

**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

Диссертация

на соискание ученой степени доктора физических наук

Научные руководители: _____ **МОСКАЛЕНКО С. А.,**
академик АНМ,
доктор хабилитат физ.-мат. наук,
профессор

_____ **ДНЕПРОВСКИЙ В. С.,**
доктор хабилитат физ.-мат. наук,
профессор

Автор: _____ **ДОБЫНДЭ И. И.**

КИШИНЕВ, 2015

**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

Teza de doctor în științe fizice

Conducătorii științifici: _____ **MOSCALENCO S. ,**
Academician AȘM,
doctor habilitat în știința fiz.-mat.,
profesor

_____ **DNEPROVSKII V.,**
doctor habilitat în știința fiz.-mat.,
profesor

Autor: _____ **DOBÎNDĂ I.**

CHIȘINĂU, 2015

© **DOBÎNDĂ Igor, 2015**

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ	6
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	9
ВВЕДЕНИЕ	15
1. ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛАКСАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ РАЗЛИЧНОЙ РАЗМЕРНОСТИ	21
1.1. Структура энергетических зон и оптические свойства кристалла GaSe	21
1.2. Эволюция коллективных явлений в системе неравновесных носителей заряда высокой плотности в полупроводниках	30
1.3. Изучение энергетического спектра и оптических свойств квантоворазмерных полупроводниковых 2D-структур	43
1.4. Анализ энергетического спектра и явления “фононного бутылочного горла” в полупроводниковых нанокристаллических квантовых точках	55
1.5. Выводы по Главе 1	64
2. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ GaSe	65
2.1. Исследование оптических свойств GaSe	65
2.2. Спектры ФЛ GaSe при невысоком уровне возбуждения	66
2.3. Процессы рассеяния экситонов в GaSe	68
2.4. Выводы по Главе 2	80
3. КИНЕТИКА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ GaSe	81
3.1. Регистрация кинетики ФЛ с пикосекундным временным разрешением	81
3.2. Кинетика спектров ФЛ GaSe при высоком уровне возбуждения	86
3.3. Рассеяние неравновесных носителей заряда в GaSe	88
3.4. Выводы по Главе 3	103
4. СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ЯМ GaAs/AlGaAs	104
4.1. Исследование оптических свойств и кинетики спектров ФЛ квантовых ям GaAs/AlGaAs	104
4.2. Спектры пропускания, ФЛ и кинетика спектров ФЛ КЯ GaAs/AlGaAs	106
4.3. Перенормировка запрещенной зоны квантовых ям GaAs/AlGaAs	108
4.4. Выводы по Главе 4	119

5. СПЕКТРОСКОПИЯ НЕСТАЦИОНАРНОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ПРОПУСКАНИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS ПРИ ВЫСОКИХ УРОВНЯХ ОПТИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ	120
5.1. Методики исследования ФЛ и нестационарного дифференциального пропускания квантовых точек CdSe/ZnS	120
5.2. Спектры ФЛ, ФЛВ и нестационарного дифференциального пропускания квантовых точек CdSe/ZnS	125
5.3. Процессы релаксации неравновесных носителей заряда в квантовых точках CdSe/ZnS	128
5.4. Выводы по Главе 5	137
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ	138
ЛИТЕРАТУРА	141
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ	165
ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ	168
CURRICULUM VITAE	169
БЛАГОДАРНОСТИ	172

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 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 indirecți 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 întrebunțate 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 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_{0,3}Ga_{0,7}As и в квантовых точках CdSe/ZnS.

Научная новизна и оригинальность работы: 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_{0,3}Ga_{0,7}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_{0.3}Ga_{0.7}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_{0.3}Ga_{0.7}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.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ННЗ - неравновесные носители заряда;
ФЛ – фотолюминесценция;
КЯ - квантовые ямы;
НКТ - нанокристаллические квантовые точки;
ЭДП - электронно-дырочная плазма;
SESAMs - полупроводниковые зеркала с насыщением поглощения;
ЗБ - зона Бриллюэна;
 E_g - ширина запрещенной зоны, эВ;
 E_R - постоянная Ридберга для экситона, мэВ;
 m_{oe} и m_{oh} – оптические эффективные массы электрона и дырки;
 m_{ex} - приведенная масса электронно-дырочной пары;
 ϵ_s - статическая диэлектрическая проницаемость кристалла;
 e – заряд электрона, ед. СГСЭ;
 \hbar – постоянная Дирака;
 a_B - радиус экситона;
 E_X^M - энергия основного состояния непрямого экситона;
ПСЭ - прямой свободный экситон;
НСЭ - не прямой свободный экситон;
 k – волновой вектор;
 LO - продольный оптический фонон;
 α - коэффициент поглощения, см⁻¹;
 τ_R - время жизни экситона, с;
пс – пикосекунда, 10⁻¹² с;
нс – наносекунда, 10⁻⁹ с;
 T – температура, К;
 k – постоянная Больцмана;
 m_e^* и m_h^* - эффективные массы электрона и дырки;
 $\hbar\omega$ - энергия фотона;
 T_e и T_h – температуры электронной и дырочной подсистем;
 τ_{ee} - время обмена энергией вследствие e - e рассеяния, с;
 τ - время релаксации энергии вследствие фононного рассеяния, с;

ЭДЖ - электронно-дырочная жидкость;
 ЭДК - электронно-дырочные капли;
 n_{Mott} - концентрация электронно-дырочных пар при переходе Мота, см^{-3} ;
 РЭ - радиус экранирования;
 l_c - радиус экранирования, см;
 l_{DH} - РЭ Дебая-Хюккеля, см;
 l_{TF} - РЭ Томаса-Ферми, см;
 n_p - плотность электронно-дырочных пар, см^{-3} ;
 m_{de} и m_{dh} - эффективные массы плотностей состояний электрона и дырки;
 E_n - полная энергия на одну электронно-дырочную пару, мэВ;
 $E_{кин}$ - кинетическая энергия электрона и дырки, мэВ;
 $E_{об}$ - обменная энергия электрона и дырки, мэВ;
 $E_{корр.}$ - корреляционная энергия электрона и дырки, мэВ;
 r_s - безразмерный параметр;
 μ - химический потенциал электронно-дырочной пары, мэВ;
 F_e и F_h – энергии Ферми электрона и дырки, мэВ;
 ДЕНР - излучательная рекомбинация ЭДП из прямой зоны;
 ИЕНР - излучательная рекомбинация ЭДП из непрямой зоны;
 λ – длина волны излучения, нм;
 h – постоянная Планка;
 3-D, 2-D, 1-D, 0-D – число степеней свободы в соответствующей системе;
 λ_e - длина волны де Бройля для электрона, нм;
 МЛЭ - молекулярно-лучевая эпитаксия;
 КЯ - квантовая яма;
 L_x, L_y, L_z - размеры кристалла, нм;
 K – волновой вектор;
 W – толщина пленки (ширина ямы), нм;
 S - коэффициент Зоммерфельда;
 $\hbar\Omega_{LO}$ - энергия фонона, мэВ;
 E'_g - ширина перенормированной запрещенной зоны, эВ;
 ΔE_g - величина перенормировки ширины запрещенной зоны, мэВ;
 n_s - величина поверхностной плотности носителей, см^{-2} ;

lh и hh - легкая и тяжелая дырки;

УРК - уровни размерного квантования;

$\phi_{n,l,m}^{e,h}$ - сферические функции Бесселя;

n , l и m – квантовые числа;

l – орбитальный угловой момент количества движения ($l = 0, 1, 2, \dots$, соответствует состояниям S, P, D, ... симметрии), m - его проекция;

n – число состояний одинаковой симметрии;

$\phi_{l,n}$ – корень n -й степени сферической функции Бесселя l -го порядка;

R - радиус шара (радиус НКТ), нм;

a_e и a_h - боровские радиусы электрона и дырки, нм;

$E_{l,n}^{e,h}$ - энергии уровней размерного квантования, мэВ;

$\hbar\omega_{01}$ - энергия основного перехода между УРК $1S_h$ и $1S_e$, мэВ;

НН и ЛН - 2-х кратно вырожденные подзоны тяжелых и легких дырок;

SO - 2-х кратно вырожденная зона спин-орбитально отщепленных дырок;

Δ_{SO} и Δ_{CF} - величины энергетических зазоров, обусловленных влиянием спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля, мэВ;

Φ_h - волновая функция дырки;

L – орбитальный угловой момент;

J – угловой момент вершины валентной зоны (J - угловой момент элементарной ячейки);

F – полный угловой момент, хорошее квантовое число;

F_z - проекция полного углового момента F ;

$f(r)$ и $g(r)$ - плавно меняющиеся огибающие, радиальные волновые функции;

$|L, J, F, F_z\rangle$ - блоховские функции, собственные функции полного углового момента в L - J взаимодействии;

nL_F - состояние дырки, где L – меньший из двух моментов, включенных в волновую функцию и n – номер дырочного состояния данной симметрии;

$1 S_{3/2}(h) - 1 S(e)$ - самая нижняя электронно-дырочная пара;

Δ_{DB} - энергетический зазор (Стоксов сдвиг) Δ_{DB} между так называемыми «тёмным» (Dark) и «светлым» (Bright) состояниями экситона, мэВ;

$g_D(E)$ - энергетическая плотность состояний D – мерного пространства;

ЭОК - электронно-оптическая камера со щелевой временной разверткой;

n – концентрация ННЗ, см⁻³;

$T(n)$ - характерное время рекомбинации ННЗ, с;

$J(n), J(t)$ - интенсивность люминесценции;

τ_j - характерное время затухания интенсивности люминесценции, с;

C – константа;

D - оптическая плотность почернения, ед. изм. оптической плотности;

γ - коэффициент контраста;

H – величина экспозиции, лк·с;

θ - угол между касательной к кривой спада интенсивности импульса люминесценции и осью t ;

$A(D_0)$ – коэффициент, определяемый характеристиками используемой фотопленки и значением плотности почернения (D_0) в данной точке;

МКЯ - многократно повторяющиеся квантовые ямы;

τ_p – длительность одиночного импульса лазера, пс;

ΔR - дисперсия размера НКТ;

ФЛВ - фотолюминесценция возбуждения;

$DT(\lambda)$ - спектр дифференциального пропускания;

$T(\lambda)$ и $T_0(\lambda)$ - спектры пропускания возбуждённого и невозбуждённого образца;

n_{ex} - концентрация экситонов, см^{-3} ;

J_p - плотность энергии накачки, Дж/см²;

$\langle N \rangle_0$ - начальная средняя заселенность НКТ (число электронно-дырочных пар на квантовую точку, усредненное по ансамблю НКТ);

r_D - радиуса экранирования Дебая, нм;

T_X - температура экситонов, К;

W_0 - собственная энергия экситонов, мэВ;

ν_e - число эквивалентных долин в зоне проводимости;

ν_h - число эквивалентных долин в валентной зоне;

ΔE_g^{Exper} - экспериментальное значение величины перенормировки запрещенной зоны E_g^M , мэВ;

ΔE_g^{Calcul} - расчетное значение величины перенормировки запрещенной зоны E_g^M , мэВ;

C_{e-e} - константа электрон-электронного ($e-e$) взаимодействия, $\text{см}^3 \text{сек}^{-1}$;

C_{ex-ex} - константа экситон-экситонного ($ex-ex$) взаимодействия; $\text{см}^3 \text{сек}^{-1}$;

τ_{e-e} - характерное время затухания ФЛ, обусловленной $e-e$ взаимодействием, с;

τ_{ex-ex} - характерное время затухания ФЛ, обусловленной $ex-ex$ взаимодействием, с;

ω_p - плазменная частота, $2\pi \cdot \text{с}^{-1}$;

$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi}$ - частота излучения плазмона, Гц;

R_p - плазменное отражение;

X1H - основное состояние экситона с тяжелой дыркой;

X1L - основное состояние экситона с легкой дыркой;

E_{R1H}^{2D} и E_{R1L}^{2D} - энергии связи X1H и X1L экситонов, мэВ;

N_m - проекцией полного углового момента электронно-дырочной пары;

FRET - Фёрстеровский перенос энергии;

P_{abs} – вероятность поглощения падающего фотона;

P_{rel} – вероятность релаксации фотовозбужденных электрон-дырочных пар до состояния, из которого происходит излучение;

P_{em} – вероятность рекомбинации электрон-дырочных пар после релаксации;

α_0 - линейный коэффициент поглощения НКТ, см^{-1} ;

n_0 - концентрация НКТ в образце;

V_0 - объем одного НКТ, см^{-3} ;

$|\eta(\hbar\omega)|^2$ - поправочный коэффициент;

$\alpha_b(\hbar\omega)$ - коэффициент поглощения объемного материала, см^{-1} ;

σ_0 - сечение поглощения НКТ, см^2 ;

ВВЕДЕНИЕ

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 квантоворазмерных 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_{0,3}Ga_{0,7}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_{0,3}Ga_{0,7}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 заключается в следующем:

впервые зарегистрирован вклад излучательной Оже-рекомбинации двух непрямых экситонов без участия фононов в ФЛ кристалла GaSe при средних уровнях оптического возбуждения. 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.

Впервые по прямому измерению характерного времени затухания интенсивности стимулированного излучения неравновесной электронно-дырочной плазмы 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.

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_{0,3}Ga_{0,7}As (80К) под действием мощного ультракороткого импульса лазерного излучения связано с перенормировкой ширины запрещенной зоны. Прямым измерением 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.

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 двухмерной 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.

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); 3rd 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, опубликованных в международных реферируемых журналах, сборниках статей и материалах международных научных конференций, список которых приводится в конце диссертации.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа содержит 172 страницы текста, 49 рисунков, 8 таблиц и список литературы, включающий 280 источников.

Во **Введении** изложены цели работы, обосновывается 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_{0,3}Ga_{0,7}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 спектральных свойств ФЛ GaSe в области энергий от 2,00 до 2,12 эВ (77К) при различной энергии кванта и при различной плотности мощности возбуждающего излучения. Параграф 2.1 содержит описание изучаемых образцов и методики эксперимента. Результаты экспериментов по исследованию ФЛ приведены в параграфе 2.2. В параграфе 2.3 проведено обсуждение полученных результатов. Выводы по Главе 2 сформулированы в параграфе 2.4.

В **третьей главе** рассмотрена пикосекундная кинетика спектров ФЛ GaSe при высоком уровне возбуждения. В параграфе 3.1 приводится описание образцов, оригинальной экспериментальной установки и методов исследования. Параграф 3.2 посвящен результатам экспериментов по исследованию интегральных во времени и развернутых во времени спектров ФЛ GaSe. В параграфе 3.3 дано обсуждение экспериментальных результатов. В параграфе 3.4 представлены выводы по Главе 3.

Четвертая глава посвящена спектрально-кинетическим исследованиям КЯ GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As. Параграф 4.1 содержит описание изучаемых образцов, оригинальной экспериментальной установки и методики эксперимента. В параграфе 4.2 приведены полученные экспериментальные спектры поглощения и излучения КЯ и представлены результаты экспериментов по изучению развернутых во времени спектров излучения КЯ GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As при пикосекундном возбуждении. В параграфе 4.3 проведено обсуждение полученных результатов спектрально-кинетических исследований КЯ. Выводы по Главе 4 содержит параграф 4.4.

В **пятой главе** исследованы особенности спектров дифференциального пропускания НКТ CdSe/ZnS при резонансном возбуждении электронов в первое возбужденное состояние 1P(e). Методики исследований ФЛ и нестационарного дифференциального пропускания НКТ CdSe/ZnS, а также описание созданной для этой цели оригинальной экспериментальной установки приведены в параграфе 5.1. В параграфе 5.2 представлены экспериментальные спектры поглощения, ФЛ, спектры ФЛ возбуждения НКТ, а также спектры дифференциального пропускания НКТ CdSe/ZnS, полученные во время и после возбуждения ультракоротким импульсом при различных уровнях оптической накачки. В параграфе 5.3 проведено обсуждение результатов проведенных экспериментов. Выводы по Главе 5 сформулированы в параграфе 5.4.

В заключении сформулированы **общие выводы и рекомендации**.

1. ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛАКСАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ РАЗНОЙ РАЗМЕРНОСТИ.

1.1. Структура энергетических зон и оптические свойства кристалла GaSe.

Слоистые полупроводники обладают специфическими физическими свойствами, изучение которых представляет большой интерес в связи с перспективами их практического применения. В последние годы интенсивно изучались оптические свойства таких полупроводников, в частности GaSe [1÷7]. Структура этого кристалла, относящегося к семейству полупроводниковых соединений $A^{III}B^{VI}$, состоит из последовательно упакованных слоев, каждый из которых содержит четыре плотно связанные атомные плоскости В-А-А-В. Характерная особенность таких структур – сильная связь между атомами внутри каждого слоя и очень слабая связь между слоями. Благодаря этому GaSe обладает высокой поляризуемостью, оптической однородностью и естественной плоско-параллельной зеркальной поверхностью. В этом кристалле удалось обнаружить ряд нелинейных оптических явлений: генерацию второй гармоники [8 и 9], двухфотонное поглощение [10], параметрическую генерацию света [11 и 12], стимулированное излучение [13 и 14], нелинейное поглощение света вблизи края поглощения [2]. На основе кристалла GaSe созданы полупроводниковые лазеры, излучающие как в видимой и ближней ИК области оптического диапазона, так и в дальней терагерцовой области [15 и 16].

Интенсивно изучались оптические свойства GaSe при различных уровнях оптического возбуждения [2, 3, 13, 14 и 17-19]. В работах [20÷23] получены спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ), идентифицированы экситонные состояния, изучение которых может дать богатую информацию о зонной структуре кристалла. Однако до настоящего времени нет хорошего согласия в интерпретации полос излучения и в представлениях о зонной структуре GaSe.

Кристалл GaSe характеризуется сильной структурной анизотропией относительно одной из кристаллографических осей [24 и 25]. Его кристаллическая решетка состоит из структурно идентичных, но трансляционно-неэквивалентных элементарных слоев, связанных между собой слабым ван-дер-вальсовским взаимодействием. Каждый слой содержит четыре атомные плоскости, перпендикулярные оси С, в последовательности Se-Ga-Ga-Se. Связь внутри слоя носит ионно-ковалентный характер. Пространственная группа симметрии слоя D_{3h}^1 ($6m2$). В литературе известны четыре поли типа GaSe [24]. Гексагональные: β -структура с пространственной группой симметрии D_{6h}^4 ($6/mmm$), ϵ -

структура D_{3h}^1 ($6m2$), δ - структура C_{6v}^4 ($6mm$) и ромбоэдрическая γ - структура C_{3v}^5 ($3m$). Наиболее изучены ε - и γ - политипы. Получаемые на практике образцы, как правило, содержат смесь ε - и γ - политипов. Эти политипы имеют близкие значения ширины запрещенной зоны E_g , а в β - GaSe, E_g всего на 50 мэВ больше [25]. На рис. 1.1 и рис. 1.2 представлены структура элементарной ячейки ε - GaSe и первая зона Бриллюэна (ЗБ) для гексагональной решетки GaSe соответственно.

Согласно расчетам зонной структуры, приведенным в [26 и 27], GaSe является непрямозонным полупроводником (рис. 1.3). Максимум валентной зоны и относительный минимум зоны проводимости расположены в точке Γ ЗБ. Абсолютный минимум зоны проводимости расположен на несколько десятков мэВ ниже, в точке M . Это обстоятельство делает GaSe чрезвычайно интересным объектом для исследования, т.к. при высоких уровнях возбуждения могут наблюдаться электронные состояния, типичные как для прямозонных, так и для непрямозонных полупроводников. Валентная зона Γ_4^- и зона проводимости Γ_3^+ сформированы главным образом связывающими и антисвязывающими состояниями ковалентной связи Ga – Ga (s и p_z орбитали Ga), есть вклад и от p_z - орбиталей ионов Se, которые дают вклад в связь между слоями решетки. Зона M_3^+ формируется как антисвязывающими состояниями ковалентной связи Ga – Ga, волновые функции которых сосредоточены в плоскости отдельного слоя, так и $p_{x,y}$ – орбиталями Se.

Валентная зона Γ_4^- и зона проводимости Γ_3^+ трехмерны, т.к. наибольший вклад в их формирование вносят p орбитали атомов Se, сосредоточенные в пространстве между соседними слоями. Зона M_3^+ характеризуется сильной анизотропией, т.к. формируется в основном атомами Ga, волновые функции которых сосредоточены в плоскости слоя. Поэтому оптические спектры прямого экситона практически не отличаются от обычных спектров экситона в трехмерном кристалле [25].

Напомним, что представляет собой экситон большого радиуса в кристалле (экситон Ванье-Мотта). Между электроном в зоне проводимости и дыркой в валентной зоне имеется дальнедействующее кулоновское притяжение. Это приводит к корреляции их движения. Связанное состояние этой пары называется экситоном [28]. Энергию E_R относительного орбитального движения электрона и дырки, которые связаны в экситон называют постоянной Ридберга для экситона. Если массы электрона и дырки сферические, то собственное значение отрицательной энергии связи электрона и дырки $-E_R$ определяется как

Пространственный размер волновой функции экситона определяется боровским радиусом экситона a_B :

$$a_B = \frac{\varepsilon_S \hbar^2}{m_{ex} e^2} \quad (1.3).$$

Основное состояние прямого экситона расщепляется обменным взаимодействием на синглет Γ_4 и триплет Γ_6 . Величина расщепления порядка 2 мэВ, причем нижайшим является триплетный уровень [25]. Из-за дефектов упаковки и локализации экситонной волновой функции в области 5 слоев, имеет место нарушение трансляционной симметрии кристалла вдоль оси С, в результате спектр основного состояния экситона имеет сложную структуру и может содержать до 10 линий [21 и 25], число которых меняется от образца к образцу. Прямой и непрямой переходы разрешены в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$, переходы слабо разрешены в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$, благодаря лишь спин-орбитальному взаимодействию.

Измерения [32 и 33] оптического поглощения показали, что GaSe является непрямозонным полупроводником. Согласно [32] при 77К энергия непрямой запрещенной зоны $E_g^M = 2,065$ эВ, а разность между прямым и непрямым краем поглощения составляет 53 мэВ. В работе [34] измерялось экситонное поглощение β - GaSe. Приведены доказательства двумерности экситона и E_g^M не совпадает с данными, приведенными в работе [32]. В работе [33] измерялось поглощение и электропоглощение при 4,2 К. Ниже края поглощения прямого экситона обнаружены ступеньки, которые объясняются поглощением, сопровождающимся возбуждением непрямого экситона с испусканием различных фононов. Порог поглощения определяет положение основного состояния непрямого экситона $E_X^M = 2,075$ эВ. Предполагая, что $E_g^M = 2,102$ эВ, оценена энергия связи непрямого экситона $E_R^M = 30$ мэВ. Ширина ступенек определяет энергии фононов. Однако эти результаты не согласуются с данными, приведенными в работе [35], авторы которой из спектров ФЛ определили $E_X^M = 2,096$ эВ, $E_R^M = 38$ мэВ и положение непрямого минимума зоны проводимости, лежащего на 5 мэВ выше прямого минимума.

В работе [36] впервые измерено поглощение света, поляризованного $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ при различных температурах. При 4,2К $E_X^M \approx 2,058$ эВ, при 77К $E_X^M \approx 2,052$ эВ, что не совпадает с результатами [33].

Таким образом, сложная структура спектра основного состояния экситона приводит к существенным трудностям и противоречиям:

- 1) в наблюдении слабого непрямого поглощения на фоне длинноволнового хвоста полосы поглощения, связанного как с прямым экситоном, так и с примесями;
- 2) в интерпретации полос поглощения даже при небольших уровнях возбуждения;
- 3) в определении спектрального положения абсолютного минимума зоны проводимости;
- 4) в определении возможных каналов рекомбинации электронно-дырочных пар при различных температурах.

Кроме того, трудно определить слабое поглощение не прямой зоны на фоне низкоэнергетического хвоста прямого свободного экситона (ПСЭ) и примесного поглощения в поляризации $E \perp C$. С другой стороны, трудно вырастить кристаллы с осью C , лежащей в плоскости слоев, чтобы иметь возможность получить спектр поглощения в поляризации $E \parallel C$.

Некоторые особенности спектров поглощения и ФЛ связывают с предположением [21] о существовании резонанса в GaSe между ПСЭ и дном не прямой зоны проводимости. Экситонные состояния вблизи $k = 0$ вырождены с состояниями не прямой зоны вблизи $k = k^M$. Переходы между ПСЭ и электроном не прямой зоны происходят при рассеянии на примесях или с участием фононов.

Взаимодействия электронов с оптическими фононами в полупроводниках рассмотрено во многих работах (см., например, [28]). Длинноволновый оптический фонон соответствует относительным смещениям атомов внутри примитивной элементарной ячейки. В неполярных кристаллах взаимодействие носителей заряда с оптическими фононами приводит к изменению энергий электронов, изменяя длину связи и (или) угол между связями. Такое взаимодействие электронов с оптическими фононами описывается посредством деформационного потенциала (по аналогии с взаимодействием электронов с акустическими фононами).

В полярных кристаллах длинноволновый продольный оптический (LO) фонон соответствует однородным относительным смещениям противоположно заряженных атомов внутри примитивной ячейки, что приводит к возникновению макроскопического

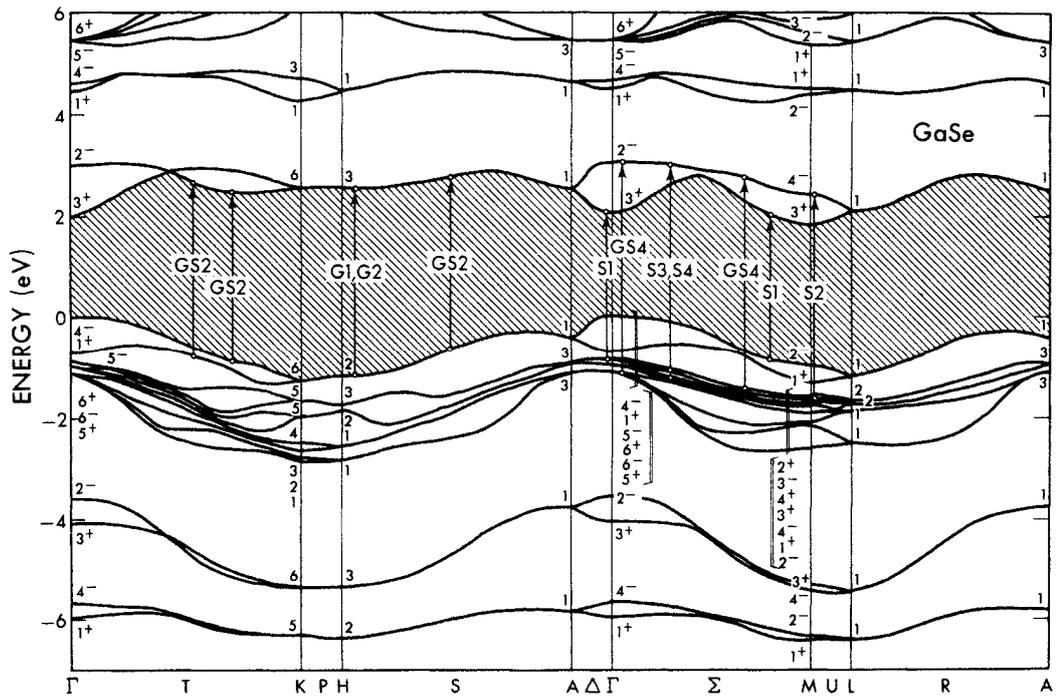


Рис. 1.3. Структура энергетических зон GaSe [27].

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A_1'	1	1	1	1	1	1
A_2'	1	1	-1	1	1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1
E''	2	-1	0	-2	1	0



Рис. 1.4. Структурно-групповой теоретический анализ колебаний решетки для ϵ -GaSe.

Неприводимые представления для D_{3h} и матричные формы для элементов D_{3h} . Колебания в Γ точке и их неприводимые представления. Правила отбора для Рамановского рассеяния (R) и для ИК-спектров (IR) [31].

электрического поля E_{LO} . Такое взаимодействие электронов с LO фононами называется Фрёлиховским взаимодействием (взаимодействием электронов с макроскопическим кулоновским потенциалом поля E_{LO}).

Из ряда работ, включающих теоретические исследования [26], исследования холловской подвижности [37 и 38] и измерения поглощения [38 - 40] известно, что в GaSe основным видом взаимодействий носителей с фононами являются взаимодействия посредством деформационных потенциалов неполярных оптических A'_1 фононов. Эти поперечные оптические фононы соответствуют противофазным колебаниям партнеров связанных пар атомов Ga вдоль оси C. Энергия неполярного оптического A'_1 фонона составляет 16,7 мэВ.

Структурно-групповой теоретический анализ колебаний решетки для ϵ -GaSe представлен в работе [31], где также показаны смещения атомов, соответствующих нормальным колебаниям для ϵ -GaSe в точке Γ (рис. 1.4) и их неприводимые представления.

Авторы работы [41] отмечают, что в соответствии с правилами отбора [26], непрямой переход ($M_3^+ \rightarrow \Gamma_4^-$) может включать в себя только фононы, имеющие представления A'_1 или E' в точке Γ . Два основных типа колебаний решетки кристалла ϵ -GaSe, соответствующих этим фононам показаны на рис. 1.5.

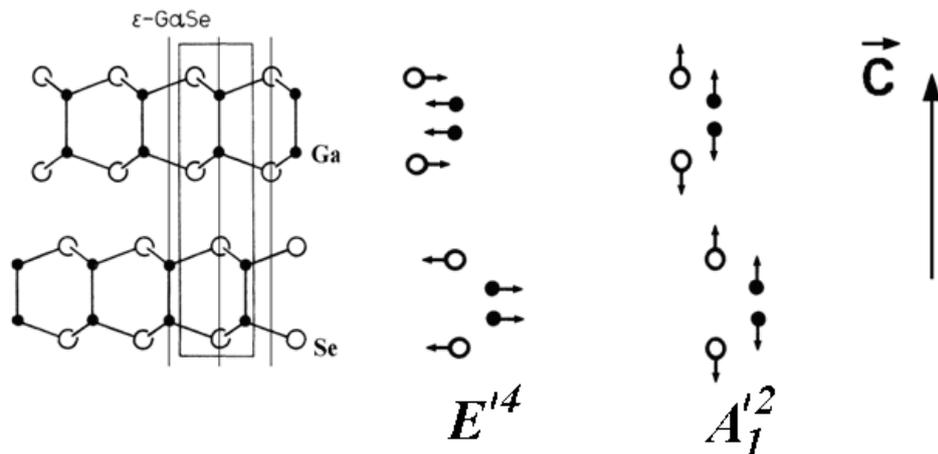


Рис. 1.5. Полярный продольный оптический (LO) фонон $E'(2^2)$: $\hbar\omega = 31,3$ мэВ (252 см^{-1}); неполярный оптический фонон $A'_1(1^2)$: $\hbar\omega = 16,7$ мэВ (134 см^{-1}). Обозначение фононов на рисунке дано в соответствии с работой [25]. C - оптическая ось кристалла.

В работе [3] было проведено всестороннее исследование динамики остывания неравновесных носителей заряда (ННЗ) и формирования экситонов в GaSe с применением метода развернутой во времени ФЛ с фемтосекундным разрешением. Авторы [3] подтвердили, что в GaSe доминирует взаимодействие электронов с двумя типами оптических фононов. Очень быстрая (в субпикосекундном диапазоне) первоначальная релаксация энергии носителей объясняется Фрелиховским взаимодействием с продольными оптическими E' (2^2) фононами. Через 1 пикосекунду происходит замедление процесса остывания ННЗ, связанное с ростом неравновесной заселенности оптической E' (2^2) фононной моды. В последующей, более медленной, фазе процесса остывания ННЗ доминирует взаимодействие ННЗ с неполярными оптическими A_1' (1^2) фононами. Согласно данным работы [3], носители связываются в экситоны примерно за 30 пикосекунд.

Упрощенная структура верхней валентной зоны и нижней зоны проводимости GaSe (4К) изображена на рис. 1.6. Значения энергий взяты из работ [33, 42], а значения эффективных масс носителей вблизи экстремумов зон - из работы [43]. Величины боровских радиусов экситонов приведены в работе [17]: $a_B^V = 3,7$ нм, $a_B^M = 2,3$ нм.

Коэффициент поглощения (ЕЛС) $\alpha = 10^3$ см⁻¹ (2,33 эВ) и $\alpha = 10^5$ см⁻¹ (3,68 эВ) [39 и 45], статическая диэлектрическая проницаемость кристалла $\epsilon_s = 9,3$ [46]; время жизни экситона $\tau_R = 0,1$ нс [17 и 47].

Электрон обладает наименьшим возможным значением энергии в шести точках М, эквивалентных вследствие симметрии, на поверхности ЗБ. Поверхности постоянной энергии, которая слегка превышает минимальную энергию, может быть представлена шестью полуэллипсоидами. Для каждой пары экстремумов два полуэллипсоида вместе дают один целый эллипсоид. Окрестности эквивалентных экстремумов с эллипсоидальными изоэнергетическими поверхностям и образуют эквивалентные по энергии долины (см., например, [48]). Энергетический спектр GaSe является многодолинным с тремя эквивалентными по энергии долинами.

Авторы работы [42] предположили, что в возбужденном кристалле электроны термализованы в абсолютный минимум зоны проводимости (в точку М), а дырки - в вершину валентной зоны (в точку Г). Поэтому существуют два канала электронно-дырочной рекомбинации - через непрямую и прямую зоны. Согласно выполненным измерениям, первый канал преобладает при низких уровнях возбуждения и низких температурах, а второй канал через прямую зону доминирует при высоких температурах и больших уровнях возбуждения.

Альтернативное предположение о термализации электронов сделано в работах [18 и 49]: электроны термализованы в окрестности каждой из точек Γ и M зоны проводимости. Поэтому при низких температурах и низких уровнях возбуждения происходит как прямая, так и непрямая рекомбинация электронно-дырочных пар. Тепловое равновесие между ПСЭ и непрямыми свободными экситонами (НСЭ) существует при $T > 80\text{K}$.

По данным из работ [18, 42 и 49] каналы электронно-дырочной рекомбинации в GaSe с участием неполярных оптических A_1' (1^2) фононов и продольных оптических E' (2^2) фононов представлены на рис. 1.7. В настоящей работе мы исследовали спектры спонтанной ФЛ ϵ -GaSe при различной энергии квантов возбуждающего излучения и различной плотности мощности возбуждения.

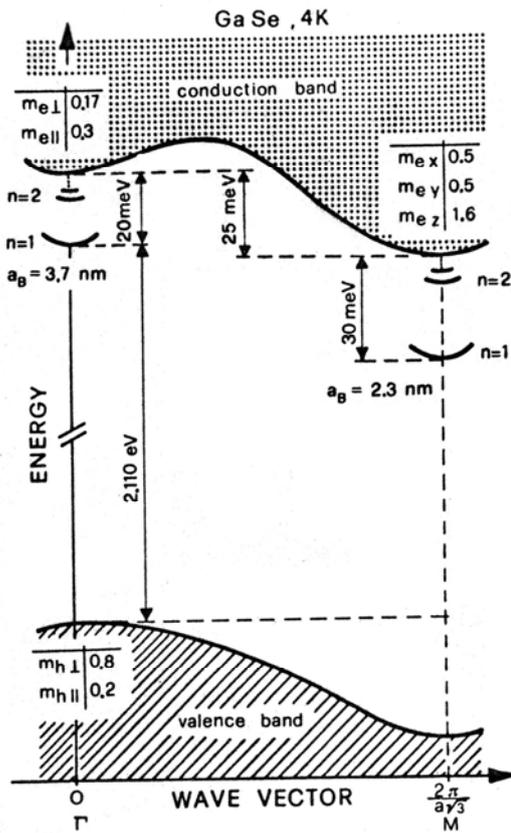


Рис. 1.6. Упрощенная структура энергетических зон GaSe [17 и 44].

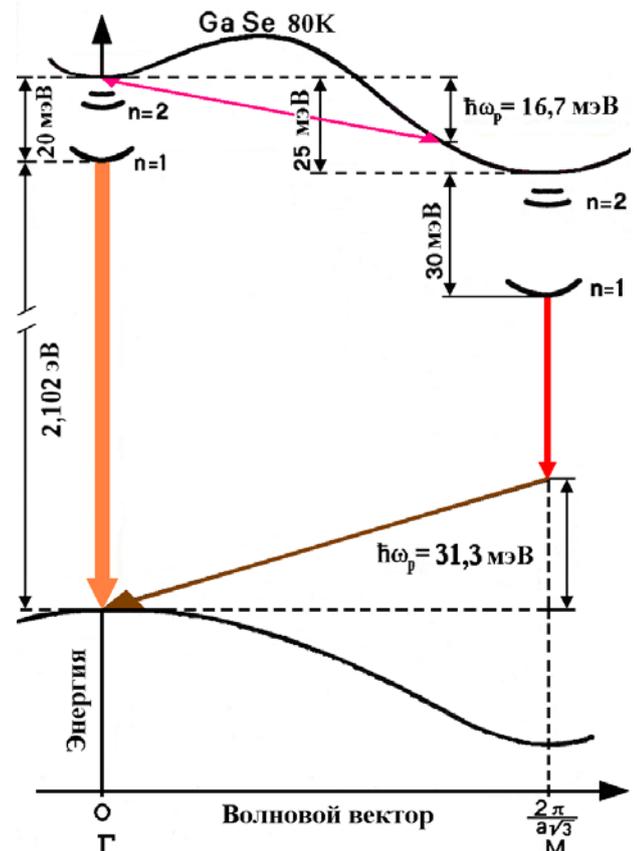


Рис. 1.7. Каналы электронно-дырочной рекомбинации в GaSe [18, 42 и 49].

1.2. Эволюция коллективных явлений в системе неравновесных носителей заряда высокой плотности в полупроводниках.

Данный раздел посвящен изучению процессов, связанных с созданием в объемном полупроводнике неравновесных носителей заряда (ННЗ) более высокой плотности ($\sim 10^{19}$ см $^{-3}$), чем в предыдущем разделе Главы 1 ($\sim 10^{17}$ см $^{-3}$).

Освещение полупроводника фотонами с энергией $\hbar\omega$, превышающей ширину запрещенной зоны E_g на величину, на много большую, чем kT , приводит к образованию горячих электронов и дырок с «избыточными» кинетическими энергиями ΔE_e и ΔE_h , соответственно, (здесь m_e^* и m_h^* - эффективные массы носителей заряда) [50]:

$$\Delta E_e = (\hbar\omega - E_g) \left[1 + m_e^* / m_h^* \right]^{-1} \quad (1.4 a)$$

и

$$\Delta E_h = (\hbar\omega - E_g) - \Delta E_e \quad (1.4 б).$$

В зависимости от энергии фотонов лазерного излучения и его интенсивности, в полупроводнике могут быть реализованы такие плотности неравновесных носителей заряда, которые на несколько порядков превышают их равновесные значения [51]. Это, в свою очередь, сказывается на величине различных макроскопических параметров, определяющих оптические характеристики системы. В зависимости от степени возбуждения и структуры полупроводника, релаксация возбужденных ННЗ может происходить по разным каналам [51÷53]. В Таблице 1.1 приведены характерные времена различных микроскопических процессов, определяющих пространственно-временную эволюцию электронов и дырок сразу после оптического возбуждения [52÷54].

Таблица 1.1. Характерные времена различных микроскопических процессов.

Микроскопический процесс	Характеристическое время (с)
Рассеяние типа носитель-носитель	$10^{-15} - 10^{-12}$
Рассеяние между долинами	$\geq 10^{-14}$
Рассеяние внутри долины	$\sim 10^{-13}$
Термализация типа носитель - оптический фонон	$\geq 10^{-12}$
Взаимодействие типа оптический фонон - акустический фонон	$\sim 10^{-11}$
Диффузия носителя (0,1 мкм)	$\sim 10^{-11}$
Оже рекомбинация (плотность носителей 10^{20} см^{-3})	$\sim 10^{-10}$
Излучательная рекомбинация	$\geq 10^{-9}$
Диффузия решеточного тепла (1 мкм)	$\sim 10^{-8}$

Основываясь на данных из обзорных работ [52 и 54], можно предположить следующий сценарий релаксации ННЗ в полупроводнике с эквивалентными долинами. «Быстрая» релаксация импульса происходит в фемтосекундном интервале времени за счет упругого и неупругого рассеяния носителей тока друг на друге. Рассеяние типа электрон-электрон ($e-e$) и дырка-дырка ($h-h$) приводит к, так называемой, «кулоновской термализации» — к процессу установления термодинамического равновесия внутри электронной и дырочной подсистем и позволяет описывать их распределениями Ферми-Дирака (Максвелла-Больцмана) с температурами T_e и T_h , соответственно. Электронно-дырочное ($e-h$) рассеяние приводит оба распределения в тепловое квазиравновесие с единой температурой.

Согласно [55], температура электронов T_e устанавливается в результате обмена энергией между электронами при $e-e$ рассеянии, при условии, что этот обмен протекает быстрее, чем обмен энергией между электронами и решеткой: $\tau_{ee}(\varepsilon) \ll \tau(\varepsilon)$.

Здесь $\tau_{ee}(\varepsilon)$ - время обмена энергией вследствие $e-e$ рассеяния, и τ - время релаксации энергии вследствие фононного рассеяния. Упомянутый выше критерий был сформулирован впервые в работе [56].

Характерное время установления «электронной температуры» T_e порядка $\tau_{ee}(\varepsilon)$. На этой стадии энергия к решетке практически не переходит; она полностью сохраняется в электронно-дырочной подсистеме. Эффект "отрыва" в несколько тысяч градусов температуры плотной плазмы свободных носителей от температуры решетки в

полупроводниках и металлах подтвержден как теоретическими работами (например [57]), так и экспериментально [58 и 59] благодаря развитию техники генерации фемтосекундных лазерных импульсов.

Дальнейшая релаксация энергии носителей происходит, в основном, благодаря электронам из окрестности центра зоны Бриллюэна, которые испускают оптические фононы. Кроме этого, электроны проводимости, могут испытывать рассеяние из центральной долины зоны в боковые долины (междолинное рассеяние). Это рассеяние сопровождается испусканием фононов с большими значениями волнового вектора (так называемые, «процессы переброса») [60]. Схема упомянутых выше процессов с участием электронов и фононов представлена на рис. 1.8.

Все образующиеся оптические фононы распадаются на два или более низкоэнергетических фонона (LA+LA или LA+LO, и так далее) в результате параметрических процессов, связанных с ангармонизмом решетки. Время этого распада зависит от температуры решетки, которое для оптических фононов из центра зоны, колеблется от 10 пикосекунд (пс), при криогенных температурах, до 4 пс или менее, при комнатной температуре [61]. Поскольку это время может оказаться продолжительнее, чем время термализации носителей заряда относительно решетки, то в процессе релаксации их энергии могут происходить обратные процессы с поглощением неравновесных оптических фононов. Таким образом, «горячие фононы» могут привести к замедлению релаксации энергии носителей в результате их перепоглощения [62 и 63].

При достаточно высоких концентрациях носителей электронно-дырочная рекомбинация происходит за время, большее, чем 100 пс посредством трехчастичного Оже-процесса. Другие возможные процессы рекомбинации происходят за еще более длительные временные интервалы.

Во многих полупроводниках время термализации носителей, определяемое частотой их столкновения с кристаллической решеткой ($\sim 10^{-12}$ с), значительно короче времени их жизни ($\sim 10^{-10} \div 10^{-9}$ с), ограниченного рекомбинацией. Время жизни неравновесных электронов и дырок достаточно велико, чтобы в результате кулоновского взаимодействия электронов и дырок возникли экситоны и их различные коллективные состояния. Если концентрация экситонов достаточно велика, взаимодействие между ними может привести к «сжижению» экситонного газа [64], т. е. к образованию относительно плотной электронно-дырочной фазы так называемой электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ), в которой все частицы связаны силами взаимного притяжения и среднее расстояние между ними порядка a_{ex} , а концентрация частиц $n_{ж} \sim a_{ex}^{-3} \sim (10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3})$. Эта фаза отличается от обычной

электронно-дырочной плазмы (ЭДП) в полупроводниках так же, как жидкие металлы (например, ртуть) отличаются от электронно-ионной плазмы: она удерживается внутренними силами и имеет вполне определенную равновесную плотность $n_{ж}$. ЭДЖ не растекается диффузионно по всему образцу, а занимает лишь ту часть его объема, которую может равномерно заполнить с плотностью $n_{ж}$ при заданном полном числе введенных в образец электронов и дырок. Для ЭДЖ характерно наличие определенной равновесной плотности $n_{ж}(T)$ и устойчивой резкой границы, отделяющей ее от газовой фазы экситонов с плотностью $n_{ex}(T) \ll n_{ж}(T)$. Переход газ-жидкость является фазовым переходом первого рода и характеризуется наличием критической концентрации носителей, как свободных, так и связанных в экситон, и критической температуры T_k [65].

Когда ННЗ в полупроводнике не хватает для заполнения всего образца жидкостью, то ЭДЖ существует в виде электронно-дырочных капель (ЭДК), форма которых благодаря поверхностному натяжению близка к сферической [66].

При больших концентрациях экситонов ($n_{ex} \cdot a_{ex}^{-3} \sim 1$), когда становится существенным их взаимодействие, кроме образования ЭДЖ и ЭДК могут образовываться свободные многочастичные комплексы, более сложные, чем экситон, - нейтральные экситонные молекулы (биэкситоны) [67].

Теоретически существует возможность образования «экситонной жидкости» [68]. Это могло бы иметь место, если бы в экситоне отношение m_h^* / m_e^* было бы много больше 10. В этом случае формирующиеся биэкситоны могли бы образовать диэлектрическую молекулярную жидкость, подобную жидкому водороду [69]. При $(m_h^* / m_e^*) < 10$ энергия диссоциации биэкситона $E_d \ll E_x$ (энергии связи экситона), что подтверждено экспериментально. Следовательно, ЭДЖ – вырожденная двухкомпонентная ферми-жидкость, в которой не существует ни биэкситонов, ни экситонов, а электроны и дырки полностью делокализованы и свободны, как электроны в металлах. Поэтому многочисленные попытки экспериментального обнаружения конденсации биэкситонов в полупроводниковых кристаллах, не увенчались успехом [70].

