

## ESTUDI DE L'EVOLUCIÓ EN PRESSIÓ HIDROSTÀTICA DELS EXCITONS LLIGATS A PARELLS $NN_1$ EN EL GaP

per

NARCÍS MESTRES I ANDREU

De la Secció de Física de la SCCFQM.

### 1. INTRODUCCIÓ

El nombre creixent d'aplicacions pràctiques dels semiconductors en el domini de l'òptica (díodes electroluminescents, generadors d'infraroigs, làsers, detectors, etc.), i llur fabricació relativament fàcil han fet que en els darrers anys s'estiguin estudiant intensivament i sistemàticament. Els semiconductors amb un *interval d'energia prohibit* (gap) suficientment gran per a donar emissió de llum en el visible són de gran interès per a l'obtenció de díodes electroluminescents.

El GaP és un compost III-V de fàcil sintetització en el laboratori i amb un interval d'energia prohibit suficientment gran per a la fabricació de dispositius en la regió groc-verd de l'espectre ( $E_{\text{gap}} = 2,33$  ev). Té, però, l'inconvenient que és un semiconductor d'interval prohibit indirecte, la qual cosa resta efectivitat al procés de luminescència a qualsevol temperatura. És, però, conegut que les propietats dels semiconductors són en molts casos dominades per les impureses que en molt petites proporcions poden arribar a dominar els efectes òptics i de transport. La presència d'impureses pot donar lloc a l'existència d'excitons lligats. En aquest cas l'electró es troba fortament localitzat en l'espai real; la descomposició espectral de la seva funció d'ona fa intervenir un gran nombre de components en l'espai de moments, la qual cosa comporta taxes elevades de recombinacions irradiants fins i tot en els semiconductors d'interval prohibit indirecte com el GaP.

L'estudi dels excitons lligats a la impuresa isoelectrònica de nitrogen en el GaP és d'un gran interès. D'una part, per llurs aplicacions tècniques, com és ara la fabricació de díodes electroluminescents de llum

verda a partir del GaP: N, i, d'altra part, per causa de les peculiaritats que presenta llur espectre de luminescència; l'existència d'excitons lligats a un parell d'àtoms de nitrogen, quan llur concentració augmenta, proporciona un instrument únic per a comprendre el mecanisme de lligam d'un parell electró-forat a un centre no carregat.

El gran interès que representa el problema de l'excitó lligat a aquesta impuresa isoelectrònica ha fet necessari un estudi profund de tipus experimental amb la finalitat d'observar clarament el comportament dels estats. La nostra contribució ha consistit en un estudi de llur evolució en pressió hidrostàtica, fins a 8 Kb, a molt baixa temperatura ( $\sim 2^\circ \text{K}$ ). És essencial de treballar a baixa temperatura per a tenir una bona resolució dels diferents estats, bo i eliminant l'eixamplament causat per efectes tèrmics.

## 2. LA IMPURESA DE NITROGEN EN EL GaP

El GaP és un semiconductor de tipus III-V que té la mateixa estructura que la blenda; la xarxa de Bravais associada és la cúbica centrada en les cares, i el grup puntual és el grup tetraèdric Td.

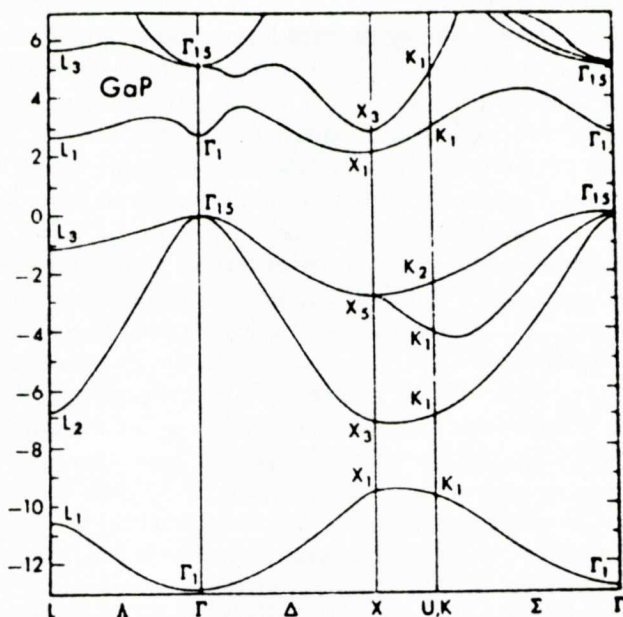


Fig. 1. Estructura de bandes del GaP, (sense tenir en compte la interacció spin-òrbita).

En els aïllants i semiconductors, quan un fotó és absorbit, l'atracció coulombiana entre l'electró i el forat pot comportar la formació d'un estat excitat en el qual ambdues partícules resten lligades a la manera d'un àtom d'hidrogen. Aquest estat excitat, que és conegut amb el nom d'excitó, té una energia de formació inferior a l'interval d'energia prohibit del material, ja que aquesta és l'energia mínima necessària per a la creació d'un parell electró-forat lliures.

A més a més d'aquests excitons dits lliures (perquè llur funció d'ona és formada per estats de Bloch de la xarxa perfecta amb simetria de translació), l'any 1958<sup>1</sup> hom va predir l'existència d'excitons lligats a defectes o impureses.

El nitrogen, en el GaP, és una impuresa substitucional i isoelectrònica del fòsfor; és a dir, tenen el mateix nombre d'electrons perifèrics. L'escala d'electronegativitats ens mostra que el N és més electronegatiu que el P, la qual cosa fa pensar que ha de poder lligar un electró o almenys ha de representar un potencial atractiu per als electrons.

Hi ha tres tipus diferents de complexos excitònics associats a la presència de la impuresa de nitrogen en el GaP:

L'excitó lligat a un sol àtom de nitrogen que dóna lloc a les anomenades línies A i B.<sup>2</sup>

Per a dopatges més elevats ( $\sim 10^{19}$  àtoms de N/cm<sup>3</sup>), dos àtoms de nitrogen que són a prop poden lligar un excitó més fortament. Quan la distància entre els membres d'un parell d'àtoms creix, l'excitó és lligat amb energia que s'acosta més a la de l'excitó lligat a un sol àtom de nitrogen. Per tant, s'atribueixen les línies d'energia més baixa,  $NN_1$ , a dos àtoms de nitrogen que substitueixen els dos àtoms de fòsfor que eren més a prop.  $NN_2$  correspon a dos àtoms de nitrogen situats en la posició de segons veïns, i així successivament fins a  $NN_{10}$ .<sup>2</sup>

Merz *et al.*<sup>3</sup> mostraren l'existència d'un tercer tipus de complex excitònic associat a la presència de nitrogen en el GaP. És l'anomenada molècula excitònica, formada per dos excitons lligats a un sol àtom de nitrogen.

## 2. 1. Aspectes cristal·logràfics

El nitrogen és una impuresa substitucional i isoelectrònica del fòsfor. L'efecte de la substitució es tradueix per una deformació local de la xarxa cristal·lina<sup>4</sup> que es pot interpretar qualitativament comparant els diferents valors dels radis atòmics del nitrogen i del fòsfor respectivament.

Quan la concentració de nitrogen és elevada, és possible de trobar dos àtoms de nitrogen en la posició ocupada per dos àtoms de fòsfor i suficientment a prop per a trencar localment la simetria de la xarxa.

En aquest cas un grup puntual de simetria més feble és associat a la presència del parell d'àtoms NN, els quals constitueixen un defecte axial; en aquest cas només són vàlides aquelles operacions de simetria que transformen cada un dels àtoms en un àtom del mateix nombre atòmic, i en general serà un subgrup de Td.

#### Àtom de nitrogen aïllat

La simetria Td resta inalterada, la distorsió de la xarxa és la mateixa en qualsevol direcció que considerem.

#### Parell d'àtoms de nitrogen

És tracta de determinar quines són les operacions de simetria de Td que es conserven localment als voltants d'un parell d'àtoms, és a dir, que transformen cada un dels àtoms en un àtom del mateix nombre atòmic. La simetria local és descrita per una malla múltiple, la multiplicitat de la qual depèn de l'orientació de cada parell. Considerem, per exemple, el parell  $NN_1$ . Un àtom es troba situat a l'origen (0,0,0) i altre en la posició (1,1,0). La cel·la local es troba representada a la figura 2. Els eixos cúbics els denominem X, Y, Z, i els eixos de la simetria local  $X'$ ,  $Y'$ ,  $Z'$ , on  $Z'$  es correspon sempre amb la direcció determinada pel parell d'àtoms de nitrogen. Els quatre elements de simetria de Td que resten conservats són:

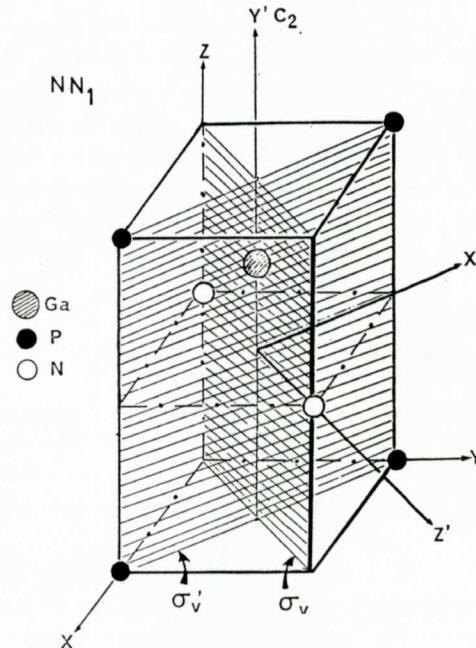


Fig. 2.

