектром.

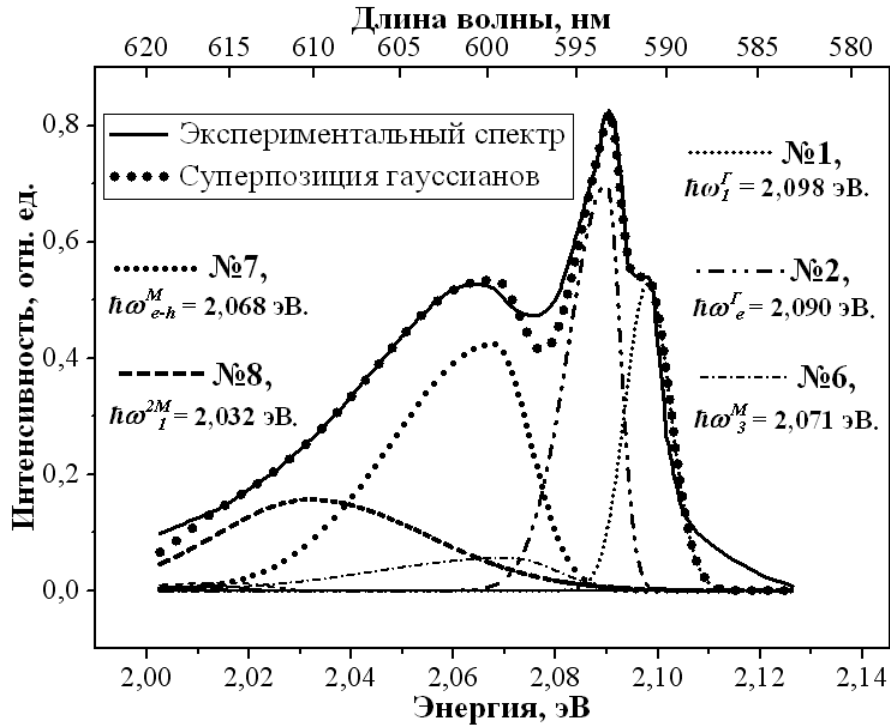


Рис. 4. Представление экспериментального спектра ФЛ суммой составных гауссианов с параметрами из Таблицы 2.

Суперпозиция одиннадцати составных гауссианов на Рис.4 воспроизводит измеренный спектр ФЛ. Крыло спектра в области высоких энергий определяется гауссианом №1, который соответствует ФЛ из основного состояния экситона в точке  $\Gamma$  ( $\hbar\omega_1^\Gamma = E_X^\Gamma(1)$ ). Центральная часть измеренного спектра представлена гауссианом №2, связанным с излучением фотона  $\hbar\omega_e^\Gamma$  при экситон-электронном рассеянии. Гауссианы №3 и №4, соответствующие излучению фотонов  $\hbar\omega_2^\Gamma$  и  $\hbar\omega_{e-h}^\Gamma$ , а также гауссиан №5, связанный с излучением фотона  $\hbar\omega_2^M$ , практически не оказывают заметного влияния на формирование спектра излучения. Гауссиан №6 (фотон  $\hbar\omega_3^M$ ) и гауссиан №9 (фотон  $\hbar\omega_2^{2M}$ ) вносят незначительный вклад в формирование длинноволнового крыла спектра излучения, а вклад гауссианов №10 (фотон  $\hbar\omega_3^{2M}$ ) и №11 (фотон  $\hbar\omega_{e-h}^{2M}$ ) практически незаметен. Крыло спектра в области низких энергий определяется гауссианом №7, который соответствует излучению фотона  $\hbar\omega_{e-h}^M$  при рассеянии экситона из точки  $\Gamma$  и экситона из точки  $M$ . В области более низких энергий измеренный спектр определяется гауссианом №8, который связан с излучением фотона  $\hbar\omega_1^{2M}$  при рассеянии двух экситонов из точки  $M$ . О регистрации на самом краю спектра ФЛ квантов с энергией  $\hbar\omega_{e-h}^M = \hbar\omega_\infty^M$  в процессе  $X^\Gamma$ - $X^M$  рассеяния было известно раньше из работы [7], причем ничего не сообщалось о процессе  $X^M$ - $X^M$  рассеяния. Поэтому можно сделать вывод, что нами, впервые, зарегистрирован вклад излучательной Оже-рекомбинации ( $\hbar\omega_1^{2M} = 2,032$  эВ)

двух непрямых экситонов без участия фононов в ФЛ кристалла GaSe. Процесс  $X^M-X^M$  рассеяния доминирует в формировании края низкоэнергетического крыла спектра. Мы объясняем это более широким спектром ФЛ зарегистрированным нами, по сравнению со спектром ФЛ из работы [7], что, по-видимому, связано с более высоким качеством образцов GaSe, которые мы исследовали.

В третьей главе рассмотрена пикосекундная кинетика спектра ФЛ GaSe при высокой плотности возбуждения  $I_0$  одиночным импульсом второй гармоники (532 нм)  $\text{YAlO}_3: \text{Nd}^{3+}$  лазера. Длительность импульса  $\tau_p = 30$  пикосекунд (пс). Кинетика ФЛ регистрировалась с помощью оригинальной экспериментальной установки и электронно-оптической камеры (ЭОК) со щелевой временной разверткой (Рис. 5).

В развернутом во времени спектре ФЛ (Рис. 6) обнаружены широкая полоса ФЛ в диапазоне  $2,10 \div 2,00$  эВ в момент действия возбуждения и разгорание двух узких полос излучения с максимумами  $\lambda_2 = 2,049$  эВ и  $\lambda_3 = 2,032$  эВ, с задержками после возбуждения (50 пс и 100 пс) и с характерными временами затухания ФЛ (40 пс и 120 пс).

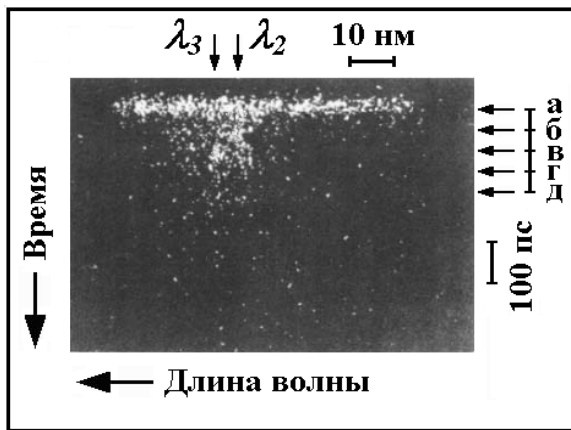


Рис.5. Фотография с экрана ЭОК развернутого во времени спектра ФЛ из области возбуждения GaSe ( $T = 80\text{K}$ ,  $I_0 \approx 450 \text{ МВт см}^{-2}$ ). Стрелками указаны направления фотометрирования (а, б, в, г, д и  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ ) негатива этой фотографии на микрофотометре.

