

Contribution à la théorie des premiers états excités électroniques dans les semiconducteurs

Bernard Stébé

▶ **To cite this version:**

Bernard Stébé. Contribution à la théorie des premiers états excités électroniques dans les semiconducteurs. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1977. Français. NNT : 1977METZ004S . tel-01775588

HAL Id: tel-01775588
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775588

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

CONTRIBUTION A LA THEORIE DES PREMIERS ETATS EXCITES ELECTRONIQUES DANS LES SEMICONDUCTEURS

PAR

BERNARD STÉBÉ

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ

N° inv.	19770085
Cote	S/M3 77/4
Loc	Magasin

UNIVERSITE DE METZ BIBLIOTHEQUE

UNIVERSITE DE METZ

Président : M. FERRARI Pierre

U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

Directeur : M. RHIN Georges

Professeurs

M. LONCHAMP	Jean-Pierre	T.T.P. Physique
M. BARO	Raymond	T. Physique
Mme GAGNIANT	Denise	T.T.P. Chimie
M. LERAY	Joseph	P.S.C. Physique
M. BLOCH	Jean-Michel	T. Chimie
M. KLEIM	Roland	P.S.C. Physique
M. CHARLIER	Alphonse	P.S.C. Physique
M. TAVARD	Claude	P.S.C. Physique
M. WENDLING	Edgar	P.S.C. Chimie
M. BAUDELET	Bernard	P.S.C. Physique
M. CERTIER	Michel	P.S.C. Physique

Maîtres de Conférences

M. WEBER	Jean-Daniel	Mécanique
M. CARABATOS	Constantin	Physique
M. FALLER	Pierre	Chimie
M. RHIN	Georges	Mathématiques
Mme SEC	Antoinette	Mathématiques
M. DAX	Jean-Pierre	Mathématiques
M. SCHMITT	Bruno	Mathématiques
M. PLUVINAGE	Guy	Physique
M. HEIZMANN	Jean-Julien	Physique
M. ROUX	André	Mathématiques

A Monsieur le Professeur S. NIKITINE
Directeur honoraire du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide de Strasbourg.

Il m'a fait le grand honneur de m'accueillir dans son laboratoire et de guider mes premiers travaux.

En témoignage de mon profond respect et de ma vive gratitude.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Milieux Condensés de Metz, sous la direction de Monsieur M. CERTIER, Professeur à l'Université de Metz.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour la bienveillance et la confiance qu'il n'a cessé de m'accorder lors de l'élaboration de cette étude. Son enseignement a été pour moi source d'enrichissements scientifique et humain.

Monsieur E. DANIEL, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, m'a fait le grand honneur de bien vouloir accepter de présider le jury de cette thèse. Je le prie de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur M. GROSMANN, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, Monsieur H. HAKEN, Professeur de l'Université de Stuttgart, Monsieur G. MUNSCHY, Maître de Recherche au C.N.R.S., de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg et Monsieur C. TAVARD, Professeur à l'Université de Metz, m'ont fait l'honneur de participer à la Commission d'Examen. Je les remercie vivement de l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail.

Les idées et une partie du formalisme développés dans ce mémoire, doivent beaucoup aux travaux et séminaires de Monsieur le Professeur HAKEN. Je suis très heureux de lui exprimer ici toute ma gratitude pour son enseignement.

Monsieur M. SUFFCZYNSKI, Professeur à l'Université de Varsovie m'a fait bénéficier de ses remarques et suggestions concernant certains éléments de ce travail. Je le remercie vivement de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à cette étude.

Monsieur G. MUNSCHY a bien voulu m'accorder le privilège de me faire profiter de sa grande expérience pour l'élaboration d'une partie essentielle de ce travail. Son enseignement scientifique a été pour moi déterminant à bien des égards. Nos relations humaines ont toujours été empruntes d'une très grande cordialité. Je suis très heureux de pouvoir lui témoigner ici toute ma reconnaissance.

Une autre partie de cette étude est le fruit d'une collaboration extrêmement stimulante et enrichissante avec Monsieur C. COMTE, Attaché de Recheche au C.N.R.S., de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de toute mon amitié.

Messieurs C. CARABATOS, R. KLEIM et C. TAVARD, Professeurs à l'Université de Metz, ont toujours accepté de me faire bénéficier de leur expérience. Il m'est agréable de leur témoigner ici toute ma gratitude.

Les nombreuses discussions que j'ai pu avoir avec Monsieur T. SAUDER, Assistant à l'Université de Metz, m'ont été très utiles pour la compréhension des implications expérimentales de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mon amitié.

A tous mes collègues du Laboratoire de Physique des Milieux Condensés de Metz, ainsi qu'à ceux du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide de Strasbourg, j'expime ma sincère et amicale gratitude pour l'atmosphère de sympathie et de soutien cordial dont ils m'ont entouré.

La plupart des calculs numériques ont été effectués au Centre de Calcul du C.N.R.S. de Strasbourg-Cronenbourg, où j'ai trouvé une aide efficace et compétente.

La forme finale de ce mémoire doit beaucoup à la compétence et au dévouement de Mesdames ADAM, BOULEGUE, LUKOMSKI, NOBLE et PETITJEAN, Mesdemoiselles SCHROTZENBERGER et WEBER, ainsi qu'à Monsieur DESNOD. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements.

Page

APPENDICE

AIII2[1] : Normalisation des fonctions d'onde 81

AIII2[2] : Calcul de l'intégrale d'échange enveloppe I_x-..... 82

AIII3[1] : Table des caractères et fonctions de base pour le groupe T_d 83

AIII3[2] : Table de multiplication pour le groupe T_d 84

AIII3[3] : Expressions des fonctions cristallines pour les états d'excitons et d'excitons chargés 85

AIII3[4] : Expression des vecteurs dipolaires électriques 88

AIII3[5] : Expression des éléments des matrices d'interaction d'échange 91

CHAPITRE IV : PROPRIETES OPTIQUES DES EXCITONS CHARGES

IV.1. Introduction 94

IV.2. Interaction d'une onde électromagnétique avec un système électrons-trous 95

IV.2.1. Hamiltonien d'interaction rayonnement-matière dans un modèle à deux bandes ... 95

IV.2.2. Transitions à un photon 97

IV.3. Transitions dipolaires électriques vers les premiers états excités 99

IV.3.1. Absorption excitonique 99

IV.3.2. Absorption par les excitons chargés 100

IV.3.3. Application aux halogénures de cuivre .. 104

IV.4. Existence des excitons chargés dans CuCl et CuBr 109

APPENDICE

AIV3[1] : Expressions de $|\vec{\varepsilon}_\lambda^* \cdot \vec{D}|^2$ 114

CHAPITRE V : INFLUENCE DU COUPLAGE ELECTRON-PHONON : STRUCTURE FINE DU SPECTRE EXCITONIQUE DE CuCl

V.1. Introduction 122

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : PROPRIETES GENERALES DES PREMIERS ETATS EXCITES DANS LES SEMICONDUCTEURS

I.1. Introduction 4

I.2. Hamiltonien d'interaction électron-trou dans un modèle à deux bandes 6

I.2.1. Approximation de Hartree-Fock 6

I.2.2. Modèle à deux bandes 8

I.3. Etats excités à deux ou trois particules dans les semiconducteurs 12

I.3.1. Etats excitoniques 12

I.3.2. Etats d'excitons chargés 17

CHAPITRE II : ENERGIE DE LIAISON DES EXCITONS CHARGES

II.1. Introduction 22

II.2. Existence d'états liés 23

II.3. Energie de liaison de l'ion excitonique X^- ... 27

II.3.1. Méthode de résolution 27

II.3.2. Résultats numériques 33

II.4. Energie de liaison de la molécule excitonique ionisée X_2^+ 37

II.4.1. Introduction 37

II.4.2. Principe de la méthode de résolution non adiabatique 38

II.4.3. Calcul variationnel du potentiel nucléaire 42

II.4.4. Résultats numériques 46

II.5. Discussion et comparaison avec l'expérience .. 54

CHAPITRE III : INTERACTION D'ECHANGE ELECTRON-TROU

III.1. Introduction 59

III.2. Théorie des perturbations de l'interaction d'échange électron-trou 60

III.3. Structure des états d'excitons chargés dans CuCl et CuBr 67

Page

V.2. Déplacement des niveaux excitoniques en interaction avec les phonons 123

V.2.1. Potentiel effectif d'interaction électron-trou 123

V.2.2. Décomposition des états excitoniques 124

V.3. Structure fine des raies excitoniques de CuCl. 126

CHAPITRE VI : LIAISON DES EXCITONS CHARGES AVEC CERTAINS CENTRES D'IMPURETES

VI.1. Introduction 131

VI.2. Propriétés générales des solutions de l'équation de Schrödinger 133

VI.3. Energie de liaison du complexe exciton-accepteur neutre. Existence d'un domaine d'instabilité 138

VI.3.1. Méthode de résolution 138

VI.3.2. Résultats numériques et discussion 143

VI.4. Energie de liaison du complexe exciton-donneur-neutre. Influence des effets de polarisation 151

VI.4.1. Méthode de résolution et potentiel d'interaction 151

VI.4.2. Résolution variationnelle de l'équation électronique 154

VI.4.3. Détermination de l'énergie totale du complexe 160

VI.4.4. Comparaison avec l'expérience 162

VI.5. Conclusion du chapitre VI 166

APPENDICE

AVI3^1 : Expression des éléments de matrices $S_{ijmn}^{i'j'm'n'}$, $V_{ijmn}^{i'j'm'n'}$, $T_{e\,ijmn}^{i'j'm'n'}$ et $T_{h\,ijmn}^{i'j'm'n'}$ 167

AVI3^2 : Expression des intégrales W_0 et W_1 170

AVI4^1 : Expression des éléments de matrices H_{ij}. 171

AVI4^2 : Expression des intégrales intervenant dans le calcul des éléments de matrices H_{ij} 173

AVI4^3 : Détermination de l'intégrale d'échange . 176

Page

CHAPITRE VII : LIAISON D'UN EXCITON AVEC UNE PAIRE DONNEUR-ACCEPTEUR

VII.1. Introduction 179

VII.2. Propriétés particulières de l'équation enveloppe d'un exciton lié à une paire donneur-accepteur 181

VII.3. Existence d'une distance critique $R_o(\sigma)$ pour la liaison stable du système 187

VII.4. Calcul d'une borne supérieure de la distance critique 191

VII.5. Calcul d'une borne inférieure de la distance critique 194

VII.6. Calcul variationnel de l'énergie de liaison dans le cas d'un potentiel d'interaction coulombien 196

VII.7. Influence des effets de polarisation 201

VII.8. Comparaison avec l'expérience et discussion. 202

CONCLUSION GENERALE 209

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 212

INTRODUCTION

La mise au point de sources d'excitations intenses est à l'origine d'un intérêt grandissant porté à l'étude des états excités électroniques des semiconducteurs.

Les états d'excitons sont les premiers états excités non conducteurs d'un cristal pur. Leur concept a été introduit par Frenkel (1931), Peierls (1932) et Wannier (1937). Leur existence se traduit par la présence de raies d'absorption et d'émission fines et intenses, situées en dessous du bord d'absorption principal. (Gross 1956, Nikitine 1959, Knox 1963, Dimmock 1967, Reynolds 1969, Nikitine 1969). Dans sa représentation la plus simple, l'exciton est assimilé à une paire électron-trou liée par un potentiel coulombien. En réalité, l'exciton est un phénomène collectif qui ne peut être ramené à un problème à deux corps que dans certains cas particuliers (Haken et Schottky 1958, Elliot 1963, Sham et Rice 1966 et Kubler 1967).

Les excitons peuvent se mouvoir dans tout le cristal, mais aussi se lier à certaines impuretés ou défauts, et donner naissance à différents types de complexes excitoniques localisés (Lampert 1958, Hopfield 1964), dont l'existence a été confirmée dans une grande variété de semiconducteurs (Thomas 1968, Schröder 1973).

Lorsque le degré d'excitation du cristal est suffisant, les collisions électron(trou) - exciton (Benoît à la Guillaume et al. 1969, Bille 1973) et exciton-exciton (Benoît à la Guillaume et al. 1967, Magde et Mahr 1970) deviennent prépondérantes, de sorte que la formation de nouveaux états liés devient possible. Deux excitons libres peuvent se combiner en une molécule excitonique ou biexciton (Nikitine 1975, Hanamura 1976). Lorsque l'excitation du cristal est très intense, il peut y avoir formation d'un plasma électron-trou métallique stable (Keldysh 1968, Pokrovsky 1972, Voos 1974).

Bien que beaucoup de travaux aient été consacrés aux propriétés des gouttes d'électrons et de trous, nous disposons de peu d'informations concernant les mécanismes de leur formation. Pokrovsky(1972) suggère que les impuretés pourraient jouer le rôle de centres de nucléation (Sauer 1974). Rice(1974) fait intervenir les états d'excitons chargés (électron-exciton) pour estimer le seuil de la transition de Mott(1961) entre la phase excitonique isolante et le plasma électron-trou métallique. L'existence de ces états conducteurs complexes conduit à une accélération sensible du processus de formation des gouttes d'électrons et de trous lorsque les intensités d'excitation sont relativement faibles. Enfin, les expériences de Schmid(1976) sont en contradiction avec la formation de gouttes à partir d'une condensation d'excitons.

Les hypothèses de Rice(1974) reposent sur l'existence et la stabilité des excitons chargés. Les énergies de liaison de ces derniers sont certainement assez faibles. En effet, il est bien connu que l'ion H^- ne possède qu'un seul état lié (Bethe 1957). Les effet d'échange électron-trou peuvent diminuer l'énergie de liaison, de sorte que se pose le problème de la stabilité des excitons chargés par rapport à leur dissociation en un exciton et un électron ou un trou. Les excitons chargés peuvent également être captés par des impuretés ionisées pour former des complexes excitoniques localisés, lorsque ces derniers sont stables.

L'essentiel de ce travail est consacré aux propriétés des excitons chargés libres ou interagissant avec certains types d'impuretés.

La première partie de ce mémoire (chapitres I à IV) traite des excitons chargés dans un cristal parfait. Nous nous plaçons dans le modèle des ions rigides et nous nous limitons aux semiconducteurs à transitions directes dans un modèle à deux bandes. Au chapitre premier, nous présentons les fondements de la théorie des excitons chargés en généralisant la théorie excitonique. Nous transformons tout d'abord l'Ha-

miltonien des électrons du cristal en un Hamiltonien effectif électrons-trous rendant compte des spins des particules, du couplage spin-orbite ainsi que de la structure du cristal. Nous montrons ensuite comment, dans l'approximation de la masse effective et négligeant les interactions d'échange électron-trou, les excitons chargés peuvent être assimilés à des complexes mobiles à trois particules. Au chapitre II, nous résolvons les équations de Schrödinger correspondantes par deux méthodes complémentaires de types atomique et moléculaire. Les effets d'échange électron-trou peuvent être appréciables. Il est indispensable de les évaluer afin de pouvoir conclure à la stabilité des excitons chargés. Au chapitre III, nous traitons ces effets en perturbation, en précisant leurs contributions à courte et longue portée. Nous particularisons notre étude aux halogénures de cuivre, pour lesquels nous obtenons les énergies de liaison les plus importantes. Au chapitre IV, nous étudions les transitions optiques directes faisant intervenir les états d'excitons chargés. Nous identifions l'état d'exciton chargé positivement dans les spectres d'absorption et d'émission de CuCl.

La deuxième partie de ce travail (chapitres V et VII) traite des excitons et des excitons chargés en interaction avec les phonons et certains types d'impuretés. Dans les cristaux ioniques, les couplages électron-phonon ne peuvent être négligés. Au chapitre V, nous illustrons leur importance en étudiant la structure fine du spectre d'absorption du chlorure cuivreux. La présence d'impuretés ionisées peut diminuer la probabilité de l'existence d'excitons chargés à l'état libre. Au chapitre VI, nous étudions la stabilité des complexes localisés résultant de la capture d'excitons chargés par des impuretés ionisées de type donneur ou accepteur. Les paires donneur-accepteur peuvent également jouer le rôle de centres de nucléation. Au chapitre VII, nous étudions la stabilité de la liaison d'un exciton avec une paire donneur-accepteur.

En dernier lieu, nous présentons les conclusions de notre étude.

CHAPITRE I

PROPRIETES GENERALES DES PREMIERS ETATS EXCITES DANS LES SEMICONDUCTEURS

I.1. INTRODUCTION

L'étude théorique des états excités du système des électrons d'un semiconducteur est un problème difficile qui n'a été abordé que dans les deux situations extrêmes où les corrélations électron-électron sont faibles ou bien prépondérantes. Les premiers états excités peuvent être construits dans l'approximation de Hartree et Fock à partir des états des électrons de la bande de conduction et des trous de la bande de valence.

L'absorption optique par un cristal pur conduit à la création d'un même nombre d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence. Les premiers états excités résultant sont l'exciton X et la molécule excitonique X_2, qui ont été observés expérimentalement, et dont les théories sont bien connues.

Lorsque le cristal comporte des impuretés de nature et de concentration différentes, le nombre des électrons et des trous crées n'est plus le même. Une situation comparable peut résulter de l'application de courants électriques ou de l'excitation du cristal par un faisceau d'électrons. Les premiers états excités correspondants sont les "excitons chargés" X^- et X_2^+, qui peuvent être interprétés comme résultant de la liaison d'un électron ou d'un trou avec un exciton. Nous les appellerons également "ion excitonique" et "molécule excitonique ionisée".

Il n'existe encore aucune identification certaine de ces états malgré une récente controverse quant à l'existence de l'ion X^- dans le phosphure de gallium dopé à l'azote. (Czaja et al. 1970, 1973; Dean et al. 1970). Leur existence

présenterait pourtant un intérêt certain sur les plans théorique et expérimental, en relation avec leur caractère " fermions" aux basses densités. Ils pourraient expliquer la formation des molécules excitoniques ainsi que des "gouttes d'électron et de trous" observées récemment. En effet, les excitons chargés pourraient être responsables de l'abaissement du seuil de la transition de Mott entre la phase excitonique isolante et le plasma électron-trou métallique (Rice 1974). Ces états devraient pouvoir être observés aux hautes densités d'excitation ainsi que lors de transitions optiques classiques. Les intensités d'oscillateurs devraient être assez importantes en relation avec des énergies de liaison plutôt faibles.

Dans ce chapitre nous montrons comment, partant de l'Hamiltonien du système électronique, on peut obtenir une équation effective à trois particules pour les excitons chargés et ramener le problème de l'existence d'une liaison stable à un problème de physique atomique que nous résoudrons au chapitre II.

Au paragraphe I.2 nous précisons nos hypothèses de base : approximation de Hartree-Fock et modèle à deux bandes, puis transformons l'Hamiltonien électronique en un Hamiltonien effectif mettant en évidence les termes de corrélation électron-trou. Nous suivons essentiellement le formalisme de Haken (1973), modifié afin de tenir compte des spins des électrons, du couplage spin-orbite ainsi que de la structure du cristal. Au paragraphe I.3., nous généralisons la théorie des excitons au cas des excitons chargés. Puis, nous plaçant dans l'approximation de la masse effective et négligeant les effets d'échange, nous obtenons l'équation effective à trois particules décrivant la fonction enveloppe des excitons chargés.

I.2. HAMILTONIEN D'INTERACTION ELECTRON-TROU DANS UN MODELE A DEUX BANDES

1.2.1. Approximation de Hartree-Fock

L'Hamiltonien du système des électrons d'un cristal s'écrit en deuxième quantification :

$$H^{el} = \int d^3\xi \hat{\psi}^\dagger(\xi)\left(\frac{\hat{p}^2}{2m_o} + \hat{V}\right)\hat{\psi}(\xi)$$

$$+ \frac{1}{2}\int d^3\xi d^3\xi' \hat{\psi}^\dagger(\xi)\hat{\psi}^\dagger(\xi')\hat{g}(\xi,\xi')\hat{\psi}(\xi')\hat{\psi}(\xi). \quad (1.2.1)$$

L'opérateur champ de fermions $\psi^\dagger(\xi)$ crée un électron au point $\xi \equiv [\vec{r}, \zeta]$ où $\vec{r}$ et $\zeta = \pm\frac{1}{2}$ sont les coordonnées d'espace et de spin. $\hat{p}$ désigne l'opérateur impulsion, m_o est la masse d'un électron au repos. L'opérateur de corrélation $\hat{g}(\xi,\xi')$ se réduit au potentiel coulombien dans l'approximation non relativiste. L'opérateur d'énergie potentielle $\hat{V}$ d'un électron dans le champ des noyaux supposés fixes, possède la symétrie spatiale du cristal. Il inclut éventuellement les termes d'interaction spin-orbite.

Les opérateurs champ $\hat{\psi}(\xi)$ peuvent être développés dans une base complète de fonctions orthonormées :

$$\psi^\dagger(\xi) = \sum_\lambda a_\lambda^+ \phi_\lambda^*(\xi), \quad (1.2.2)$$

définissant ainsi les opérateurs de création (et d'annhilation) a_λ^+ (a_λ) d'un électron dans les états $|\lambda>$, qui seront précisés plus loin. Les fonctions $\phi_\lambda(\xi)$ peuvent être obtenues par la méthode self-consistante de Hartree-Fock. Dans cette approximation, les états électroniques du cristal sont construits à partir de l'action répétée des opérateurs de création a_λ^+ sur l'état "vide" $|0>$:

$$|\Phi_{crist.}> = \prod_{i=1}^{N} a_{\lambda_i}^+ |0>, \quad (1.2.3)$$

N désignant le nombre d'électrons du cristal. Il est important

de remarquer que cette fonction ne fait intervenir ni les corrélations électron-électron, ni les interactions de configuration. Elle n'est bien adaptée que pour l'état fondamental du cristal. La procédure variationnelle de Hartree-Fock revient à réaliser de façon self-consistante la condition :

$$\langle \Phi_{crist.} | H^{el.} | \Phi_{crist.} \rangle = \min \qquad (1.2.4)$$

avec :

$$\langle \Phi_{crist.} | \Phi_{crist.} \rangle = 1 \ . \qquad (1.2.5)$$

Les fonctions $\phi_\lambda(\xi)$ obéissent alors à "l'équation de Hartree-Fock" :

$$\left(\frac{p^2}{2m_o} + V + \tilde{V} \right) \phi_\lambda(\xi) - \sum_{\lambda_i} A_{\lambda_i, \lambda} \phi_{\lambda_i}(\xi) = E \phi_\lambda(\xi), \qquad (1.2.6)$$

où

$$\tilde{V}(\xi) = \sum_{\lambda_i} \int d^3\xi' |\phi_{\lambda_i}(\xi')|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \qquad (1.2.7)$$

désigne le potentiel coulombien dû aux électrons des états λ_i, tandis que

$$A_{\lambda_i, \lambda} = \int d^3\xi' \phi^*_{\lambda_i}(\xi') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_\lambda(\xi') \qquad (1.2.8)$$

traduit l'effet d'interaction d'échange électron-électron. L'équation (1.2.6) peut être écrite plus simplement :

$$H_{eff} \ \phi_\lambda(\xi) = \left(\frac{p^2}{2m_o} + V_{eff} \right) \phi_\lambda(\xi) = E \phi_\lambda(\xi), \qquad (1.2.9)$$

où le potentiel "effectif" V_{eff} possède la périodicité du réseau, de sorte que les fonctions ϕ_λ satisfont au théorème de Bloch. La résolution de l'équation (1.2.9) est un problème difficile qui relève des techniques du calcul de bandes. Dans ce qui suit, nous supposerons que ses solutions sont connues.

I.2.2. Modèle à deux bandes.

Dans les semiconducteurs, les énergies obtenues en résolvant l'équation (1.2.9) sont groupées en bandes permises et interdites. A température nulle, la première "bande de conduction" est "vide" tandis que les états de toutes les "bandes de valence" sont occupés. L'énergie séparant la dernière bande de valence de la première bande de conduction est comparable à celle d'un photon. Par conséquent, seuls les états de ces deux bandes interviennent de façon appréciable dans la construction d'un état excité optique du cristal. Cet argument va nous permettre de réécrire l'Hamiltonien électronique (1.2.1) en ne faisant intervenir explicitement que les états de ces deux bandes, dont nous précisons tout d'abord quelques propriétés.

Nous nous restreignons, pour raisons de simplicité, aux substances à gap direct au point $\Gamma(\vec{k} = 0)$. En ce point, les fonctions de Bloch des bandes de conduction et de valence $c_\alpha(\xi)$ et $v_\beta(\xi)$ se transforment selon les représentations irréductibles du groupe ponctuel correspondant. Les indices α et β caractérisent les lignes des matrices de chaque représentation. Pour $\vec{k} \neq 0$, les fonctions de Bloch se transforment, sous l'action des opérateurs du groupe, en combinaisons de fonctions de vecteurs d'onde $\vec{k}'$. Ces derniers s'obtiennent à partir de $\vec{k}$, par l'action des opérateurs de symétrie du groupe ponctuel. Par conséquent, en tout point de la première zone de Brillouin, les fonctions de Bloch de chaque bande sont des combinaisons linéaires des fonctions de Bloch obtenues à l'aide de ces vecteurs $\vec{k}'$. Au point Γ, ces combinaisons se réduisent à une seule fonction. Dans cette étude, nous nous intéressons uniquement aux états excités à vecteurs d'onde petits, de sorte que nous pouvons limiter les combinaisons linéaires à une seule fonction de Bloch et approcher sa partie périodique par son expression à $\vec{k} = 0$.

Les fonctions de Bloch des bandes de conduction et de valence s'écrivent alors :

$$\phi_{c\vec{k}\alpha}(\xi) = c_\alpha(\xi)\exp(i\vec{k}.\vec{r}) \equiv \phi_{e\vec{k}\alpha}(\xi)$$

$$\phi_{v\vec{k}\beta}(\xi) = v_\beta(\xi)\exp(i\vec{k}.\vec{r}), \qquad (1.2.10)$$

et correspondent aux énergies $E_c(\vec{k})$ et $E_v(\vec{k})$.

Les fonctions d'onde de "trous" sont souvent définies comme étant les conjugués des fonctions de Bloch de la bande de valence. Lorsque le potentiel effectif V_{eff} de l'équation (1.2.9) comprend le terme de couplage spin-orbite, l'Hamiltonien effectif H_{eff} ne commute plus avec l'opérateur K_o de conjugaison complexe, mais plutôt avec l'opérateur renversement du temps $\mathcal{K}$. Aussi, définirons nous les fonctions de Bloch de trous par :

$$\phi_h(\xi) = \mathcal{K}\phi_v(\xi), \qquad (1.2.11)$$

qui constituent un ensemble complet de fonctions propres de H_{eff}.

Afin d'exprimer l'Hamiltonien électronique (1.2.1) dans notre modèle à deux bandes, nous développons l'opérateur champ de fermions en fonctions de Bloch des bandes de valence et de conduction :

$$\Psi^\dagger(\xi) = \hat{\Psi}_c^\dagger(\xi) + \hat{\Psi}_v^\dagger(\xi) \qquad (1.2.12)$$

où

$$\hat{\Psi}_c^\dagger(\xi) \equiv \hat{\Psi}_e^\dagger(\xi) = \sum_{\vec{k}\alpha} a_{\vec{k}\alpha}^\dagger \, \phi^*_{e\vec{k}\alpha}(\xi)$$

$$\hat{\Psi}_v^\dagger(\xi) \equiv \hat{\Psi}_h(\xi) = \sum_{\vec{k}\beta} d_{\vec{k}\beta} \, \phi_{h\vec{k}\beta}(\xi). \qquad (1.2.13)$$

$a_{\vec{k}\alpha}^\dagger$ et $d_{\vec{k}\beta}$ sont les opérateurs de création et d'annhilation d'électrons et de trous. Par suite de l'orthogonalité des fonctions de Bloch, ils s'expriment aussi par les relations :

$$a^{+}_{\vec{k}\alpha} = \int d^3\xi \phi_{e\vec{k}\alpha}(\xi) \hat{\psi}^{\dagger}_{e}(\xi)$$

$$d^{+}_{\vec{k}\beta} = \int d^3\xi \phi^{*}_{h\vec{k}\beta}(\xi) \hat{\psi}_{h}(\xi) . \qquad (1.2.14)$$

Reportons les développements (1.2.13) et (1.2.14) dans l'Hamiltonien électronique (1.2.1). L'expression obtenue se simplifie en utilisant les relations de commutation ainsi que les propriétés d'invariance par translation. Nous supposons que les nombres d'électrons et de trous sont fixés, de sorte que nous pouvons négliger tous les termes correspondant à des transitions virtuelles. L'Hamiltonien électron-trou résultant s'écrit :

$$H = H_o + H_c \qquad (1.2.15)$$

où

$$H_o = E_o + \sum_{\vec{k}\alpha} E_c(\vec{k}) a^{+}_{\vec{k}\alpha} a_{\vec{k}\alpha} - \sum_{\vec{k}\beta} E_v(\vec{k}) d^{+}_{\vec{k}\beta} d_{\vec{k}\beta} , \qquad (1.2.16)$$

E_o étant l'énergie de la bande de valence pleine. L'Hamiltonien de corrélation s'écrit :

$$H_c = - \sum_{\substack{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3\vec{k}_4 \\ \alpha_1\beta_2\beta_3\alpha_4}} a^{+}_{\vec{k}_1\alpha_1} a_{\vec{k}_4\alpha_4} d^{+}_{\vec{k}_3\beta_3} d_{\vec{k}_2\beta_2}$$

$$\left[\int d^3\xi d^3\xi' \phi^{*}_{e\vec{k}_1\alpha_1}(\xi) \phi^{*}_{h\vec{k}_3\beta_3}(\xi') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_{h\vec{k}_2\beta_2}(\xi') \phi_{e\vec{k}_4\alpha_4}(\xi) \right.$$

$$\left. - \int d^3\xi d^3\xi' \phi^{*}_{e\vec{k}_1\alpha_1}(\xi') \phi^{*}_{h\vec{k}_3\beta_3}(\xi') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_{h\vec{k}_2\beta_2}(\xi) \phi_{e\vec{k}_4\alpha_4}(\xi) \right]$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3\vec{k}_4 \\ \alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}} a^{+}_{\vec{k}_1\alpha_1} a^{+}_{\vec{k}_2\alpha_2} a_{\vec{k}_3\alpha_3} a_{\vec{k}_4\alpha_4}$$

$$\cdot \int d^3\xi d^3\xi' \phi^{*}_{e\vec{k}_1\alpha_1}(\xi) \phi^{*}_{e\vec{k}_2\alpha_2}(\xi') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_{e\vec{k}_3\alpha_3}(\xi') \phi_{e\vec{k}_4\alpha_4}(\xi)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3\vec{k}_4 \\ \beta_1\beta_2\beta_3\beta_4}} d^{+}_{\vec{k}_3\beta_3} d^{+}_{\vec{k}_4\beta_4} d_{\vec{k}_1\beta_1} d_{\vec{k}_2\beta_2}$$

$$\cdot \int d^3\xi d^3\xi' \phi^*_{h\vec{k}_4\beta_4}(\xi)\phi^*_{hk_3\beta_3}(\xi')\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\phi_{h\vec{k}_2\beta_2}(\xi')\phi_{h\vec{k}_1\beta_1}(\xi). \qquad (1.2.17)$$

Les deux premiers termes correspondent aux interactions électron-trou coulombiennes et d'échange. Les termes restant décrivent les interactions coulombiennes entre particules identiques.