- 1) La identitat E.
  - 2) Una rotació d'angle  $\pi$  entorn de l'eix  $Y'$  ( $C_2 : Y'$ ).
  - 3) Un pla de simetria vertical  $\sigma_v$  ( $Z', Y'$ ) amb índex de Miller 1,1,0) respecte als eixos cúbics originals.
  - 4) Un pla de simetria vertical  $\sigma'_v$  ( $X', Y'$ ) amb índex de Miller 1,1,0).
- El grup puntual de simetria proposat pel defecte axial en la direcció cristal·logràfica  $\langle 1,1,0 \rangle$  és el  $C_{2v}$  ( $mm^2$ ) que consta de quatre representacions irreductibles unidimensionals. El mateix tipus d'estudi ha estat fet també per als altres parells fins a  $NN_7$ .

## 2. 2. Monoexcitó lligat a un àtom de nitrogen

L'estat fonamental de l'excitó lligat a un àtom de nitrogen en el GaP, correspon a un electró localitzat en l'estat de simetria  $\Gamma_6$  provinent de la interacció *valley-orbit* entre els mínims equivalents  $X_6$  de la banda de conducció. Aquest electró és capaç de lligar un forat associat al màxim  $\Gamma_8$  de la banda de valència. Ambdues partícules estan en interacció coulombiana, i l'estat excitònic resultant d'energia  $E_0$  serà degenerat d'ordre 8 en absència de la interacció d'intercanvi electró-forat (que trenca parcialment la degeneració).

Des del punt de vista dels moments angulars, tenim l'acoblament d'un electró en un estat S, la qual cosa vol dir que el seu moment angular és  $J_1 = 1/2$ , amb un forat de la banda de valència en un estat P amb  $J_2 = 3/2$ . Els estats possibles de moment angular per a l'excitó són  $J = 1$  i  $J = 2$ . Es demostra fàcilment que el triplet  $J = 1$  té simetria  $\Gamma_5$  i que el quintuplet  $J = 2$  té simetria  $\Gamma_3 + \Gamma_4$ . És a dir, el quintuplet pot ésser desdoblament per efecte del camp cristal·lí en doblet i un triplet. Un tal desdoblament no s'ha vist fins avui, d'una banda perquè hom creu que és molt feble i de l'altra perquè les transicions  $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$  i  $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$  són prohibides en primer ordre. Com a conseqüència,  $J$  és considerat un bon nombre quàntic; el valor de  $J$  caracteritza cada un dels nivells excitònics.

L'estat fonamental del cristall és, per definició d'excitó, la manca d'excitó i per tant un estat totalment simètric  $J = 0$ , o bé en la notació del grup Td, de simetria  $\Gamma_1$ . Les possibles transicions de recombinació seran doncs

$$J = 2 \rightarrow J = 0 \quad \text{corresponent a la línia B, i}$$

$$J = 1 \rightarrow J = 0 \quad \text{corresponent a la línia A,}$$

la primera d'elles prohibida en l'aproximació dipolar elèctrica pel fet d'ésser  $\Delta J = 2$ .

La separació en energia de les ratlles A i B, no és sinó l'energia de l'acoblament J-J. Mesurada experimentalment per Mathieu *et al.*<sup>5</sup> s'ha trobat  $\gamma = 0,91$  mev.

Cal remarcar que les ratlles A i B són transicions "directes", és a dir, sense intervenció de fonons, la qual cosa és aparentment contradictòria amb el fet que el GaP és un semiconductor d'interval d'energia prohibit indirecte. Les mesures tant de les ratlles  $NN_i$  com de les ratlles A i B, en absorció i luminescència, a baixa temperatura, donen el mateix valor per a l'energia de la transició. Puix que a baixa temperatura només són probables les transicions amb emissió d'un fonó, en el cas, que un fonó d'energia  $E_f$  participés en el procés hom hauria d'observar una diferència d'energies  $2 E_f$  entre les ratlles d'emissió i de fluorescència, la qual cosa també confirma els estudis de la dependència en temperatura de les ratlles A i B.

Aquesta aparent contradicció s'explica tenint en compte que la funció d'ones de la impuresa no és una funció de Bloch, ja que les impureses no tenen la periodicitat de la xarxa, la qual cosa implica que per a l'estat de la impuresa el quasi-moment no és un bon nombre quàntic i per tant no es pot exigir la seva conservació en una transició d'aquest tipus.

D'un altre punt de vista més quantitatiu, l'estat fonamental del complex estarà format per un forat i un electró en l'estat  $|\Gamma_1\rangle$  en la notació del grup simple que és acoblat amb els mínims en els punts  $\Gamma$  i L, és a dir, la funció d'ones és de la forma

$$|\Gamma_4\rangle = a |x\rangle + b |L\rangle + \epsilon |\Gamma\rangle$$

essent  $a \gg b, \epsilon$ . Malgrat que  $\epsilon$  és molt petit ( $\sim 10^{-2}$ ) per causa de la gran probabilitat de transició associada a les transicions directes, aquesta petita aportació de  $\Gamma$  és suficient per a donar una gran intensitat a la transició.

### 2. 3. Excitons lligats als parells $NN_i$

Podem determinar com la disminució de la simetria fa esclatar els nivells excitònics de Td a partir de les relacions de compatibilitat entre Td i els seus subgrups.

Per al cas concret de l'excitó lligat al parell  $NN_1$ , el camp cristal·lí té simetria  $C_{2v}$ . Les relacions de compatibilitat s'escriuen:

$$\Gamma_5 (\text{Td}) \rightarrow \Gamma_1 (C_{2v}) + \Gamma_2 (C_{2v}) + \Gamma_4 (C_{2v})$$

$$\Gamma_3 (\text{Td}) \rightarrow \Gamma_1 (C_{2v}) + \Gamma_3 (C_{2v})$$

$$\Gamma_4 (\text{Td}) \rightarrow \Gamma_2 (C_{2v}) + \Gamma_3 (C_{2v}) + \Gamma_4 (C_{2v})$$

Hom n'obté vuit nivells, la qual cosa és lògica, perquè  $C_{2v}$  només té representacions unidimensionals.

#### 2. 4. Regles de selecció en l'aproximació dipolar elèctrica

D'una manera general, una transició electrònica entre un estat  $|i\rangle$  i un estat  $|f\rangle$  és condicionada per l'element de matriu de l'operador  $T$  que indueix la transició.<sup>6</sup> Aquest element de matriu s'escriu de la forma:

$$T_{i \rightarrow f} = \langle f | T | i \rangle = \int \Psi_f T \Psi_i d\sigma$$

La funció d'ones de l'estat inicial  $\Psi_i$  és una funció pròpia de l'hamiltonià no pertorbat, que pertany a una representació irreductible  $\Gamma_i$  del grup  $G(\vec{K})$ . Igualment  $\Psi_f$  pertany a una representació irreductible  $\Gamma_f$  del mateix grup per a una transició vertical en l'espai de les  $\vec{K}$ . Si les matrius que representen les transformacions de l'operador  $T$  en les diferents operacions del grup  $G(\vec{K})$  tenen la mateixa taula de caràcters que la representació  $\Gamma_t$  d'aquest grup, hom diu que  $T$  pertany a la representació irreductible  $\Gamma_t$ .

La regla de selecció s'escriu llavors:

$$\langle f | T | i \rangle \neq 0$$

si el producte directe de les tres representacions  $\Gamma_f, \Gamma_t$  i  $\Gamma_i$  conté  $\Gamma_1$

$$\Gamma_1 \subset \Gamma_f \otimes \Gamma_t \otimes \Gamma_i$$

Per a les representacions reals (és el cas de  $T_d$  i els seus subgrups), aquesta condició és equivalent a:

$$\Gamma_f \subset \Gamma_t \otimes \Gamma_i$$

Si  $\Gamma_t$  és reductible, hem de descompondre-la en les representacions irreductibles de  $G(\vec{K})$ .

L'operador dipolar elèctric  $T_{DE}$  pertany a la representació  $\Gamma_5$  de  $T_d$ . Quan estem en un grup de menys simetria, cas de l'excitó lligat a un parell d'àtoms de nitrogen, podem descompondre la representació  $\Gamma_5$  de  $T_d$  en les representacions irreductibles del subgrup que estem considerant; i així obtenim les següents regles de selecció:

i) Excitó lligat a un àtom de nitrogen

L'estat fonamental del cristall, completament simètric, té simetria  $\Gamma_1$ . L'operador dipolar elèctric  $T_{DE}$  té simetria  $\Gamma_5$ , i l'excitó té simetria  $\Gamma_5 + \Gamma_3 + \Gamma_4$ . Calculem quines són les transicions possibles:

$$\Gamma_5 \otimes \Gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$$

$$\Gamma_5 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_4 + \Gamma_5$$

$$\Gamma_5 \otimes \Gamma_4 = \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$$

Només és permesa la transició a partir de  $\Gamma_5$ , ja que només el producte  $\Gamma_5 \otimes \Gamma_5$  conté la representació  $\Gamma_1$ .

ii) Excitó lligat a un parell  $NN_i$

Considerem l'exemple  $NN_1$ ; el camp cristallí era el  $C_{2v}$ . L'operador dipolar elèctric té la simetria  $\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4$ ; l'excitó té simetria 2 ( $\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$ ).