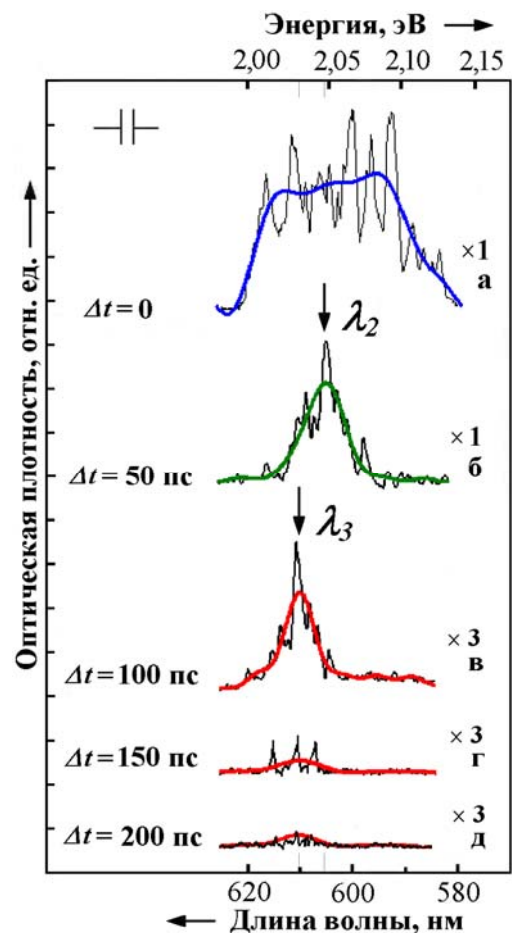


Рис.6. Микроденситограммы спектра ФЛ (Рис. 5) с различными временными интервалами после возбуждения: (а) 0, (б) 50 пс, (в) 100 пс, (г) 150 пс, (д) 200 пс. Направления фотометрирования пленки: а, б, в, г, д указаны на Рис. 5.

Особенности кинетики спектра ФЛ объяснены процессом перехода от спонтанного излучения электронно-дырочной плазмы (ЭДП) из прямой и непрямой зоны, связанного с процессами термализации ННЗ к излучению ЭДП из непрямой зоны  $\lambda_2$  и затем к излучению из непрямой зоны  $\lambda_3$  ( $\hbar\omega^{2M_1}$ ), обусловленному экситон-экситонным рассеянием, которое подробно рассмотрено во второй главе.

Излучение ЭДП  $\lambda_2$  в окрестностях точки М с энергией кванта  $\hbar\omega_{IEHP}^M$  объяснено нами излучательной Оже-рекомбинацией двух непрямых электронов без участия фононов (Рис. 7):

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

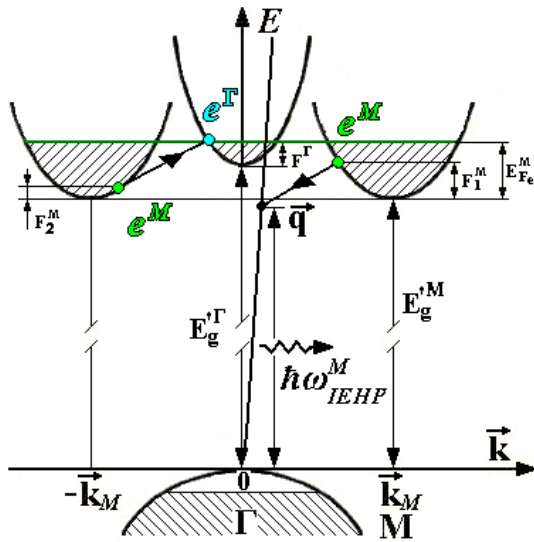


Рис.7. Схема для расчета положения центра полосы излучения  $\hbar\omega_{IEHP}^M$ .

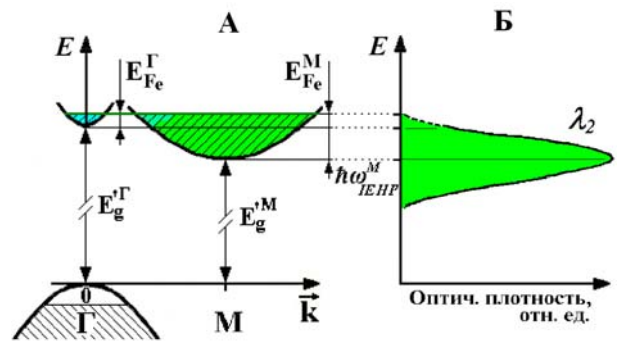


Рис.8. Схема для расчета величины  $E_g^M$  перенормированной запрещенной зоны.

Согласно закону сохранения энергии:

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

где  $F_{1,2}^M$  и  $F^\Gamma$  – превышения энергии электронов над величинами перенормированных запрещенных зон  $E_g^M$  и  $E_g^\Gamma$  в окрестностях точек М и Г. Используя выражение (2) мы находим величину ширины полосы излучения  $\lambda_2$  равную удвоенной энергии Ферми электрона  $E_{Fe}^M$ , а также энергию кванта  $\hbar\omega_{IEHP}^M$  равную величине  $E_g^M$  (Рис. 8 А и Б):

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

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

Величина перенормировки запрещенной зоны  $\Delta E_g$  определяется выражением:

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

Для невозбужденного GaSe ( $T = 80\text{K}$ ) величина запрещенной зоны равна  $E_g^M = 2,097$  эВ.

Согласно равенству (4)  $E_g'^M = 2,049$  эВ, тогда получаем величину экспериментально определенной перенормировки запрещенной зоны  $\Delta E_g^{Exper} = 48$  мэВ.

Для подтверждения предложенного нами механизма излучения ЭДП из точки М ЗБ сильно возбужденного кристалла GaSe рассчитаем величину перенормированной запрещенной зоны  $E_g'^M$ , используя формулы из работ [8, 9 и 10] и экспериментальный спектр полосы  $\lambda_2$ , приведенный на Рис. 8 Б. Величину  $E_{Fe}^M$  определяем из соотношения (3), что позволяет оценить концентрацию НЗ  $n^M$  в окрестности точки М и величину безразмерного параметра  $r_s^M$ . Далее вычисляем полную энергию  $E_{\Pi}$ , приходящуюся на одну электронно-дырочную пару, которая определяется кинетической энергией электрона и дырки  $E_{кин}$  (энергией Ферми), их обменной  $E_{об}$  и корреляционной энергией  $E_{корр.}$ :

$$E_{\Pi} = E_{кин} + E_{корр} + E_{обм} \quad (6).$$

Рассчитываем химический потенциал электронно-дырочной пары  $\mu(n)$  определяемый как:

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

Вычислим величину  $E_F$  равную сумме энергий Ферми электронов и дырок в ЭДП:

$$E_F = E_{Fe}^M + E_{Fh}^{\Gamma} \quad (8).$$

Величину  $E_g'^M$  выразим через вычисленные выше параметры ЭДП:

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

Вычисленная величина перенормировки запрещенной зоны, определяемая соотношениями (5 - 9) равна  $\Delta E_g^{Calcul} = 56$  мэВ. Значения величин, рассчитанных по приведенным выше формулам, сведены в Таблицу3:

Таблица 3. Параметры ЭДП в GaSe ( $m_{de}$  и  $m_{dh}$  - эффективные массы плотностей состояний электрона и дырки;  $m_0$  - масса свободного электрона).