Nous aurions pu établir une autre expression de l'Hamiltonien effectif, fonction des opérateurs champ (1.2.13), en utilisant le développement (1.2.13). Cette formulation présenterait l'avantage de ne pas préciser la nature exacte des états d'électrons et de trous. Par contre, l'expression (1.2.17) permet d'obtenir plus facilement les équations effectives à deux ou trois particules. Remarquons que les indices α et β n'ont pas de signification physique précise. Lorsque le spin est un bon nombre quantique, α et β correspondent aux projections du spin sur un axe arbitraire. Dans ce cas, les intégrales de l'Hamiltonien (1.2.17) se simplifient, étant donné la séparation des fonctions de Bloch en parties spatiale et de spin :

$$\phi_{e\vec{k}\sigma}(\xi) = \phi_{\vec{k}}(\vec{r})<\zeta|\sigma>$$

$$\phi_{h\vec{k}\sigma}(\xi) = \phi^*_{\vec{k}}(\vec{r})K_s<\zeta|\sigma> \ , \qquad (1.2.18)$$

où K_s est l'opérateur renversement du temps agissant sur les fonctions de spin :

$$K_s<\zeta|\sigma> = (-1)^{1/2-\sigma}<\zeta|-\sigma> \ . \qquad (1.2.19)$$

Enfin, lorsque les états d'électrons et de trous ne sont caractérisés que par les vecteurs d'onde $\vec{k}$, nous retrouvons l'expression obtenue par Haken (1973).

I.3. ETATS EXCITES A DEUX OU TROIS PARTICULES DANS LES SEMICONDUCTEURS

L'approximation de Hartree-Fock ne peut rendre compte de l'observation d'états excités d'énergie inférieure à $E_o + E_c(0) - E_v(0)$, car les états (1.2.3) ne tiennent pas compte des corrélations électron-électron. L'importance de ces dernières a été mise en évidence par les travaux sur l'exciton (Wannier 1937, Elliott 1957, Knox 1963, Trlifaj 1964, Haken 1973). Dans ce qui suit, nous développons tout d'abord notre formalisme dans le cas de l'exciton, en généralisant les théories de Trlifaj (1964) et Haken (1973) au cas des cristaux à bandes dégénérées. Puis, définissant des états excités à trois particules, nous précisons le concept d'exciton chargé.

I.3.1. Etats excitoniques.

A l'approximation d'ordre zéro, les états de paires électron-trou non liées sont définis à partir de l'état de la bande de valence pleine $|\phi_o>$:

$$a^+_{\vec{k}_1\alpha}\, d^+_{\vec{k}_2\beta}|\Phi_o> \ , \qquad (1.3.1)$$

et sont les états propres de l'Hamiltonien H_o (1.2.16). Ils correspondent à l'énergie :

$$E_o + E_c(\vec{k}_1) - E_v(\vec{k}_2) \ . \qquad (1.3.2)$$

Pour des vecteurs d'onde $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ fixés, ces états sont dégénérés par rapport aux valeurs des paramètres α et β. Pour des valeurs de $\vec{k}$ petites, ils constituent approximativement une base pour une représentation éventuellement réductible du groupe ponctuel du cristal. Soit :

$$|\Phi^{r,i}_{eh}(\vec{k}_1,\vec{k}_2)> = \sum_{\alpha\beta} \gamma^{r,i}_{\alpha\beta}\, a^+_{\vec{k}_1\alpha}\, d^+_{\vec{k}_2\beta}\, |\Phi_o> \qquad (1.3.3)$$

un état du cristal se transformant selon la $i^{ème}$ ligne de la représentation irréductible Γ_r. Les coefficients de couplage $\gamma_{\alpha\beta}^{r,i}$ correspondent à des transformations unitaires et se réduisent aux coefficients de Clebsh-Gordon au cas où les états de bandes ne sont dégénérés que par rapport au spin. Dans ce dernier cas, les états de paires (1.3.3) peuvent être classés selon les valeurs du spin total S = 1,0 et de sa projection M = ± 1,0 sur un axe arbitraire :

$$|\Phi_{eh}^{0,0}(\vec{k}_1,\vec{k}_2)>$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a^{+}_{\vec{k}_1 1/2}\ d^{+}_{\vec{k}_2 -1/2} - a^{+}_{\vec{k}_1 -1/2}\ d^{+}_{\vec{k}_2 1/2}\right)|\phi_o>$$

(état singulet)

$$|\Phi_{eh}^{1,1}(\vec{k}_1,\vec{k}_2)> = a^{+}_{\vec{k}_1 1/2}\ d^{+}_{\vec{k}_2 1/2}|\Phi_o>$$

$$|\Phi_{eh}^{1,0}(\vec{k}_1,\vec{k}_2)>$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a^{+}_{\vec{k}_1 1/2}\ d^{+}_{\vec{k}_2 -1/2} + a^{+}_{\vec{k}_1 -1/2}\ d^{+}_{\vec{k}_2 1/2}\right)|\phi_o>$$

$$|\Phi_{eh}^{1,1}(\vec{k}_1,\vec{k}_2)> = a^{+}_{\vec{k}_1 -1/2}\ d^{+}_{\vec{k}_2 -1/2}|\phi_o>. \qquad (1.3.4)$$

(états triplets)

Afin d'obtenir des états propres de l'Hamiltonien total (1.2.15), nous combinons linéairement les états de paires (1.3.3), obtenant les états excitoniques du cristal :

$$|\Phi_X^{r,i}> = \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2} C_{\vec{k}_1\vec{k}_2}\ |\Phi_{eh}^{r,i}(\vec{k}_1,\vec{k}_2)> \qquad (1.3.5)$$

Les coefficients de corrélation électron-trou $C_{\vec{k}_1\vec{k}_2}$ sont les fonctions enveloppe excitoniques dans l'espace réciproque. L'écriture précédente s'applique à l'état fondamental pour lequel la fonction enveloppe est de type s et se transforme selon la représentation identique Γ_1. Les états excitoniques (1.3.5) s'expriment également dans l'espace des coordonnées. En utilisant les relations (1.2.14), (1.3.3) et (1.3.5) nous obtenons :

$$|\Phi_X^{r,i}> = \int d^3\xi_1 d^3\xi_2 F_X^{r,i}(\xi_1,\xi_2)\hat{\Psi}_e^{\dagger}(\xi_1)\hat{\Psi}_h^{\dagger}(\xi_2)|\Phi_o> \qquad (1.3.6)$$

où

$$F_X^{r,i}(\xi_1,\xi_2) = \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2} C_{\vec{k}_1\vec{k}_2} \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta}^{r,i}\, \phi_{e\vec{k}_1\alpha}(\xi_1)\, \phi_{h\vec{k}_2\beta}(\xi_2) \qquad (1.3.7)$$

est la fonction excitonique dans l'espace direct. Pour des excitons d'orbites assez grandes, les fonctions de Bloch d'électrons et de trous peuvent être développées au voisinage de $\vec{k} = 0$:

$$\phi_{e\vec{k}\alpha}(\xi) \simeq c_\alpha(\xi) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

$$\phi_{h\vec{k}\beta}(\xi) \simeq \left[Kv_\beta(\xi)\right] e^{-i\vec{k}\vec{r}} \qquad (1.3.8)$$

La fonction excitonique F_X se décompose alors en produit d'une fonction cristalline f_X et d'une fonction enveloppe ϕ_X :

$$F_X^{r,i}(\xi_1,\xi_2) = \Omega\phi_X(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \cdot f_X^{r,i}(\xi_1,\xi_2) , \qquad (1.3.9)$$

où

$$\phi_X(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \Omega^{-1} \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2} C_{\vec{k}_1\vec{k}_2} \exp(i\vec{k}_1\vec{r}_1 - i\vec{k}_2\vec{r}_2) \qquad (1.3.10)$$

tandis que :

$$f_X^{r,i}(\xi_1,\xi_2) = \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta}^{r,i} c_\alpha(\xi_1) Kv_\beta(\xi_2) . \qquad (1.3.11)$$

$\Omega = N\Omega_o$ désigne le volume du cristal contenant N cellules élémentaires de volume Ω_o. Dans le chapitre III, nous préciserons la forme explicite des fonctions cristallines f_X pour le groupe ponctuel T_d.

Les coefficients $C_{\vec{k}_1\vec{k}_2}$ sont solutions du système d'équations :

$$\sum_{\vec{k}_1'\vec{k}_2'} C_{\vec{k}_1'\vec{k}_2'} < \Phi_{eh}^{r,i}(\vec{k}_1,\vec{k}_2)|H_o + H_c - E_{crist.}| \cdot |\Phi_{eh}^{s,j}(k_1',k_2')> = 0 , \qquad (1.3.12)$$

où $E_{crist.}$ désigne l'énergie d'excitation du cristal.
Compte tenu de l'expression de l'Hamiltonien effectif électron-trou, nous pouvons réécrire le système (1.3.12) sous la forme :

$$\left[E_c(\vec{k}_1) - E_v(\vec{k}_2) - E_{crist.} \right] C_{\vec{k}_1 \vec{k}_2}$$

$$- \sum_{\vec{k}'_1 \vec{k}'_2} C_{\vec{k}'_1 \vec{k}'_2} \left[\int d^3\xi d^3\xi' \exp(-i\vec{k}_1\vec{r} - i\vec{k}_2\vec{r}' + i\vec{k}'_1\vec{r}' + i\vec{k}'_2\vec{r} \right.$$

$$\cdot f_X^{r,i^*}(\xi,\xi') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} f_X^{s,j}(\xi,\xi')$$

$$+ \int d^3\xi d^3\xi' \exp(-i\vec{k}_1\vec{r}' + i\vec{k}_2\vec{r}' - i\vec{k}'_2\vec{r} + i\vec{k}'_1\vec{r})$$

$$\left. \cdot f_X^{r,i^*}(\xi',\xi') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \cdot f_X^{s,j}(\xi,\xi) \right] = 0. \qquad (1.3.13)$$

Pour des excitons peu liés, les variations des fonctions exponentielles sont faibles comparées à celles des fonctions cristallines f. Nous pouvons alors dans un premier temps, remplacer les intégrations sur le volume total Ω par une somme d'intégrations sur les cellules élémentaires de volume Ω_0, puis nous ramener, par un changement de coordonnées, à une intégration sur la cellule élémentaire contenant l'origine des coordonnées, où les exponentielles sont sensiblement égales à l'unité. Nous négligeons le troisième terme de (1.3.13), qui correspond à l'interaction d'échange électron-trou, qui sera étudiée en détail au chapitre III. Par une transformation de Fourier, nous obtenons alors l'équation de Schrödinger effective pour le système électron-trou

$$\left(- \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{\varepsilon} \frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} - E_X^{tot} \right) \phi_X(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = 0. \qquad (1.3.14)$$

Nous avons admis que les masses effectives de l'électron et du trou étaient isotropes. Jusqu'à présent, nous n'avons pas tenu compte des effets de polarisation qui peuvent dans certains cas jouer un rôle important. De ce fait, nous avons introduit arbi-

trairement une constante diélectrique effective dans l'équation (1.3.14). Nous reviendrons de façon plus détaillée sur les problèmes de polarisation au chapitre V. L'énergie totale E_X est liée à l'énergie d'excitation du cristal par la relation :

$$E_{crist.} = E_c(0) - E_v(0) + E_X^{tot}. \qquad (1.3.15)$$

Par suite de l'invariance par translation, nous pouvons éliminer le mouvement du centre de masse excitonique et définir une fonction enveloppe relative Ψ_X qui correspond à l'énergie relative E_X :

$$\phi_X(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \equiv \phi_X(\vec{r},\vec{R}_o)$$

$$= \Omega^{-1/2} \exp(i\vec{K}_o.\vec{R}_o) \; . \; \Psi_X(\vec{r}) \qquad (1.3.16)$$

$$E_X^{tot} = E_X + \hbar^2 K_o^2/2M_o \; . \qquad (1.3.17)$$

$\vec{R}_o$ et $\vec{K}_o$ sont les coordonnées et vecteurs d'onde du centre de masse, $M_o = m_e^* + m_h^*$ est la masse totale du système électron-trou, tandis que $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ est la coordonnée relative.

L'équation de Schrödinger relative est de type hydrogénoïde :

$$\left(- \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{\varepsilon r} \right) \Psi_X(\vec{r}) = E_X \Psi_X(\vec{r}) \; . \qquad (1.3.18)$$

L'énergie et le rayon de Bohr excitonique s'écrivent :

$$E_X = \frac{-\mu e^4}{2\varepsilon^2\hbar^2} = \frac{\mu}{m_o \varepsilon^2} E_H \; , \qquad (1.3.19)$$

$$a_X = \frac{\varepsilon\hbar^2}{\mu e^2} = \varepsilon \frac{m_o}{\mu} a_H \; , \qquad (1.3.20)$$

où E_H et a_H sont les énergies et rayons de Bohr pour l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. $\mu = m_e^* m_h^*/M_o$ est la masse excitonique réduite, tandis que m_o désigne la masse de l'électron au repos.

I.3.2. Etats d'excitons chargés.

Les états d'excitons chargés X^- et X_2^+ se déduisent des états excitoniques par la création d'un électron ou d'un trou supplémentaire. Ils sont nécessairement antisymétriques quant à l'échange des deux particules identiques, conformément au principe de Pauli.Les cas des excitons chargés négativement X^-, ou bien positivement X_2^+, étant analogues par permutations des électrons et des trous, nous ne traiterons explicitement que le cas de l'ion excitonique X^-.

Comme pour l'exciton, nous définissons tout d'abord des états non liés de la forme :

$$a^+_{\vec{k}_1\alpha_1}\, a^+_{\vec{k}_2\alpha_2}\, d^+_{\vec{k}_3\beta}|\phi_o\rangle \ , \tag{1.3.21}$$

appartenant à l'Hamiltonien H_o avec l'énergie :

$$E_o + E_c(\vec{k}_1) + E_c(\vec{k}_2) - E_v(\vec{k}_3) \ . \tag{1.3.22}$$

Pour $\vec{k}$ petits, ces états forment une base d'une représentation toujours réductible du groupe ponctuel du cristal. En effet, le produit direct $\Gamma_c \times \Gamma_c$ peut toujours se réduire en une partie symétrique et une partie antisymétrique. Soit :

$$|\phi^{r_\nu,i}_{eeh}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\alpha_1\alpha_2\beta} \gamma^{r_\nu,i}_{\alpha_1\alpha_2\beta}\, a^+_{\vec{k}_1\alpha_1} a^+_{\vec{k}_2\alpha_2} d^+_{\vec{k}_3\alpha_3}|\phi_o\rangle \tag{1.3.23}$$

un état du cristal se transformant selon la $i^{ème}$ ligne de la représentation irréductible $[\Gamma_r]_\nu$. ν désigne un indice de symétrie qui prend les valeurs + ou - selon que Γ_r est symétrique ou bien antisymétrique par rapport à l'échange des deux électrons. Les coefficients de couplage $\gamma^{r_\nu,i}_{\alpha_1\alpha_2\beta}$ ont la même signification que dans le cas de l'exciton, et se réduisent aux coefficients de Clebsh - Gordon lorsque le spin est un bon nombre quantique. Dans ce cas, les états (1.3.23) peuvent être classés selon les valeurs

du spin total S = 1/2, 3/2 et de sa projection sur un axe arbitraire M = ±1/2, ± 3/2, ainsi que de leur symétrie par rapport à l'échange des deux électrons. De façon explicite :

$$|\Phi_{eeh}^{1/2,1/2}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3)>$$

$$= 1/\sqrt{2}\ (-a^+_{\vec{k}_1 1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 -1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 1/2} + a^+_{\vec{k}_1 -1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 +1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 1/2})|\phi_0>$$

$$|\Phi_{eeh}^{1/2,-1/2}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3)>$$

$$= 1/\sqrt{2}\ (a^+_{\vec{k}_1 1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 -1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 -1/2} - a^+_{\vec{k}_1 -1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 -1/2})|\phi_0>$$

(états doublets antisymétriques)

$$|\Phi_{eeh}^{1/2\ 1/2}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3)> = \Big[-\frac{2}{\sqrt{6}}\ a^+_{\vec{k}_1 1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 -1/2}$$

$$+\frac{1}{\sqrt{6}}\ (a^+_{\vec{k}_1 1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 -1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 1/2} + a^+_{\vec{k}_1 -1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 1/2})\Big]|\phi_0>$$

$$|\Phi_{eeh}^{1/2-1/2}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3)> = \Big[-\frac{2}{\sqrt{6}}\ a^+_{\vec{k}_1 -1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 -1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 1/2}$$

$$+\frac{1}{\sqrt{6}}\ (a^+_{\vec{k}_1 1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 -1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 -1/2} + a^+_{\vec{k}_1 -1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 -1/2})\Big]|\phi_0>$$

(états doublets symétriques)

$$|\Phi_{eeh}^{3/2,3/2}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3)> = -a^+_{\vec{k}_1 1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 1/2}|\Phi_0>$$

$$|\Phi_{eeh}^{3/2,1/2}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3)> = \frac{1}{\sqrt{3}}\ (-a^+_{\vec{k}_1 1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 -1/2}$$

$$-a^+_{\vec{k}_1 1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 -1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 1/2} - a^+_{\vec{k}_1 -1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 1/2})|\Phi_0>$$

$$|\Phi_{eeh}^{3/2,-1/2}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3)> = \frac{1}{\sqrt{3}}\ (-a^+_{\vec{k}_1 -1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 -1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 1/2}$$

$$-a^+_{\vec{k}_1 1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 -1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 -1/2} - a^+_{\vec{k}_1 -1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 -1/2})|\phi_0>$$

$$|\Phi_{eeh}^{3/2,-3/2}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3) = -a^+_{\vec{k}_1 -1/2}\ a^+_{\vec{k}_2 -1/2}\ d^+_{\vec{k}_3 -1/2}|\phi_0> \qquad (1.3.24)$$

(états quadruplets symétriques)

Les états à deux trous et un électron s'obtiennent de façon tout à fait analogue.

Les états propres de l'Hamiltonien total (1.2.17) s'obtiennent comme combinaisons linéaires des états à trois particules non liées (1.3.23) conduisant aux états d'excitons chargés :

$$|\Phi_{X^-}^{r_\nu,i}> = \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3} C_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3}^{\bar{\nu}} |\Phi_{eeh}^{r_\nu,i}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3)> , \quad (\bar{\nu} = -\nu) . \tag{1.3.25}$$

Les coefficients $C_{\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3}^{\bar{\nu}}$ représentent la fonction enveloppe de l'exciton chargé dans l'espace réciproque. Pour l'état fondamental, elle se transforme comme la représentation identité du groupe ponctuel. L'état (1.3.25) étant antisymétrique quant à l'échange des deux électrons, la symétrie de la fonction enveloppe est l'opposée de celle des états à trois particules non liées (1.3.23). Remarquons que dans certains cas, les termes d'échange de l'Hamiltonien (1.2.17) peuvent coupler des états (1.3.25) se transformant selon la même représentation irréductible du groupe ponctuel. Dans ce cas, ces états ne sont plus des états propres de l'Hamiltonien total (1.2.15). Ces derniers s'obtiendront alors plutôt comme combinaisons linéaires des états (1.3.25). Nous discuterons davantage ce point au chapitre III.

Nous pouvons aussi introduire une fonction d'exciton chargé dans l'espace des coordonnées. En utilisant les relations (1.2.14), (1.3.23) et (1.3.25) nous obtenons :

$$|\Phi_{X^-}^{r,i}> = \frac{1}{\sqrt{2}} \int d^3\xi_1\, d^3\xi_2 d^3\xi_3\, F_{X^-}^{r,i}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) \cdot \hat{\psi}_e^\dagger(\xi_1)\hat{\psi}_e^\dagger(\xi_2)\hat{\psi}_h^\dagger(\xi_3)|\phi_o> \tag{1.3.26}$$

qui définit la fonction d'onde F_{X^-} des excitons chargés :

$$F_{X^-}^{r,i}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = \sum_{k_1k_2k_3} C_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3}^{\bar{\nu}} \cdot \sum_{\alpha_1\alpha_2\beta} \gamma_{\alpha_1\alpha_2\beta}^{r_\nu,i}\, \phi_{e\vec{k}_1\alpha_1}(\xi_1)\, \phi_{e\vec{k}_2\alpha_2}(\xi_2)\, \phi_{h\vec{k}_3\beta}(\xi_3) . \tag{1.3.27}$$

Pour des excitons chargés d'orbites assez grandes, la fonction F_{X^-} se sépare en une fonction enveloppe ϕ_{X^-} et une fonction cristalline f_{X^-} :

$$F_{X^-}^{r,i}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = \Omega^{3/2}\phi_{X^-}^{\bar{\nu}}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3).f_{X^-}^{r_\nu,i}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) \ , \tag{1.3.28}$$

où

$$\phi_{X^-}^{\bar{\nu}}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = \Omega^{-3/2} \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3} C_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3}^{\bar{\nu}} \exp(i\vec{k}_1\vec{r}_1+i\vec{k}_2\vec{r}_2-i\vec{k}_3\vec{r}_3) \tag{1.3.29}$$

tandis que

$$f_{X^-}^{r_\nu,i}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = \sum_{\alpha_1\alpha_2\beta} \gamma_{\alpha_1\alpha_2\beta}^{r_\nu,i} \, c_{\alpha_1}(\xi_1) \, c_{\alpha_2}(\xi_2) Kv_\beta(\xi_3) . \tag{1.3.30}$$

L'équation de Schrödinger pour les fonctions d'onde $C_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3}^{\bar{\nu}}$ correspondant à l'énergie d'excitation E_{crist} du cristal s'écrit :

$$\sum_{\vec{k}_1'\vec{k}_2'\vec{k}_3'} C_{\vec{k}_1'\vec{k}_2'\vec{k}_3'}^{\bar{\nu}} < \Phi_{eeh}^{r_\nu,i}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3) | H_o + H_c - E_{crist} |$$

$$| \Phi_{eeh}^{s_\nu,j}(\vec{k}_1',\vec{k}_2',\vec{k}_3') > = 0. \tag{1.3.31}$$

En suivant la méthode exposée au paragraphe précédent, nous pouvons déduire de (1.3.31) une équation effective pour la fonction enveloppe ϕ_{X^-}, dans le cas d'excitons chargés de rayons assez grands. En ne tenant pas compte du terme d'échange électron-trou, qui sera traité plus loin, nous obtenons :

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 + \frac{e^2}{\varepsilon} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1h}} - \frac{1}{r_{2h}} \right) - E_{X^-}^{\bar{\nu},tot} \right] \phi_{X^-}^{\bar{\nu}}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = 0 . \tag{1.3.32}$$

Nous avons également admis que les masses effectives de l'électron et du trou étaient isotropes. La constante diélectrique ε a la même signification que dans le cas de l'exciton. Dans le cas présent, l'énergie totale $E_{X^-}^{\bar{\nu},tot}$ du système à trois particules est reliée à l'énergie d'excitation du cristal par la relation :

$$E_{crist.} = 2\,E_c(0) - E_v(0) + E_{X^-}^{\bar{\nu},tot} \quad . \tag{1.3.33}$$

L'invariance par translation nous permet de séparer le mouvement du centre de masse du mouvement relatif, et de définir une fonction enveloppe relative $\Psi_{X^-}^{\bar{\nu}}$ correspondant à l'énergie de liaison du mouvement relatif $E_{X^-}^{\bar{\nu}}$:

$$\phi_{X^-}^{\bar{\nu}}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) \equiv \phi_{X^-}^{\bar{\nu}}(\vec{r},\vec{R},\vec{R}_o)$$

$$= \Omega^{-1/2}\exp(i\vec{K}_o\vec{R}_o).\Psi_{X^-}^{\bar{\nu}}(\vec{r},\vec{R}) \tag{1.3.34}$$

$$E_{X^-}^{\bar{\nu},tot.} = E_{X^-}^{\bar{\nu}} + \hbar^2K_o^2/2M_o \quad . \tag{1.3.35}$$

$\vec{R}_o$, $\vec{K}_o$ et $M_o = 2m_e^* + m_h^*$ correspondent aux coordonnées, vecteur d'onde et masse du centre de masse. Les coordonnées relatives $\vec{R}$ et $\vec{r}$ sont reliées aux vecteurs positions des trois particules :

$$\vec{R} = (\vec{r}_1+\vec{r}_2)/2 - \vec{r}_h \quad ; \quad \vec{r} = \vec{r}_2-\vec{r}_1 \quad . \tag{1.3.36}$$

La résolution de l'équation (1.3.32) ne conduit pas à des solutions exactes. Dans le chapitre suivant, nous présenterons deux méthodes de résolution variationnelles de type atomique et moléculaire bien adaptées aux cas de X^- et X_2^+ .

CHAPITRE II

ENERGIE DE LIAISON DES EXCITONS CHARGES

II.I INTRODUCTION

Au chapitre précédent, nous avons montré que les fonctions enveloppes des excitons chargés étaient solutions d'une équation de Schrödinger effective à trois particules. Cette dernière est analogue à celle caractérisant certains composés "atomiques", comme l'ion hydrogène H^- ou la molécule d'hydrogène ionisée H_2^+. Une différence importante existe pourtant. Dans les semiconducteurs, le rapport des masses effectives $\sigma = m_e^*/m_h^*$, loin d'être petit ($\simeq 1/1840$), peut prendre des valeurs appréciables et varie d'un cristal à l'autre. Dans les cas limites, $\sigma = 0$ et $\sigma = 1$, les énergies obtenues ne sont guère plus élevées que celle de l'atome d'hydrogène.
Les calculs les plus précis conduisent aux valeurs

$$E_{H^-}/E_H = 1{,}0555 \quad \text{(Pekeris 1962)},$$

$$E_{H_2^+}/E_H = 1{,}19493 \quad \text{(Bishop et Wetmore 1973)},$$

$$E_{e^+e^+e^-}/E_H = 1{,}0478 \quad \text{(Frost et al. 1964)}.$$

Il n'existe qu'un seul état lié stable pour l'ion H^- et la molécule de positronium ionisée (Bethe et Salpeter 1957).

Nous présentons ici une étude de la stabilité des excitons chargés pour un rapport de masses arbitraires. Au paragraphe suivant, nous précisons quelques propriétés des solutions de l'équation enveloppe (1.3.32) et démontrons la stabilité des excitons chargés. Au paragraphe II.3, nous présentons un calcul variationnel de l'énergie de liaison de l'ion X^- par une méthode de type atomique bien adaptée au cas de rapports de masses pas trop élevés. Au paragraphe II.4, nous calculons directement l'énergie de liaison de la molécu-

le X_2^+ par une méthode non adiabatique. Au dernier paragraphe enfin, nous discutons nos résultats et les appliquons à quelques substances particulières.

II.2. EXISTENCE D'ETATS LIES (*)

Pour résoudre l'équation de Schrödinger (1.3.32), nous adoptons les unités atomiques $\varepsilon\hbar^2/m_e^* e^2$ et $m_e^* e^4/\varepsilon^2\hbar^2$ pour la longueur et l'énergie. Les Hamiltoniens des excitons chargés X^- et X_2^+ s'écrivent alors :

$$H_{X^-}(\sigma) = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{\sigma}{2}\nabla_h^2 + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1h}} - \frac{1}{r_{2h}} , \tag{2.2.1}$$

$$H_{X_2^+}(\sigma) = -\frac{\sigma}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{2}\nabla_e^2 + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1e}} - \frac{1}{r_{2e}} . \tag{2.2.2}$$

Après séparation du mouvement du centre de masse, les fonctions d'ondes pour l'état fondamental des deux systèmes satisfont aux équations :

$$H_{X^-}(\sigma)\,|\Psi_{X^-}(\sigma)\rangle = E_{X^-}(\sigma)\,|\Psi_{X^-}(\sigma)\rangle , \tag{2.2.3}$$

$$H_{X_2^+}(\sigma)\,|\Psi_{X_2^+}(\sigma)\rangle = E_{X_2^+}(\sigma)\,|\Psi_{X_2}(\sigma)\rangle , \tag{2.2.4}$$

qui ne dépendent que des trois distances. En permutant les masses ainsi que les charges, l'ion X^- se transforme en la molécule ionisée X_2^+. L'unité d'énergie est multiplié par σ^{-1}, tandis que l'énergie $E_{X^-}(\sigma)$ devient $E_{X^-}(\sigma^{-1})$. Par conséquent $E_{X_2^+}(\sigma)$ s'exprime en fonction de $E_{X^-}(\sigma^{-1})$:

(*)
Munschy et Stébé (1974)
Stébé et Munschy (1975)

$$E_{X_2}^{+}(\sigma) = \sigma^{-1} E_{X}^{-}(\sigma^{-1}) \quad . \tag{2.2.5}$$

Précisons quelques propriétés générales des fonctions $E(\sigma)$. Nous imposons aux fonctions enveloppe $\Psi(\sigma)$, la condition de normation :

$$\langle \Psi(\sigma) | \Psi(\sigma) \rangle = 1 \quad . \tag{2.2.6}$$

En différenciant les équations (2.2.3) et (2.2.4) par rapport à σ, puis en les multipliant par $\Psi(\sigma)$, nous obtenons :

$$\partial_\sigma E(\sigma) = \langle \Psi(\sigma) | \partial_\sigma H(\sigma) | \Psi(\sigma) \rangle \quad . \tag{2.2.7}$$

Le deuxième membre est un terme d'énergie cinétique définie positive. Par conséquent :

$$\partial_\sigma E_{X}^{-}(\sigma) > 0, \quad \partial_\sigma E_{X_2}^{+}(\sigma) > 0. \tag{2.2.8}$$

En différenciant une deuxième fois les équations (2.2.3) et (2.2.4) par rapport à σ, nous obtenons :

$$\partial^2_{\sigma^2} E(\sigma) = -2 \langle \partial_\sigma \Psi(\sigma) | H(\sigma) - E(\sigma) | \partial_\sigma \Psi(\sigma) \rangle . \tag{2.2.9}$$

Le deuxième membre de cette équation est négatif, puisque $E(\sigma)$ est la valeur propre la plus basse de l'Hamiltonien $H(\sigma)$. Par conséquent :

$$\partial^2_{\sigma^2} E_{X}^{-}(\sigma) < 0, \quad \partial^2_{\sigma^2} E_{X_2}^{+}(\sigma) < 0. \tag{2.2.10}$$

Les énergies $E_{X}^{-}(\sigma)$ et $E_{X_2}^{+}(\sigma)$ sont toutes deux des fonctions croissantes de σ, à partir de $E_{X}^{-}(0) = -0{,}5277$ u.a. (Pekeris 1962) et de $E_{X_2}^{+}(0) = -0{,}6026$ u.a. (Bishop et Wetmore 1973), jusqu'à $E_{X}^{-}(1) = E_{X_2}^{+}(1) = -0{,}2620$ u.a. (Frost et al. 1964). De plus, les courbes décrivant les variations des énergies en fonction du rapport des masses σ, ont leur concavité tournée vers le bas.