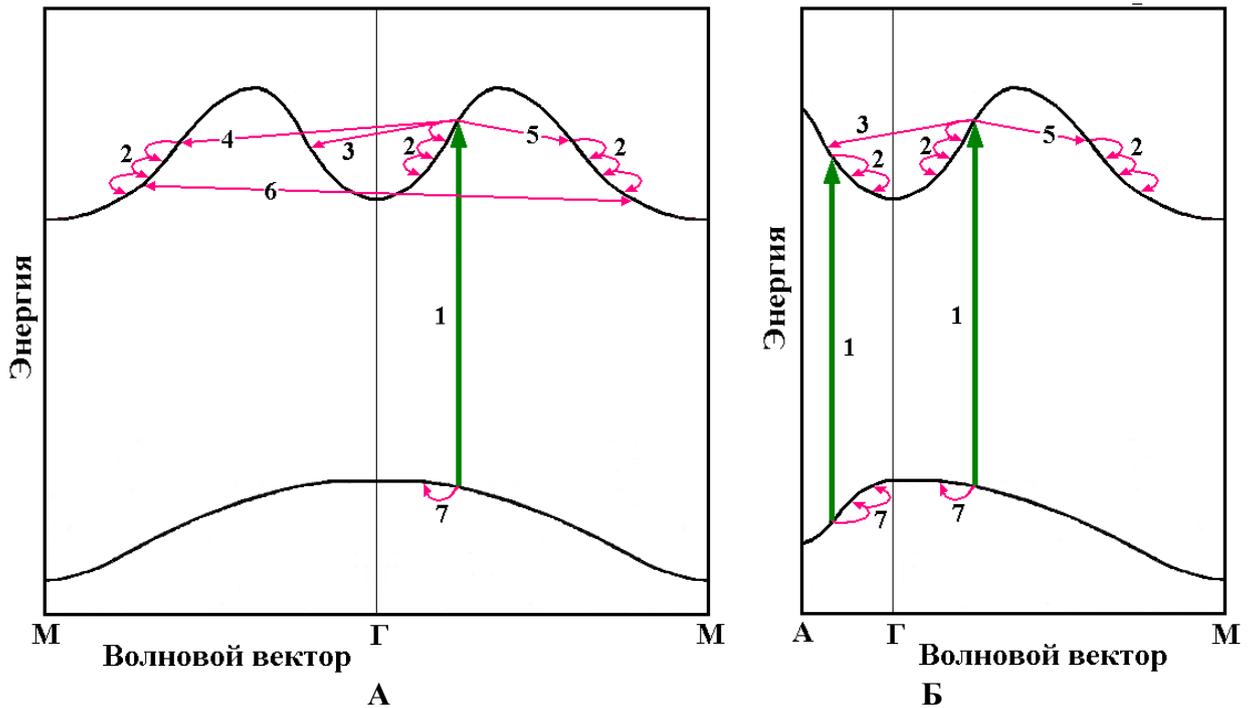


Рис. 1.8 А и Б. Схемы процесса возбуждения и релаксации ННЗ в кристалле с эквивалентными долинами для разных направлений волнового вектора при поглощении импульса лазерного излучения с энергией кванта $\hbar\omega$ (1). Рассеяние электронов на LO фононах внутри долины (2). Рассеяние дырок на LO фононах внутри долины (7). Рассеяние электронов внутри долины с участием фононов (3). Рассеяние электронов между долинами с участием фононов (4, 5, 6).

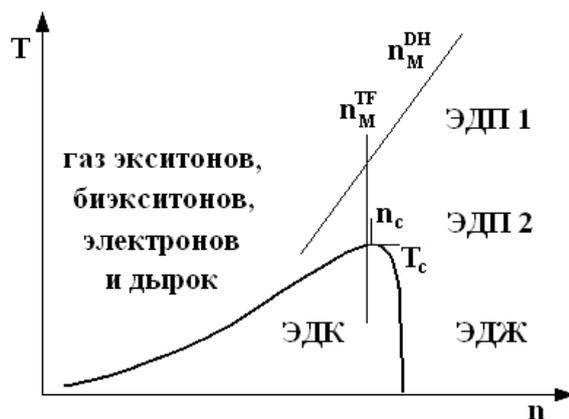


Рис. 1.9. Фазовая диаграмма в координатах температуры T и концентрации электронно-дырочных пар n . T_c – критическая температура. ЭДЖ - электронно-дырочная жидкость.

ЭДК - электронно-дырочные капли. ЭДП 1 – невырожденная электронно-дырочная плазма. ЭДП 2 – вырожденная электронно-дырочная плазма.

Рассмотрим положение перечисленных выше коллективных состояний электронов и дырок (ЭДЖ, ЭДК и ЭДП) на фазовой диаграмме в координатах температуры и концентрации электронно-дырочных пар, построенной по материалам работ [66; 71 и 72] и представленной на рис. 1.9. Трансформация диэлектрического газа экситонов в полностью ионизированную ЭДП происходит еще в газовой фазе и по существу является переходом диэлектрик-металл. Переход от бозе-газа экситонов к фермиевской ЭДЖ – фазовый переход Мотта, который возможен только при температурах ниже некоторой критической температуры T_c , что и показано на фазовой диаграмме.

Мотт [73] первый предложил простой критерий определения критической плотности электронно-дырочных пар n_{Mott} , при которой однородно расширяющийся металл переходит в диэлектрическую фазу. Он показал, что переход осуществляется, когда электронно-дырочная пара становится связанной за счет кулоновского потенциала, экранированного другими носителями заряда в системе. Многие авторы [71, 74 и др.] предполагали возможность, при которой переход диэлектрик-металл происходит вследствие экранирования кулоновского взаимодействия, приводящего к распаду экситонов (так называемый моттовский переход) еще в газовой фазе. Характерный пространственный масштаб экспоненциального затухания поля дается так называемым радиусом экранирования (РЭ), на котором происходит полное разделение зарядов в равновесной плазме. Другими словами, если РЭ l_c меньше, чем борковский радиус экситона a_B , то связанное состояние электронно-дырочной пары перестанет существовать, как показано на рис 1.10. Критическое значение l_c получено Моттом [75] из условия:

$$a_B l_c^{-1} = 1 \quad (1.5 a)$$

Более точные вычисления, проведенные авторами работы [76] показали, что критическое значение РЭ удовлетворяет условию: $l_c \approx 0,84a_B$ или $a_B l_c^{-1} = 1,19$, что соответствует

$$n_{Mott} \cdot a_B^3 = (1,19)^3 \quad (1.5 б),$$

По порядку величины РЭ равен длине пробега носителей за период плазменных колебаний. Автор книги [77] показывает, что приравнивая потенциальную энергию взаимодействия частиц и тепловую энергию частицы, можно получить величину РЭ в случае

невыврожденной ЭДП (распределение Больцмана), что соответствует приближению дебаевской экранировки. В системе СГСЭ автор получает:

$$l_{DH} = \left(\frac{\varepsilon_S k_B T}{4\pi e^2 n_p} \right)^{1/2} \quad (1.6),$$

$$n_{Mott}^{DH} = (1,19)^2 \frac{\varepsilon_S k_B T}{4\pi e^2 a_B^2} \quad (1.7),$$

где l_{DH} - РЭ Дебая-Хюккеля и соответствующая этому переходу плотность электронно-дырочных пар n_{Mott}^{DH} . Случай вырожденной ЭДП (распределение Ферми-Дирака) также

рассмотрен в книге [77]. Приравнивая потенциальную энергию взаимодействия частиц к энергии Ферми частицы, что соответствует приближению экранировки Томаса-Ферми.

Используя величину a_B , получаем:

$$l_{TF} = a_B^{1/2} \left(\frac{\pi}{4^3 \cdot 3 n_p} \right)^{1/6} \left(\frac{m_{oe} \cdot m_{oh}}{(m_{oe} + m_{oh})^2} \right)^{1/2} \quad (1.8),$$

$$n_{Mott}^{TF} = a_B^{-3} \frac{\pi (1,19)^6}{4^3 \cdot 3} \left(\frac{m_{oe} \cdot m_{oh}}{(m_{oe} + m_{oh})^2} \right)^3 \quad (1.9),$$

где l_{TF} - РЭ Томаса-Ферми и соответствующая этому переходу плотность электронно-дырочных пар n_p обозначена n_{Mott}^{TF} . Оптические массы электрона и дырки (m_{oe}, m_{oh}) и массы плотностей состояний (m_{de}, m_{dh}) в случае одноосных эллипсоидов определяются с помощью следующих выражений:

$$m_{oe,h}^{-1} = \frac{1}{3} (m_{||e,h}^{-1} + 2m_{\perp e,h}^{-1}) \quad (1.10 a),$$

$$m_{de,h} = (m_{||e,h} \cdot m_{\perp e,h}^2)^{1/3} \quad (1.10 б).$$

Авторы работы [71] отмечают, что наличие такого большого числа носителей в пределах небольшой области взаимодействия приводит к многочастичным эффектам, которые не заметны при низких плотностях носителей и для описания которых необходим учет межэлектронного взаимодействия в приближении метода самосогласованного поля. Некоторыми из этих эффектов являются не только рассмотренное выше экранирование

экситонов, исследованное в работах [78 и 79], но и рассмотренная авторами работ [80 ÷84] перенормировка ширины запрещенной зоны из-за эффектов обмена и корреляции между носителями.

В квантовой механике, как известно, состояние системы электронов описывается антисимметричной волной функцией, а межэлектронное взаимодействие рассматривается в приближении метода самосогласованного поля, в котором волновая функция всей системы частиц выражается через волновые функции отдельных частиц. Метод самосогласованного поля находит применение в физике твердого тела, где рассмотрены эффекты обмена и корреляции между носителями в вырожденной плазме (см., например, [85]).

Согласно принципу Паули: два электрона с одинаковым направлением спина не могут находиться в одной ячейке фазового пространства, что эквивалентно отталкиванию между ними. Это приводит также к корреляции во взаимном расположении (в пространстве) электронов с параллельными спинами, которой соответствует обменная энергия. Этот квантомеханический эффект можно приписать существованию в системе «фермиевской дырки», обусловленной принципом Паули. Кроме того, существует корреляция между электронами с противоположно направленными спинами вследствие Кулоновского отталкивания между ними, она обуславливает свой специфический вклад в энергию системы – корреляционную энергию. Этот эффект можно приписать существованию в системе «корреляционной дырки» (корреляции разряжения), в отличие от «фермиевской дырки», обусловленной принципом Паули.

Обменная энергия увеличивает среднее расстояние между электронами с одинаковыми спинами и соответственно уменьшает их общую энергию отталкивания. Уменьшение члена энергии отталкивания означает понижение полной (суммарной) энергии электронной системы. Такие же аргументы справедливы и для дырок. Корреляционная энергия не зависит от спина и отражает то обстоятельство, что система электронно-дырочных пар может понижать свою энергию и далее (дополнительно), если распределение электронов и дырок по отношению друг к другу не случайное, а в окрестности дырки электрон находится с большей вероятностью, чем другая дырка и наоборот.

Полная энергия E_p , приходящаяся на одну электронно-дырочную пару определяется кинетической энергией электрона и дырки $E_{кин}$ (энергией Ферми), их обменной $E_{об}$ и

корреляционной энергией $E_{\text{корр}}$. Кинетическая энергия электрона и дырки в единицах экситонного ридберга может быть вычислена стандартным образом (см., например, [71]):

$$E_{\text{кин}} = \frac{A}{r_S^2} \quad (1.11),$$

где A – положительная константа, определяемая зонной структурой полупроводника, а r_S – безразмерный параметр, который измеряет среднее расстояние между частицами.

$$r_S = \left(\frac{3}{4\pi n_p} \right)^{1/3} a_B^{-1} \quad (1.12),$$

где n_p – плотность электронно-дырочных пар, а a_B – боровский радиус экситона.

Для вычисления суммы корреляционной и обменной энергий $E_{\text{корр}} + E_{\text{обм}}$ в единицах экситонного ридберга в работе [86] было предложено простое, универсальное выражение:

$$E_{\text{корр}} + E_{\text{обм}} = \frac{-a - br_S}{c + dr_S + r_S^2} \quad (1.13),$$

где a, b, c, d – положительные константы.

Полная энергия E_{Π} электронно-дырочной пары равна $E_{\Pi} = E_{\text{кин}} + E_{\text{корр}} + E_{\text{обм}}$, тогда

$$E_{\Pi} = \frac{A}{r_S^2} - \frac{a + br_S}{c + dr_S + r_S^2} \quad (1.14).$$

Различные фазовые состояния плотной электронно-дырочной плазмы и сопутствующие эффекты (экранирование взаимодействия между ННЗ, перенормировка ширины запрещенной зоны из-за эффектов обмена и корреляции между носителями) могут быть исследованы оптическими методами и проявляются в спектрах ФЛ сильно возбужденных полупроводников. Эти вопросы подробно обсуждаются, например, в работах [72, 84 и 87]. На рис. 1.11 показаны изменения электронных состояний сильно возбужденного полупроводника и влияние этих изменений на спектр ФЛ. Корреляционное и обменное взаимодействия – два основных механизма, ведущих к перенормировке собственной энергии частиц. Оба воздействия критически зависят от плотности носителей в плазме и приводят к результирующему понижению собственной энергии частиц.

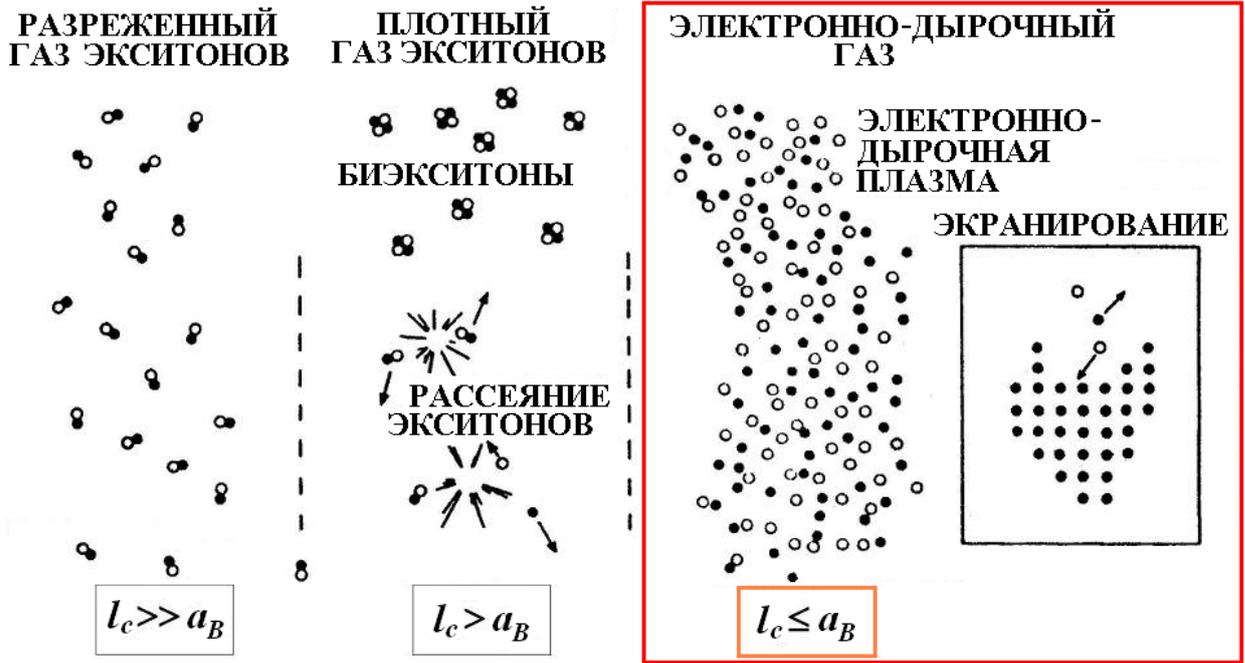


Рис. 1.10. Эволюция коллективных явлений в системе экситонов, электронов и дырок в зависимости от их концентрации. l_c - радиус экранирования. a_B - боровский радиус экситона.

По материалам работ [71, 77 и 83].

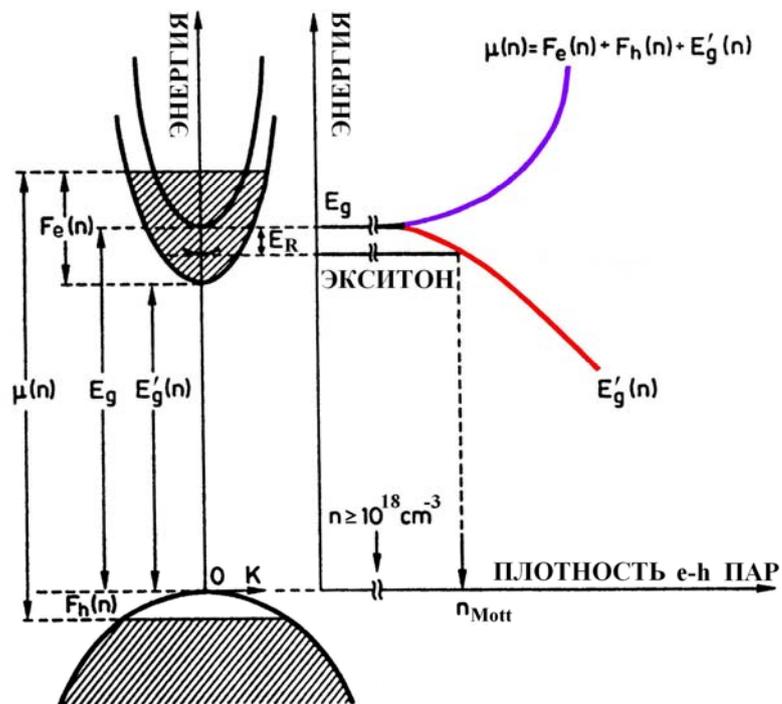


Рис. 1.11. Изменения электронных состояний сильно возбужденного полупроводника. По материалам работ [72, 83, 84 и 87].

Качественно это отражает энергию, потерянную носителями одного и того же типа при уклонении друг от друга под действием кулоновского расталкивания (корреляции) и обменного взаимодействия. Вследствие этой потери энергии запрещенная зона кристалла (E_g) уменьшается пропорционально плотности ЭДП как $E'_g(n)$ (см. левую часть рис. 1.11), в то время как электроны и дырки заполняют соответствующие зоны вплоть до уровней Ферми ($F_e(n)$ и $F_h(n)$), в соответствии с квазиравновесным распределением Ферми. Как следствие, при увеличении плотности носителей, ФЛ ЭДП смещается в красную область и уширяется, (см. правую часть рис. 1.11) отражая сокращение запрещенной зоны и увеличение химического потенциала электронно-дырочной пары $\mu(n)$. С учетом перенормировки запрещенной зоны, химический потенциал равен:

$$\mu(n) = F_e(n) + F_h(n) + E'_g(n) \quad (1.15).$$

Таким образом, можно непосредственно сопоставить низко- и высокоэнергетические хвосты ФЛ ($\hbar\omega_R$ и $\hbar\omega_V$) с ожидаемыми положениями края перенормированной запрещенной зоны и химического потенциала, а ширина линии излучения соответствует суммарному квазиуровню Ферми для ЭДП: $F_e(n) + F_h(n)$.

Автор работы [83] исследовал зависимость ширины запрещенной зоны E'_g и энергии ридберга E_R основного экситонного состояния от плотности электронно-дырочных пар n . В работе показано, что экситоны приблизительно сохраняют величину своей абсолютной энергии с увеличением n до тех пор, пока энергия связи $E_R(n)$ не обратится в нуль при плотности n_{Mott} . Сохранение энергии экситона обусловлено почти полной компенсацией двух эффектов. С одной стороны уменьшение $E'_g(n)$ с увеличением n должно сдвигать энергию экситона в красную область. С другой уменьшение энергии связи экситона $E_R(n)$ с увеличением n , обусловленное экранированием кулоновского взаимодействия, сдвигает энергию экситона ближе к дну зоны, т.е. в синюю область. Важный вывод работы [2.34]: при плотности n_{Mott} , соответствующей переходу Мотта и введенной выражением (1.9) кривые $E_R(n)$ и $E'_g(n)$ пересекаются (рис. 1.11), т. е. $E_R(n_{Mott}) = E_g - E'_g(n_{Mott})$.

В работах [17, 33 и 42], упомянутых в выше (параграф 1.1), авторами была отмечена особенность зонной структуры GaSe - разность в энергии между минимумами прямой и непермой зоны проводимости, составляет всего лишь 25 мэВ. Такая особая структура зоны

позволила авторам работ [17, 88 и 89] предположить, что в сильно возбужденном GaSe ЭДП может быть 3-х компонентной и содержать «прямые» электроны вблизи точки Γ_3^+ зоны Бриллюэна (ЗБ), «непрямые» электроны (M_3^+) и дырки (Γ_3^+). В работе [17] проведены измерения спонтанной ФЛ, выполненные в сильно возбужденном GaSe (уровни возбуждения вплоть до $2,6 \text{ МВт/см}^2$) при 2К. Полученный спектр излучения состоял из 2-х полос ($\lambda_1 = 592 \text{ нм}$ и $\lambda_2 = 602 \text{ нм}$), что авторы связали с одновременным существованием прямой и непрямой ЭДП. В работе [88] выполнены спектральные измерения ФЛ кристалла GaSe с помощью пикосекундного лазера (максимальный уровень возбуждения 710 МВт/см^2) в области температур от 77К до 300К. Авторы Yao и Alfano обнаружили две интересные особенности. Во-первых, спектр излучения состоял из двух полос: низкоэнергетической полосы (605 нм при 77К), приписываемой стимулированному излучению, относящемуся к рекомбинации ЭДП из не прямой зоны (IENP), и высокоэнергетической полосы (591.8 нм при 77К), приписываемой излучательным процессам экситон-электронного рассеяния. Во-вторых, Yao и Alfano установили, что при 300К и плотности носителей около $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, такое экситон-электронное излучение претерпевает непрерывный переход в излучение ЭДП из прямой зоны (DENP). Две полосы излучения в экспериментальных спектрах спонтанной ФЛ кристалла GaSe, полученные в работе [89] в широком диапазоне температур (10-300К) при высоких уровнях возбуждения, авторы интерпретируют как одновременную излучательную рекомбинацию DENP и IENP. Все эти результаты позволяют предположить, что DENP и IENP могут существовать в GaSe одновременно.

В работах [17 и 89] механизм излучательной рекомбинации IENP из точки M ЗБ объяснен излучательными безфононными переходами, вероятность которых велика при наличии высокой концентрации примеси и дефектов упаковки кристаллической решетки. Авторы работы [88] отмечают сложность точно установить механизм излучательной рекомбинации IENP ввиду недостаточно хорошо изученной структуры электронной зоны GaSe. В работе [84] авторы в подтверждении своей теории об ответственности дефектов и примесей в GaSe за возможность излучения ЭДП из точки M ЗБ ссылаются на работы по ФЛ ЭДП твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [90].

В работе [91] в спектре ФЛ сильно возбужденного кристалла GaSe получены две полосы λ_1 и λ_2 , спектральное положение которых имеет сходство с полосами λ_1 и λ_2 из работ [17, 88 и 89]. Однако, в отличие от выводов, сделанных в этих работах относительно возможности одновременного существования в GaSe DENP и IENP, авторы работы [91]

связывают обе полосы в спектре с излучательной рекомбинацией только ДЕНР. Т.е., они считают, что длинноволновая полоса связана со стимулированным излучением вырожденной ЭДП, с участием носителей прямой зоны, в то время как коротковолновая полоса – со спонтанным излучением невырожденной ЭДП, с участием носителей также из прямой зоны.

Таким образом, полосы ФЛ со спектральным положением, близким к указанным выше полосам λ_1 и λ_2 были зарегистрированы различными авторами в спектрах сильно возбужденных кристаллов GaSe, однако единое мнение об определяющих их физических процессах в настоящее время отсутствует.

1.3. Изучение энергетического спектра и оптических свойств квантоворазмерных полупроводниковых 2D-структур.

В предыдущих параграфах рассматривались образцы объемных кристаллов, размеры которых не влияли на их физические характеристики. Данный параграф посвящен изучению полупроводниковой гетероструктуры, оптические свойства которой определяются ее геометрическими размерами.

Изменения в физических свойствах кристалла следует ожидать при уменьшении его размеров до величины сравнимой с длиной волны де Бройля носителей заряда. В этом случае необходимо учитывать влияние ограничения движения электронов и дырок на электронные, термодинамические и оптические свойства образца.

В работе [92] впервые было показано, что при некотором предельном размере малой металлической частицы непрерывная зона проводимости электронов преобразуется в набор дискретных уровней энергии. Используя квазиклассическое приближение, автор работы [92] вывел закон квантования энергии движения электронов (в приближении эффективной массы) и нашел расстояния между уровнями размерного квантования в энергетическом спектре электронов. Детально свойства малых металлических частиц были изучены в теоретических работах [93 и 94], для случая, когда среднее расстояние между электронными уровнями в частице больше kT_e и дискретность электронных состояний должна играть существенную роль. Идея размерного квантования нашла отражение в теории осцилляции термодинамических характеристик тонких слоев металла [95]. В работе [96] было получено первое экспериментальное подтверждение наличия квазидискретного спектра электронов в тонких пленках Bi: наблюдались осцилляции подвижности, постоянной Холла и магнетосопротивления при изменении толщины пленки.

В металлах длина волны электрона λ_e порядка периода решетки. Поэтому в реальных металлических пленках, содержащих много атомных слоев, квантовые размерные эффекты проявляются слабо и носят характер поправок к свойствам массивных образцов. Для невырожденного электронного газа в полупроводниках λ_e определяется эффективной массой m_e^* и температурой T_e :

$$\lambda_e \approx \frac{h}{\sqrt{m_e^* k T_e}} \quad (1.16).$$

λ_e может на несколько порядков превышать межатомные расстояния и иметь величину в десятки нанометров при 300К. Поэтому полупроводники – наилучший объект для наблюдения квантоворазмерных эффектов.

Метод выращивания на подложке наиболее совершенных сверхтонких (от 1 до 100 нм) полупроводниковых эпитаксиальных слоев (пленок) получил название молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и впервые был разработан авторами обзора [97]. Этим методом стало возможным получать последовательности большого числа слоев разного состава толщиной от 5 до 10 нм с резкими границами между слоями. Методом МЛЭ впервые были созданы структуры, получившие название квантовых ям (КЯ). В такой структуре тонкий слой полупроводника – «яма», расположен между двумя тонкими слоями другого полупроводника с большей шириной запрещенной зоны («барьеры»). Квантование энергии электронов и дырок происходит внутри слоя образующего «яму».

В 1974 году были проведены два эксперимента, послужившие началом стремительного развития исследований сверхтонких полупроводниковых слоев. В структуре с КЯ были использованы соединения $A^{III}B^V$, имеющие близкие параметры решетки [98]: для ямы – GaAs ($E_g = 1,507$ эВ), а для барьера – $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ ($E_g = 1,888$ эВ). В структуре с одной ямой авторы работы [99] зарегистрировали осциллирующее поведение перпендикулярного дифференциального сопротивления, обусловленного резонансным туннелированием электронов через потенциальные барьеры. Осцилляции сопротивления авторы объяснили наличием двух уровней размерного квантования в яме шириной 5 нм. Оптические измерения, проведенные авторами работы [100] наглядно продемонстрировали квантование энергии в квантовых ямах различной ширины. Например, в яме шириной 21 нм авторы наблюдали четыре уровня размерного квантования. Работы [99 и 100] экспериментально подтвердили квантование энергии частицы в потенциальной яме, теоретическая задача, о которой еще раньше была включена в учебники по квантовой механике [например, 101].

Теоретические модели для описания движения электронов и дырок в тонкой пленке узкозонного полупроводника, выращенного между двумя слоями широкозонного полупроводника, рассматривались во многих работах [например, 102, 103] и монографиях [например, 104 -106]. Авторы обычно используют приближение эффективной массы и сводят задачу о нахождении спектра разрешенных состояний вблизи краев зон к решению уравнения Шредингера для свободной частицы с эффективной массой m^* .

Для простой изолированной изотропной энергетической зоны в объемном кристалле (3-D система) решение уравнения Шредингера в приближение эффективной массы будет иметь вид плоской волны

$$\Psi(x, y, z) = (L_x L_y L_z)^{-1/2} \exp[i(K_x x + K_y y + K_z z)] \quad (1.17),$$

где L_x, L_y, L_z размеры кристалла. Связь энергии E с волновым вектором K представляется в виде

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) \quad (1.18).$$

В самой простой модели тонкой полупроводниковой пленки движение электрона будет определяться периодическим потенциалом кристаллической решетки и дополнительным потенциалом $U(z)$, который ограничивает движение вдоль оси z .

$$U(z) = \begin{cases} 0 & \text{при } 0 < z < W, \\ \infty & \text{при } z < 0 \text{ и } z > W, \end{cases} \quad (1.19),$$

где W – толщина пленки. Ограничимся рассмотрением энергетических состояний только у края зоны с изотропным законом дисперсии, в данном случае ($U(z) = 0 = \text{const}$ для $0 < z < W$) воспользуемся приближением эффективной массы. Движение электронов проводимости с массой m_e^* вдоль осей x и y (в плоскости пленки) оказывается свободным, а движение вдоль оси z будет ограничено потенциалом $U(z)$ (квазидвумерная система или 2-D система).

С учетом граничных условий ($\Psi = 0$ при $z = 0$ и $z = W$) для данного профиля потенциала одноэлектронные нормированные волновые функции и энергетический спектр электронов можно представить в виде

$$\Psi(x, y, z) = \left(\frac{2}{L_x L_y W} \right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi}{W} z\right) \exp[i(K_x x + K_y y)] \quad (1.20);$$

$$E(n, K_x, K_y) = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left(\frac{\pi}{W}\right)^2 n^2 + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (K_x^2 + K_y^2) \quad (1.21),$$

здесь L_x, L_y - размеры пленки в плоскости xu (предполагается, что $L_x, L_y \gg W$); $n = 1, 2, 3, \dots$

В такой 2-D системе состояния электрона проводимости определяются тремя числами (n, K_x, K_y), энергетический спектр разбивается на отдельные перекрывающиеся двумерные подзоны $E_n = E_n(K_x, K_y)$, соответствующие фиксированным значениям n . Величины K_x и K_y могут принимать любые значения, т. е. движение электронов в плоскости пленки остается свободным.

На рис. 1.12.А представлена пленка толщиной W , нормаль к которой направлена по оси z . Волновая функция Ψ электрона на поверхности пленки обращается в 0, тогда на толщине W должно укладываться целое число полувольт де Бройля т. е. $\frac{\lambda_e}{2} = \frac{\pi}{|K_z|}$. Это условие определяет закон квантования проекции волнового вектора K_z :

$$|K_z| = \frac{\pi \cdot n}{W} \quad (1.22)$$

и закон квантования поперечного движения:

$$E_n(0) = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left(\frac{\pi}{W} \right)^2 n^2 \quad (1.23).$$

На рис. 1.12.Б приведен спектр энергии электронов $E_n(K_x, K_y)$, для разных K_z (n), который представляет собой систему параболоидов, вставленных друг в друга так, что дно каждого последующего расположено выше предыдущего. Дну параболоида $E_n(0)$ соответствует размерный уровень квантования энергии движения электрона поперек пленки. Представленный энергетический спектр электронов состоит из набора двумерных размерных подзон, каждая из которых содержит значения энергии для всевозможных K_x и K_y при заданном K_z . Когда электроны в плёнке заполняют одну или несколько двумерных подзон, то они образуют двумерный электронный газ.

На рис. 1.13.А представлена схема квантования энергии движения электрона и дырки поперек пленки (ямы) в структуре с многократно повторяющимися квантовыми ямами (МКЯ) так называемого типа I (рис. 1.13.Б). Такие МКЯ образуются при условии, что толщина слоев GaAs больше 2 нм или молярная доля Al меньше, чем 0,3. Каждая из энергетических зон 3-D GaAs распадается на систему 2-D подзон размерного квантования как показано на рис. 1.13.А. Для $n = 1$ дно зоны проводимости смещается вверх по энергии на величину

$$E_1^e = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left(\frac{\pi}{W} \right)^2 \quad (1.24).$$

Формулы (1.21) ÷ (1.23) справедливы и для дырок с соответствующей эффективной массой.

Потолки валентных зон для легкой lh и тяжелой hh дырки смещаются вниз на величины

$$E_1^{lh} = \frac{\hbar^2}{2m_{lh}^*} \left(\frac{\pi}{W} \right)^2 \quad (1.25),$$

$$E_1^{hh} = \frac{\hbar^2}{2m_{hh}^*} \left(\frac{\pi}{W} \right)^2 \quad (1.26)$$

соответственно. Таким образом, можно рассчитать систему 2-D подзон для $n = 2, 3, \dots$

Правила отбора по квантовому числу n разрешают только переходы между подзонами размерного квантования электронов и дырок (легкой lh и тяжелой hh) с одинаковыми значениями числа n .

В квантовой яме за счет сил кулоновского взаимодействия, электрон и дырка, которые заряжены противоположно образуют единую квазичастицу – экситон. Это рассматривалось в предыдущих параграфах для объемного кристалла. Однако, кулоновское взаимодействие электрона и дырки в 3-D и в 2-D структурах сильно различны по величине. Автор работы [107] показал, что кулоновское взаимодействие в тонких пленках сильно возрастает с уменьшением толщины пленки, если ее диэлектрическая проницаемость много больше диэлектрической проницаемости подложки. В соединениях $A^{III}B^V$ диэлектрические проницаемости ε_s являются близкими по величине [108] и обычное выражение для энергии кулоновского взаимодействия зарядов еще справедливо, если использовать среднее между материалами ямы и барьера значение величины ε_s .

В КЯ с шириной слоя W порядка экситонного борновского радиуса a_B^{3D} объемного полупроводника энергия размерного квантования $\hbar^2 \pi^2 / (2m_{e,h}^* (a_B^{3D})^2)$ становится сравнимой с энергией взаимодействия электрона и дырки $e^2 / (\varepsilon_s \cdot a_B^{3D})$ и спектр 3-D экситона начинает изменяться под действием потенциала ямы.

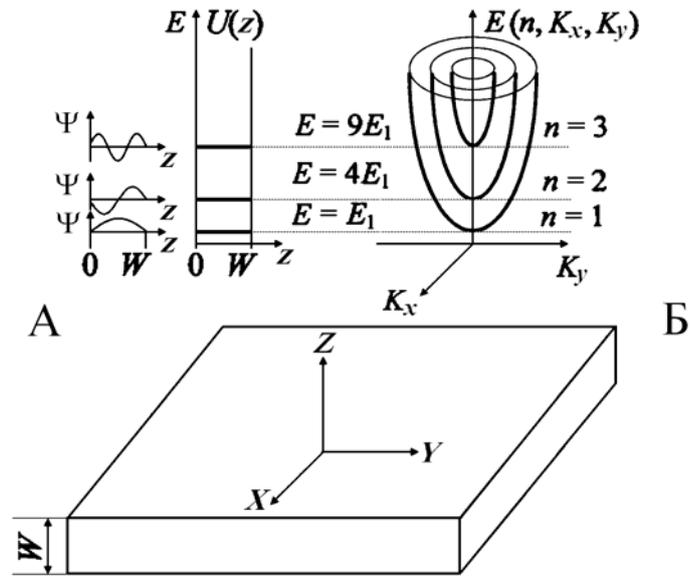


Рис. 1.12. Размерное квантование в полупроводниковой пленке.

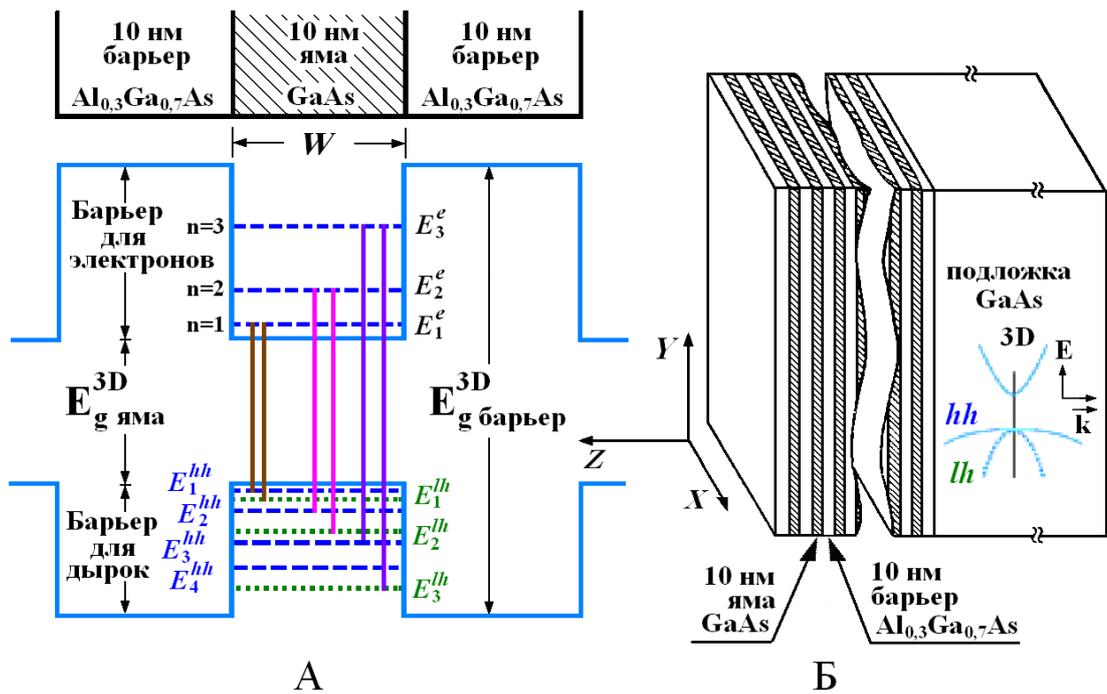


Рис. 1.13. Размерное квантование в полупроводниковой квантовой яме.

А. Уровни размерного квантования электронов: **-----** (e) и дырок: **.....** легкой дырки (lh); **-----** тяжелой дырки (hh).

Б. Квантовые ямы типа I.

Авторы работы [110] представили решение уравнения Шредингера для волновой функции двумерного экситона в приближение эффективной массы и с учетом кулоновского взаимодействия. В этом исследовании авторы развили теорию из работы [109] для случая ограничения движения электрона и дырки в условиях идеальной 2-D системы. Условие идеальности: координата $z = 0$ (т. е. бесконечно тонкая яма с $W = 0$). Это позволило получить точное решение для волновой функции двумерного экситона, вычислить его Ридберг E_{Rn}^{2D} и боровский радиус a_B^{2D} . Такое ограничение движения носителей ($z = 0$) приводит к замене главного квантового числа n на $(n - 1/2)$, что приводит к выражению для энергии связи идеального двумерного экситона:

$$E_{Rn}^{2D} = \frac{E_{R1}^{3D}}{(n - 1/2)^2} \quad (1.27),$$

где E_{R1}^{3D} - энергия связи основного состояния 3-D экситона, $n = 1, 2, 3, \dots$

Это приводит к увеличению в 4 раза Ридберга основного состояния идеального 2-D экситона:

$$E_{R1}^{2D} = 4E_{R1}^{3D} \quad (1.28).$$

Локализация плотности заряда в идеальном 2-D экситоне изменена так, что

$$a_B^{2D} = a_B^{3D} / 4 \quad (1.29),$$

где a_B^{3D} - боровский радиус 3-D экситон и справедливо выражение:

$$E_{R1}^{2D} \times a_B^{2D} = E_{R1} \times a_B^{3D} = \frac{e^2}{2\epsilon_S} \quad (1.30).$$

При переходе от предельного случая ($W = 0$) к реальной 2-D системе, т. е. при изменении отношения W/a_B^{3D} от 0 до бесконечности величина E_{R1}^{2D} плавно изменяется между значениями $4E_{R1}^{3D}$ и E_{R1}^{3D} . Этот случай рассмотрен авторами работ [111 и 112]. Наличие границ не позволяет получить точное аналитическое решение задачи о спектре экситона в квантовой яме даже для случая простых зон. В приближении эффективной массы эта задача сводится к отысканию решений уравнения Шредингера с гамильтонианом:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \hat{H}_4 + \hat{H}_5 + \hat{H}_6 \quad (1.31).$$

Использовалась цилиндрическая система координат (z, ρ, φ) , причем ось Z направлена поперек квантовой ямы, а начало координат совмещено с центром.

В выражении (1.31) $\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{II}}} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$ - оператор кинетической энергии относительного движения электрона и дырки в плоскости КЯ;

$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \frac{\partial^2}{\partial z_e^2}$, $\hat{H}_3 = -\frac{\hbar^2}{2m_{h\perp}^*} \frac{\partial^2}{\partial z_h^2}$ - операторы кинетической энергии движения электрона и дырки соответственно поперек плоскости КЯ;

$$\hat{H}_4 = -\frac{q^2}{\varepsilon_S [\rho^2 + (z_e - z_h)^2]^{1/2}} \quad (1.32)$$

- оператор энергии кулоновского взаимодействия электрона и дырки;

$\hat{H}_5 = V_{eW}(z_e)$, $\hat{H}_6 = V_{hW}(z_h)$ - потенциалы КЯ для электрона и дырки соответственно;

$1/\mu_{\text{II}} = 1/m_e^* + 1/m_{\text{hII}}^*$; μ_{II} - приведенная эффективная масса экситона в плоскости КЯ; m_{hII}^* - эффективная масса дырки в плоскости КЯ; $m_{h\perp}^*$ - эффективная масса дырки поперек КЯ. Решение уравнения Шредингера с гамильтонианом (1.31) находят приближенными методами.

Расчеты авторов работ [111 и 112] показали, что при уменьшении толщины слоя ямы W энергия связи 2-D экситона E_{R1}^{2D} сначала увеличивается, а затем снова уменьшается т. к. волновая функция все больше и больше проникает в материал барьера. Экситон становится все меньше и меньше ограниченным, и энергия связи стремится к энергии связи 3-D экситона, характерного для материала барьерного слоя. Найдена оптимальная толщина слоя ямы $a_B^{3D}/2 < W < a_B^{3D}$, которая соответствует максимальной энергии связи реального 2-D экситона E_{R1}^{2D} :

$$2E_{R1}^{3D} < E_{R1}^{2D} < 3E_{R1}^{3D} \quad (1.33).$$

В работе [113] для квантовой ямы GaAs шириной $W = 10$ нм расчет вариационным методом дал значение $E_{R1}^{2D} \approx 8,7$ мэВ, что соответствует $a_B^{2D} \approx 12,6$ нм. Для сравнения приведем данные для объемного GaAs из работы [108]: $E_{R1}^{3D} = 3,6$ мэВ и $a_B^{3D} = 15,5$ нм.

Если спектр валентной зоны состоит из подзон легких и тяжелых дырок, то возможно существование двух типов экситонов: электрон – тяжелая дырка (тяжелый экситон) и электрон – легкая дырка (легкий экситон). При этом под каждой электронной размерной подзоной появятся две серии уровней, соответствующих тяжелому и легкому экситонам.

Спектр поглощения КЯ, измененный присутствием 2-D экситона был изучен авторами работ [103, 113 и 114] теоретически и экспериментально [115] и представлен на рис.1.14.

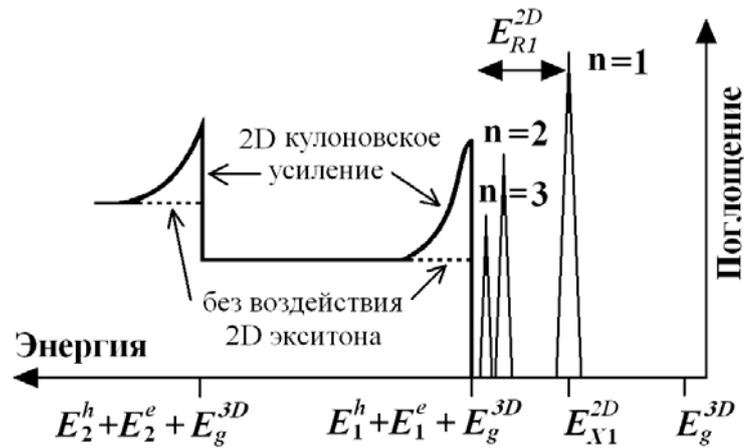


Рис. 1.14. Спектр поглощения КЯ, измененный присутствием 2D экситонов.

Корреляция между электроном и дыркой, которые связаны в экситон изменяет спектр поглощения. По сравнению с *некоррелированным* спектром (пунктирная линия) в спектре поглощения проявляются резкие экситонные резонансы в области ниже края запрещенной зоны, а также резкое возрастание поглощения в области слегка выше края поглощения. Эти изменения обусловлены пространственным перекрытием волновых функций электрона и дырки вследствие кулоновского взаимодействия, которое на малых расстояниях ускоряет и стремится приблизить обе частицы друг к другу так, что примешиваются блоховские функции, соответствующие большим волновым векторам. Тем самым изменяется коэффициент поглощения α_0 , соответствующий простой теории свободных электронно-дырочных пар.

Теоретическая модель этого так, называемого эффекта «кулоновского усиления» или «усиления Зоммерфельда» в изотропной объемной (3D) системе с модифицированным коэффициентом поглощения α^{3D} была впервые представлена автором работы [109]. Для прямых разрешенных оптических переходов был получен так, называемый коэффициент Зоммерфельда S^{3D} :

$$S^{3D} = \frac{\alpha^{3D}}{\alpha_0} \quad (1.34),$$

$$\text{где } \alpha^{3D} = \alpha_0 \frac{\pi\beta_3 \exp(\pi\beta_3)}{\sinh(\pi\beta_3)} \quad (1.35)$$

$$\text{и } \beta_3 = (E_{R1})^{1/2} (\hbar\omega - E_g^{3D})^{-1/2} \quad (1.36).$$

Выражение (1.35) более точно описывает край собственного поглощения для прямых разрешенных переходов, чем известная формула:

$$\alpha_0 = A^* (\hbar\omega - E_g^{3D})^{1/2} \quad (1.37)$$

поскольку при выводе (1.35) учтено электронно-дырочное взаимодействие.