$n^M$	$r_S^M$	$\frac{m_{de}^M}{m_0}$	$\frac{m_{dh}^M}{m_0}$	$E_{Fe}^M$	$E_{кин}$	$E_{кoрp} + E_{oбм}$	$E_{п}$	$n \frac{\partial E(n)}{\partial n}$	$E_F$	$\mu$	$E_g'^M$	$\Delta E_g^{Calcul}$
см <sup>-3</sup>				мэВ	мэВ	мэВ	мэВ	мэВ	мэВ	мэВ	эВ	мэВ
$3,6 \times 10^{19}$	0,9	0,74	0,5	26	62	-82	-20	62	98	42	2,041	56

Определенная непосредственно из спектра полосы  $\lambda_2$  величина  $k_B T_e \approx 7$  мэВ, соответственно  $T_e \approx T_l \approx 80$ К. Следовательно, ЭДП в данном случае представляет собой «холодную» плазму с температурой носителей примерно равной температуре кристаллической решетки. Разница  $\Delta E_g^{Calcul} - \Delta E_g^{Exper} = 8$  мэВ по порядку величины равна энергии  $k_B T_e \approx 7$  мэВ, которая соответствует «размытию» квазиуровня Ферми, что определяет точность наших расчетов при данной температуре электронного газа  $T_e$ .

В процессе возвращения энергетической системы кристалла в исходное невозбужденное состояние происходит понижение концентрации ННЗ и связывание свободных носителей в экситоны (переход Мотта). Расчет величины концентрации электронно-дырочных пар  $n_{Mott}^M \approx 1,4 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, соответствующей условию перехода Мотта в GaSe, сделан нами на основании приведенного в работе [11] выражения:  $E_R = E_g - E_g'(n_{Mott})$ , где  $E_R$  - энергия ридберга основного экситонного состояния.

При фотометрировании в направлениях  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$  негатива фотографии (Рис.5) были получены микроденситограммы, представляющие собой кинетику оптической плотности  $D(t)$  полос ФЛ  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$  соответственно. Согласно методике, подробно рассмотренной в работе [12] были определены характерные времена спада интенсивности линий  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ :  $\tau_2 = 40$  пс и  $\tau_3 = 120$  пс, соответственно. Это позволяет оценить константы электрон-электронного ( $e-e$ ) и экситон-экситонного ( $ex-ex$ ) взаимодействия, соответственно  $C_{e-e}$  и  $C_{ex-ex}$ .

В условиях доминирующей роли процесса неупругого  $e-e$  рассеяния кинетическое уравнение имеет вид:  $\frac{dn_e}{dt} = -C_{e-e} n_e^2$ , а интенсивность люминесценции  $J_{e-e}$  соответствует выражению:  $J_{e-e} = C_{e-e} n_e^2$ , где  $n_e$  - концентрация свободных электронов. Согласно работам [12 и 13] выражение для вычисления величины  $C_{e-e}$  имеет вид:

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

где  $\tau_{e-e}$  - характерное время затухания ФЛ, обусловленной  $e-e$  взаимодействием.

При доминировании процесса неупругого  $ex-ex$  рассеяния по аналогии с выводом соотношения (10) получим выражение для вычисления величины  $C_{ex-ex}$ :

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

где  $\tau_{ex-ex}$  - характерное время затухания ФЛ, обусловленной  $ex-ex$  взаимодействием, а  $n_{ex}$  - концентрация экситонов.

Величины  $\tau_{e-e}$  и  $\tau_{ex-ex}$  определим, как  $\tau_2$  и  $\tau_3$  соответственно. Величина  $n_e = n^M = 3,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (Таблица 3), а максимальная величина  $n_{ex} = n_{Mot}^M \approx 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В соответствии с выражениями (10) и (11) получим значение  $C_{e-e} = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  и значение  $C_{ex-ex} \approx 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , которое по порядку величины равно соответствующему значению константы, использованному автором работы [6] для решения кинетического уравнения, определяющего изменение концентрации экситонов.

**Четвертая глава** посвящена спектрально-кинетическим исследованиям КЯ GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As при высокой плотности возбуждения  $I_0$  одиночным импульсом второй гармоники (532 нм) длительностью 30 пс. Образец, состоял из 50 пар слоев типа GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As на подложке GaAs, в которой было вытравлено окно для ввода излучения накачки и вывода излучения ФЛ КЯ. Для регистрации развернутых во времени спектров ФЛ КЯ применялась оригинальная установка, описанная в **третьей главе**. В развернутом во времени спектре ФЛ (Рис.9) наблюдаются три линии  $A$ ,  $B$  и  $C$ . Положение линий  $B$  и  $C$ :  $\lambda_B = 732,4 \text{ нм}$  и  $\lambda_C = 679,8 \text{ нм}$ .

Особого внимания заслуживает поведение полосы  $A$ . В момент времени  $\Delta t = 0$ , полоса  $A$  состоит из сильной компоненты  $A_1$  и слабой  $A_2$ . Рассмотрим подробнее временное развитие компонент полосы  $A$ . Интенсивность сильной компоненты  $A_1$  быстро падает во времени и через 100 пс практически исчезает. Полуширина компоненты  $A_1$  определена с точностью до спектрального разрешения прибора и не превосходит 10 нм. Слабая компонента  $A_2$  присутствует в момент времени  $\Delta t = 0$ , ее интенсивность



постепенно нарастает и достигает максимума через 300 пс, а ее положение  $\lambda_{A_2} = 792,3$  нм совпадает с положением максимума полосы ФЛ в спектре Г (Рис. 9). Характерные времена спада интенсивности линий  $A_1, A_2, B$  и  $C$  равны  $\tau_{A_1} = 50$  пс,  $\tau_{A_2} = 1200$  пс,  $\tau_B = 500$  пс и  $\tau_C = 1000$  пс, соответственно. Сравнивая спектры ФЛ КЯ при низкой и высокой плотностях мощности возбуждения приведенные на Рис. 9 можно идентифицировать линию  $A_2$  как линию ФЛ из основного состояния X1N экситона с тяжелой дыркой. Полоса  $B$  совпадает по положению с линией ФЛ примеси в барьере. Полоса  $C$ , по-видимому, также обусловлена примесной ФЛ барьера, что согласуется с данными из работы [14].