Nous allons établir l'existence d'un état lié stable pour l'ion excitonique X^-, au moyen d'un calcul préliminaire simple. Pour l'état fondamental, la quantité de mouvement du système est nul :

$$(-i\vec{\nabla}_1 - i\vec{\nabla}_2 - i\vec{\nabla}_h)\,|\Psi_X^-(\sigma)\rangle = 0, \qquad (2.2.11)$$

et l'équation (2.2.3) s'écrit :

$$\left[-\frac{1}{2}(1+\sigma)(\nabla_1^2+\nabla_2^2) - \sigma\,\vec{\nabla}_1.\vec{\nabla}_2 + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1h}} - \frac{1}{r_{2h}}\right]|\Psi_X^-(\sigma)\rangle$$

$$= E_X^-(\sigma)\,|\Psi_X^-(\sigma)\rangle. \qquad (2.2.12)$$

Pour établir la stabilité de l'ion X^-, il suffit de trouver une fonction d'onde normalisée approchée Ψ_A, telle que

$$E_A = \langle\Psi_A|H(\sigma)|\Psi_A\rangle < \frac{-0,5}{1+\sigma}\ \text{u.a.}\ . \qquad (2.2.13)$$

Considérons la fonction :

$$\Psi_A(\alpha,\beta) = N^{-1/2}\left[\exp(-\alpha r_{1h} - \beta r_{2h}) + \exp(-\alpha r_{2h} - \beta r_{1h})\right],$$

$$N(\alpha,\beta) = 2\pi^2\left[\left(\frac{1}{\alpha\beta}\right)^3 + \left(\frac{2}{\alpha+\beta}\right)^6\right],$$

$$\alpha,\beta > 0 \qquad (2.2.14)$$

satisfaisant aux deux conditions :

$$\langle\Psi_A|\Psi_A\rangle = 1, \qquad \langle\Psi_A|\vec{\nabla}_1.\vec{\nabla}_2|\Psi_A\rangle = 0. \qquad (2.2.15)$$

En posant

$$a = (1+\sigma)\alpha, \qquad b = (1+\sigma)\beta, \qquad (2.2.16)$$

et en tenant compte des équations (2.2.12) et (2.2.15), on peut montrer que la valeur moyenne de l'énergie E_A devient :

$$E_A = \langle \Psi_A(\alpha,\beta) | H(\sigma) | \Psi_A(\alpha,\beta) \rangle$$

$$= \left(\frac{1}{1+\sigma}\right) \langle \Psi_A(a,b) | H(0) | \Psi_A(a,b) \rangle \quad . \qquad (2.2.17)$$

Nous sommes ramenés au problème de l'ion H^- décrit par l'Hamiltonien H(0), avec la fonction d'onde approchée $\Psi_A(a,b)$. En intoduisant les notations :

$$k = a + b, \qquad x = \frac{ab}{(a+b)^2}, \qquad (2.2.18)$$

nous obtenons :

$$\langle \Psi_A(a,b) | H(0) | \Psi_A(a,b) \rangle$$

$$= k^2 \frac{(1-2x+128x^4)}{2(1+64x^3)} - k \frac{(1-x-x^2+44x^3)}{(1+64x^3)} \quad . \qquad (2.2.19)$$

Pour x fixé, le minimum de (2.2.17) est atteint pour

$$k = \frac{1-x-x^2+44x^3}{1-2x+128x^4} \quad , \qquad (2.2.20)$$

conduisant à

$$E_A = \frac{-(1-x-x^2+44x^3)^2}{2(1+\sigma)(1-2x+128x^4)(1+64x^3)} \quad . \qquad (2.2.21)$$

Puis en faisant varier x, nous obtenons le minimum de E_A :

$$E_A = -\frac{0,508}{1+\sigma} \qquad (2.2.22)$$

pour $x \simeq 0,20$. Les paramètres variationnels α et β s'écrivent alors :

$$\alpha = \frac{1,00}{1+\sigma} \; ; \qquad \beta = \frac{0,38}{1+\sigma}. \qquad (2.2.23)$$

L'énergie de l'ion excitonique X^- est inférieure à celle de l'exciton libre. La condition (2.2.13) reste donc vérifiée pour toute valeur de σ, et il existe toujours un état lié stable pour l'ion X^-.

De l'inégalité

$$E_{X^-}(\sigma) < E_X(\sigma) \ , \qquad (2.2.24)$$

nous pouvons également déduire l'existence d'un état lié pour la molécule excitonique ionisée X_2^+. En effet, des relations (2.2.5) et (2.2.24), il découle que :

$$E_{X_2^+}(\sigma) = \sigma^{-1} E_{X^-}(\sigma^{-1}) < \sigma^{-1} E_X(\sigma^{-1}) = E_X(\sigma) . \qquad (2.2.25)$$

II.3. ENERGIE DE LIAISON DE L'ION EXCITONIQUE X^- (*)

II.3.1. Méthode de résolution.

Nous présentons ici un calcul de type atomique, bien adapté au cas physiquement intéressant où les rapports de masses σ ne sont pas trop élevés. A cet effet, nous généralisons la procédure utilisée par Hylleraas (1929) dans le cas de l'Hélium. Nous transformons tout d'abord l'Hamiltonien (2.2.1), en introduisant un système de coordonnées elliptiques, définies à partir des trois coordonnées relatives :

$$s = r_{1h} + r_{2h} \ , \quad t = r_{1h} - r_{2h} \ , \quad u = r_{12}$$

$$s \geqslant 0 \ , \quad -s \leqslant t \leqslant s \ , \quad |t| \leqslant u \leqslant s. \qquad (2.3.1)$$

Nous obtenons :

(*) Munschy et Stébé (1974)

$$H(\sigma) = -\left[\partial^2_{s^2} + \partial^2_{t^2} + \frac{4}{s^2-t^2}(s\partial_s - t\partial_t) + \partial^2_{u^2} + \frac{2}{u}\partial_u \right.$$

$$\left. + \frac{2s(u^2-t^2)}{u(s^2-t^2)}\,\partial^2_{su} + \frac{2t(s^2-u^2)}{u(s^2-t^2)}\,\partial^2_{tu} \right]$$

$$- \frac{2\sigma}{s^2-t^2}\left[(s^2-u^2)\partial^2_{s^2} + (u^2-t^2)\partial^2_{t^2} + 2(s\partial_s - t\partial_t) \right]$$

$$+ \left(\frac{1}{u} - \frac{4s}{s^2-t^2}\right). \qquad (2.3.2)$$

Nous choisissons une fonction d'onde variationnelle normalisée de la forme :

$$\Psi_X^-(s,t,u) = \mathcal{N}\tilde{\Psi}_X^-(s,t,u)$$

où
$$\tilde{\Psi}_X^-(s,t,u) = e^{-ks/2} \sum_{mnp} c_{mnp}\, k^{m+n+p}\, s^m t^n u^p$$

$$= \psi(ks,kt,ku)$$

et
$$\psi(s,t,u) \equiv \sum_{mnp} c_{mnp} |mnp\rangle \,. \qquad (2.3.3)$$

Le facteur d'échelle $k \geq 0$, ainsi que les coefficients c_{mnp} seront déterminés de façon variationnelle. Les paramètres m,n,p peuvent prendre toutes les valeurs entières positives ou nulles. Pour l'état fondamental, la fonction enveloppe relative Ψ_X^- est symétrique quant à l'échange des deux électrons. Aussi nous limitons-nous aux valeurs paires de n. La constante de normation $\mathcal{N}$ obéit à la condition :

$$\int d\tau \Psi_X^{*-} \Psi_X^- = 1 \,, \qquad (2.3.4)$$

où l'intégration porte sur les trois coordonnées elliptiques s,t,u ainsi que sur les trois angles d'Euler θ_1, θ_2, θ_3, orientant le triangle (eeh) dans l'espace. L'élément de volume s'écrit :

$$d\tau = \frac{1}{8}(s^2-t^2)\ u\ ds\ dt\ du\ \sin\theta_1\ d\theta_1\ d\theta_2\ d\theta_3 ,$$

(2.3.5)

où $0 \leqslant \theta_1 \leqslant \pi$; $0 \leqslant \theta_2 \leqslant 2\pi$; $0 < \theta_3 \leqslant 2\pi$. La fonction d'essai ne dépend pas des angles d'Euler. Nous pouvons effectuer directement l'intégration sur ces derniers, obtenant ainsi l'élément de volume effectif :

$$d\tau = \pi^2(s^2-t^2)\ u\ ds\ dt\ du , \qquad (2.3.6)$$

La constante de normation devient alors :

$$\mathcal{N} = k^3/2\pi \Big\{ \sum_{\substack{m\ n\ p \\ m'n'p'}} c_{mnp}\ c_{m'n'p'} \cdot \frac{(m+m'+n+n'+p+p'+5)!\ [(p+p')+2(n+n')+6]}{(n+n'+1)(n+n'+3)(n+n'+p+p'+3)(n+n'+p+p'+5)} \Big\}^{-1/2} .$$

(2.3.7)

Nous avons utilisé l'expression de l'intégrale :

$$I_{mnp}(k) = \int_0^\infty e^{-ks}\, s^m\, ds \int_{-s}^{s} t^n\, dt \int_{|t|}^{s} u^p\, du$$

$$= \frac{(m+n+p+2)!\,[(-1)^n + 1]}{(n+1)(n+p+2)\ k^{m+n+p+3}} \ . \qquad (2.3.8)$$

Lorsque les électrons s'éloignent du trou, nous obtenons le comportement asymptotique de la fonction enveloppe :

$$\lim_{r_{1h}\to\infty}\ \lim_{r_{2h}\to\infty}\ \tilde{\Psi}_{X^-} \simeq e^{-\varepsilon s} \ . \qquad (2.3.9)$$

L'énergie totale du système s'écrit alors :

$$E_X^- = -(1+\sigma)\,\varepsilon^2, \qquad (2.3.10)$$

où $\varepsilon = k/2$. Compte tenu du théorème du viriel, le principe variationnel :

$$E_X^- = \langle \Psi_X^- | H | \Psi_X^- \rangle = \min, \qquad (2.3.11)$$

est équivalent à la condition :

$$E_X^- = k^2 \frac{M}{N} - k \frac{L}{N} = \min, \qquad (2.3.12)$$

où les formes quadratiques M, L et N s'écrivent :

$$\begin{aligned} M &= \underset{\sim}{c}^+ \underset{\sim}{T}\, \underset{\sim}{c} \\ L &= -\underset{\sim}{c}^+ \underset{\sim}{V}\, \underset{\sim}{c} \\ N &= \underset{\sim}{c}^+ \underset{\sim}{S}\, \underset{\sim}{c} \quad . \end{aligned} \qquad (2.3.13)$$

$\underset{\sim}{c}^+ = (c_{mnp})$ est la matrice ligne des coefficients c_{mnp}, tandis que les matrices $\underset{\sim}{T}$ et $\underset{\sim}{V}$ correspondent respectivement aux opérateurs énergie cinétique et énergie potentielle de l'Hamiltonien (2.3.2) :

$$\begin{aligned} \underset{\sim}{T} &= (T_{mnp}^{m'n'p'}) = \langle mnp|T|m'n'p'\rangle \\ \underset{\sim}{V} &= (V_{mnp}^{m'n'p'}) = \langle mnp|V|m'n'p'\rangle . \end{aligned} \qquad (2.3.14)$$

Enfin, $\underset{\sim}{S}$ désigne la matrice de normation :

$$\underset{\sim}{S} = (S_{mnp}^{m'n'p'}) = \langle mnp|m'n'p'\rangle . \qquad (2.3.15)$$

Les éléments de matrice $T_{mnp}^{m'n'p'} = T_{e\ mnp}^{m'n'p'} + \sigma T_{h\ mnp}^{m'n'p'}$,

$V_{mnp}^{m'n'p'}$ et $S_{mnp}^{m'n'p'}$ peuvent être exprimés en fonction des intégrales $(m,n,p) \equiv I_{mnp}(1)$. Nous obtenons :

$$
\begin{aligned}
T_{e\ mnp}^{m'n'p'} &= m(m-1)(m'+m-2,n'+n+2,p'+p+1) \\
&- m(m'+m-1,n'+n+2,p'+p+1) \\
&- (m-n)(m+n+2p+3)(m'+m,n'+n,p'+p+1) \\
&+ p(2m+p+1)(m'+m,n'+n+2,p'+p+1) \\
&+ \tfrac{1}{4}(m'+m,n'+n+2,p'+p+1) \\
&+ (m+p+2)(m'+m+1,n'+n,p'+p+1) \\
&- p(m'+m+1,n'+n+2,p'+p-1) \\
&- n(n-1)(m'+m+2,n'+n-2,p'+p+1) \\
&- p(2n+p+1)(m'+m+2,n'+n,p'+p-1) \\
&- \tfrac{1}{4}(m'+m+2,n'+n,p'+p+1)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
T_{h\ mnp}^{m'n'p'} &= 2m(m-1)(m'+m-2,n'+n,p'+p+3) \\
&- 2m(m'+m-1,n'+n,p'+p+3) \\
&- 2n(n-1)(m'+m,n'+n-2,p'+p+3) \\
&- 2(m-n)(m+n+1)(m'+m,n'+n,p'+p+1) \\
&+ \tfrac{1}{2}(m'+m,n'+n,p'+p+3) \\
&+ 2(m+1)(m'+m+1,n'+n,p'+p+1) \\
&- \tfrac{1}{2}(m'+m+2,n'+n,p'+p+1)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
V_{mnp}^{m'n'p'} &= -(m'+m,n'+n+2,p'+p) \\
&- 4(m'+m+1,n'+n,p'+p+1) \\
&+ (m'+m+2,n'+n,p'+p)
\end{aligned}
$$

$$
S_{mnp}^{m'n'p'} = -(m'+m,n'+n+2,p'+p+1)
$$

$$+ (m'+m+2, n'+n, p'+p+1). \qquad (2.3.16)$$

Les coefficients c_{mnp}, le facteur d'échelle k ainsi que l'énergie E_{X^-} résultent de la condition (2.3.12) :

$$\frac{\partial E_{X^-}}{\partial k} = 0, \qquad \frac{\partial E}{\partial c_{mnp}} = 0 \quad \forall\, m,n,p\,. \qquad (2.3.17)$$

La première équation conduit aux relations :

$$k = \frac{L}{2M}\,, \qquad E = -\frac{L^2}{4MN} = -k^2\frac{M}{N}\,, \qquad (2.3.18)$$

La dernière est équivalente au système d'équations linéaires :

$$\left[\, k^2(\underset{\sim}{T}_e + \sigma \underset{\sim}{T}_h) + k\underset{\sim}{V} - E_{X^-}\underset{\sim}{S}\,\right] \underset{\sim}{c} = 0. \qquad (2.3.19)$$

La condition (2.3.10) s'écrit dans le cas général :

$$E_{X^-} = -k^2\phi(\sigma)\,. \qquad (2.3.20)$$

Pour les grandes séparations, la fonction ϕ se réduit à

$$\phi(\sigma) = (1+\sigma)/4. \qquad (2.3.21)$$

Elle devra satisfaire aux relations (2.3.18) et vérifier la relation :

$$\phi(\sigma) = M/N. \qquad (2.3.22)$$

Le système d'équations (2.3.19) est alors équivalent à :

$$\left\{ k\left[\, \underset{\sim}{T}_e + \sigma \underset{\sim}{T}_h + \phi(\sigma)\underset{\sim}{S}\,\right] + \underset{\sim}{V}\right\} \underset{\sim}{c} = 0, \qquad (2.3.23)$$

soit :

$$(\underset{\sim}{B}^{-1}\underset{\sim}{A} - k\,\underset{\sim}{I})\,\underset{\sim}{c} = 0, \qquad (2.3.24)$$

où $\underset{\sim}{B} = \underset{\sim}{T}_e + \sigma \underset{\sim}{T}_h + \phi \underset{\sim}{S}$

$\underset{\sim}{A} = -\underset{\sim}{V}$ (2.3.25)

$\underset{\sim}{I}$ désigne la matrice unité.

La détermination de la plus grande valeur propre positive k a été effectuée par une méthode de type itératif à convergence rapide. Son principe est le suivant : Partant de l'approximation initiale (2.3.21) pour la fonction ϕ, nous déterminons tout d'abord les valeurs des formes quadratiques M,L,N (2.3.13). Ces dernières nous permettent d'obtenir une expression améliorée de la fonction ϕ en utilisant la relation (2.3.22), servant de point de départ à une nouvelle itération. Les valeurs du facteur d'échelle k et de l'énergie sont enfin optimalisées en appliquant le théorème du viriel. En pratique, une convergence portant sur le sixième chiffre significatif a été obtenue avec moins de quatre itérations.

II.3.2. Résultats numériques.

Pour résoudre l'équation (2.3.24), nous remarquons que les valeurs propres de $\underset{\sim}{B}^{-1}\underset{\sim}{A}$ sont égales à celles de $\underset{\sim}{P} = \underset{\sim}{B}^{-1/2}\underset{\sim}{A}\,\underset{\sim}{B}^{-1/2}$. Les vecteurs propres correspondants sont donnés par les colonnes de la matrice $\underset{\sim}{W} = \underset{\sim}{B}^{-1/2}\underset{\sim}{Q}$, où $\underset{\sim}{Q}$ est la matrice construite à partir des vecteurs propres de $\underset{\sim}{P}$. Les diagonalisations sont effectuées numériquement par la méthode de Jacobi.

Dans le tableau II3-1, figurent les termes (m,n,p) du développement de la fonction d'onde, caractérisés par $\omega = m+n+p \leqslant 5$. Une précision de 0,01 % sur l'énergie totale, correspond pour les semiconducteurs usuels à une erreur inférieure à $1 cm^{-1}$. Dans le tableau II3-2, sont reportées les valeurs obtenues avec des fonctions d'ondes de 3 à 34 termes pour $\sigma = 0$ et 1.

Tableau II3-1 : Choix des termes du développement de la fonction d'onde, pour différents ordres d'approximation $\omega = m+n+p \leqslant 5$.

ω	0	1	2	3	4	5
termes	000	001 100	002 020 101 200	003 021 102 120 201 300	004 022 040 103 121 202 220 301 400	005 023 041 104 122 140 203 221 302 320 401 500

Tableau II3-2 : Energies totales obtenues avec des fonctions d'ondes de 3 à 34 termes pour $\sigma = 0$ et 1, après 4 itérations.

Nombre de termes	Energies totales (unités atomiques)	
	$\sigma = 0$	$\sigma = 1$
3	-0,5090	-0,2399
7	-0,5264	-0,2608
13	-0,5269	-0,2610
22	-0,5276	-0,2619
34 *)	-0,5277	-0,2620

*) Les valeurs obtenues avec la fonction d'onde à 34 termes sont, à quatre chiffres significatifs près, en excellent accord avec les résultats : -0,5277510 et -0,2620011, obtenus par Pekeris (1962) et Frost (1964) pour H^- et (e^+,e^-,e^-) respectivement.

Tableau II3-3 : Expressions du facteur d'échelle k et de l'énergie totale en fonction de σ.

σ	M/N	L/N	k	$E = L^2/4MN$	E_x	$-W(x10^2)$
0	0,2501	0,7266	1,453	-0,5277	-0,5000	2,770
0,01	0,2526	0,7263	1,438	-0,5222	-0,4950	2,711
0,02	0,2551	0,7262	1,423	-0,5167	-0,4902	2,654
0,05	0,2626	0,7256	1,381	-0,5012	-0,4762	2,500
0,1	0,2751	0,7248	1,317	-0,4774	-0,4545	2,287
0,2	0,3001	0,7238	1,206	-0,4364	-0,4167	1,975
0,3	0,3252	0,7233	1,112	-0,4022	-0,3846	1,762
0,4	0,3501	0,7230	1,032	-0,3732	-0,3571	1,610
0,5	0,3751	0,7229	0,9636	-0,3483	-0,3333	1,496
0,6	0,4002	0,7230	0,9034	-0,3266	-0,3125	1,409
0,7	0,4251	0,7231	0,8505	-0,3075	-0,2941	1,339
0,8	0,4502	0,7234	0,8034	-0,2906	-0,2778	1,282
0,9	0,4751	0,7236	0,7615	-0,2755	-0,2632	1,236
1	0,5002	0,7240	0,7236	-0,2620	-0,2500	1,196
1,25	0,5629	0,7248	0,6439	-0,2334	-0,2222	1,114
1,5	0,6249	0,7255	0,5804	-0,2106	-0,2000	1,056
1,75	0,6873	0,7263	0,5284	-0,1919	-0,1818	1,007
2	0,7499	0,7273	0,4849	-0,1763	-0,1667	0,965

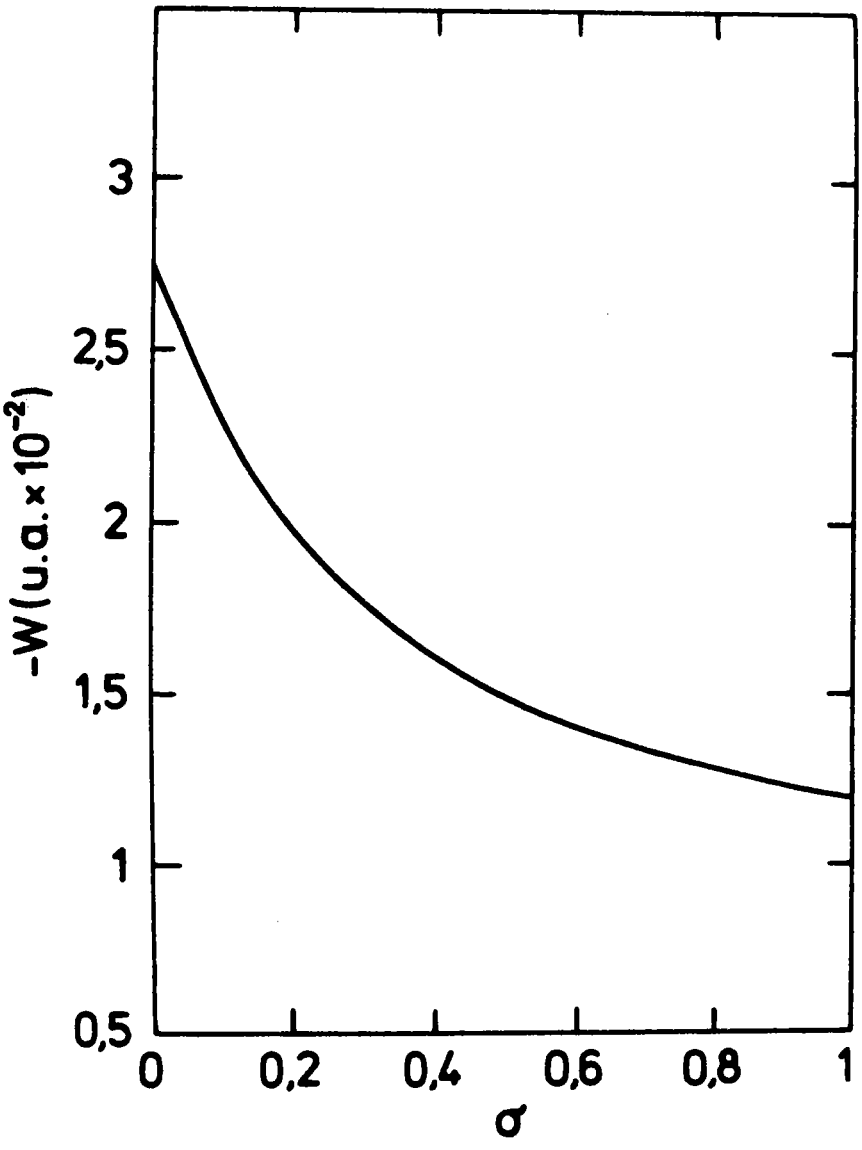


Fig. II3-1 : Variations de l'énergie de liaison - $W_X(\sigma)$.

Il apparait que la fonction d'onde à 34 termes conduit à la précision requise dans les deux cas limites.

Dans le tableau II3-3, nous avons reproduit les résultats obtenus avec cette fonction. La convergence a été atteinte après un nombre d'itérations inférieur ou égal à quatre. L'énergie de liaison :

$$W_X^-(\sigma) = E_X^-(\sigma) - E_X(\sigma) \qquad (2.3.26)$$

est négative pour toutes les valeurs de σ. Nous confirmons ainsi l'existence d'un état lié pour l'ion excitonique quel que soit σ (Fig. II3-1).

II.4. ENERGIE DE LIAISON DE LA MOLECULE EXCITONIQUE IONISEE (*)

II.4.1. Introduction.

Au paragraphe II.2, nous avons montré comment l'énergie de liaison d'un exciton chargé positivement pouvait en principe se déduire de celle d'un exciton chargé négativement. Le calcul de type atomique exposé au paragraphe précédent devient moins précis lorsque le rapport des masses tend vers l'infini. Il est donc indiqué de procéder à un calcul direct de l'énergie de liaison de la molécule excitonique ionisée lorsque le rapport de masses tend vers zéro.

Nous présentons ici une nouvelle méthode de calcul de type moléculaire non adiabatique, bien adaptée aux cas où le rapport des masses est faible ($\sigma \leqslant 0{,}1$). Au paragraphe II.4.2, nous définissons une fonction d'onde enveloppe, produit d'une fonction électronique et d'une fonction nucléaire, analogue à celle utilisée dans l'approximation adiaba-

---

(*) Stébé et Munschy (1975)
Munschy et Stébé (1975)

tique (Born 1951). Puis, après avoir effectué l'intégration sur les coordonnées électroniques, nous transformons l'équation de Schrödinger en une équation "nucléaire" rigoureuse, décrivant le mouvement relatif des trous. Le potentiel nucléaire s'obtient à partir de la fonction inconnue ϕ qui décrit le mouvement relatif. Au paragraphe II.4.3, le potentiel nucléaire U est approché par un potentiel initial $U^{(o)}$ non adiabatique. Ce dernier est ensuite minimalisé afin d'obtenir l'expression de ϕ. Le potentiel U est meilleur que celui résultant de la méthode de Born et Oppenheimer (1927). Au paragraphe II.4.4, nous discutons nos résultats et les comparons à ceux de Bishop et Wetmore (1973).

II.4.2. Principe de la méthode de résolution non adiabatique.

Dans le système d'unités atomiques, l'Hamiltonien (2.2.2) du système (e, h_1, h_2) devient :

$$H_{X_2^+}(\sigma) = T(\sigma) + V \qquad (2.4.1)$$

avec $$T(\sigma) = -\frac{\sigma}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{2}\nabla_e^2$$

$$V = \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1e}} - \frac{1}{r_{2e}} \qquad (2.4.2)$$

L'équation de Schrödinger pour l'état fondamental du mouvement relatif s'écrit :

$$H_{X_2^+}(\sigma)\,|\Psi_{X_2^+}(\sigma)\rangle = E_{X_2^+}(\sigma)\,|\Psi_{X_2^+}(\sigma)\rangle\ . \qquad (2.4.3)$$

Elle dépend du vecteur position $\vec{R}_e$ de l'électron par rapport au centre de masse des trous ainsi que du vecteur $\vec{R}_h$ correspondant au mouvement relatif de ces deux derniers :

$$\vec{R}_e = \vec{r}_e - \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2),$$

$$\vec{R}_h = \vec{r}_2 - \vec{r}_1. \qquad (2.4.4)$$

Pour l'état fondamental, la fonction d'onde $\Psi_{X_2^+}$ ne dépend pas de l'orientation du triangle (e12) dans l'espace. Elle n'est fonction que des trois variables, R_e, R_h et ω, définies par la relation $\vec{R}_e.\vec{R}_h = R_e R_h \cos\omega$. Nous pouvons décomposer la fonction d'onde en produit de deux facteurs réels :

$$\Psi = \phi(R_e, R_h, \omega)\psi(R_h). \qquad (2.4.5)$$

La fonction ϕ décrit le mouvement électronique, la coordonnée R_h restant fixée. La fonction ψ rend compte du mouvement relatif des trous. Remarquons qu'une séparation analogue intervient dans l'approximation adiabatique de Born (1951). Dans cette dernière, la fonction "électronique" ϕ_{ad} correspond à une configuration laissant les deux trous fixés et est déterminée par une équation de la forme :

$$H(O)\phi_{ad} = E'_{ad}(R_h)\phi_{ad}. \qquad (2.4.6)$$

L'énergie électronique $E'_{ad}(R_h)$ représente la valeur moyenne locale, à la distance R_h, de la somme des énergies cinétique électronique T(O) et potentielle V. La définition (2.4.5) ne comporte aucune approximation. Par contre, l'écriture (2.4.6), justifiée dans le cas des molécules chimiques ($\sigma \leqslant 10^{-3}$), ne l'est plus dans celui des molécules excitoniques, pour lesquelles le rapport de masses σ est généralement beaucoup plus élevé.