Авторы работ [110 и 116] показали, что эффект «кулоновского усиления» также имеет место и в двухмерных системах:

$$S^{2D} = \frac{\alpha^{2D}}{\alpha_0} \quad (1.38),$$

$$\text{где } \alpha^{2D} = \alpha_0 \frac{\pi\beta_2 \exp(\pi\beta_2)}{\cosh(\pi\beta_2)} \quad (1.39)$$

$$\text{и } \beta_2 = (E_{R1})^{1/2} (\hbar\omega - E_g^{2D})^{-1/2} \quad (1.40).$$

Различие между формулами (1.35), (1.39) и (1.37) особенно заметно на краю поглощения. Когда $\hbar\omega \rightarrow E_g$, то согласно (1.37) $\alpha_0 \rightarrow 0$, а выражения (1.35) и (1.39) для этого случая в качестве пределов дают для величин коэффициентов поглощения α^{3D} и α^{2D} постоянные значения, пропорциональные $(E_{R1})^{1/2}$.

Коэффициенты S^{3D} и S^{2D} всегда больше 1, что указывает на то, что кулоновское притяжение между электроном и дыркой усиливает оптическое поглощение для прямых разрешенных переходов, что было подтверждено экспериментально для объемного кристалла GaAs и для квантовых ям GaAs в работах [117] и [115] соответственно.

Авторы работы [113] особо отмечают, проявление экситонного эффекта на краю поглощения квантовой ямы GaAs даже при комнатной температуре, когда

$$\hbar\Omega_{LO} > kT > E_{R1}^{2D} \quad (1.41),$$

где для квантовой ямы GaAs энергия фонона $\hbar\Omega_{LO} \approx 37$ мэВ, $kT \approx 26$ мэВ, $E_{R1}^{2D} \approx 10$ мэВ.

Результаты работ по использованию оптической спектроскопии для исследования релаксации горячих носителей в КЯ при лазерной накачке в пределах от низкого до среднего уровня и при высоких уровнях возбуждения представлены в обзорах [118, 119] и [120, 121] соответственно. Отличие между скоростями остывания горячих носителей в 3-D и 2-D системах незначительно. На основании этих результатов можно сделать оценку времен релаксации горячих носителей в 2-D структурах. В квантовых ямах типа I характерные времена различных микроскопических процессов, определяющих пространственно-временную эволюцию электронов и дырок сразу после оптического возбуждения, по порядку величины сравнимы с характерными временами процессов в объемных полупроводниках, которые приведены в Таблице 1.1 в параграфе 1.2. Этот вывод подтверждается и теоретическими расчетами, например в работе [122].

Локализация электронов и дырок в квантовой яме приводит к значительному увеличению энергии связи экситона и силы осциллятора перехода в экситонное состояние. С этим связаны оптические нелинейности квантовых ям и возможность наблюдения экситонного поглощения даже при комнатной температуре. Поэтому очень плодотворной выглядит идея создания логических элементов для высокоскоростных оптических компьютеров [123], оптических переключателей [124] и затворов [125] на основе нелинейных эффектов, обусловленных электронными состояниями в квантовых ямах. С этой точки зрения большой интерес представляют такие явления как оптическая бистабильность [126], экситонный оптический эффект Штарка [127] и перенормировка запрещенной зоны при высоких уровнях возбуждения [128].

Данный параграф посвящен изучению величины перенормировки ширины запрещенной зоны квантовой ямы, определяемой как $\Delta E_g = E_g - E'_g$ при высоких уровнях возбуждения. Сущность явления перенормировки ширины запрещенной зоны была подробно изложена выше в параграфе 1.2. В последние годы это явление в 2-D структурах является предметом интенсивных исследований как теоретических [129-133], так и

экспериментальных [134 ÷ 142]. Эти работы наглядно продемонстрировали увеличение абсолютной величины ΔE_g в КЯ по отношению к объемным полупроводникам. Был предсказан приблизительный вид зависимости $\Delta E_g^{2D} \cong n_s^{1/3}$, где n_s - величина поверхностной плотности носителей. В работах [132 ÷ 136 и 139] была продемонстрирована сильная зависимость величины ΔE_g^{2D} от ширины ямы W для ям шириной от 8 нм до 22 нм. Основная проблема эксперимента заключается в том, что величина ΔE_g не поддается прямому измерению. Информация об этом важном многочастичном эффекте может быть получена только в результате построения формы линии люминесценции путем сложного подбора многих параметров [134 ÷ 136, 139] или посредством проведения тонких экспериментов по измерению поглощения методом накачка-зондирование [137 и 138].

Во многих теоретических работах, например в [129 и 131] была использована завышенная энергия связи 2-D экситона (1.28), авторы работ [132 и 133] ссылались на работы [111 и 112] и использовали для расчетов энергию связи 2-D экситона из выражения (1.33). В упомянутых выше экспериментальных работах [134 ÷ 136, 139] для регистрации спектров ФЛ квантовых ям применялся стробируемый интегратор (boxcar integrator) и возбуждающие импульсы лазера длительностью от 10 нс до 80 нс. Такие длительности намного больше характеристических времен микроскопических процессов из Таблицы 1.1 (параграф 1.2) и характерных времен затухания ФЛ. В предыдущем параграфе подробно обоснованы недостатки такой методики регистрации спектров ФЛ. Сравнительно велик и разброс значений в современных экспериментальных данных [134 ÷ 136], что значительно усложняет сравнение с теоретическими моделями.

По-нашему мнению, для изучения перенормировки ширины запрещенной зоны в полупроводниковых квантовых ямах необходимо применить метод измерения кинетики фотолюминесценции с пикосекундным временным разрешением, который подробно изложен в Главе 3 (параграф 3.1). Метод регистрации на экране сверхскоростной камеры Агат развернутого во времени спектра ФЛ при возбуждении образца одиночным пикосекундным импульсом свободен от недостатков метода стробируемого интегратора.

Исследования развития во времени нестационарной перенормировки ширины запрещенной зоны КЯ были проведены только в работах [140, 141 и 142].

1.4. Анализ энергетического спектра и явления “фононного бутылочного горла” в полупроводниковых нанокристаллических квантовых точках.

Данный раздел посвящен изучению полупроводниковых нанокристаллов, по форме близких к сферической. Диаметр этих квазисфер находится в интервале от единиц до нескольких десятков нанометров. Это так называемые нульмерные структуры (0D) или нанокристаллические квантовые точки (НКТ). НКТ характеризуются сохранением кристаллической структуры, соответствующей объемному (3D) кристаллу и наличием атомоподобного энергетического спектра, строго определяемого размером НКТ. Авторы работ [143 - 145] отмечают, что количество атомов от 10^2 до 10^4 , позволяет сохранить в НКТ кристаллическую структуру, соответствующую объемному кристаллу. В работах [146 и 147] авторы показывают, что полупроводниковые квантовые точки, содержащие меньше 100 атомов, имеют структуру молекулярных цепочек.

Первые полупроводниковые НКТ были выращены авторами работ [148 и 149] в стеклянной диэлектрической матрице в процессе диффузионного фазового распада, а также синтезированы авторами работы [150] путем создания коллоидов с неорганической (водной) дисперсионной средой. Экспериментальные исследования показали, что оптические свойства НКТ строго определяются их геометрическими размерами.

Первые расчеты модели оптического спектра НКТ представлены авторами работ [151 и 152]. В работе [151] дано самое первое теоретическое описание спектра поглощения НКТ, основанное на модели сферически симметричной квантовой ямы с бесконечно высокими стенками и стандартной зонной схеме с массами m_e и m_h ($m_e \ll m_h$) для полупроводника. Теория построена авторами в рамках метода эффективной массы (*kp*-теория возмущений), который был подробно разработан для объемных твердых тел в работе [153] и в настоящее время широко используется для описания энергетического спектра и волновых функций низкоразмерных систем [154].

Авторы работы [151] показывают, что характер размерного квантования определяется соотношением трех длин: R - радиусом шара, боровскими радиусами электрона a_e и дырки a_h , где $a_e = \hbar^2 \varepsilon / m_e e^2$ и $a_h = \hbar^2 \varepsilon / m_h e^2$. Наиболее важен случай сильного размерного квантования: $R \ll a_h, a_e$. В этом случае энергия кулоновского взаимодействия электрона и дырки $e^2/\varepsilon a$ мала по сравнению с энергиями размерного квантования электронов и дырок

$\hbar^2/m_e a_e^2$ и $\hbar^2/m_h a_h^2$, которые могут рассматриваться как независимые частицы. Поэтому кулоновским взаимодействием в первом приближении можно пренебречь. Отсюда следует, что задача сводится к известной из курса квантовой механики задаче о движении частицы внутри непроницаемой сферы из работы [155], которая имеет точные аналитические решения. В этом приближении волновые функции электронов и дырок выражены с помощью сферических функций Бесселя $\phi_{n,l,m}^{e,h}$, где n , l и m – квантовые числа. l – орбитальный угловой момент количества движения ($l = 0, 1, 2, \dots$, соответствует состояниям S, P, D, ... симметрии), m – его проекция, n – показывает число состояний одинаковой симметрии.

Происходит трансформация непрерывного энергетического спектра зоны проводимости и валентной зоны объемного полупроводника $E_{c(v)}(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_{c(v)}$ в дискретный спектр состояний НКТ. Энергии уровней размерного квантования (УРК) электронов и дырок в НКТ, отсчитанные соответственно от вершины и дна запрещенной зоны E_g определяются выражением:

$$E_{l,n}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \phi_{l,n}^2}{2m_{e,h} R^2} \quad (1.42),$$

где $\phi_{l,n}$ – корень n -й степени сферической функции Бесселя l -го порядка. При межзонном поглощении должна наблюдаться серия дискретных линий с энергией квантов $\hbar\omega_{l,n}$:

$$\hbar\omega_{l,n} = E_g + \frac{\hbar^2 \phi_{l,n}^2}{2m_r R^2} \quad (1.43),$$

где E_g – величина запрещенной зоны объемного полупроводника, m_r – приведенная масса. Энергия края поглощения НКТ, т.е. энергия основного перехода между УРК $1S_h$ и $1S_e$ определяется величинами $l = 0$, $n = 1$ и $\phi_{0,1} = \pi$ и равна $\hbar\omega_{01}$:

$$\hbar\omega_{01} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_r R^2} \quad (1.44).$$

Кроме того авторы показывают, что сила осциллятора перехода пропорциональна $(2l + 1)$ и переходы разрешены только между состояниями с одинаковой симметрией ($l = l'$, $n = n'$, l' – симметрия электронного состояния).

Для случая $a_h \ll R \ll a_e$ выражения (1.43 и 1.44) справедливы лишь в первом приближении.

В случае $R \gg a_h, a_e$ самой большой энергией является энергия связи экситона и происходит простой сдвиг экситонной линии с изменением радиуса шара за счет размерного квантования движения экситона как целого при сохранении непрерывного энергетического спектра зоны проводимости и валентной зоны объемного полупроводника.

Зазор между УРК больше kT при выполнении условий:

$$R < 2 a_B^{3D} \quad (1.45 \text{ а})$$

$$\text{или } R < \lambda_e \quad (1.45 \text{ б}),$$

где λ_e - длина волны де Бройля для электрона. Условия (1.45 а, б) можно получить из формулы (1.42). Поэтому обычно называют структуру квантоворазмерной, если ее характерный размер R меньше длины волны де Бройля для электрона или двойного радиуса объемного экситона данного полупроводника.

Выражение (1.42) удовлетворительно описывает только энергию самого нижнего перехода между УРК, когда электроны и дырки находятся в основных состояниях. Для расчета всего энергетического спектра УРК необходимо отказаться от двухзонной модели, поскольку в полупроводниковых материалах валентная зона имеет сложный вид. Например, в кристаллической структуре типа цинковой обманки или вьюрцита валентная зона, благодаря спин-орбитальному взаимодействию, расщеплена на 4-х кратно вырожденную зону с угловым моментом элементарной ячейки $J = 3/2$ и 2-х кратно вырожденную зону спин-орбитально отщепленных дырок (SO) с $J = 1/2$. Зона с $J = 3/2$ также расщеплена на 2-х кратно вырожденные подзоны тяжелых (НН) и легких (ЛН) дырок с проекциями J равными $J_z = \pm 1/2$ и $J_z = \pm 3/2$, соответственно.

На рис. 1.15.А представлена структура зон селенида кадмия по материалам работ [156 и 157]. Величины энергетических зазоров, обусловленных влиянием спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля равны соответственно $\Delta_{SO} = 416$ мэВ и $\Delta_{CF} = 39$ мэВ. Величина запрещенной зоны E_g ($\Gamma_9-\Gamma_7$) равна 1,751 эВ (293К).

При расчете состояний мелких акцепторов в объемных полупроводниках авторы работы [158] показали, что в формировании каждого дырочного состояния мелкого

акцептора вносит свой вклад каждая из валентных подзон (эффект смешивания валентных зон). Кроме того, спин-орбитальный член в дырочном Гамильтониане со сферическим потенциалом перемешивает дырочные состояния с орбитальными моментами L_h и $L_h + 2$ (эффект S-D смешивания).

Для случая $\Delta_{SO} \rightarrow \infty$, когда учтено влияние только HH и LH подзон волновая функция дырки Φ_h может быть представлена в общем виде выражением:

$$\Phi_h(L_F) = f(r) |L, J, F, F_Z\rangle + g(r) |L+2, J, F, F_Z\rangle \quad (1.46),$$

где L – орбитальный угловой момент; J – угловой момент вершины валентной зоны (J – угловой момент элементарной ячейки); F – полный угловой момент, хорошее квантовое число, $F = L + J$; F_Z – проекция полного углового момента F . Плавно меняющиеся огибающие, радиальные волновые функции обозначены как $f(r)$ и $g(r)$. $|L, J, F, F_Z\rangle$ – блоховские функции, собственные функции полного углового момента в L - J взаимодействии. Состояние дырки обозначено nL_F , где L – меньший из двух моментов, включенных в волновую функцию и n – номер дырочного состояния данной симметрии. Авторы работы [159] подтвердили основные положения работы [158] для случая 0D структуры.

Развивая основные положения работ [158 и 159] и используя эффект смешивания валентных зон и эффект S-D смешивания авторы работы [160] представили результаты численного счета УРК электронов и дырок для НТК CdSe. УРК дырок определяются решением гамильтониана Латтинжера в сферическом приближении, а УРК электронов рассчитаны в модели Кейна с учетом непараболичности зоны проводимости. Учтено кулоновое взаимодействие между электроном и дыркой. Рассчитаны силы осцилляторов разрешенных переходов. Кроме того, в расчеты включена конечная величина Δ_{SO} и выражение (1.46) для волновой функции дырки Φ_h , содержащее компоненты только от подзон HH и LH, было дополнено слагаемым, определяемым SO подзоной. Это привело к дополнительному смешиванию состояний с SO подзоной ($J = 1/2$) и к появлению двух серий новых состояний $nS_{1/2}$ и $nP_{1/2}^{SO}$.

Квантование состояний дырок при учете эффектов смешивания валентных зон при сильном спин-орбитальном взаимодействии показано на рис. 1.15.Б. В названии УРК ($1S_{A,B,C}$, $1P_{A,B,C}$, $1P_{B,C}^I$, $1P_{C}^{SO}$ и т.д.) отражен вклад зон А, В и С в волновую функцию дырки.

Важным результатом работы [160] являются правила отбора для переходов между УРК электронов и дырок. В отличие от параболической модели, рассмотренной в работе [151], квантовые числа n и L не должны строго сохраняться для дипольно-разрешенных переходов с уровней nS_F и nD_F ($n > 1$) на электронные уровни $1S_e$ и $1D_e$, соответственно. Аналогично, разрешены переходы с уровней $nP_{3/2}$ и $nP_{5/2}$ ($n \geq 1$) на уровень $1P_e$. Причем, благодаря S-D смешиванию переходы на уровень $1D_e$ разрешены с уровней nS_F и nD_F . Для состояний, неучаствующих в смешивании валентных зон: $nP_{1/2}$ и $nP_{1/2}^{SO}$ переходы разрешены, только между состояниями с одинаковой симметрией и с $n = n'$, где n' - квантовое число электронного состояния. Энергия таких состояний рассчитана в параболической модели с одной валентной зоной.

Более близкое к данным эксперимента описание УРК электронов и дырок в НКТ, созданное путем последовательного учета $k\rho$ -возмущений, смешивающих различные зоны или подзоны валентной зоны, требует громоздких численных расчетов собственных энергий и собственных функций. Анализ различных сторон этой проблемы и результаты вычислений, относящиеся к НКТ, приведены, например, в работах [161-163].

В НКТ сферической формы с кубической решеткой состояние самой нижней электронно-дырочной пары [$1S_{3/2}(h) - 1S(e)$] (самого нижнего экситона) является 8-ми кратно вырожденным. Однако, воздействие кристаллического поля (Δ_{CF}) в гексагональной решетке [164], несферичность формы поверхности НКТ [165] и электронно-дырочное обменное взаимодействие [166] снимают это вырождение, что приводит к тонкой структуре состояния самого нижнего экситона. Величина энергетического зазора (Стоксов сдвиг) Δ_{DB} между так называемыми «тёмным» (Dark) и «светлым» (Bright) состояниями экситона увеличивается с уменьшением радиуса НКТ [167]. Авторы работы [168] показали, что в коллоидных НКТ CdSe величина Δ_{DB} возрастает от 1 мэВ до 20 мэВ при уменьшении радиуса точки с 5 нм до 1,4 нм соответственно.

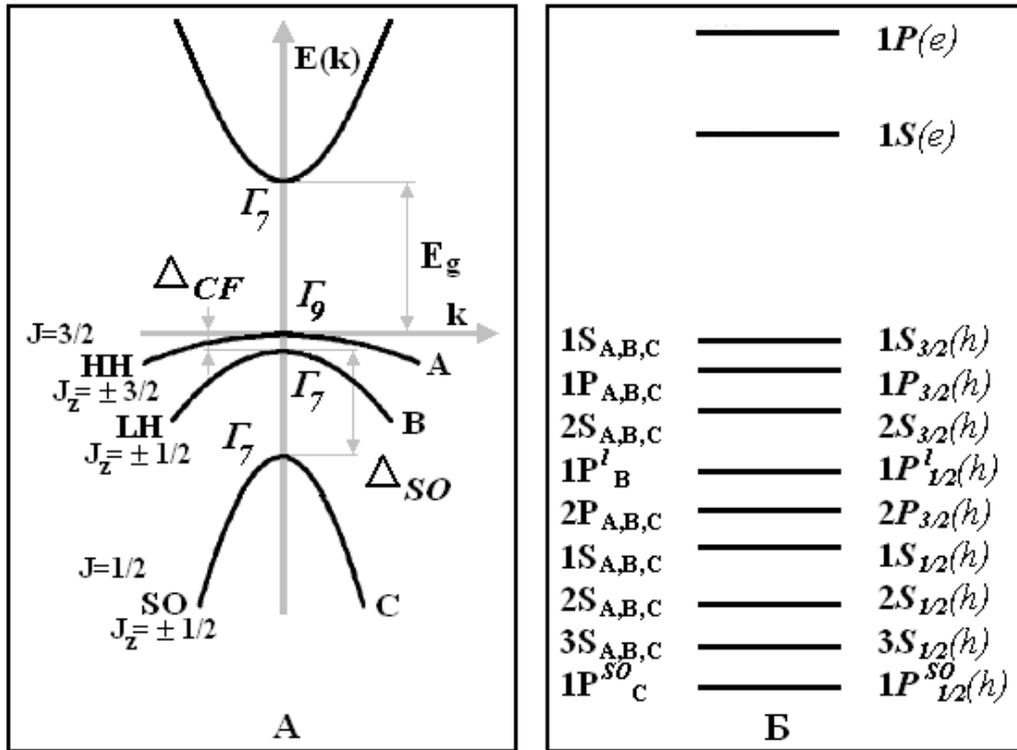


Рис. 1.15. Структура зон объемного кристалла селенида кадмия (А). Квантование состояний дырок в НКТ CdSe при учете эффектов смешивания валентных зон А, В и С при сильном спин-орбитальном взаимодействии (Б).

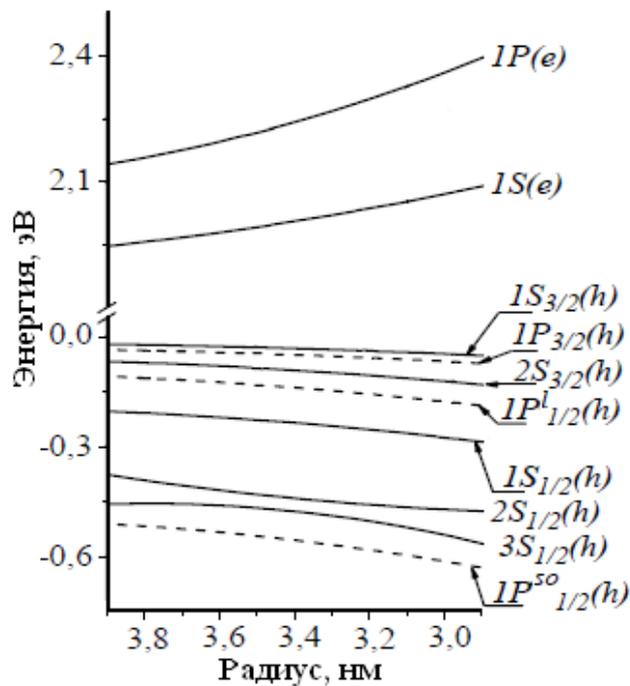


Рис. 1.16. Спектры энергии УРК для НКТ CdSe (300K). Расчет сделан нами с использованием результатов авторов работы [160].

Важной характеристикой систем с пониженной размерностью является энергетическая плотность состояний, которая определяется как число квантово-механических состояний, приходящихся на единичный интервал энергии в единичном объеме D -мерного пространства. Известно, например, из работы [169], что с помощью δ - функции плотность состояний можно представить в виде:

$$g_D(E) = \frac{2}{V_D} \sum_{nk} \delta(E - E_{nk}) \quad (1.47),$$

где E_{nk} – энергетический спектр квазичастицы в пространстве размерности $D = 0, 1, 2, 3$; n – некоторое дискретное квантовое число, \mathbf{k} - D - компонентный волновой вектор; V_D - обобщенный объем ($V_D = L^D$). Для квантовой точки $D = 0$, $V_D = 1$, непрерывный волновой вектор \mathbf{k} как величина, характеризующая квантовые состояния отсутствует и выражение (1.47) можно привести к виду:

$$g_0(E) = 2\delta(E - E_n^0) \quad (1.48).$$

В квантовой точке согласно выражению (1.48) функция плотности состояний представляет собой набор изолированных пиков, уширенных с учетом конечности времени жизни электрона на уровнях размерного квантования.

Авторы работы [170] впервые выдвинули идею достижения более низкого порога лазерной генерации за счет изменения вида функции плотности состояний. Изменение произойдет благодаря уменьшению числа степеней свободы носителей. При этом авторы сделали предположение, что функция $g_D(E)$ значительно изменит вид, когда размерность системы D станет меньше 2. Первые теоретические исследования влияния размерности активной среды лазера на параметры лазерной генерации провели авторы работ [171 и 172]. Результаты исследования показали, что из-за того, что функция плотности состояний является δ - функцией, 0D структуры должны обладать существенно лучшими свойствами по сравнению с 3D, 2D и 1D структурами, а именно: значительно более высоким коэффициентом усиления, уменьшенной пороговой плотностью тока, его полной невосприимчивостью к температуре решетки, лучшими динамическими характеристиками. Однако реализация этих преимуществ определяется эффективной релаксацией носителей в основное $1S(h)$ состояние, притом, что заселенность более высоких УРК электронов, например, $1P(e)$ оставалась бы пренебрежимо малой. Именно поэтому изучение механизмов релаксации энергии возбуждения в НКТ представляется наиболее важным и интересным.

Электрон-фононное взаимодействие является доминирующим механизмом релаксации электронов в объемных полупроводниках, главным образом, посредством испускания продольных оптических LO-фононов из-за взаимодействия Фрелиха в полярных кристаллах [173]. Это может привести к очень высоким скоростям релаксации энергии порядка $0,1 \text{ эВ} \cdot \text{пс}^{-1}$ [174]. Проблема состоит в том, что этот механизм может не работать в НКТ малых размеров, где уровни энергии дискретны, и энергетический зазор между ними намного превосходит энергию одного фонона. Таким образом, электроны вынуждены оставаться на возбужденных уровнях. Релаксация дырок, по-видимому, должна быть намного более быстрой, благодаря меньшему расстоянию между УРК дырок. В результате электроны останутся на возбужденных уровнях, а дырки – на основном. Вследствие ортогональности волновых функций состояний, излучательная рекомбинация электрона с возбужденного состояния и дырки из основного состояния невозможна. Следствием такого процесса релаксации фотовозбужденных носителей может стать замедленная релаксация горячих электронов и низкий квантовый выход фотолюминесценции в квантовых точках.

Теоретические модели для описания замедления остывания горячих носителей в НКТ были предложены авторами работ [175 и 176]. Механизм, предложенный в работе [176] предполагает, что остывание горячих носителей в НКТ происходит только посредством испускания LO-фононов. Эта замедленная релаксация получила название эффекта “фононного бутылочного горла”. Позднее были предложены другие механизмы остывания электронов в НКТ. Наиболее известный из них – это механизм Оже-типа, предложенный авторами работы [177]. В этом механизме избыточная энергия электрона передается посредством процесса Оже-типа дырке, которая затем быстро термализуется благодаря своей большой эффективной массе и, как следствие, меньшему энергетическому зазору между уровнями размерного квантования. Таким образом, явление “фононного бутылочного горла” может исчезнуть за счет механизма Оже-типа. Другими возможными механизмами выключения “фононного бутылочного горла” являются электронно-дырочное рассеяние [178], захват глубокими уровнями [179] и взаимодействие с акустическими и оптическими фононами ($LO \pm LA$) [180].

Результаты экспериментальных работ, посвященных изучению динамики релаксации горячих электронов в НКТ весьма противоречивы. Опубликовано много работ, например, [181 - 183] как подтверждающих, так и неподтверждающих [184 - 187] предсказанное замедление релаксации горячих электронов в НКТ и существование “фононного бутылочного горла”. В экспериментальных работах по этой теме исследовались

самоорганизованные НКТ, полученные методом Stranski-Krastinov [182, 183, 185, 186], коллоидные НКТ, полученные методом органометаллического синтеза [181, 184] и НКТ в стеклянной матрице [187].

В работах [188, 189] исследована динамика восстановления пропускания образцов стекла, легированного квантовыми точками CdSe. В спектрах дифференциального пропускания, в результате селективного возбуждения микрокристаллов определенного радиуса, проявлялась структура уровней размерного квантования, отсутствующая в линейных спектрах пропускания. В работе [190], в рамках модели заполнения уровней носителями заряда, проведен анализ нелинейного пропускания квантовых точек CdSe в случае, когда энергия фотона накачки существенно превышает энергию нижнего оптического перехода между уровнями размерного квантования. Показано, что действие лазерного излучения приводит к селекции квантовых точек по размерам и частичному подавлению эффектов неоднородного уширения.

Одна из целей настоящей работы – изучить особенности релаксации носителей в НКТ CdSe/ZnS при увеличении уровня возбуждения, т.е. при условии заполнения УРК фотовозбужденными носителями.

1.5. Выводы по Главе 1.

Эта глава посвящена анализу литературы по исследованию релаксации ННЗ в объемных и квантоворазмерных полупроводниковых структурах: в кристалле GaSe, в КЯ GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As и в НКТ CdSe/ZnS.

Изучение исследований различных авторов позволяет нам сделать выводы:

1. Существуют различные предположения о каналах электронно-дырочной рекомбинации в кристалле GaSe, связанных с наличием минимумов зоны проводимости в точках М ($k \neq 0$) при низких и средних уровнях оптического возбуждения.
2. Единое мнение о физических процессах, определяющих положение полос в спектре ФЛ сильно возбужденного кристалла GaSe, в настоящее время отсутствует.
3. Метод регистрации на экране сверхскоростной камеры Агат развернутого во времени спектра ФЛ КЯ GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As при возбуждении образца одиночным пикосекундным импульсом свободен от недостатков метода стробируемого интегратора (boxcar integrator).
4. Опубликовано много работ как подтверждающих, так и неподтверждающих предсказанное замедление релаксации горячих электронов в квантовых точках и существование “фононного бутылочного горла”, поэтому результаты, посвященные изучению динамики релаксации горячих электронов в квантовых точках весьма противоречивы.

На основании сделанных выводов мы формулируем основную цель нашей работы: изучение релаксации ННЗ в кристалле GaSe при низких и средних уровнях оптического возбуждения, а также при высоких уровнях возбуждения в плазме GaSe, в плазме в КЯ GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As и в НКТ CdSe/ZnS.

Цель работы будет достигнута решением следующих задач:

5. В Главе 2 мы изучим особенности спектров ФЛ GaSe, которые связаны с наличием минимумов зоны проводимости в точках М ($k \neq 0$) и обусловлены механизмами взаимодействия между электронами, фононами и экситонами, при низких и средних уровнях оптического возбуждения.
6. В Главе 3 мы выявим механизмы взаимодействия носителей, определяющих релаксацию и рекомбинацию ННЗ в плазме при высоких уровнях оптического возбуждения GaSe.
7. В Главе 4 мы исследуем процесс рекомбинации ННЗ, определяющий кинетику спектра ФЛ КЯ GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As при возбуждении мощным ультракоротким импульсом лазерного излучения.
8. В Главе 5 мы изучим динамику процесса релаксации ННЗ в НКТ CdSe/ZnS.

2. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ GaSe.

2.1. Исследование оптических свойств GaSe.

В экспериментах использовались кристаллы GaSe ε -политипа p -типа проводимости, выращенные методом Бриджмена. Концентрация примесей не превышала 10^{14} см^{-3} , что являлось показателем очень высокого качества кристаллов. От слитка GaSe можно было отслаивать образцы необходимой толщины, вплоть до толщины 1 мкм. Толщина кристалла контролировалась по интерференционным полосам в области прозрачности в спектрах пропускания (рис. 2.1). Нами использовались образцы GaSe, выколотые вдоль слоев, представляющие собой пластинки площадью примерно 1 см^2 и толщиной 9 мкм. Образцы помещались в стеклянный криостат, наполненный жидким азотом. Для возбуждения ФЛ применялись два вида лазеров. Nd: YAG лазер (ЛГИ-701) с энергией кванта $\hbar\omega = 2,33 \text{ эВ}$ (532 нм) и длительностью импульса $\tau_p = 100 \text{ нс}$. Азотный лазер (ЛГИ-505) с $\hbar\omega = 3,68 \text{ эВ}$ (337 нм) и $\tau_p = 8 \text{ нс}$. Поверхность образца возбуждалась в направлении, составляющем угол 45° с осью кристалла C ($E \perp C$). ФЛ с передней грани образца регистрировалась двойным монохроматором ДФС-24.

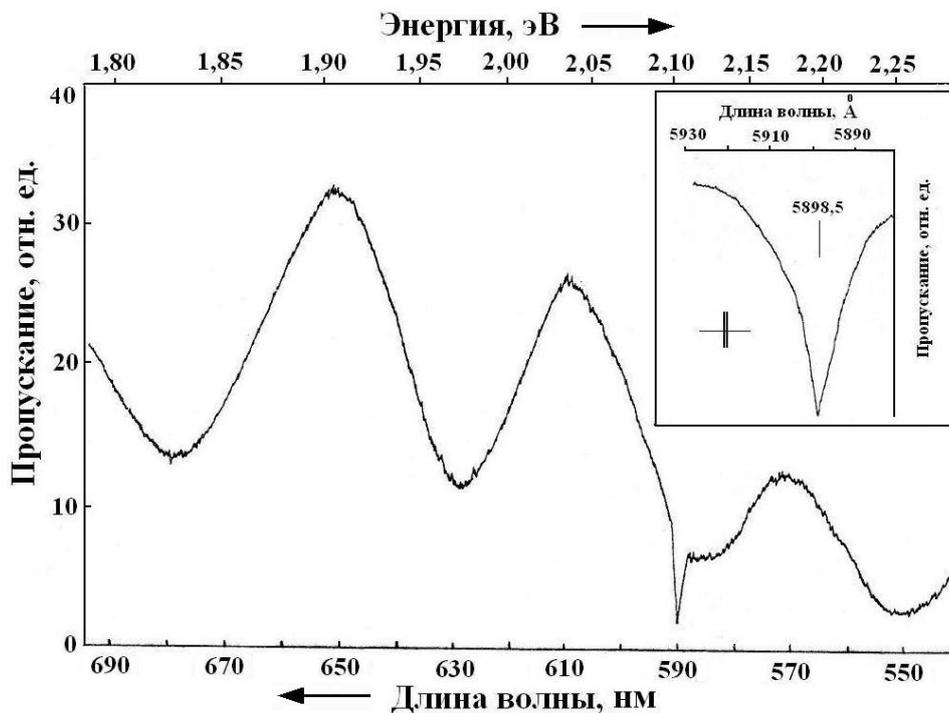


Рис. 2.1. Экспериментальный спектр пропускания ε -GaSe ($E \perp C$). 80 К.

Толщина образца $d = 1,6 \text{ мкм}$.

2.2. Спектры ФЛ GaSe при невысоком уровне возбуждения.

В полученном нами спектре пропускания, приведенном на рис. 2.1 (и на вставке), отчетливо виден острый минимум пропускания на длине волны 5898,5 Å (2,102 эВ), не связанный с экстремумами интерференции от плоскостей кристалла.

Зарегистрированные нами 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) представлены на рис. 2.2. Спектры получены при различных уровнях интенсивности лазерного возбуждения. Спектры 1, 2 – при 0,6 и 3 кВт/см², соответственно. Спектры 3, 4 – при 3,5 и 20 кВт/см², соответственно. Спектры 5, 6 – при 35 и 220 кВт/см², соответственно. По нашей оценке, приведенной ниже в части 1.4, концентрация экситонов при данных уровнях интенсивности лазерного возбуждения составляла для спектров 1, 2 - $n_{ex} \approx 10^{15}$ см⁻³, для спектров 3, 4 - $n_{ex} \approx 6 \times 10^{15}$ см⁻³, для спектров 5, 6 - $n_{ex} \approx 6 \times 10^{16}$ см⁻³.

Перечислим особенности спектров спонтанной ФЛ, которые приведены на рис. 2.2. Прежде всего, при низком уровне накачки квантами 2,33 эВ отметим наличие двух полос ФЛ (спектр 2) - широкой полосы с полушириной 35 мэВ и с максимумом 2,036 эВ (609,0 нм) и узкой полосы с максимумом 2,098 эВ (591,0 нм). При той же концентрации создаваемых экситонов имеет место исчезновение широкой полосы при накачке квантами 3,68 эВ (спектр 1), а также при высоких уровнях накачки квантами 2,33 эВ (спектры 3, 4, 5, 6). При более высоких уровнях оптического возбуждения имеет место появление широкого длинноволнового крыла 2,065 эВ (600,1 нм) в спектре ФЛ (спектры 3, 4) и смещение максимума спектра ФЛ (спектры 5, 6) в длинноволновую область до 2,090 эВ (593,3 нм). Заметим, что слабая по интенсивности линия излучения с максимумом 2,075 эВ (597,6 нм) присутствует в ФЛ (спектры 1, 2) при низком уровне накачки.

Обратим также внимание на увеличение более, чем на два порядка интенсивностей указанных выше линий ФЛ при изменении интенсивности лазерного возбуждения от 3 кВт/см² до 220 кВт/см². Интенсивность J полосы с максимумом 2,098 эВ увеличивается линейно с увеличением интенсивности I возбуждения. Интенсивность длинноволнового крыла с максимумом 2,065 эВ растет как I^2 . Интенсивность J полосы с максимумом 2,090 эВ пропорциональна $I^{3/2}$.

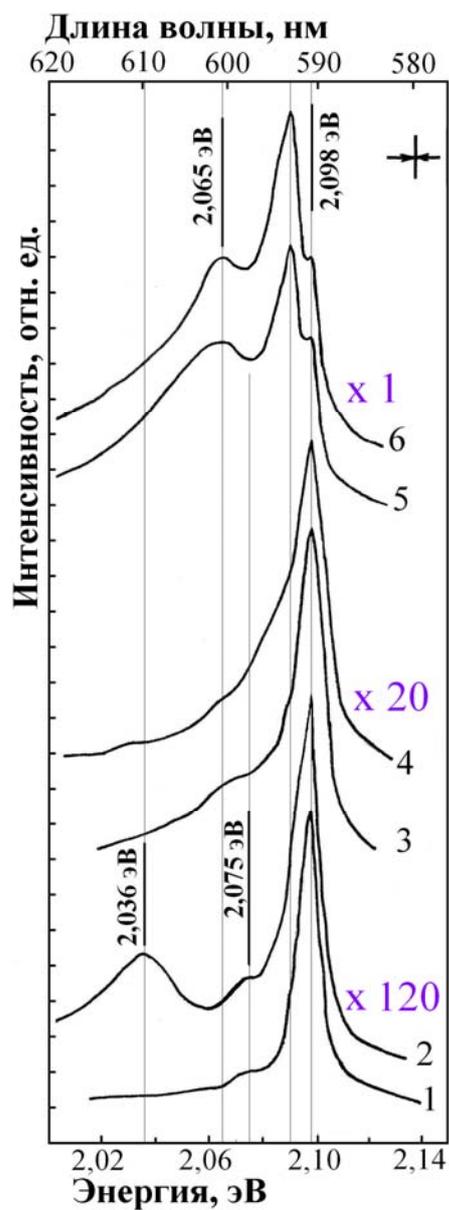


Рис. 2.2. Экспериментальные спектры ФЛ GaSe (77 К) при возбуждении квантами с $\hbar\omega = 3,68$ эВ (спектры 1, 3, 5) и квантами с $\hbar\omega = 2,33$ эВ (спектры 2, 4, 6).

При различных уровнях лазерного возбуждения:

(1) 0,6 кВт/см²; (3) 3,5 кВт/см²; (5) 35 кВт/см²;

(2) 3 кВт/см²; (4) 20 кВт/см²; (6) 220 кВт/см².

2.3. Процессы рассеяния экситонов в GaSe.

Наблюдаемый четкий минимум в спектре пропускания (рис. 2.1) на длине волны $5898,5 \text{ \AA}$ ($\hbar\omega = 2,102 \text{ эВ}$), по-видимому, обусловлен наличием прямого свободного экситона (ПСЭ), что совпадает с данными работы [22]. Узкая линия ФЛ с максимумом $2,098 \text{ эВ}$ возникает в результате безфононной рекомбинацией ПСЭ хорошо известной по работам [21, 41 и 191]. Это предположение подтверждается измерениями поглощения основного экситонного состояния [22 и 23]. Сравнивая спектральное положение линии ФЛ с максимумом $2,075 \text{ эВ}$ со спектрами ФЛ из работ [41 и 192], делаем вывод, что это излучение, по-видимому, обусловлено рекомбинацией прямых связанных экситонов (ПСвязЭ), захваченных примесями или дефектами, присутствующими в нашем кристалле. Слабая по интенсивности линия этого излучения доказывает почти полное отсутствие влияния примесных центров и дефектов на спектры ФЛ, что говорит о высоком качестве исследуемых образцов.

В работах [41 и 191] полосу $2,035 \text{ эВ}$ интерпретируют как излучение непрямого свободного экситона (НСЭ) с испусканием оптического фонона. Авторы работы [41] сделали вывод о возможности наблюдения только моды E' в спектрах спонтанной ФЛ НСЭ в кристалле $\varepsilon\text{-GaSe}$ из-за геометрии поляризации ФЛ ($E \perp C$). В эксперименте мы регистрировали излучение ФЛ с передней поверхности образца, которая перпендикулярна оптической оси кристалла и основная часть излучения ФЛ содержит $E \perp C$. Поэтому мы считаем, что полоса $2,036 \text{ эВ}$ обусловлена рекомбинацией НСЭ с испусканием LO фонона ($31,3 \text{ мэВ}$).

Отметим, что само наличие полосы ФЛ, обусловленной излучательной рекомбинацией НСЭ, в спектре ФЛ кристалла $\varepsilon\text{-GaSe}$ свидетельствует, согласно работам [41 и 191], о высоком качестве наших образцов. Это подтверждается и слабой интенсивностью рекомбинационного излучения ПСвязЭ относительно остальных линий спектра ФЛ (рис. 2.2, спектры 1 и 2).

Сравнивая наши спектры 3, 4, 5 и 6 (рис. 2.2) со спектрами, приведенными в работе [192], мы приходим к выводу, что появление полосы $2,065 \text{ эВ}$ и длинноволнового крыла в спектре ФЛ при средних уровнях оптического возбуждения возможно обусловлено процессами экситон-экситонных столкновений (процессами $X^{\Gamma}-X^{\Gamma}$ и $X^{\Gamma}-X^M$ рекомбинации).

Оценим концентрацию экситонов, создаваемых в кристалле квантами лазерного излучения. Предположим, что каждый фотон, энергия которого больше ширины запрещенной

зоны, создает электронно-дырочную пару. Считаем, что все созданные носители связываются в экситоны за время τ_X , много меньшее времени жизни экситона τ_R . По экспериментальным данным работы [3]: $\tau_X \approx 30$ пс, $\tau_R > 100$ пс. Тогда кинетическое уравнение для концентрации экситонов n_{ex} имеет вид:

$$\frac{\partial n_{ex}}{\partial t} = \frac{\Delta E_V}{\hbar\omega} \cdot \frac{1}{\tau_p} - \frac{n_{ex}}{\tau_R} \quad (2.1),$$

где n_{ex} - концентрации экситонов, ΔE_V - энергия возбуждения, поглощенная в единице объема, $\hbar\omega$ - энергия фотона возбуждающего излучения, τ_p - длительность импульса возбуждения, τ_R - время жизни экситона. Первый член в правой части (2.1) соответствует скорости генерации экситонов, которая в рамках сделанных предположений равна числу фотонов возбуждающего излучения, поглощенных в единицу времени единицей объема кристалла. Второй член в правой части (2.1) соответствует скорости убывания концентрации экситонов. Если учесть, что поглощается не все излучение, то

$$\Delta E_V = \frac{I \cdot \tau_p \cdot S \cdot (1 - e^{-\alpha \cdot d})}{S \cdot d} \quad (2.2),$$

где I - средняя интенсивность лазерного возбуждения (с учетом потерь на отражение), S - площадь области возбуждения, α - коэффициент поглощения, d - толщина кристалла. При $\alpha \cdot d \leq 1$ ($\hbar\omega = 2,33$ эВ) можно считать, что $\Delta E_V = \alpha \cdot I \cdot \tau_p$. Тогда (2.1) будет иметь вид:

$$\frac{\partial n_{ex}}{\partial t} = \frac{\alpha \cdot I}{\hbar\omega} - \frac{n_{ex}}{\tau_R} \quad (2.3).$$

Если считать, что достигается стационарное значение концентрации экситонов, то концентрацию экситонов можно оценить как

$$n_{ex} \cong \frac{\alpha \cdot I}{\hbar\omega} \cdot \tau_R \quad (2.4)$$

Предположение о стационарности вполне оправдано, т.к. длительность импульса возбуждения намного больше времени жизни экситона: $\tau_p = 8$ нс, $\tau_R \approx 0,1$ нс. При $\alpha \cdot d \gg 1$ ($\hbar\omega = 3,68$ эВ) получаем из формул (2.1) и (2.2) выражение для n_{ex} :

$$n_{ex} \cong \frac{I}{\hbar\omega \cdot d} \cdot \tau_R \quad (2.5),$$

где $d = L$ - диффузионной длине экситона в GaSe (77К). В работе [193] приведена величина $L \approx 1$ мкм.

Рассчитанные по формулам (2.4) и (2.5) значения концентраций экситонов приведены в подписях к рис. 2.3.Б и рис. 2.4.Б для соответствующего уровня лазерного возбуждения.

Заметим, что изменения в спектрах ФЛ не могут быть объяснены экранированием экситонов. Для оценки величины радиуса экранирования Дебая r_D использовано выражение из работы [194]:

$$r_D = \left(\frac{\varepsilon_s \cdot k_B \cdot T}{4\pi \cdot e^2 \cdot n} \right)^{1/2} \quad (2.6),$$

где ε_s - диэлектрическая проницаемость среды, k_B – константа Больцмана, T – температура носителей заряда, n – плотность электронно-дырочных пар (экситонов). В нашем случае их концентрация экситонов $n_{ex} \approx 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, при которой длина экранирования Дебая $r_D \approx 10,0 \text{ нм}$ и выполняется условие: $r_D > a_B^I$, радиус экситона в GaSe $a_B^I = 3,7 \text{ нм}$ [17 и 195].

Обсудим особенности спектров спонтанной ФЛ, которые приведены на рис. 2.2. Сначала объясним причины появления особенностей в спектрах ФЛ GaSe (77К) при низких уровнях лазерного возбуждения и низкой концентрации экситонов, формирующих разреженный газ экситонов (рис. 2.3.А). Это спектры 1 и 2 представленные на рис. 2.3.Б. Мы видим, что 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 Г зоны проводимости (рис. 1.7), что приводит к затуханию излучения НСЭ (полоса 2,036 эВ) и увеличению интенсивности излучения ПСЭ (линия 2,098 эВ).