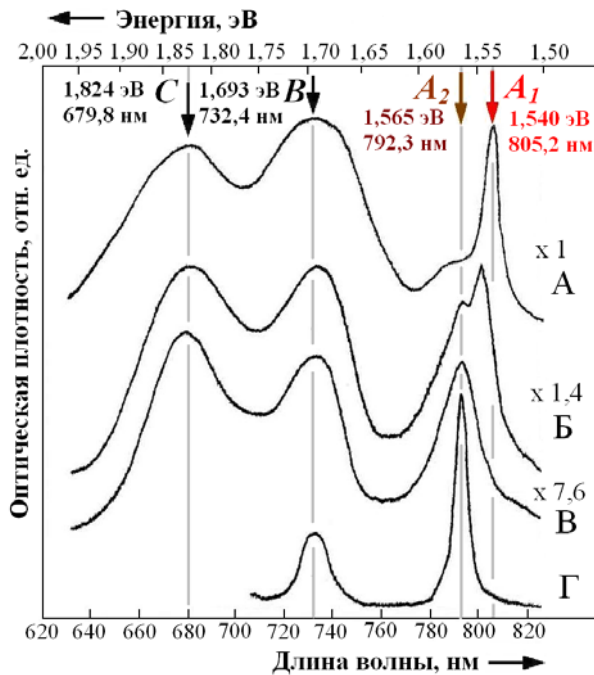


Рис.9. Микроденситограммы спектра ФЛ КЯ (80К) с временными интервалами после возбуждения  $\Delta t$ : 0 (А), 80 пс (Б), 300 пс (В). Возбуждение импульсом 30 пс ( $\hbar\omega = 2,331$  эВ),  $I_0 = 0,05$  мВт/см<sup>2</sup>. Спектр ФЛ КЯ (Г): непрерывное возбуждение,  $I_0 = 50$  мВт/см<sup>2</sup>.

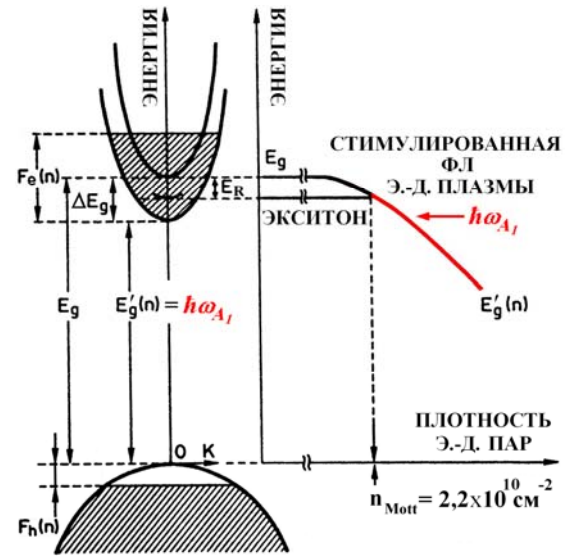


Рис. 10. Перенормировка ширины подзоны размерного квантования и спектр ФЛ сильно возбужденной квантовой ямы.

Согласно авторам работы [15] концентрация ННЗ  $n_s$ , создаваемая в квантовых ямах достигает максимальной величины на пике импульса возбуждения:

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

где  $I$  [Вт·см<sup>-2</sup>] – интенсивность лазерного возбуждения (с учетом потерь на отражение), длительность переднего фронта импульса накачки  $\tau \approx 0,5 \cdot \tau_p = 15 \times 10^{-12}$  с, коэффициент поглощения  $\alpha = 10^5$  см<sup>-1</sup> при  $\hbar\omega = 2,331$  эВ, количество ям GaAs  $m = 50$ ,

толщина ямы  $W = 10$  нм. Величина  $I$  позволяла нам в эксперименте достигать значений  $n_s$  от  $10^{11}$  см $^{-2}$  до  $10^{13}$  см $^{-2}$ . Согласно работе [16] величина перенормировки ширины запрещенной зоны ямы  $\Delta E_g^{2D}$  в 2-D плазме определена выражением:

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

которое экспериментально подтверждено в работе [15]. Условие перехода Мотта для 3-D кристалла из **третьей главы** в 2-D квантовой яме GaAs имеет вид:  $E_{R1}^{2D} = \Delta E_g^{2D}$ . Согласно формуле (13) получаем  $n_{Mott}^{2D} \approx 2,2 \times 10^{10}$  см $^{-2}$  при энергии ридберга основного экситонного состояния  $E_{R1}^{2D} \approx 8,7$  мэВ.

Смещение максимума линии  $A_1$  относительно положения экситонного перехода X1H на 25 мэВ и с учетом энергии связи экситона  $E_{R1}^{2D} \approx 8,7$  мэВ дает величину смещения края зоны  $\Delta E_g^{2D} = 33,7$  мэВ, что согласно формуле (13) соответствует концентрации ННЗ в 2-D плазме:  $n_s \approx 1,28 \times 10^{12}$  см $^{-2}$ , которая в 60 раз превосходит величину  $n_{Mott}^{2D}$ .

Структура с КЯ выращена между слоями  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$  толщиной 0,5 мкм, которые действовали как оптический резонатор и локализовали излучение ФЛ внутри структуры с КЯ, что способствовало оптическому усилению спонтанного излучения. Компонента  $A_1$  имеет все признаки стимулированного излучения:

- 1) полуширина узкой линии  $A_1$  не превосходит 20 мэВ (10 нм);
- 2) линия  $A_1$  повторяет временную эволюцию возбуждающего импульса и быстро затухает, показывая очень короткое время жизни ННЗ ( $\tau_{A1} = 50$  пс).

Линия  $A_1$  возникает на низкоэнергетическом краю основной линии ФЛ экситонного перехода X1H. Все эти обстоятельства позволяют сделать вывод что, по-видимому, компонента  $A_1$  есть стимулированное излучение ЭДП в условии перенормировки ширины запрещенной зоны как показано на Рис. 10.

Нами предложен новый метод исследования эволюции во времени перенормировки ширины запрещенной зоны при помощи контроля во времени за спектральным положением стимулированной ФЛ, излучаемой из края запрещенной зоны, где потери на самопоглощение малы. Начальное положение линии  $A_1$  в спектре ФЛ определяется

максимальной концентрацией ННЗ в максимуме импульса накачки и соответствует минимальной величине «сжатой» запрещенной зоны. Спустя время  $\Delta t$  плотность носителей уменьшается по закону:

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

что соответствует экспериментально зарегистрированному уменьшению интенсивности линии  $A_1$  в соответствии с формулой:

$$J(t) \cong \exp\left(-\frac{t}{\tau_{A1}}\right) \quad (15).$$

Следовательно, в соответствии с выражением (13) затухание во времени величины перенормировки ширины запрещенной зоны определяется по закону:

$$\Delta E_g^{2D} \cong \exp\left(-\frac{t}{3\tau_{A1}}\right) \quad (16)$$

и мы наблюдаем изменение величины сдвига положения линии  $A_1$  в спектре в сторону высоких энергий с характерным временем  $3\tau_{A1} \approx 150$  пс.