En vue de préciser les fonctions ϕ et ψ, nous décomposons l'élément de volume $d\tau$ en un produit :

$$d\tau = d\tau_e \, d\tau_h . \qquad (2.4.7)$$

L'élément $d\tau_e$ est relatif aux coordonnées électroniques tandis que $d\tau_h$ se rapporte aux coordonnées nucléaires ($R_h = r_{12}$). En imposant les conditions de normation :

$$\int \phi^2 d\tau_e = 1, \qquad \int \psi^2 d\tau_h = 1, \qquad (2.4.8)$$

les fonctions ϕ et ψ sont données par :

$$\psi = \left(\int \Psi^2 d\tau_e\right)^{1/2}, \qquad \phi = \Psi/\psi.$$

On peut vérifier que :

$$T(\sigma)\Psi = \left[-\frac{1}{4}(\sigma+2)\nabla^2_{\vec{R}_e} - \sigma\nabla^2_{\vec{R}_h} \right]\Psi , \tag{2.4.9}$$

$$\int d\tau_e \ \phi \ T(\sigma)\Psi = -\sigma(\nabla^2_{\vec{R}_h}\psi) + \psi\int d\tau_e\left[\frac{1}{4}(\sigma+2)\right.$$

$$\left. .(\vec{\nabla}_{\vec{R}_e}\phi)^2 + \sigma(\vec{\nabla}_{\vec{R}_h}\phi)^2 \right]. \tag{2.4.10}$$

Ces relations montrent qu'il est possible d'effectuer l'intégration sur les coordonnées électroniques en partant de l'équation de l'état fondamental (2.4.3). On obtient ainsi "l'équation nucléaire" :

$$\int d\tau_e \ \phi \, H^+_{X_2}(\sigma)\Psi \equiv -\sigma\left(\partial^2_{R_h^2} + \frac{2}{R_h}\partial_{R_h}\right)\psi + U(\sigma,R_h)\psi$$

$$= E^+_{X_2}(\sigma)\psi. \tag{2.4.11}$$

$U(\sigma,R_h)$ désigne le "potentiel nucléaire" :

$$U(\sigma,R_h) = \int d\tau_e \left[\frac{1}{4}(\sigma+2)\,(\vec{\nabla}_{\vec{R}_e}\phi)^2 + \sigma(\vec{\nabla}_{\vec{R}_h}\phi)^2 + V\phi^2 \right].$$

(2.4.12)

qui comporte, outre l'énergie électronique :

$$E'(R_h) = U(O,R_h) = \int d\tau_e \left[\frac{1}{2}(\vec{\nabla}_{\vec{R}_e}\phi)^2 + V\phi^2\right],$$

(2.4.13)

un terme provenant de l'énergie cinétique des trous :

$$U'(\sigma,R_h) = \sigma\int d\tau_e \left[\frac{1}{4}(\vec{\nabla}_{\vec{R}_e}\phi)^2 + (\vec{\nabla}_{\vec{R}_h}\phi)^2 \right] . \qquad (2.4.14)$$

Dans l'approximation adiabatique $\phi \equiv \phi_{ad}$, (2.4.13) est l'énergie de Born-Oppenheimer, tandis que (2.4.14) constitue la correction adiabatique. ϕ_{ad} est obtenue au moyen de l'équation (2.4.6) qui n'est autre que la condition de minimalisation de l'énergie électronique (2.4.13) par rapport aux variations $\delta\phi$ de ϕ. Au paragraphe suivant, nous adoptons une démarche analogue pour le calcul non adiabatique du potentiel nucléaire. Nous remplaçons toutefois l'énergie électronique $E'(R_h)$ par l'énergie $U^o(\sigma,R_h)$ qui fournit une meilleure approximation du potentiel nucléaire :

$$U(\sigma,R_h) = U^{(o)}(\sigma,R_h) + \Delta U(\sigma,R_h) \qquad (2.4.15)$$

dans un domaine de définition de σ plus étendu.

Pour le calcul de $U(\sigma,R_h)$, nous utilisons les coordonnées sphéroïdales :

$$\xi = \frac{r_{1e} + r_{2e}}{r_{12}} , \quad \eta = \frac{r_{1e} - r_{2e}}{r_{12}} , \quad R = r_{12} ,$$

$$\xi \geqslant 1 , \quad -1 \leqslant \eta \leqslant 1 , \quad R \geqslant 0 , \qquad (2.4.16)$$

pour lesquelles les éléments de volume s'écrivent :

$$d\tau_e = \frac{\pi}{4} R^3(\xi^2-\eta^2)\, d\xi d\eta,$$

$$d\tau_h = 4\pi R^2 dR,$$

$$d\tau = \pi^2 R^5(\xi^2-\eta^2)\, dR d\xi d\eta. \qquad (2.4.17)$$

En exprimant ϕ à l'aide des coordonnées ξ, η, R, les termes figurant sous le signe somme dans l'expression (2.4.12) du potentiel $U(\sigma,R)$ sont donnés par :

$$(\vec{\nabla}_{\vec{R}_e}\phi)^2 = \frac{4}{R^2(\xi^2-\eta^2)} \left[(\xi^2-1)(\partial_\xi\phi)^2 + (1-\eta^2)(\partial_\eta\phi)^2 \right] ,$$

$$(\vec{\nabla}_{\vec{R}_h}\phi)^2 = \left[(\partial_R\phi) - \frac{\xi(\xi^2-1)}{R(\xi^2-\eta^2)} (\partial_\xi\phi) - \frac{\eta(1-\eta^2)}{R(\xi^2-\eta^2)} (\partial_\eta\phi) \right]^2$$

$$+ \frac{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}{R^2(\xi^2-\eta^2)^2} \left[\xi (\partial_\eta\phi) - \eta(\partial_\xi\phi) \right]^2$$

$$V\phi^2 = \frac{(\xi^2-\eta^2-4\xi)}{R(\xi^2-\eta^2)} \cdot \phi^2. \qquad (2.4.18)$$

La résolution du problème se scinde en deux parties bien distinctes :

a) Calcul de $U(\sigma,R)$ et $\phi(\xi,\eta,R)$ en exprimant l'extrémum d'un potentiel nucléaire approché $U^{(o)}(\sigma,R)$ qui reste à définir.

b) Calcul de $E_{X_2}^{+}(\sigma)$ et $\psi(R)$ en déterminant la solution fondamentale de l'équation nucléaire (2.4.11).

II.4.3. Calcul variationnel du potentiel nucléaire.

Pour l'état fondamental, symétrique quant à l'échange des deux trous, nous approchons la fonction d'essai ϕ par un développement de la forme :

$$\phi(\xi,\eta,R) = \exp\left[-\alpha(R)(\xi-1) \right] \sum_{mn} c_{mn}(R)(\xi-1)^m \eta^n ,$$

$$m = 0,1,2,3..., \quad n = 0,2,4,6.... \qquad (2.4.19)$$

Par raison de simplicité, nous n'avons pas inclus la coordonnée η dans le facteur exponentiel. Pour un nombre fini de termes, notre fonction traduit de façon approchée le cas limite où R tend vers l'infini. Lorsque ξ tend vers l'infini, l'électron se trouve à grande distance de la paire trou-trou, assimilée à une particule de charge 2 et de masse $2\sigma^{-1}$. Par conséquent :

$$\alpha(R) = \frac{2R}{2+\sigma}, \text{ avec } \frac{\partial_R\alpha(R)}{\alpha(R)} \equiv \beta(R) = \frac{1}{R}. \qquad (2.4.20)$$

Les "paramètres" linéaires $c_{mn}(R)$ s'obtiennent en minimalisant le potentiel $U^{(o)}(\sigma,R)$.

En vue de définir ce dernier, nous posons :

$$c_{mn}(R) = 4\pi^{-\frac{1}{2}} \frac{(2R)^m}{m\,!} \left(\frac{2}{2+\sigma}\right)^{m+\frac{3}{2}} y_{mn}(R) \ ,$$

$$\frac{\partial_R c_{mn}(R)}{c_{mn}(R)} = \gamma_{mn}(R) = a_{mn}(R) + \frac{\partial_R y_{mn}(R)}{y_{mn}(R)} \ ,$$

avec $$a_{mn}(R) = \frac{m}{R} \ . \qquad (2.4.21)$$

Il reste à déterminer les fonctions $y_{mn}(R)$ ainsi que leurs dérivés logatithmiques $\gamma_{mn}(R)$, qui dépendent des valeurs de $y_{mn}(R+dR)$ au voisinage de R. Dans ces conditions, en reportant le développement (2.4.19) dans (2.4.12) et (2.4.18), le potentiel nucléaire est donné par la forme quadratique :

$$U(\sigma,R) = \sum_{mn} \sum_{\mu\nu} y_{mn}\, y_{\mu\nu} \Big[A^{\mu\nu}_{mn}\, \gamma_{mn}\, \gamma_{\mu\nu} + B^{\mu\nu}_{mn}\, \gamma_{\mu\nu} + (B^{+})^{\mu\nu}_{mn}\, y_{mn} + C^{\mu\nu}_{mn} \Big] \ . \qquad (2.4.22)$$

Les éléments de matrices $A^{\mu\nu}_{mn}$, $B^{\mu\nu}_{mn}$ et $C^{\mu\nu}_{mn}$ ont pour expressions :

$$A^{\mu\nu}_{mn} = \frac{\sigma M!}{(N+1)(N+3)m!n!} \Big[(N+3)(M+1)(M+2+4\alpha) + 8\alpha^2 \Big],$$

$$B^{\mu\nu}_{mn} = \frac{\sigma M!}{(N+1)(N+3)m!n!} \Big[-\frac{\beta}{2}(M+1)\{(N+3)(M+2)(M+4+4\alpha) + 8\alpha^2\} + \frac{3}{2R}\{(N+3)(M+1)(M+2+4\alpha) + 8\alpha^2\} - \frac{1}{2R}(m-\mu)(N+3)\{(M+1)(M+2+6\alpha) + 8\alpha^2\} - \frac{4}{R}(n-\nu)\alpha^2 \Big],$$

$$C^{\mu\nu}_{mn} = \frac{M!}{(N+1)(N+3)m!\mu!} \Big[\frac{2}{R^2}\alpha^2 (N+3)\{-(m-\mu)^2 + M + 2$$

$$+ \frac{8n\nu}{N-1}\} + \frac{8\alpha^3}{MR^2}(N+3)\{-(m-\mu)^2+M\} + \frac{1}{R}(N+3)(M+1)$$

$$.(M+2-4\alpha) - \frac{8}{R}\alpha^2(2N+5)\Big] + \frac{\sigma M!}{(N+1)(N+3)m!\mu!}$$

$$\Big[\frac{\beta^2}{4}(M+1)(M+2).\{(N+3)(M+3)(M+4+4\alpha) + 8\alpha^2\}$$

$$- \frac{\beta}{2R}(M+1)\{2(N+3)(M+2)(2M+6+9\alpha) + 8\alpha^2(N+6)\}$$

$$+ \frac{1}{4R^2}(N+3)(M+1)(M+2)\{-(m-\mu)^2 + M + 12 + \frac{8n\nu}{N-1}\}$$

$$+ \frac{2\alpha}{R^2}(N+3)(M+1)\{-(m-\mu)^2 + M + 6 + \frac{4n\nu}{N-1}\}$$

$$+ \frac{2\alpha^2}{R^2}\{(3N+8)(-(m-\mu)^2 + M + 2) + \frac{8n\nu}{N-1}(N+1)\}$$

$$+ \frac{8\alpha^3}{MR^2}(N+2)(-(m-\mu)^2 + M)\Big] \; ; \quad M = m+\mu, \; N = n+\nu.$$

(2.4.23)

Les matrices $\underset{\sim}{A}$ et $\underset{\sim}{C}$ sont symétriques, la première étant définie positive ; $\underset{\sim}{B}^+$ désigne la matrice $\underset{\sim}{B}$ transposée. Notons que le rapport $(m-\mu)^2/(m+\mu)$ qui apparait deux fois dans l'expression des éléments de matrice $C^{\mu\nu}_{mn}$ prend la forme indéterminée lorsque $m = \mu = 0$. Dans ce cas, sa valeur est nulle. La condition de normation de la fonction ϕ s'écrit :

$$S(R) = \underset{\sim}{(y)}^+ \underset{\sim}{s}\,\underset{\sim}{y} = 1 \; ; \quad \underset{\sim}{s} = \sigma^{-1}\underset{\sim}{A} \; , \qquad (2.4.24)$$

où $\underset{\sim}{y}$ désigne le vecteur de composantes y_{mn}. Afin d'abréger nos notations, nous désignerons par la suite les couples d'indice (m,n) et (μ,ν) par i et j respectivement.

La condition d'énergie $E_{X_2}^+(\sigma)$ minimale pour toute variation $\delta\phi$ de la fonction normée ϕ s'écrit :

$$\int \psi\delta\phi \Big[H_{X_2}^+(\sigma) - E_{X_2}^+(\sigma)\Big]\phi\psi d\tau = 0. \qquad (2.4.25)$$

En définissant les matrices diagonales $\underset{\sim}{\gamma}$ et $\underset{\sim}{a}$ d'éléments γ_i et a_i, ainsi que la matrice :

$$\underset{\sim}{D} = \underset{\sim}{A}\,\underset{\sim}{\gamma} + \underset{\sim}{B} \quad , \tag{2.4.26}$$

l'équation d'Euler (2.4.25) se réécrit :

$$\left[\underset{\sim}{D}^{+}\underset{\sim}{A}^{-1}\underset{\sim}{D} - \underset{\sim}{B}^{+}\underset{\sim}{A}^{-1}\underset{\sim}{B} + \underset{\sim}{C} - U(\sigma,R)\,\underset{\sim}{s} \right] \underset{\sim}{y}$$

$$= \left[\lambda(\sigma,R) + \underset{\sim}{\gamma} - \underset{\sim}{a} + \partial_R \right] \underset{\sim}{D}\,\underset{\sim}{y}, \tag{2.4.27}$$

où nous avons posé

$$\lambda(\sigma,R) = 2\frac{\partial_R \chi(\sigma,R)}{\chi(\sigma,R)} \; ; \quad \chi = R\psi \; . \tag{2.4.28}$$

L'équation nucléaire (2.4.11) devient :

$$-\sigma\partial^2_{R^2}\,\chi(\sigma,R) + U(\sigma,R)\,\chi(\sigma,R) = E(\sigma)\,\chi(\sigma,R). \tag{2.4.29}$$

La présence du terme $\lambda(\sigma,R)$ dans la condition (2.4.27) ne nous permet pas en toute rigueur, de séparer le calcul du potentiel $U(\sigma,R)$ de la résolution de l'équation nucléaire. La condition de normation (2.4.24) nous permet de vérifier que :

$$(\underset{\sim}{y})^{+} \cdot \underset{\sim}{D} \cdot \underset{\sim}{y} = 0. \tag{2.4.30}$$

Le second membre de l'équation (2.4.27) est orthogonal à $\underset{\sim}{y}$. Par conséquent :

$$U(\sigma,R) = (\underset{\sim}{y})^{+} \cdot \left[\underset{\sim}{D}^{+}\,\underset{\sim}{A}^{-1}\,\underset{\sim}{D} - \underset{\sim}{B}^{+}\,\underset{\sim}{A}^{-1}\,\underset{\sim}{B} + \underset{\sim}{C} \right] \underset{\sim}{y}. \tag{2.4.31}$$

D'après (2.4.30), toute approximation $\underset{\sim}{y}_i$ de $\underset{\sim}{y}$ possédant une seule composante non nulle, est telle que $D.\underset{\sim}{y}_i = 0$. Pour déterminer le potentiel initial $U^o(\sigma,R)$, nous pouvons négliger $D.\underset{\sim}{y}$:

$$U^o(\sigma,R) = (\underset{\sim}{y}^{(o)})^+ . \left[- \underset{\sim}{B}^+ \underset{\sim}{A}^{-1} \underset{\sim}{B} + \underset{\sim}{C} \right] . \underset{\sim}{y}^{(o)} . \qquad (2.4.32)$$

Le potentiel précédent est indépendant des dérivées γ_i et λ. En écrivant qu'il est minimal pour toute variation $\delta\underset{\sim}{y}$, nous obtenons l'équation :

$$\left[- \underset{\sim}{B}^+ \underset{\sim}{A}^{-1} \underset{\sim}{B} + \underset{\sim}{C} - U^{(o)}(\sigma,R) \underset{\sim}{s} \right] \underset{\sim}{y}^{(o)} = 0. \qquad (2.4.33)$$

Le potentiel $U^o(\sigma,R)$ correspond à la valeur propre fondamentale de l'équation (2.4.33), le vecteur propre associé étant $\underset{\sim}{y}^{(o)}$. Dans la même approximation, nous obtenons le potentiel $U(\sigma,R)$ en additionnant à $U^o(\sigma,R)$ le terme correctif défini positif :

$$\Delta U(\sigma,R) = (D.\underset{\sim}{y}^{(o)})^+ \underset{\sim}{A}^{-1} (D.\underset{\sim}{y}^{(o)}) . \qquad (2.4.34)$$

Par conséquent, en utilisant le développement (2.4.19) non tronqué et en substituant $U^{(o)}(\sigma,R)$ à $U(\sigma,R)$ dans l'équation nucléaire (2.4.29), l'énergie $E^{(o)}_{X_2^+}(\sigma)$ obtenue minore la vraie valeur de $E_{X_2^+}(\sigma)$. Par contre, en y substituant $U^o(\sigma,R) + \Delta U(\sigma,R)$, l'énergie obtenue $E^o_{X_2^+}(\sigma) + \Delta E_{X_2^+}(\sigma)$ majore légèrement la vraie valeur en vertu du principe variationnel.

II.4.4. Résultats numériques.

En vue d'atteindre une précision comparable à celle obtenue pour le calcul de l'énergie de liaison de l'ion excitonique, nous avons tout d'abord testé notre fonction d'onde dans le cas particulier $\sigma = 0$, $R = 2$ u.a. Dans le tableau

II4-1 figurent les valeurs du potentiel nucléaire obtenues à l'aide du développement (2.4.19) comprenant 4 à 20 termes. Les valeurs du minimum du potentiel U correspondant à R = 2 u.a. , et obtenues avec la fonction d'onde à 20 termes, sont en excellent accord avec celles calculées par Bishop et Wetmore (1973) avec une fonction d'onde nettement plus élaborée.

Tableau II4-1 : Variations du potentiel nucléaire $U(\sigma,R)$ en fonction du nombre de termes de la fonction électronique pour $\sigma = 0$ et $R = 2$ u.a.

Nombre de termes (m,n)	$\omega = m + n$	U(0,2)
4	2	-0,60038180
6	3	-0,60246168
9	4	-0,60262622
12	5	-0,60263390
16	6	-0,60263420
20	7	-0,60263421

Nous avons effectué tous les calculs numériques à l'aide de cette fonction à 20 termes, sélectionnés par la condition $m + n \leqslant 7$, avec n pair. Bien que cette fonction soit bien adaptée près du minimum du potentiel nucléaire, sa précision diminue lorsque R augmente. Ceci est dû à la forme de la partie exponentielle qui ne fait pas intervenir la variable η. Même dans les cas les plus défavorables, nous obtenons une

précision de quatre chiffres significatifs que nous estimons suffisante. Ce point peut être vérifié en comparant nos énergies électroniques (2.4.13) à celles obtenues par Bishop et Wetmore (1973), (BW), pour $\sigma = 0$ (colonnes 2 et 4 du tableau II4-2).

Pour $\sigma \neq 0$, nous comparons nos résultats avec ceux de (BW) obtenus pour H_2^+ ($\sigma = 0{,}54463 \cdot 10^{-3}$). Dans la colonne 3 du tableau II4-2 figurent les valeurs de (BW) du potentiel nucléaire comprenant la correction adiabatique (2.4.14). Elles sont à comparer avec nos valeurs non adiabatiques $U(\sigma,R)$ reportées dans la colonne 6. Près du minimum à $R = 2$ u.a., ces dernières sont un peu plus précises. Aux séparations nucléaires plus grandes, nous conservons la précision de quatre chiffres significatifs déjà observée en comparant les énergies électroniques $E'(R)$. Dans la colonne 5, les valeurs du potentiel nucléaire initial $U^o(\sigma,R)$ (2.4.32) diffèrent de celles de $E'(R)$ de 10^{-4} u.a. environ. Cette différence croît jusqu'à 10^{-2} u.a. pour $\sigma = 0{,}1$, lorsque les effets non adiabatiques deviennent importants. Il est à rappeler que $U^o(\sigma,R)$ joue le même rôle que $E'(R)$ dans l'approximation adiabatique. La dernière colonne du tableau II4-2, reproduit les valeurs du potentiel nucléaire $U(\sigma,R)$ obtenues en ajoutant la correction (2.4.34) au potentiel nucléaire initial $U^o(\sigma,R)$. Dans tous les cas considérés, cette correction s'élève à environ 20 % de la différence $U(\sigma,R) - E'(R)$. Il apparait que le potentiel nucléaire initial $U^o(\sigma,R)$ est une bonne approximation du potentiel nucléaire $U(\sigma,R)$.

Dans la figure II4-1, nous représentons ses variations pour quelques valeurs du rapport des masses σ. Ces courbes ont l'allure de fonctions de Morse, mais avec un comportement répulsif en $1/R$ près de l'origine. Le comportement asymptotique est précisé par la donnée de l'énergie de liaison excitonique $U(\sigma,\infty) = E_X(\sigma) = -0{,}5/(1+\sigma)$ u.a.. A mesure que σ croît, le minimum du puits de potentiel se déplace vers le haut et vers la droite de la figure. Mais sa profondeur varie peu, tandis que sa largeur augmente dans

Tableau II4 - 2 : l'Energie électronique E'(R), potentiel initial $U^{o}(\sigma, R)$ et potentiel nucléaire $U(\sigma,R)$ de la molécule d'hydrogène ionisée H_2^+. Les résultats de Bishop et Wetmore (1973) (BW) ont été reportés dans les deuxième et troisième colonnes :

R	$E'_{BW}(R)=U_{BW}(O,R)$	$U_{BW}(\sigma, R)$	E'(R)=U(O,R)	$U^{(o)}(\sigma, R)$	$U(\sigma, R)$
0.5	0.26501200	0.26548718	0.26501205	0.26541126	0.26548713
1	-0.45178631	-0.45142237	-0.45178631	-0.45149497	-0.45142224
1.5	-0.58232320	-0.58202617	-0.58232321	-0.58208897	-0.58202615
2	-0.60263421	-0.60237507	-0.60263421	-0.60243118	-0.60237511
2.5	-0.59382351	-0.59358487	-0.59382351	-0.59363719	-0.59358494
3	-0.57756286	-0.57733370	-0.57756284	-0.57738426	-0.57733377
3.5	-0.56085554	-0.56062858	-0.56085543	-0.56067863	-0.56062859
4	-0.54608488	-0.54585541	-0.54608455	-0.54590548	-0.54585522
5	-0.52442029	-0.52417909	-0.52441841	-0.52422823	-0.52417737
6	-0.51196905	-0.51171551	-0.51196230	-0.51175913	-0.51170895
7	-0.50559400	-0.50533183	-0.50557572	-0.50536233	-0.50531381
8	-0.50257039	-0.50230325	-0.50252861	-0.50230868	-0.50226184
9	-0.50119545	-0.50092572	-0.50110992	-0.50088628	-0.50084077
10	-0.50057873	-0.50030770	-0.50041698	-0.50019139	-0.50014689

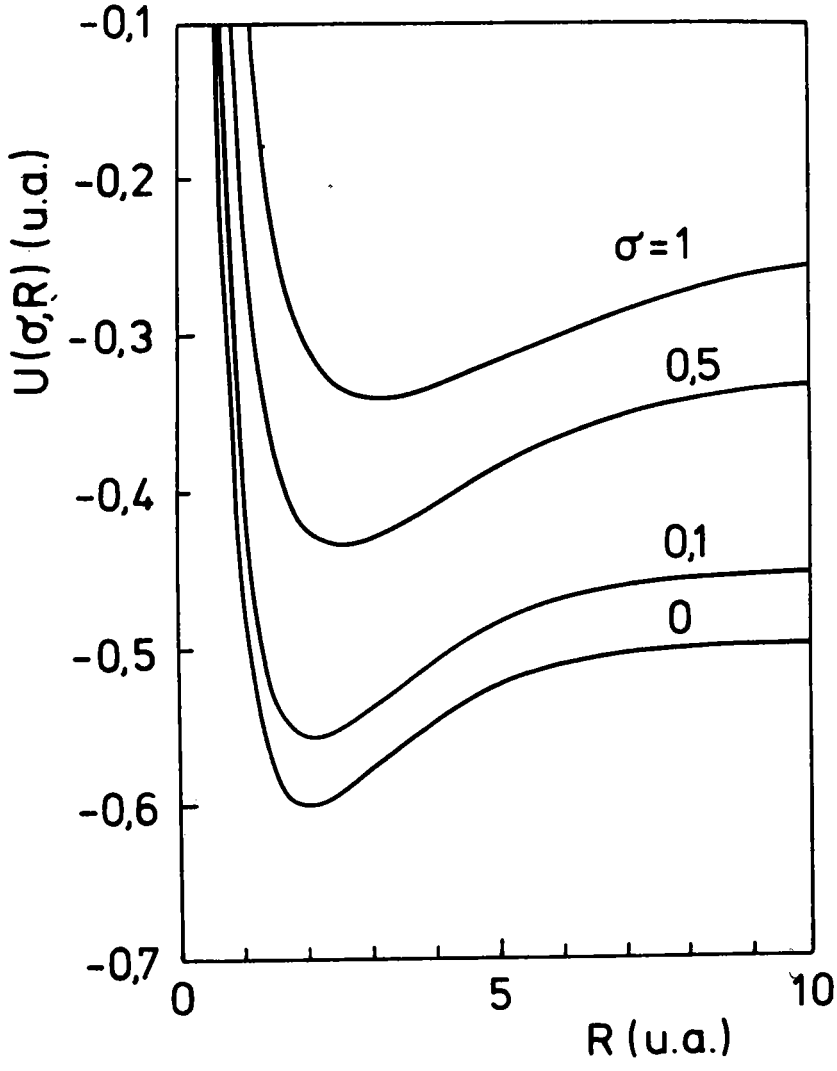


Fig. II4-1 : Potentiel nucléaire de la molécule excitonique ionisée X_2^+, pour différentes valeurs du rapport des masses σ.

Tableau II4-3 : Valeur des coefficients $c_{mn}(R)$ de la fonction d'onde électronique ϕ pour $\sigma = 0.1$ et pour différentes distances R_o.

Termes (m,n)	R = 0,5	R = 1	R = 3	R = 5
00	0.8562	0.5615	0.1956	0.0875
10	0.0627	0.1328	0.2347	0.2008
20	-0.0065	-0.0012	0.1236	0.2267
02	0.0022	0.0548	0.1328	0.1578
30	0.0015	0.0040	0.0503	0.1451
12	-0.0085	0.0056	0.1697	0.3711
40	-0.0019	-0.0010	-0.0001	0.0587
22	0.0006	-0.0060	0.0443	0.3673
04	-0.0004	0.0035	0.0308	0.0764
50	0	0.0002	0.0106	0.1465
32	0	0.0019	0.0641	0.4716
14	-0.0009	-0.0068	0.0216	0.2005
60	0	0	-0.0024	-0.0990
42	0	-0.0003	-0.0183	-0.2547
24	0.0002	0.0024	0.0041	0.0535
06	-0.0010	-0.0026	-0.0024	0.0111
70	0	0	0.0004	0.0381
52	0	0	0.0063	0.3108
34	0	-0.0003	0.0036	0.2632
16	0.0003	0.0009	0.0106	-0.0139

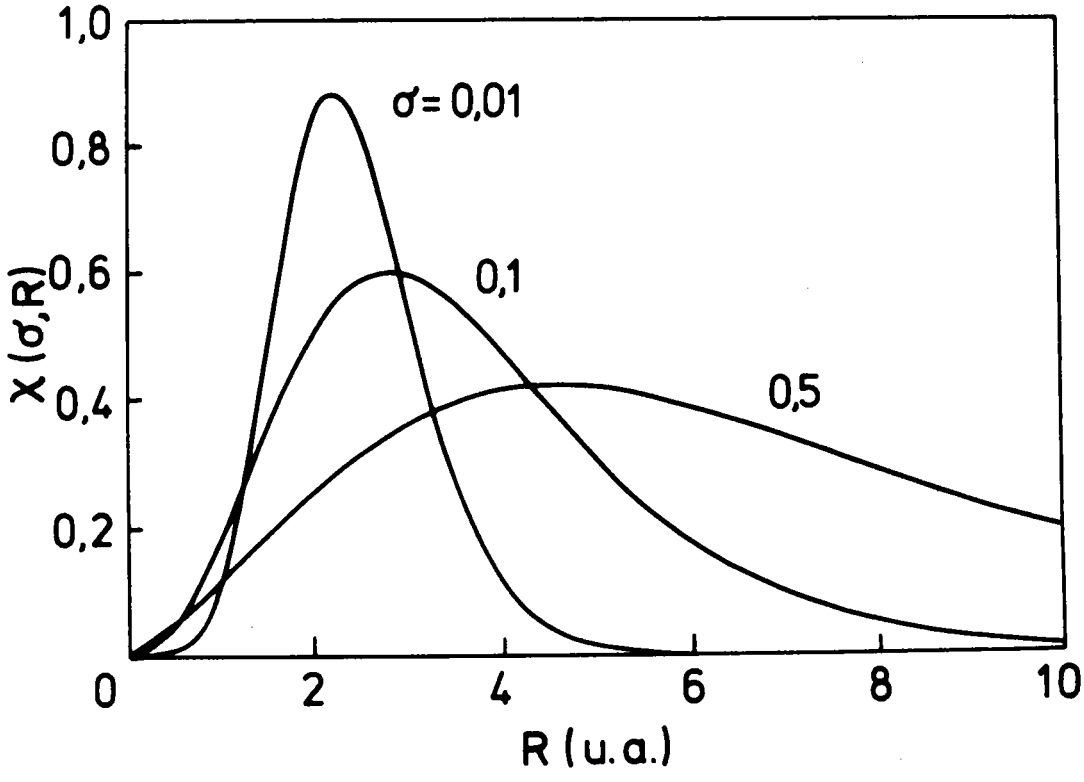


Fig. II4-2 : Variations de la fonction d'onde nucléaire $\chi(\sigma,R)$ de la molécule excitonique ionisée pour quelques valeurs caractéristiques du rapport de masses σ.