Operador de simetria  $\Gamma_1$ :

$$\Gamma_1 \otimes \Gamma_1 = \Gamma_1 \quad ; \quad \Gamma_1 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_3$$

$$\Gamma_1 \otimes \Gamma_2 = \Gamma_2 \quad ; \quad \Gamma_1 \otimes \Gamma_4 = \Gamma_4$$

Operador de simetria  $\Gamma_2$ :

$$\Gamma_2 \otimes \Gamma_1 = \Gamma_2 \quad ; \quad \Gamma_2 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_4$$

$$\Gamma_2 \otimes \Gamma_2 = \Gamma_1 \quad ; \quad \Gamma_2 \otimes \Gamma_4 = \Gamma_3$$

Operador de simetria  $\Gamma_4$ :

$$\Gamma_4 \otimes \Gamma_1 = \Gamma_4 \quad ; \quad \Gamma_4 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_2$$

$$\Gamma_4 \otimes \Gamma_2 = \Gamma_3 \quad ; \quad \Gamma_4 \otimes \Gamma_4 = \Gamma_1$$

Sis transicions són permeses a partir dels vuit nivells excitònics; dues d'elles tenen la llum polaritzada en la direcció del parell  $NN$  (operador  $\Gamma_2$ ).

Podem resumir el conjunt d'aquest capítol sobre la figura 3, en la qual partim de l'excitó i fem esclatar els nivells segons els camps cristallins  $Td$  i llurs subgrups de simetria més feble. Cal remarcar que  $D_{2d}$  no és subgrup de  $C_{3v}$ ; igualment passa amb  $C_{2v}$  i  $C_2$  però hem representat el conjunt dels resultats en una figura única. Les transicions permeses són representades en línies contínues i les transicions prohibides en línies discontinües. Hom veu immediatament que el nombre de transicions permeses augmenta quan la simetria disminueix localment en la regió en la qual gravita l'excitó.



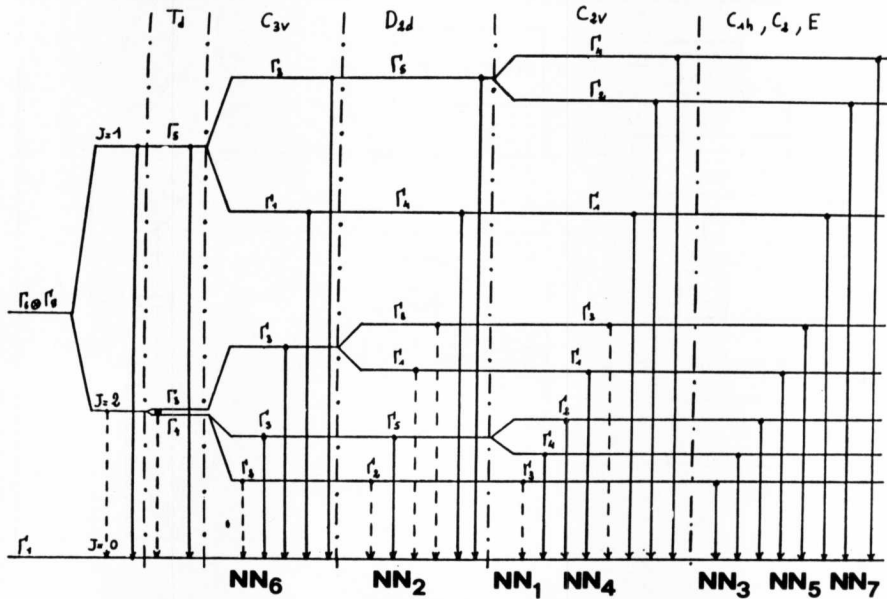


Fig. 3.

### 3. MUNTATGE I RESULTATS EXPERIMENTALS

#### 3. 1. Tècnica experimental

El dispositiu experimental utilitzat és el clàssic per a fer mesures de fotoluminescència; la novetat consisteix en la utilització de la bomba de pressió.

L'esquema sinòptic del muntatge és donat a la figura 4 i conté quatre parts principals:

a) El sistema òptic que ens permet de disposar d'un senyal lluminós sobre la mostra. L'excitació lluminosa s'ha fet amb un làser de  $Ar^+$  treballant amb la radiació verda de 5145 Å de longitud d'ona i amb una potència de l'ordre de 200 mw.

b) El sistema criogènic que ens permet de baixar a temperatures de l'ordre de 2° K.

c) El sistema opto-electrònic amb el qual aconseguim la detecció electrònica del fenomen òptic.

d) La bomba de pressió proporcionada per la societat UNIPRESS de Varsòvia. És construïda a partir d'un aliatge de Cu-Be molt resistent

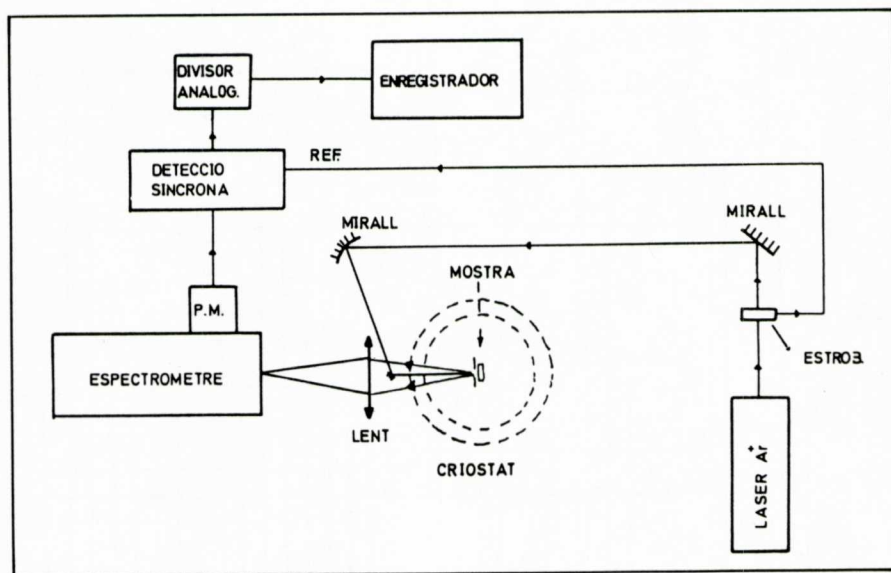


Fig. 4.

a altes pressions, disposa d'una finestra òptica a la cara inferior i està situada verticalment a l'interior del criostat. La pressió interior s'aplica comprimint un líquid interior, un isòmer de l'octà molt pur, amb una premsa hidràulica. Per a mesurar la pressió a l'interior de la bomba hom empra un petit cristall de InSb dopat. Es tracta d'un semiconductor d'interval prohibit molt petit (0.18 eV); les masses efectives electròniques són també petites i molt sensibles als efectes de la pressió variant, com  $1/P$ . De manera que la seva conductivitat

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m^*}$$

varia amb la pressió d'una manera lineal.

Les mostres utilitzades tenen una concentració de l'ordre de  $10^{20}$  àtoms de N/cm<sup>3</sup> i una concentració residual de donadors de l'ordre de  $4 \times 10^6$  àtoms/cm<sup>3</sup>.

### 3. 2. Fotoluminescència dels excitons lligats als parells $NN_i$ en el GaP

La figura 5 mostra l'espectre típic de luminescència a baixa temperatura associat a les impureses de nitrogen en el GaP.<sup>7</sup> Podem observar

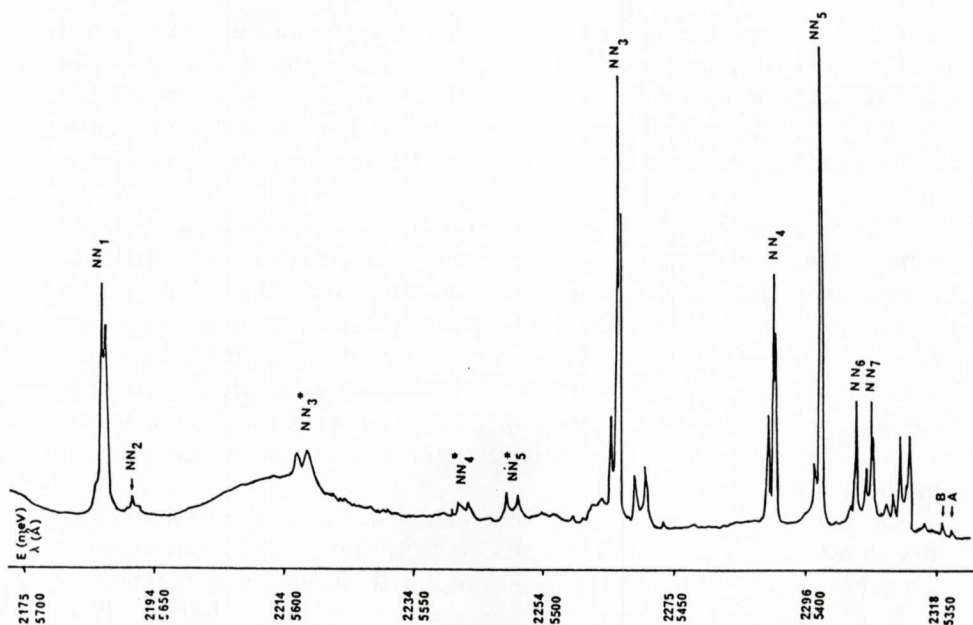


Fig. 5.

les diferents línies així com un cert nombre de rèpliques de fonó. Hom hi veu també les línies A i B associades al monoexcitó lligat a un sol àtom de nitrogen, però no s'observen els pics del biexcitó. Això és totalment lògic, ja que l'estudi espectroscòpic d'aquest darrer complex només s'ha pogut fer a partir de mostres feblement dopades amb nitrogen, mentre que les línies associades als parells N-N només es fan visibles per dopatges elevats.