Характерной, ранее неизвестной особенностью кинетики линии  $A_1$  является ее быстрое нарастание, примерно за  $15 \times 10^{-12}$  с. Это говорит о том, что электронно-дырочные пары возбуждаются непосредственно в яме, а не диффундируют из барьеров  $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ .

Присутствие слабой компоненты  $A_2$  (линии ФЛ экситонного перехода X1H) в момент времени  $\Delta t = 0$  может быть связано с неоднородностью области возбуждения. В этом случае возможно сосуществование электронно-дырочной плазмы высокой плотности и экситонов в разных областях образца.

Относительно большие характерные времена спада интенсивности линий  $A_2$ ,  $B$  и  $C$ , которые равны  $\tau_{A2} = 1,2 \times 10^{-9}$  с,  $\tau_B = 0,5 \times 10^{-9}$  с и  $\tau_C = 1,0 \times 10^{-9}$  с, позволяет сделать вывод о том, что медленный спад заселенности экситонного перехода X1H связан с поставкой носителей из состояний  $B$  и  $C$  т.е. из барьера  $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ .

Используя наши экспериментальные данные и данные из работ [17, 18 и 19] мы сравнили зависимости изменения величины перенормировки ширины запрещенной зоны

от плотности носителей. Рассмотрены величины  $\Delta E_g^{2D}$  для ямы GaAs в структуре с КЯ GaAs/GaAlAs и  $\Delta E_g^{3D}$  для кристалла GaAs. Установлено, что при одинаковых значениях плотности носителей в КЯ с шириной в диапазоне:  $2 \text{ нм} < W < 8 \text{ нм}$  величина  $\Delta E_g^{2D}$  не зависит от ширины ямы и значительно больше величины  $\Delta E_g^{3D}$ . Для ям с большой шириной  $W$  (23,7 нм и 33,0 нм) величина  $\Delta E_g^{2D} \approx \Delta E_g^{3D}$  объемного GaAs. Величина  $\Delta E_g^{2D-3D}$  для ям с шириной 10 нм (наши данные) и 11,5 нм демонстрирует промежуточное значение  $\Delta E_g^{2D} > \Delta E_g^{2D-3D} > \Delta E_g^{3D}$ . Нами сделаны оценки относительной величины перенормировки ширины запрещенной зоны. Для ям с шириной  $2 \text{ нм} < W < 8 \text{ нм}$ , с  $W = 10 \text{ нм}$  (наши данные) и с  $W = 11,5 \text{ нм}$  выполняется соотношение:

$$\frac{\Delta E_g^{2D}}{E_{R1}^{2D}} \cdot \left( \frac{\Delta E_g^{3D}}{E_{R1}^{3D}} \right)^{-1} \approx 0,8 \quad (17).$$

В пятой главе исследованы особенности спектров дифференциального пропускания НКТ CdSe/ZnS при резонансном возбуждении электронов в первое возбужденное состояние  $1P(e)$ . Исследовались коллоидные квантовые точки CdSe/ZnS (ядро/оболочка), полученные методом органометаллического синтеза и осажденные на стеклянной подложке.

Для изучения особенностей процесса релаксации носителей по уровням энергии размерного квантования (УРК) было необходимо подобрать образцы НКТ CdSe/ZnS, размер которых позволил бы осуществить возбуждение электронов преимущественно в

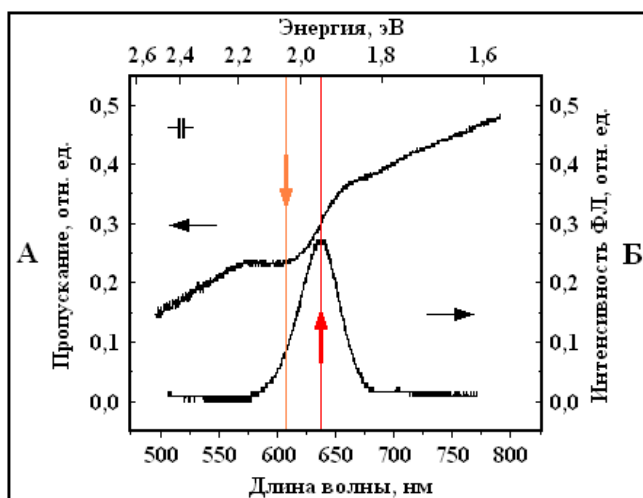


Рис.11. Спектры пропускания (А) и ФЛ (Б) НКТ CdSe/ZnS (300 К).

первое возбужденное состояние  $1P(e)$  при резонансном поглощении кванта накачки. Подбор НКТ подходящего радиуса осуществлялся следующим образом: по измеренным спектрам пропускания (Рис.11) определялась энергия основного оптического перехода  $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ , что позволило определить  $R$  - радиус НКТ и  $\Delta R$  - дисперсию размера НКТ.

Необходимо было подтвердить

существование, помимо основного перехода, других энергетических переходов между УРК, характерные спектральные особенности которых были «размыты» за счет уширения,

обусловленного дисперсией размера НКТ. Примененный нами метод фотолюминесценции возбуждения

(ФЛВ) позволил подавить эффект неоднородного уширения и показать наличие переходов

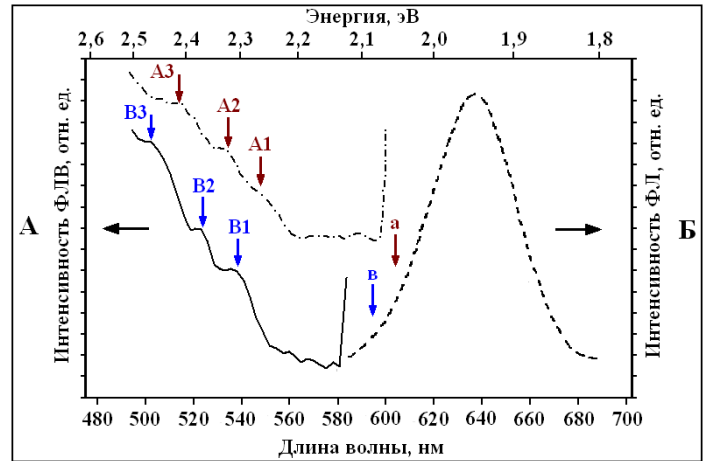


Рис.12. Спектры ФЛ возбуждения (А) и ФЛ (Б) НКТ CdSe/ZnS (300 К).

между УРК:  $1S_{1/2}(h)-1S(e)$ ,

$$1P_{3/2}(h)-1P(e)$$

$1P'_{1/2}(h)-1P(e)$  и др. как

представлено на Рис. 12А: А1 и В1, А2 и В2, А3 и В3, соответственно.