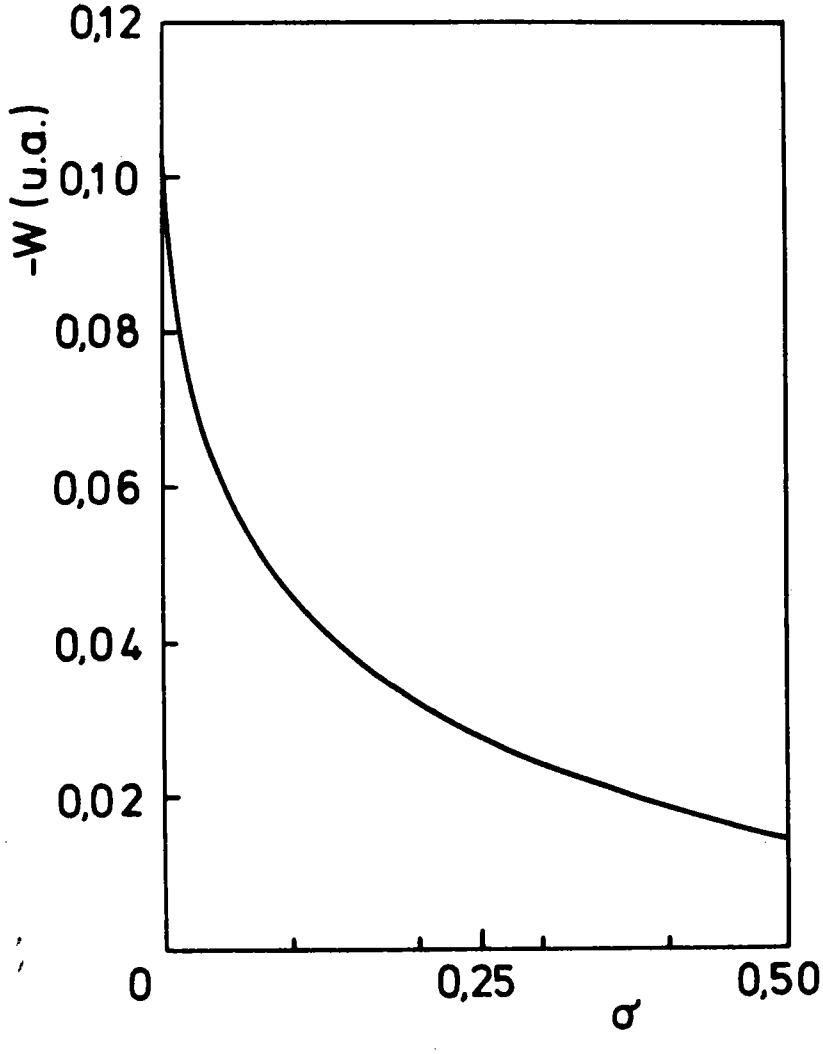


Fig. II4-3 : Variations de l'énergie de liaison - $W_{x_2^+}(\sigma)$.

des proportions assez importantes, ce qui entraîne une diminution du nombre d'états liés. Pour H_2^+, il existe environ 20 états liés, tandis qu'il n'en subsiste plus qu'un seul pour $\sigma = 0,1$. (Nous avons vérifié ce point en approchant le potentiel nucléaire par une fonction de Morse et en utilisant les solutions bien connues de l'équation nucléaire correspondante.) Nous avons également représenté les variations des coefficients $c_{mn}(R)$ de la fonction électronique ϕ pour $\sigma = 0,1$ (tableau II4-3). Alors que le terme $m = n = 0$ est largement prépondérant aux faibles distances R, il existe un nombre croissant de coefficients numériquement importants aux plus grandes distances, pour lesquelles la fonction d'essai ϕ sélectionnée est moins bien adaptée.

La résolution numérique de l'équation nucléaire (2.4.29) pour σ fixé a été effectuée par la méthode très précise de Numerov (1950). Dans la figure II4-2, nous représentons pour quelques valeurs de σ, la variation de la fonction nucléaire χ, normée par la condition $\int_0^\infty \chi^2 \, dR = 1$. Nous pouvons remarquer que $\chi(\sigma,R)$ se réduit à une fonction de Dirac lorsque σ tend vers zéro. Lorsque σ augmente, l'étalement des courbes $\chi(\sigma,R)$ est à comparer à celui des puits de potentiel (Fig. II4-1), et traduit une extension spatiale croissante de la fonction enveloppe de la molécule excitonique ionisée. La figure II4-3 reproduit les variations de l'énergie de liaison $-W_{X_2^+}(\sigma) = E_X(\sigma) - E_{X_2^+}(\sigma)$.

Les résultats obtenus permettent de confirmer que la molécule excitonique ionisée X_2^+ possède un état lié stable quel que soit σ.

II.5. DISCUSSION ET COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE

Il est intéressant de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes décrites ci-dessus. Nous avons reporté sur la figure II5-1 les variations de E_X-/E_X (courbe 1) ainsi que celles de $E_{X_2^+}/E_X$ (courbe 2) déduites du calcul de type

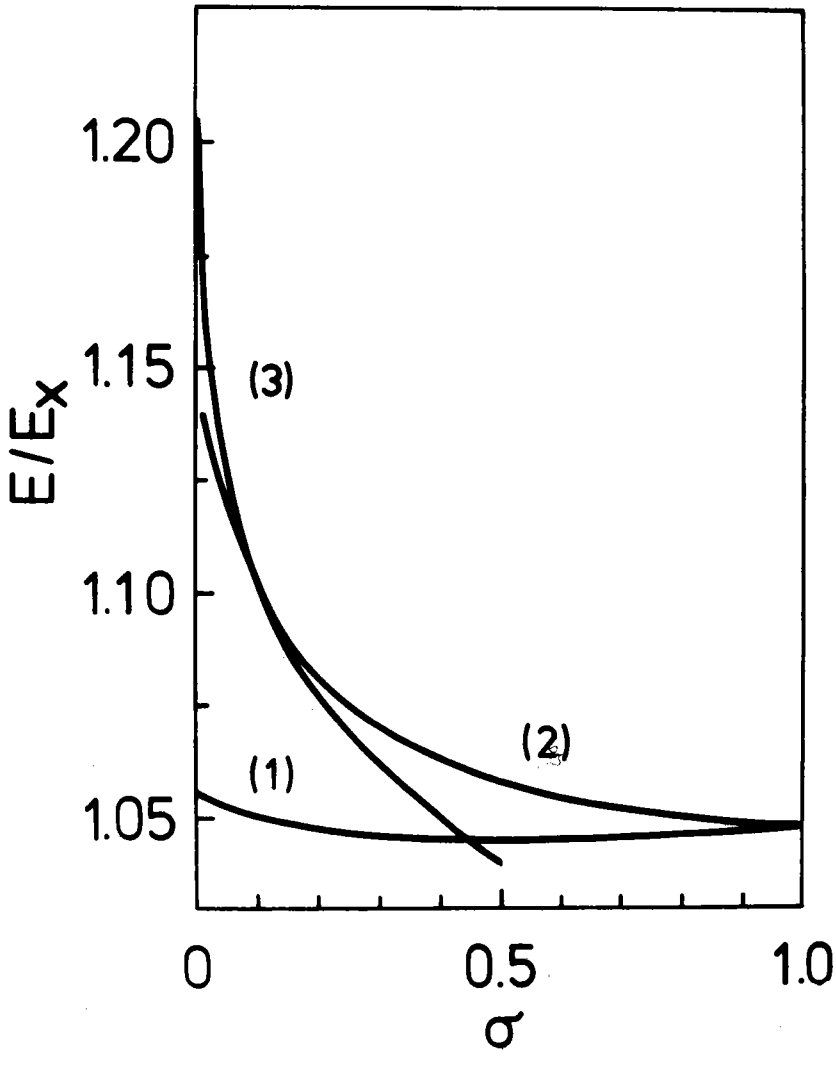


Fig. II5-1 : Variations des énergies totales $E(\sigma) = E_{X^-}(\sigma)$, $E_{X_2^+}(\sigma)$ en fonction du rapport des masses σ. Les courbes E_{X^-}/E_X (1) et $E_{X_2^+}/E_X$ (2) résultent du calcul de type atomique exposé au paragraphe II.3., tandis que la courbe $E_{X_2^+}/E_X$ (3) résulte du calcul de type moléculaire, mieux adapté pour $\sigma \leq 0{,}1$.

atomique exposé au paragraphe II.3, en tenant compte de la relation :

$$E_{X_2^+}(\sigma) \;/\; E_X(\sigma) = E_{X^-}(\sigma^{-1}) \;/\; E_X(\sigma^{-1}), \qquad (2.5.1)$$

qui découle directement de l'équation (2.2.5). La courbe 3 reproduit les variations de $E_{X_2^+} / E_X$ résultant du calcul de type moléculaire exposé au paragraphe précédent.

La comparaison des courbes 2 et 3 montre que la méthode non adiabatique utilisée est la mieux adaptée lorsque $\sigma \leqslant 0{,}1$. Pour la molécule d'hydrogène ionisée H_2^+, où $\sigma_{H_2^+} = 5{,}44630.10^{-4}$, nous obtenons $E_{H_2^+} / E_H = 1{,}19492$ qui est à comparer au résultat de Bishop et Wetmore (1973), 1,19493. Pour $\sigma = 0$, nous obtenons 1,20527. Au-delà de $\sigma = 0{,}1$, il est plus indiqué de déduire la variation de $E_{X_2^+} / E_X$ de la courbe 2. Pour $\sigma = 1$, le calcul correspondant fournit la valeur $E_{X_2^+} / E_X = E_{X^-} / E_X = 1{,}0478$, proche du résultat 1,0480 obtenu par Frost et al. (1964). Rappelons enfin la valeur $E_{X^-} / E_X = 1{,}0554$, déduite pour $\sigma = 0$ du calcul de type atomique et qui est à comparer au résultat 1,0555 obtenu par Pekeris (1962).

L'existence d'une liaison stable est donc bien établie pour toutes les valeurs de σ, à la fois pour l'ion X^- et pour la molécule ionisée X_2^+. Pour $\sigma \leqslant 1$, cette dernière est plus stable que l'ion X^-, mais la situation est inversée lorsque $\sigma \geqslant 1$.

En l'absence de données expérimentales concernant les excitons chargés, nous avons reporté dans le tableau II5-1, les valeurs des énergies de liaison $-W(\sigma) = E_X(\sigma) - E(\sigma)$ correspondant à différents semiconducteurs dans lesquels ont été mises en évidence des molécules excitoniques ou des collisions électron-exciton. Les valeurs trouvées pour les composés II - VI et III - V sont assez faibles, mais restent suffisamment grandes pour être observables dans les halogénures du cuivre et dans Cu_2O. Ces conclusions dépendent toutefois de nos approximations. En particulier, les effets d'é-

Tableau II5-1 : Valeurs des énergies de liaison des excitons chargés pour différents semi-conducteurs.

Composé	m_e^*/m_o	m_h^*/m_o	σ	ε_1	ε_o	W_X-(cm^{-1})	W_{X_2}+(cm^{-1})
CuCl	0,415(1)	20 (1)	0,02	5,41(1)		-83	-229
CuBr	0,23 (1)	23 (1)	0,01	5,23(1)		-50	-152
CuI	0,23 (2)	0,99(2)	0,23		6,5 (3)	-23	- 37
Cu_2O("jaune")	0,61 (4)	0,84(4)	0,73		7,1 (4)	-35	- 39
Cu_2O("vert")	0,61 (4)	6 (5)	0,1		7,1 (4)	-61	-123
CdS	0,17 (6)	0,99(6)	0,172		9,83(7)	- 8	- 15
CdSe	0,13 (6)	0,54(6)	0,24		10,07(6)	- 5	- 9
GaAs	0,068(8)	0,24(8)	0,28		12,9 (6)	- 2	- 3
ZnSe	0,16 (9)	0,6 (10)	0,26		8,66(11)	- 9	- 14

Dans le cas de CuCl et CuBr, les effets de polarisation peuvent être importants. Nous en avons tenu compte en utilisant une constante diélectrique effective ε_1 déduite de l'expérience. Pour CdS, CdSe et GaAs nous avons utilisé des valeurs moyennes isotropes des masses et de la constante diélectrique obtenues (Hopfield et Thomas 1961) à partir des données physiques anisotropes.

(1) Nikitine et al. (1970)
Ringeissen (1967)
(2) Sauder (1974)
(3) Carabatos et Prévot (1972)
(4) Zhilich et al. (1969)
(5) Brinkman et al. (1973)
(6) Reynolds et al. (1965)
(7) Shionoya (1966)
(8) Hill (1970)
(9) Merz et al. (1972)
(10) Aven et al. (1961)
(11) Roberts et Marple (1964).

---

change électron-trou peuvent réduire l'énergie de liaison. Ce point sera discuté en détail au chapitre suivant.

Depuis la publication des travaux exposés dans ce chapitre, plusieurs auteurs ont abordé le même problème. Gerlach (1974) conclut à la stabilité de l'ion X^- en faisant intervenir les effets de polarisation. Insepov et Norman (1975) retrouvent les résultats que nous avons obtenus avec une fonction d'onde à trois termes. Enfin, Elkomoss et Amer (1975) ont appliqué la méthode de Pekeris (1962) à la molécule X_2^+.

CHAPITRE III

INTERACTION D'ECHANGE ELECTRON-TROU (*)

III.1. INTRODUCTION

Au chapitre précédent, nous avons résolu l'équation effective (1.3.14) obtenue au premier chapitre en négligeant la contribution d'échange électron-trou dans l'Hamiltonien (1.2.15). Cette dernière peut être assez importante et abaisser les énergies de liaison qui ne sont guère plus grandes que la décomposition d'échange excitonique ($\simeq$ 50 cm^{-1} dans CuCℓ). Pour conclure définitivement à la stabilité des excitons chargés, il est indispensable d'évaluer la correction à l'énergie de liaison due à l'interaction d'échange électron-trou.

Depuis les premiers travaux de Elliott (1961), différents auteurs ont souligné l'importance des effets d'échange dans le cas de l'exciton. Pour une revue détaillée, on pourra par exemple se referer à l'article de Denisov et Makarov (1973). Skettrup et al.(1971) ont montré que la correction d'échange était du même ordre de grandeur pour un exciton et un exciton lié à une impureté ionisée. Toutefois, Pikus et Bir (1972) ont émis l'hypothèse que l'interaction d'échange n'intervient pas dans l'état fondamental d'un exciton lié à un centre neutre. Plus récemment, des études relatives à la molécule excitonique ont confirmé les conclusions de Skettrup et al. (Bassani et al.1974, Comte 1975, Ekardt et Sheboul 1976).

L'objet de la présente étude est double. D'une part, nous montrons que, contrairement aux hypothèses de Pikus et Bir (1972), l'interaction d'échange n'est pas négligeable

---

(*) Stébé et Comte (1976)
Stébé, Comte et Munschy (1976)
Stébé et Comte (1977)

pour des complexes comprenant deux particules identiques. D'autre part, nous confirmons la stabilité des excitons chargés, compte tenu des effets d'échange. Au paragraphe suivant, nous traitons l'interaction d'échange en perturbation, nous limitant aux semiconducteurs à transitions directes et aux excitons chargés à vecteurs d'onde petits. Nous montrons comment la correction d'échange peut être décomposée en deux contributions, à courte et longue portée. Au paragraphe III.3, nous particularisons notre étude au cas des halogénures de cuivre, pour lesquels les énergies de liaison sont les plus importantes.

III.2. THEORIE DES PERTURBATIONS DE L'INTERACTION D'ECHANGE ELECTRON-TROU

Le terme décrivant l'interaction d'échange électron-trou dans l'Hamiltonien de corrélation (1.2.17) s'écrit :

$$H^{eh}_{ech} = \sum_{\substack{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3\vec{k}_4 \\ \alpha_1\beta_2\beta_3\alpha_4}} a^{+}_{\vec{k}_1\alpha_1}\, a_{\vec{k}_4\alpha_4}\, d^{+}_{\vec{k}_3\beta_3}\, d_{\vec{k}_2\beta_2} \cdot \int d^3\xi d^3\xi' \phi^{*}_{e\vec{k}_1\alpha_1}(\xi')\, \phi^{*}_{h\vec{k}_3\beta_3}(\xi') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \phi_{h\vec{k}_2\beta_2}(\xi)\, \phi_{e\vec{k}_4\alpha_4}(\xi) . \qquad (3.2.1)$$

Il traduit la destruction suivie de la création virtuelle d'une paire électron-trou sous l'influence de l'interaction coulombienne.

Pour des excitons chargés d'orbites assez grandes, la correction (3.2.1) peut être traitée en perturbation au premier ordre. Les états non perturbés $|\Phi^{ri}_{X^-}>$ sont les fonctions propres de l'Hamiltonien (1.2.15), négligeant le terme d'échange. Les corrections ΔE à l'énergie totale s'obtiennent en résolvant l'équation séculaire :

$$|H^{rs,ij}_{X^-}(\vec{K}_o) - \Delta E(\vec{K}_o)\,\delta_{rs}\delta_{ij}| = 0 , \qquad (3.2.2)$$

et en imposant la condition d'orthogonalité :

$$\langle \Phi^{ri}_{X^-} \mid \Phi^{sj}_{X^-} \rangle = \delta_{rs}\, \delta_{ij} \,. \tag{3.2.3}$$

$H^{rs,ij}_{X^-}(\vec{K}_o)$ désigne l'élément de la matrice d'échange relatif aux ième et jème lignes des représentations Γ_r et Γ_s :

$$H^{rs,ij}_{X^-}(\vec{K}_o) = \langle \Phi^{ri}_{X^-}(\vec{K}_o) \mid H^{eh}_{ech} \mid \Phi^{sj}_{X^-}(\vec{K}_o) \rangle . \tag{3.2.4}$$

Par suite de l'invariance par translation, seuls interviennent les états caractérisés par le même vecteur d'onde $\vec{K}_o$. Nous ne tenons pas compte d'une éventuelle hybridation des états de la fonction enveloppe. Par ailleurs, nous ne traitons explicitement que le cas de l'ion excitonique X^-. D'après la définition (1.3.25), les éléments de matrice (3.2.4) s'écrivent :

$$H^{rs,ij}_{X^-}(\vec{K}_o) = 2 \int d^3\xi_1 d^3\xi_2 d^3\xi_3 \; F^{ri}_{X^-}(\xi_1,\xi_2,\xi_1)^* \cdot \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|} F^{sj}_{X^-}(\xi_3,\xi_2,\xi_3) . \tag{3.2.5}$$

Le facteur 2 est une conséquence directe du principe d'exclusion de Pauli. La condition (3.2.3) conduit à :

$$\int d^3\xi_1 d^3\xi_2 d^3\xi_3 \; F^{ri}_{X^-}(\xi_1,\xi_2,\xi_3)^* . F^{sj}_{X^-}(\xi_1,\xi_2,\xi_3)$$

$$= \delta_{rs}\, \delta_{ij} . \tag{3.2.6}$$

En tenant compte de la périodicité de la fonction cristalline ainsi que de ses variations rapides comparées à celles de la fonction enveloppe, on peut voir (Appendice AIII2[1]) que la condition (3.2.6) est satisfaite si :

$$\int_{\Omega^2} d^3r\, d^3R \, |\Psi^{\bar{\nu}}_{X^-}(\vec{r},\vec{R})|^2 = 1$$

et

$$\int_{\Omega^3} d^3\xi_1 d^3\xi_2 d^3\xi_3 f_{X^-}^{r_\nu i}(\xi_1,\xi_2,\xi_3)^* f_{X^-}^{s_\nu j}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = \delta_{rs}\delta_{ij}.$$

(3.2.7)

En reportant les séparations (1.3.28) et (1.3.34) dans (3.2.5), nous obtenons :

$$H_{X^-}^{rs,ij}(\vec{K}_o) = 2\,\Omega^2 \int_{\Omega^3} d^3\xi_1 d^3\xi_2 d^3\xi_3$$

$$\cdot \left[\exp\{-i\vec{K}_o \cdot \frac{m_e^*+m_h^*}{M_o}(\vec{r}_1-\vec{r}_3)\}\tilde{\psi}^{\bar{\nu}}(\vec{r}_2-\vec{r}_1)^* \tilde{\psi}_{X^-}^{\bar{\nu}}(\vec{r}_2-\vec{r}_3)\right]$$

$$\cdot \left[f_{X^-}^{r_\nu i}(\xi_1,\xi_2,\xi_3)^* \frac{e^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_3|} f_{X^-}^{s_\nu j}(\xi_3,\xi_2,\xi_3)\right],$$

(3.2.8)

où nous avons introduit $\tilde{\psi}_{X^-}(\vec{r}) \equiv \psi_{X^-}(\vec{r},\vec{r}/2)$.

Nous pouvons remplacer l'intégration sur le volume fondamental Ω, par une somme d'intégrations sur les cellules élémentaires $\Omega_o = \Omega/N$:

$$H_{X^-}^{rs,ij}(\vec{K}_o) = 2\,\Omega^2 \sum_{\ell'\ell''\ell'''} \tilde{\psi}_{X^-}^{\bar{\nu}}(\vec{R}_{\ell''}-\vec{R}_{\ell'})^* \psi_{X^-}^{\bar{\nu}}(\vec{R}_{\ell''}-\vec{R}_{\ell'''})$$

$$\cdot \exp\left[-i\vec{K}_o \frac{m_e^*+m_h^*}{M_o}(\vec{R}_{\ell'}-\vec{R}_{\ell'''})\right]$$

$$\cdot \int_{\Omega_o^3} d^3\xi_1 d^3\xi_2 d^3\xi_3 f_{X^-}^{r_\nu i}(\xi_1,\xi_2,\xi_3)^* \frac{e^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_3+\vec{R}_{\ell'}-\vec{R}_{\ell'''}|}$$

$$\cdot f_{X^-}^{r_\nu j}(\xi_3,\xi_2,\xi_3), \qquad (3.2.9)$$

La sommation sur les sites cristallins peut être décomposée en deux contributions à courte et longue portée.
Le terme à courte portée correspond à $\vec{R}_{\ell'} = \vec{R}_{\ell''}$ et s'écrit :

$$H^{rs,ij}_{X^-,SR} = 2\,\Omega_o\, I^{\bar{\nu}}_{X^-}\; J^{r_\nu,ij}_{X^-,SR}\; \delta_{rs} \,. \qquad (3.2.10)$$

L'intégrale d'échange "enveloppe" :

$$I^{\bar{\nu}}_{X^-} = \int_{\Omega} d^3r\, |\psi^{\bar{\nu}}_{X^-}(\vec{r},\vec{r}/2)|^2 \qquad (3.2.11)$$

se définit comme étant la somme des carrés des amplitudes de probabilités pour qu'un électron et un trou soient localisés au même point. Elle dépend du rapport des masses de l'électron et du trou. L'intégrale d'échange "cristalline" à courte portée est définie par :

$$J^{r_\nu,ij}_{X^-,SR} = N^3 \int_{\Omega_o^3} d^3\xi_1\, d^3\xi_2\, d^3\xi_3\; f^{r_\nu,i}_{X^-}(\xi_1,\xi_2,\xi_1)^*$$

$$\cdot\, \frac{e^2}{\varepsilon_{SR}|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|}\, f^{r_\nu,j}_{X^-}(\xi_3,\xi_2,\xi_3). \qquad (3.2.12)$$

Nous avons introduit de façon phénoménologique une constante diélectrique ε_{SR} à courte portée différente de celle intervenant dans l'équation effective pour la fonction enveloppe. Les effets de polarisation n'interviennent pas de la même manière dans les contributions coulombienne et d'échange.

Pour déterminer la contribution à longue portée aux éléments de matrice (3.2.9), nous développons l'opérateur énergie coulombienne en termes de moments multipolaires (Cohen et Keffer 1955, Knox 1963). En définissant :

$$\vec{\rho} = \vec{r}_1 - \vec{r}_3 \quad ; \quad \vec{R}_\ell = \vec{R}_{\ell''} - \vec{R}_{\ell'} \qquad (3.2.13)$$

nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{|\vec{R}_\ell - \vec{\rho}|} \equiv \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_3 + \vec{R}_{\ell'} - \vec{R}_{\ell''}|}$$

$$= \frac{1}{|\vec{R}_\ell|} - \vec{\rho}\left[\vec{\nabla}_{\vec{\rho}} \frac{1}{|\vec{R}_\ell - \vec{\rho}|}\right]_{\vec{\rho}=0} + \sum_{\alpha\beta} \mathcal{D}_{\alpha\beta} \frac{n_\alpha^{(\ell)} n_\beta^{(\ell)}}{2|\vec{R}_\ell|^3} + \ldots$$

(3.2.14)

où $\mathcal{D}_{\alpha\beta} = 3x_\alpha x_\beta - \rho^2 \delta_{\alpha\beta}$; $n_\alpha^{(\ell)} = \frac{X_\alpha^{(\ell)}}{R_\ell}$, (3.2.15)

$\{x_\alpha\}$ et $\{X_\alpha^{(\ell)}\}$ étant respectivement les composantes des vecteurs $\vec{\rho}$ et $\vec{R}_\ell$ dans un repère cartésien. En tenant compte des porpriétés d'orthogonalité des fonctions de Bloch, on peut vérifier que les deux premiers termes du développement (3.2.14) ne donnent lieu à aucune contribution. Le troisième terme conduit à :

$$H^{rs,ij}_{X^-,LR}(\vec{K}_o) = 2\Omega^2 \sum_{\substack{\ell'\ell''\ell''' \\ \ell'\neq\ell'''}} \tilde{\Psi}^{\bar{\nu}}_{X^-}(\vec{R}_{\ell''} - \vec{R}_{\ell'}) \, {}^*\tilde{\Psi}^{\bar{\nu}}_{X^-}(\vec{R}_{\ell''} - \vec{R}_{\ell'''})$$

$$\cdot \exp\left[-i\vec{K}_o \frac{m_e^* + m_h^*}{M_o}(\vec{R}_{\ell'} - \vec{R}_{\ell'''})\right] \int_{\Omega_o^3} d^3\xi_1 d^3\xi_2 d^3\xi_3$$

$$\cdot f^{r_\nu i}_{X^-}(\xi_1,\xi_2,\xi_1)^* \frac{e^2}{2R_\ell^5}\left[3(\vec{r}_1 \cdot \vec{R}_\ell)^2 + 3(\vec{r}_3 \cdot \vec{R}_\ell)\right.$$

$$\left. - 6(\vec{r}_1 \cdot \vec{R}_\ell)(\vec{r}_3 \cdot \vec{R}_\ell) - R_\ell^2(r_1^2 + r_3^2 - 2\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_3)\right] f^{s_\nu j}_{X^-}(\xi_3,\xi_2,\xi_3) .$$

(3.2.16)

Seuls les troisième et dernier termes de l'intégrale conduisent à une contribution non nulle, de sorte que nous obtenons :

$$H^{rs,ij}_{X^-,LR}(\vec{K}_o) = 2\Omega^2 \sum_{\substack{\ell'\ell''\ell''' \\ \ell'\neq\ell'''}} \tilde{\Psi}^{\bar{\nu}}_{X^-}(\vec{R}_{\ell''} - \vec{R}_{\ell'}) \, {}^*\tilde{\Psi}^{\bar{\nu}}_{X^-}(\vec{R}_{\ell''} - \vec{R}_{\ell'''})$$

$$\cdot \exp\left[-i\vec{K}_o \frac{m_e^* + m_h^*}{M_o}(\vec{R}_{\ell'} - \vec{R}_{\ell'''})\right] \int_{\Omega^3} d^3\xi_1 d^3\xi_2 d^3\xi_3$$

$$\cdot\, f^{r_\nu i}_{X^-}(\xi_1,\xi_2,\xi_1)^* \frac{e^2}{|\vec{R}_{\ell'}-\vec{R}_{\ell'''}|^5}\{(\vec{r}_1.\vec{r}_3)(\vec{R}_{\ell'''}-\vec{R}_{\ell'})^2$$

$$-3\left[\vec{r}_1.(\vec{R}_{\ell'''}-\vec{R}_{\ell'})\right]\left[\vec{r}_3.(\vec{R}_{\ell'''}-\vec{R}_{\ell'})\right]\}f^{s_\nu j}_{X^-}(\xi_3,\xi_2,\xi_3)\ ,$$

et :

$$H^{rs,ij}_{X^-,LR}(\vec{K}_o) = \frac{2\Omega^2}{N^3}\sum_{\substack{\ell'\ell''' \\ \ell'\neq\ell'''}} \exp\left[-i\vec{K}_o\frac{m_e^*+m_h^*}{M_o}(\vec{R}_{\ell'}-\vec{R}_{\ell'''})\right]$$

$$\cdot\frac{1}{|\vec{R}_{\ell'}-\vec{R}_{\ell'''}|^5}\left\{\left[\sum_\alpha \vec{D}^{r_\nu i}_{X^-}(\alpha)^*.\vec{D}^{s_\nu j}_{X^-}(\alpha)\right](\vec{R}_{\ell'}-\vec{R}_{\ell'''})^2\right.$$

$$\left.-3\sum_\alpha\left[\vec{D}^{r_\nu i}_{X^-}(\alpha)^*.(\vec{R}_{\ell'}-\vec{R}_{\ell'''})\right]\left[\vec{D}^{s_\nu j}_{X^-}(\alpha).(\vec{R}_{\ell'}-\vec{R}_{\ell'''})\right]\right\}$$

$$\cdot\sum_{\ell''}\tilde{\bar{\psi}}^{\bar{\nu}}_{X^-}(\vec{R}_{\ell''}-\vec{R}_{\ell'})^*\,\tilde{\bar{\psi}}^{\bar{\nu}}_{X^-}(\vec{R}_{\ell''}-\vec{R}_{\ell'''})\ . \qquad (3.2.17)$$

Nous avons introduit le vecteur dipolaire effectif relatif aux transitions bande à bande :

$$\vec{D}^{r_\nu i}_{X^-}(\alpha) = \sum_{\alpha'\beta}\gamma^{r_\nu i}_{\alpha'\alpha\beta}\int_\Omega d^3\xi c_{\alpha'}(\xi)e^{\vec{r}\vec{K}}v_\beta(\xi)\ . \qquad (3.2.18)$$

Nous remarquons qu'il existe différents vecteurs dipolaires correspondant chacun à un état possible de la troisième particule. La contribution à longue portée (3.2.17) peut être décomposée en produit d'une partie enveloppe et d'une partie cristalline. A cet effet, nous remarquons que la principale contribution à la somme (3.2.17) provient des vecteurs $\vec{R}_\ell$ de faible amplitude. Nous pouvons alors nous limiter au premier terme du développement de la fonction enveloppe autour d'un site cristallin $\vec{R}_\lambda$ donné :

$$\tilde{\Psi}_{X^-}(\vec{R}_\lambda - \vec{R}_\ell) = \tilde{\Psi}_{X^-}(\vec{R}_\lambda) - \vec{R}_\ell \left[\vec{\nabla}_{\vec{R}_\ell} \tilde{\Psi}_{X^-}(\vec{R}_\lambda) \right] + \ldots$$

$$|\vec{R}_\ell| = 0 \qquad (3.2.19)$$

de sorte que :

$$H^{rs,ij}_{X^-,LR}(\vec{K}_o) = 2\Omega_o \, \bar{I}^{\nu}_{X^-} \, J^{r_\nu s_\nu, ij}_{X^- LR}(\vec{K}_o). \qquad (3.2.20)$$

L'intégrale d'échange cristalline à longue portée s'écrit :

$$J^{r_\nu s_\nu, ij}_{X^-,LR}(\vec{K}_o) = \sum_{l \neq o} \exp\left[- i\vec{K}_o \frac{m_e^* + m_h^*}{M_o} . \vec{R}_\ell \right] \frac{1}{\varepsilon_{LR} R_\ell^5}$$

$$. \left\{ \left[\sum_\alpha D^{\vec{r}_\nu i}_{X^-}(\alpha)^* . D^{s_\nu j}_{X^-}(\alpha) \right] \vec{R}_\ell^2 \right.$$

$$\left. - 3 \sum_\alpha \left[D^{\vec{r}_\nu i}_{X^-}(\alpha)^* . \vec{R}_\ell \right] \left[D^{\vec{s}_\nu j}_{X^-}(\alpha) . \vec{R}_\ell \right] \right\} . \qquad (3.2.21)$$

La constante diélectrique effective à longue portée ε_{LR} peut être identifiée à la constante diélectrique optique ε_∞ (Skettrup et Balslev 1970, Denisov et Makarov 1973).