Notem també la presència d'una sèrie de línies molt amples als voltants de 2170 meV i 2200 meV, així com en la base del parell  $NN_3$  i als voltants de 2300 meV. Aquests pics tenen llur origen en les transicions corresponents a excitons lligats a diferents complexos donador-acceptador.<sup>8</sup> Les parells donador-acceptador poden involucrar substitucions en *setis* de Ga i de P alhora, com és el cas de les transicions més amples; el pic als voltants de 2170 meV és associat al parell Zn-S caracteritzat per un valor de  $E_A + E_D = 188$  meV, i el pic als voltants de 2200 meV al parell Cd-S amb  $E_A + E_D = 155$  meV. Hi ha altres parells provinents de substitucions en *setis* cristal·lins idèntics com és el cas del pic associat als parells Si-S,  $E_A + E_D = 140$  meV, que apareix en la base de  $NN_5$ .

Per a una distància NN donada, l'anàlisi concreta de l'espectre de luminescència es fa força complicat. Efectivament, en l'espai entorn

del parell el camp cristallí no té ja la simetria  $T_d$ , sinó que la simetria local és la d'un subgrup de  $T_d$ . L'espectre de luminescència excitònic presenta dues sèries de línies que es comporten com a multiplets de  $J = 1$  i  $J = 2$ , d'una part, però que han sofert un desdoblament suplementari induït pel camp local que trenca les simetries dels estats excitònics.

Podem preveure dos tipus de comportament asimptòtics, segons la importància relativa de la interacció J-J i del camp cristallí. Si l'acoblament J-J és preponderant, tindrem únicament dues ratlles de luminescència poc o gens desdobrades; per contra, si el camp cristallí local té més influència, es veuran un cert nombre de components locals permeses a un primer ordre d'acord amb la teoria de grups; és possible que el tencament causat pel camp cristallí local sigui important i que les sèries de pics no estiguin agrupades en paquets de moment angular  $J = 1$  i  $J = 2$ .

La taula I mostra les energies respectives de les radiacions de recombinació associades als parells NN des de  $NN_1$  fins a  $NN_7$  mesurades experimentalment.<sup>7</sup> S'hi veu també la posició del doblet A-B. La identificació de cadascuna de les components s'ha fet a partir de l'estudi de l'evolució de la luminescència amb la temperatura i a partir de mesures d'absorció. En augmentar la temperatura, la component d'alta energia es pobla en detriment de la component de baixa energia. D'aquí se segueix l'aparició dels pics suplementaris situats en les energies més altes, així com un augment de la superfície d'aquest amb la temperatura. En l'absorció, l'estat inicial és completament ple i els estats finals són buits, i per tant, no s'hi observaran fenòmens de termalització.

TAULA I

Valors experimentals de les components de  $NN_i$  obtinguts a  $2^\circ \text{K}$ .<sup>7</sup>

PARELL D'ÀTOMS	simetria del camp local	Nombre de línies de recombinació	valors experimentals					
			(j = 2)		(j = 1)			
NN <sub>2</sub>	D <sub>2d</sub>	3	2190,57		2191,43	2192,21		
NN <sub>6</sub>	C <sub>3v</sub>	2	2303,57		2304,40			
NN <sub>1</sub>	C <sub>2v</sub>	6	2185,68	2185,81	2186,02	2186,77	2187,17	2187,42
NN <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	4	2289,69	2289,94		2290,68	2290,98	
NN <sub>3</sub>	C <sub>1h</sub>	4	2264,55	2264,86		2265,71	2266,03	
NN <sub>5</sub>	C <sub>2</sub>	4	2297,59	2297,70		2298,39	2298,49	
NN <sub>7</sub>	C <sub>1</sub>	5	2305,85	2306,08	2306,17	2306,75	2307,06	
NN <sub>7</sub>	T <sub>D</sub>	2	2317,25		2318,15			

### 3. 3. Evolució sota pressió hidrostàtica

#### Resultats experimentals.

Quan sobre un cristall apliquem una pressió hidrostàtica, si el cristall és isòtrop, produïm una deformació uniforme en totes les direccions; així doncs, la simetria final és la mateixa que la inicial. Cal doncs esperar només un desplaçament del "centre de gravetat" dels nivells en energia, els estats permesos i les transicions possibles essent els mateixos que el que teníem en absència de pressió aplicada.

En la figura 6 presentem l'evolució en pressió de l'espectre típic

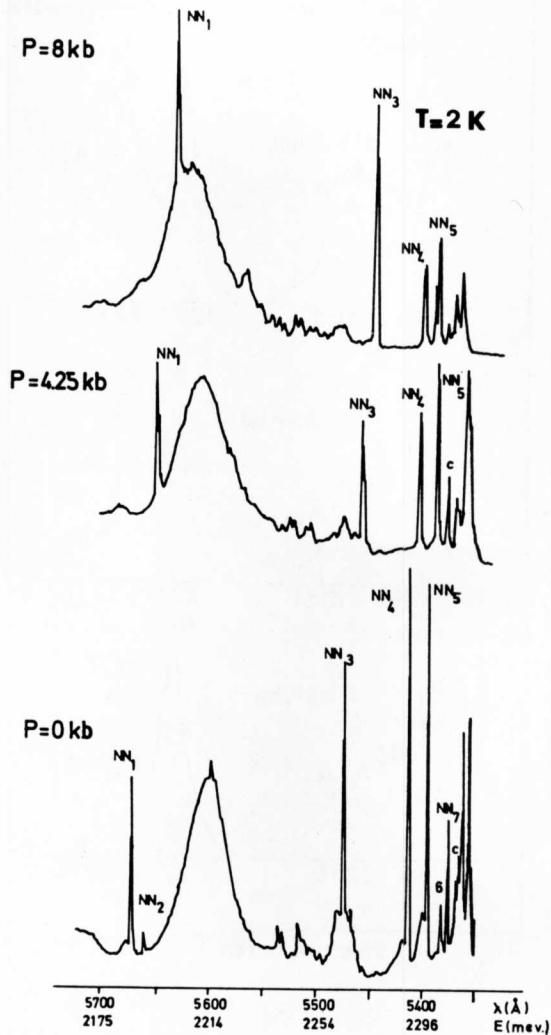


Fig. 6.

de luminescència a 0 Kb, 4,25 Kb i 8 Kb, on s'observa clarament un desplaçament dels pics envers les energies més elevades relatives al màxim de la banda de valència. La intensitat de  $NN_2$  és molt feble i es fa difícil de seguir la seva evolució en pressió; per tant, només hem fet mesures a 0.7 i a 1.4 Kb.

L'evolució observada per a  $NN_1$  i  $NN_3$  és representada a la figura 7. El conjunt dels resultats de les mesures fetes per a cada pressió i per a cada parell fins a  $NN_7$  són recollits en la figura 8.

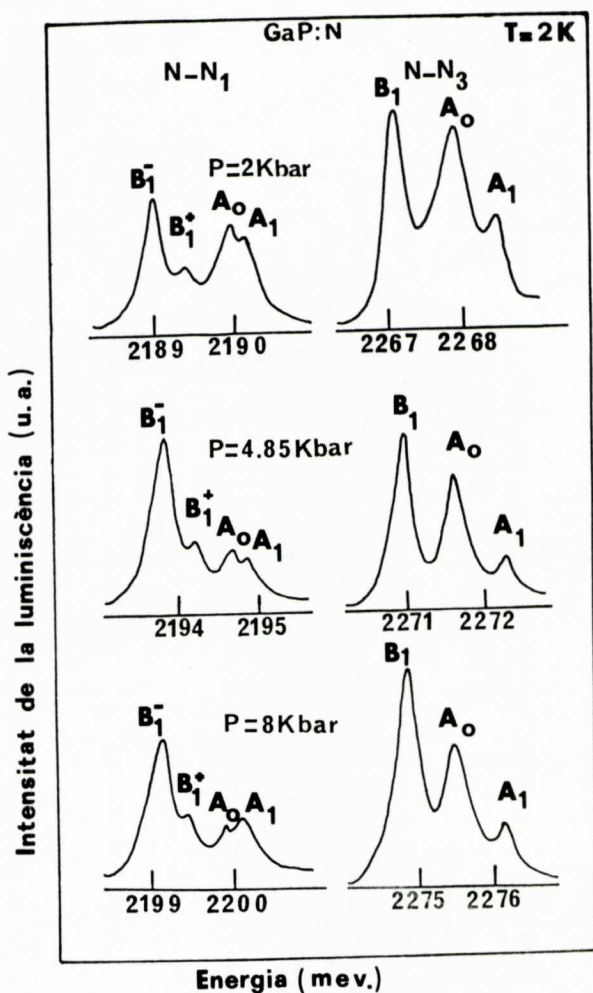


Fig. 7.