Таким образом, наши эксперименты представили дополнительные доказательства наличия в точке М ($k \neq 0$) 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 (рис. 2.4.А), появляется и растет по интенсивности новая полоса ФЛ (спектры 5, 6 на рис. 2.4.Б). Полоса 2,065 эВ и ее длинноволновое крыло могут быть объяснены процессами неупругого экситон-экситонного рассеяния [19 и 192]. Особенности экспериментальных спектров ФЛ GaSe (77К) при концентрации экситонов соответствующей плотному газу экситонов мы проиллюстрируем схемами процессов рассеяния, происходящих с соблюдением законов сохранения энергии и импульса.



Рис. 2.3.А. Разреженный газ экситонов.

По материалам книги [196].

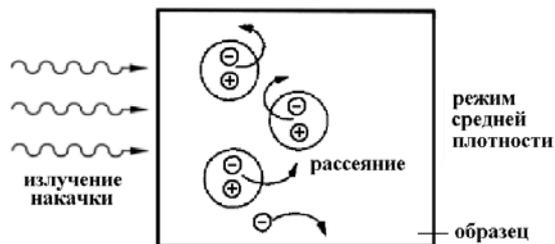


Рис. 2.4.А. Плотный газ экситонов.

По материалам книги [196].

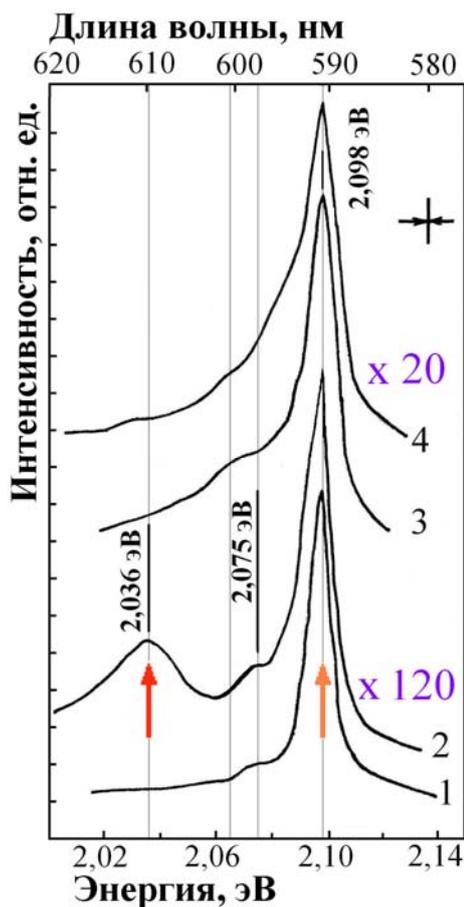


Рис. 2.3.Б. Спектры ФЛ GaSe (77K), низкие уровни накачки. Концентрация экситонов $n_{ex} \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (спектры 1, 2) и $n_{ex} \approx 6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (спектры 3, 4).

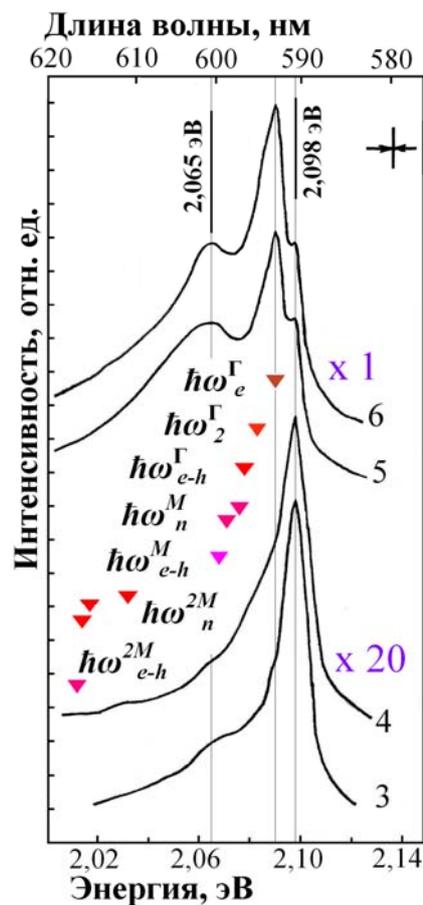


Рис. 2.4.Б. Спектры ФЛ GaSe (77K), средние уровни накачки. Концентрация экситонов $n_{ex} \approx 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (спектры 5, 6).

Рассмотрим, прежде всего, различные схемы рекомбинационного излучения, сопровождающиеся процессами экситон-экситонных столкновений [19].

1. Схема процесса в прямой зоне (рис. 2.5):

основ. экситон + основ. экситон $\rightarrow n$ -экситон (внутр. сер.) + фотон,

$$X^\Gamma(1, \mathbf{k}_1) + X^\Gamma(1, \mathbf{k}_2) \rightarrow X^\Gamma(n, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar\omega_n^\Gamma \quad (\text{a}),$$

где $\hbar\omega_n^\Gamma = E_{X^\Gamma(1,0)}^\Gamma - E_R^\Gamma(1 - n^2)$ (2.7).

$E_{X^\Gamma(1,0)}^\Gamma$ – энергия основного состояния экситона ($n = 1$). E_R^Γ – энергия связи экситона.

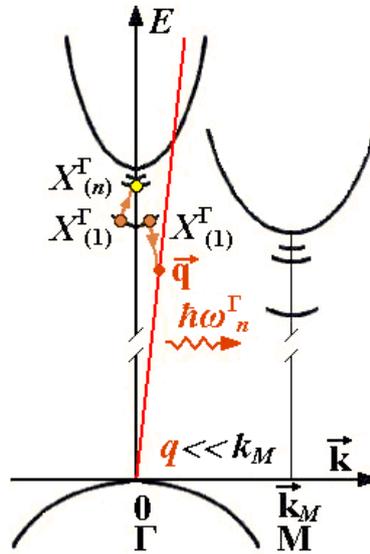


Рис. 2.5. Схема процесса неупругого экситон-экситонного рассеяния $X^\Gamma(1) - X^\Gamma(1)$ с образованием экситона внутренней серии $X^\Gamma(n)$ и фотона $\hbar\omega_n^\Gamma$.

2. Схема процесса в прямой зоне (рис. 2.6):

основ. экситон + основ. экситон \rightarrow свободная эл. - дыр. пара + фотон,

$$X^\Gamma(1, \mathbf{k}_1) + X^\Gamma(1, \mathbf{k}_2) \rightarrow e^\Gamma h(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar\omega_{e-h}^\Gamma \quad (\text{b}),$$

где $\hbar\omega_{e-h}^\Gamma \leq \hbar\omega_\infty^\Gamma$ (2.8).

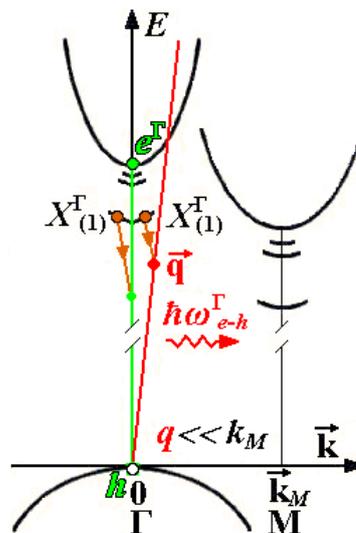


Рис. 2.6. Схема процесса неупругого экситон-экситонного рассеяния $X^\Gamma(1) - X^\Gamma(1)$ с образованием свободной эл.-дыр. пары $e^\Gamma h$ и фотона $\hbar\omega_{e-h}^\Gamma$.

3. Схема процесса в не прямой зоне (рис. 2.7):

основ. экситон + основ. экситон $\rightarrow n$ -экситон (внутр. сер.) + фотон,

$$X^\Gamma(1, \mathbf{k}_1) + X^M(1, \mathbf{k}_2) \rightarrow X^M(n, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar\omega_n^M \quad (c),$$

где $\hbar\omega_n^M = E_{X(1,0)}^\Gamma - E_R^M(1 - n^{-2})$ (2.9).

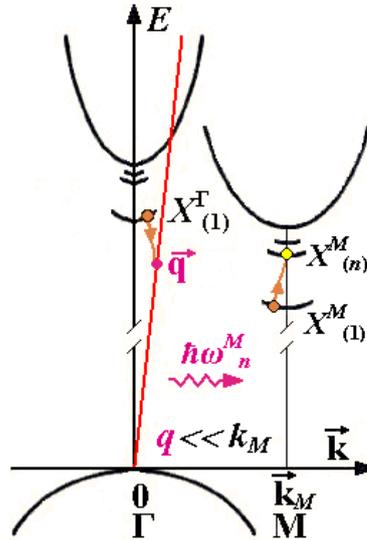


Рис. 2.7. Схема процесса неупругого экситон-экситонного рассеяния $X^\Gamma(1) - X^M(1)$ с образованием экситона внутренней серии $X^M(n)$ и фотона $\hbar\omega_n^M$.

4. Схема процесса в не прямой зоне (рис. 2.8):

основ. экситон + основ. экситон \rightarrow свободная эл. - дыр. пара + фотон,

$$X^\Gamma(1, \mathbf{k}_1) + X^M(1, \mathbf{k}_2) \rightarrow e^M h(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar\omega_{e-h}^M \quad (d),$$

где $\hbar\omega_{e-h}^M \leq \hbar\omega_\infty^M$ (2.10).

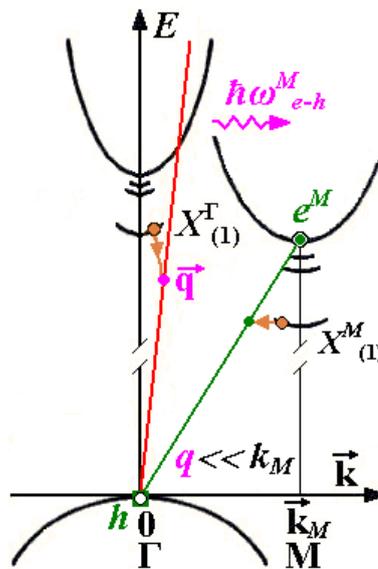


Рис. 2.8. Схема процесса неупругого экситон-экситонного рассеяния $X^\Gamma(1) - X^M(1)$ с образованием свободной эл.-дыр. пары $e^M h$ и фотона $\hbar\omega_{e-h}^M$.

Энергии фотонов, излученных в процессах $X^\Gamma - X^\Gamma$ и $X^\Gamma - X^M$ рекомбинации (а ÷ d) и рассчитанные по формулам (2.7÷2.10), отмечены на длинноволновом крыле спектров, представленных на рис. 2.4.Б.

Рассмотрим схему, предложенную авторами работы [19], для процесса экситон-электронного рассеяния (процесс $X^\Gamma - e^\Gamma$ рассеяния) для прямой и непрямой зоны.

5. Схема процесса в прямой зоне (рис. 2.9):

основ. экситон + электрон → электрон + фотон,

$$X^\Gamma(1, \mathbf{k}_X) + e^\Gamma(\mathbf{k}_e) \rightarrow e^\Gamma(\mathbf{k}_X + \mathbf{k}_e) + \hbar\omega_e^\Gamma \quad (e),$$

$$\text{где } \hbar\omega_e^\Gamma = E_{X(1,0)}^\Gamma - 0,77 \cdot k_B \cdot T_X - 2W_0 \cdot n_X^\Gamma \quad (2.11).$$

Второй член в (2.11) обусловлен тепловой энергией электронов и экситонов с температурой T_X [197], а третий - собственной энергией экситонов W_0 радиуса a_B^Γ с концентрацией прямых экситонов n_X^Γ . В работах [198 и 199] приводится выражение:

$$W_0 = (26/3) \pi \cdot (a_B^\Gamma)^3 \cdot E_R^\Gamma \quad (2.12).$$

Рассеяние на прямой дырке маловероятно из-за ее большой массы. В непрямой зоне рассеяние на непрямом электроне маловероятно из-за его большой массы. Энергия фотона, излученного в процессе $X^\Gamma - e^\Gamma$ рекомбинации (e) и рассчитанная по формуле (2.11), отмечена в самом начале длинноволнового крыла спектров, представленных на рис.2.4.Б.

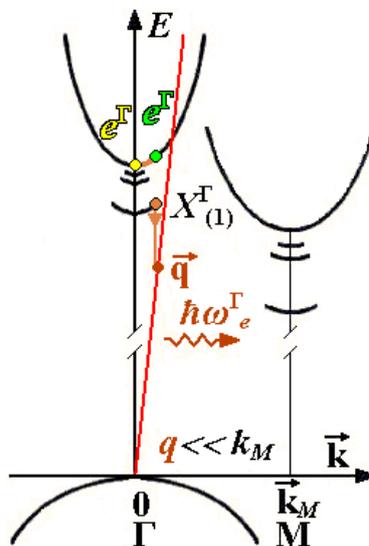


Рис. 2.9. Схема процесса неупругого экситон- электронного рассеяния

$X^\Gamma(1) - e^\Gamma$ с образованием электрона e^Γ и фотона $\hbar\omega_e^\Gamma$.

Излучательная Оже-рекомбинация двух непрямых экситонов без участия фононов в многодолинных полупроводниках впервые была предсказана и изучена в работах [200 и 201]. Рассмотрим схему, предложенную в [201], для процесса экситон-экситонного рассеяния (процесс $X^M - X^M$ рекомбинации).

6. Схема процесса представлена на рис. 2.10:

основ. непря. экситон + основ. непря. экситон \rightarrow прям. n - экситон + фотон:

$$X^M(1, \mathbf{k}_1) + X^M(1, \mathbf{k}_2) \rightarrow X^\Gamma(n, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar\omega_n^{2M} \quad (f),$$

$$\text{где } \hbar\omega_n^{2M} = 2(E_g^M - E_R^M) - (E_g^\Gamma - E_R^\Gamma \cdot n^{-2}) \quad (2.13).$$

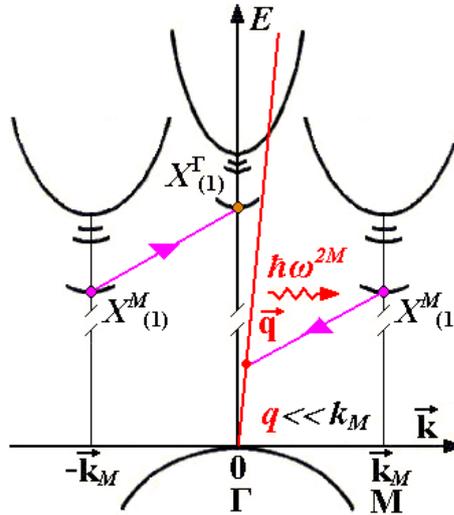


Рис. 2.10. Схема процесса неупругого экситон-экситонного рассеяния

$$X^M(1) - X^M(1) \text{ с образованием } X^\Gamma(1) \text{ и фотона } \hbar\omega^{2M}.$$

Отметим, что волновые вектора непрямых экситонов в противоположных эквивалентных долинах удовлетворяют соотношению:

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = 0 \quad (2.14),$$

где $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}$ и $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}$.

По аналогии с процессами $X^\Gamma - X^\Gamma$ рекомбинации мы дополним автора работы [201] и рассмотрим еще один процесс $X^M - X^M$ рекомбинации.

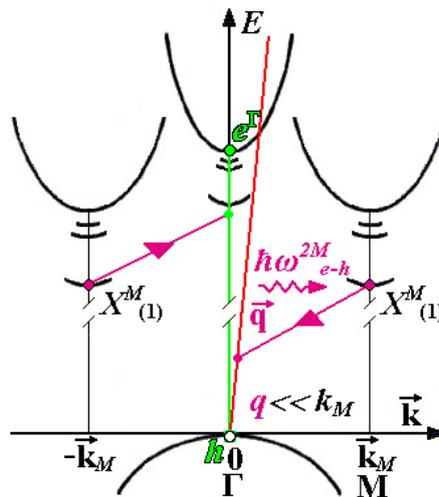


Рис. 2.11. Схема процесса неупругого экситон-экситонного рассеяния $X^M(1) - X^M(1)$ с образованием свободной эл.-дыр. пары $e^\Gamma h$ и фотона $\hbar\omega_{e-h}^{2M}$.

7. Схема процесса представлена на рис. 2.11:

основ. непря. экситон + основ. непря. экситон → свободная э.-д. пара + фотон:

$$X^M(1, \mathbf{k}_1) + X^M(1, \mathbf{k}_2) \rightarrow e^\Gamma h(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar\omega_{e-h}^{2M} \quad (j),$$

$$\text{где } \hbar\omega_{e-h}^{2M} = 2(E_g^M - E_R^M) - E_g^\Gamma \quad (2.15).$$

Энергии фотонов, излученных в процессах X^M - X^M рекомбинации (f, j) и рассчитанные по формулам (2.13 и 2.15), отмечены на длинноволновом крыле спектров, представленных на рис. 2.4.Б. При расчетах использованы параметры для GaSe (Таблица 2.1). Рассчитанные энергии фотонов представлены в Таблице 2.2.

Таблица 2.1. Параметры GaSe

GaSe (80K)
$E_g^\Gamma = 2,122$ эВ
$E_R^\Gamma = 0,020$ эВ
$E_g^M = 2,097$ эВ
$E_R^M = 0,030$ эВ

Таблица 2.2. Рассчитанные энергии фотонов

	$\hbar\omega_n^{2M}$	λ_n^{2M}
$n = 1$	2,032 эВ	610,2 нм
$n = 2$	2,017 эВ	614,8 нм
$n = 3$	2,014 эВ	615,7 нм
	$\hbar\omega_{e-h}^{2M}$	λ_{e-h}^{2M}
$n = \infty$	2,012 эВ	616,3 нм

Таблица 2.3. . Характеристики полос ФЛ

Схема процесса рекомбинации	Энергия фотона, эВ	№ максимума ФЛ
$X^\Gamma(1, \mathbf{k}_1) + X^\Gamma(1, \mathbf{k}_2) \rightarrow X^\Gamma(n, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar\omega_n^\Gamma$	$\hbar\omega_1^\Gamma = E_{X(1)}^\Gamma$ 2,098	1
	$\hbar\omega_2^\Gamma$ 2,083	3
$X^\Gamma(1, \mathbf{k}_X) + e^\Gamma(\mathbf{k}_e) \rightarrow e^\Gamma(\mathbf{k}_X + \mathbf{k}_e) + \hbar\omega_e^\Gamma$	$\hbar\omega_e^\Gamma$ 2,090	2
$X^\Gamma(1, \mathbf{k}_1) + X^\Gamma(1, \mathbf{k}_2) \rightarrow e^\Gamma h(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar\omega_{e-h}^\Gamma$	$\hbar\omega_{e-h}^\Gamma = \hbar\omega_\infty^\Gamma$ 2,078	4
$X^\Gamma(1, \mathbf{k}_1) + X^M(1, \mathbf{k}_2) \rightarrow X^M(n, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar\omega_n^M$	$\hbar\omega_1^M = E_{X(1)}^\Gamma$ 2,098	1
	$\hbar\omega_2^M$ 2,076	5
	$\hbar\omega_3^M$ 2,071	6
$X^\Gamma(1, \mathbf{k}_1) + X^M(1, \mathbf{k}_2) \rightarrow e^M h(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar\omega_{e-h}^M$	$\hbar\omega_{e-h}^M = \hbar\omega_\infty^M$ 2,068	7
$X^M(1, \mathbf{k}_1) + X^M(1, \mathbf{k}_2) \rightarrow X^\Gamma(n, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar\omega_n^{2M}$	$\hbar\omega_1^{2M}$ 2,032	8
	$\hbar\omega_2^{2M}$ 2,017	9
	$\hbar\omega_3^{2M}$ 2,014	10
$X^M(1, \mathbf{k}_1) + X^M(1, \mathbf{k}_2) \rightarrow e^\Gamma h(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar\omega_{e-h}^{2M}$	$\hbar\omega_{e-h}^{2M} = \hbar\omega_\infty^{2M}$ 2,012	11

Энергии фотонов, которые излучаются в безфононных процессах рекомбинации и формируют длинноволновое крыло в спектрах спонтанной ФЛ кристалла GaSe (77К) при средних уровнях лазерного возбуждения (плотный газ экситонов) представлены в Таблице 2.3. Энергии квантов, излученных в процессах рекомбинации и рассчитанные по формулам (2.7 ÷ 2.15), отмечены на длинноволновом крыле спектров, представленных на рис. 2.4.Б.

Сопоставим расчетные величины энергий фотонов различных процессов излучательной Оже-рекомбинации из Таблицы 1.3 с экспериментальным спектром (рис. 2.4.Б, спектр 5). Форма полосы излучательной Оже-рекомбинации двух непрямых экситонов, рассчитанная авторами работы [201] близка к форме ассиметричного треугольника. Авторы работы [192] аппроксимировали длинноволновое крыло экспериментального спектра, обусловленное, по их мнению, различными процессами излучательной Оже-рекомбинации экситонов суммой ассиметричных треугольных полос.

Таблица 2.4 Рассчитанные параметры полос ФЛ

№ гауссиана на ФЛ	Энергия фотона	Энергия максимума гауссиана, эВ	Амплитуда гауссиана, отн. ед.	Полу-ширина А, эВ	Полу-ширина В, эВ	Полу-ширина гауссиана (А+В), эВ
1	$\hbar\omega_{1}^{\Gamma} = E_{X(1)}^{\Gamma}$	2,098	0,53	0,005	0,005	0,010
2	$\hbar\omega_{e}^{\Gamma}$	2,090	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	$\hbar\omega_{3}^{M}$	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

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 2.3. Аппроксимация экспериментальных данных была произведена в среде MATLAB. Значения параметров огибающих полос ФЛ (гауссианов) приведены в Таблице 2.4.

На рис. 2.12 представлен экспериментальный спектр (рис. 2.4.Б, спектр 5) и рассчитанные полосы фотолюминесценции – составные гауссианы, соответствующие различным процессам рекомбинации (Таблица 2.3). Интенсивности этих полос подобраны таким образом, чтобы их сумма максимально точно совпадала с экспериментальным спектром.

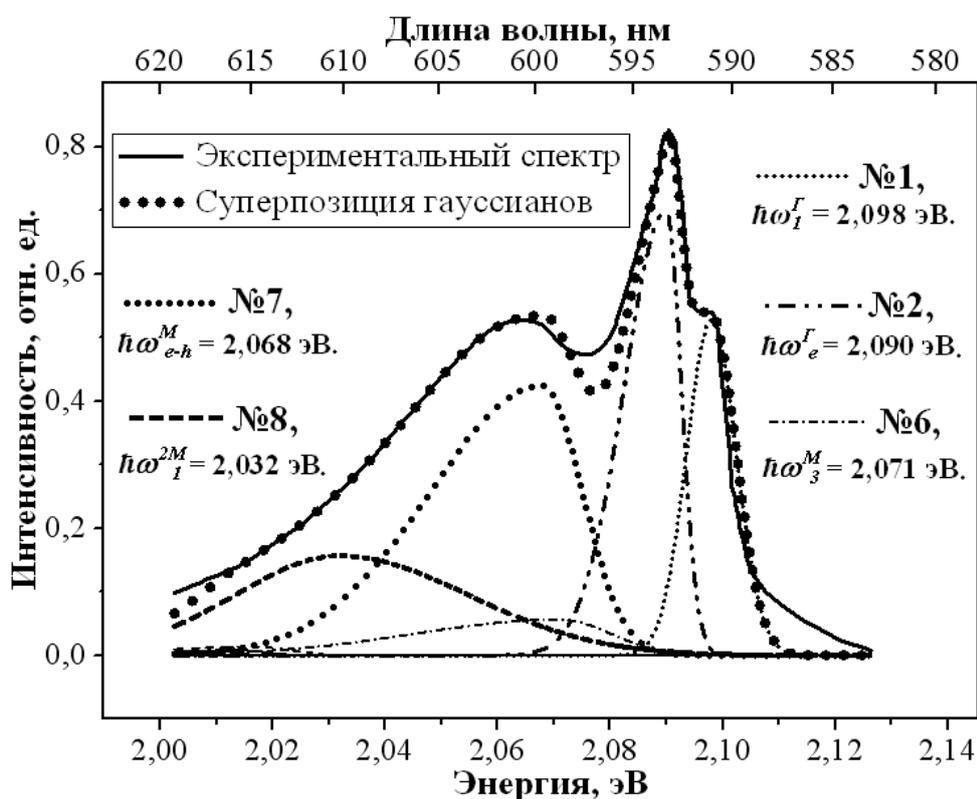


Рис. 2.12. Представление экспериментального спектра ФЛ суммой составных гауссианов с параметрами из Таблицы 2.4.

Суперпозиция одиннадцати составных гауссианов, приведенная на рис. 2.12 хорошо воспроизводит измеренный спектр ФЛ, основные части которого мы сейчас рассмотрим.

Крыло спектра в области высоких энергий определяется гауссианом №1, который соответствует фотолюминесценции из основного состояния экситона в точке Γ ($\hbar\omega_1^\Gamma = E_{X(1)}^\Gamma$).

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 $\hbar\omega^M_3$) и гауссиан №9 (фотон $\hbar\omega^{2M}_2$) вносят незначительный вклад в формирование длинноволнового крыла спектра излучения, а вклад гауссианов №10 (фотон $\hbar\omega^{2M}_3$) и №11 (фотон $\hbar\omega^{2M}_{e-h}$) практически незаметен. Крыло спектра в области низких энергий определяется гауссианом №7, который соответствует излучению фотона $\hbar\omega^M_{e-h}$ при рассеянии экситона из точки Γ и экситона из точки M . В области еще более низких энергий измеренный спектр определяется гауссианом №8, связанным с излучением фотона $\hbar\omega^{2M}_1$ при рассеянии двух экситонов из точки M .

О регистрации на самом краю спектра ФЛ квантов с энергией $\hbar\omega^M_{e-h} = \hbar\omega^M_\infty$ в процессе X^Γ - X^M рассеяния было известно раньше из работы [18], причем ничего не сообщалось о процессе X^M - X^M рассеяния. Поэтому можно сделать вывод, что нами, впервые, зарегистрирован вклад излучательной Оже-рекомбинации ($\hbar\omega^{2M}_1 = 2,032$ 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 [18], что, по-видимому, связано с более высоким качеством образцов GaSe, которые мы исследовали.

Для объяснения зарегистрированных особенностей поведения интенсивностей линий ФЛ при изменении интенсивности лазерного возбуждения мы сопоставим интенсивности J излучательной рекомбинации указанных выше процессов релаксации НЗ с концентрацией экситонов n_{ex} . В наших экспериментах при невысоких уровнях стационарного возбуждения ($\tau_p \gg \tau_R$) зависимость концентрации прямых экситонов n^Γ_X от интенсивности возбуждения I определяется линейным выражением (2.4): $n^\Gamma_X \sim I$. Это позволяет использовать величину n^Γ_X вместо величины I . Анализ кинетических уравнений, описывающих процессы создания и рекомбинации электронно-дырочных пар при нерезонансном возбуждении экситонов в GaSe и других полупроводниковых кристаллах [192, 197 и 200 ÷ 202] предсказывает для ФЛ, обусловленной простой рекомбинацией ПСЭ, также линейную зависимость $J \sim n^\Gamma_X$.

Линия ФЛ, связанная с процессом X^Γ - e^Γ рассеяния, растет как $J \sim (n_e n^\Gamma_X)$, где n_e – концентрация электронов в окрестности точки Γ зоны проводимости. В условиях стационарного нерезонансного возбуждения экситонов, при невысоком уровне накачки ($n_e n^\Gamma_X \approx (n^\Gamma_X)^{3/2}$), следовательно, $J \sim (n^\Gamma_X)^{3/2}$.

Интенсивность полосы ФЛ, определяемой процессами X^Γ - X^Γ рекомбинации, пропорциональна $(n^\Gamma_X)^2$. При стационарных условиях можно предположить, что

соотношение плотностей электронно-дырочных пар в точках Γ и M зоны Бриллюэна постоянно, следовательно, интенсивность $X^{\Gamma}-X^M$ и X^M-X^M рекомбинации, пропорциональна $(n^{\Gamma}_X)^2$ [192].

Из экспериментальных спектров (рис. 2.3.Б и рис. 2.4.Б) нами получены зависимости величины интенсивности излучательной рекомбинации J различных полос ФЛ от концентрации прямых экситонов n^{Γ}_X . Эти зависимости $J(n^{\Gamma}_X)$ совпадают с данными, полученными ранее в работах [192, 197 и 200 ÷ 202] для случая невысоких уровней стационарного возбуждения, что подтверждает справедливость предложенных нами механизмов излучательной рекомбинации.

2.4. Выводы по Главе 2.

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 особенности спектров спонтанной ФЛ кристалла GaSe (77K) 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 M в точку Γ зоны проводимости.

3. КИНЕТИКА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ GaSe.

3.1. Регистрация кинетики ФЛ с пикосекундным временным разрешением.

Образцы ϵ -GaSe были получены в виде пластинок толщиной 50 мкм, сколотых вдоль плоскости слоев от слитка. Образец крепился на медный хладопровод криостата и находился в вакууме при 80К. Возбуждение образца осуществлялось одиночным импульсом второй гармоники (532 нм) $\text{YAlO}_3: \text{Nd}^{3+}$ лазера. Возбуждающий импульс длительностью $\tau_p = 30$ пикосекунд (пс) был поляризован в геометрии $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$, где \mathbf{C} – оптическая ось кристалла. Поверхность образцов освещалась в направлении, составляющим 45° с осью кристалла. Область возбуждения составляла 10^{-2} мм^2 . Плотность мощности возбуждающего излучения $I_0 \approx 450 \text{ МВт см}^{-2}$. ФЛ собиралась с передней грани кристалла.

Для получения спектров ФЛ использовался полихроматор на основе МЗД-2. Кинетика ФЛ регистрировалась с помощью электронно-оптической камеры (ЭОК) со щелевой временной разверткой и предельным временным разрешением 5 пс. ЭОК состоит из двух частей: времяанализирующего преобразователя и усилителя света с люминесцентным экраном. В этом преобразователе происходит преобразование длительности измеряемого излучения, падающего на входной фотокатод, в длину пути на выходном люминесцентном экране, а распределение яркости возникающей люминесцентной полосы, определенной в направлении отклонения, соответствует временному профилю импульса.

Принципиальная схема ЭОК (Агат СФ-1) представлена на рис. 3.1. Изображения освещенных точек входной щели 1 и 2 на катоде воспринимаются на экране в виде двух полосок. Различные участки этих полосок соответствуют разным моментам времени. Таким образом, изменение яркости полосок в направлении оси t представляет временную зависимость интенсивности сигнала.

Схемы оригинальных экспериментальных установок, собранных нами для регистрации спектра ФЛ (без временного разрешения) при пикосекундном возбуждении и для регистрации кинетики спектра ФЛ приведены на рис. 3.2 и рис. 3.3 соответственно. Для подавления рассеянного возбуждающего излучения использовался светофильтр ОС-13, помещенный после криостата с исследуемым образцом. В целях компенсации запаздывания начала развертки ЭОК относительно запускающего импульса возбуждающее излучение задерживалось с помощью оптической линии задержки на 30 нс.

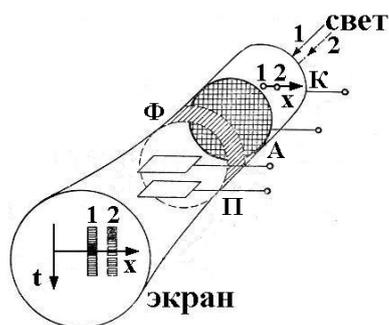


Рис. 3.1. Принципиальная схема ЭОК (Агат СФ-1). К – катод, А – анод, Ф – фокусирующая система, П – отклоняющие пластины. По материалам работы [207].

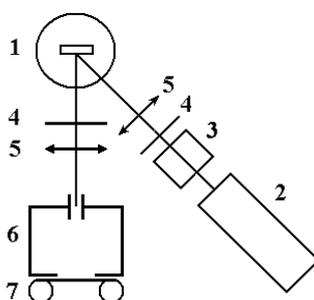


Рис. 3.2. Схема оригинальной экспериментальной установки для регистрации спектра ФЛ (без временного разрешения) при пикосекундном возбуждении. 1- криостат с образцом, 2 - $\text{YAlO}_3: \text{Nd}^{3+}$ лазер, 3 – KDP, 4 – фильтр, 5 – линза, 6 – полихроматор, 7 – фотоприставка.

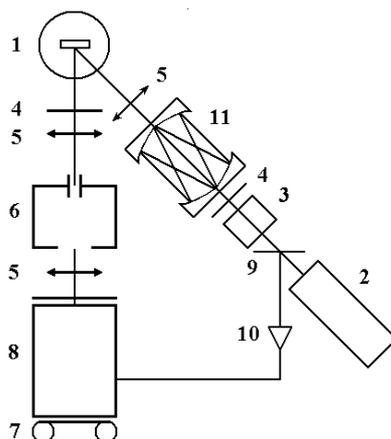


Рис. 3.3. Схема оригинальной экспериментальной установки для регистрации кинетики спектра ФЛ при пикосекундном возбуждении. Части установки 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 обозначены на рис. 3.2. 8 - ЭОК (Агат СФ-1), 9 – светоделительная пластинка, 10 – фотоэлемент коаксиальный (ФК-20), 11 - линия оптической задержки.

В наиболее общем виде кинетическое уравнение, описывающее поведение неравновесных носителей заряда в полупроводнике после «выключения» возбуждения при произвольных механизмах рекомбинации, может быть записано в виде:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{T(n)} \quad (3.1),$$

где n – концентрация ННЗ и T – характерное время рекомбинации ННЗ, зависящее от концентрации ННЗ. Из вида зависимости T от n можно судить о характере рекомбинационных процессов, действующих в полупроводнике.

Поскольку интенсивность люминесценции $J(n)$ пропорциональна числу актов рекомбинации в секунду, то в случае действия только радиационных механизмов рекомбинации в наиболее общем виде справедливо выражение:

$$J(n) = -\frac{dn}{dt} \quad (3.2).$$

По аналогии с выражением (3.1) можно определить кинетику интенсивности люминесценции $J(t)$ с помощью характерного времени ее затухания τ_j :

$$\frac{dJ}{dt} = -\frac{J}{\tau_j(J)} \quad (3.3).$$

Тогда τ_j определяется следующим образом:

$$\tau_j = -J \left(\frac{dJ}{dt} \right)^{-1} \quad (3.4).$$

Трудно определить величины n и T непосредственно из эксперимента. Измерение двух других параметров, характеризующих временное поведение ННЗ, а именно, интенсивности люминесценции $J(t)$ и характерного времени ее затухания τ_j является более доступным.

Используя соотношения (3.2 и 3.3) установим связь между τ_j и $J(n)$:

$$\tau_j = \left(\frac{dJ(n)}{dn} \right)^{-1} \quad (3.5).$$

Каждому определенному типу зависимости $T(n)$ от n можно сопоставить некоторую зависимость τ_j от $J(n)$. Исследуя связь между величинами τ_j и J , можно судить о механизмах рекомбинации действующих в системе ННЗ. Например, для люминесценции, определяемой процессами рассеяния ННЗ, используют выражение:

$$\frac{dn}{dt} = -Cn^2 \quad (3.6),$$

где C – константа. Тогда получаем $J = Cn^2$ и $\tau_j(J) = 1/2Cn = 1/2\sqrt{CJ}$. Используя соотношение (3.1) получаем $T(n) = 1/Cn$. Измеряя величину τ_j можно определить константу C и величину $T(n)$.

При регистрации развернутого во времени процесса с экрана ЭОК после «выключения» возбуждения, при $t > \tau_p$ для определения τ_j используют выражение (3.4) (см., например, работу [203]).

Кинетика интенсивности J ФЛ регистрировалась с люминесцентного экрана ЭОК с помощью фотоприставки на фотопленку РФ-3. Изображения J на фотопленке обрабатывались на микрофотометре (ИФО-451), предназначенном для измерения оптических плотностей почернения D на прозрачных объектах и преобразовывались в микроденситограммы.

Величина τ_j определялась непосредственно из микроденситограмм, без перевода плотности почернения в интенсивность. При измерении параметра сигнала, зарегистрированного на фотопленке, вводится коэффициент контраста γ , определяемый в монографии [204] соотношением:

$$D = \gamma \lg H \quad (3.7),$$

где H – величина экспозиции. Более удобно ввести коэффициент контраста $\tilde{\gamma}$ следующим образом:

$$\tilde{\gamma}(D) = \frac{dD}{d(\lg H)} \quad (3.8).$$

Тогда получим

$$\frac{dD}{dt} = \tilde{\gamma}(D) \lg e \frac{1}{H} \frac{dH}{dt} \quad (3.9).$$

Известно, что $H \sim J$ и выражение (3.9) получит вид:

$$\frac{dD}{dt} = \tilde{\gamma}(D) \lg e \frac{1}{J} \frac{dJ}{dt} \quad (3.10).$$

Тогда выражение (3.4) получит вид:

$$\tau_j = -\tilde{\gamma}(D) \lg e \left(\frac{dD}{dt} \right)^{-1} \quad (3.11).$$

Выражение (3.11), в котором величина $\tilde{\gamma}(D)$ определялась из кривых почернения, а величина $\frac{dD}{dt}$ - из микроденситограмм импульса люминесценции служит для вычисления τ_j .

Величина $\frac{dD}{dt} \sim \text{tg} \theta$, где θ - угол между касательной к кривой спада интенсивности импульса люминесценции и осью t . При обработке результатов использовалось выражение, предложенное в работе [205], которое является следствием (3.11) и позволяет определить τ_j непосредственно из микроденситограмм:

$$\tau_j = A(D_0) \cdot \text{ctg} \theta, \quad (3.12),$$

где $A(D_0)$ - коэффициент, определяемый характеристиками используемой фотопленки и значением плотности почернения (D_0) в данной точке.

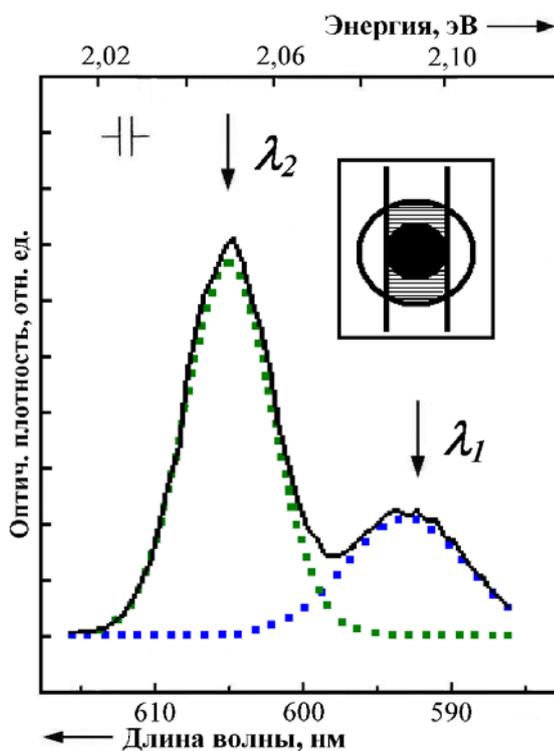


Рис. 3.4. Микроденситограмма интегрального во времени спектра ФЛ кристалла GaSe (ЕЛС, $T = 80\text{K}$). Плотность мощности возбуждающего излучения $I_0 \approx 450 \text{ МВт см}^{-2}$, область возбуждения на образце $0,01 \text{ мм}^2$. На вставке: центр и края области возбуждения проецируются оптикой на входную щель полихроматора.

3.2. Кинетика спектров ФЛ GaSe при высоком уровне возбуждения.

На рис. 3.4 представлен интегральный во времени спектр ФЛ GaSe (80К) при высокой плотности мощности возбуждения одиночным импульсом лазера (схема установки – на рис. 3.2) . В спектре видны две полосы с максимумами $\lambda_1 = 592,3$ нм и $\lambda_2 = 605,3$ нм. Спектр оцифрован и с помощью пакета программ Origin [206] представлен как сумма полос λ_1 и λ_2 .

Фотография с экрана ЭОК развернутого во времени спектра ФЛ из области возбуждения кристалла GaSe при накачке мощным одиночным импульсом лазера приведена на рис. 3.5, а схема установки – на рис. 3.3. Мозаичная структура изображения на экране ЭОК обусловлена строением микроканальной пластины (МКП) усилителя света [207]. Самопроизвольное свечение отдельных микроканалов из-за тепловой эмиссии отдельных электронов – это шум, который накладывается на изображение сигнала (спектра) на экране ЭОК.

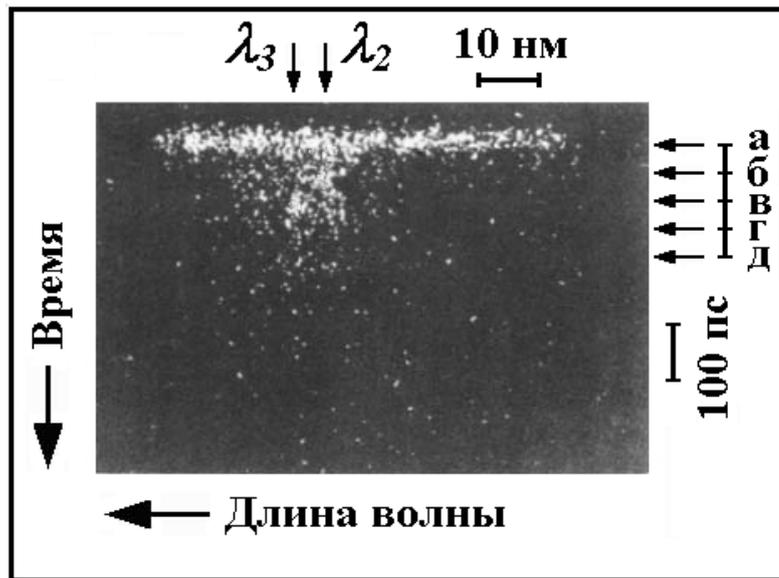


Рис. 3.5. Фотография с экрана ЭОК развернутого во времени спектра ФЛ из области возбуждения кристалла GaSe ($T = 80\text{K}$, $I_0 \approx 450\text{ МВт см}^{-2}$). Стрелками указаны направления фотометрирования (а, б, в, г, д и λ_2 , λ_3) негатива этой фотографии на микрофотометре.

Микроденситограммы, представленные на рис. 3.6 получены на микрофотометре при фотометрировании в направлениях а, б, в, г, д негатива фотографии (рис. 3.5). Микроденситограммы являются спектрами ФЛ (590 ÷ 620 нм) из области возбуждения кристалла GaSe с различными временными интервалами после возбуждения: (а) 0 пс, (б) 50

пс, (в) 100 пс, (г) 150 пс, (д) 200 пс. Выделение сигнала и избавление от шума осуществлено с помощью Фурье-фильтрации [206].

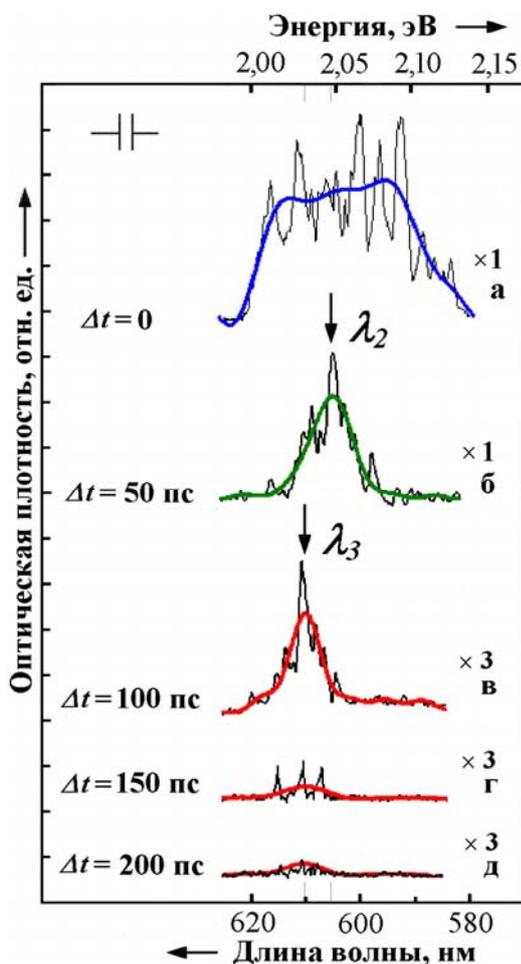


Рис. 3.6. Микроденситограммы спектра ФЛ, приведенного на рис. 3.5 с различными временными интервалами после возбуждения: (а) 0, (б) 50 пс, (в) 100 пс, (г) 150 пс, (д) 200 пс. Направления фотометрирования пленки: а, б, в, г, д указаны на рис. 3.5.

В начальный момент времени, во время действия возбуждения, в спектре наблюдается широкая бесструктурная полоса (рис. 3.6.а), спустя 50 пс спектр сужается и в нем остается только полоса $\lambda_2 = 605,3$ нм (рис. 3.6.б). Через временной интервал 100 пс в спектре доминирует линия $\lambda_3 = 610,2$ нм (рис.3.6.в).

При фотометрировании в направлениях λ_2 и λ_3 негатива фотографии (рис. 3.5) были получены микроденситограммы, представляющие собой кинетику оптической плотности $D(t)$ полос ФЛ λ_2 и λ_3 соответственно. Согласно методике, подробно рассмотренной в параграфе 3.1 данной главы, а так же в работе [205] были определены характерные времена спада интенсивности линий λ_2 и λ_3 : $\tau_2 = 40$ пс и $\tau_3 = 120$ пс, соответственно.

3.3. Рассеяние неравновесных носителей заряда в GaSe.

В Главе 2 (параграф 2.3) отмечено высокое качество используемых нами образцов GaSe, которое проявляется в почти полном отсутствии влияния примесных центров и дефектов упаковки на спектры ФЛ (рис. 2.3.Б, спектр 2). Это позволяет нам предложить новое объяснение процессов, формирующих спектр ФЛ сильно возбужденного кристалла GaSe. Наше объяснение отличается от модели, предложенной в упомянутых ранее работах [17 и 89].