Результаты расчета энергии размерного квантования электронов и дырок, приведенные в работе [20] нами были преобразованы в спектры энергии УРК для НКТ CdSe (300К) как это показано на Рис.13Б. Это преобразование позволило нам рассчитать зависимости энергии разрешенных переходов между УРК электронов и УРК дырок от радиуса НКТ, как это представлено на Рис. 13А.

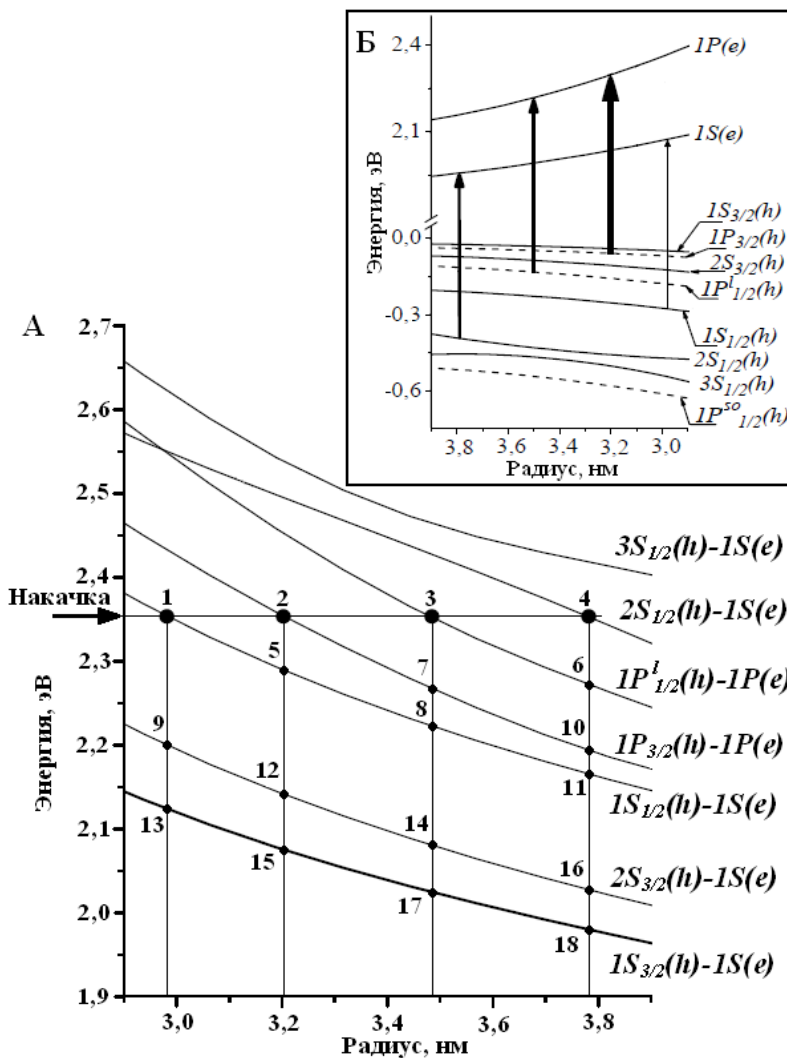


Рис.13. Зависимость энергии переходов между УРК от радиуса НКТ CdSe (300К) (А). Резонансное возбуждение УРК в ансамбле НКТ квантом накачки с энергией 2.353 эВ (А и Б).

Зная энергию кванта накачки, например 2.353 эВ, можно определить переходы между УРК, которые возбуждаются резонансно в данном ансамбле НКТ с дисперсией размера  $R \pm \Delta R$  (Рис.13 А и Б).

Процессы релаксации носителей по УРК исследовались с помощью регистрации на оригинальной установке развернутых во времени спектров нестационарного дифференциального пропускания. В этом методе («накачка-зондирование») использовались импульсы приблизительно похожие на вид  $\delta$ - функции во времени как для накачки, так и для зондирования. Причем импульс накачки имел спектр энергии похожий на вид  $\delta$ - функции, а спектром энергии зондирующего импульса был так называемый «континуум» (белый свет). Метод «накачка-зондирование» позволил в различные моменты времени (как в момент действия возбуждения, так и после возбуждения) измерить спектры дифференциального пропускания  $DT(\lambda)$  образца с НКТ:

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

где  $T(\lambda)$  и  $T_0(\lambda)$  - спектры пропускания возбуждённого и невозбуждённого образца соответственно, нормированные на опорные спектры зондирующего излучения. Для возбуждения («накачки») образца с НКТ использовался одиночный лазерный импульс с параметрами:  $\tau = 5$  пс,  $\lambda = 527$  нм (2.353 эВ) и полушириной спектра  $\Delta\lambda < 1$  нм. Центральная часть возбуждённой области образца зондировалась импульсом белого света ( $\tau = 5$  пс,  $\Delta\lambda > 250$  нм). Линия задержки позволяла менять запаздывание зондирующего импульса относительно возбуждающего от 0 до 300 пс с точностью 0,1 пс.

Оптические переходы в НКТ CdSe/ZnS с радиусом  $3,4 \pm 0,4$  нм, которые могут участвовать в поглощении импульсов излучения второй гармоники пикосекундного лазера, указаны стрелками на Рис.13 Б. Из этого рисунка видно, что для большинства НКТ доминируют переходы  $1P_{1/2}^l(h) - 1P(e)$  и  $1P_{3/2}^l(h) - 1P(e)$ , обозначенные как 3 и 2. Для небольшого числа точек, размеры которых принадлежат краям распределения возможно лишь слабое поглощение с возбуждением электронов в основное  $1S(e)$  состояние за счёт переходов с меньшей силой осциллятора, обозначенных как 1 и 4. При этом возбуждаются горячие дырки.

При отсутствии задержки между импульсами накачки и зондирования ( $\Delta t = 0$ , полное перекрытие импульсов) возникают области просветления в спектре  $DT(\lambda)$

(Рис.14). Пропускание увеличивается на частотах резонансного возбуждения переходов  $1P_{1/2}^l(h)-1P(e)$  и  $1P_{3/2}(h)-1P(e)$ , а также на частоте основного нижнего оптического перехода  $1S_{3/2}(h)-1S(e)$  и на промежуточных частотах, соответствующих оптическим переходам между возбуждёнными состояниями дырок и основным электронным уровнем энергии  $1S(e)$ . При задержке зондирующего импульса  $\Delta t = 3$  пс (импульсы накачки и зондирования частично перекрываются) спектр дифференциального пропускания существенно изменяется. В этом случае доминирует просветление на частоте основного оптического перехода  $1S_{3/2}(h)-1S(e)$ , резко уменьшается пропускание на частоте возбуждающего излучения, растёт пропускание на промежуточных частотах. При больших оптических задержках ( $\Delta t \geq 10$  пс) остаётся только одна область просветления, соответствующая основному нижнему оптическому переходу.