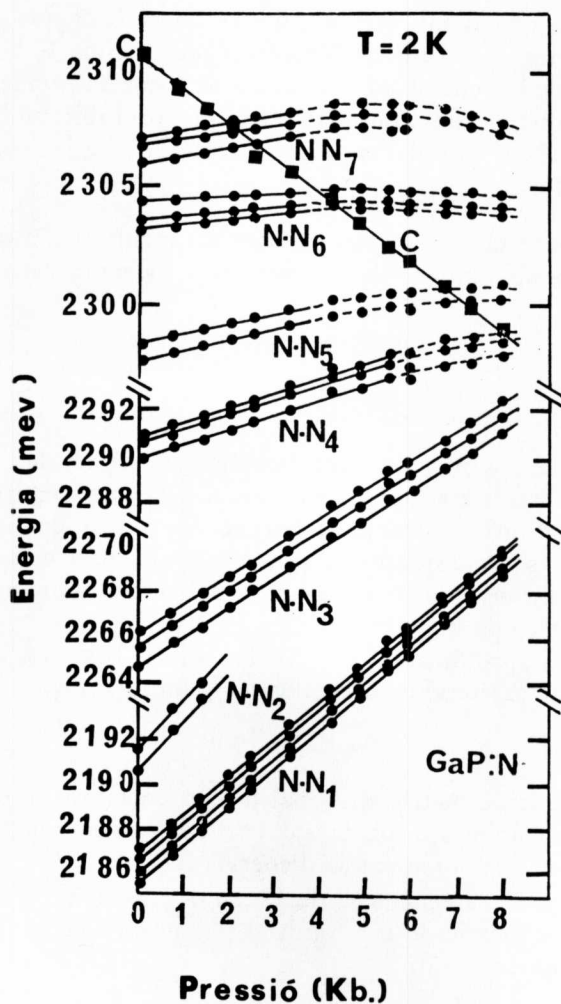


Fig. 8.

Variació de l'interval d'energia prohibit.

Per a impureses amb potencials de llarg abast, la variació del potencial amb la pressió és normalment menyspreable; l'única variació que hom hi observa prové de l'evolució en pressió de la banda de valència i de la banda de conducció a la qual estan associades; és a dir, de l'evolució de l'interval d'energia prohibit. L'energia d'ionització de la impuresa és doncs constant, i es diu que la impuresa "segueix" l'extrem de la banda, com hom pot observar en la major part de les impureses poc profundes de tipus coulombià.

El sofre és una d'aquestes impureses en el GaP que es comporta com un donador. L'estudi de l'evolució de la línia C associada a la recombinació de l'excitó lligat a un àtom de S ens ha permès de calcular la variació indirecta de l'interval d'energia prohibit amb la pressió.

Aquesta variació és linial en la zona explorada i val:

$$d E_g/dP = - 1,46 \text{ meV/Kb}$$

Aquest resultat està en bon acord amb els resultats d'altres experiències dutes a terme amb pressió hidrostàtica i a temperatura ambient,<sup>9</sup> que donen:

$$d E_g/dP = - 1,2 \text{ meV/Kb}$$

### Discussió qualitativa dels resultats experimentals.

Les experiències mostren que l'energia de lligam de l'excitó disminueix amb la pressió; aquesta disminució es pot entendre a partir de l'argument qualitatiu següent: el potencial produït per una impuresa isoelectrònica és d'abast curt, i pot lligar una partícula només si és suficientment intens. S'ha fet un estudi del comportament de la impuresa isoelectrònica de Bi en el GaP.<sup>10</sup>

Utilitzant l'aproximació de Koster-Slater *one-site one-band*, la condició perquè existeixi un estat lligat a la impuresa és:

$$1 + J/\bar{E} \leq 0$$

on  $J$  és l'element de matriu diagonal del potencial de la impuresa per a una funció de Wannier apropiada, i  $E (< 0)$  és una energia mitjana directament relacionada amb la banda d'energia  $E(K)$ .

$J$  és funció de la relaxació de la xarxa entorn de la impuresa. Un paràmetre característic de la magnitud d'aquesta relaxació és donat per la quantitat adimensional:

$$X = \frac{R}{R_i - R_h}$$

on  $R_h$  és la distància interatòmica Ga-P en el cristall sense impureses;  $R_i$  és la distància interatòmica Ga-Bi en el cristall pur, i  $R$  és el desplaçament dels àtoms de Ga entorn a la impuresa de Bi.  $X = 0$  correspon al cas de relaxació nul·la, i  $X = 1$  correspon al cas de màxima relaxació.

El valor de  $J$  disminueix (estat menys lligat) quan s'afebleix la relaxació de la xarxa. Aleshores, essent la distància Ga-Bi més gran que la distància Ga-P, i, d'altra banda, les unions Ga-Bi més compressibles, en fer pressió l'expansió del cristall entorn de la impuresa és relativament més petita i per tant  $X$  s'acosta més a zero, la qual cosa representa una disminució de l'energia de lligam.



El mateix argument és vàlid per a la impuresa de nitrogen. Les unions Ga-N són més curtes que les unions Ga-P (el radi atòmic del nitrogen és més petit), la qual cosa implica una reducció de la distància interatòmica entorn de la impuresa. Les unions Ga-N són menys compressibles; en fer pressió, la contracció del cristall entorn de l'àtom de N serà més petita amb la qual cosa X tendeix a zero i l'estat serà menys lligat. Això explicaria la disminució de l'energia de lligam en fer pressió.

D'altra banda, hom observa que per als parells més llunyans ( $NN_4$  i següents), el comportament deixa d'ésser lineal amb la pressió entorn de 4 Kb i l'energia de lligam de l'excitó torna a augmentar. Aquest resultat es pot comprendre si tenim en compte que l'excitó lligat a aquests parells a  $P = 0$  té una energia més petita, és més a prop de l'extrem superior de l'interval d'energia prohibit. En fer pressió, d'una part el gap disminueix, i de l'altra l'excitó és cada vegada menys lligat i per tant s'acosta més al gap i tendeix a seguir l'evolució d'aquest, d'una manera semblant a allò que passa amb la major part de les impureses poc profundes de tipus coulombià. Aquesta influència de la posició relativa al gap seria també la causa que els parells més profunds siguin més sensibles als efectes de la pressió.

#### 4. INTERPRETACIÓ DELS RESULTATS EXPERIMENTALS

Un tractament teòric dels estats que apareixen en els semiconductors a causa de la presència d'impureses isoelectròniques, no és senzill; sovint cal explicar energies de lligam o variacions d'energia l'ordre de magnitud de les quals és d'uns milielectronvolts. Els diferents intents teòrics duts a terme fins avui per a explicar com un excitó es pot lligar a un centre no carregat incloent diverses causes, ens poden donar una idea de la complexitat del problema a tractar.

La idea acceptada en general pels diversos autors és que el potencial del nitrogen en el GaP és un potencial de curt abast que té l'origen en:

- i) Les diferències en allò que podríem denominar "*cor atòmic*" o estructura interna dels dos àtoms; que sovint es té en compte quan es parla de diferències en l'electronegativitat.<sup>11,12</sup>
- ii) La relaxació de la xarxa entorn de la impuresa, conseqüència de les diferents dimensions dels dos àtoms.<sup>13,14</sup>
- iii) Tots dos efectes alhora.<sup>15,16</sup>

Sovint la complexitat dels càlculs no és acompanyada d'un bon acord amb les experiències.

En aquest capítol, partint de les conclusions experimentals de Cohen i Sturge,<sup>17</sup> acceptem que el mecanisme de lligam és el proposat

clàssicament (model de H.T.L.).<sup>18</sup> Seguidament proposem un model teòric simple de potencial (prendre per a cada impuresa un pou quadrat tridimensional) que ens permet d'ajustar les energies de lligam mesurades a  $P = 0$ . Finalment apliquem aquest model a l'evolució dels estats amb la pressió; del bon acord teoria-experiència deduïm l'evolució del potencial de N amb la pressió.

#### 4. 1. Mecanisme de lligam de l'excitò a la impuresa isoelectrònica

Un millor coneixement del mecanisme de lligam de l'excitò a la impuresa de nitrogen en el GaP pot ésser extret de l'estudi dels estats excitats dels diferents excitons units als parells  $NN_i$ . Les primeres mesures precises d'aquests estats foren fetes per Cohen i Sturge utilitzant la tècnica d'espectroscòpia d'excitació de la luminescència.

Experimentalment hom observa que les sèries convergeixen cap a un límit als voltans de 40 meV per sobre del nivell fonamental per a cada  $NN_i$ ,  $i \leq 5$ , independentment de l'energia total de lligam. Això porta a considerar que els estats excitats ho són d'una sola de les partícules, mentre que l'altra resta bàsicament en el seu estat "fonamental", confirmant la validesa del model de Hopfield-Thomas-Linch (H.T.L.).

El model de H.T.L.<sup>18</sup> per als excitons lligats a les impureses isoelectròniques postula el lligam d'una partícula (denominada partícula primària) pel potencial de curt abast de la impuresa. Aquesta partícula lligada crea un camp coulombià que atrau l'altra partícula (partícula secundària) donant lloc a un excitò associat a la impuresa. En ésser el nitrogen més electronegatiu que el fòsfor, per als parells  $NN_i$  l'electró és la partícula primària.