Compte tenu de (3.2.10) et (3.2.20), les éléments de matrice (3.2.9) deviennent :

$$H^{r_\nu s_\nu, ij}_{X^-}(\vec{K}_o) = 2\Omega_o \, \bar{I}^{\nu}_{X^-} \left[J^{r_\nu, ij}_{X^-,SR} \delta_{rs} + J^{r_\nu s_\nu, ij}_{X^-,LR}(\vec{K}_o) \right] .$$

(3.2.22)

Dans le cas de l'exciton, nous obtenons de même :

$$H^{rs,ij}_{X}(\vec{K}_o) = \Omega_o |\Psi_X(0)|^2 \left[J^{r,ij}_{X,SR} \delta_{rs} + J^{rs,ij}_{X,LR}(\vec{K}_o) \right] , \qquad (3.2.23)$$

où $|\Psi_X(0)|^2 = 1/(\pi a_X)^3$, $a_X = \varepsilon\hbar^2/\mu e^2$ étant le rayon excitonique fondamental. Les intégrales d'échange à longue et courte portée sont données par :

$$J^{r,ij}_{X,SR} = N^2 \int_{\Omega_o^2} d^3\xi_1 d^3\xi_3 f^{r,i}_X(\xi_1,\xi_1)^* \frac{e^2}{\varepsilon_{SR}|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} f^{r,j}_X(\xi_2,\xi_2), \tag{3.2.24}$$

$$J^{rs,ij}_{X,LR}(\vec{K}_o) = \sum_{\ell\neq o} \exp(i\vec{K}_o.\vec{R}_o)\frac{1}{\varepsilon_{LR}|\vec{R}_\ell|^2}\left[(\vec{D}^{r,i^*}_X.\vec{D}^{s,j}_X)\vec{R}_\ell^{\,2}\right.$$

$$\left. - 3(\vec{D}^{r,i^*}_X.\vec{R}_\ell)(\vec{D}^{s,j}_X.\vec{R}_\ell)\right] . \tag{3.2.25}$$

$\vec{D}^{r,i}_X$ désigne le vecteur dipolaire excitonique :

$$\vec{D}^{r,i}_X = \sum_{\alpha\beta} \gamma^{r,i}_{\alpha\beta} \int_\Omega d^3\xi c_\alpha(\xi) e\vec{r} K v_\beta(\xi) . \tag{3.2.26}$$

Les intégrales d'échange à longue et courte portée dépendent de la structure du cristal. Au paragraphe suivant nous préciserons leurs expressions dans le cas des halogénures de cuivre. Nous avons calculé l'intégrale d'échange enveloppe (3.2.11) en utilisant la fonction d'onde à 34 termes introduite au chapitre II (Appendice AIII2[2]). La figure III2-1 reproduit les variations de $I^+_{X^-,X_2^+}/|\Psi_X(0)|^2$ en fonction de σ. Les valeurs correspondant à la molécule X_2^+ ont été déduites de celles obtenues pour $\sigma \geq 1$ pour l'ion X^-. Nous remarquons que le rapport ci-dessus reste toujours inférieur à un. L'extension spatiale des fonctions d'onde d'excitons chargés est plus grande que celle des fonctions excitoniques.

III.3. STRUCTURE DES ETATS D'EXCITONS CHARGES DANS CuCl et CuBr

Les chlorures et bromures de cuivre sont des semi-

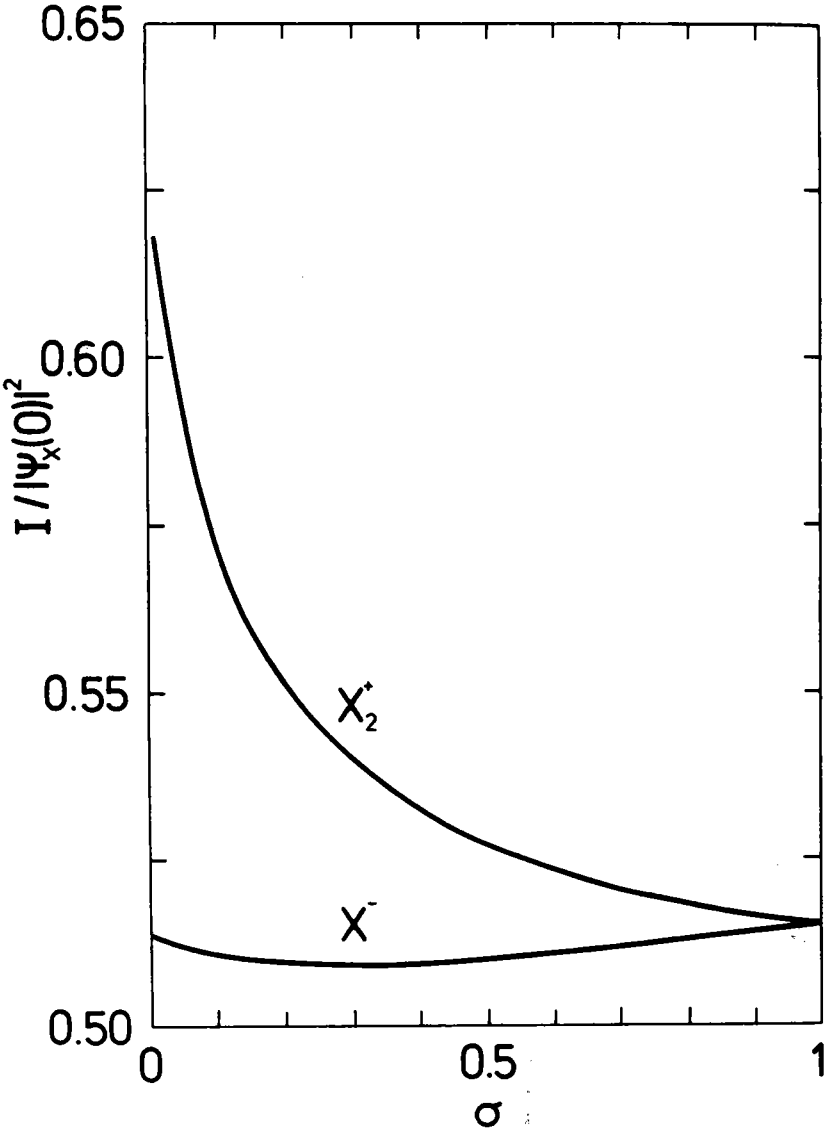


Fig. III2-1 : Variations des intégrales d'échange - enveloppe en fonction de σ.

conducteurs ioniques à gap direct de type zinc-blende, dont la structure de bande est bien connue (Song 1967, Khan 1973, Calabrese et Fowler 1973). En l'absence de couplage spin-orbite, les fonctions de Bloch à $\vec{k} = 0$ de la première bande de conduction et de la dernière bande de valence appartiennent aux représentations irréductibles Γ_1 et Γ_5 du groupe ponctuel T_d. Dans ce qui suit, nous utiliserons essentiellement les notations de Koster et al. (1963), (Appendices AIII3[1] et AIII3[2]). La fonction de base $\phi(\vec{r})$ de la bande de conduction Γ_1 est de type s. Les fonctions correspondantes $\{\phi_{x_i}, x_i = x,y,z\}$ de la bande de valence Γ_5 sont de type p et résultent de l'hybridation des orbitales 3d du cuivre avec les orbitales 3p du chlore dans CuCℓ, et avec les orbitales 4p du brome dans CuBr. L'influence des orbitales 3d du cuivre est prépondérante dans le cas de CuCℓ. En tenant compte du couplage spin-orbite, le niveau Γ_1 se transforme en un niveau Γ_6, tandis que le niveau Γ_5 se décompose en deux niveaux Γ_7 et Γ_8. Dans CuBr, la bande de valence la plus élevée est de symétrie Γ_8, tandis que la situation est inversée dans le cas de CuCℓ, par suite de la contribution importante des orbitales 3d du cuivre. Les décompositions de spin-orbite $\lambda(\Gamma_7-\Gamma_8)$, s'élèvent à 549 cm^{-1} et 1096 cm^{-1} dans CuCℓ et CuBr respectivement (Nikitine et al. 1970). Ces valeurs sont grandes par rapport aux décompositions d'échange excitoniques ($\simeq$ 50 cm^{-1}) observées dans les deux substances. Cette remarque justifie notre théorie des perturbations.

Au point $\vec{k} = 0$, les fonctions de Bloch des électrons de conduction et de valence s'écrivent :

$$\Gamma_6 = c_\alpha(\vec{r},\zeta) = \phi(\vec{r})<\zeta|\alpha> \quad , \quad \alpha = \pm \frac{1}{2} \; ;$$

$$\Gamma_7 = v_\beta^7(\vec{r},\zeta) = \sqrt{\frac{\frac{3}{2}+\beta}{3}}\, \psi_{\beta+\frac{1}{2}}(\vec{r})<\zeta|-\tfrac{1}{2}> - \sqrt{\frac{\frac{3}{2}-\beta}{3}}\, \psi_{\beta-\frac{1}{2}}(\vec{r})<\zeta|\tfrac{1}{2}>$$

$$\beta = \pm \frac{1}{2} \; ;$$

$$\Gamma_8 \quad : \quad v_\beta^8(\vec{r},\zeta) = \sqrt{\frac{3/2+\beta}{3}}\,\psi_{\beta-1/2}(\vec{r})\,|\zeta\,|\,1/2\rangle$$

$$+ \sqrt{\frac{3/2-\beta}{3}}\,\psi_{\beta+1/2}(\vec{r})\,|\zeta\,|\,1/2\rangle \qquad \beta = \pm 1/2, \pm 3/2. \tag{3.3.1}$$

Les fonctions hybrides de type $p\{\psi_i, i = \pm 1, 0\}$ se définissent à partir des fonctions de base ϕ_{x_i} de la représentation Γ_5:

$$\psi_{\pm 1} = \mp \frac{i}{\sqrt{2}}\,(\phi_x \pm i\phi_y)$$

$$\psi_o = i\phi_z \,. \tag{3.3.2}$$

Les fonctions de Bloch $w_\beta(\vec{r},\zeta) = Kv_\beta(\vec{r},\zeta)$ des trous des bandes de valence de symétrie Γ_7 et Γ_8 s'obtiennent moyennant les conventions de phase :

$$K\psi_i = (-1)^{\ell-i}\psi_{-i}\,, \qquad \ell = 1\,,$$

$$K|\zeta/\sigma\rangle = (-1)^{1/2-\sigma}|\zeta/-\sigma\rangle' \qquad \sigma = \pm 1/2\,, \tag{3.3.3}$$

et s'écrivent :

$$\Gamma_7 \; : \; w_\beta^7(\vec{r},\zeta) = (-1)^{\beta+1/2}\sqrt{\frac{3/2+\beta}{3}}\,\psi_{-\beta-1/2}(\vec{r})\,|\zeta/1/2\rangle$$

$$+ (-1)^{\beta-1/2}\sqrt{\frac{3/2-\beta}{3}}\,\psi_{-\beta+1/2}(\vec{r})\,|\zeta/-1/2\rangle,$$

$$\beta = \pm 1/2 \;;$$

$$\Gamma_8 \; : \; w_\beta^8(\vec{r},\zeta) = (-1)^{\beta-3/2}\sqrt{\frac{3/2+\beta}{3}}\,\psi_{-\beta+1/2}(\vec{r})\,|\zeta/-1/2\rangle$$

$$+ (-1)^{\beta+3/2}\sqrt{\frac{3/2-\beta}{3}}\,\psi_{-\beta-1/2}(\vec{r})\,|\zeta/1/2\rangle\,,$$

$$\beta = \pm 1/2, \pm 3/2. \tag{3.3.4}$$

Remarquons que les coordonnées $\vec{r}$ et ζ intervenant dans les fonctions de Bloch des trous sont en fait des coordonnées électroniques, l'action (3.3.3) de l'opérateur renversement du temps K ne portant que sur les états, indépendamment de la représentation coordonnée choisie. Toutes les fonctions ci-dessus sont supposées normées à l'unité.

Pour les grandes orbites ($\vec{K}_o \simeq 0$), les fonctions d'onde d'excitons neutres ou chargés $F \simeq \exp(i\vec{K}_o\vec{R}_o)\Psi f$ se transforment selon des représentations-produits de la forme : $\Gamma_F = \Gamma_\Psi \times \Gamma_f$. Pour l'état fondamental le plus stable, la fonction enveloppe Ψ se transforme selon la représentation identité Γ_1. Les états d'excitons ou d'excitons chargés et les fonctions cristallines f appartiennent alors à la même représentation irréductible du groupe ponctuel T_d. Les fonctions de base des représentations Γ_{f,X^-} et Γ_{f,X_2^+} doivent être de plus antisymétriques quant à l'échange des deux particules identiques. Dans ces conditions, nous pouvons donner la classification suivante des états d'excitons neutres ou chargés non perturbés :

$$\underline{CuCl} : X : \Gamma_6 \times \Gamma_7 = \Gamma_2 + \Gamma_5$$

$$X^- : (\Gamma_6 \times \Gamma_6)_- \times \Gamma_7 = \Gamma_7$$

$$X_2^+ : \Gamma_6 \times (\Gamma_7 \times \Gamma_7)_- = \Gamma_6$$

$$\underline{CuBr} : X : \Gamma_6 \times \Gamma_8 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$$

$$X^- : (\Gamma_6 \times \Gamma_6)_- \times \Gamma_8 = \Gamma_8$$

$$X_2^+ : \Gamma_6 \times (\Gamma_8 \times \Gamma_8)_- = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\,\Gamma_8 \quad (3.3.5)$$

où nous avons utilisé les formes réduites des produits antisymétrisés :

$$(\Gamma_6 \times \Gamma_6)_- = (\Gamma_7 \times \Gamma_7)_- = \Gamma_1$$

$$(\Gamma_8 \times \Gamma_8)_- = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 \qquad (3.3.6)$$

Lorsque le vecteur d'onde $\vec{K}_o$ du centre de masse est différent de zéro, le raisonnement précédent ne s'applique plus en général. Il est toutefois possible d'obtenir les états pour $\vec{K}_o$ voisin de zéro en utilisant les relations de compatibilités. Ces considérations se situent hors du cadre de notre étude.

Nous avons reporté dans l'appendice AIII3[3] les expressions des fonctions cristallines f obtenues à partir des fonctions de Bloch d'électrons et de trous : c_α, w^7_β et w^8_β. Dans le cas de X_2^+ dans CuBr, nous remarquons que deux ensembles de fonctions de base appartiennent à la représentation Γ_8. Ces deux bases sont orthogonales, de sorte qu'en négligeant le terme d'échange (3.2.1), la dégénérescence des deux états Γ_8 n'est pas levée par l'Hamiltonien cristallin.

Considérons tout d'abord la contribution d'échange électron-trou à courte portée. En utilisant les propriétés d'orthogonalité des fonctions de base, nous pouvons exprimer les éléments de matrice $H^{rs,ij}_{X^-,X_2^+;SR}$ en fonction du paramètre :

$$\Theta_{X^-,X_2^+;S} = 2\ \Omega_o\ I^+_{X^-,X_2^+}\ J_O, \qquad (3.3.7)$$

où J_o est l'intégrale d'échange "atomique" :

$$J_o = N^2 \int_{\Omega_o^2} d^3r_1 d^3r_2\ \phi^*(\vec{r}_1)\ \psi^*_o(\vec{r}_1)\ \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\ \phi(\vec{r}_2)\ \psi_o(\vec{r}_2). \qquad (3.3.8)$$

Il apparaît que la matrice $H^{rs,ij}_{X^-,X_2^+}$ est diagonale pour les deux complexes X^- et X_2^+ dans le cas de CuCℓ ainsi que pour X^- dans CuBr. Par contre, les éléments de matrice couplant les deux états Γ_8 sont différents de zéro, de sorte que la dégénérescence $\Gamma_8 - \Gamma_8$ est déjà levée par la contribution d'échange à courte portée. Après diagonalisation, ces deux représentations

Γ_8 conduisent à deux niveaux encore quatre fois dégénérés, mais ne se transformant pas selon les représentations Γ_8. Nous les désignerons "Γ_8" par commodité. La contribution d'échange à courte portée s'écrit alors :

$$\Delta E^{r}_{X^-,X_2^+;SR} = Z^{r}_{X^-,X_2^+}\ \theta_{X^-,X_2^+;S}. \qquad (3.3.9)$$

Les facteurs numériques Z^r dépendent des représentations irréductibles considérées. Leurs valeurs figurent dans le tableau III3.1.

Il est intéressant de comparer les corrections (3.3.9) à celles que nous obtenons de la même manière dans le cas de l'exciton :

$$\Delta E^{r}_{X,SR} = \Omega_o |\Psi_X(O)|^2\ Z^{r}_X\ J_o. \qquad (3.3.10)$$

Les coefficients Z_R ont la même signification que Z_{X^-} et $Z_{X_2^+}$, et s'écrivent :

$$\underline{\text{CuCl}} : Z_X^{\Gamma_2} = O \qquad Z_X^{\Gamma_5} = 2/3$$

$$\underline{\text{CuBr}} : Z_X^{\Gamma_3,\Gamma_4} = O \qquad Z_X^{\Gamma_5} = 4/3. \qquad (3.3.11)$$

Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par Comte (1975) ainsi que par Bassani et al. (1974). En comparant les équations (3.3.9) et (3.3.10), il vient :

$$\Delta E^{r}_{X^-,X_2^+;SR} = 2\ \frac{Z^{r}_{X^-,X_2^+}\ \ I^{+}_{X^-,X_2^+}}{Z_X^{\Gamma_5}\ |\Psi_X(O)|^2}\ \Delta E^{\Gamma_5}_{X,SR}. \qquad (3.3.12)$$

Les corrections d'échange excitoniques à courte portée $\Delta E^{\Gamma_5}_{X^-,SR}$ ont été obtenues à partir des données expérimentales relatives à CuCl (Certier et al. 1968)et CuBr (Marangé et al. 1972, Wecker et al. 1971) :

$$\underline{CuC\ell} : \quad h\nu_X(\Gamma_5^L) = 25870 \text{ cm}^{-1}$$

$$h\nu_X(\Gamma_5^T) = 25850 \text{ cm}^{-1}$$

$$h\nu_X(\Gamma_2) = 25808 \text{ cm}^{-1}$$

$$\underline{CuBr} : \quad h\nu_X(\Gamma_5^L) = 24026 \text{ cm}^{-1}$$

$$h\nu_X(\Gamma_5^T) = 23946 \text{ cm}^{-1}$$

$$h\nu_X(\Gamma_3,\Gamma_4) = 23912 \text{ cm}^{-1} \qquad (3.3.13)$$

Ces valeurs conduisent à $\Delta E^{\Gamma_5}_{X,SR} = 49 \text{ cm}^{-1}$ et 61 cm^{-1} respectivement pour CuCℓ et CuBr. Nous avons reporté dans le tableau III3-1 les corrections $\Delta E^{r}_{X^-,X_2^+;SR}$ ainsi que les énergies de liaison,

$$W^{r}_{X^-,X_2^+;SR} = W_{X^-,X_2^+} + \Delta E^{r}_{X^-,X_2^+} \qquad (3.3.14)$$

modifiant celles obtenues au chapitre II sans tenir compte des effets d'échange. Les énergies de liaison restent négatives, de sorte que nous pouvons affirmer que les excitons chargés restent stables dans CuCℓ et CuBr en ne tenant compte que de la contribution d'échange à courte portée.

La correction à longue portée (3.2.20) aux éléments de matrice (3.2.22) dépend des moments dipolaires (3.2.18). Dans l'appendice AIII3[4], nous exprimons ces derniers en fonction des moments dipolaires "atomiques" :

$$\mu_o = N \int_{\Omega_o} d^3r \; \phi(\vec{r}) \; e \; x_i \; \phi_{x_i}(\vec{r}) \qquad x_i = x,y,z. \qquad (3.2.15)$$

Différents vecteurs dipolaires caractérisent un exciton chargé donné. Leur polarisation est soit linéaire selon l'axe des z, soit circulaire (droite ou gauche) dans le plan x-y. Le vec-

teur dipolaire excitonique est unique et reste toujours polarisé linéairement. La somme cristalline (3.2.21) peut être évaluée dans la limite des vecteurs d'ondes $\vec{K}_o$ petits. En effet, d'après Cohen et Keffer (1955), nous pouvons écrire dans le cas d'une symétrie cubique :

$$\sum_{\ell \neq O} \exp\,(i\,\vec{K}'.\vec{R}_\ell)\,\frac{3\,X_\ell Y_\ell}{|R_\ell|^5} \simeq -\,\frac{4\pi}{3}\,N^2 3\,\frac{K'_x K'_y}{K'^2}\,,$$

$$\sum_{\ell \neq O} \exp\,(i\,\vec{K}'.\vec{R}_\ell)\,\frac{R_\ell^2 - 3Z_\ell^2}{|R_\ell|^5} \simeq \frac{4\pi}{3}\,N^2(-\,1\,+3\,\frac{K'^2_z}{K'^2}).$$

(3.3.16)

où X_ℓ, Y_ℓ et Z_ℓ sont les composantes du vecteur cristallin $\vec{R}_\ell$ tandis que $\vec{K}'$ désigne un vecteur d'onde "réduit" d'exciton chargé. En choisissant l'axe des z parallèle au vecteur $\vec{K}_o$, nous obtenons les expressions des éléments de la matrice d'échange à longue portée (3.2.19) en fonction du paramètre :

$$\Theta_{X^-,X_2^+;L} = 2\,\Omega_o\,I^{+}_{X^-,X_2^+}\,\frac{4\pi}{3}\,N^2\mu_o^2. \qquad (3.3.17)$$

Les matrices d'échange (3.2.22) s'en déduisent. Leurs expressions figurent dans l'appendice A III3[5]. Nous remarquons que dans CuCℓ il n'y a pas de contribution à longue portée pour X^- et X_2^+. Dans CuBr, cette dernière est diagonale pour X^-, tandis que pour X_2^+, elle donne lieu à un couplage assez important entre les états $(\Gamma_6,\Gamma_6,\Gamma_8)$ et $(\Gamma_7,\Gamma_8,\Gamma_8)$. Pour l'exciton, les matrices d'échange sont plus simples et nous obtenons directement :

$$\Delta E_X^r = \Omega_o\,|\Psi_X(O)|^2\,Z_X^r(J_o - \frac{4\pi}{3}\,N^2\mu_o^2)$$

(excitons transverses)

$$\Delta E_X^r = \Omega_o\,|\Psi_X(O)|^2\,Z_X^r(J_o + \frac{8\pi}{3}\,N^2\mu_o^2)$$

(excitons longitudinaux) (3.3.18)

Ces derniers résultats sont en accord avec ceux de Skettrup et Balslev (1970). Nous avons estimé les valeurs des paramètres d'échange θ_S et θ_L à partir des résultats expérimentaux (3.3.13) au moyen des relations (3.3.18). Nous obtenons :

$$\underline{\text{CuCl}} \quad : \quad X^- \; : \; \theta_S = 76 \text{ cm}^{-1}$$

$$X_2^+ \; : \; \theta_S = 90 \text{ cm}^{-1}$$

$$\underline{\text{CuBr}} \quad : \quad X^- \; : \; \theta_S = 47 \text{ cm}^{-1} \; ; \quad \theta_L = 21 \text{ cm}^{-1}$$

$$X_2^+ \; : \; \theta_S = 56 \text{ cm}^{-1} \; ; \quad \theta_L = 25 \text{ cm}^{-1}. \qquad (3.3.19)$$

Finalement, les corrections d'échange pour les excitons chargés ont pour expressions :

$$\underline{\text{CuCl}} \quad : \quad \Delta E_{X^-}^{\Gamma_7,\pm 1/2} = \Delta E_{X^-,SR}^{\Gamma_7,\pm 1/2} = z_{X^-}^{\Gamma_7} \theta_{X^-,S} = 38 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E_{X_2^+}^{\Gamma_6,\pm 1/2} = \Delta E_{X_2^+,SR}^{\Gamma_6,\pm 1/2} = z_{X_2^+}^{\Gamma_6} \theta_{X_2^+,S} = 45 \text{ cm}^{-1} \qquad (3.3.20)$$

$$\underline{\text{CuBr}} \quad : \quad \Delta E_{X^-}^{\Gamma_8,\pm 1/2} = z_{X^-}^{\Gamma_8} (\theta_{X^-,S} + \theta_{X^-,L}) = 34 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E_{X^-}^{\Gamma_8,\pm 3/2} = z_{X^-}^{\Gamma_8} (\theta_{X^-,S} - \theta_{X^-,L}) = 13 \text{ cm}^{-1} \qquad (3.3.21)$$

La diagonalisation de la matrice de X_2^+ dans CuBr a été effectuée numériquement. Nous obtenons :

$$\Delta E_1^{\Gamma_7,2\Gamma_8} = 80 \text{ cm}^{-1}$$

$$f_{1,\pm}^{\Gamma_7,2\Gamma_8} = 0{,}8116 \, f^{\Gamma_8',\pm 3/2} - 0{,}5515 \, f^{\Gamma_8,\pm 3/2} \mp 0{,}1927 \, f^{\Gamma_7,\mp 1/2}$$

$$\Delta E_2^{\Gamma_7,2\Gamma_8} = 7\ cm^{-1}$$

$$f_{2,\pm}^{\Gamma_7,2\Gamma_8} = \mp 0{,}0889\, f^{\Gamma_8',\pm 3/2} \mp 0{,}4426\, f^{\Gamma_8,\pm 3/2} + 0{,}8923\, f^{\Gamma_7,\mp 1/2}$$

$$\Delta E_3^{\Gamma_7,2\Gamma_8} = 5\ cm^{-1}$$

$$f_{3,\pm}^{\Gamma_7,2\Gamma_8} = 0{,}5773\, f^{\Gamma_8',\pm 3/2} + 0{,}7071\, f^{\Gamma_8,\pm 3/2} \mp 0{,}4082\, f^{\Gamma_7,\mp 1/2}$$

$$\Delta E_1^{\Gamma_6,2\Gamma_8} = 45\ cm^{-1}$$

$$f_{1,\pm}^{\Gamma_6,2\Gamma_8} = 0{,}3963\, f^{\Gamma_8',\pm 1/2} + 0{,}7312\, f^{\Gamma_8,\pm 1/2} \mp 0{,}5553\, f^{\Gamma_6,\pm 1/2}$$

$$\Delta E_2^{\Gamma_6,2\Gamma_8} = 25\ cm^{-1}$$

$$f_{2,\pm}^{\Gamma_6,2\Gamma_8} = \pm 0{,}6563\, f^{\Gamma_8',\pm 1/2} \pm 0{,}1974\, f^{\Gamma_8,\pm 1/2} + 0{,}7283\, f^{\Gamma_8,\pm 1/2}$$

$$\Delta E_3^{\Gamma_6,2\Gamma_8} = 8\ cm^{-1}$$

$$f_{3,\pm}^{\Gamma_6,2\Gamma_8} = 0{,}6421\, f^{\Gamma_8',\pm 1/2} - 0{,}6530\, f^{\Gamma_8,\pm 1/2} \mp 0{,}4016\, f^{\Gamma_6,\pm 1/2}$$

(3.3.22)

Les deux représentations Γ_8 et Γ_8' résultent des produits directs $\Gamma_6 \times \Gamma_3$ et $\Gamma_6 \times \Gamma_5$.

Nous avons reporté dans le tableau III3-1 les valeurs numériques des corrections d'échange ΔE_{ech} et des énergies de liaison W_{ech}. Ces dernières sont, en valeur absolue, inférieures à celles obtenues au chapitre II, mais restent appréciables.

Tableau III3-1 : Correction d'échange à l'énergie de liaison des excitons chargés dans CuCl et CuBr. W_{ech} correspond aux énergies de liaison obtenues en tenant compte des effets d'échange, et est à comparer aux énergies de liaison W obtenues au chapitre II. Les données numériques utilisées sont précisées dans le tableau II5-1.