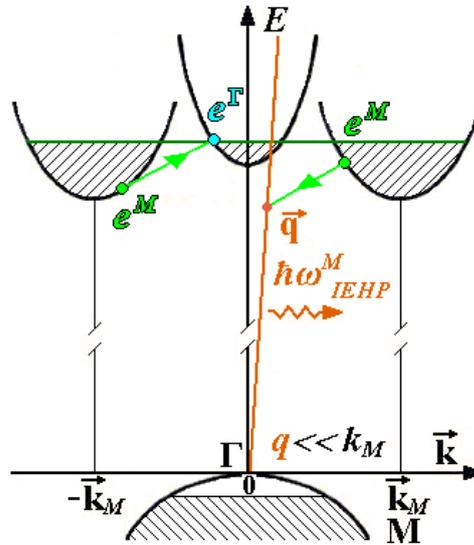


Рис. 3.7. Схема процесса неупругого электрон-электронного рассеяния $e^M - e^M$ с образованием электрона e^Γ и фотона $\hbar\omega_{IEHP}^M$.

Полосу ФЛ λ_2 мы связываем с излучением электронно-дырочной плазмы из непрямой зоны, т.е. $\lambda_{IEHP}^M = 605,3$ нм.

Впервые нами излучение ЭДП из точки М ЗБ (зоны Бриллюэна) с энергией кванта $\hbar\omega_{IEHP}^M$ объяснено излучательной Оже-рекомбинацией двух непрямых электронов без участия фононов. Приведем, предлагаемую нами схему процесса рекомбинации, происходящего с соблюдением законов сохранения энергии и импульса (рис. 3.7):

непрямой электрон + непрямой электрон \rightarrow прямой электрон + фотон:

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

Волновые вектора электронов в противоположных эквивалентных долинах: $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}$; $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}$; $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = 0$.

Приведем сделанный нами впервые расчет положения центра полосы излучения с энергией кванта $\hbar\omega_{IEHP}^M$. Согласно закону сохранения энергии (рис. 3.8):

$$2E_g'^M + F_1^M + F_2^M = E_g'^\Gamma + F^\Gamma + \hbar\omega_{IEHP}^M \quad (3.13),$$

где $F_{1,2}^M$ и F^Γ – превышения энергии электронов над величинами запрещенных зон $E_g'^M$ и $E_g'^\Gamma$ в окрестностях точек М и Г. Определим из (3.13) энергию кванта:

$$\hbar\omega_{IEHP}^M = 2E_g'^M + F_1^M + F_2^M - (E_g'^\Gamma + F^\Gamma) \quad (3.14).$$

Из выражения (3.14) определим красную границу спектра полосы излучения $\hbar\omega_{IEHP}^M$:

$$\hbar\omega_R = 2E_g'^M - E_g'^\Gamma - E_{Fe}^\Gamma = E_g'^M - E_{Fe}^M \quad (3.15),$$

где E_{Fe}^Γ и E_{Fe}^M – энергии Ферми в окрестностях точек Г и М соответственно.

По аналогии с выражением (3.15) определим фиолетовую границу спектра полосы излучения $\hbar\omega_{IEHP}^M$:

$$\hbar\omega_V = 2(E_g'^M + E_{Fe}^M) - E_g'^\Gamma - E_{Fe}^\Gamma = E_g'^M + E_{Fe}^M \quad (3.16).$$

Используя выражения (3.15) и (3.16) находим величину ширины полосы излучения $\hbar\omega_{IEHP}^M$:

$$\hbar\Delta\omega = \hbar\omega_V - \hbar\omega_R = 2E_{Fe}^M \quad (3.17).$$

Предположим, что спектральная форма полосы близка к симметричной форме, тогда центр полосы излучения можно определить как

$$\hbar\omega_R + \frac{1}{2}\hbar\Delta\omega = \hbar\omega_V - \frac{1}{2}\hbar\Delta\omega = E_g'^M \quad (3.18),$$

следовательно, энергия кванта

$$\hbar\omega_{IEHP}^M = E_g'^M \quad (3.19),$$

где $E_g'^M$ соответствует величине перенормированной запрещенной зоны в точке М.

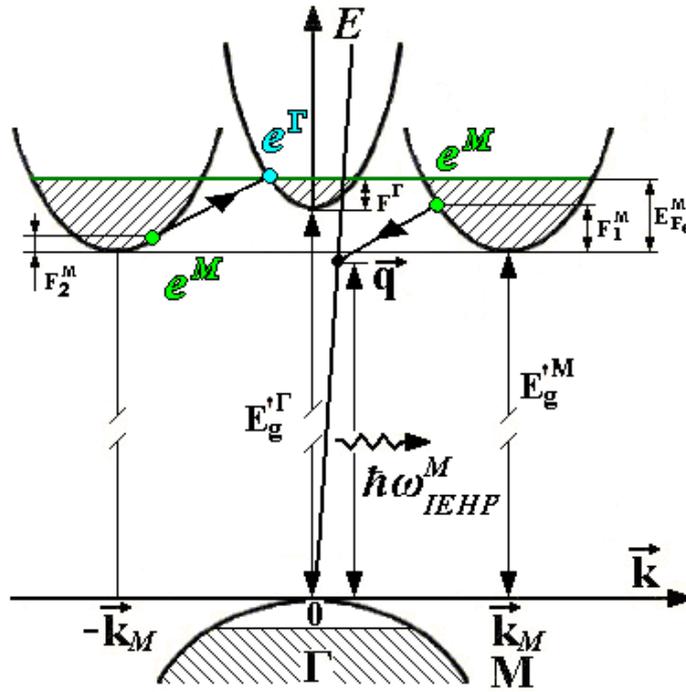


Рис. 3.8. Схема для расчета положения центра полосы излучения $\hbar\omega_{IEHP}^M$.

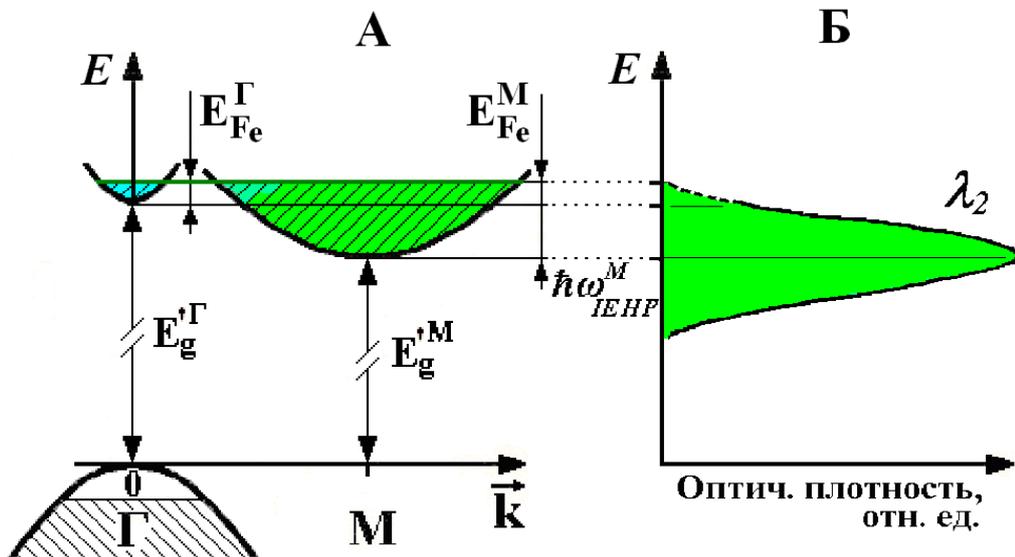


Рис. 3.9. Схема к расчету величины перенормированной запрещенной зоны E_g^M .

В соответствии с впервые предложенной нами теоретической моделью, где $\lambda_2 = \lambda_{IEHP}^M$ и $\hbar\omega_2 = \hbar\omega_{IEHP}^M = 2,049$ эВ, экспериментально определенная величина максимума полосы $\hbar\omega_2$ равна величине перенормированной запрещенной зоны $E_g'^M$, следовательно, в соответствии с (3.19): $E_g'^M = 2,049$ эВ. Для невозбужденного GaSe ($T = 80$ К) величина запрещенной зоны равна $E_g^M = 2,097$ эВ. Определим величину перенормировки запрещенной зоны ΔE_g как

$$\Delta E_g = E_g^M - E_g'^M \quad (3.20).$$

Получаем величину экспериментально определенной перенормировки запрещенной зоны $\Delta E_g^{Exper} = 48$ мэВ.

Для подтверждения предложенного впервые нами механизма излучения ЭДП из точки М ЗБ сильно возбужденного кристалла GaSe рассчитаем величину перенормированной запрещенной зоны $E_g'^M$, используя формулы из ранее известных работ [86, 87 и 208] и полученные нами экспериментальные данные. Прежде всего, оценим концентрацию ННЗ, используя для этого экспериментальный спектр ФЛ, приведенный на рис. 3.4.

Рассмотрим подробно форму полосы λ_1 , которая имеет вид близкий к спектрам 5 и 6 на рис. 2.4.Б, а также к спектрам из работы [192], которые рассмотрены в Главе 2 (параграф 2.2). Оценка концентрации электронно-дырочных пар для указанных спектров составляет $n < 10^{17}$ см⁻³, что соответствует плотному газу экситонов. Одновременное присутствие в спектре ФЛ полос обусловленных как излучательными процессами в плотном газе экситонов, так и в электронно-дырочной плазме мы объясняем неоднородностью области возбуждения образца. Эта неоднородность по концентрации: $n > 10^{19}$ см⁻³ в центре и $n \approx 10^{17}$ см⁻³ по краям области возбуждения соответствует распределению интенсивности излучения лазера на поверхности образца. На вставке рис. 3.4 показано как центр и края области возбуждения проецируются оптикой на входную щель полихроматора. Мы считаем, что можно вычесть полосу λ_1 несвязанную с процессами рекомбинации в центральной части области возбуждения, из общего спектра (рис. 3.4) и рассматривать в дальнейшем только полосу λ_2 , связанную с процессами рекомбинации в системе ННЗ высокой плотности как это показано на рис. 3.9.

Ширина выделенной полосы λ_2 связана с энергией Ферми E_{Fe}^M для ННЗ соотношением (3.17), что позволяет определить концентрацию неравновесных электронов n^M в окрестности точки М по известному выражению из работы [71]:

$$n = \frac{\nu_e}{3\pi^2} \left(\frac{2m_{de}E_{Fe}}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (3.21),$$

где $n = n^M$, $E_{Fe} = E_{Fe}^M$, а ν_e – число эквивалентных долин в зоне проводимости ($\nu_e^M = 3$ для GaSe). Величину E_{Fe}^M определяем из экспериментального спектра (рис. 3.9) используя соотношение (3.17), а величину m_{de} определяем из (1.10 б) для точки М ЗБ. Величину безразмерного параметра r_s^M мы рассчитывали по формуле (1.12), полагая $n_p = n^M$.

Приведенное выше выражение (1.14) для полной энергии E_{Π} электронно-дырочной пары перепишем в виде:

$$E_{\Pi} = \left(\frac{A}{r_s^2} - \frac{a + br_s}{c + dr_s + r_s^2} \right) E_R^M \quad (3.22),$$

где E_R^M – экситонный ридберг в точке М ЗБ, $r_s = r_s^M$ и положительные константы $a = 4,8316$, $b = 5,0879$, $c = 0,0152$, $d = 3,0426$ [86]. Формула для величины A получена из выражений, приведенных в работах [86 и 209]:

$$A = 2,2099m_{ex} \left(\frac{1}{\nu_e^{2/3}m_{de}} + \frac{1}{\nu_h^{2/3}m_{dh}} \right) \quad (3.23),$$

где ν_h – число эквивалентных долин в валентной зоне ($\nu_h^{\Gamma} = 1$ для GaSe), величину m_{ex} определяем из (1.2) для точки М ЗБ, а величину m_{dh} определяем из (1.10 б) для точки Г ЗБ. Используя выражения (3.22) и (3.23) получаем значение величины полной энергии E_{Π} электронно-дырочной пары. По известному выражению из работы [71] химический потенциал электронно-дырочной пары $\mu(n)$ определяется как:

$$\mu = E_{\Pi} + n \frac{\partial E_{\Pi}}{\partial n} \quad (3.24).$$

Точный вывод выражения (3.24) приведен в работе [87]. Используя выражение (3.22) и проведя дифференцирование, получаем:

$$\mu = \left(\frac{A}{r_s^2} - \frac{a + br_s}{c + dr_s + r_s^2} \right) E_R^M + \frac{r_s}{3} \left(\frac{2A}{r_s^3} - \frac{bc - ad - 2ar_s - br_s^2}{(c + dr_s + r_s^2)^2} \right) E_R^M \quad (3.25)$$

и в окончательном виде:

$$\mu = \left(\frac{5A}{3r_s^2} - \frac{a + br_s}{c + dr_s + r_s^2} - \frac{(bc - ad - 2ar_s - br_s^2) \cdot r_s}{(c + dr_s + r_s^2)^2 \cdot 3} \right) E_R^M \quad (3.26).$$

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

$$E_F = E_{Fe}^M + E_{Fh}^{\Gamma} \quad (3.27).$$

Согласно известному выражению из работы [71] представим (3.27) в виде:

$$E_F = \left(1 + v_e^{2/3} \cdot \frac{m_{de}^M}{m_{dh}^{\Gamma}} \right) E_{Fe}^M \quad (3.28).$$

Используя приведенное выше выражение (1.15) и с учетом того, что величина химического потенциала μ отсчитывается от ширины запрещенной зоны E_g^M , получим выражение для вычисления величины перенормированной запрещенной зоны $E_g'^M$:

$$E_g'^M = \mu - E_F + E_g^M \quad (3.29),$$

Вычисленная величина перенормировки запрещенной зоны, определяемая соотношениями (3.20) и (3.29) равна $\Delta E_g^{Calcul} = 56$ мэВ. Значения величин, рассчитанных по приведенным выше формулам (m_0 - масса свободного электрона), сведены в Таблицу 3.1.

Таблица 3.1. 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	$\frac{m_{de}^M}{m_0}$	$\frac{m_{dh}^{\Gamma}}{m_0}$	E_{Fe}^M	$E_{кин}$	$E_{кorp} + E_{обм}$	$E_{п}$	$n \frac{\partial E(n)}{\partial n}$	E_F	μ	$E_g'^M$	ΔE_g^{Calcul}
$см^{-3}$				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

Сравним экспериментальное ΔE_g^{Exper} и расчетное ΔE_g^{Calcul} значения величины перенормировки запрещенной зоны E_g^M . Разница $\Delta E_g^{Calcul} - \Delta E_g^{Exper} = 8$ мэВ по порядку

величины равна энергии $k_B T_l \approx 7$ мэВ при данной температуре кристаллической решетки T_l (80К). Важно определить величину $k_B T_e$, которая соответствует «размытию» квазиуровня Ферми, что определяет точность наших расчетов при данной температуре электронного газа T_e . Формы линии ФЛ ЭДП с учетом правил отбора по квазиимпульсу \mathbf{k} определяется известным соотношением из работы [210]:

$$J(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E'_g)^{1/2} \exp[-(\hbar\omega - E'_g)/(k_B T_e)] \quad (3.30),$$

что позволяет нам применить метод, подробно описанный выше в параграфе 3.1 для расчета величины постоянной затухания экспоненциальной функции (3.3) непосредственно из микроденситограммы. Для выражения (3.30) такой постоянной затухания является величина $k_B T_e$, поэтому формулу (3.12) мы перепишем в виде:

$$k_B T_e = B(D_0) \cdot \text{ctg}\beta \quad (3.31),$$

где $B(D_0)$ – коэффициент, определяемый характеристиками используемой фотопленки и значением оптической плотности (D_0) в данной точке, а β - угол между касательной к кривой спада оптической плотности D и осью длин волн на коротковолновом крыле спектра полосы λ_2 (рис.3.4). Значения величин длин волн (нм) были пересчитаны в значения величин энергии квантов излучения (эВ).

Определенная непосредственно из спектра полосы λ_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. Охлаждение плазмы началось после прекращения действия возбуждения в основном за счет термализации типа носитель заряда - оптический фонон и взаимодействия типа оптический фонон - акустический фонон (Таблица 1.1).

Можно сделать вывод: предложенное нами впервые объяснение механизма излучения ЭДП из точки М ЗБ излучательной Оже-рекомбинацией двух непрямых электронов без участия фононов подтверждено нами теоретически и экспериментально с точностью до величины $k_B T_e$. Следует отметить, что по данным работы [211], в которой величина $k_B T_e$ была определена также из спектра ФЛ для ряда прямозонных полупроводников на стадии испускания неравновесными носителями оптических фононов, температура $T_e \approx T_l$ при $T_l > 50$ К.

Обсудим кинетику процессов, формирующих спектр ФЛ сильно возбужденного кристалла GaSe используя спектры ФЛ из области возбуждения с различными временными

интервалами после возбуждения (рис. 3.6). Широкая бесструктурная полоса в спектре в начальный момент времени (рис. 3.6.а) это, по-видимому, горячая ФЛ, обусловленная различными микроскопическими процессами, определяющими пространственно-временную эволюцию электронов и дырок в момент действия оптического возбуждения (Таблица 1.1), а также процессами рекомбинации в системе ННЗ высокой плотности. Характерные времена этих процессов лежат в диапазоне $10^{-15} \div 10^{-11}$ сек., что вызывает их многократное повторение, обусловленное длительностью возбуждающего импульса ($\tau_p = 3 \cdot 10^{-11}$ сек.). Такую систему ННЗ высокой плотности в окрестностях точек Γ и M ЗБ вероятно можно отнести к невырожденной электронно-дырочной плазме (ЭДП 1 фазовая диаграмма на рис.1.9).

После окончания действия возбуждения практически мгновенно происходит резкое сужение спектра до размеров полосы λ_2 (рис. 3.5), что обусловлено, по-видимому, установлением единого квазиуровня Ферми для электронов в точках Γ и M ЗБ (рис. 3.9), что связано с приведением распределений электронной и дырочной подсистем в тепловое квазиравновесие с единой температурой. На основании теоретической модели и расчетов, приведенных выше, мы делаем вывод: полоса λ_2 спустя 50 пс (рис. 3.6.б) представляет спектр излучения «холодной» вырожденной электронно-дырочной плазмы (ЭДП 2, Фазовая диаграмма на рис. 1.9).

Линия λ_3 , возникающая в спектре через временной интервал 100 пс (рис. 3.6.в), по своему спектральному положению совпадает с линией λ_1^{2M} , подробно рассмотренной выше в Главе 2 (параграф 2.3). Энергия кванта $\hbar\omega_3 = \hbar\omega_1^{2M} = 2,032$ эВ и соответствует излучательной Оже-рекомбинации двух непрямых экситонов без участия фононов (рис. 3.6) в кристалле GaSe. Доминирование в спектре линии λ_3 , по-видимому, обусловлено понижением концентрации носителей до величины, при которой происходит переход Мотта: связывание свободных носителей в экситоны, что соответствуют среднему уровню возбуждения энергетической структуры кристалла (Газ экситонов, Фазовая диаграмма приведена на рис. 1.9). Этот случай подробно рассмотрен в Главе 2 (параграф 2.3).

Сопоставим наши результаты - развернутые во времени спектры ФЛ с пикосекундным временным разрешением с результатами работ, авторы которых сообщают об эффекте существования ЭДП одновременно вблизи точек Γ и M ЗБ. Примененный в этих работах [17, 89 и 212] стробируемый интегратор (boxcar integrator) измеряет несколько раз подряд амплитуду в определенном месте изменяющегося по спектру (или во времени)

повторяющегося сигнала ФЛ, интегрируя его за характерный интервал выборки данных $\Delta\lambda$ (или Δt), и рассчитывает среднее значение этих измерений. Длительность возбуждающего импульса равна 1 нс, 70 нс и 120 нс для работ [17, 89 и 212] соответственно, что намного больше характеристических времен микроскопических процессов из Таблицы 1.1 и характерных времен затухания ФЛ, полученных в наших экспериментах. Примерно одинаковые виды спектров в работах [17, 89 и 212], указывают на то, что такое изменение длительности возбуждающего импульса существенно не влияет на структуру спектров. Следовательно, даже возбуждение длительностью 1 нс не может считаться δ -возбуждением для системы ННЗ в кристалле GaSe. Влияние длительности возбуждающего импульса и постоянной времени системы регистрации спектра (которая больше 1 нс), а также влияние процесса диффузии ННЗ из области возбуждения, приводит к многократному наложению спектров, полученных как от фронтов, так и от центральной части наносекундного импульса возбуждения.

В результате каждый отдельный спектр ФЛ из работ [17, 89 и 212] представляет собой, по-нашему мнению, сумму спектров ФЛ GaSe при разных уровнях возбуждения подробно изученных нами в Главе 2 (параграф 2.3). При низких и средних уровнях возбуждения импульсами наносекундной длительности наши результаты практически совпадают с результатами работ [17, 89 и 212].

Оценим концентрацию ННЗ в окрестности точки Γ зоны проводимости. В соответствии с упрощенной структурой энергетических зон GaSe [17] дно зоны проводимости в точке M находится ниже дна зоны проводимости в точке Γ на величину $\Delta = 25$ мэВ (рис.1.6, 1.7, 3.8 и 3.9). Согласно работе [86] обменная и корреляционная энергии имеют равнопротивоположные k -зависимости, что исключает k -зависимость суммарной перенормировки запрещенной зоны. Поэтому сокращение зоны происходит как недеформируемый (жесткий) сдвиг зоны и величина Δ сохраняется для перенормированной структуры энергетических зон GaSe. Величина энергии Ферми электронов $E_{Fe}^M = 26$ мэВ соответствует рассчитанной концентрации электронов $n^M = 3,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (Таблица 3.1). Тогда с учетом общего квазиуровня Ферми для обеих зон (рис. 3.9) величина энергии Ферми электронов $E_{Fe}^{\Gamma} = 1$ мэВ, что соответствует рассчитанной концентрации электронов $n^{\Gamma} = 1,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Отметим упомянутое в Главе 2 (параграф 2.3) эффективное опустошение зоны проводимости вблизи точки Γ за счет испускания неполярных оптических фононов неравновесными электронами и переход последних в окрестности точки M ЗБ. При понижении концентрации носителей до величины, при которой происходит переход Мотта и связывание свободных носителей в экситоны, по-видимому, с большой вероятностью происходит процесс безизлучательного распада экситона в окрестности точки Γ с испусканием акустического фонона и электрона в окрестности точки M .

Эти два процесса возвращения электронов из точки Γ в точку M , а также величина отношения $\frac{n^M}{n^\Gamma} \approx 10^3$ объясняют, по-видимому, отсутствие зарегистрированной ФЛ из точки Γ при высоких уровнях возбуждения.

Результаты временных измерений спада интенсивности линий λ_2 и λ_3 и определение характерных времен τ_2 и τ_3 позволяют оценить константы электрон-электронного ($e-e$) и экситон-экситонного ($ex-ex$) взаимодействия, соответственно C_{e-e} и C_{ex-ex} согласно методике, изложенной в работах [205 и 213].

Кинетическое уравнение в условиях доминирующей роли процесса неупругого электрон-электронного рассеяния имеет вид

$$\frac{dn_e}{dt} = -C_{e-e}n_e^2 \quad (3.32),$$

где n_e – концентрация свободных электронов. Из соотношений (3.4), (3.32) и выражения для интенсивности люминесценции

$$J_{e-e} = C_{e-e}n_e^2 \quad (3.33),$$

следует

$$\tau_{e-e} = \frac{1}{2\sqrt{C_{e-e}J_{e-e}}} \quad (3.34),$$

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

С помощью выражения (3.33) из соотношения (3.34) получаем

$$C_{e-e} = \frac{1}{2\tau_{e-e}n_e} \quad (3.35).$$

Величину τ_{e-e} определим как $\tau_2 = 40 \cdot 10^{-12}$ сек, а величина $n_e = n^M = 3,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (Таблица 3.1). Подставляя данные значения в выражение (3.35), получим: $C_{e-e} = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$.

В процессе возвращения энергетической системы кристалла в исходное невозбужденное состояние происходит понижение концентрации свободных носителей до значения n_{Mott} , и связывание свободных носителей в экситоны (переход Мотта).

Кинетическое уравнение в условиях доминирующей роли процесса неупругого $ex-ex$ рассеяния имеет вид типа выражения (3.32):

$$\frac{dn_{ex}}{dt} = -C_{ex-ex}n_{ex}^2 \quad (3.36),$$

где n_{ex} – концентрация экситонов. По аналогии с выражениями (3.33), (3.34) и (3.35) для величин процесса неупругого $ex-ex$ рассеяния получим соотношения:

$$J_{ex-ex} = C_{ex-ex}n_{ex}^2 \quad (3.37),$$

$$\tau_{ex-ex} = \frac{1}{2\sqrt{C_{ex-ex}J_{ex-ex}}} \quad (3.38),$$

$$C_{ex-ex} = \frac{1}{2\tau_{ex-ex}n_{ex}} \quad (3.39).$$

Величину τ_{ex-ex} определим как $\tau_3 = 120 \cdot 10^{-12}$ сек, а максимальную величину n_{ex} как n_{Mott} .

Определение значения величины n_{Mott} – непростая задача. В работах [3, 7, 212, 214 ÷ 217 и др.], в которых исследовались оптические свойства сильно возбужденного (до $n \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) кристалла GaSe приведены значения n_{Mott} , которые отличаются в диапазоне от 10^{17} см^{-3} до 10^{18} см^{-3} . Для точки М ЗБ это соответствует значениям безразмерного параметра r_S^M от 5,8 до 2,7 соответственно. Оценки значения n_{Mott} , выполненные по формулам (1.5 б) и (1.9) дают еще больший разброс. Для выражения (1.9) величина $n_{Mott} = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а для выражения (1.5 б) $n_{Mott} = 1,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Значения безразмерного параметра r_S^M равны 7,3 и 0,52 соответственно.

Условие для перехода Мотта, отличное от критериев (1.5 б) и (1.9) и представленное, как указано выше, в работе [83] запишем в виде:

$$\frac{E_g - E'_g}{E_R} = 1 \quad (3.40).$$

Используя соотношение (3.29) представим выражение (3.40) в виде:

$$\frac{E_F - \mu}{E_R} = 1 \quad (3.41).$$

С помощью выражений из Главы 1 (раздел 1.1): формулы (1.1) - для E_R и (1.3) - для a_B , а также формул (1.12) - для r_S и (3.28) - для E_F получим соотношение:

$$\frac{E_F}{E_R} = \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{m_{ex}}{r_S^2} \left(\frac{1}{m_{de}} + \frac{v_e^{2/3}}{m_{dh}} \right) \quad (3.42).$$

Представим выражение (3.26) в виде:

$$\frac{\mu}{E_R} = \left(\frac{5A}{3r_S^2} - \frac{a + br_S}{c + dr_S + r_S^2} - \frac{(bc - ad - 2ar_S - br_S^2) \cdot r_S}{3 \cdot (c + dr_S + r_S^2)^2} \right) \quad (3.43).$$

Подставим соотношение (3.43), а также численное значение величины A , вычисленное по формуле (3.23) и численное значение величины отношения (3.42) в выражение (3.41). Для расчетов использованы параметры GaSe: $v_e^M = 3$, $m_{ex}^M = 0,25$, $m_{de}^M = 0,74$, $m_{dh}^r = 0,5$.

В итоге выражение (3.41) получает вид:

$$\frac{1,324831 \cdot 10^{-6}}{r_S^2} + \frac{2br_S^3 + (a + 3bd)r_S^2 + 2(ad + 2bc)r_S + 3ac}{3 \cdot (c + dr_S + r_S^2)^2} = 1 \quad (3.44).$$

При значениях параметра r_S от 2 до 4, значение величины первого слагаемого в (3.44) лежит в интервале от $0,8 \cdot 10^{-7}$ до $3,3 \cdot 10^{-7}$. Это дает нам возможность пренебречь первым слагаемым. Условие перехода Мотта (3.40), выраженное через параметр r_S получает вид:

$$\frac{2br_S^3 + (a + 3bd)r_S^2 + 2(ad + 2bc)r_S + 3ac}{3 \cdot (c + dr_S + r_S^2)^2} = 1 \quad (3.45).$$

Приведем выражение (3.45) к виду:

$$3r_s^4 + 2 \cdot (3d - b)r_s^3 + [3(d^2 + 2c - bd) - a]r_s^2 + 2 \cdot (3cd - ad - 2bc)r_s + 3c(c - a) = 0 \quad (3.46).$$

Решение данного уравнения четвертой степени (3.46), найдено с помощью метода изложенного в книге [218] и представляет собой четыре корня, только один из которых является положительным: $r_s = 2,3652$. Следовательно, в точке М ЗБ переход Мотта происходит при величине безразмерного параметра $r_s^M_{Mott} = 2,3652 \approx 2,4$, что соответствует концентрации электронно-дырочных пар $n_{Mott}^M \approx 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

При измеренном значении величины τ_{ex-ex} и рассчитанном значении величины n_{Mott}^M вычисленная нами с помощью выражения (3.39) константа экситон-экситонного взаимодействия $C_{ex-ex} \approx 3,0 \cdot 10^9 \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ по порядку величины равна соответствующему значению константы, использованному автором работы [201] для решения кинетического уравнения вида (3.36), определяющего изменение концентрации экситонов, в зависимости от времени.

В монографии [219] показан физический смысл эффекта корреляции разряжения между носителями в вырожденной плазме, так называемой «корреляционной дырки», о которой говорилось выше в параграфе 1.2. Кулоновское отталкивание будет вытеснять заряд из непосредственной близости к электрону. Эта перестройка подобна возникновению положительного заряда вокруг электрона, что означает экранировку заряда электрона. Поскольку кулоновский потенциал является дальнедействующим, то первоначально перестройка распространится слишком далеко, затем облако заряда вновь сократится и т. д. Это будет началом динамического процесса. Возникшие коллективные колебания электронного газа (колебания плазмы) соответствуют волнам сжатия электронного газа.

Кванты таких коллективных колебаний электронного газа – плазмоны с энергией $\hbar\omega_p$. Величина плазменной частоты ω_p определяется по известному выражению:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi \cdot ne^2}{\varepsilon_s m_r}} \quad (3.47),$$

где n - концентрации ННЗ, ε_s - статическая диэлектрическая проницаемость и $\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$. Частота излучения плазмона $f_p = \frac{\omega_p}{2\pi}$. Значения величин, рассчитанных по приведенной выше формуле, для нестационарной вырожденной электронно-дырочной плазмы, созданной в кристалле GaSe, сведены в Таблицу 3.2.

Таблица 3.2. Параметры плазмонов в ЭДП в кристалле GaSe.

	Переход Мотта	Плазма высокой плотности
n [см ⁻³]	$1,4 \times 10^{18}$	$3,6 \times 10^{19}$
$\hbar\omega_p$ [мэВ]	25	130
f_p [10^{12} Гц]	6	30
λ_p [мкм]	50	10

Для расчетов использованы параметры GaSe: $\varepsilon_s \approx 10$, $m_e^* = m_{de}^M = 0,74m_0$, $m_h^* = m_{dh}^r = 0,5m_0$, где m_0 - масса свободного электрона.

В работах [например, 220 и 221] показано, что в инфракрасной области спектра поведение коэффициента отражения полупроводниковой плазмы в зависимости от плотности свободных носителей может быть рассчитано с помощью теории металлов Друде. Плазменный показатель преломления n'_p и показатель преломления невозбужденного кристалла n'_c в рамках модели Друде связаны соотношением:

$$n'_p = n'_c \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}} \quad (3.48).$$

Для резонанса $\omega = \omega_p$ инфракрасный луч внутри полупроводника не распространяется ($n'_p = 0$) и плазменное отражение R_p для частот $\omega \leq \omega_p$ близко к 1:

$$R_p = \frac{(n'_p - 1)^2 + k'^2}{(n'_p + 1)^2 + k'^2} \approx \frac{k'^2}{k'^2} \approx 1 \quad (3.49),$$

где k' - показатель поглощения.

Впервые наблюдение плазменного отражения $R_p \approx 1$ в условиях плазменного резонанса на неравновесных носителях, созданных в полупроводнике импульсом накачки

видимого излучения ($\hbar\omega_L = 1,786$ эВ) рубинового лазера проведено авторами работы [222]. Эффект «плазменного отражения» позволяет управлять отражением и пропусканием в кристалле в области частот $\omega < \omega_p$ инфракрасного спектра с помощью импульса накачки. Энергия кванта накачки $\hbar\omega_L > E_g$ и принадлежит видимой области спектра. Авторы экспериментальных работ [223 ÷ 225] использовали переключающие оптические элементы на основе «плазменного отражения» для формирования сверхкоротких импульсов с заданными параметрами в терагерцовом диапазоне частот.

Примененная нами методика для изучения кинетики ФЛ кристалла GaSe, которая позволяет достигать высоких плотностей ННЗ в неравновесной плазме, может быть применена как для управления импульсным излучением, так и для формирования самих импульсов в терагерцовом диапазоне частот: от 6 до 30 ТГц с помощью «плазменных отражателей» из селенида галлия.

Плазмоны в электронно-дырочной плазме полупроводника являются источниками терагерцового излучения. В работах [226 и 227] показано, что излучение в терагерцовом диапазоне частот, сформированное в сверхтонкой полупроводниковой пленке на поверхности металла может быть усилено за счет возбуждения поверхностных плазмонов на границе раздела полупроводник-металл. Из образца слоистого GaSe нетрудно получить сверхтонкие кристаллы толщиной меньше 1 мкм на оптическом контакте с поверхностью металла. При облучении мощными сверхкороткими импульсами лазера, такие структуры, по-видимому, могут служить эффективными источниками терагерцового излучения.

В обзорных работах [228 ÷ 230] показано, что полупроводниковые зеркала с насыщением поглощения (SESAMs) с использованием тонких слоев, как объемных кристаллов, так и квантоворазмерных структур позволяют реализовать режим пассивной синхронизации мод в полностью твердотельных лазерах, генерирующих сверхкороткие импульсы. Например, в работах [231 и 232] тонкие слои InGaAsP были использованы для синхронизации мод в пикосекундных лазерах на Nd:YVO₄ и Er/Yb:стекло, соответственно. Развал экситонов, обусловленный экранированием кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой и увеличение пропускания во всей видимой области спектра перенормированного плазмой края поглощения сильновозбужденного GaSe, могут найти применение в насыщающихся поглотителях для пассивной синхронизации мод в компактных лазерах на твердом теле.

3.4. Выводы по Главе 3.

1. В развернутых во времени спектрах ФЛ кристалла GaSe (80К) 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).

2. Особенности кинетики ФЛ кристалла GaSe (80К) при высоких уровнях оптического возбуждения объяснены процессом перехода от спонтанного излучения из прямой и неперямой зоны, связанного с процессами термализации неравновесных носителей к излучению из неперямой зоны, обусловленному электрон-электронным рассеянием, и затем к излучению из неперямой 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 $T_e \approx 80\text{К}$ в электронно-дырочной плазме, величины концентрации электронно-дырочных пар $n_{Mott}^M \approx 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, соответствующей условию перехода Мотта в GaSe и величины констант процессов электрон-электронного и экситон-экситонного рассеяний: $3,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$ и $3,0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$.

4. СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ЯМ GaAs/AlGaAs.

4.1. Исследование оптических свойств и кинетики спектров ФЛ квантовых ям GaAs/AlGaAs.

Эксперименты проводились с образцом, состоящим из 50 пар слоев типа GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As. Слои выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке GaAs. Толщина каждого слоя равна 10 нм, т. е. достаточно большая, чтобы исключить возможность туннелирования электронов из одной ямы в другую. Структура образца с многократно повторяющимися квантовыми ямами (МКЯ) типа I представлена на рис.4.1А. Для ввода излучения накачки и вывода излучения ФЛ в подложке было вытравлено окно, как показано на рис. 4.1Б.

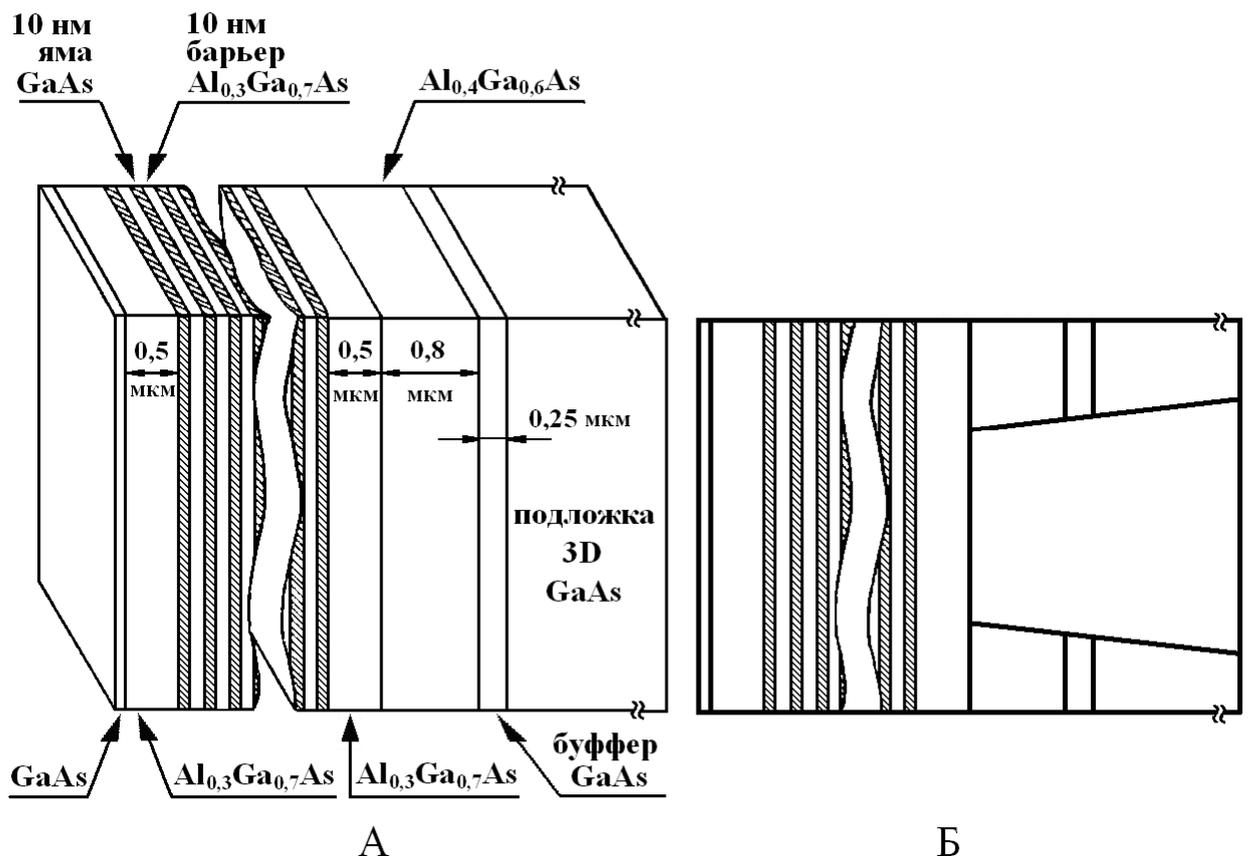


Рис. 4.1. Структура образца с МКЯ типа I (А). Вид структуры в разрезе (Б).

Образец помещался в криостат, наполненный жидким азотом. ФЛ возбуждалась непрерывным излучением He-Ne лазера с $\lambda = 632,8$ нм ($\hbar\omega = 1,960$ эВ). Спектры пропускания

и ФЛ получены на двойном монохроматоре ДФС-24 в режиме счета фотонов и представлены на рис. 4.2 и рис. 4.3 соответственно.

Методика исследования кинетики спектров ФЛ образца при низкой температуре и при высокой плотности возбуждения I_0 подробно изложена в Главе 3 (параграф 3.1). Возбуждение образца с КЯ типа GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As осуществлялось одиночным импульсом второй гармоники с $\lambda = 532$ нм ($\hbar\omega = 2,331$ эВ) YAlO₃: Nd³⁺ лазера длительностью $\tau_p = 30$ пикосекунд. Образец с КЯ крепился на медный хладопровод криостата и находился в вакууме при 80К.

Для получения спектров ФЛ использовался полихроматор на основе МЗД-2. ФЛ регистрировалась с помощью электронно-оптической камеры (ЭОК) со щелевой временной разверткой и предельным временным разрешением 5 пс. Кинетика интенсивности J ФЛ регистрировалась с люминесцентного экрана ЭОК с помощью фотоприставки на фотопленку РФ-3. Схема оригинальной экспериментальной установки, созданной нами для регистрации кинетики спектра ФЛ при пикосекундном возбуждении, приведена на рис. 3.3.

Изображения J ФЛ на фотопленке обрабатывались на микрофотометре (ИФО-451), предназначенном для измерения оптических плотностей почернения D на прозрачных объектах и преобразовывались в микроденситограммы. Эта методика подробно изложена в Главе 3 (параграф 3.1).

4.2. Спектры поглощения, ФЛ и кинетика спектров ФЛ квантовых ям GaAs/AlGaAs.

Экспериментальный спектр пропускания образца с МКЯ GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As (77 К) представлен на рис. 4.2. В спектре присутствуют полосы с минимумами пропускания (максимумами поглощения): $\lambda_{1П} = 785,1$ нм и $\lambda_{2П} = 791,6$ нм.

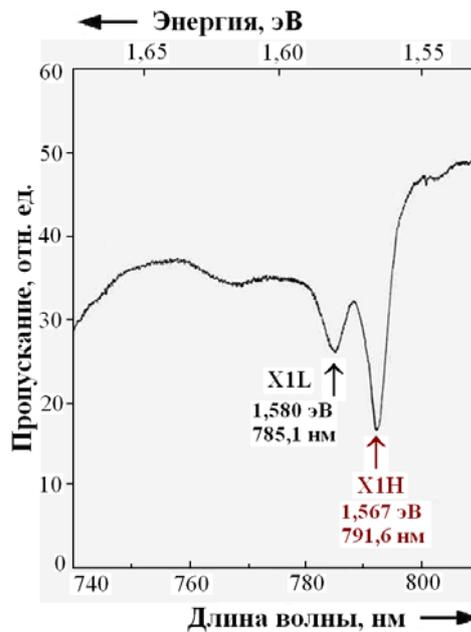


Рис. 4.2. Экспериментальный спектр пропускания образца с МКЯ GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As (77 К).

При возбуждении непрерывным излучением He-Ne лазера в приведенном на рис. 4.3 экспериментальном спектре ФЛ образца с МКЯ GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As (77 К) видны две полосы с максимумами $\lambda_{1ФЛ} = 732,4$ нм и $\lambda_{2ФЛ} = 792,3$ нм.

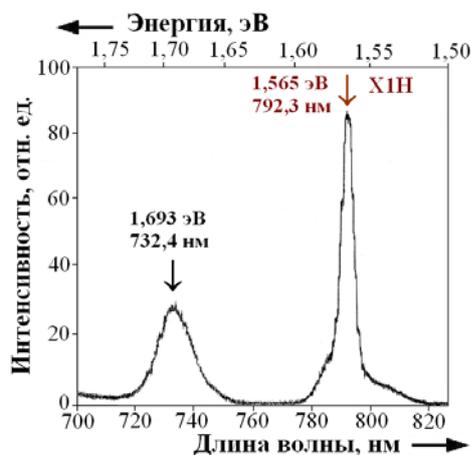


Рис. 4.3. Экспериментальный спектр ФЛ образца с МКЯ GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As (77 К) при возбуждении непрерывным излучением He-Ne лазера с $\lambda = 632,8$ нм ($\hbar\omega = 1,96$ эВ).

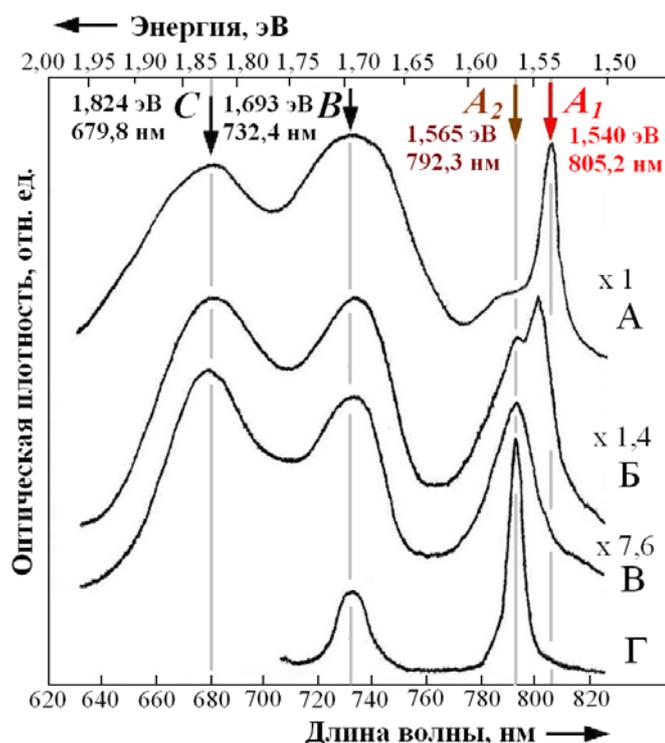


Рис. 4.4. Микроденситограммы спектра ФЛ МКЯ (80К) с временными интервалами после возбуждения Δt : 0 (А), 80 пс (Б), 300 пс (В). Возбуждение длительностью 30 пс и $I_0 = 0,05$ МВт/см². Спектр ФЛ МКЯ (Г) от непрерывного возбуждения с $I_0 = 50$ мВт/см² (рис. 4.3).

На рис. 4.4 представлены спектры ФЛ из области мощного сверхкороткого возбуждения МКЯ. Избавление от шума и выделение сигнала осуществлено с помощью Фурье-фильтрации [206]. В спектре ФЛ наблюдаются три линии A , B и C . Положение линий B и C : $\lambda_B = 732,4$ нм и $\lambda_C = 679,8$ 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 спадает 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 $\lambda_{2\text{ФЛ}}$ (спектр Г на рис. 4.4 и спектр на рис. 4.3). Согласно методике, подробно рассмотренной в параграфе 3.1 Главы 3, были определены характерные времена спада интенсивности линий A_1 , A_2 , B и C , которые равны $\tau_{A_1} = 50$ пс, $\tau_{A_2} = 1200$ пс, $\tau_B = 500$ пс и $\tau_C = 1000$ пс, соответственно.