En el nostre cas el potencial prové de dos centres veïns. L'electró es troba igualment compartit pels dos àtoms, és a dir, la seva funció d'ones s'estén principalment en la distància que separa els dos nitrogens que varia de 3.85 Å per a  $NN_1$  fins a 10.2 Å per a  $NN_7$ .

Experimentalment també s'observa que per als excitons lligats als parells  $NN_i$ ,  $i \leq 5$ , les energies dels estats excitats són pràcticament iguals; la variació de la distància entre els àtoms d'un parell, bé que canvia bruscament l'energia total de lligam  $E_B$ , a penes influeix sobre l'energia de lligam del forat. Sembla doncs raonable de concloure que per al forat l'electró es comporta com una distribució puntual de càrrega negativa.

Hom pot obtenir experimentalment els valors de les energies de lligam del forat  $E_I$ , per a l'estat 1S de l'excitò (estat fonamental) a partir dels límits de cada sèrie. Els resultats presenten una certa ambigüitat per a  $NN_6$  i  $NN_7$ , ja que per a aquests parells només els nivells

2S i 3S han pogut ésser establerts d'una manera precisa. Llavors, podem calcular l'energia de lligam de l'electró a partir de la relació:

$$E_e = E_B - E_I$$

Pel fet que l'energia de lligam de l'excitó lliure no és exactament coneguda, hi ha una certa ambigüitat a  $E_B$  i en conseqüència a  $E_e$ . Els resultats obtinguts per Cohen i Sturge prenent per a l'excitó el valor teòric de 17 meV<sup>19</sup> són representats a la taula II.

TAULA II

Energies dels estats excitats dels parells NN<sub>i</sub> en el GaP<sup>a</sup> en meV

i	1	2	3	4	5	6	7
$E_B^b$	160	155	81	56	48	42	39
2S	26.4	28.1	26.2	24.5	24.1	22.5	21.9
3S	33.1	35.1	33.2	30.9	30.4	28.8	28.9
4S	35.6	37.4	35.8	33.4	32.9	(30.1)	(30.2)
5S	37.3	38.6	37.2	34.6	(34.1)	(31.1)	(30.9)
6S	38.2	(39.3)	(38.0)	(35.4)	(34.9)		
7S	38.9						
8S	(39.4)						
$E_I$	40.3	41.7	40.0	37.6	37.3	(34.2)	(34.2)
$E_e^c$	120	113	41	19	11	8	5

<sup>a</sup> Assignacions dubtoses entre parèntesi.

<sup>b</sup> Energia de lligam del nivell  $iS$  relativa a les partícules lliures (mínim de la banda de conducció) assumint que l'energia de lligam de l'excitó lliure és 17 meV.

<sup>c</sup> Definida com  $E_e = E_B - E_I$ .

#### 4. 2. Aproximació de l'estat electrònic com un estat lligat a un doble pou de potencial

Pel fet que la majoria dels intents teòrics duts a terme fins avui per a explicar el mecanisme de lligam de l'excitó a les impureses isoelectròniques, no estan massa d'acord amb els resultats experimentals malgrat la complexitat dels càlculs, nosaltres seguirem un model teòric simple.<sup>20</sup>

Partint del model de H.T.L., separem l'energia de lligam de l'electró de l'energia de lligam del forat. Es tracta de determinar els paràmetres d'un potencial que ens doni les energies deduïdes per als electrons com a solució de l'equació de Schrödinger per a una sola partícula. És a dir, hom utilitza el formalisme de la massa efectiva.

En l'aproximació a un electró, els estats propis electrònics d'un cristall que conté una impuresa, són els estats propis donats per l'hamiltonià:<sup>21</sup>

$$H = H^0 + U$$

on

$$H^0 = -\frac{\hbar^2}{2 m_0} \vec{\nabla}^2 + V^0$$

és l'hamiltonià del cristall i  $U$  és la pertorbació. Els valors propis de  $H^0$  donen les bandes d'energia  $E_n(\vec{K})$ .

En l'aproximació de la massa efectiva, els estats propis de  $H$  són donats pels estats propis de l'hamiltonià efectiu:

$$H^{ef} = -\frac{\hbar^2}{2 m^*} \vec{\nabla}^2 + U$$

on  $m^*$  és definida per:

$$E(\vec{K}) \approx \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2 m^*}$$

D'acord amb el model simple presentat, considerem una distribució parabòlica i isòtropa centrada en el mínim de la banda de conducció escollint una massa efectiva  $m^*$  apropiada.

Així doncs, l'hamiltonià a resoldre per a un electró lligat a un parell  $\overline{NN}_i$  en el GaP amb una separació entre els àtoms d'una parella igual a  $R_i$  serà:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2 m^*} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) + V(\vec{r} + \vec{R}_i)$$

El pas següent serà de proposar un model de potencial per a la impuresa. Un bon acord amb les energies experimentals es pot obtenir ja sigui a partir d'un potencial de curt abast amb una extensió de l'ordre de la distància interatòmica més un terme de llarg abast que varia com  $1/r^3$ , d'acord amb el mecanisme de lligam proposat per Allen, o bé a partir d'un potencial efectiu que consisteix a prendre per a cada impuresa un pou quadrat tridimensional d'extensió més gran.<sup>20</sup> Ja que els càlculs són molt més simples si utilitzem un pou quadrat i els resultats s'ajusten aproximadament igual a l'experiència, tindrem en compte aquest segon potencial. Els paràmetres a determinar són l'amplada del pou, "a", i la seva profunditat  $V_0$ .

Una primera aproximació consisteix a fer un tractament unidimensional del problema, la qual cosa permet la resolució exacta de l'equació de Schrödinger. El principal inconvenient és que hom no obté una dispersió en les energies de lligam de l'electró a diferents parells  $NN_i$  del mateix ordre de magnitud que l'experimental, sinó molt més petita. L'electró es troba molt deslocalitzat, la seva funció d'ona s'estén molt més enllà de la distància entre els dos àtoms de nitrogen, per la qual cosa les energies de lligam són poc sensibles a la seva variació en passar de  $NN_1$  a  $NN_7$ .

Seguidament hem fet un càlcul més realista considerant el sistema en tres dimensions; el problema és anàleg a resoldre la molècula de  $H_2^+$  menyspreant el terme de repulsió entre els nuclis. Això pot ésser dut a terme mitjançant el mètode variacional<sup>22</sup> utilitzant com a funció de prova una combinació lineal d'una distribució de càrrega que decreix exponencialment centrada sobre cada àtom, la qual cosa està d'acord també amb la idea que l'electró es troba igualment compartit pels dos àtoms de nitrogen.

La funció de prova és doncs:

$$\Psi(\vec{r}) \propto e^{-\alpha r_a} + e^{-\alpha r_b}$$

on  $r_a$  i  $r_b$  són les distàncies a cada àtom.  $\alpha$  és el paràmetre variacional que depen de R:

$$\alpha = \alpha(R)$$

El càlcul que cal dur a terme és el següent:

Partim de la funció d'ones que hom obté de normalitzar la funció de prova donada anteriorment. Calculem el valor esperat de l'hamiltonià per a aquesta funció, que òbviament dependrà del valor escollit per a  $V_0$ ,  $a$  i  $m^*$ , per a una distància interatòmica R donada, i determinem el  $\alpha$  que minimitza aquesta energia. Serà aquest valor de  $\alpha$  el que donarà la millor aproximació a la solució de Schrödinger en la forma de la funció proposada.

#### 4. 3. Discussió dels paràmetres

El millor acord amb els resultats experimentals de l'energia de lligam dels electrons  $E_e^1$  donats per Cohen i Sturge ha estat aconseguit amb:

$$V_0 = 1.15 \text{ eV}, \quad a = 2.7 \text{ \AA} \quad \text{i} \quad m^* = 0.59 m_0$$

La comparació teoria-experiència ha estat feta a la figura 9.

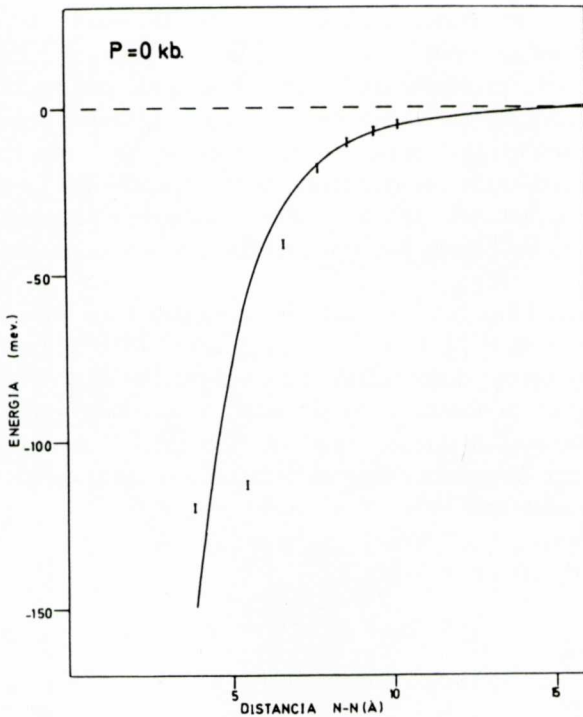


Fig. 9.