Substance	Complexe	$W_{(cm^{-1})}$	$I/\lvert\Psi_X(0)\rvert^2$	Correction d'échange à courte portée				Correction d'échange totale		
				Symétrie	Z	ΔE_{SR} (cm^{-1})	W_{SR} (cm^{-1})	Symétrie ou Dégénérescence	ΔE_{ech} (cm^{-1})	W_{ech} (cm^{-1})
CuCl	X^-	- 83	0,5131	Γ_7	1/2	38	- 45	Γ_7	38	- 45
	X_2^+	- 229	0,6099	Γ_6	1/2	45	- 184	Γ_6	45	- 184
CuBr	X^-	- 50	0,5134	Γ_8	1/2	23	- 27	2	34	- 16
								2	13	- 37
	X_2^+	- 152	0,6186	Γ_7, "Γ_8"	1/6	9	- 143	2	80	- 72
				Γ_6	1/2	28	- 124	2	45	- 107
				"Γ_8"	1	57	- 95	2	25	- 127
								2	8	- 144
								2	7	- 145
								2	5	- 147

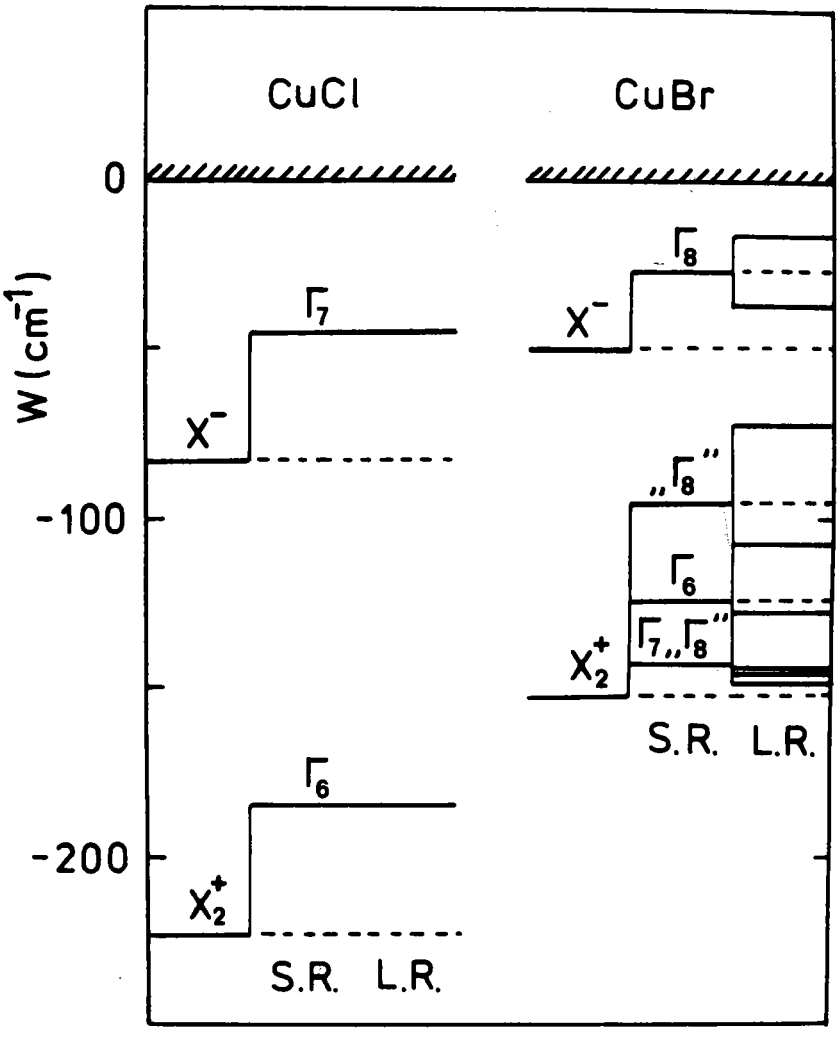


Fig. III3-1 : Structure des états d'excitons chargés dans CuCl et CuBr, compte tenu des corrections d'échange à courte (S.R) et à longue (L.R) portées.

Sur la figure III3-1, nous avons reporté le diagramme énergétique correspondant. En conclusion, nous pouvons affirmer que l'interaction d'échange électron-trou ne détruit pas la stabilité des excitons chargés dans CuCℓ et CuBr. De plus, dans CuBr, la contribution d'échange à longue portée lève partiellement la dégénérescence des états de X_2^+ qui restent deux fois dégénérés.

APPENDICE

AIII2[1] : NORMALISATION DES FONCTIONS D'ONDE

En utilisant les décompositions (1.3.28) et (1.3.34) la condition de normation (2.2.6) devient :

$$\int d^3\xi_1 d^3\xi_2 d^3\xi_3 F_{X^-}^{r,i}(\xi_1,\xi_2,\xi_3)^* F_{X^-}^{s,j}(\xi_1,\xi_2,\xi_3)$$

$$= \Omega^2 \sum_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3} \int_{\Omega^3} d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 f_{X^-}^{r_\nu i}(\xi_1,\xi_2,\xi_3)^* f_{X^-}^{s_\nu j}(\xi_1,\xi_2,\xi_3)$$

$$\cdot |\Psi_{X^-}^{\bar{\nu}}[\vec{r}_2-\vec{r}_1,\tfrac{1}{2}(\vec{r}_1+\vec{r}_2)-\vec{r}_3]|^2 = \delta_{rs}\delta_{ij} . \qquad (AIII2^1\text{-}1)$$

Pour des excitons chargés d'orbites assez grandes, l'intégration peut être remplacée par une somme d'intégrations sur les cellules élémentaires. La fonction enveloppe est à variations lentes et y prend des valeurs pratiquement constantes :

$$\Psi_{X^-}^{\bar{\nu}} \simeq \Psi_{X^-}\left[\vec{R}_{\ell''}-\vec{R}_{\ell'},\tfrac{1}{2}(\vec{R}_{\ell'}+\vec{R}_{\ell''})-\vec{R}_{\ell'''}\right] . \qquad (AIII2^1\text{-}2)$$

Nous pouvons ainsi séparer la sommation sur les parties enveloppe et cristalline.
En utilisant la périodicité de cette dernière, on peut voir que la condition (AIII2[1]-1) est satisfaite si :

1) $\frac{1}{\Omega}\int_{\Omega^3} d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 |\Psi_{X^-}^{\bar{\nu}}[\vec{r}_2-\vec{r}_1,\tfrac{1}{2}(\vec{r}_1+\vec{r}_2)-\vec{r}_3]|^2 = 1$

et

2) $\int_{\Omega^3} d^3\xi_1 d^3\xi_2 d^3\xi_3 f_{X^-}^{r_\nu i}(\xi_1,\xi_2,\xi_3)^* f_{X^-}^{s_\nu j}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = \delta_{rs}\delta_{ij} .$

$(AIII2^1\text{-}3)$

En remarquant que la valeur absolue du Jacobien de la transformation $(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) \to (\vec{R}_o,\vec{R},\vec{r})$ vaut l'unité, la première condition devient :

$$\int_{\Omega^2} d^3r d^3R |\Psi_{X^-}^{\bar{\nu}}(\vec{r},\vec{R})|^2 = 1 . \qquad (AIII2^1\text{-}4)$$

La deuxième condition est réalisée si la matrice des coefficients de couplage $\gamma^{r\nu i}_{\alpha_1\alpha_2\beta}$ (1.3.30) est unitaire.

AIII2^2 : CALCUL DE L'INTEGRALE D'ECHANGE ENVELOPPE I_{X^-}

L'intégrale $I^{\bar{\nu}}_{X^-} = \int_\Omega d^3r \left|\Psi^{\bar{\nu}}_{X^-}(\vec{r},\frac{\vec{r}}{2})\right|^2$ fait intervenir la fonction enveloppe $\Psi^{\bar{\nu}}_{X^-}$ (2.3.3) normée sur tout l'espace, dans laquelle les positions de l'électron 1 et du trou sont confondues. Pour l'état fondamental symétrique :

$$\Psi_{X^-}(\vec{r},\frac{\vec{r}}{2}) = \mathcal{N} \exp(-k\frac{r}{2}) \sum_{mnp} c_{mnp} (kr)^{m+n+p} \quad . \qquad (AIII2^2\text{-}1)$$

La constante de normation $\mathcal{N}$ est définie par la relation (2.3.7).

L'intégrale I_{X^-} devient :

$$I_{X^-} = 4\pi \mathcal{N}^2 \sum_{mnp} \sum_{m'n'p'} c_{mnp} c_{m'n'p'} \int_0^\infty dr\, r^2 e^{-kr} (kr)^{m+m'+n+n'+p+p'} \qquad (AIII2^2\text{-}2)$$

Soit :

$$I_{X^-} = \frac{4\pi}{k^3} \mathcal{N}^2 \sum_{mnp} \sum_{m'n'p'} c_{mnp} c_{m'n'p'} (m+m'+n+n'+p+p'+2)! \, . \qquad (AIII2^2\text{-}3)$$

Cette expression peut être déterminée numériquement, connaissant les valeurs des coefficients c_{mnp} ainsi que celles du facteur d'échelle k, obtenues au chapitre II.

AIII3[1] : TABLE DES CARACTERES ET FONCTIONS DE BASE POUR LE GROUPE T_d (d'après Koster et al. 1963).

Représentation	E	$\bar{E}$	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$3C_2$ $3\bar{C}_2$	$6S_4$	$6\bar{S}_4$	$6\sigma_d$ $6\bar{\sigma}_d$	Bases
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	xyz
Γ_2	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	$S_xS_yS_z$
Γ_3	2	2	-1	-1	2	0	0	0	$(2z^2-x^2-y^2)$, $\sqrt{3}(x^2-y^2)$
Γ_4	3	3	0	0	-1	1	1	-1	S_x,S_y,S_z
Γ_5	3	3	0	0	-1	-1	-1	1	x,y,z
Γ_6	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	$\phi(1/2,-1/2)$, $\phi(1/2,1/2)$
Γ_7	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	$\Gamma_6 \times \Gamma_2$
Γ_8	4	-4	-1	1	0	0	0	0	$\phi(3/2,-3/2)$, $\phi(3/2,-1/2)$, $\phi(3/2,1/2)$, $\phi(3/2,3/2)$

AIII3^2 : TABLE DE MULTIPLICATION POUR LE GROUPE T_d (d'après Koster et al. 1963)

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8	
Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_1
	Γ_1	Γ_3	Γ_5	Γ_4	Γ_7	Γ_6	Γ_8	Γ_2
		$\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3$	$\Gamma_4+\Gamma_5$	$\Gamma_4+\Gamma_5$	Γ_8	Γ_8	$\Gamma_6+\Gamma_7+\Gamma_8$	Γ_3
			$\Gamma_1+\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_5$	$\Gamma_2+\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_5$	$\Gamma_6+\Gamma_8$	$\Gamma_7+\Gamma_8$	$\Gamma_6+\Gamma_7+2\Gamma_8$	Γ_4
				$\Gamma_1+\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_5$	$\Gamma_7+\Gamma_8$	$\Gamma_6+\Gamma_8$	$\Gamma_6+\Gamma_7+2\Gamma_8$	Γ_5
					$\Gamma_1+\Gamma_4$	$\Gamma_2+\Gamma_5$	$\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_5$	Γ_6
						$\Gamma_1+\Gamma_4$	$\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_5$	Γ_7
							$\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3$ $+2\Gamma_4+2\Gamma_5$	Γ_8

AIII3^3 : EXPRESSIONS DES FONCTIONS CRISTALLINES POUR LES ETATS D'EXCITONS ET D'EXCITONS CHARGES

AIII3^3.1. Etats excitoniques.

a) CuCℓ :

$$f_X^{\Gamma_2}(\xi_1,\xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[-c_{-1/2}(\xi_1)w^7_{1/2}(\xi_2) + c_{1/2}(\xi_1)w^7_{-1/2}(\xi_2)\right] \qquad (AIII3^3\text{-}1)$$

$$f_X^{\Gamma_5,x}(\xi_1,\xi_2) = -\frac{i}{\sqrt{2}}c_{-1/2}(\xi_1)w^7_{-1/2}(\xi_2) + \frac{i}{\sqrt{2}}c_{1/2}(\xi_1)w^7_{1/2}(\xi_2)$$

$$f_X^{\Gamma_5,y}(\xi_1,\xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}c_{-1/2}(\xi_1)w^7_{-1/2}(\xi_2) + \frac{1}{\sqrt{2}}c_{1/2}(\xi_1)w^7_{1/2}(\xi_2)$$

$$f_X^{\Gamma_5,z}(\xi_1,\xi_2) = -\frac{i}{\sqrt{2}}c_{-1/2}(\xi_1)w^7_{+1/2}(\xi_2) - \frac{i}{\sqrt{2}}c_{1/2}(\xi_1)w^7_{-1/2}(\xi_2) \qquad (AIII3^3\text{-}2)$$

b) CuBr :

$$f_X^{\Gamma_3,1}(\xi_1,\xi_2) = -\frac{1}{\sqrt{2}}c_{-1/2}(\xi_1)w^8_{1/2}(\xi_2) - \frac{1}{\sqrt{2}}c_{1/2}(\xi_1)w^8_{-1/2}(\xi_2)$$

$$f_X^{\Gamma_3,2}(\xi_1,\xi_2) = -\frac{1}{\sqrt{2}}c_{-1/2}(\xi_1)w^8_{-3/2}(\xi_2) - \frac{1}{\sqrt{2}}c_{1/2}(\xi_1)w^8_{3/2}(\xi_2) \qquad (AIII3^3\text{-}3)$$

$$f_X^{\Gamma_4,yz}(\xi_1,\xi_2) = -\frac{i\sqrt{3}}{\sqrt{8}}c_{-1/2}(\xi_1)w^8_{-1/2}(\xi_2) - \frac{i}{\sqrt{8}}c_{-1/2}(\xi_1)w^8_{3/2}(\xi_2)$$
$$- \frac{i}{\sqrt{8}}c_{1/2}(\xi_1)w^8_{-3/2}(\xi_2) - \frac{i\sqrt{3}}{\sqrt{8}}c_{1/2}(\xi_1)w^8_{1/2}(\xi_2)$$

$$f_X^{\Gamma_4,xz}(\xi_1,\xi_2) = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{8}}c_{-1/2}(\xi_1)w^8_{-1/2}(\xi_2) + \frac{1}{\sqrt{8}}c_{-1/2}(\xi_1)w^8_{3/2}(\xi_2)$$
$$- \frac{1}{\sqrt{8}}c_{1/2}(\xi_1)w^8_{-3/2}(\xi_2) + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{8}}c_{1/2}(\xi_1)w^8_{1/2}(\xi_2)$$

$$f_X^{\Gamma_4,xy}(\xi_1,\xi_2) = -\frac{i}{\sqrt{2}}c_{-1/2}(\xi_1)w^8_{-3/2}(\xi_2) + \frac{i}{\sqrt{2}}c_{1/2}(\xi_1)w^8_{3/2}(\xi_2) \qquad (AIII3^3\text{-}4)$$

$$f_X^{\Gamma_5,x}(\xi_1,\xi_2) = -\frac{i}{\sqrt{8}} c_{-1/2}(\xi_1) w^8_{-1/2}(\xi_2) + \frac{i\sqrt{3}}{\sqrt{8}} c_{-1/2}(\xi_1) w^8_{3/2}(\xi_2)$$
$$+ \frac{i\sqrt{3}}{\sqrt{8}} c_{1/2}(\xi_1) w^8_{-3/2}(\xi_2) - \frac{i}{\sqrt{8}} c_{1/2}(\xi_1) w^8_{1/2}(\xi_2)$$
$$f_X^{\Gamma_5,y}(\xi_1,\xi_2) = \frac{1}{\sqrt{8}} c_{-1/2}(\xi_1) w^8_{-1/2}(\xi_2) + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{8}} c_{-1/2}(\xi_1) w^8_{3/2}(\xi_2)$$
$$- \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{8}} c_{1/2}(\xi_1) w^8_{-3/2}(\xi_2) - \frac{1}{\sqrt{8}} c_{1/2}(\xi_1) w^8_{1/2}(\xi_2)$$
$$f_X^{\Gamma_5,z}(\xi_1,\xi_2) = -\frac{i}{\sqrt{2}} c_{-1/2}(\xi_1) w^8_{1/2}(\xi_2) + \frac{i}{\sqrt{2}} c_{1/2}(\xi_1) w^8_{-1/2}(\xi_2)$$

(AIII3^3-5)

AIII3^3.2. Etats d'excitons chargés.

a) CuCℓ

$$f_{X^-}^{\Gamma_7,\beta}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(c_{1/2}(\xi_1) c_{-1/2}(\xi_2) - c_{-1/2}(\xi_1) c_{1/2}(\xi_2) \right) w^7_\beta(\xi_3)$$

$\beta = \pm 1/2$; (AIII3^3-6)

$$f_{X_2^+}^{\Gamma_6,\alpha}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} c_\alpha(\xi_1) \left(w^7_{1/2}(\xi_2) w^7_{-1/2}(\xi_3) - w^7_{-1/2}(\xi_2) w^7_{1/2}(\xi_3) \right)$$

$\alpha = \pm 1/2$. (AIII3^3-7)

b) CuBr

$$f_{X^-}^{\Gamma_8,\beta}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-c_{-1/2}(\xi_1) c_{1/2}(\xi_2) + c_{1/2}(\xi_1) c_{-1/2}(\xi_2) \right) w^8_\beta(\xi_3)$$

$\beta = \pm 1/2, \pm 3/2$ (AIII3^3-8)

$$f_{X_2^+}^{\Gamma_6,\pm 1/2}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = 1/2\ c_{\pm 1/2}(\xi_1)$$
$$\cdot \left[w^8_{-1/2}(\xi_2) w^8_{1/2}(\xi_3) - w^8_{1/2}(\xi_2) w^8_{-1/2}(\xi_3) \right.$$
$$\left. + w^8_{3/2}(\xi_2) w^8_{-3/2}(\xi_3) - w^8_{-3/2}(\xi_2) w^8_{3/2}(\xi_3) \right]$$

(AIII3^3-9)

$$f^{\Gamma_7,\pm 1/2}_{X_2^+}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = \pm\frac{1}{\sqrt{3}}\{\, c_{\mp 1/2}(\xi_1)$$
$$\cdot\left[w^8_{\mp 3/2}(\xi_2)w^8_{\pm 1/2}(\xi_3) - w^8_{\pm 1/2}(\xi_2)w^8_{\mp 3/2}(\xi_3)\right]$$
$$+\frac{1}{2}\, c_{\pm 1/2}(\xi_1)$$
$$\cdot\left[w^8_{3/2}(\xi_2)w^8_{1/2}(\xi_3) - w^8_{1/2}(\xi_2)w^8_{3/2}(\xi_3)\right.$$
$$\left. + w^8_{-3/2}(\xi_2)w^8_{-1/2}(\xi_3) - w^8_{-1/2}(\xi_2)w^8_{-3/2}(\xi_3)\right]\}$$

(AIII3^3-10)

$$f^{\Gamma_8\epsilon\Gamma_6\times\Gamma_3,\pm 1/2}_{X_2^+}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = \mp\frac{1}{2}\, c_{\mp 1/2}(\xi_1)$$
$$\cdot\left[w^8_{-1/2}(\xi_2)w^8_{1/2}(\xi_3) - w^8_{1/2}(\xi_2)w^8_{-1/2}(\xi_3)\right.$$
$$\left. + w^8_{-3/2}(\xi_2)w^8_{3/2}(\xi_3) - w^8_{3/2}(\xi_2)w^8_{-3/2}(\xi_3)\right]$$

$$f^{\Gamma_8\epsilon\Gamma_6\times\Gamma_3,\pm 3/2}_{X_2^+}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = \mp\frac{1}{2}\, c_{\mp 1/2}(\xi_1)$$
$$\cdot\left[w^8_{1/2}(\xi_2)w^8_{3/2}(\xi_3) - w^8_{3/2}(\xi_2)w^8_{1/2}(\xi_3)\right.$$
$$\left. + w^8_{-3/2}(\xi_2)w^8_{-1/2}(\xi_3) - w^8_{-1/2}(\xi_2)w^8_{-3/2}(\xi_3)\right]$$

(AIII3^3-11)

$$f^{\Gamma_8\epsilon\Gamma_6\times\Gamma_5,\pm 1/2}_{X_2^+}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = \frac{1}{\sqrt{2}}\, c_{\mp 1/2}(\xi_1)$$
$$\cdot\left[w^8_{\mp 1/2}(\xi_2)w^8_{\pm 3/2}(\xi_3) - w^8_{\pm 3/2}(\xi_2)w^8_{\mp 1/2}(\xi_3)\right]$$

$$f^{\Gamma_8\epsilon\Gamma_6\times\Gamma_5,\pm 3/2}_{X_2^+}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = \frac{1}{\sqrt{6}}\{\, c_{\pm 1/2}(\xi_1)$$
$$\cdot\left[w^8_{\pm 3/2}(\xi_2)w^8_{\mp 1/2}(\xi_3) - w^8_{\mp 1/2}(\xi_2)w^8_{\pm 3/2}(\xi_3)\right]$$
$$- c_{\mp 1/2}(\xi_1)\left[w^8_{3/2}(\xi_2)w^8_{1/2}(\xi_3)\right.$$

$$- w^8_{1/2}(\xi_2)w^8_{3/2}(\xi_3) + w^8_{-3/2}(\xi_2)w^8_{-1/2}(\xi_3)$$

$$- w^8_{-1/2}(\xi_2)w^8_{-3/2}(\xi_3)\ ]\ \}$$

(AIII3^3-12)

AIII3^4 : EXPRESSION DES VECTEURS DIPOLAIRES ELECTRIQUES

Nous exprimons ces vecteurs dans une base orthonormée $(\vec{e}_x,\vec{e}_y,\vec{e}_z)$. Par ailleurs, les vecteurs $\vec{e}_\pm = 1/\sqrt{2}\ (\vec{e}_x \pm i\vec{e}_y)$ correspondent à des polarisations circulaires droites et gauches.

AIII3^4.1. Etats excitoniques.

On peut vérifier que les vecteurs dipolaires

$$\vec{D}^{r,i}_X = \sum_{\alpha\ \beta} \gamma^{r,i}_{\alpha\beta} \int d^3\xi c_\alpha(\xi)\vec{er}Kv_\beta(\xi)$$

sont différents de zéro uniquement pour la représentation Γ_5. Dans ce cas, nous pouvons définir les états dégénérés de telle sorte que les vecteurs dipolaires correspondants s'écrivent :

CuCl :

$$\vec{D}^{\Gamma_5,yz}_x = \sqrt{\frac{2}{3}}\,\mu_o\vec{e}_x$$

$$\vec{D}^{\Gamma_5,zx}_x = -\sqrt{\frac{2}{3}}\,\mu_o\vec{e}_y$$

$$\vec{D}^{\Gamma_5,xy}_x = \sqrt{\frac{2}{3}}\,\mu_o\vec{e}_z$$

CuBr :

$$\vec{D}^{\Gamma_5,x}_x = -\sqrt{\frac{4}{3}}\,\mu_o\vec{e}_x$$

$$\vec{D}^{\Gamma_5,y}_x = \sqrt{\frac{4}{3}}\,\mu_o\vec{e}_y$$

$$\vec{D}^{\Gamma_5,z}_x = -\sqrt{\frac{4}{3}}\,\mu_o\vec{e}_z$$

AIII3^4.2. Etats d'excitons chargés.

CuCl

$D^{\vec{\Gamma}_7,i}_{X^-}(\alpha)$:

α \ i	1/2	- 1/2
1/2	$-\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_z$	$-\frac{i}{\sqrt{3}}\mu_o\vec{e}_+$
-1/2	$-\frac{i}{\sqrt{3}}\mu_o\vec{e}_-$	$\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_z$

CuBr

$D^{\vec{\Gamma}_6,i}_{X^+}(\beta)$:

β \ i	1/2	- 1/2
1/2	$\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_z$	$\frac{i}{\sqrt{3}}\mu_o\vec{e}_+$
-1/2	$\frac{i}{\sqrt{3}}\mu_o\vec{e}_-$	$\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_z$

CuBr

$D^{\vec{\Gamma}_8,i}_{X^-}(\alpha)$:

α \ i	3/2	1/2	- 1/2	- 3/2
1/2	$-\frac{i}{\sqrt{2}}\mu_o\vec{e}_-$	$\frac{i}{\sqrt{3}}\mu_o\vec{e}_z$	$\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_+$	0
-1/2	0	$-\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_-$	$\frac{i}{\sqrt{3}}\mu_o\vec{e}_z$	$\frac{i}{\sqrt{2}}\mu_o\vec{e}_+$

$\vec{D}^{\Gamma_6,i}_{X_2^+}(\beta)$:

β \ i	1/2	- 1/2
3/2	$\frac{i}{2}\mu_o\vec{e}_+$	0
1/2	$-\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_z$	$\frac{i}{2\sqrt{3}}\mu_o\vec{e}_+$
-1/2	$-\frac{i}{2\sqrt{3}}\mu_o\vec{e}_-$	$-\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_z$
-3/2	0	$-\frac{i}{2}\mu_o\vec{e}_-$

$\vec{D}^{\Gamma_7,i}_{X_2^+}(\beta)$:

β \ i	1/2	- 1/2
3/2	$-\frac{i}{6}\mu_o\vec{e}_-$	$-\frac{i}{3\sqrt{2}}\mu_o\vec{e}_z$
1/2	0	$\frac{i}{2\sqrt{3}}\mu_o\vec{e}_-$
-1/2	$-\frac{i}{2\sqrt{3}}\mu_o\vec{e}_+$	0
-3/2	$-\frac{i}{3\sqrt{2}}\mu_o\vec{e}_z$	$\frac{i}{6}\mu_o\vec{e}_+$

$\vec{D}^{\Gamma_8 e\Gamma_6\times\Gamma_3,i}_{X_2^+}(\beta)$:

β \ i	3/2	1/2	- 1/2	- 3/2
3/2	$-\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_z$	$\frac{i}{2}\mu_o\vec{e}_+$	0	$\frac{i}{2\sqrt{3}}\mu_o\vec{e}_-$
1/2	$-\frac{i}{2}\mu_o\vec{e}_-$	$\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_z$	$\frac{i}{2\sqrt{3}}\mu_o\vec{e}_+$	0
-1/2	0	$\frac{i}{2\sqrt{3}}\mu_o\vec{e}_-$	$-\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_z$	$-\frac{i}{2}\mu_o\vec{e}_+$
-3/2	$\frac{i}{2\sqrt{3}}\mu_o\vec{e}_+$	0	$\frac{i}{2}\mu_o\vec{e}_-$	$\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_z$

$\vec{D}^{\Gamma_8 e \Gamma_6 \times \Gamma_5, i}_{X_2^+}(\beta)$

β \ i	3/2	1/2	- 1/2	-3/2
3/2	$\frac{2i}{3}\mu_o\vec{e}_z$	$\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_+$	0	$\frac{i}{3\sqrt{2}}\mu_o\vec{e}_-$
1/2	$\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_-$	0	$\frac{i}{\sqrt{2}}\mu_o\vec{e}_+$	0
-1/2	0	$\frac{i}{\sqrt{2}}\mu_o\vec{e}_-$	0	$\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_+$
-3/2	$\frac{i}{3\sqrt{2}}\mu_o\vec{e}_+$	0	$\frac{i}{\sqrt{6}}\mu_o\vec{e}_-$	$-\frac{2i}{3}\mu_o\vec{e}_z$

AIII3^5 : EXPRESSION DES ELEMENTS DES MATRICES D'INTERACTION d'ECHANGE

a) CuCl

$$H^{\Gamma_7,ij}_{X^-} = \frac{1}{2}\theta_{X^-,S}\delta_{ij} ,$$

$$H^{\Gamma_6,ij}_{X_2^+} = \frac{1}{2}\theta_{X_2^+,S}\delta_{ij} ; \qquad i,j = \pm 1/2.$$

b) CuBr

$$H^{\Gamma_8,ij}_{X^-} = \frac{1}{2}(\theta_{X^-,S} + \theta_{X^-,L})\delta_{ij} \quad \text{si} \quad i,j = \pm 1/2,$$

$$H^{\Gamma_8,ij}_{X^-} = \frac{1}{2}(\theta_{X^-,S} - \theta_{X^-,L})\delta_{ij} \quad \text{si} \quad i,j = \pm 3/2.$$

Dans le cas de $H^{rs,ij}_{X_2^+}$, il apparaît des termes non diagonaux différents de zéro, couplant les états $(\Gamma_6,\Gamma_8,\Gamma_8')$ et $(\Gamma_7,\Gamma_8,\Gamma_8')$. Nous désignons respectivement par Γ_8 et Γ_8' les représentations résultant des produits directs $\Gamma_6\times\Gamma_3$ et $\Gamma_6\times\Gamma_5$. La matrice initiale, de dimension 12×12, peut être diagonalisée en quatre blocs de dimension 3×3, qui s'écrivent, en posant :

$$\theta_{X_2^+,S} \equiv \theta_S \qquad \text{et} \qquad \theta_{X_2^+,L} \equiv \theta_L .$$

$$\begin{array}{c} \Gamma_8'^{3/2} \quad\quad \Gamma_8^{3/2} \quad\quad \Gamma_7^{-1/2} \\ \left[\begin{array}{ccc} \frac{2}{3}(\theta_S+\theta_L) & -\frac{1}{\sqrt{6}}(\theta_S+\theta_L) & -\frac{\sqrt{2}}{3}\theta_L \\ & \frac{1}{2}\theta_S & \frac{1}{2\sqrt{3}}\theta_L \\ \text{h.c.} & & \frac{1}{6}\theta_S \end{array}\right] \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \Gamma_8'^{-3/2} \quad\quad \Gamma_8^{-3/2} \quad\quad \Gamma_7^{1/2} \\ \left[\begin{array}{ccc} \frac{2}{3}(\theta_S+\theta_L) & -\frac{1}{\sqrt{6}}(\theta_S+\theta_L) & \frac{\sqrt{2}}{3}\theta_L \\ & \frac{1}{2}\theta_S & -\frac{1}{2\sqrt{3}}\theta_L \\ \text{h.c.} & & \frac{\theta_S}{6} \end{array}\right] \end{array}$$

$\Gamma_8'^{1/2}$	$\Gamma_8^{1/2}$	$\Gamma_6^{1/2}$
$\frac{2}{3}(\theta_S - \theta_L)$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\theta_S - \theta_L)$	0
	$\frac{1}{2}\theta_S$	$-\frac{1}{2}\theta_L$
h.c.		$\frac{1}{2}\theta_S$

$\Gamma_8'^{-1/2}$	$\Gamma_8^{-1/2}$	$\Gamma_6^{-1/2}$
$\frac{2}{3}(\theta_S - \theta_L)$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\theta_S - \theta_L)$	0
	$\frac{1}{2}\theta_S$	$\frac{1}{2}\theta_L$
h.c.		$\frac{1}{2}\theta_S$

CHAPITRE IV

PROPRIETES OPTIQUES DES EXCITONS CHARGES

IV.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous calculons les intensités d'oscillateur ainsi que les fréquences des transitions dipolaires vers les états d'excitons chargés. Nous nous limitons aux semiconducteurs à transitions dipolaires permises.