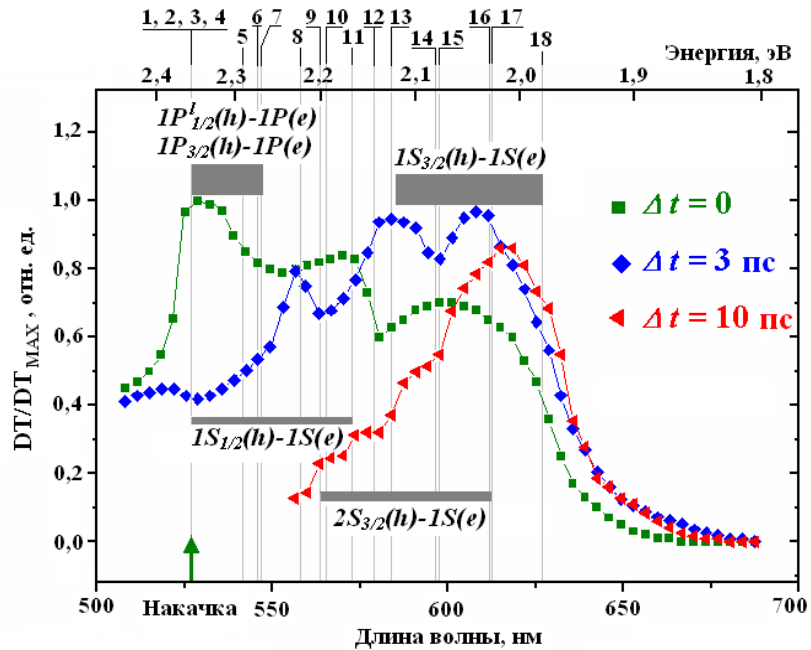


Рис.14. Спектры дифференциального пропускания НКТ CdSe/ZnS (300К) при средней интенсивности возбуждения ( $J_p = 2,7 \times 10^{15}$  фотонов/см<sup>2</sup>,  $\langle N \rangle_0 = 5,1$ ).

Нумерация переходов в соответствии с Рис. 13 А.

Увеличение интенсивности возбуждающего импульса приводит к значительным изменениям в спектрах дифференциального пропускания (Рис.15). При оптической задержке  $\Delta t = 3$  пс пропускание на частоте резонансного возбуждения уменьшается гораздо слабее, чем для случая (Рис.14) с меньшей интенсивностью возбуждающего импульса. При этом пропускание на частоте основного оптического перехода и на промежуточных частотах увеличивается, но не так эффективно, как на Рис.14.

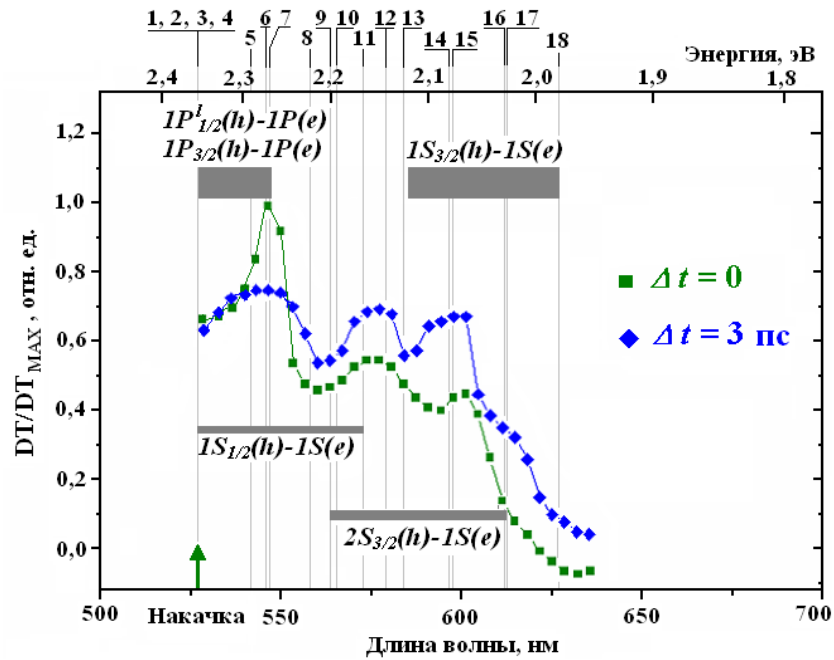


Рис.15. Спектры дифференциального пропускания НКТ CdSe/ZnS (300К) при при высокой интенсивности возбуждения ( $J_p = 9,0 \times 10^{15}$  фотонов/см<sup>2</sup>,  $\langle N \rangle_0 = 17,4$ ).  
Нумерация переходов в соответствии с Рис. 13 А.

В спектре  $DT(\lambda)$  (Рис.14) просветление на частотах возбуждающего излучения (переходы 1, 2, 3 и 4), просветление основного оптического  $1S_{3/2}(h)-1S(e)$  энергетического перехода (переходы 13, 15, 17 и 18) и просветление на промежуточных частотах (переходы 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14 и 16) можно объяснить заполнением уровней энергии НКТ фотовозбужденными носителями. По нашим оценкам для случая, представленного на Рис.14, число возбужденных электрон-дырочных пар в одной НКТ ( $\langle N \rangle_0 \geq 5$ ) достаточно для насыщения шестикратно вырожденного электронного состояния  $1P(e)$ . Резкое уменьшение пропускания на частоте возбуждающего излучения, доминирование низшей полосы просветления  $1S_{3/2}(h)-1S(e)$  и рост просветления на промежуточных частотах при  $\Delta t = 3$  ps (Рис.14) позволяет сделать вывод о быстрой релаксации энергии носителей (об отсутствии «фононного бутылочного горла» для релаксации электронов) несмотря на то, что разность энергии между электронными  $1P(e)$  и  $1S(e)$  уровнями (более 200 мэВ) значительно превосходит энергию LO-фонона (26 мэВ). Как показано в работе [21], в НКТ избыточная энергия электронов может эффективно передаваться быстро релаксирующим дыркам, имеющим более плотный спектр энергетических уровней. Быстрой релаксацией дырок может быть объяснено появление полосы просветления на частоте основного оптического перехода



$1S_{3/2}(h) - 1S(e)$  и на промежуточной частоте (Рис.14) при отсутствии задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами ( $\Delta t = 0$ , оба импульса полностью перекрываются). При этом следует отметить, что просветление на частоте основного низшего оптического перехода в использованных образцах НКТ CdSe/ZnS может возникать также при резонансном возбуждении электронов в  $1S(e)$  состоянии и релаксации горячих дырок в небольшом числе НКТ, принадлежащих (рис.13 Б) краям их распределения по размерам.

Обнаруженные существенные изменения спектров дифференциального пропускания НКТ CdSe/ZnS (Рис. 15) при увеличении интенсивности возбуждающего импульса в 3,4 раза по сравнению со случаем, приведенным на Рис.14, по-видимому, связаны с замедлением релаксации носителей по уровням энергии размерного квантования с ростом числа электронно-дырочных пар, возбуждённых в НКТ. Замедление релаксации может быть связано с заполнением промежуточных уровней энергии дырок, замедляющим остывание горячих дырок.