El valor del radi de Bohr variacional,  $R_B = 1/\alpha$ , pot donar una idea de l'extensió de la funció d'ones de l'electró. Els resultats obtinguts per a cada parella estan d'acord amb el fet que l'electró es troba fortament localitzat entre els dos àtoms de nitrogen, i més per a les parelles més properes, (figura 10).

Una massa efectiva  $m^* = 0,59 m_0$  podria semblar excessivament gran comparada amb els valors donats per altres autors;  $m^* = 0,35 m_0$ <sup>11</sup> en el punt X. Aquesta diferència podria venir del fet que el nostre electró no es troba molt localitzat en l'espai de les  $\vec{K}$ . La massa efectiva donada seria una massa mitjana per al cas de tenir una banda parabòlica isòtropa. Aquest concepte de massa efectiva mitjana per a un electró que es mou a través de la zona de Brillouin fou introduït ja abans per Baldereschi.<sup>16</sup>

Donada una partícula de massa  $m$ , l'única condició per a tenir un estat lligat d'aquesta partícula en un pou quadrat tridimensional, és que el producte  $V_0 a^2$  sigui suficientment gran

$$(V_0 a^2 \geq \frac{\pi^2 \hbar^2}{8 m} \approx 13.5 \text{ per als nostres paràmetres}).$$

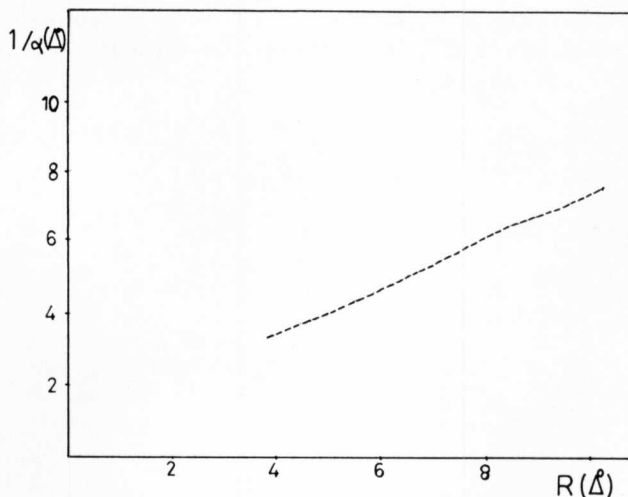


Fig. 10.

En el nostre model el producte  $V_0 a^2$  és tal que no pot existir un electró lligat a un sol àtom de nitrogen.

Aquest resultat és coherent amb la idea ja expressada per altres autors<sup>(23,24,14)</sup> segon la qual el complex  $N^-$  seria inestable en el GaP, i la correlació electró-forat té un paper important a l'hora de tenir l'excitó lligat a l'àtom de nitrogen; cap de les dues partícules no es podria lligar sense la presència de l'altra.

#### 4. 4. Variació de l'energia de lligam de l'excitó amb la pressió

Entenem el mecanisme de lligam de l'excitó a una parella  $NN_i$  a partir del model de H.T.L.<sup>18</sup> Per a un potencial de llarg abast, tipus coulombià, la variació del potencial amb la pressió és pràcticament menyspreable, com s'ha deduït per exemple del comportament de la impuresa de sofre en el GaP.<sup>25, 26</sup>

Això ens porta a formular la següent hipòtesi de treball:

L'energia de lligam del forat és independent de la pressió.

Separarem l'energia de lligam de l'electró de l'energia de lligam del forat que considerem constant amb la pressió i igual al valor mesurat experimental<sup>17</sup> a  $P = 0$  Kb. El nostre model ha d'explicar doncs la variació de l'energia de lligam de l'electró amb la pressió.

L'energia de lligam de l'excitó és donada per:

$$E^x = E^g + E^e + E^h$$

Si considerem l'origen d'energies a l'extrem de la banda de conducció a pressió nul·la, tenim  $E_p^g = 0$  mev. La variació de l'energia de lligam de l'excitò amb la pressió serà:

$$\frac{d E^x}{d P} = \frac{d E^g}{d P} + \frac{d E^e}{d P} + \frac{d E^h}{d P}$$

Considerem, per hipòtesi

$$\frac{d E^h}{d P} = 0$$

$$\Delta E^x = E_p^x - E_{p=0}^x = \Delta E^g + \Delta E^e = (E_p^g - E_{p=0}^g) + (E_p^e - E_{p=0}^e)$$

és a dir:

$$\Delta E^e = \Delta E^x - \Delta E^g$$

Aquesta última expressió ens permet de deduir els canvis en l'energia de lligam de l'electró a partir de les variacions mesurades en les energies de l'excitò i en l'interval d'energia prohibit.

Els resultats es troben a les taules III i IV. Si prenem com a referència l'energia de l'electró a  $P = 0$  deduïda per Cohen i Sturge, hom troba per als parells  $NN_5$  a  $NN_7$  una energia positiva per a l'electró a partir de 6 Kb. Aquest efecte pot ésser considerat com la presència d'estats resonants de l'electró a la banda de conducció que resta lligat per la correlació electró-forat; o perquè per a aquestes pressions hi ha una petita variació de l'energia de lligam del forat. Per a avaluar aquest efecte, caldria fer experiències en excitació de la luminescència amb pressió.

TAULA III

$\Delta E^x$  (mev) experimental

PARELL	P = 2 Kb	P = 4 Kb	P = 6 Kb	P = 8 Kb
NN <sub>1</sub>	3.3	6.7	10.1	13.5
NN <sub>2</sub>	4.5			
NN <sub>3</sub>	1.8	5.2	8	10.2
NN <sub>4</sub>	1.3	2.5	3.7	4.5
NN <sub>5</sub>	1.15	2	2.6	2.8
NN <sub>6</sub>	.2	5.5	.5	.5
NN <sub>7</sub>	.6	1.3	1.3	.5



TAULA IV

 $\Delta E^e$  (mev)

	P = 2 Kb ( $\Delta E_g = - 2.92$ mev)	P = 4 Kb ( $\Delta E_g = - 5.84$ mev)	P = 6 Kb ( $\Delta E_g = - 8.76$ mev)	P = 8 Kb ( $\Delta E_g = - 11.68$ mev)
$NN_1$	6.22	12.54	18.86	25.18
$NN_2$	7.42			
$NN_3$	4.72	11.04	16.76	21.88
$NN_4$	4.22	8.34	12.46	16.18
$NN_5$	4.07	7.84	11.36	14.48
$NN_6$	3.12	6.39	9.41	12.18
$NN_7$	3.5 <sup>2</sup>	7.14	10.06	12.18

#### 4. 5. Variació del potencial del N en pressió

Podem pensar que, en una deformació rígida de la xarxa, el potencial varia només el seu radi, i una disminució del radi fa augmentar l'energia dels estats, és a dir, l'electró es trobarà menys lligat. Però, d'altra banda, en fer pressió hidrostàtica disminuïm el paràmetre de la xarxa, i la distància interatòmica es fa més petita, amb la qual cosa els dos pous de potencial estaran més a prop i tindran tendència a lligar més l'electró. Tenim dos efectes en sentit contrari, i hem calculat la importància relativa de cadascun.

Sota pressió hidrostàtica les distàncies variaran com:<sup>28</sup>

$$\Delta r = r \{(S_{11} + 2 S_{12}) X\}$$

on  $S_{11}$  i  $S_{22}$  són les constants elàstiques del material.

Prenem per a les constants elàstiques els valors:<sup>27</sup>

$$S_{11} = 0.973 \times 10^{-3} \text{ Kb.}^{-1}$$

$$S_{12} = -0.299 \times 10^{-3} \text{ Kb.}^{-1}$$

i fem la hipòtesi que aquests valors continuen essent vàlids per a distàncies de l'ordre del paràmetre de la xarxa.

Primerament hem fet variacions del paràmetre "a" amb la pressió. Aquesta variació fa que l'energia de lligam de l'electró disminueixi d'una manera lineal, però aquests variacions són molt petites.

Variant la distància interatòmica " $R_i$ " entre els dos àtoms d'un parell, l'energia de lligam de l'electró augmenta d'una forma lineal, però poc.

La contribució dels dos efectes alhora, dona lloc a una disminució de l'energia de lligam de l'electró, que va des de:

+ 0.35 mev./Kb. per  $NN_1$

fins a

+ 0.07 mev./Kb. per  $NN_7$ .

El conjunt dels resultats dels càlculs fets per  $NN_4$ , per a cada pressió, es troben representats a la figura 11.

Això ens porta a considerar que el potencial de la impuresa de nitrogen és el responsable de la variació de l'energia de lligam dels excitons lligats als parells  $NN_i$  amb pressió hidrostàtica.

A més dels canvis de "a" i " $R_i$ ", introduïm en el nostre model una variació del potencial amb la pressió com a paràmetre ajustable, de manera que ens permeti d'obtenir un bon acord amb els resultats experimentals.