4.3. Перенормировка запрещенной зоны квантовых ям GaAs/AlGaAs.

В спектрах ФЛ (рис. 4.2) и пропускания (рис. 4.3) образца с КЯ доминируют полосы с близкими значениями энергий квантов в резких спектральных пиках: 1,565 эВ и 1,567 эВ соответственно. Согласно работам по спектроскопии КЯ, например, [233] почти одинаковые значения энергий излучаемых и поглощаемых квантов в доминирующих линиях спектров ФЛ и пропускания на краю фундаментального поглощения образца с КЯ характеризуют основное состояние X1H экситона с тяжелой дыркой. В нашем эксперименте зарегистрирована величина энергии перехода $E_{X1H} = 1,567$ эВ.

Стоксов сдвиг между максимумом линии поглощения (минимумом линии пропускания) в спектре пропускания образца (рис. 4.2) и максимумом линии ФЛ (рис. 4.3) равен 2 мэВ (1 нм). Незначительная величина Стоксова сдвига, которая характеризует степень неупорядоченности выращенной структуры, свидетельствует о высоком качестве образца с МКЯ [234 и 235].

Другой резкий пик (1,580 эВ) в спектре пропускания (рис. 4.3) образца с КЯ вблизи E_{X1H} относится, по-видимому, к основному состоянию X1L экситона с легкой дыркой [233]. Состояние X1L в спектре ФЛ не проявляется из-за эффекта термализации. $E_{X1L} = 1,580$ эВ.

Энергии переходов в 2D экситонные состояния определяются выражениями из работ [105]:

$$E_{X1H} = E_g^{3D} + E_1^e + E_1^{hh} - E_{R1H}^{2D} \quad (4.1)$$

и

$$E_{X1L} = E_g^{3D} + E_1^e + E_1^{lh} - E_{R1L}^{2D} \quad (4.2),$$

где E_{R1H}^{2D} и E_{R1L}^{2D} - энергии связи X1H и X1L экситонов, соответственно.

Энергии подзон размерного квантования E_1^e , E_1^{hh} и E_1^{lh} , определяемые выражениями (1.24), (1.25) и (1.26) для расчетов не применяются, поскольку не учитывают влияния так называемых разрыва зон и изгиба зон ямы и барьера. Авторы работы [100] для характеристики разрыва зон вводят множитель Q равный отношению между разрывом зон проводимости ΔE_C (барьер для электронов на рис. 1.13.А) и разностью между шириной запрещенных зон барьера и ямы ΔE_G :

$$Q = \frac{\Delta E_C}{\Delta E_G} \quad (4.3).$$

Для КЯ GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As $Q = 0,6$.

В работе [236] рассчитаны энергии экситонных переходов в зависимости от ширины КЯ с учетом влияния множителя Q на энергию подзон размерного квантования. Энергии связи X1H и X1L экситонов для КЯ шириной 10 нм приведены в работах [105 и 237] и равны $E_{RH}^{2D} = 9$ мэВ и $E_{RL}^{2D} = 10$ мэВ соответственно.

Энергетический зазор между переходами X1H и X1L из экспериментального спектра (рис. 4.2) равен 13 мэВ. Точность совпадения этого зазора с расчетной величиной из работы [236] для ямы 10 нм составляет 0,3 мэВ, что еще раз подтверждает правильность нашей идентификации переходов X1H и X1L по экспериментальным спектрам.

Наличие неглубокого широкого минимума в области 765 нм (1,621 эВ) в спектре пропускания, по-видимому, связано с проявлением переходов с $\Delta n \neq 0$, запрещенных правилами отбора, что подтверждено величинами энергий этих переходов, рассчитанных в работе [236] для ямы 10 нм. Запрещенные переходы с $\Delta n \neq 0$ проявляются в так называемых параболических КЯ с непрямоугольной границей между слоями барьера и ямы [238]. Отношение высот пиков поглощения переходов с $\Delta n = 0$ (X1H и X1L) к высотам пиков поглощения переходов с $\Delta n \neq 0$ показывает доминирование первых и справедливость применения для нашего случая теории ямы с бесконечно высоким барьером (прямоугольной ямы). Это обстоятельство свидетельствует о наличии резких границ между слоями барьера и ямы в структуре КЯ нашего образца.

Согласно расчетам авторов работы [236] для ямы 10 нм экситонные переходы, связанные с $n = 2$ (X2H и X2L) отстоят от энергии основного экситонного состояния X1H в область высоких энергий на величину 110 мэВ и 150 мэВ соответственно. В спектре пропускания переходы X2H и X2L не наблюдались из-за сильной полосы поглощения в области энергий выше 1,650 эВ. Такое поглощение обусловлено, по-видимому, примесью, локализованной в барьере Al_{0,3}Ga_{0,7}As. Положение широкой полосы излучения (1,693 эВ) в спектре ФЛ (рис. 4.3) также подтверждает, по-нашему мнению, наличие примеси в данной области спектра. Наше предположение о примеси, локализованной в барьере подтверждают данные, приведенные в работах [239 и 240], посвященных примесной ФЛ в специально легированных КЯ.

Сравнивая спектры ФЛ МКЯ при низкой (50 мВт/см^2) и высокой ($0,05 \text{ МВт/см}^2$) плотностях мощности возбуждения приведенные на рис. 4.3 и рис. 4.4 можно идентифицировать линию A_2 как линию ФЛ основного экситонного перехода X1H. 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 работ [239 и 240].

Оценим концентрацию ННЗ n_s , создаваемую в образце с КЯ квантами лазерного излучения накачки. Если пренебречь процессами нелинейного поглощения, то согласно авторам работ [142 и 241] n_s увеличивается пропорционально накачке и достигает максимальной величины на пике импульса возбуждения:

$$n_s = \frac{\tau \cdot I}{\hbar \omega} (1 - e^{-\alpha \cdot mW}) \quad (4.4),$$

где I [$\text{Вт}\cdot\text{см}^{-2}$] – 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 $\alpha = 1 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ при $\hbar \omega = 2,331$ эВ, количество ям $m = 50$, 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} .

В Главе 3 было отмечено, что наличие такого большого числа носителей в пределах небольшой области взаимодействия в 3-D электронно-дырочной плазме приводит к перенормировке ширины запрещенной зоны из-за эффектов обмена и корреляции между носителями. Авторы работы [242] выводят выражение для сокращения величины запрещенной зоны в 2-D плазме, пользуясь формулой:

$$\Delta E_g \cong [V_s(r=0) - V(r=0)] - \frac{1}{V} \sum_q V_s(q) (f_{e,q} + f_{h,q}) \quad (4.5),$$

где $V_s(q)$ – энергия экранированного кулоновского взаимодействия, q – волновой вектор плазмона, $f_{e,q}$ и $f_{h,q}$ – функции распределения электронов и дырок в плазме. Первый член в выражении (4.5) представляет энергию корреляционного взаимодействия, а второй – энергию обменного взаимодействия.

Начиная с работы [243] многочисленные исследования по расчету величины перенормировки ширины запрещенной зоны в 2-D плазме ΔE_g^{2D} привели авторов работы [129] к простому выражению:

$$\Delta E_g^{2D} = 3,1 \cdot \left(n_s^{1/2} \cdot a_B^{2D} \right)^{2/3} E_{R1}^{2D} \quad (4.6).$$

Радиус и энергия связи 2-D экситона: a_B^{2D} и E_{R1}^{2D} соответственно, величины, которые зависят от ширины ямы W , следовательно, и величина ΔE_g^{2D} - функция параметра W .

Авторы работы [138] для ямы с $W = 10$ нм экспериментально определили выражение:

$$\Delta E_g^{2D} (\text{мэВ}) = 3,6 \times 10^{-3} \left[n_s (\text{см}^{-2}) \right]^{1/3} \quad (4.7).$$

В работе [103] для величины $W = 10$ нм расчет дал значение $E_{R1}^{2D} \approx 8,7$ мэВ, что соответствует $a_B^{2D} \approx 12,6$ нм и выражение (4.6) было приведено к виду:

$$\Delta E_g^{2D} (\text{мэВ}) = 3,1 \times 10^{-3} \left[n_s (\text{см}^{-2}) \right]^{1/3} \quad (4.8),$$

что находится в разумном соответствии с выражением (4.7) и экспериментально подтверждено в работе [142], авторы которой исследовали развитие во времени нестационарной перенормировки ширины запрещенной зоны КЯ.

Для случая КЯ условие перехода Мотта, данное в Главе 3 (параграф 3.3) выражением (3.40) запишем в виде:

$$E_{R1}^{2D} = \Delta E_g^{2D} \quad (4.9),$$

и с учетом формулы (4.8) получаем:

$$E_{R1}^{2D} (\text{мэВ}) = 3,1 \times 10^{-3} \left[n_{Mott}^{2D} (\text{см}^{-2}) \right]^{1/3} \quad (4.10)$$

и

$$n_{Mott}^{2D} (\text{см}^{-2}) = \left[\frac{10^3}{3,1} E_{R1}^{2D} (\text{мэВ}) \right]^3 \quad (4.11).$$

Получаем $n_{Mott}^{2D} \approx 2,2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ при $E_{R1}^{2D} \approx 8,7$ 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 (4.8) соответствует концентрации ННЗ $n_s \approx 1,28 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, которая в 60 раз превосходит величину n_{Mott}^{2D} . Следовательно компонента A_1 ,

по-видимому, является излучением электронно-дырочной плазмы в условии перенормировки ширины запрещенной зоны.

Структура с КЯ выращена между слоями $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ толщиной 0,5 мкм (рис. 4.1), которые действовали как оптический резонатор и локализовали излучение ФЛ внутри структуры с КЯ, что способствовало оптическому усилению спонтанного излучения с края перенормированной запрещенной зоны, где потери на самопоглощение сильно уменьшены. В результате компонента A_1 приобретает все признаки стимулированного излучения:

1) это узкая линия: полуширина линии A_1 определена с точностью до спектрального разрешения прибора и не превосходит 20 мэВ (10 нм);

2) линия A_1 повторяет временную эволюцию возбуждающего импульса и быстро затухает, показывая очень короткое время жизни ННЗ ($\tau_{A_1} = 50$ пс).

Линия A_1 возникает на низкоэнергетическом краю основной линии ФЛ экситонного перехода X1Н. Все эти обстоятельства позволяют сделать вывод что, по-видимому, компонента A_1 есть стимулированное излучение электронно-дырочной плазмы в условии перенормировки ширины запрещенной зоны. На рис. 4.5 показано влияние перенормировки ширины подзоны размерного квантования на спектр ФЛ сильно возбужденной КЯ.

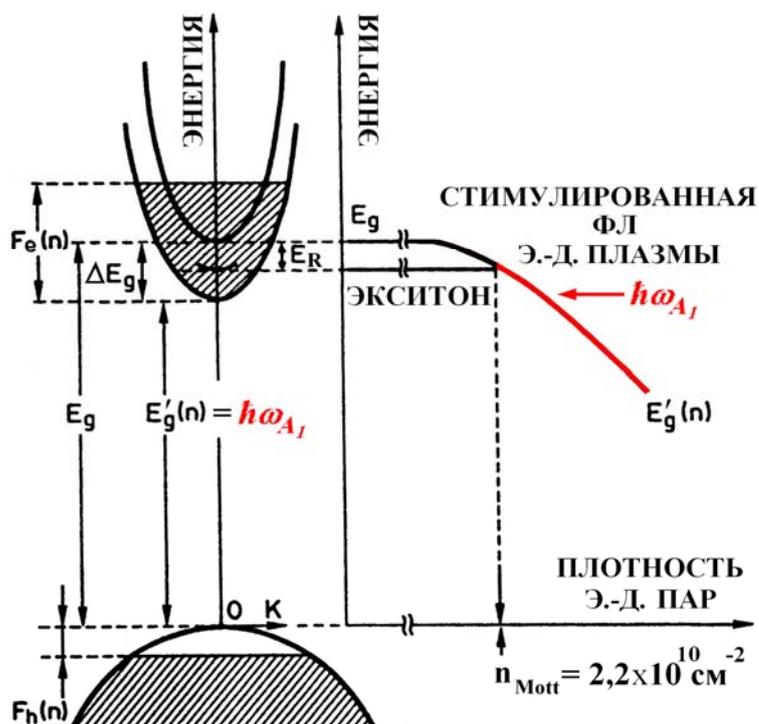


Рис. 4.5 Перенормировка ширины подзоны размерного квантования и спектр ФЛ сильно возбужденной квантовой ямы.

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 Δt плотность носителей уменьшается по закону:

$$n_s(t) \cong \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.12),$$

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

$$J(t) \cong \exp\left(-\frac{t}{\tau_{A_1}}\right) \quad (4.13).$$

Следовательно, в соответствии с выражением (4.8) затухание во времени величины перенормировки ширины запрещенной зоны определяется по закону:

$$\Delta E_g^{2D} \cong \exp\left(-\frac{t}{3\tau_{A_1}}\right) \quad (4.14)$$

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

Характерной, ранее неизвестной особенностью кинетики линии A_1 является ее быстрое нарастание, примерно за 15×10^{-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 Х1Н) в момент времени $\Delta t = 0$ может быть связано с неоднородностью пятна возбуждения. В этом случае возможно сосуществование электронно-дырочной плазмы высокой плотности и экситонов в разных областях образца. При уменьшении плотности электронно-дырочных пар уменьшается перенормировка ширины запрещенной зоны, и восстанавливаются экситонные состояния.

Относительно большие характерные времена спада интенсивности линий A_2 , B и C , которые равны $\tau_{A_2} = 1,2 \times 10^{-9}$ 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 [134, 139 и 244] мы сравним зависимости изменения величины перенормировки ширины запрещенной зоны от плотности носителей. Рассмотрим величины перенормировки ширины подзоны размерного квантования для ямы GaAs в структуре с КЯ GaAs/GaAlAs и перенормировки ширины запрещенной зоны в объемном GaAs: ΔE_g^{2D} и ΔE_g^{3D} , соответственно.

В работе [134] было продемонстрировано почти универсальное (т.е. независящее от ширины ямы) поведение величины ΔE_g^{2D} для ям различной ширины (в диапазоне: 2 нм < *W* < 8 нм) от плотности носителей. Также исследовалось поведение величины ΔE_g^{3D} для объемного GaAs. Авторы работы [134] сравнивали зависимости величин как абсолютных (ΔE_g^{2D} и ΔE_g^{3D}), так и относительных ($\frac{\Delta E_g^{2D}}{E_{R1}^{2D}}$ и $\frac{\Delta E_g^{3D}}{E_{R1}^{3D}}$) изменений ширины запрещенной

зоны от плотности носителей. Величины ΔE_g^{2D} и ΔE_g^{3D} сравнивают при соизмеримых плотностях носителей, определяемых величиной безразмерного параметра r_s , известного из Главы 1. Для сравнения берут плотности носителей в 2D и 3D плазмах, при которых расстояния между носителями эквивалентны, т. е. параметр r_s удовлетворяет условиям:

$$\pi \cdot r_s^2 = \left[n_s \cdot (a_B^{2D})^2 \right]^{-1} \text{ и } \frac{4\pi}{3} r_s^3 = \left[n \cdot (a_B^{3D})^3 \right]^{-1}, \text{ одновременно.}$$

Для абсолютных величин выполняется соотношение $\Delta E_g^{2D} > \Delta E_g^{3D}$, что обусловлено отличием в структуре спектров энергий 2D и 3D систем и выполнением условия $E_{R1}^{2D} > E_{R1}^{3D}$.

Для относительных величин перенормировки авторы работы [134] приводят соотношение: $\frac{\Delta E_g^{2D}}{E_{R1}^{2D}} < \frac{\Delta E_g^{3D}}{E_{R1}^{3D}}$. Однако авторы пришли к такому результату, поскольку использовали соотношение $E_{R1}^{2D} = 4E_{R1}^{3D}$, справедливое только в приближении бесконечно тонкой ямы.

В работах [139 и 244] при различных уровнях возбуждения исследовались как ямы GaAs различной ширины: от 2,1 нм до 33,0 нм, так и объемный GaAs. Поверхностная

плотность носителей изменялась в диапазоне от 10^{11} см^{-2} до 10^{13} см^{-2} . По величине ΔE_g^{2D} и ее поведению от ширины ямы можно выделить три группы в исследованных объектах.

В КЯ с шириной в диапазоне: $2 \text{ нм} < W < 8 \text{ нм}$ величина ΔE_g^{2D} не зависит от ширины ямы и значительно больше величины ΔE_g^{3D} . Для ям с большой шириной W (23,7 нм и 33,0 нм) величина $\Delta E_g^{2D} \approx \Delta E_g^{3D}$ для объемного GaAs. Величина ΔE_g^{2D-3D} для ям с шириной 10 нм (наши данные) и 11,5 нм демонстрирует промежуточное значение $\Delta E_g^{2D} > \Delta E_g^{2D-3D} > \Delta E_g^{3D}$.

Отметим, что в ямах с шириной $10 \text{ нм} < W < 20 \text{ нм}$ происходит переход к 3D поведению величины ΔE_g^{2D} . В электронно-дырочной плазме высокой плотности такой 2D-3D переход поведения величины ΔE_g^{2D-3D} происходит, по-видимому, когда величины ширины ямы и длины экранирования становятся одного порядка. Кроме того в этом диапазоне W , величина характеризующая эффекты многих тел – энергия экситонного ридберга и энергетический зазор между подзонами размерного квантования являются величинами одного порядка.

Сравним изменения абсолютной и относительной величины перенормировки ширины запрещенной зоны, используя при этом наши экспериментальные данные и данные из работ [134, 139 и 244]. Значения величин ΔE_g^{2D} , ΔE_g^{2D-3D} и ΔE_g^{3D} соответствовали одинаковым значениям поверхностной плотности носителей n_s , которая изменялась в диапазоне от 10^{11} см^{-2} до 10^{12} см^{-2} .

Нами установлено соотношение для ям с шириной $2 \text{ нм} < W < 8 \text{ нм}$:

$$\Delta E_g^{2D} \approx 1,75 \cdot \Delta E_g^{3D} \quad (4.15).$$

Для ям с $W = 10 \text{ нм}$ (наши данные) и с $W = 11,5 \text{ нм}$ мы получили:

$$\Delta E_g^{2D-3D} \approx 1,30 \cdot \Delta E_g^{3D} \quad (4.16).$$

Нами сделаны оценки относительной величины перенормировки ширины запрещенной зоны для ям с шириной $2 \text{ нм} < W < 8 \text{ нм}$:

$$\frac{\Delta E_g^{2D}}{E_{R1}^{2D}} \cdot \left(\frac{\Delta E_g^{3D}}{E_{R1}^{3D}} \right)^{-1} \approx 0,8 \quad (4.17),$$

и для ям с $W = 10 \text{ нм}$ (наши данные) и с $W = 11,5 \text{ нм}$:

$$\frac{\Delta E_g^{2D-3D}}{E_{R1}^{2D-3D}} \cdot \left(\frac{\Delta E_g^{3D}}{E_{R1}^{3D}} \right)^{-1} \approx 0,8 \quad (4.18).$$

Величины параметров $E_{R1}^{2D} \approx 11$ мэВ, $E_{R1}^{2D-3D} \approx 8,7$ мэВ и $E_{R1}^{3D} \approx 5$ мэВ взяты из работ [237], [103] и [245], соответственно.

Отличие выражений (4.15) и (4.16) обусловлено, по-нашему мнению, в резком изменении величины энергии связи экситона для ям с шириной $W > 8$ нм и почти неизменным ее значением для ям с шиной в диапазоне $2 \text{ нм} < W < 8$ нм.

Соотношение между относительными величинами перенормировки для 2D и 3D систем, определенное нами в формулах (4.17) и (4.18) также обусловлено, по-видимому, величиной экситонного ридберга и не является таким контрастным, каким его получили авторы работы [134].

Оценим плотность энергии накачки, позволившую нам реализовать в структуре с КЯ режим перенормировки ширины запрещенной зоны, сопровождающийся значительным сдвигом (33,7 мэВ) края подзоны. Согласно формуле (4.8) такое смещение соответствует концентрации ННЗ $n_s \approx 1,28 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, созданной лазерной накачкой с плотностью мощности I [Вт·см⁻²], определяемой из выражения (4.4). С учетом потерь на отражение, составляющих 30% для GaAs (показатель преломления равен 3,4), $I \approx 46 \text{ КВт·см}^{-2}$.

Неравновесные носители создаются на поверхности образца в области 100 мкм x 100 мкм (площадь $S = 10^{-4} \text{ см}^2$) и достигают максимальной концентрации на переднем фронте импульса накачки длительностью 15×10^{-12} сек., что позволяет оценить величину энергии накачки $E \approx 70 \times 10^{-12}$ Дж и плотность энергии накачки $E_s = \frac{E}{S} \approx 7 \times 10^{-15} \text{ Дж·мкм}^{-2}$.

Величина плотности энергии накачки равная нескольким фемтоджоулям на квадратный микрон, при которой нами зарегистрирован значительный сдвиг (33,7 мэВ) края подзоны размерного квантования открывает перспективы для практического применения результата нашего эксперимента в области полностью оптических переключающих затворов. Проведем сравнение некоторых параметров таких затворов на основе квантовых ям с нашим образцом. В работах [127 и 246] сообщалось о плотности энергии управляющего импульса: $8 \times 10^{-12} \text{ Дж·мкм}^{-2}$ и $18 \times 10^{-15} \text{ Дж·мкм}^{-2}$, а также о времени переключения: 10^{-12} сек. и 4×10^{-7} сек., соответственно. Используемая нами для «включения» нелинейного эффекта

перенормировки величина плотности энергии накачки $E_s \approx 7 \times 10^{-15}$ Дж·мкм⁻² соответствует этому параметру для полностью оптических переключающих затворов на основе КЯ.

Полное «просветление» экситонного перехода X1H за счет распада экситонов делает наши результаты интересными с точки зрения нестационарной оптической бистабильности, которая обусловлена растущей абсорбционной бистабильностью при перенормировке запрещенной зоны, как это показано в работе [247]. Из наших результатов следует, что, по-видимому, времена переключения порядка 150×10^{-12} сек. могут быть достигнуты на основе эффекта перенормировки ширины запрещенной зоны.

Эффект «просветления» экситонного перехода в КЯ, обусловленный экранированием кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой в 2-D плазме может найти применение в насыщающихся поглотителях и оптических модуляторах как для пассивной [248], так и для активной [249 и 250] синхронизации мод в компактных лазерах на твердом теле. Полупроводниковые зеркала с насыщением поглощения (SESAMs) [251] с использованием КЯ позволяют реализовать режим пассивной синхронизации мод в полностью твердотельных лазерах с рекордными параметрами генерируемых импульсов [252 - 254].

Рассмотрим еще одно возможное применение нестационарной вырожденной электронно-дырочной плазмы, созданной в образце с КЯ. Определим величину энергии плазменных колебаний (плазмонов) $\hbar\omega_p$. Авторы работы [255] приводят выражение для расчета частоты собственных продольных колебаний пространственного заряда в однородной плазме в КЯ произвольной ширины:

$$\omega_p^2(k_{\perp}) = \frac{4\pi \cdot n e^2}{\varepsilon_s m_r} (1 - e^{-k_{\perp} W / 2}) \quad (4.19),$$

где $n = \frac{n_s}{W}$, величины k_{\perp} - волнового вектора и n_s - концентрации на поверхности КЯ определены выражениями (1.22) и (4.4) соответственно, ε_s - статическая диэлектрическая проницаемость и $\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_{hh}^*}$.

При $k_{\perp} W < 1$ выражение (4.18) может быть преобразовано в известную для двумерной плазмы формулу:

$$\omega_p^2 = \frac{2\pi \cdot ne^2}{\varepsilon_s m_r} \times W k_{\perp} \quad (4.20).$$

Плазма ведет себя как объемная при $k_{\perp} W > 1$, тогда

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi \cdot ne^2}{\varepsilon_s m_r} \quad (4.21).$$

Параметры для расчета:

$$n_s \approx 1,28 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}; \quad \varepsilon_s = 12,4; \quad m_e^* = 0,067 m_0; \quad m_{hh}^* = 0,33 m_0; \quad W = 10^{-6} \text{ см}; \quad k_{\perp} \approx 3 \times 10^6 \text{ см}^{-1}.$$

Величина $k_{\perp} W \approx 3$ и величина ω_p - плазменной частоты в нашем образце, как и в случае с величиной ΔE_g^{2D-3D} - перенормировки запрещенной подзоны, соответствует некоторому промежуточному между 2D и 3D состоянию плазмы.

Результаты расчетов по формулам (4.19), (4.20) и (4.21) почти не отличаются. Получаем величину $\omega_p \approx 75,6 \times 10^{12} \text{ сек}^{-1}$, что соответствует энергии плазмона $\hbar\omega_p \approx 50 \text{ мэВ}$ и частоте излучения $f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} \approx 12 \times 10^{12} \text{ сек}^{-1}$.

По-нашему мнению, нестационарная вырожденная электронно-дырочная плазма (с плазменной частотой $f_p \approx 12 \text{ ТГц}$), возникающая в образце с КЯ, имеет потенциальные возможности применения для детектирования и генерации излучения терагерцового диапазона как это показано, например, в работе [256]. Диапазону 0,3-20 ТГц соответствуют частоты многих возбуждений в конденсированных средах, таких как фононы, переходы с участием мелких примесей, циклотронный и парамагнитный резонансы, вращательные и колебательные возбуждения в жидкостях, а также газах и биологических объектах. Существует большое число работ, таких как, например, [257] авторы которых утверждают, что исследования в терагерцовом диапазоне частот являются интересными как для фундаментальной науки, так и для практического применения.

4.4. Выводы по Главе 4.

1. При высоких уровнях фотовозбуждения квантовых ям GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As (80К) 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 $n_s \approx 1,3 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

2. 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.

Основные результаты доложены на II Всесоюзном совещании «Оптическая бистабильность и оптические вычислительные устройства» (27-28 февраля, 1990, Минск) и на Eighth International Conference of Ternary and Multinary Compounds (Kishinev, USSR, September 11-14, 1990).

Наши основные результаты впоследствии были подтверждены экспериментальной работой [142] группы R. Cingolani.

Наша работа отмечена С. Klingshirn в книге [106].

5. СПЕКТРОСКОПИЯ НЕСТАЦИОНАРНОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ПРОПУСКАНИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS ПРИ ВЫСОКИХ УРОВНЯХ ОПТИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ.

5.1. Методики исследования ФЛ и нестационарного дифференциального пропускания квантовых точек CdSe/ZnS.

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 первое возбужденное состояние $1P(e)$ при резонансном поглощении кванта накачки. Подбор образцов с НКТ подходящего радиуса осуществлялся следующим образом: по измеренным спектрам пропускания определялась энергия основного оптического перехода $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$, что позволило определить R - радиус НКТ и ΔR - 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 между УРК: $1P_{3/2}(h) - 1P(e)$, $1P_{1/2}^i(h) - 1P(e)$, $1S_{1/2}(h) - 1S(e)$ и др.

Результаты расчета энергий размерного квантования электронов и дырок, приведенные в работе [160] нами были преобразованы в спектры энергии УРК для НКТ CdSe (300К) как это показано на рис. 1.16. Это преобразование позволило нам рассчитать зависимости энергий разрешенных переходов между УРК электронов и УРК дырок от радиуса НКТ, как это представлено на рис. 5.1.А и опубликовано в работах [258 и 259]. 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. 5.1.А и Б).

Процессы релаксации носителей по УРК исследовались с помощью регистрации развернутых во времени спектров нестационарного дифференциального пропускания. В этом методе («накачка-зондирование») использовались импульсы приблизительно похожие на вид

δ - функции во времени как для накачки, так и для зондирования. Причем импульс накачки имел спектр энергии похожий на вид δ - функции, а спектром энергии зондирующего импульса был так называемый «континуум» (белый свет). Как известно, например, из работ [260 и 261], в тяжелой воде (D_2O) генерация «континуума» определяется четырехфотонным

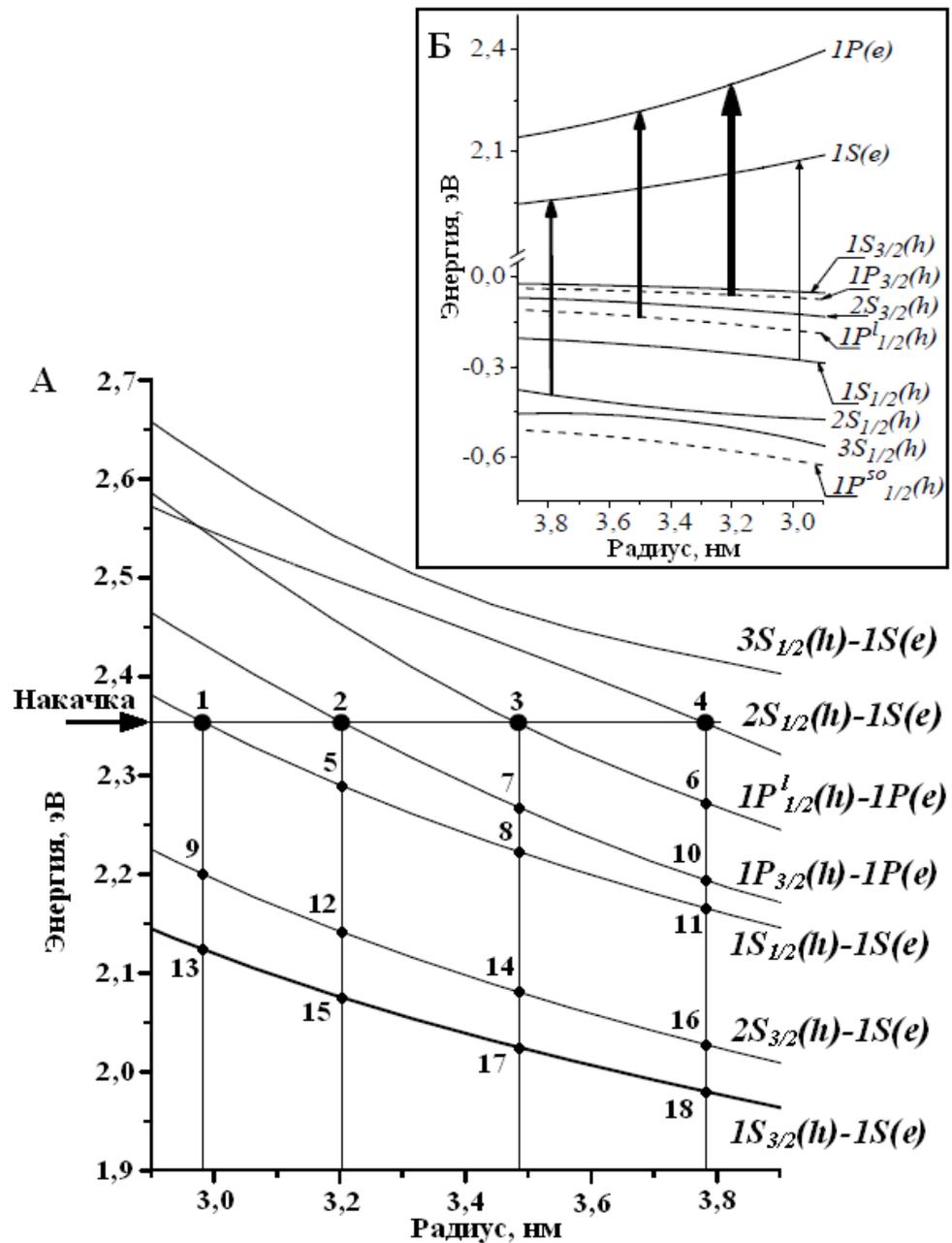


Рис. 5.1. Зависимость энергии переходов между УРК от радиуса НКТ CdSe (300К) (А). Расчет сделан нами с использованием результатов авторов работы [160]. Резонансное возбуждение УРК в ансамбле НКТ квантом накачки с энергией 2.353 эВ (А и Б).

параметрическим взаимодействием: $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 + \omega_4$, которое обусловлено кубической нелинейной восприимчивостью $\chi^{(3)}$. При высокой плотности мощности лазерное излучение с частотой ω_{H1} преобразуется в так называемые, «сигнальное» и «холостое» излучения с частотами ω_c и ω_x , соответственно: $2\omega_{H1} \rightarrow \omega_c + \omega_x$. Этот процесс вынужденного параметрического преобразования (ВПП) является основным и в спектре выходящего из нелинейной среды излучения возникает ярко выраженная структура, в которую вносят вклад как однофотонные резонансы, так и резонансы на разностных частотах (рамановские резонансы). С увеличением интенсивности лазерного излучения спектр сглаживается за счет насыщения процесса ВПП и развития процесса второго порядка: $\omega_{H1} + \omega_c = \omega_c' + \omega_x'$, в результате которого излучаются частоты, заполняющие промежутки между максимумами в спектре. Временные и спектральные характеристики импульсов накачки и зондирования изображены на рис. 5.2.

Метод накачки и зондирования позволил в различные моменты времени (как в момент действия возбуждения, так и после возбуждения) измерить спектры дифференциального пропускания $DT(\lambda)$ образца с НКТ:

$$DT(\lambda) = [T(\lambda) - T_0(\lambda)] / T_0(\lambda) \quad (5.1)$$

где $T(\lambda)$ и $T_0(\lambda)$ - спектры пропускания возбуждённого и невозбуждённого образца соответственно, нормированные на опорные спектры зондирующего излучения. Такая методика эксперимента позволила исключить влияние на окончательный результат спектральных характеристик фотоприемников и ослабить роль нестабильности спектрального состава зондирующего излучения.

Схема оригинальной установки, которая была собрана нами для эксперимента «накачка и зондирование» изображена на рис. 5.3. Для возбуждения («накачки») образца с НКТ использовался одиночный импульс второй гармоники ($\lambda_{H2} = 527$ нм, $\hbar\omega_{H2} = 2,353$ эВ) неодимового лазера на фосфатном стекле, работающего в режиме пассивной синхронизации мод. Измеренная длительность импульса лазера – около 5 пикосекунд (пс), полуширина спектра менее 1 нм. Центральная часть возбуждённой области образца зондировалась почти коллинеарным пучком пикосекундного импульса белого света, полученным при фокусировании части излучения первой гармоники лазера ($\lambda_{H1} = 1054$ нм, $\hbar\omega_{H1} = 1,176$ эВ) в кювете с D_2O . Спектральный диапазон пикосекундного континуума простирался от 500 нм (2,48 эВ) до 750 нм (1,65 эВ). Для формирования на образце области зондирования $0,1 \times 0,1$ мм

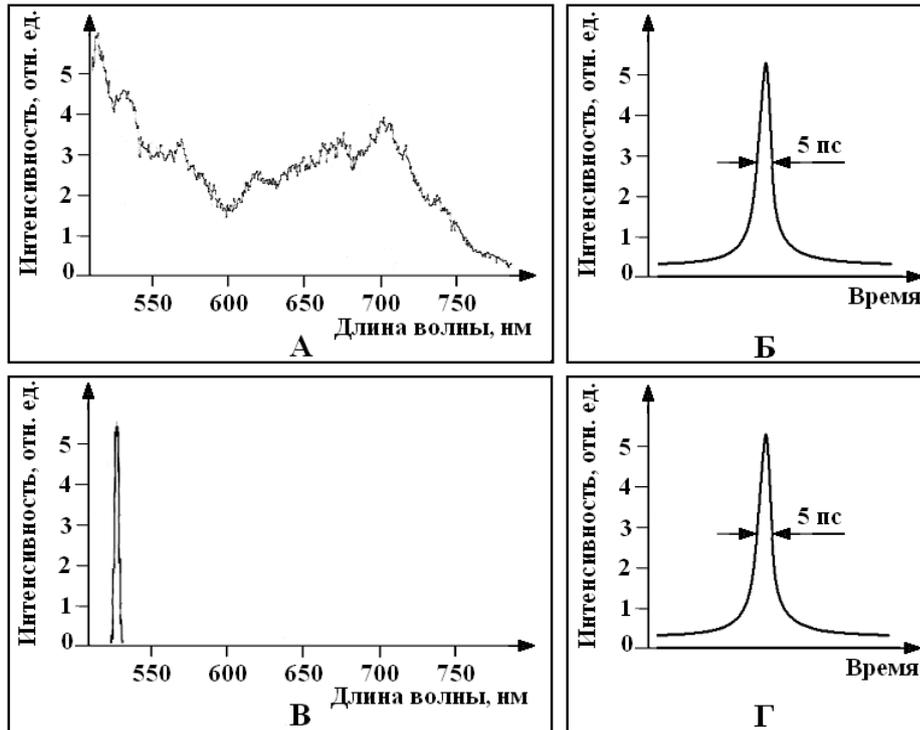


Рис. 5.2. Спектральные и временные параметры импульсов зондирования (А, Б) и накачки (В, Г).

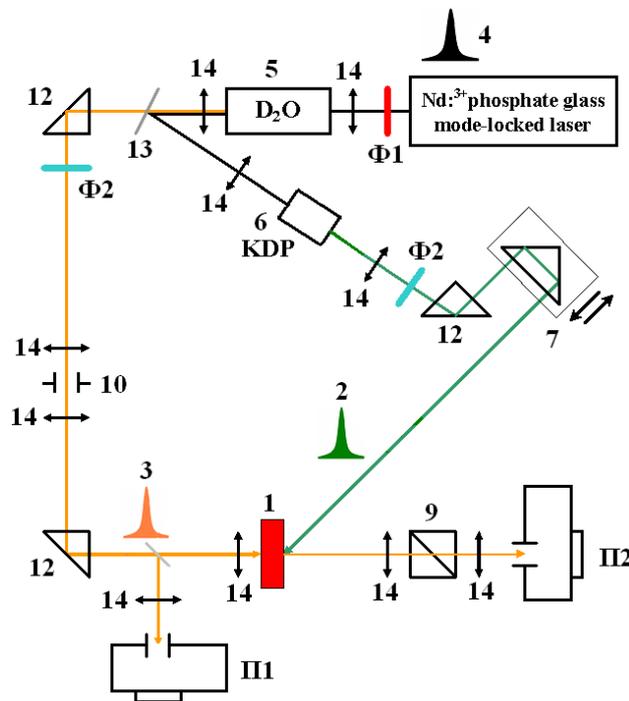


Рис. 5.3. Схема оригинальной установки «накачка и зондирование». 1 - образец, 2 - импульс накачки, 3 - импульс зондирования, 4 – задающий импульс лазера, 5 - кювета с D₂O, 6 - кристалл KDP, 7 - оптическая задержка, 8 - полихроматор (П1, 2), 9 - призма Глана, 10 - пространственный фильтр, 11 - фильтр оптический (Φ1, 2), 12 - призма, 13 - зеркало диэлектрическое, 14 – линза.

использовался пространственный фильтр. Линия задержки позволяла менять запаздывание зондирующего импульса относительно возбуждающего от 0 до 300 пс с точностью 0,1 пс. Измерение спектров пропускания образца с НКТ во время и после его возбуждения пикосекундным импульсом осуществлялась с помощью многоканального оптического анализатора OVA-284 с накоплением сигнала от 50 импульсов и с селекцией энергии возбуждающего импульса с точностью $\pm 5\%$. Спектральное разрешение регистрирующей системы составило 2 нм.

В работе исследовались коллоидные квантовые точки CdSe/ZnS (ядро/оболочка), полученные методом органометаллического синтеза и осажденные на стеклянной подложке. Для измерения спектров пропускания использовался свет от лампы накаливания. Возбуждение фотолюминесценции (ФЛ) осуществлялось второй гармоникой ($\lambda = 532$ нм, плотность мощности 10 мВт/см²) непрерывного Nd:YAG лазера с диодной накачкой. Для регистрации спектров пропускания и ФЛ использовали полихроматор, входящий в состав оптического многоканального анализатора OVA-284. Спектры регистрировались на фотодиодную линейку, состоящую из 512 элементов. Регистрирующая система обеспечивала спектральное разрешение 2 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре. Спектры пропускания и ФЛ представлены на рис. 5.4.А и Б, соответственно.

Спектры фотолюминесценции возбуждения (ФЛВ) регистрировались на спектрофлуориметре Hitachi-850. Прибор содержит два независимо работающих монохроматора: M_1 и M_2 . M_1 выделяет из сплошного спектра излучения источника (ксеноновой дуговой лампы) спектральные интервалы, обеспечивающие возбуждение ФЛ исследуемого образца. ФЛ наблюдается в направлении, перпендикулярном освещению, и ее спектр измеряется с помощью M_2 и соответствующего фотоприемника. Применяются два основных режима работы. Режим №1: измерение спектра ФЛ для данной длины волны возбуждающего излучения (сканирование осуществляется M_2 , а настройка M_1 фиксирована). Режим №2: измерение спектра возбуждения для данной волны ФЛ, т.е. измерение так называемого «спектра возбуждения ФЛ» (сканирование осуществляется M_1 , а настройка M_2 фиксирована). Мы измеряли спектры ФЛВ образца с НКТ CdSe/ZnS в соответствии с методикой авторов работ [262 и 263], которая приведена ниже и стала эталоном для исследования спектров энергии переходов между УРК для НКТ различного размера. Сначала в режиме №1 необходимо было измерить широкую полосу ФЛ образца, изображенную на рис. 5.5.Б. Затем мы переходили в режим №2, причем выбирали для контроля на M_2 узкую полосу излучения на синем «хвосте» ФЛ, поскольку именно там наиболее эффективно

разрешаются методом ФЛВ характерные особенности спектра. Мы обычно выбирали для регистрации на M_2 излучение с такой фиксированной длиной волны, при которой интенсивность в данном участке синего «хвоста» составляла примерно 1/3 от высоты пика интенсивности максимума всего распределения ФЛ. Затем мы записывали спектры ФЛВ (рис. 5.5.А) при настройках M_2 на длину волны с небольшим смещением (обычно ± 5 нм) как в красную, так и в синюю области относительно исходной длины волны как это представлено на рис. 5.5.Б (стрелки а и в). Спектральное разрешение регистрирующей системы соответствовало 2 нм.

5.2. Спектры ФЛ, ФЛВ и нестационарного дифференциального пропускания квантовых точек CdSe/ZnS.

Экспериментальные спектры пропускания и ФЛ образца с НКТ CdSe/ZnS представлены на рис. 5.4.А и на рис. 5.4.Б, соответственно. В области 510-750 нм спектр пропускания имеет характерный минимум, т. е. максимумом поглощения (607нм), а спектр ФЛ - максимум (638 нм). Полуширина полосы ФЛ равна 38нм (120 мэВ). Сдвиг максимума ФЛ относительно минимума пропускания равен 31 нм (100 мэВ).

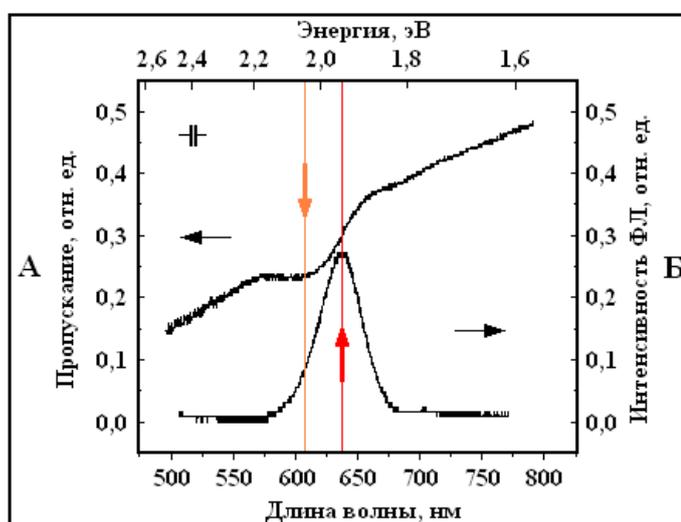


Рис. 5.4. Спектры пропускания (А) и ФЛ (Б) НКТ CdSe/ZnS (300 К).

Для образца с НКТ CdSe/ZnS на рис. 5.5.А и Б представлены экспериментальные спектры ФЛВ и ФЛ, соответственно. Спектр ФЛВ, зарегистрированный на длине волны $\lambda_a = 604$ нм (стрелка а) имеет максимумы А1 (549 нм), А2 (535 нм) и А3 (515 нм). На длине волны $\lambda_b = 595$ нм (стрелка в) зарегистрирован спектр ФЛВ имеющий характерные

максимумы B1 (539 нм), B2 (523 нм) и B3 (503 нм).

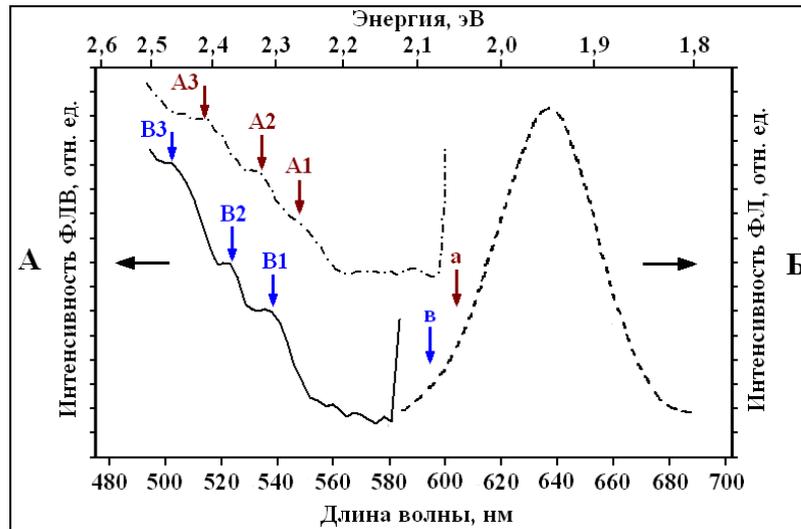


Рис. 5.5. Спектры ФЛ возбуждения (А) и ФЛ (Б) НКТ CdSe/ZnS (300 К).