Процессы излучательной и безизлучательной передачи энергии возбуждения от НКТ малого радиуса к НКТ большого радиуса приводят к доминированию в спектре ФЛ излучения от НКТ самого большого радиуса из области дисперсии размера и обуславливают большую величину стоксового сдвига в 100 мэВ.

В последнем параграфе каждой главы сформулированы **основные результаты и выводы**.

## **ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ**

Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие общие выводы:

1. Длинноволновый хвост линии ФЛ кристалла GaSe интерпретирован с помощью механизма излучательной рекомбинации двух непрямых экситонов без участия фононов, а также подтверждено участие других процессов экситон-экситонных столкновений.

2. Обнаружены изменения в спектрах спонтанной ФЛ кристалла GaSe (77К) при различной энергии квантов возбуждающего излучения и при различной плотности мощности возбуждения. Особенности спектров ФЛ объяснены конкуренцией переходов из прямой и непрямых энергетических зон, обусловленной изменением числа неполярных оптических фононов, создаваемых в процессе термализации носителей и возрастающей вероятностью перехода электрона из точек М в точку Г зоны проводимости.

3. В развернутых во времени спектрах ФЛ кристалла GaSe (80K) при высоких уровнях оптического возбуждения пикосекундными импульсами обнаружены широкая полоса ФЛ в диапазоне  $2,10 \div 2,00$  эВ в момент действия возбуждения и разгорание двух узких полос излучения с максимумами  $2,049$  эВ и  $2,032$  эВ, с задержками после возбуждения (50 пс и 100 пс) и с характерными временами затухания ФЛ (40 пс и 120 пс).

4. Особенности кинетики ФЛ кристалла GaSe (80K) при высоких уровнях оптического возбуждения объяснены процессом перехода от спонтанного излучения из прямой и непрямой зоны, связанного с процессами термализации неравновесных носителей к излучению из непрямой зоны, обусловленному электрон-электронным рассеянием, и затем к излучению из непрямой зоны, обусловленному экситон-экситонным рассеянием. Из экспериментальных данных определены численные значения величины перенормировки запрещенной зоны  $\Delta E_g^{Calcul} = 56$  мэВ, величины концентрации  $n^M = 3,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и температуры носителей  $T_e \approx 80\text{K}$  в электронно-дырочной плазме, величины концентрации электронно-дырочных пар  $n_{Mot}^M \approx 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , соответствующей условию перехода Мотта в GaSe и величины констант процессов электрон-электронного и экситон-экситонного рассеяний:  $3,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  и  $3,0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ .

5. При высоких уровнях фотовозбуждения квантовых ям GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As (80K) обнаружен аномально большой сдвиг (25 мэВ) в красную область спектральной полосы стимулированного излучения неравновесной электронно-дырочной плазмы, который объяснен эффектом нестационарной перенормировки запрещенной зоны (34 мэВ), обусловленным высокой концентрацией неравновесных носителей  $n_s \approx 1,3 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

6. По прямому измерению характерного времени затухания интенсивности стимулированного излучения неравновесной ЭДП ( $\tau = 50$  пс) определено характерное время затухания величины нестационарной перенормировки подзоны квантовой ямы ( $\tau = 150$  пс). Установлено, что при одинаковых значениях плотности носителей абсолютная величина перенормировки ширины запрещенной подзоны квантовой ямы GaAs больше, чем объемного GaAs и зависит от ширины ямы, а относительная величина перенормировки – меньше и от ширины ямы не зависит.

7. Обнаружена быстрая «бесфононная» релаксация энергии горячих электронов в НКТ CdSe/ZnS за счёт эффективной передачи энергии быстро релаксирующим дыркам в

результате внутреннего процесса электронно-дырочного взаимодействия Оже-типа и релаксацией через промежуточные уровни энергии размерного квантования дырок.

8. Наблюдаемое замедление релаксации носителей в НКТ по уровням энергии размерного квантования при больших концентрациях возбуждённых электронно-дырочных пар, по-видимому, связано с заполнением промежуточных дырочных уровней энергии и с насыщением основного оптического перехода  $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ .

9. Большая величина стоксового сдвига в 100 мэВ обусловлена процессами излучательной и безизлучательной передачи энергии возбуждения от НКТ малого радиуса к НКТ большого радиуса, что приводит к доминированию в спектре ФЛ излучения от НКТ самого большого радиуса из области дисперсии размера.

На основании приведенных выше общих выводов, сформулированы рекомендации в виде предложений по проведению будущих исследований процессов релаксации ННЗ с использованием примененных автором оригинальных методов нестационарной спектроскопии с временным разрешением (НСВР):

1. Используя ультракороткие импульсы фемтосекундной длительности достичь при комнатной температуре высокой концентрации ННЗ в полупроводнике, которая приводит к образованию коррелированного состояния электронно-дырочной плазмы, подобного по своей природе коррелированному состоянию куперовских электронных пар в сверхпроводящем бозе-конденсате и методом НСВР исследовать характерное для такой системы так называемое «сверхизлучение».

2. Методом НСВР изучить переход в НКТ от ФЛ к усиленной спонтанной ФЛ и затем к лазерной генерации и определить участие в этих процессах «экситонного» и «бизэкситонного» состояний носителей заряда.

3. Создать полупроводниковые НКТ многослойной структуры типа «ядро/оболочка» и исследовать методами НСВР увеличение времени жизни основного возбужденного состояния за счет разделения электронов и дырок в пространстве, что вероятно будет способствовать понижению порога возникновения лазерной генерации в соответствующей структуре.

4. Методом НСВР исследовать механизмы переноса энергии в системах, состоящих из полупроводниковых НКТ и биополимеров, а также в сложных металлоорганических структурах.

5. Исследовать возможность эффективной генерации излучения в терагерцовой области частот за счет возникновения плазмонов при воздействии светового импульса фемтосекундной длительности на тонкую металлическую пленку.

#### ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

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.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи:

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.

### Статьи в сборниках:

1. И. И. Добындэ, А. И. Бобрышева, И. М. Раздобреев, Ю. Г. Шекун. *Фотолюминесценция 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.

**Материалы конференций:**

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.

**. Тезисы конференций:**

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*. **Rezumatel 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 introducerea, 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 plasmei în GaSe, a plasmei 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 plasmei 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 plasmei 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 alta 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 Добынды 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 возбужденных 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 возбужденных 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.

**ДОБЫНДЭ Игорь Игоревич**

**ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ  
НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ОБЪЕМНЫХ И  
КВАНТОВОРАЗМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
СТРУКТУРАХ**

**134.01 – Физика и технология материалов**

**Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени доктора физических наук**

---

Одобрено к печати:

Формат бумаги 60x84 1/16

Офсетная бумага. Офсетная печать.

Тираж ... экз....

Печатный лист: ...

Заказ № .....

---

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

**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**