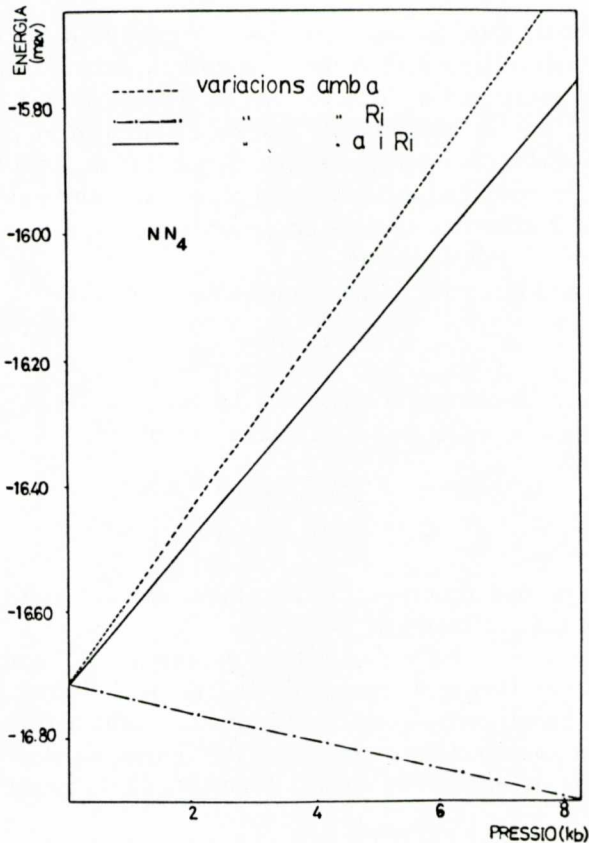


Fig. 11.

La variació del potencial amb la pressió que s'ha trobat val:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{1.135 - 1.150}{1.150} / \text{Kb.} = \frac{-0.015}{1.150} / \text{Kb.} = -1.3\% / \text{Kb.}$$

La comparació entre la teoria i l'experiència per als diferents parells i per a  $P = 4 \text{ Kb}$  i  $P = 8 \text{ Kb}$ , és representada a les figures 12 i 13.

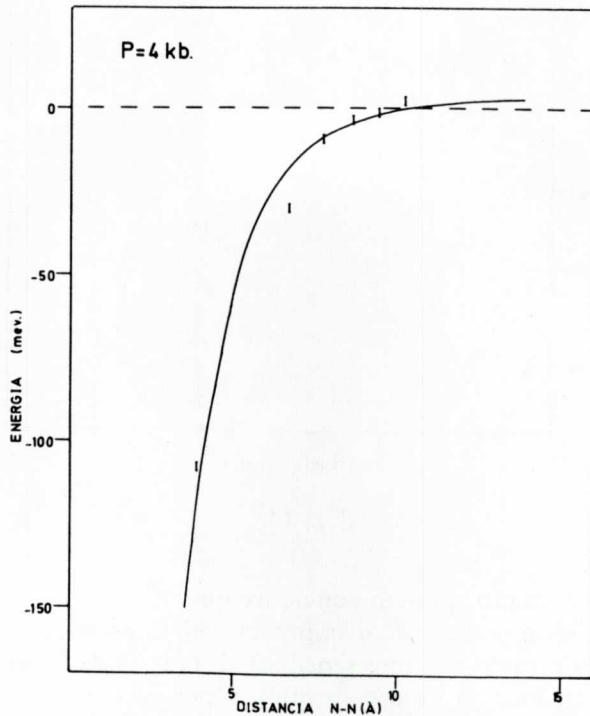


Fig. 12.

## 5. CONCLUSIÓ

Hem portat a terme per primera vegada un estudi de l'evolució en pressió hidrostàtica, fins a  $8 \text{ Kb}$ , a molt baixa temperatura ( $\sim 2^\circ \text{ K}$ ) dels estats d'excitó lligats a les parelles d'àtoms de nitrogen en el GaP.

Ensenms, hem mesurat la variació de l'interval d'energia prohibit indirecte en el GaP en les mateixes condicions, a partir de la línia C associada a la impureza de sofre. Els nostres resultats estan d'acord amb els publicats anteriorment per altres autors.

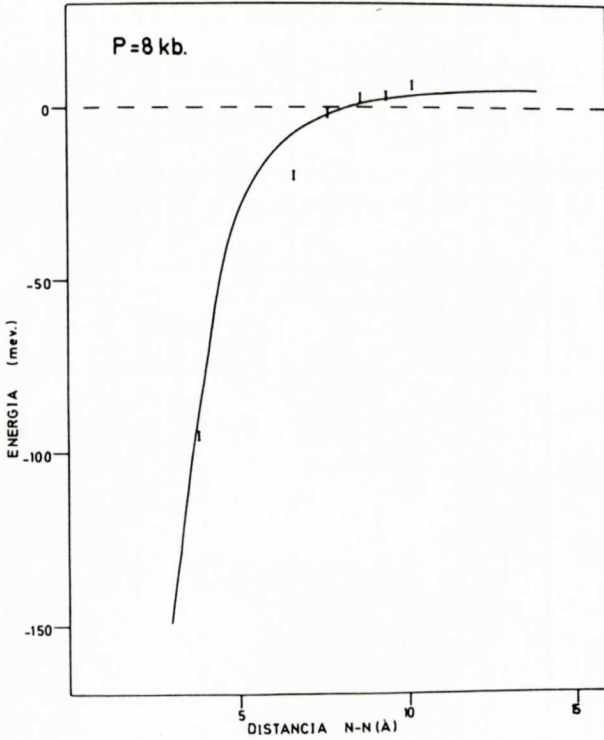


Fig. 13.

A la vista dels resultats, podem concloure que:  
 L'energia de lligam de l'excitó disminueix amb la pressió.  
 Els parells més propers són més sensibles als efectes de la pressió.  
 L'ur posició en energia és més profunda per sota del gap, per la qual cosa senten menys la variació d'aquest amb la pressió.

Acceptant que el mecanisme d'enllaç de l'excitó és el proposat clàssicament, model de H.T.L., separem l'energia de lligam de l'electró de l'energia de lligam del forat que suposem independent de la pressió. Hem elaborat un model teòric simple que explica relativament bé l'evolució de l'energia de lligam de l'electró per a cada parella en funció de la pressió, bo i fent servir l'aproximació de la massa efectiva i un potencial esfèric efectiu amb paràmetres ajustables.

El nostre model preveu que el potencial de la impuresa ha d'ésser fortament dependent de la pressió; hom ha probat:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -1.3\%/Kb.$$

## BIBLIOGRAFIA

1. M. LAMPERT, Phys. Rev. Lett., 1, 450, (1958).
2. D. G. THOMAS, J. J. HOPFIELD, Phys. Rev., 150, 2, 680, (1966).
3. L. MERZ, R. A. FAULKER, P. J. DEAN, Phys. Rev., 188, 1228, (1969).
4. J. W. ALLEN, Journ. of Phys. C, 4, 1936, (1971).
5. H. MATHIEU, L. BAYÓ, J. CAMASSEL, P. MERLE, Phys. Rev. B, 22, 4834, (1980).
6. F. BASSANI, G. PASTORI PARRAVICIN. "Electronic States and Optical Transitions in Solids". Pergamon Press 1976.
7. BERNARD GIL. Tesi Doctoral de 3<sup>er</sup> Cicle. Universitat de Montpeller, França (1981).
8. D. G. THOMAS, M. GERSHENZON, F. A. TRUMBORE, Phys. Rev. 133-1, A 269, (1964).
9. RICHARD ZALLEN, WILLIAM PAUL, Phys. Rev. 134 A 1628, (1964).
10. A. BALDERESCHI, J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. Letters, 28, 171, (1972).
11. R. A. FAULKER, Phys. Rev. 175, 991, (1968).
12. M. BRAND, M. JAROS, Journ. of Phys. C, 12, 2789, (1979).
13. J. W. ALLEN, Journ. of Phys. C, 1, 1136, (1968).
14. J. W. ALLEN, Journ. of Phys. C, 4, 1936, (1971).
15. J. C. PHILLIPS, Phys. Rev. Lett. 22, 285, (1968).
16. A. BALDERESCHI, Journ. of Luminescence, 7, 79, (1973).
17. E. COHEN, M. D. STURGE, Phys. Rev. B, 15, 1039, (1977).
18. J. J. HOPFIELD, D. G. THOMAS, R. T. LYNCH, Phys. Rev. Lett., 17, 312, (1966).
19. N. O. LIPARI, M. ALTARELLI, Solid State Commun., 18, 951, (1976).
20. F. THUSELT, K. KREHER, H. J. WUNSCH, Solid State Commun., 36, 563, (1980).
21. S. T. PANTELIDES, Proc. of 12<sup>th</sup> Int. Conf. Phys. of Semic., Stuttgart (1974).
22. JOHN C. SLATER. "Quantum Theory of Molecules and Solids" vol. 1 Mcgraw-Hill (1963).
23. E. COHEN, M. D. STURGE, N. O. LIPARI, M. ALTARELLI, A. BALDERESCHI, Phys. Rev. Lett., 35, 1591, (1975).
24. C. BENOIT à la GUILLAUME, Proc. of 16<sup>th</sup> Int. Conf. Phys. of Semic., Montpeller (1982).
25. H. MATHIEU, B. ARCILLA, P. MERLE, J. CAMASSEL, Phys. Rev. B, 20, 4268, (1979).
26. J. L. MERZ, A. BALDERESCHI, A. M. SERGENT, Phys. Rev. B, 6, 3082, (1972).
27. R. WEIL, W. O. GRAVES, Journ. Appl. Phys., 39, 409, (1968).
28. C. KITTEL. "Introduction to Solid State Physics" IV Ed., John Wiley & Sons Inc., Nova York.