Для описания экспериментальных результатов необходимо сравнить особенности поведения спектров $DT(\hbar\omega)$ с энергиями переходов между УРК, которые представлены на рис. 5.1.А. Характеристики квантовых переходов, которые были возбуждены резонансно (1, 2, 3 и 4), а также переходов (5 ÷ 18), присутствующих в данном ансамбле возбужденных НКТ были сведены в Таблицу 5.1. в соответствии с размером радиуса НКТ.

Таблица 5.1. Характеристики квантовых переходов.

№	Переход	Энергия, эВ (Длина волны, нм)			
1	$1S_{1/2}(h)-1S(e)$	2,353 (527)			
2	$1P_{3/2}(h)-1P(e)$		2,353 (527)		
3	$1P'_{1/2}(h)-1P(e)$			2,353 (527)	
4	$2S_{1/2}(h)-1S(e)$				2,353 (527)
5	$1S_{1/2}(h)-1S(e)$		2,288 (542)		
6	$1P'_{1/2}(h)-1P(e)$				2,270 (546)
7	$1P_{3/2}(h)-1P(e)$			2,266 (547)	
8	$1S_{1/2}(h)-1S(e)$			2,223 (559)	
9	$2S_{3/2}(h)-1S(e)$	2,201 (563)			
10	$1P_{3/2}(h)-1P(e)$				2,193 (565)
11	$1S_{1/2}(h)-1S(e)$				2,164 (573)
12	$2S_{3/2}(h)-1S(e)$		2,142 (579)		
13	$1S_{3/2}(h)-1S(e)$	2,123 (584)			
14	$2S_{3/2}(h)-1S(e)$			2,082 (596)	
15	$1S_{3/2}(h)-1S(e)$		2,075 (598)		
16	$2S_{3/2}(h)-1S(e)$				2,028 (611)
17	$1S_{3/2}(h)-1S(e)$			2,024 (613)	
18	$1S_{3/2}(h)-1S(e)$				1,978 (627)
Радиус, нм		3,0	3,2	3,5	3,8

Спектры дифференциального пропускания $DT(\lambda)$ образца с НКТ CdSe/ZnS (300K), полученные в различные моменты времени (во время и после возбуждения ультракоротким импульсом) и при различной интенсивности возбуждающего импульса представлены на рис. 5.6 и на рис. 5.7 (плотности излучения накачки относятся, соответственно как 1:3).

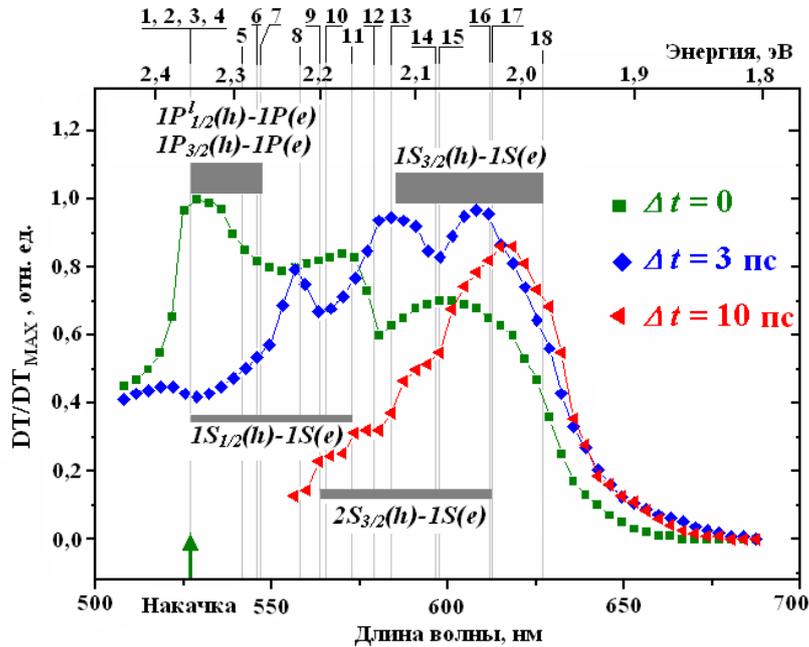


Рис. 5.6. Спектры дифференциального пропускания НКТ CdSe/ZnS (300K) при средней интенсивности возбуждения ($J_p = 2,7 \times 10^{15}$ фотонов/см², $\langle N \rangle_0 = 5,1$).

Нумерация переходов в соответствии с Рис. 5.1.

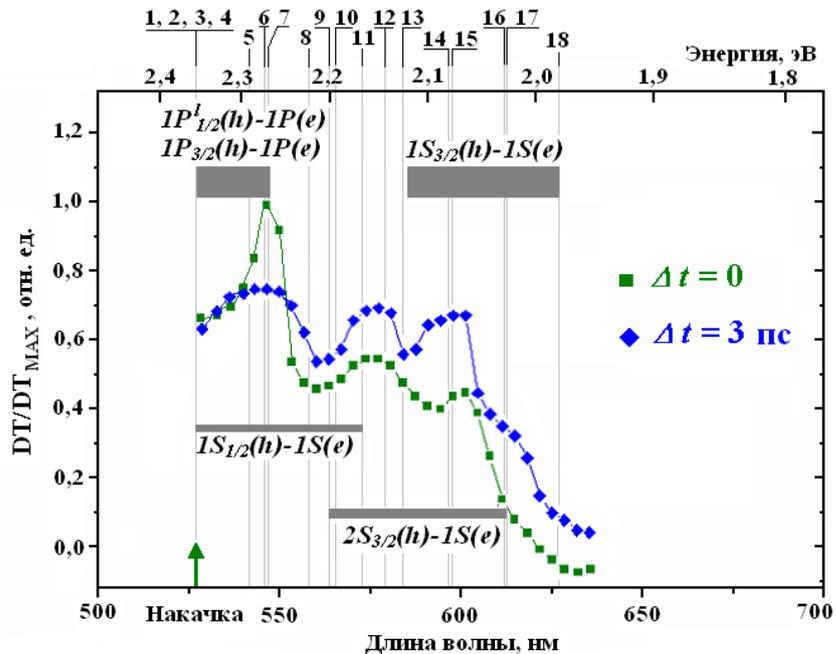


Рис. 5.7. Спектры дифференциального пропускания НКТ CdSe/ZnS (300K) при высокой интенсивности возбуждения ($J_p = 9,0 \times 10^{15}$ фотонов/см², $\langle N \rangle_0 = 17,4$).

Нумерация переходов в соответствии с Рис. 5.1.

Задержка между возбуждающим и зондирующим импульсами $\Delta t_1 = 0$, $\Delta t_2 = 3$ пс и $\Delta t_3 = 20$ пс. Спектры нормированы на максимальное значение дифференциального пропускания. На рис. 5.6 и на рис. 5.7 указаны номер и место на шкале энергии для каждого квантового перехода в соответствии с величиной его энергии, а полосами показаны энергии квантовых переходов с учетом дисперсии размеров НКТ. Вертикальный размер полос пропорционален силам осцилляторов оптических переходов между УРК.

При отсутствии задержки между импульсами накачки и зондирования ($\Delta t = 0$, полное перекрытие импульсов) возникают области просветления в спектре $DT(\hbar\omega)$ (рис. 5.6). Пропускание увеличивается на частотах резонансного возбуждения переходов $1P_{1/2}^i(\hbar) - 1P(e)$ и $1P_{3/2}(\hbar) - 1P(e)$, а также на частоте основного нижнего оптического перехода $1S_{3/2}(\hbar) - 1S(e)$ 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 $1S_{3/2}(\hbar) - 1S(e)$, 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.

Увеличение интенсивности возбуждающего импульса приводит к значительным изменениям в спектрах дифференциального пропускания (рис. 5.7). При оптической задержке $\Delta t = 3$ пс пропускание на частоте резонансного возбуждения уменьшается гораздо слабее, чем для случая (рис. 5.6) 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. 5.6.

5.3. Процессы релаксации неравновесных носителей заряда в квантовых точках CdSe/ZnS.

Рассмотрим экспериментальный спектр пропускания (рис. 5.4.A), который использовался для определения радиуса НКТ, его дисперсии, а также для объяснения сдвига

максимума ФЛ относительно минимума пропускания (100 мэВ). Энергия минимума пропускания, т.е. максимума поглощения соответствует энергии основного оптического перехода $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$, а полуширина неоднородно уширенного спектра определяет дисперсию размеров НКТ. Преобразовав спектр пропускания в спектр оптической плотности, мы аппроксимировали последний суммой гауссовой и экспоненциальной функций. Функция Гаусса была выбрана для описания линии поглощения, которая неоднородно уширена за счет дисперсии размеров квантовых точек. Используя полученные значения для максимума (2,043 эВ) и полуширины (130 мэВ) неоднородно уширенной линии поглощения НКТ и выражение (1.44), которое связывает энергию основного оптического перехода НКТ от их радиуса, мы вычислили радиус R и дисперсию размера исследуемых НКТ: $R = (3,4 \pm 0,4)$ нм. Это соответствует квантовым точкам с радиусами от 3,0 нм до 3,8 нм.

Рассмотрим процессы поглощения и излучения света в НКТ, чтобы объяснить величину (100 мэВ) стоксового сдвига между максимумом ФЛ и минимумом пропускания в экспериментальном спектре, представленном на рис. 5.4 (А и Б). В параграфе 1.4 (обзор литературы) отмечены работы, посвященные тонкой структуре экситонных уровней в НКТ CdSe, обусловленной расщеплением самого нижнего дырочного состояния $1S_{3/2}(h)$. Экситонные состояния тонкой структуры характеризуются проекцией полного углового момента электронно-дырочной пары N_m . Известно, например, из работы [264], что состояния с $N_m = \pm 1^U, \pm 1^L$ и 0^U оптически активны в дипольном приближении, а состояния с $N_m = \pm 2$ и 0^L в том же приближении запрещены (U и L – верхнее и нижнее состояния с одним и тем же N_m). Дырочное состояние с большей энергией сильно связано с основным электронным состоянием $1S(e)$ дипольным взаимодействием, что вызывает интенсивное поглощение, поэтому состояние с $N_m = \pm 1^L$ называют «светлым» экситоном. Оптически запрещенное состояние с $N_m = \pm 2$ («темный» экситон) оказывается самым низкоэнергетическим, и фотолюминесценция обусловлена излучательной рекомбинацией из этого состояния. Поэтому расщепление Δ_{DB} между уровнями «светлого» и «темного» экситонов оказалось возможным измерить экспериментально в работах [265 и 266] по стоксовому сдвигу ФЛ.

Согласно данным приведенным в работе [266] для коллоидных НКТ CdSe с дисперсией размера $\Delta R < 5\%$ величина Δ_{DB} лежит в интервале от 32 мэВ до 38 мэВ для радиусов от 4,0 нм до 3,0 нм соответственно. Авторы работ [164 и 168] отмечают, что заселение состояния «темного» экситона и излучательная рекомбинация из этого состояния

могут происходить только с участием фононов, взаимодействие с которыми изменяет ориентацию проекции спина электрона или изменяет проекцию углового момента дырки.

Используя зависимость энергии переходов между УРК от радиуса НКТ (рис. 5.1.А) покажем на рис. 5.8 процессы передачи возбуждения и излучения ФЛ в ансамбле НКТ при накачке слабым непрерывным излучением с энергией кванта 2,331 эВ. Энергии переходов между УРК, обозначенные цифрами от 1 до 18 близки к значениям, указанным в Таблице 5.1. Носители заряда резонансно возбуждаются в переходах 1, 2, 3 и 4 и в результате процессов релаксации, которые будут подробно рассмотрены ниже, оказываются на УРК основных переходов 13, 15, 17 и 18. Отметим на шкале энергии положения максимумов и полуширины поглощения (пропускания) и ФЛ, взятые из спектров на рис. 5.4 (А и Б) и с помощью зависимости энергии основного перехода ($1S_{3/2}(h)$ - $1S(e)$) от радиуса НКТ определим радиусы НКТ, участвующие в этих процессах. На рис. 5.8 показано, что в формировании контура линии поглощения участвуют точки всех размеров из области дисперсии радиуса, а ФЛ обусловлена участием только точек самого большого размера. Этот факт можно объяснить процессами передачи возбуждения от точек малого радиуса (переход 13 на рис. 5.8) к самым большим точкам, находящимся на «хвосте» области дисперсии радиуса. Основное состояние «светлого» экситона, обозначенное как 1 на рис. 5.9 передает свою энергию посредством излучательной рекомбинации (ФЛ) из «темного» экситонного состояния этой же НКТ другим точкам большего радиуса ($2 \div 14$) из области дисперсии.

Отметим, что ФЛ от НКТ малого R поглощается в точках большего R как «светлыми» экситонами основного перехода, так и состояниями перехода $2S_{3/2}(h)$ - $1S(e)$. В процессе поглощения ФЛ и переизлучения ФЛ участвуют точки, которые непосредственно не возбуждались энергией кванта 2,331 эВ. На рис. 5.9 показано, что значительный вклад в формирование линии ФЛ дают точки ($7 \div 14$), которые находятся как на краю, так и на «хвосте» области дисперсии и не участвуют в формировании линии поглощения. Энергия из переходов 15, 17 и 18 (рис. 5.8) также вносит вклад в излучение ФЛ из самых больших точек «хвоста» области дисперсии радиуса.

ФЛ точек большого радиуса (3,83 нм), по-видимому, и дает основной вклад в ФЛ всего ансамбля НКТ. Для точек радиуса 3,83 нм энергия основного $1S_{3/2}(h)$ - $1S(e)$ перехода по нашей оценке равна 1,973 эВ и стоксов сдвиг составит, примерно, 30 мэВ относительно максимума ФЛ (1,943 эВ). Эта величина практически совпадает со сдвигом в 32 мэВ, измеренным в работе [266].

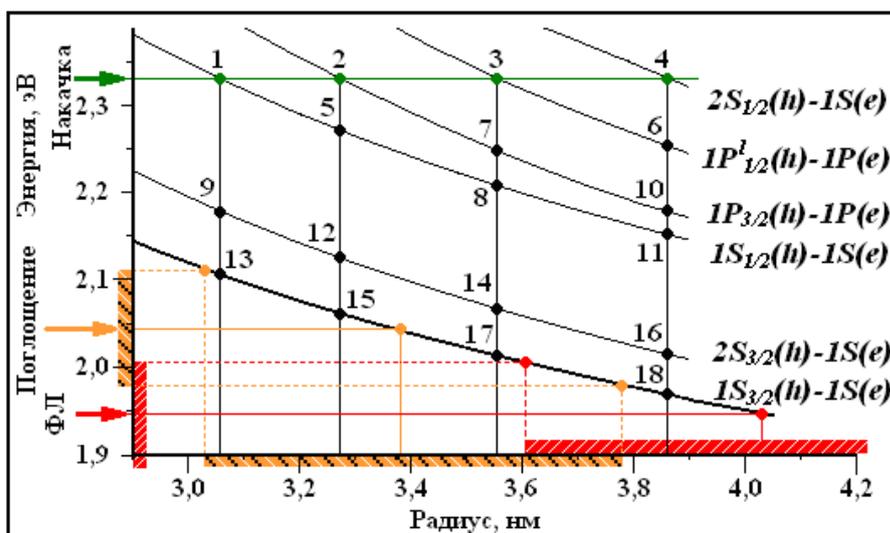


Рис. 5.8. Неоднородное уширение спектра пропускания и anomalously большой Стоксов сдвиг.

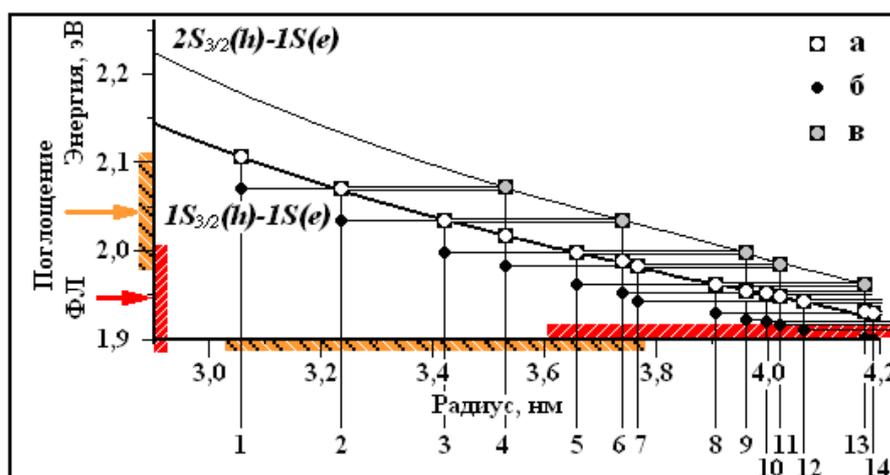


Рис. 5.9. Передача возбуждения от НКТ меньшего радиуса к НКТ большего радиуса, а – «светлый» экситон, б – «темный» экситон, в – возбужденный переход $2S_{3/2}(h)-1S(e)$.

Максимум поглощения определяется всеми НКТ из области дисперсии размеров, а основной вклад в ФЛ всего ансамбля дают только НКТ самого большого радиуса. Поэтому основную часть из 100 мэВ, полученных нами в стоксовом сдвиге, по-видимому, можно объяснить большой дисперсией размеров НКТ ($\pm 12\%$). Остальная небольшая часть сдвига в 30 мэВ соответствует стоксовому сдвигу в НКТ радиуса 3,83 нм.

Отметим, что появились работы, например, [267], авторы которых наблюдали безизлучательный перенос энергии в пленках, состоящих из НКТ за времена порядка сотен пикосекунд. Авторы объясняют это явление так называемым «механизмом Фёрстера»: безизлучательным резонансным переносом энергии от возбужденной точки малого радиуса (донора) к точке большего радиуса (акцептору). Условие резонанса заключается в равенстве энергий между возбужденным состоянием донора и основным состоянием акцептора.

Вероятность такого переноса определяется кулоновским мгновенным некогерентным диполь-дипольным взаимодействием донора с акцептором. Механизм индуктивного резонанса (Фёрстеровский перенос энергии или FRET) был предложен автором работы [268] для объяснения безизлучательного переноса энергии (путём синглет-синглетного переноса энергии) между двумя молекулами хромофорами и как известно, например из работы [269] является одним из основных механизмы миграции энергии без передачи электронов в светособирающих пигмент-белковых комплексах фотосинтезирующих организмов.

Можно предположить, что в нашем случае (рис. 5.9) «темные» экситоны малых НКТ передают свою энергию «светлым» экситонам больших НКТ не только посредством излучательной рекомбинации (ФЛ), но и с помощью механизма безизлучательного резонансного переноса энергии (FRET).

Объясним подавление эффекта неоднородного уширения спектральных линий методом размерно-селективной спектроскопии, которым является примененная нами спектроскопия фотолуминесценции возбуждения (ФЛВ). Известно, например из работы [269], что при некоторых условиях существует хорошее соответствие между спектром ФЛВ и спектром поглощения. Авторы обсуждают соотношение между интенсивностью излучения ФЛ I_{em} и интенсивностью возбуждения I_{ex} :

$$I_{em} = P_{abs} P_{rel} P_{em} I_{ex} \quad (5.2),$$

где P_{abs} – вероятность поглощения падающего фотона; P_{rel} – вероятность релаксации фотовозбужденных электрон-дырочных пар до состояния, из которого происходит излучение; P_{em} – вероятность рекомбинации электрон-дырочных пар после релаксации. P_{abs} и P_{em} можно считать постоянными величинами. В образцах с малым количеством дефектов безизлучательной рекомбинацией можно пренебречь по сравнению с механизмом электрон-фононного рассеяния с временами порядка субпикосекунд и пикосекунд, которые значительно короче, чем время излучательной рекомбинации (Таблица 1.1). Поэтому величину P_{rel} можно считать почти равной единице и, следовательно, величина I_{em} прямопропорциональна величине I_{ex} . Авторы работы [270] делают вывод: в образцах высокого качества существует хорошее соответствие между спектром ФЛВ и спектром поглощения.

Воспользуемся зависимостью энергии переходов между УРК от радиуса НКТ (рис. 5.1.A), чтобы показать на рис. 5.10 подавление эффекта неоднородного уширения линий спектра поглощения, обусловленного дисперсией размера НКТ. Метод ФЛВ осуществляет

селективную регистрацию так называемого «спектра возбуждения» т.е. спектра поглощения НКТ одного радиуса, благодаря тому, что приемник регистрирует только кванты излучения с энергией равной энергии основного перехода $1S_{3/2}(h)-1S(e)$ точек данного радиуса.

Переведем экспериментальные данные спектров ФЛВ выраженные в длинах волн в энергии квантов. Спектр, зарегистрированный для квантов с энергией $\hbar\omega_a = 2,053$ эВ (стрелка а) имеет характерные максимумы А1 (2,261 эВ), А2 (2,318 эВ) и А3 (2,410 эВ). Для квантов с энергией $\hbar\omega_b = 2,084$ эВ (стрелка в) зарегистрирован спектр ФЛВ имеющий характерные максимумы В1 (2,303 эВ), В2 (2,371 эВ) и В3 (2,468 эВ). Согласно рис. 5.10, квант с энергией $\hbar\omega_a$ соответствует основному переходу НКТ радиуса 3,32 нм, а квант с энергией $\hbar\omega_b$ - основному переходу НКТ радиуса 3,16 нм. Энергии характерных максимумов практически совпадают с энергиями переходов между УРК точек соответствующего радиуса: А1, В1 соответствуют переходу $1S_{1/2}(h)-1S(e)$; А2, В2 – переходу $1P_{3/2}(h)-1P(e)$ и А3, В3 – переходу $1P'_{1/2}(h)-1P(e)$. Таким образом, подтверждено существование переходов между УРК, характерные спектральные особенности которых были «размыты» за счет уширения, обусловленного дисперсией размера НКТ.

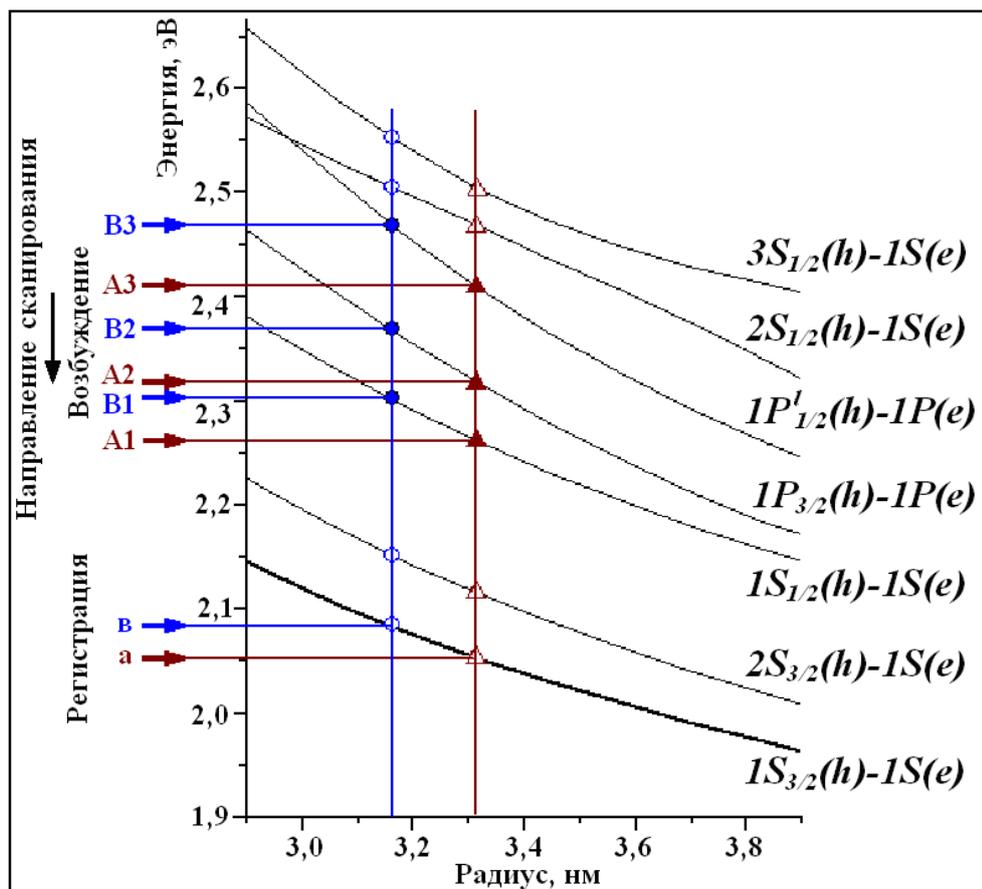


Рис. 5.10. Подавление эффекта неоднородного уширения методом размерно-селективной спектроскопии.

Оценим количество электронно-дырочных пар возбуждаемых излучением накачки в одной НКТ. Авторы работы [151] отмечали, что для высоких энергий кванта $\hbar\omega$, таких, что

$$\Delta = \hbar\omega - E_g \gg \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_r R^2} \quad (5.3)$$

спектр коэффициента поглощения НКТ $\alpha_0(\hbar\omega) \sim \sqrt{\Delta}$ и сходится к спектру поглощения объемного полупроводника, что согласуется с предсказанием теории эффективной массы.

В работе [271] показано, что в НКТ различного радиуса R (1,2 ÷ 4,1 нм) при $\hbar\omega \geq 3,5$ эВ оптическое поглощение не зависит от радиуса и определяется только количеством полупроводникового материала. Этот результат автор работы [271] использовал в выражении для α_0 - линейного коэффициента поглощения НКТ:

$$\alpha_0(\hbar\omega) = n_0 V_0 |\eta(\hbar\omega)|^2 \alpha_b(\hbar\omega) \quad (5.4),$$

где n_0 - концентрация НКТ в образце, V_0 - объем одного НКТ, $|\eta(\hbar\omega)|^2$ - поправочный коэффициент, $\alpha_b(\hbar\omega)$ - коэффициент поглощения объемного материала. Определяя величину $\sigma_0 = \alpha_0/n_0$ как сечение поглощения НКТ, авторы приводят выражение (5.4) к виду:

$$\sigma_0(\hbar\omega \geq 3,5 \text{ эВ}) = V_0 |\eta(\hbar\omega)|^2 \alpha_b(\hbar\omega) = \frac{4\pi}{3} R^3 |\eta(\hbar\omega)|^2 \alpha_b(\hbar\omega) \quad (5.5).$$

Воспользовавшись приведенными в работе [271] нормализованными спектрами линейного коэффициента поглощения для НКТ CdSe различного радиуса можно вычислить величины для сечения поглощения в области малых энергий $\hbar\omega$, в которой формула (5.5) является неверной. Например, для $\hbar\omega = 3,1$ эВ автор работы [271] приводит численное выражение:

$$\sigma_0(\text{см}^2) = 1,6 \times 10^{-16} [R(\text{нм})]^3 \quad (5.6)$$

В соответствии с нормализованными спектрами линейного коэффициента поглощения для НКТ CdSe из работы [271] и формулой (5.6) мы получили для кванта с энергией $\hbar\omega = 2,353$ эВ численное выражение для сечения поглощения:

$$\sigma_0(\text{см}^2) = 0,49 \times 10^{-16} [R(\text{нм})]^3 \quad (5.7).$$

Автор работы [272] показывает, что для сверхбыстрых процессов, особенности которых зависят от величины накачки удобно характеризовать плотность носителей заряда

средней заселённостью $\langle N \rangle$, т.е. числом электронно-дырочных пар на квантовую точку, усредненным по ансамблю НКТ. Начальная средняя заселенность квантовой точки $\langle N \rangle_0$, созданная коротким импульсом накачки, может быть вычислена с помощью выражения:

$$\langle N \rangle_0 = \sigma_0 (\hbar \omega_p) J_p \quad (5.8),$$

где J_p - плотность энергия лазерного излучения, выраженная в количестве фотонов на см^2 . Согласно формуле (5.7) для $R = 3,4$ нм получаем величину $\sigma_0 = 1,9 \times 10^{-15} \text{ см}^2$. В нашем эксперименте при средней интенсивности возбуждения (рис. 5.6) плотность энергии накачки $J_p = 10^{-3} \text{ Дж/см}^2$, что соответствует $J_p = 2,7 \times 10^{15}$ фотонов на см^2 , тогда в соответствии с выражением (5.8) получаем величину $\langle N \rangle_0 = 5,1$. При высокой интенсивности возбуждения (рис. 5.7) $J_p = 3,4 \times 10^{-3} \text{ Дж/см}^2$, что соответствует $J_p = 9,0 \times 10^{15}$ фотонов на см^2 и $\langle N \rangle_0 = 17,4$.

Обсудим особенности процесса релаксации носителей по уровням энергии размерного квантования в НКТ CdSe/ZnS при увеличении интенсивности возбуждающего импульса интенсивности возбуждающего импульса по спектрам дифференциального пропускания $DT(\lambda)$, представленным на рис. 5.6 и на рис. 5.7.

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. 5.1. Из этого рисунка видно, что для большинства НКТ доминируют переходы $1P'_{1/2}(h) - 1P(e)$ и $1P_{3/2}(h) - 1P(e)$, 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.

Просветление на частотах возбуждающего излучения (переходы 1, 2, 3 и 4), основного оптического $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ энергетического перехода (переходы 13, 15, 17 и 18) и на промежуточных частотах (переходы 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14 и 16) можно объяснить явлением заполнения состояний – заполнением уровней энергии НКТ фотовозбуждёнными носителями. По нашим оценкам для случая, представленного на рис. 5.6, число возбуждённых электрон-дырочных пар в одной НКТ (≥ 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. 5.6) позволяет сделать вывод о быстрой релаксации энергии носителей (об отсутствии фоновой 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 [177], 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. 5.6) 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. 5.1.Б) краям их распределения по размерам.

Обнаруженные существенные изменения спектров дифференциального пропускания НКТ CdSe/ZnS при увеличении интенсивности возбуждающего импульса в 3,4 раза (рис. 5.7) по сравнению со случаем, приведенным на рис. 5.6, по-видимому, связаны с замедлением релаксации носителей по уровням энергии размерного квантования с ростом числа электронно-дырочных пар, возбужденных в НКТ. Замедление релаксации может быть связано с заполнением промежуточных уровней энергии дырок, замедляющим остывание горячих дырок.

Замедление релаксации носителей в НКТ при больших уровнях возбуждения, по-видимому, позволяет объяснить относительно медленную релаксацию по уровням энергии размерного квантования НКТ CdSe в стеклянной матрице, обнаруженную в первых экспериментальных работах [189, 273 и 274] по наблюдению усиления, стимулированного излучения и лазерной генерации в НКТ. В работе [275] сообщалось об обнаружении нами и в НКТ CdSe/ZnS перехода от спонтанного к стимулированному излучению – сужении спектра ФЛ и резком увеличении интенсивности ФЛ с ростом уровня возбуждения.

Результаты представленных экспериментов позволяют сделать вывод о быстрой «бесфононной» релаксации энергии горячих электронов в НКТ CdSe/ZnS за счёт эффективной передачи энергии (внутренний процесс электронно-дырочного взаимодействия Оже-типа) быстро релаксирующим дыркам. 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 $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ оптического перехода.

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 компактных лазерах на твердом теле. В работах [276 ÷ 280] показано, что такие зеркала с использованием, так называемых самоорганизованных квантовых точек, уже позволяют реализовать режим пассивной синхронизации мод в полностью твердотельных лазерах с рекордными параметрами генерируемых импульсов.

5.4. Выводы по Главе 5.

1. 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.

2. 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 $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$.

3. 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.

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 (80К) 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 (80К) 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 $T_e \approx 80\text{К}$ в электронно-дырочной плазме, величины концентрации электронно-дырочных пар $n_{Mott}^M \approx 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 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_{0,3}Ga_{0,7}As (80К) 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 «бизкситонного» 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. I. Dobynde, A. I. Bobrysheva, I. M. Razdobreev, Y. G. Shekun. *Photoluminescence of GaSe*. Physica Status Solidi (B), 1988, vol. 147, pp. 717-720.
2. M. Kalafi, H. Bidadi, H. Tajalli, V. Salmanov. *Nonlinear light absorption in GaSe crystals at the fundamental absorption edge*. Optical Materials, 1996, vol. 6, pp. 117-120.
3. S. Nüsse, P. H. Bolivar, H. Kurz, V. Klimov, F. Levy. *Carrier cooling and exciton formation in GaSe*. Phys. Rev. B, 1997, vol. 56, № 8, pp. 4583-4578.
4. B. Abay, H. S. Güder, Y. K. Yoğurtçu. *Urbach–Martienssen’s tails in layered semiconductor GaSe*. Solid State Communications, 1999, vol. 112, pp. 489–494.
5. A. Seyhan, O. Karabulut, B. G. Akinoğlu, B. Aslan, R. Turan. *Optical anisotropy in GaSe*. Cryst. Res. Technol., 2005, vol. 40, № 9, pp. 893-895.
6. S. Shigetomi, T. Ikari. *Optical and Electrical Properties of p-GaSe Doped with In*. Japanese Journal of Applied Physics, 2007, vol. 46, Part 1, № 9A, pp. 5774-5776.
7. А. Г. Кязым-заде, А. А. Агаева, В. М. Салманов, А. Г. Мохтари. *Экситонное поглощение в кристаллах GaSe и InSe при пикосекундном возбуждении*. Неорганические материалы, 2007, т. 43, №12, с. 1419-1423.
8. Г. Б. Абдуллаев, Л. А. Кулевский, А. М. Прохоров, Э. Ю. Салаев. *GaSe - новый эффективный материал для нелинейной оптики*. Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 16, вып. 3, с. 130-133.
9. Г. А. Ахундов, А. А. Агаева, В. М. Салманов. *Генерация второй гармоники в соединениях типа A^3B^6* . ФТП, 1973, т. 7, № 6, с. 1229-1231.
10. Е. А. Боброва, В. С. Вавилов, Г. Н. Галкин, Р. Ф. Мехтиев. *Измерение двухфотонного поглощения в GaS_xSe_{1-x}* . ФТП, 1975, т. 11, вып. 1, с. 132-134.
11. Г. Б. Абдуллаев, К. Р. Аллахвердиев, Л. А. Кулевский, А. М. Прохоров, А. Д. Савельев, Э. Ю. Салаев, В. В. Смирнов. *Параметрическое преобразование ИК-излучения в кристалле GaSe*. Квантовая электроника, 1975, т.2, №6, с. 1228-1233.

12. Е. В. Берегулин, П. М. Валов, Т. В. Рыбакова, В. М. Салманов, И. Д. Ярощцкий. *Экспериментальное исследование преобразования инфракрасного света в ближнем ИК-диапазоне в кристаллах селенида галлия*. ФТП, 1975, т.9, вып. 12, с. 2288-2291.
13. Г. Б. Абдуллаев, М. О. Годжаев, Н. В. Кахраманов, Р. А. Сулейманов. *Стимулированное излучение в слоистых полупроводниках InSe и GaSe*. ФТТ, 1992, т. 34, №1, с.75-82.
14. A. I. Bobrysheva, I. I. Dobinda, 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.
15. Y. J. Ding, W. Shi. *Widely tunable, monochromatic, and high-power terahertz sources and their applications*. J. Nonlinear Opt. Phys. Mater., 2003, vol. 12, № 4, pp. 557-587.
16. M. Tonouchi. *Cutting-edge terahertz technology*. Nature Photonics, 2007, vol. 1, pp. 97-105.
17. J. L. Staehli, V. Capozzi. *Simultaneous direct and indirect recombinations in the electron-hole plasma of GaSe*. Helvetica Physica Acta, 1985, vol.58, pp.262-271.
18. 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.
19. 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.
20. М. И. Караман, В. П. Мушинский, Б. С. Разбирин, А. С. Старухин, С. С. Чекой. *Излучение свободных и связанных экситонов в GaSe*. ФТП, 1972, вып. 2, т. 6, с. 412-416.
21. J. P. Voitchovsky, A. Mercier. *Photoluminescence of GaSe*. Nuovo Cimento B, 1974, vol. 22, № 2, pp. 273 - 292.
22. В. П. Мушинский, М. И. Караман. *Оптические свойства халькогенидов галлия и индия*. Кишинев: Штиинца, 1973, с. 116.
23. R. Le Toullec, N. Piccioli, M. Mejatty, M. Balkanski. *Optical constants of ϵ -GaSe*. Nuovo Cimento B, 1977, vol. 38, № 2, pp. 159 - 167.
24. F. Hulliger. *Layer-Type Group III Monochalcogenides and Group IV Monopnictides in Structural Chemistry of Layered-Type Phases*, Chapter IV, ed. F. Levy, Reidel, Dordrecht, Holland, 1976, pp. 145-149.

25. Г. Л. Беленький, В. Б. Стопачинский. *Электронные и колебательные спектры слоистых полупроводников группы $A^{III}B^{VI}$* . УФН, 1983, т. 140, № 2, с. 233 - 270.
26. M. Schlüter. *The electronic structure of GaSe*. Nuovo Cimento B, 1973, vol.13, № 2, pp. 313-360.
27. M. Schlüter, J. Camassel, S. Kohn, J. P. Voitchovsky, Y. R. Shen, and Marvin L. Cohen. *Optical properties of GaSe and GaS_xSe_{1-x} mixed crystals*. Phys. Rev. B, 1976, vol. 13, pp. 3534-3547.
28. П. Ю., М. Кардона. *Основы физики полупроводников*. Москва: Физматлит, 2002, с.560.
29. Y. Depeursinge. *Electronic band structure for the polytypes of GaSe*. Nuovo Cimento B, 1977, vol. 38, pp. 153-158.
30. S. Jandl, J. L. Brebner, B.M. Powell. *Lattice dynamics of GaSe*. Phys. Rev. B, 1976, vol. 13, pp. 686-693.
31. S. Jandl, J. L. Brebner. *Group theoretical analysis of lattice vibrations in GaSe polytypes*. Can. J. Phys., 1974, vol. 52, pp. 2454-2458.
32. E. Aulich, J. L. Brebner, E. Mooser. *Indirect energy gap in GaSe and GaS*. Phys. Stat. Sol., 1969, vol.31, № 1, pp. 129-131.
33. C. T. Le, C. Depeursinge. *Absorption and electroabsorption in the indirect edge of GaSe*. Sol. State Comm., 1977, vol. 21, pp. 317-321.
34. H. Kamimura, K. Nakao, Y. Nishina. *Two-dimensional indirect exciton in layer-type semiconductor GaSe*. Phys. Rev. Lett., 1969, vol. 22, № 25, pp. 1379-1381.
35. N. Kuroda, Y. Nishina. *Near-edge spontaneous photoluminescence in $GaSe_{1-x}S_x$* . Phys. Stat. Sol.(B), 1975, vol. 72, № 1, pp. 81-89.
36. Yu. P. Gnatenko, P. A. Skubenko. *Exciton absorption of GaSe in the indirect transition region.*, Phys. Stat. Sol. (B), 1981, vol. 105, № 1, pp. K9-K12.
37. V. Augelli, C. Manfredotti, R. Murri, L. Vasanelli. *Hall-mobility anisotropy in GaSe*. Phys. Rev. B, 1978, vol.17, № 8, pp. 3221-3226.
38. P. Schmid, J. P. Voitchovsky. *Electron-lattice interaction in gallium selenide*, Phys. Stat. Sol. (B), 1974, vol. 65, pp. 249-254.
39. G. Antonioli, D. Bianchi, U. Emiliani, P. Podini. *Optical properties and electron-phonon interaction in GaSe*. Nuovo Cimento B, 1979, vol. 54, № 1, pp. 211 - 227.
40. N. Piccioli, R. Le Toullec. *Exciton-phonon interaction in GaSe*. J. Phys. France, 1989, vol. 50, pp. 3395-3406.
41. V. Capozzi. *Luminescence investigation of direct and indirect excitons bound to deep-neutral-acceptors in ϵ -GaSe*. Helvetica Physica Acta, 1985, vol. 58, pp.281-292.

42. A. Mercier, E. Mooser, J. P. Voitchovsky. *Resonant exciton in GaSe*. Phys. Rev. B, 1975, vol.12, № 10, pp. 4307-4311.
43. G. Ottaviani, C. Canali, F. Nava, P. Schmid, E. Mooser, R. Minder, I. Zschokke. *GaSe: a layer compound with anomalous valence band anisotropy*. Sol. State Comm., 1974, vol.14, pp. 933-936.
44. J. L. Staehli, A. Frova. *Changes of the excitonic spectra of GaSe induced by optical excitation*. Physica, 1980, vol.99B, pp.299-302.
45. A. Segura, J. Bouvier, M. V. Andrés, F. J. Manjón, and V. Muñoz. *Strong optical nonlinearities in gallium and indium selenides related to inter-valence-band transitions induced by light pulses*. Phys. Rev. B, 1997, vol. 56, № 7, pp. 4075-4084.
46. R. Le Toullec, N. Piccioli, J.C. Chervin. *Optical properties of the band-edge exciton in GaSe crystals at 10 K*. Phys. Rev. B, 1980, vol. 22, pp. 6162-6170.
47. N. Kuroda, Y. Nishina. *Stimulated photoluminescence in GaSe*. J. Luminescence, 1976, vol. 12-13, pp. 623-628.
48. Дж. Блейкмор. *Физика твердого тела*. Москва: Мир, 1988, с. 608.
49. V. Capozzi, S. Caneppele, M. Montagus, F. Levy. *Radiative decay from free and bound excitons in GaSe*. Phys. Stat. Sol. (B), 1985, vol.129, № 1, pp.247-257.
50. J. Shah. *Hot electrons and phonons under high intensity photoexcitation of semiconductors*. Solid-State Electron. 1978, vol. 21, pp. 43-50.
51. R. R. Alfano (ed.). *Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*. Pt I and Pt II, Elsevier, Academic Press, 2012, p. 480 and p. 576.
52. A. Othonos. *Probing ultrafast carrier and phonon dynamics in semiconductors*. J. Appl. Phys. 1998, vol. 83, pp 1789-1830.
53. J. Shah. *Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures*, ed. Cardona M., Berlin: Springer, 1999, p. 522.
54. Н. И. Коротеев, И. Л. Шумай. *Физика мощного лазерного излучения*. Москва: Наука, 1991, с. 312.
55. S. E. Esipov, Y. B. Levinson. *The temperature and energy distribution of photoexcited hot electrons*. Advances in Physics, 1987, vol. 36, pp. 331-383.
56. R. Stratton. *The Influence of Interelectronic Collisions on Conduction and Breakdown in Covalent Semi-Conductors*. Proc. R. Soc. Lond. A, 1957, vol. 242, pp. 355-373.

57. А. Н. Ораевский. *Возможно ли получение больших концентраций носителей в полупроводнике для наблюдения бозе-конденсата при комнатной температуре?* Квантовая электроника, 2003, т. 33, №5, с. 377-379.
58. J. G. Fujimoto, J. M. Liu, E. P. Ippen, and N. Bloembergen. *Femtosecond Laser Interaction with Metallic Tungsten and Nonequilibrium Electron and Lattice Temperatures*. Phys. Rev. Lett., 1984, vol. 53, pp. 1837-1840.
59. J. G. Fujimoto and E. P. Ippen. *Hot Electrons in Semiconductors and Metals*. In book: *Laser Optics of Condensed Matter*, ed.: J. L. Birman, H. Z. Cummins, A. A. Kaplyanskii. New York: Plenum Press, 1988, pp. 11-18.
60. К. Зеегер. *Физика полупроводников*. Москва: Мир, 1977, с. 616.
61. A. Othonos, H. M. van Driel, J. F. Young, and P. J. Kelly. *Correlation of hot-phonon and hot-carrier kinetics in Ge on a picosecond time scale*. Phys. Rev. B, 1991, vol. 43, pp. 6682-6690.
62. H. M. van Driel. *Influence of hot phonons on energy relaxation of high-density carriers in Germanium*. Phys. Rev. B, 1979, vol. 19, pp. 5928-5932.
63. W. Potz and P. Kocevar. *Electronic power transfer in pulsed laser excitation of polar semiconductors*. Phys. Rev. B, 1983, vol. 28, pp. 7040-7047.
64. Л. В. Келдыш, Труды 9-й Международной конференции по физике полупроводников. Ленинград: Наука, 1968, с.1384-1392.
65. Л. В. Келдыш. *Электронно-дырочные капли в полупроводниках*. УФН, 1970, т. 100, стр. 514-517.
66. Л. В. Келдыш. *Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках*. В книге: *Электронно-дырочные капли в полупроводниках*. Под ред. К. Д. Джеффриса и Л. В. Келдыша. Москва: Наука, 1988, с.7-25.
67. С. А. Москаленко. *К теории экситона Мотта в щелочно-галлоидных кристаллах*. Оптика и спектроскопия, 1958, т.5, с.147-155.
68. С. А. Москаленко. *Обратимые оптико-гидродинамические явления в неидеальном экситонном газе*. ФТТ, 1962, т.4, с.276-284.

69. S. A. Moskalenko and D.W. Snoko. *Bose-Einstein Condensation of Excitons and Biexcitons (and coherent Nonlinear Optics with Excitons)*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000, p. 415.
70. C. Klingshirn, M. Jörger, T. Fleck, A. Jolk. *Exciton transport in Cu_2O , exciton detection by field ionization in a Schottky barrier and intraexcitonic transitions*. Solid State Commun., 2005, vol. 134, pp.155–158.
71. Т. Райс, Дж. Хенсел, Т. Филипс, Г. Томас. *Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках*. Москва: Мир, 1980, с. 350.
72. C. Klingshirn. *Excitonic Bose-Einstein condensation versus Electron-Hole Plasma formation*. In book: *Frontiers of Optical Spectroscopy*. Di Bartolo and O. Forte (eds.). Springer, 2005, pp. 539-570.
73. Н. Мотт. *Переходы металл-изолятор*. Москва: Наука, 1979, с. 344.
74. В. Эбелинг, В. Крефт, Д. Кремп. *Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле*. Москва: Мир, 1979, с. 246.
75. N. F. Mott. *The transition to the metallic state*. Philosophical Magazine, 1961, vol. 6, pp.287-309.
76. F. J. Rogers, H. C. Graboske, D. J. Harwood. *Bound Eigen states of the Static Screened Coulomb Potential*. Phys. Rev. A, 1970, vol. 1, pp. 1577-1586.
77. C. Klingshirn. *The Electron–Hole Plasma in Semiconductor Optics*, Chapter 21, Berlin Heidelberg New York: Springer 2007, pp. 529-562.
78. J. G. Gay. *Screening of Excitons in Semiconductors*. Phys. Rev. B, 1971, vol.4, pp. 2567-2575.
79. J. Shah, R. F. Leheny, and W. Wiegmann. *Low-temperature absorption spectrum in GaAs in presence of optical pumping*. Phys. Rev. B, 1977, vol. 16, pp. 1577-1580.
80. W. F. Brinkman and T. M. Rice. *Electron-Hole Liquids in Semiconductors*. Phys. Rev. B, 1973, vol. 7, pp. 1508-1523.
81. J. Shah, R. F. Leheny, and C.Lin. *Dynamic Burstein shift in GaAs*. Solid State Commun., 1976, vol. 18, pp. 1035-1037.

82. H. Haug, S. W. Koch. *Semiconductor laser theory with many-body effects*. Phys. Rev. A, 1989, vol. 39, pp. 1887-1898. R. Zimmermann. *Nonlinear Optics and the Mott Transition in Semiconductors*. Phys. Stat. Sol. (b), 1988, vol. 146, pp. 371-384.
83. R. Zimmermann. *Many Particle Theory of Highly Excited Semiconductors*. Leipzig: Teubner, 1988, p. 176.
84. R. Cingolani, K. Ploog. *Theoretical treatment of the electron-hole plasma* in Frequency and density dependent radiative recombination processes in III-V semiconductor quantum wells and superlattices, Chapter 6.1, *Advances in Physics*, 1991, vol. 40, pp. 583-588.
85. Н. Марч, В. Кон, П. Вашишта, С. Лундквист, А. Уильямс, У. Барт, Н. Лэнг. *Теория неоднородного электронного газа*. Москва: Мир, 1987, с. 400.
86. 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.
87. 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.
88. S. S. Yao and R. R. Alfano. *Photoluminescence spectra of the layered semiconductor gallium selenide under intense picosecond laser-pulse excitation*. Phys. Rev. B, 1983, vol. 27, pp. 2439-2445.
89. R. Cingolani, M. Ferrara, M. Lugara. *Direct and indirect electron-hole plasmas in gallium selenide*. Phys. Rev. B, 1987, vol.36, №18, pp.9589-9594.
90. H. Kalt, A. L. Smirl and T. F. Bogges. *Stimulated emission in indirect gap $Al_xGa_{1-x}As$* . J. Appl. Phys. 1989, vol.65, pp 294-299.
91. В. С. Днепровский, В. И. Климов, З. Д. Ковалюк, А. Р. Лесив, М. Г. Новиков. *Исследование релаксационных характеристик излучения кристаллов GaSe при интенсивном пикосекундном возбуждении*. ФТТ, 1986, т. 28, вып. 11, с. 3559- 3561.
92. H. Fröhlich. *Die spezifische wärme der elektronen kleiner metallteilchen bei tiefen temperaturen*. Physica, 1937, vol. 4, pp. 406-412.

93. R. Kubo. *Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I.* J. Phys. Soc. Japan, 1962, vol. 17, pp.975-986.
94. Л.П. Горьков, Г.М. Элиашберг. *Мелкие металлические частицы в электромагнитном поле.* ЖЭТФ, 1965, т. 48, вып. 5, с. 1407-1418.
95. И. М. Лифшиц, М. И. Каганов. *Некоторые вопросы электронной теории металлов II. Статистическая механика и термодинамика электронов в металлах.* УФН, 1962, т. 78, с. 411-461.
96. Ю.Ф. Огрин, В.Н. Луцкий, М.И. Елинсон. *О наблюдении квантовых размерных эффектов в тонких пленках висмута.* Письма ЖЭТФ, 1966, т. 3, с. 114-18.
97. A.Y. Cho and J.R Arthur. *Molecular-Beam Epitaxy.* Progress in Solid State Chemistry, 1975, vol. 10, part 3, pp.157-191.
98. M. Guzzi, J. L. Staehli. *Band Structure of the GaAs/AlAs Solid Solutions.* 1991, Solid State Phenomena, vol. 10, pp. 25-52.
99. L.L. Chang, L. Esaki, and R Tsu. *Resonant Tunneling in Semiconductor Double Barriers.* Appl. Phys. Lett. 1974, vol. 24, № 12, pp.593-595.
100. R. Dingle, W. Weigmann, C. H. Henry. *Quantum states of confined carriers in very thin $Al_xGa_{1-x}As$ -GaAs- $Al_xGa_{1-x}As$ heterostructures.* Phys. Rev. Lett., 1974, vol. 33, № 14, pp. 827-830.
101. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория.* Москва-Ленинград: ГИТТЛ, 1948, с. 567.
102. G. Bastard, J. A. Brum. *Electronic states in semiconductor heterostructures.* IEEE J. Quantum Electron. vol.22, pp. 1625-1944.
103. 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.
104. G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures.* France: Les Editions de Physique, Les Ulis, 1990, p. 357.
105. D. A. B. Miller. *Optical Physics of Quantum Wells* in Quantum Dynamics of Simple Systems, ed. G. -L. Oppo, S. M. Barnett, E. Riis, and M. Wilkinson, London: Institute of Physics, 1996,

- pp. 239-266; C. Weisbuch, B. Vinter. *Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications*. London: Academic Press, 1991, p. 252.
106. C. Klingshirn. *4.2 Quantum-well structures in 4 III-V Semiconductors*, part of Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Volume 34C1: Optical Properties. Part 1, ed. C. Klingshirn, Springer-Verlag, 2001, pp. 100-208.
 107. Л. В. Келдыш. *Кулоновское взаимодействие в тонких полупроводниковых и полуметаллических пленках*. Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 29, с. 716-719.
 108. S. Adachi (ed.). *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. New York: John Wiley & Sons Inc., 2005, p. 387.
 109. R. J. Elliott. *Intensity of optical absorption by excitons*. Phys. Rev., 1957, vol. 106, pp. 1384-1389.
 110. M. Shinada, S. Sugano. *Interband Optical Transitions in Extremely Anisotropic Semiconductors I. Bound and Unbound Exciton Absorption*. J. Phys. Soc. Japan, 1966, vol. 21, pp. 1936-1946.
 111. R. L. Greene, K.K. Bajaj. *Binding energies of Wannier excitons in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum well structures*. Solid State Commun.. 1983, vol. 45, pp. 831-835.
 112. R. L. Greene, K.K. Bajaj, D. E. Phelps. *Energy levels of Wannier excitons in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum well structures*. Phys. Rev. B, 1984, vol. 29, pp. 1807-1812.
 113. D. S. Chemla, D.A.B. Miller. *Room-temperature excitonic nonlinear-optical effects in semiconductor quantum-well structures*. J. Opt. Soc. Am. B, 1985, v. 2, № 7, p. 1155 - 1173.
 114. H. Haug, S. W. Koch. *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. New York: World Scientific, 2004, p. 453.
 115. R. Dingle. *Confined carrier quantum states in ultrathin semiconductor heterostructures in Festkörperprobleme XV (Advances in Solid State Physics)*, ed. H. J. Queisser, Springer Berlin Heidelberg, 1975, pp 21-48.
 116. T. Ogawa and T. Takagahara. *Optical absorption and Sommerfeld factors of one-dimensional semiconductors: An exact treatment of excitonic effects*. Phys. Rev. B, 1991, vol.44, № 15, pp. 8138-8156.

117. M. D. Sturge. *Optical Absorption of Gallium Arsenide between 0.6 and 2.75 eV*. Phys. Rev., 1962, vol. 127, № 3, pp. 768-773.
118. S. A. Lyon. *Spectroscopy of hot carriers in semiconductors*. Journal of Luminescence. 1986, vol. 35, № 3, pp. 121-154.
119. S. A. Lyon. *Thermalization of hot carriers in quantum wells*. Superlattices and Microstructures, 1987, vol., 3, № 3, pp. 261-267.
120. J. Shah. *Hot Carriers in Quasi-2-D Polar Semiconductors*. IEEE J. Quantum Electronics. 1986, vol. QE-22, № 9 pp.1728-1743.
121. J. Shah. *Ultrafast studies of carrier relaxation in semiconductors and their microstructures*. Superlattices and Microstructures, 1989, vol. 6, № 3, pp. 293-302.
122. С. Э. Есипов, И. Б. Левинсон. *Электронная температура в двумерном газе. Потери энергии на оптических фононах*. ЖЭТФ, 1986, т. 90, вып. 1, с. 330-345.
123. D. A. B. Miller. *Are optical transistors the logical next step?* Nature Photonics. 2010, vol. 4, pp. 3-5.
124. P. Andreakou, S.V. Poltavtsev, J.R. Leonard, E.V. Calman, M. Remeika, Y.Y. Kuznetsova, L.V. Butov, J. Wilkes, M. Hanson, A.C. Gossard. *Optically controlled excitonic transistor*. Appl. Phys. Lett. 2014, vol. 104, pp. 91101-91104.
125. J. L. Jewell, Y. H. Lee, M. Warren, H. M. Gibbs, N. Peyghambarian, A. C. Gossard and W. Wiegmann. *3-pJ, 82-MHz optical logic gates in a room-temperature GaAs-AlGaAs multiple-quantum-well étalon*. Appl. Phys. Lett. 1985, vol. 46, pp. 918-920.
126. J. Paye and D. Hulin. *Femtosecond response of a semiconductor nonlinear Fabry-Perot etalon*. J. Opt. Soc. Am. B, 1993, vol. 10, pp. 2371-2376.
127. J. Paye and D. Hulin. *Monochromatic all-optical gate with 1 ps response time*. Appl. Phys. Lett. 1993, vol. 62, pp. 1326-1328.
128. Bobrysheva A.I., Dobinda I.I., Moskalenko S.A., Pavlenko V.I., Perov P.I., Razdobreev I.M., Russu S.S., Shekun Y.G, *Optical Switching due to Band-gap Renormalization in MQW GaAs/Al_xGa_{1-x}As at High Excitation Levels*, in Photonic Switching, Proceedings SPIE, 1993, vol. 1807, pp. 74–78.

129. S. Schmitt-Rink, C. Ell. *Excitons and electron-hole plasma in quasi-two-dimensional systems*. Journal of Luminescence. 1985, vol. 30, pp. 585-596.
130. P. Hawrylak. *Electron-hole liquids and band-gap renormalization in short-period semiconductor superlattices*. Phys. Rev. B, 1989, vol. 39, pp. 6264-6267.
131. C. Ell, R. Blank, S. Benner, and H. Haug. *Simplified calculations of the optical spectra of two- and three-dimensional laser-excited semiconductors*. J. Opt. Soc. Am. B, 1989, vol. 6, pp. 2006-2012.
132. S. Das Sarma, R. Jalabert, S.-R. Eric Yang. *Band-gap renormalization in quasi-two-dimensional systems induced by many-body electron-electron and electron-phonon interactions*. Phys. Rev. B, 1989, vol. 39, pp. 5516-5519.
133. S. Das Sarma, R. Jalabert, S.-R. Eric Yang. *Band-gap renormalization in semiconductor quantum wells*. Phys. Rev. B, 1990, vol. 41, pp. 8288-8294.
134. 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.
135. R. Cingolani, M. Ferrara, M. Lugara, C. Moro, Y. Chen, F. Bassani, J. Massies and F. Turco. *Photoluminescence of highly excited GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum wells*. Europhys. Lett., 1988, vol. 7, pp. 651-656.
136. G. Bongiovanni, J. L. Staehli. *Properties of the electron-hole plasma in GaAs-(Ga,Al)As quantum wells: the influence of the finite well width*. Phys. Rev. B, 1989, vol. 39, pp. 8359-8363.
137. J. A. Levenson, I. Abram, R. Raj, G. Dolique, J. L. Oudar, and F. Alexandre. *Optical nonlinearities in multiple quantum wells: new insight on band-gap renormalization*. Phys. Rev. B, 1988, vol. 38, pp. 13443-13446.
138. C. Weber, C. Klingshirn, D. S. Chemla, D. A. B. Miller, J. E. Cunningham and C. Ell. *Gain measurements and band-gap renormalization in GaAs/Al_xGa_{1-x}As multiple-quantum-well structures*. Phys. Rev. B, 1988, vol. 38, pp. 12748-12751.
139. 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.

140. 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_{0,3}Ga_{0,7}As квантовых ям*. Известия АН БССР, серия физ.-мат. наук, 1990, № 6, с. 19-21.
141. A.I. Bobrysheva, I.I. Dobinda, V.Yu. Ivanov, P.I. Perov, I.M. Razdobreev, Y.G. Shekun, *Picosecond Kinetics of Photoluminescence in GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As Multiquantum Well Structures*, Proceedings of the Eighth International Conference of Ternary and Multinary Compounds, Kishinev, USSR, September 11-14, 1990, pp. 539 - 543.
142. 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.
143. A. P. Alivisatos. *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots*. Science, 1996, vol. 271, pp. 933-937.
144. V. I. Klimov. *Linear and nonlinear optical spectroscopy of semiconductor nanocrystals* in Nanostructured Materials and Nanotechnology, Chapter 13, ed. H. Nalwa, Academic Press, San Diego, USA, 2002, pp. 563-639.
145. J. A. Hollingsworth and V. I. Klimov. *"Soft" Chemical Synthesis and Manipulation of Semiconductor Nanocrystals* in Nanocrystal Quantum Dots, 2nd ed., Chapter 1, ed. V. I. Klimov, Taylor and Francis Group, CRC Press, Boca Raton, USA, 2010, pp.1-61.
146. S. Wu, H. Liu, H. Liu, Z. Wu, Z. Du and Z. A Schelly. *Synthesis and bandgap variation of molecular-size CdSe clusters via electroporation of vesicles*. Nanotechnology, 2007, vol. 18, pp. 485607-485612.
147. S. Botti. *Fullerene-like CdSe nanoparticles* in Handbook of Nanophysics, Vol. 3: Nanoparticles and Quantum Dots. Chapter 8.1, ed. K. D. Sattler, Taylor and Francis Group, CRC Press, Honolulu, USA, 2010, pp. 8-1 - 8-22.
148. А. И. Екимов, А. А. Онущенко, В. А. Цехомский. *Экситонное поглощение кристаллами CuCl в стеклообразной матрице*. Физика и химия стекла, 1980, т. 6, вып. 4, с. 511-512.
149. А. И. Екимов, А. А. Онущенко. *Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников*. Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 40, вып. 8, с. 337-340.

150. R. Rossetti, S. Nakahara, and L. E. Brus. *Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution*. J. Chem. Phys., 1983, vol. 79, pp. 1086-1088.
151. Ал. Л. Эфрос, А. Л. Эфрос. *Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре*. ФТП, 1982, т. 16, вып. 7, с.1209-1214.
152. L. E. Brus. *A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites*. J. Chem. Phys., 1983, vol. 79, pp. 5566-5571.
153. Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*. Москва: Наука, 1972, с.584.
154. L.C. Lew Yan Voon, M. Willatzen, *The k-p Method: Electronic Properties of Semiconductors*, Berlin: Springer-Verlag, 2009, p. 445.
155. З. Флюгге. *Задачи по квантовой механике. Том I*. Москва: Мир, 1974, с. 341.
156. J.-B. Jeon, Yu, M. Sirenko, K. W. Kim, M. A. Littlejohn and M. A. Stroschio. *Valence band parameters of wurtzite materials*. Solid State Commun. 1996, vol. 99, pp. 423-426.
157. O. Madelung (ed.), U. Rössler (ed.), M. Schulz (ed.). *Cadmium selenide (CdSe) valence band splitting parameters, hexagonal modification in II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetic Compounds; part of Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. III/17B-22A-41B, Chapter 581, Berlin: Springer-Verlag, 1999, p.721.
158. A. Baldereschi, N. O. Lipari. *Spherical Model of Shallow Acceptor States in Semiconductors*. Phys. Rev. B, 1973, vol. 8, p.2697-2709.
159. J. -B. Xia. *Electronic structures of zero-dimensional quantum wells*. Phys. Rev. B, 1989, vol. 40, pp.8500-8507.
160. 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.

161. H. Fu, L. W. Wang, and A. Zunger. *Applicability of the $k.p$ method to the electronic structure of quantum dots*. Phys. Rev. B, 1998, vol. 57, pp. 9971- 9987.
162. Al. L. Efros and M. Rosen. *Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals: Effect of band coupling*. Phys. Rev. B, 1998, vol. 58, pp. 7120- 7135.
163. E. P. Pokatilov, V. A. Fonoberov, V. M. Fomin, and J. T. Devreese. *Electron and hole states in quantum dot quantum wells within a spherical eight-band model*. Phys. Rev. B, 2001, vol. 64, pp. 245329-245335.
164. Al. L. Efros. *Luminescence polarization of CdSe microcrystals*. Phys. Rev. B, 1992, vol. 46, pp. 7448–7458.
165. Al. L. Efros and A.V. Rodina. *Band-edge absorption and luminescence of nonspherical nanometer-size crystals*. Phys. Rev. B, 1993, vol. 47, pp. 10005-10007.
166. T. Takagahara. *Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots*. Phys. Rev. B, 1993, vol. 47, p. 4569 -4584.
167. V. I. Klimov. *Mechanisms for Photogeneration and Recombination of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals: Implications for Lasing and Solar Energy Conversion*. J. Phys. Chem. B, 2006, vol. 110, pp. 16827-16845.
168. M. Nirmal, D.J. Norris, M. Kuno, M.G. Bawendi, Al.L. Efros, and M. Rosen. *Observation of the "Dark Exciton" in CdSe Quantum Dots*. Phys. Rev. Lett., 1995, vol. 75, pp. 3728-3731.
169. Л. Е. Воробьев, Е. Л. Ивченко, Д. А. Фирсов, В. А. Шалыгин. *Оптические свойства наноструктур*. Санкт-Петербург: Наука, 2001, с. 188.
170. R. Dingle and C. H. Henry. *Quantum effects in heterostructure lasers*. U.S. Patent, № 3982207, Sept. 21, 1976.
171. Y. Arakawa and H. Sakaki. *Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current*. Appl. Phys. Lett., 1982, vol. 40, pp. 939-941.
172. M. Asada, Y. Miyamoto, and Y. Suematsu. *Gain and the Threshold of Three-Dimensional Quantum-Box Lasers*. IEEE J. Quantum Electron., 1986, vol. QE-22, pp.1915 -1921.
173. В. Ф. Гантмахер, И. Б. Левинсон. *Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках*. Москва: Наука, 1984, с. 352.

174. S.S. Prabhu, A.S. Vengurlekar, S.K. Roy, and J. Shah. *Nonequilibrium dynamics of hot carriers and hot phonons in CdSe and GaAs*. Phys. Rev. B, 1995, vol. 51, pp. 14233-14246.
175. U. Bockelmann and G. Bastard. *Phonon scattering and energy relaxation in two-, one-, and zero-dimensional electron gases*. Phys. Rev. B, 1990, vol. 42, pp. 8947-8951.
176. H. Benisty, C. M. Sotomayor-Torrès, and C. Weisbuch. *Intrinsic mechanism for the poor luminescence properties of quantum-box systems*. Phys. Rev. B, 1991, vol. 44, pp.10945-10948.
177. 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.
178. I. Vurgaftman and J. Singh. *Effect of spectral broadening and electron-hole scattering on carrier relaxation in GaAs quantum dots*. Appl. Phys. Lett., 1994, vol. 64, pp. 232-234.
179. P. C. Sercel. *Multiphonon-assisted tunneling through deep levels: A rapid energy-relaxation mechanism in nonideal quantum-dot heterostructures*. Phys. Rev. B, 1995, vol. 51, pp.14532-14541.
180. T. Inoshita and H. Sakaki. *Electron relaxation in a quantum dot: Significance of multiphonon processes*. Phys. Rev. B, 1992, vol. 46, pp. 7260-7263.
181. P. Guyot-Sionnest, M. Shim, C. Matranga, and M. Hines. *Intraband relaxation in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B, 1999, vol. 60, pp. R2181-R2184.
182. A. W. E. Minnaert, A. Yu. Silov, W. van der Vleuten, J. E. M. Haverkort, and J. H. Wolter. *Fröhlich interaction in InAs/GaAs self-assembled quantum dots*. Phys. Rev. B, 2001, vol. 63, pp. 75303-75306.
183. J. Urayama, T.B. Norris, H. Jiang, J. Singh, and P. Bhattacharya. *Observation of Phonon Bottleneck in Quantum Dot Electronic Relaxation*. Phys. Rev. Lett., 2001, vol. 86, pp. 4930-4933.
184. V. I. Klimov and D.W. McBranch. *Femtosecond IP-to- 1S Electron Relaxation in Strongly Confined Semiconductor Nanocrystals*. Phys. Rev. Lett., 1998, vol. 80, pp. 4028-4031.

185. M. Braskén, M. Lindberg, M. Sopanen, H. Lipsanen, and J. Tulkki. *Temperature dependence of carrier relaxation in strain-induced quantum dots*. Phys. Rev. B, 1998, vol. 58, pp. R15993-R15996.
186. B. Ohnesorge, M. Albrecht, J. Oshinowo, A. Forchel, and Y. Arakawa. *Rapid carrier relaxation in self-assembled In_xGa_{1-x}As/GaAs quantum dots*. Phys. Rev. B, 1996, vol. 54, pp. 11532-11538.
187. U. Woggon, H. Giessen, F. Gindele, O. Wind, B. Fluegel, and N. Peyghambarian. *Ultrafast energy relaxation in quantum dots*. Phys. Rev. B, 1996, vol. 54, pp. 17681-17690.
188. Ю. В. Вандышев, В. С. Днепровский, В. И. Климов. *Проявление уровней размерного квантования в спектрах нелинейного пропускания полупроводниковых микрокристаллов*. Письма в ЖЭТФ, 1991, т. 53, вып. 6, с. 301-306.
189. Ю. В. Вандышев, В. С. Днепровский, В. И. Климов. *Динамика нелинейных переходов и нелинейная восприимчивость полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек)*. ЖЭТФ, 1992, т. 101, вып. 1, с. 270-283.
190. В. И. Климов. *Спектры нелинейного поглощения и нелинейных восприимчивостей полупроводниковых квазинульмерных структур*. ФТТ, 1992, т. 34, вып. 8, с. 2472-2481.
191. V. Capozzi. *Direct and indirect excitonic emission in GaSe*. Phys. Rev. B, 1981, vol. 23, pp. 836-840.
192. 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.
193. V. Mizeikis, V. G. Lyssenko, J. Erland, and J. M. Hvam. *Excitonic optical nonlinearities and transport in the layered compound semiconductor GaSe*. Phys. Rev. B, 1995, vol. 51, № 23, pp. 16651-16659.
194. Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский. *Квазичастицы в физике конденсированного состояния*. Москва: Физматлит, 2005, с. 632.
195. E. Mooser, M. Schluter. *The band-gap excitons in Gallium Selenide*. Nuovo Cimento B, 1973, vol. I8, № 1, pp.164 – 208.

196. C. Klingshirn. *High Excitation Effects and Nonlinear Optics* in Semiconductor Optics, Chapter 19, Berlin Heidelberg New York: Springer 2007, pp. 467-482.
197. A. Mercier, E. Mooser, J. P. Voitchovsky. *Exciton-exciton and exciton-carrier scattering in GaSe*. Phys. Rev. B, 1975, vol.11, pp. 2243-2250.
198. H. Haug and S. Koch. *On the theory of laser action in dense exciton systems*. Phys. Stat. Sol. (B), 1977, vol.82, pp.531-543.
199. H. Haug. *On the phase transitions for the electronic excitations in semiconductors*. Z. Physik B, 1976, vol.24, pp. 351-360.
200. L. A. Ablova, A. I. Bobrysheva, A. V. Lelyakov, S. A. Moskalenko and P. I. Khadzhi. *Radiative recombination of excitons in semiconductors at high excitation intensities*. J. Luminescence, 1973, vol. 8, pp. 82-88.
201. П. И. Хаджи. *Кинетика рекомбинационного излучения экситонов и биэкситонов в полупроводника*. Кишинев: Штиинца, 1977, с. 244.
202. C. Benoit a la Guillaume, J.-M. Debever and F. Salvan. *Radiative recombination in highly excited CdS*. Phys. Rev., 1969, vol.177, pp. 567-580.
203. T. Kobayashi, Y. Segawa, S. Namba. *Picosecond decay kinetics of CdS luminescence studied by a streak camera*. Solid State Commun., 1979, vol. 31, pp. 253-256.
204. В. А. Зубов. *Методы измерения характеристик лазерного излучения*. Москва: Наука, 1973, с. 191.
205. 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.
206. О. П. Исакова, Ю. Ю. Тарасевич. *Обработка и визуализация данных физических экспериментов с помощью пакета Origin*. Астрахань: АстраГУ, 2007, с. 67.
207. Справочник по лазерной технике. Под ред. А. П. Напартовича. Москва: Энергоатомиздат, 1991, с. 544.

208. 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.
209. Г. Л. Беленький, М. О. Годжиев, Э. Ю. Салаев, Е. Т. Алиев. *Высокотемпературная электронно-дырочная жидкость в слоистых кристаллах InSe, GaSe, GaS*. ЖЭТФ, 1986, т.91, вып.5, с. 1886-1896.
210. Y. Yoshikuni, H. Saito, S. Shionoya. *Luminescence of high density electron-hole plasma in CdSe at elevated temperature*. Solid State Commun., 1979, vol. 32, pp. 665-668.
211. H. Münzel, A. Steckenborn, D. Bimberg. *Hot electrons in cold semiconductors: GaAs, InP and CdTe*. Journal of Luminescence. 1981, vol. 24–25, Part 2, pp. 569-572.
212. L. Pavesi, J. L. Staehli, V. Capozzi. *Mott transition of the excitons in GaSe*. Phys. Rev.B, 1989, vol. 39, №15, pp. 10982-10994.
213. 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.
214. A. Frova, Ph. Schmid, A. Grisel and F. Levy. *The Electron–Hole System in GaSe at High Densities*. Solid State Commun., 1977, vol. 23, № 1, pp. 45–48.
215. S. S. Yao, J. Buchert, R. R. Alfano. *Time-resolved picosecond absorption spectroscopy of the layered compound gallium selenide*. Phys. Rev. B, 1982, vol. 25, №10, pp. 6534-6537.
216. S. S. Yao, R. R. Alfano. *Screening of optical-phonon —hole interaction by photogenerated carriers in the layered semiconductor gallium selenide*. Phys. Rev. B, 1982, vol. 26, №8, pp. 4781-4784.
217. А. Г. Кязым-заде, В. М. Салманов, А. А. Салманова, А. М. Алиева, Р. З. Ибаева. *Фотопроводимость и люминесценция кристаллов GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения*. ФТТ, 2010, т. 44, вып. 3, с. 306-309.
218. Г. Корн, Т. Корн. *Справочник по математике*. Москва: Наука, 1973, с. 832.
219. О. Маделунг. *Теория твердого тела*. Москва: Наука, 1980, с. 418.
220. Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника*. Москва: Мир, 1976, с.431.

221. Дж. Займан. *Принципы теории твердого тела*. Москва: Мир, 1974, с. 472.
222. Г. Н. Галкин, Л. М. Блинов, В. С. Вавилов, А. Г. Соломатин. *Плазменный резонанс на неравновесных носителях в полупроводниках*. Письма в ЖЭТФ, 1968, т. 7, вып.3, с. 93-96.
223. A. J. Alcock, P. B. Corkum, and D. J. James. *A fast scalable switching technique for high-power CO₂ laser radiation*. Appl. Phys. Lett., 1975, vol. 27, pp. 680-682.
224. C. Rolland and P. B. Corkum. *Generation of 130-fsec midinfrared pulses*. J. Opt. Soc. Am. B, 1986, vol. 12, pp. 1625-1629.
225. B. Mayer, C. Schmidt, J. Bühler, D. V. Seletskiy, D. Brida, A. Pashkin and A. Leitenstorfer. *Sub-cycle slicing of phase-locked and intense midinfrared transients*. New J. Phys., 2014, vol. 16, pp. 63033-63043.
226. G. Ramakrishnan, G. K. P. Ramanandan, A. J. L. Adam, Man Xu, N. Kumar, R. W. A. Hendrikx, and P. C. M. Planken. *Enhanced terahertz emission by coherent optical absorption in ultrathin semiconductor films on metals*. Opt. Express, 2013, vol. 21, pp.16784- 16798.
227. G. Ramakrishnan, N. Kumar, G. K. P. Ramanandan, A. J. L. Adam, R. W. A. Hendrikx, and P. C. M. Planken. *Plasmon-enhanced terahertz emission from a semiconductor/metal interface*. Appl. Phys. Lett., 2014, vol. 104, pp. 71104- 71107.
228. M. Haiml, R. Grange, U. Keller. *Optical characterization of semiconductor saturable absorbers*. Appl. Phys. B, 2004, vol. 79, pp. 331-339.
229. U. Keller and A. C. Tropper. *Passively modelocked surface-emitting semiconductor lasers*. Physics Reports, 2006, vol. 429, pp. 67-120.
230. D. J. H. C. Maas, B. Rudin, A.-R. Bellancourt, D. Iwaniuk, S. V. Marchese, T. Südmeyer and U. Keller. *High precision optical characterization of semiconductor saturable absorber mirrors*. Opt. Exp., 2008, vol. 16, pp. 7571-7579.
231. R. Fluck, B. Braun, E. Gini, H. Melchior, U. Keller. *Passively Q-switched 1.34 μm Nd:YVO₄ microchip laser using semiconductor saturable absorber mirrors*. Optics Lett., 1997, vol. 22, pp. 991-993.

232. R. Fluck, R. Häring, R. Paschotta, E. Gini, H. Melchior, U. Keller. *Eyesafe pulsed microchip laser using semiconductor saturable absorber mirrors*. Appl. Phys. Lett., 1998, vol. 72, pp. 3273-3275.
233. Y. Chen, R. Cingolani, L. C. Andreani, F. Bassani and J. Massies. *Photoluminescence in quantum well and bulk GaAs: a direct comparative study*. Nuovo Cimento D, 1988, vol. 10, №7, pp 847-859.
234. R. Kumar, A. S. Vengurlekar, and S. S. Prabhu, J. Shah and L. N. Pfeiffer. *Picosecond time evolution of free electron-hole pairs into excitons in GaAs quantum wells*. Phys. Rev. B, 1994, vol. 54, №7, pp 4891-4897.
235. A. Vinnattieri, J. Shah, T. C. Damen, D. S. Kim, L. N. Pfeiffer, M. Z. Maialle, and L. J. Sham. *Exciton dynamics in GaAs quantum wells under resonant excitation*. Phys. Rev. B, 1994, vol. 50, №15, pp 10868–10879.
236. R. C. Miller, D. A. Kleinman, A. C. Gossard. *Energy-gap discontinuities and effective masses for GaAs-Al_xGa_{1-x}As quantum wells*. Phys. Rev. B, 1984, vol.29, №12, pp. 7085-7087.
237. Кавокин А.В., Несвижский А.И., Сейсян Р.П. *Экситон в полупроводниковой квантовой яме и сильном магнитном поле*. ФТП, 1993, т. 27, вып. 6 с. 977–989.
238. R. C. Miller, A. C. Gossard, D. A. Kleinman, and O. Munteanu. *Parabolic quantum wells with the GaAs-Al_xGa_{1-x}As system*. Phys. Rev. B, 1984, vol.29, №6, pp. 3740-3743.
239. G. Wicks, W. I. Wang, C. E. C. Wood, L. F. Eastman, and L. Rathbun. *Photoluminescence of Al_xGa_{1-x}As grown by molecular beam epitaxy*. J. Appl. Phys. 1981, vol.52, №9, pp. 5792-5796.
240. 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.
241. J. M. Weisenfeld and A. J. Taylor. *Picosecond band filling in highly excited In-Ga-As-P films*. Phys. Rev. B, 1986, vol. 34, №12, pp. 8740-8749.
242. H. Haug, S. W. Koch. *Semiconductor laser theory with many-body effects*. Phys. Rev. A, 1989, vol. 39, №4, pp. 1887-1898.

243. Y. Kuramoto and H. Kamimura. *Theory of Two-Dimensional Electron-Hole Liquids – Application to Layer-Type Semiconductors*. J. Phys. Soc. Japan, 1974, vol. 37, pp. 716-723.
244. 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.
245. Р. П. Сейсян. *Спектроскопия диамагнитных экситонов*. Москва: Наука, 1984, с.272.
246. D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood and C. A. Burrus. *Novel hybrid optically bistable switch: The quantum well self electro-optic effect device*. *Appl. Phys. Lett.* 1984, vol. 45, pp. 13-15.
247. S. Schmitt-Rink, C. Ell, S.W. Koch, H.E. Schmidt, H. Haug. *Subband-level renormalization and absorptive optical bistability in semiconductor multiple quantum well structures*. *Solid State Commun.* 1984, vol. 52, pp. 123-125.
248. L. E. Adams, E. S. Kintzer, M. L. Ramaswamy, J. G. Fujimoto, U. Keller and M. T. Asom. *Modelocking of a broad area semiconductor laser using a MQW saturable absorber*. *Optics Lett.*, 1993, vol. 18, pp. 1940-1942.
249. T. Sizer, T. K. Woodward, U. Keller, K. Sauer, T.-H. Chiu, D. L. Sivco, and A. Y. Cho. *Measurement of Carrier Escape Rates, Exciton Saturation Intensity, and Saturation Density in Electrically Biased Multiple-Quantum-Well Modulators*. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1994, vol. 30, pp. 399-407.
250. L. R. Brovelli, M. Lanker, U. Keller, K. W. Goossen, J. A. Walker, and J. E. Cunningham. *An antiresonant Fabry-Perot quantum well modulator to actively modelock and synchronize solid-state lasers*. *Electronics Lett.*, 1995, vol. 31, pp. 381-382.
251. U. Keller, K. J. Weingarten, F. X. Kärtner, D. Kopf, B. Braun, I. D. Jung, R. Fluck, C. Hönninger, N. Matuschek, J. Aus der Au. *Semiconductor saturable absorber mirrors (SESAMs) for femtosecond to nanosecond pulse generation in solid-state lasers*. *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics*, 1996, vol. 2, pp. 435-453.
252. V. E. Kisel, A. E. Troshin, V. G. Shcherbitsky, N. V. Kuleshov, V. N. Matrosov, T. A. Matrosova, M. I. Kupchenko, F. Brunner, R. Paschotta, F. Morier-Genoud, and U. Keller.

- Femtosecond pulse generation with a diode-pumped Yb³⁺:YVO₄ laser.* Optics. Lett., 2005, vol. 30, pp. 1150-1152.
253. A. Klenner, M. Golling, U. Keller. *High peak power gigahertz Yb:CALGO laser.* Optics Express, 2014, vol. 22, No. 9, pp. 11884-11891.
254. C. J. Saraceno, F. Emaury, C. Schriber, M. Hoffmann, M. Golling, T. Südmeyer, U. Keller. *Ultrafast thin disk laser with 80 μJ pulse energy and 240 W of average power.* Optics Letters, 2014, vol. 39, No. 1, pp. 9-12.
255. А. А. Ключанов, В. Гурзу. *Многоплазмонное лазерное усиление в размерно-ограниченных системах.* ФТТ, 2005, т. 47, вып.9, с. 1695-1697.
256. V. Ryzhii, I. Khmyrova, and M. Shur. *Terahertz photomixing in quantum well structures using resonant excitation of plasma oscillations.* J. Appl. Phys. 2002, vol. 91, pp.1875–1881.
257. B. Ferguson and X.-C. Zhang. *Materials for terahertz science and technology.* Nature Materials. 2002, vol. 1, pp. 26–33.
258. I. I. Dobinda. *Transient Differential Transmission Spectroscopy of CdSe/ZnS Quantum Dots at High Optical Excitation.* Mold. J. Phys. Sciences, 2007, vol. 6, № 3-4, pp. 373-380,
259. I. I. Dobinda. *Photoluminescence Excitation Spectroscopy of CdSe/ZnS Quantum Dots.* Mold. J. Phys. Sciences, 2007, vol. 6, № 3-4, pp. 381-387.
260. A. Penzkofer and W. Kaiser. *Generation of picosecond light continua by parametric four-photon interactions in liquids and solids.* Optical and Quantum Electronics, 1977, vol. 9, pp. 315-349.
261. S. Belke, R. Gase and K. Vogler. *On the generation of picosecond light continua depending on various nonlinear processes.* Optical and Quantum Electronics. 1980, vol. 12, pp. 9-15.
262. M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus. *Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters.* Phys. Rev. Lett., 1990, vol. 65, pp. 1623-1626.
263. D. J. Norris and M. G. Bawendi. *Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots.* Phys. Rev. B, 1996, vol. 53, pp.16338-16346.

264. С. В. Гупалов, Е. Л. Ивченко. *Тонкая структура экситонных уровней в нанокристаллах CdSe*. ФТТ, 2000, т. 42, вып. 11, с.1976-1984.
265. D. J. Norris, Al. L. Efros, M. Rosen, and M. G. Bawendi. *Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B, 1996, vol. 53, pp. 16347-16354.
266. Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, and M.G. Bawendi. *Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states*. Phys. Rev. B, 1996, vol. 54, pp. 4843-4856.
267. M. Achermann, M. A. Petruska, S. A. Crooker and V. I. Klimov. *Picosecond Energy Transfer in Quantum Dot Langmuir-Blodgett Nanoassemblies*. J. Phys. Chem. B, 2003, vol. 107, pp. 13782-13787.
268. T. Förster. *Energiewanderung und fluoreszenz*. Naturwissenschaften, 1946, vol. 33, pp. 166-175.
269. J. R. Lakowicz. *Energy Transfer*. In book: Principles of Fluorescence Spectroscopy. J. R. Lakowicz (ed.). Springer, Berlin Heidelberg New York, 2006, pp. 443-476.
270. P. Y. Yu and M. Cardona. *Luminescence Excitation Spectroscopy*. In book: Fundamentals of semiconductors; physics and materials properties. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2001, pp.369-375.
271. V. I. Klimov. *Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals*. J. Phys. Chem. B, 2000, vol. 104, pp. 6112-6123.
272. V. I. Klimov. *Multiexciton Phenomena in Semiconductor Nanocrystals* in Nanocrystal Quantum Dots, 2nd ed., Chapter 5, ed. V. I. Klimov, Taylor and Francis Group, CRC Press, Boca Raton, USA, 2010, pp.147-213.
273. Ю. В. Вандышев, В. С. Днепровский, В. И. Климов, Д. К. Окороков. *Лазерная генерация в полупроводниковой квазинульмерной структуре на переходе между уровнями размерного квантования*. Письма в ЖЭТФ, 1991, т. 54, с. 441-444.
274. V. S. Dneprovskii, V. I. Klimov, D. K. Okorokov and Yu. V. Vandyshev. *Strong optical nonlinearities and laser emission of semiconductor microcrystals*. Solid State Commun. 1992, vol. 81, pp. 227-230.

275. 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*. ФТТ, 2007, т. 49, вып.4, с.741-744.
276. B. Rudin, V. J. Wittwer, D. J. H. C. Maas, M. Hoffmann, O. D. Sieber, Y. Barbarin, M. Golling, T. Südmeyer, and U. Keller. *High-power MIXSEL: an integrated ultrafast semiconductor laser with 6.4 W average power*. Opt. Express, 2010, vol. 18, pp. 27582–27588.
277. M. Hoffmann, O. D. Sieber, V. J. Wittwer, I. L. Krestnikov, D. A. Livshits, Y. Barbarin, T. Südmeyer, and U. Keller. *Femtosecond high-power quantum dot vertical external cavity surface emitting laser*. Opt. Express, 2011, vol. 19, pp. 8108–8116.
278. V. J. Wittwer, M. Mangold, M. Hoffmann, O. D. Sieber, M. Golling, T. Sudmeyer, and U. Keller. *High-power integrated ultrafast semiconductor disk laser: multi-Watt 10 GHz pulse generation*. Electron. Lett., 2012, vol. 48, pp. 1144–1145.
279. Z. Y. Zhang, A. E. H. Oehler, B. Resan, S. Kurmulis, K. J. Zhou, Q. Wang, M. Mangold, T. Südmeyer, U. Keller, K. J. Weingarten, R. A. Hogg. *1.55 μm InAs/GaAs quantum dots and high repetition rate quantum dot SESAM modelocked laser*. Scientific Reports, 2012, vol. 2, pp. 1-5.
280. M. Mangold, S. M. Link, A. Klenner, C. A. Zaugg, M. Golling, B. W. Tilma, and U. Keller. *Amplitude noise and timing jitter characterization of a high-power Mode-Locked Integrated External-Cavity Surface Emitting Laser*. IEEE Photon. J., 2014, vol. 6, pp. 1–9.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

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_{0,3}Ga_{0,7}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_xGa_{1-x}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. *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.

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_{0,3}Ga_{0,7}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 фотолюминесценции квантовых ям GaAs/Al_{0,3} Ga_{0,7}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 3rd 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_{0,3}Ga_{0,7}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_xGa_{1-x}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. Днепроvский. *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.
- 7 статей, 5 докладов (в трудах конференций), 7 тезисов. Всего 19 научных работ.

ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ

Нижеподписавшийся, заявляю под личную ответственность, что материалы, представленные в докторской диссертации, являются результатом личных научных исследований и разработок. Осознаю, что в противном случае, буду нести ответственность в соответствии с действующим законодательством.

Добындэ Игорь _____

Дата: _____

CURRICULUM VITAE

Numele de familie și prenume Dobîndă_Igor
Data și locul nașterii 08.08.1955, Chișinău
Cetățenia Moldova
Studii:
Superiore: locul Institutul Politehnic din Chișinău,
perioada 1972 – 1977,
calificarea Dispozitive cu semiconductoare.



Doctorat: locul Universitatea de Stat „Lomonosov” din Moscova, Rusia,
perioada 1977 – 1980,
calificarea 01.04.03 – Radiofizică include și radiofizică cuantice.

Activitatea profesională: Institutul de Fizică Aplicată al AȘM,
Laboratorul Fizica Teoretică,
1980 – 1983, Inginer superior;
1983 -1991, Cercetător științific inferior;
1991 – pînă prezent, Cercetător științific.

Domeniile de interes științific: Procesele de relaxare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în structuri de volum, în gropile cuantice și în punctele cuantice.

Participarea la proiectele științifice naționale și internaționale:

1. Программа основных направлений фундаментальных исследований и разработок по созданию оптической сверхвысокопроизводительной вычислительной машины Академии Наук СССР (ОСВМ АН). 1989 - 1991.
2. Perechi electron-gol și excitoni înalta densitate în puncte, fire și gropi cuantice de semiconductor. Proiectul internațional din cadrul Acordului Suplimentar dintre AȘM și Fondul de Cercetări Fundamentale (FCFR) din Rusia. 2006 – 2007.
3. Fenomenul multi-exciton și multi-electron-gol în nanostructuri de semiconductor. Proiectul internațional din cadrul Acordului Suplimentar dintre AȘM și FCFR din Rusia. 2008 – 2009.

4. Condensarea Bose-Einstein a excitonilor în semiconductori și a atomilor în capcane. Național (Instituțional). Fundamental. 2010 – 2015.

Participarea la foruri științifice (naționale și internaționale):

- 1990 Eighth International Conference of Ternary and Multinary Compounds, Kishinev, USSR.
- 1990 II Всесоюзное совещание “Оптическая бистабильность и оптические вычислительные устройства”, Минск, Беларусь.
- 1991 14th International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, St. Petersburg, Russia.
- 1992 International Topical Meeting on Photonic Switching, Minsk, Belarus.
- 2005 Conferința fizicienilor din Moldova, Chișinău, R. Moldova.
- 2006 Научная конференция МГУ ”Ломоносовские чтения – 2006”, Москва, Россия.
- 2006 14th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology", St. Petersburg, Russia.
- 2006 3rd International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chișinău, R. Moldova.
- 2007 International Conference “Nanomeeting: Physics, Chemistry and Application of Nanostructures”, Minsk, Belarus.
- 2007 VIII Российская конференция по физике полупроводников “Полупроводники - 2007”, Екатеринбург, Россия.
- 2007 International Conference on Coherent and Nonlinear Optics / International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT-2007), Minsk, Belarus.
- 2010 5th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chișinău, R. Moldova.
- 2014 2nd International research and practice conference Nanotechnology and Nanomaterials, Lviv, Ukraine.
- 2014 5th Conference of the Physicists of Moldova, Kishinev, Moldova.
- 2014 7th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics, Chișinău, R. Moldova.
- 2014 15th International Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures, Montpellier, France.
- 2015 International Conference on Optics of Excitons in Confined Systems (OECS 2015), Jerusalem, Israel.

Lucrări științifice și științifico-metodice publicate:

14 articole, din care 2 articole publicate fără coautori, 6 materiale ale comunicărilor științifice și 26 teze ale comunicărilor științifice.

Cunoașterea limbilor: Rusa (materna),
Româna (mediu),
Engleza (avansat).

Date de contact:

Adresa de serviciu str. Academiei, 5
Telefon de serviciu (022)738084
Email dobinda55@rambler.ru

БЛАГОДАРНОСТИ

Считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность моим научным руководителям и учителям – академику АНМ, профессору С. А. Москаленко и профессору В. С. Днепровскому. Автор признателен своим коллегам, сотрудникам лаборатории Теоретической физики ИПФ АНМ, а также профессору И. В. Белоусову и профессору П. И. Хаджи за многочисленные обсуждения результатов работы.

Особую благодарность выражаю академику АНМ Л. Л. Кулюку и профессору Н. Н. Сырбу, взявших на себя труд внимательно прочесть диссертацию и высказавших ряд полезных замечаний.