La connaissance du facteur f est d'une grande importance pour l'analyse des résultats expérimentaux. Il permet de savoir si un pic d'absorption important résulte d'une grande densité d'états ou d'une grande intensité d'oscillateur. Les énergies de liaison des excitons chargés sont plutôt faibles. Les intensités d'oscillateur devraient donc être assez importantes par suite de la grande extension spatiale de la fonction enveloppe.

Au paragraphe IV.2, nous précisons la forme de l'Hamiltonien d'interaction rayonnement-matière dans notre modèle à deux bandes. Nous nous limitons aux transitions à un photon et faisons abstraction des effets de polaritons. Nous négligeons les transitions intrabandes qui n'interviennent pas dans le domaine de l'optique visible auquel nous nous restreignons ici. Au paragraphe IV.3, nous obtenons tout d'abord une relation entre les expressions des facteurs f excitoniques et d'excitons chargés. Puis, particularisant notre étude au cas des halogénures de cuivre, nous déduisons les valeurs des intensités d'oscillateurs des excitons chargés, des valeurs expérimentales excitoniques. Au paragraphe IV.4 enfin, nous présentons un certain nombre d'arguments en faveur de la présence de raies d'excitons chargés dans les spectres d'absorption et d'émission de CuCl et CuBr.

IV.2. INTERACTION D'UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE AVEC UN SYSTEME ELECTRONS-TROUS

IV.2.1. Hamiltonien d'interaction rayonnement-matière dans un modèle à deux bandes.

L'Hamiltonien du champ électromagnétique s'écrit en deuxième quantification :

$$H^r = \sum_{\vec{q}\lambda} \hbar\omega_{\vec{q}\lambda} \left(b^+_{\vec{q}\lambda} b_{\vec{q}\lambda} + \frac{1}{2}\right), \qquad (4.2.1)$$

où $b^+_{\vec{q}\lambda}$ désigne l'opérateur de création d'un photon de vecteur d'onde $\vec{q}$, de polarisation λ et de pulsation $\omega_{\vec{q}\lambda}$. En présence du champ électromagnétique et dans l'approximation non relativiste, l'Hamiltonien électronique H^{el}(1.2.1) est modifié par la transformation suivante, affectant l'opérateur impulsion d'un électron dans le système d'unités C.G.S. :

$$\hat{p}^2 \rightarrow (\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})^2. \qquad (4.2.2)$$

En représentation de Schrödinger, le potentiel vecteur $\vec{A}$ ne fait pas intervenir explicitement le temps :

$$\vec{A} = \sum_{\vec{q}\lambda} \frac{c}{n}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_{\vec{q}\lambda}\Omega}} \left(\vec{\varepsilon}_{\vec{q}\lambda} b_{\vec{q}\lambda} e^{i\vec{q}\vec{r}} + \vec{\varepsilon}^{*}_{\vec{q}\lambda} b^+_{\vec{q}\lambda} e^{-i\vec{q}\vec{r}}\right). \qquad (4.2.3)$$

c désigne la vitesse de la lumière dans le vide, n l'indice de réfraction du matériau considéré. Le vecteur unitaire de polarisation de la lumière $\vec{\varepsilon}_{\vec{q}\lambda}$ est caractérisé par la condition $\vec{\varepsilon}_{\vec{q}\lambda}.\vec{q} = 0$, qui est compatible avec la condition de jauge de Coulomb, $\vec{\nabla}.\vec{A} = 0$, que nous supposons réalisée dans ce qui suit.

L'Hamiltonien décrivant le système électronique interagissant avec l'onde électromagnétique s'écrit alors :

$$\tilde{H}^{el} \equiv H^{el} + H^{e-r}$$

$$= \int d^3\xi\ \hat{\psi}^{\dagger}(\xi)\left[-\frac{\hbar^2}{2m_o}\Delta + V(\vec{r})\right]\hat{\psi}(\xi)$$

$$+ \int d^3\xi\ \hat{\psi}^{\dagger}(\xi)\left[-\frac{e\hbar}{imc}\vec{A}.\vec{\nabla}\right]\hat{\psi}(\xi)$$

$$+ \int d^3\xi\ \hat{\psi}^{\dagger}(\xi)\left(\frac{1}{2m}\frac{e^2}{c^2}A^2\right)\hat{\psi}(\xi)$$

$$+ \frac{1}{2}\int\int d^3\xi d^3\xi'\hat{\psi}^{\dagger}(\xi)\hat{\psi}^{\dagger}(\xi')\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\hat{\psi}(\xi')\hat{\psi}(\xi). \qquad (4.2.4)$$

Le terme quadratique en A intervient essentiellement dans les effets d'optique non linéaire. Nous le négligeons dans le cadre de cette étude, de sorte que l'Hamiltonien d'interaction rayonnement matière H^{e-r} se réduit à la contribution :

$$H^{e-r} = \int d^3\xi\psi^{\dagger}(\xi)\left(-\frac{e\hbar}{imc}\vec{A}.\vec{\nabla}\right)\psi(\xi), \qquad (4.2.5)$$

qui peut être traitée en perturbation.

Dans notre modèle à deux bandes, les opérateurs champ sont définis par les développements (1.2.12) et (1.2.13), que nous reportons dans l'expression (4.2.5). En ne tenant pas compte des termes correspondant à la création suivie de la destruction d'une même particule dans la même bande, l'Hamiltonien (4.2.5) s'écrit :

$$H^{e-r} = \int d^3\xi\hat{\psi}_e^{\dagger}(\xi)\left(\frac{ie\hbar}{mc}\vec{A}.\vec{\nabla}\right).\hat{\psi}_h^{\dagger}(\xi)$$

$$+ \int d^3\xi\hat{\psi}_h^{\dagger}(\xi)\left(\frac{ie\hbar}{mc}\vec{A}.\vec{\nabla}\right).\hat{\psi}_e^{\dagger}(\xi)\ . \qquad (4.2.6)$$

soit encore :

$$H^{e-r} = \sum_{\vec{k}\vec{k}'}\sum_{\alpha\beta} a^{\dagger}_{\vec{k}\alpha}d^{\dagger}_{\vec{k}'\beta}\int d^3\xi\phi^{*}_{e\vec{k}\alpha}(\xi)\left(\frac{ie\hbar}{mc}\vec{A}.\vec{\nabla}\right)\phi^{*}_{h\vec{k}'\beta}(\xi)$$

$$+ \sum_{\vec{k}\vec{k}'}\sum_{\alpha\beta} d_{\vec{k}\beta}a_{\vec{k}'\alpha}\int d^3\xi\phi_{h\vec{k}\beta}(\xi)\left(\frac{ie\hbar}{mc}\vec{A}.\vec{\nabla}\right)\phi_{e\vec{k}'\alpha}(\xi)\ .$$

(4.2.7)

Dans ce qui suit, nous nous restreignons aux semiconducteurs à transitions directes permises, de sorte que les vecteurs d'onde $\vec{q} << \vec{k} << 1$ étant petits, nous pouvons nous limiter au premier terme du développement de l'exponentielle intervenant dans l'expression (4.2.3) du potentiel-vecteur. En tirant parti de l'invariance par translation et en remplaçant l'opérateur $\vec{\nabla}$ par $-(m\omega_{\vec{q}}/\hbar)\vec{r}$, nous obtenons l'Hamiltonien d'interaction rayonnement-matière pour les transitions dipolaires électriques :

$$H^{e-r} = - i\hbar \sum_{\vec{q}\,\lambda} \sum_{\vec{k}\alpha\beta} (g^{*}_{\vec{q}\lambda\alpha\beta} a^{+}_{\vec{k}\alpha} d^{+}_{\vec{k}\beta} b_{\vec{q}\lambda} + g_{\vec{q}\lambda\alpha\beta} d_{\vec{k}\beta} a_{\vec{k}\alpha} b_{\vec{q}\lambda}) . \qquad (4.2.8)$$

Nous avons négligé les termes, correspondant à la création ou à la destruction simultanée de photons et de paires électron-trou, n'intervenant qu'à des ordres de perturbation supérieurs à un. Les coefficients de couplage $g_{\vec{q}\lambda\alpha\beta}$ s'expriment en fonction des vecteurs dipolaires électriques $\vec{D}_{\alpha\beta}$ des paires électron-trou :

$$\hbar g_{\vec{q}\lambda\alpha\beta} = \frac{1}{n}(2\pi\hbar\omega_{\vec{q}}/\Omega)^{1/2}\, \vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{q}\lambda} . \vec{D}_{\alpha\beta} , \qquad (4.2.9)$$

$$\vec{D}_{\alpha\beta} = \int d^3\xi c_{\alpha}(\xi)\; e\vec{r}\; Kv_{\beta}(\xi) \; . \qquad (4.2.10)$$

Le premier terme de (4.2.8) traduit l'absorption d'un photon avec création d'une paire électron-trou, tandis que le second correspond à l'émission.

IV.2.2. Transitions à un photon.

La probabilité de transition par unité de temps pour l'absorption ou l'émission d'un photon s'écrit :

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |w_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i \pm h\omega), \qquad (4.2.11)$$

où les éléments de matrice w_{fi} sont de la forme :

$$w_{fi} = \langle \Phi_{fin}; \{\ldots, n_{\vec{q}\lambda} \pm 1, \ldots\} | H^{e-r} | \{\ldots, n_{\vec{q}\lambda}, \ldots\}; \Phi_{in} \rangle \ . \qquad (4.2.12)$$

$|\Phi_{in',fin}\rangle$ désignent les états du système électronique. En utilisant les propriétés des opérateurs $b_{\vec{q}\lambda}$ et $b^{\pm}_{\vec{q}\lambda}$, nous obtenons les expressions suivantes pour l'absorption et l'émission :

$$w^{abs}_{fi} = \sqrt{n_{\vec{q}\lambda}} \cdot \frac{1}{n} (2\pi\hbar\omega_{\vec{q}}/\Omega)^{1/2} \langle \Phi_{fin} | H'_{abs} | \Phi_{in} \rangle$$

$$w^{em}_{fi} = \sqrt{n_{\vec{q}\lambda}+1} \cdot \frac{1}{n} (2\pi\hbar\omega_{\vec{q}}/\Omega)^{1/2} \langle \Phi_{fin} | H'_{em} | \Phi_{in} \rangle \qquad (4.2.13)$$

$n_{\vec{q}\lambda}$ est le nombre de photons de vecteur d'onde $\vec{q}$ et de polarisation λ existant à l'état initial. Les opérateurs H' sont donnés par :

$$H'_{abs} = \sum_{\vec{k}\alpha\beta} \vec{\varepsilon}^{*}_{\vec{q}\lambda} \cdot \vec{D}_{\alpha\beta} a^{+}_{\vec{k}\alpha} d^{+}_{k\beta}$$

$$H'_{em} = \sum_{\vec{k}\alpha\beta} \vec{\varepsilon}_{\vec{q}\lambda} \cdot \vec{D}^{*}_{\alpha\beta} d_{\vec{k}\beta} a_{\vec{k}\alpha} \qquad (4.2.14)$$

Le coefficient d'absorption peut être défini comme étant la fraction d'énergie perdue par l'onde incidence, par unité de longueur, de temps et d'énergie. Pour des transitions entre états discrets dégénérés, il s'écrit :

$$K^{rs}(\omega) = \frac{2\pi^2\hbar}{cnm} f^{rs}(\omega)\,\delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \qquad (4.2.15)$$

où nous avons introduit le facteur f :

$$f^{rs}(\omega) = \frac{2m\omega}{\hbar} \sum_{ij} |\langle \Phi^{ri}_{fin} | H' | \Phi^{sj}_{in} \rangle|^2$$

$$\equiv \frac{2m\omega}{\hbar} \sum_{ij} |\rho^{rs,ij}|^2 . \qquad (4.2.16)$$

Lorsque la distribution des états initiaux et finaux est continue, il y a lieu de tenir compte des densités d'états, $\theta(E)$, de sorte que :

$$K^{rs}(\omega) = \frac{2\pi^2\hbar}{cnm} f^{rs}(\omega)\,\theta(E_f)\,\theta(E_i)\,\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \qquad (4.2.17)$$

IV.3. TRANSITIONS DIPOLAIRES ELECTRIQUES VERS LES PREMIERS ETATS EXCITES

IV.3.1. Absorption excitonique.

L'état initial $|\Phi_o\rangle$ correspond à la bande de valence pleine. Les états excitoniques ont déjà été définis ci-dessus :

$$|\Phi^{ri}_X\rangle = \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2} C_{\vec{k}_1\vec{k}_2} \sum_{\alpha\beta} \gamma^{ri}_{\alpha\beta}\, a^+_{\vec{k}_1\alpha} d^+_{\vec{k}_2\beta} |\Phi_o\rangle . \qquad (4.3.1)$$

Les éléments de matrice des transitions dipolaires électriques s'obtiennent sans difficulté et s'écrivent :

$$|\rho^{ri}_X|^2 \equiv |\langle \Phi^{ri}_X | H' | \Phi_o \rangle|^2$$

$$= \Big|\sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}\vec{k}}\Big|^2 |\vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{q}\lambda} \cdot \vec{D}^{ri}_X|^2 , \qquad (4.3.2)$$

où $\vec{D}^{ri}_X$ désignent les vecteurs dipolaires excitoniques (3.2.26).

La somme sur les vecteurs d'ondes $\vec{k}$ s'obtient à partir de la définition (1.3.10) de la fonction enveloppe. D'où finalement :

$$|\rho_X^{ri}|^2 = \delta_{\vec{k}_o \vec{q}}\ \Omega |\Psi_X(0)|^2 |\vec{\varepsilon}_{\vec{q}\lambda}^{*} \cdot \vec{D}_X^{ri}|^2 . \qquad (4.3.3)$$

Nous en déduisons l'expression du facteur f excitonique par cellule élémentaire :

$$f_X^r(\omega_X) = 2m\omega_X/\hbar\ \Omega_o |\Psi_X(0)|^2 \Sigma_i |\vec{\varepsilon}_{\vec{q}\lambda}^{*} \cdot \vec{D}_X^{ri}|^2 , \qquad (4.3.4)$$

qui généralise le résultat obtenu par Elliott (1957) sans tenir compte du spin. Les transitions dipolaires directes ne sont permises que vers les états de type s, caractérisés par un vecteur d'onde $|\vec{K}_o| = |\vec{q}|$ pratiquement nul, de sorte que les raies excitoniques forment un spectre discret. Le dernier facteur de l'expression (4.3.4) dépend de la structure du cristal ainsi que des polarisations de la lumière incidente et de l'onde excitonique. Au paragraphe suivant, nous préciserons ses valeurs dans le cas des halogénures de cuivre.

IV.3.2. Absorption par les excitons chargés.

Il est possible d'envisager différents mécanismes d'absorption conduisant aux états d'excitons chargés. Nous nous limitons ici à l'absorption directe de photons d'énergie comparable à la largeur de la bande interdite. L'état initial du cristal est alors caractérisé par la présence d'électrons ou de trous excédentaires qui peuvent résulter de l'ionisation d'impuretés ou bien de collisions excitons-excitons. Pour un exciton chargé négativement, l'état initial s'écrit :

$$|\Phi_{in}\rangle \equiv |\Phi_e^{s\alpha}(\vec{k})\rangle = a_{\vec{k}\alpha}^{+} |\Phi_o\rangle . \qquad (4.3.5)$$

Les états d'excitons chargés ont déjà été définis ci-dessus (1.3.23), (1.3.25) :

$$|\Phi_{fin}> \equiv |\Phi^{ri}_{X^-}(\vec{K}_o)>$$

$$= 2^{-1/2} \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3} C^{\bar{\nu}}_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3} \sum_{\alpha_1\alpha_2\beta} \gamma^{r_\nu i}_{\alpha_1\alpha_2\beta} a^+_{\vec{k}_1\alpha_1} a^+_{\vec{k}_2\alpha_2} d^+_{\vec{k}_3\beta} |\Phi_o> . \qquad (4.3.6)$$

Les éléments de matrice des transitions dipolaires électriques, s'écrivent alors :

$$|\rho^{rs,ij}_{X^-}(\vec{K}_o)|^2 = |<\Phi^{ri}_{X^-}(\vec{K}_o)|H'|\Phi^{s\alpha}_{e}(\vec{k})>|^2$$

$$= 2\delta_{\vec{K}_o\vec{k}} |\sum_{\vec{k}'} C^{\bar{\nu}}_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}'}|^2 |\vec{\varepsilon}^*_{\vec{q}\lambda} . \vec{D}^{r_\nu i}_{X^-}(\alpha)|^2, \qquad (4.3.7)$$

où le facteur 2 est une conséquences du principe de Pauli. La somme sur les vecteurs d'onde s'obtient à partir des définitions (1.3.29) et (1.3.34) de la fonction enveloppe :

$$|\sum_{\vec{k}'} C^{\bar{\nu}}_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}'}|^2 \delta_{\vec{K}_o\vec{k}} \equiv \tilde{I}_{X^-}(\vec{K}_o)$$

$$= |\int d^3r\ e^{-i\vec{K}_o(\frac{m^*_e+m^*_h}{M_o}).\vec{r}}\ \Psi^{\nu}_{X^-}(\vec{r},\vec{r}/2)|^2 \qquad (4.3.8),$$

où $\Psi^{\nu}_{X}(\vec{r},\vec{r}/2)$ est l'amplitude de probabilité pour que les positions d'un électron et d'un trou soient confondues.

Nous obtenons ainsi l'expression du facteur f de la transition vers un état d'exciton chargé :

$$f^{rs}_{X^-}(\omega_{X^-}) = \frac{4m\omega_{X^-}}{\hbar} \tilde{I}_{X^-}(\vec{K}_o) \sum_{i\alpha} |\vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{q}\lambda} . \vec{D}^{ri}_{X^-}|^2 . \qquad (4.3.9)$$

Le "facteur de structure" $\sum_{i\alpha} |\vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{q}\lambda} . \vec{D}^{ri}_{X^-}|^2$ a la même signification que pour l'exciton. Contrairement au cas de ce dernier, le facteur f dépend ici du vecteur d'onde $\vec{K}_o$ du centre de masse, par suite de la conservation de l'impulsion. Les "raies" d'absorption associées aux excitons chargés ne pourront être "fines" que si le vecteur d'onde $\vec{K}_o$ est très petit. Des expressions analogues à (4.3.9) ont été obtenues pour les excitons liés à des impuretés (Henry et Nassau 1970, Skettrup et al. 1971) ainsi que pour les molécules excitoniques (Rashba 1975), mais sans faire intervenir le facteur de structure.

Il est intéressant de comparer les expressions (4.3.4) et (4.3.9) :

$$f^{rs}_{X^-} / f^{t}_{X} = \frac{2\pi}{\Omega_o} a^3_X \frac{\omega_{X^-}}{\omega_X} \tilde{I}_{X^-}(\vec{K}_o) g^{rs,t} . \qquad (4.3.10)$$

$g^{rs,t}$ désigne le rapport des facteurs de structure :

$$g^{rs,t} = \sum_{i\alpha} |\vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{q}\lambda} . \vec{D}^{ri}_{X^-}(\alpha)|^2 / \sum_{j} |\vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{q}\lambda} . \vec{D}^{tj}_{X}|^2 . \qquad (4.3.11)$$

Nous avons déterminé l'intégrale $\tilde{I}_{X^-}(\vec{K}_o)$ en utilisant la définition (2.3.3) de la fonction enveloppe normée sur tout l'espace, ainsi que l'expression de $\Psi_{X^-}(\vec{r},\vec{r}/2)$ obtenue à l'appendice AIII2[2]. Lorsque le vecteur d'onde $\vec{K}_o$ est nul, le résultat est immédiat :

$$\tilde{I}^{1/2}_{X^-}(0) = 4\pi \frac{\mathcal{A}^2}{k^3} \sum_{mnp} c_{mnp} 2^{m+n+p+3} (m+n+p+2) ! \qquad (4.3.12)$$

Pour $\vec{K}_o$ différent de zéro nous obtenons, après intégration :

$$\tilde{I}^{1/2}_{X^-}(\vec{K}_o) = \tilde{I}^{1/2}_{X^-}(|\vec{K}_o|)$$

B. U. METZ

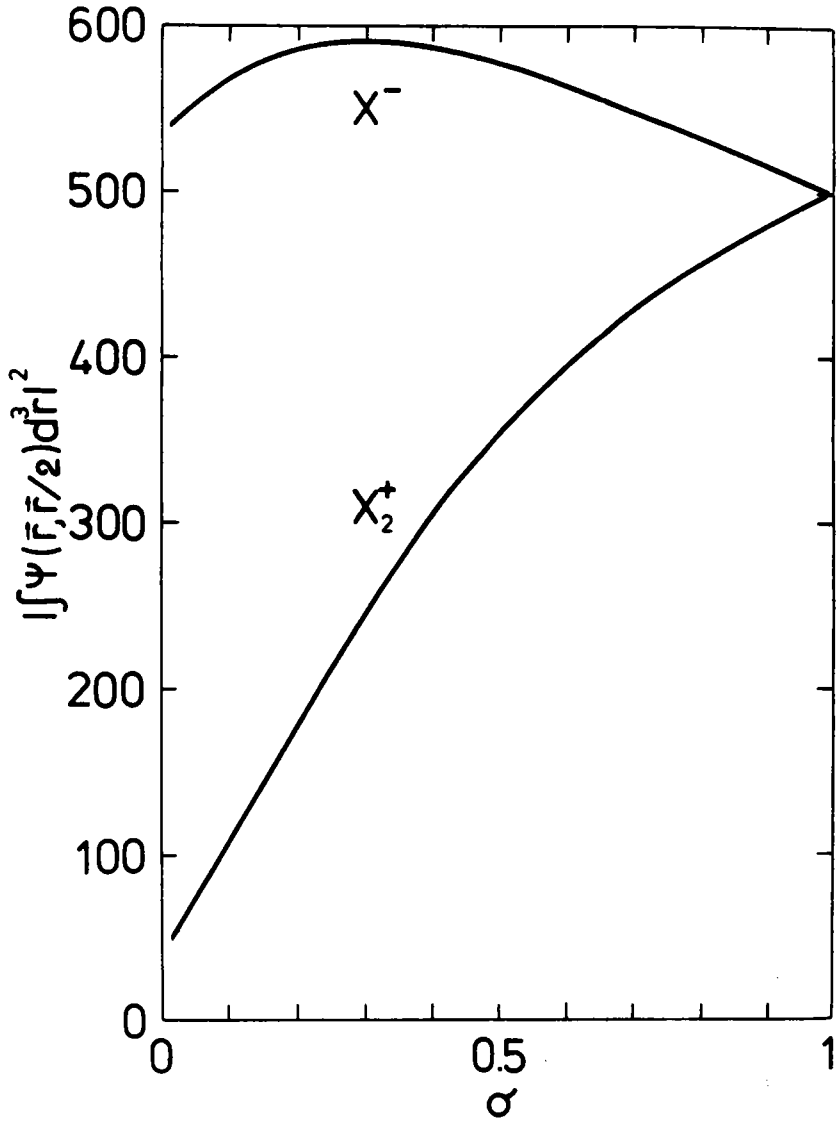


Fig. IV3-1 : Variations de $\tilde{I}(o) = |\int d^3r\Psi(\vec{r},\vec{r}/2)|^2$ en fonction de σ pour les deux types d'excitons chargés.

$$= 4\pi \frac{d^2}{k^3} \sum_{mnp} c_{mnp} 2^{m+n+p+2} (m+n+p+1) \; !$$

$$\cdot \; \delta^{-1} \left(\frac{1}{1+4\delta^2}\right)^{m+n+p+2} \sum_{0 \le 2l \le m+n+p+1} (-1)^l \binom{m+n+p+2}{2l+1} (2\delta)^{2l+1}$$

où $$\delta = \frac{\sigma+1}{2\sigma+1} \frac{|\vec{K}_o|}{k} \; ; \quad \sigma = m_e^*/m_h^*, \qquad (4.3.13)$$

k désignant le facteur d'échelle introduit au chapitre III. Les variations de $|\tilde{I}(o)|^2$ en fonction de σ sont reportées sur la figure IV3-1. Les valeurs relatives à la molécule excitonique ionisée X_2^+ sont déduites de celles obtenues pour $\sigma \geq 1$ pour l'ion X^- au moyen des relations de symétrie établies au chapitre II. Les valeurs les plus petites sont obtenues pour X_2^+ pour σ voisin de zéro. Les durées de vies seront les plus importantes dans ce cas. Les conditions d'observation expérimentales sont les plus propices dans les halogénures de cuivre, caractérisés par un rapport de masses effectives faible. Les variations de $\tilde{I}(\vec{K}_o)$ en fonction du vecteur d'onde $\vec{K}_o$ peuvent être appréciées à la lecture du tableau IV3-1. La valeur des intégrales décroît assez rapidement pour devenir négligeable lorsque $1/K_o$ est comparable au rayon excitonique. Par contre, lorsque les vecteurs d'ondes tendent vers zéro, les intégrales prennent des valeurs de 100 à 500 fois plus importantes que $|\Psi_X(o)|^2$. Les intensités d'oscillateur deviennent alors très grandes.

IV.3.3. Application aux halogénures de cuivre.

Au paragraphe précédent nous avons vu que le facteur f dépend en principe du vecteur d'onde $\vec{K}_o$ du centre de masse, mais que sa valeur devient rapidement négligeable lorsque la valeur du vecteur d'onde augmente. Dans ce qui suit, nous admettons que $\vec{K}_o$ reste petit. Dans le cas

de transitions optiques directes, cela suppose que l'électron ou le trou excédentaire à l'état initial possède un vecteur d'onde $\vec{k} = \vec{K}_o - \vec{q}$ quasiment nul. Cette condition se trouve pratiquement réalisée lorsque les porteurs de charge excédentaires résultent de l'ionisation d'une impureté.

Tableau IV3-1 : Variations de $\tilde{I}(\vec{K}_o)$ en fonction de $|\vec{K}_o|$ pour un rapport de masses $\sigma = 0,02$. Les vecteurs d'ondes sont exprimés en unités atomiques. a_X désigne le rayon excitonique.

K_o	$K_o a_X$	$\tilde{I}_{X^-}(K_o)$	$\tilde{I}_{X_2^+}(K_o)$
0	0	540,49	51,39
0,1	0,102	420,62	51,62
0,2	0,204	210,61	52,11
0,3	0,306	80,22	52,33
0,4	0,408	28,76	51,69
0,5	0,510	11,24	49,73
0,6	0,612	4,89	46,36
0,7	0,714	2,29	41,78
0,8	0,816	1,11	36,41
0,9	0,918	0,56	30,72
1	1,020	0,29	25,14
2	2,040	$2,2.10^{-3}$	0,85
3	3,060	$1,1.10^{-4}$	$3,9.10^{-4}$

Au chapitre III, nous avons montré comment les états d'excitons chargés d'orbites assez grandes pouvaient être classés selon les représentations irréductibles du groupe ponctuel T_d. L'existence de raies d'absorption vers un état de symétrie donnée peut être déduite des règles de sélection des transitions dipolaires électriques. Ces dernières s'obtiennent à partir de la table de multiplication AIII3[2], en remarquant que pour le groupe T_d, l'opérateur dipolaire se transforme selon la représentation Γ_5, de sorte que nous obtenons :

	CuCl	CuBr
X	$\Gamma_1 \not\longrightarrow \Gamma_2$; $\Gamma_1 \longrightarrow \Gamma_5$	$\Gamma_1 \not\longrightarrow \Gamma_3, \Gamma_4$; $\Gamma_1 \longrightarrow \Gamma_5$
X^-	$\Gamma_6 \longrightarrow \Gamma_7$	$\Gamma_6 \longrightarrow \Gamma_8$
X_2^+	$\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_6$	$\Gamma_8 \longrightarrow \Gamma_6$; $\Gamma_8 \longrightarrow \Gamma_7$; $\Gamma_8 \longrightarrow \Gamma_8$. (4.3.14)

Pour X_2^+ dans CuBr, nous avons fait abstraction de la contribution d'échange à longue portée. Remarquons que les résultats obtenus pour CuBr s'étendent à CuI qui possède la même structure de bande.

L'intensité des raies d'absorption dipolaires dépend de la valeur des facteurs de structure apparaissant dans l'écriture des facteurs f, (4.3.4) et (4.3.9). Dans l'appendice AIV3[1], nous donnons les expressions des produits $|\vec{\varepsilon}^{*}_{\vec{q}\lambda}.\vec{D}|^2$ en fonction du moment dipolaire atomique μ_o défini au chapitre III. Nous retrouvons d'une part les règles de sélection déjà énoncées ci-dessus : les transitions sont interdites lorsque $|\vec{\varepsilon}^{*}_{\vec{q}\lambda}.\vec{D}|^2 = 0$. De plus, nous précisons la contribution relative des transitions vers les différents états de même symétrie, ainsi que

l'influence de la polarisation de la lumière. En général, le nombre et l'intensité des transitions permises sont différents selon les états de polarisation de la lumière.

En l'absence de champ perturbateur, il est impossible de distinguer ces transitions. Les facteurs de structure définis précédemment s'obtiennent en effectuant la somme sur les états dégénérés. Pour X^- dans CuCl, nous obtenons par exemple :

$$\sum_{i\alpha} |\vec{\varepsilon}^{\,*}_{\vec{q}\lambda} . D^{\Gamma_7 i}_{X^-}(\alpha)|^2 = \frac{\mu_o^2}{3} .$$

Les résultats sont indépendants de la polarisation de la lumière. En présence d'un champ extérieur, les dégénérescences peuvent être levées, de sorte que les intensités observées peuvent alors être différentes selon la polarisation de la lumière.

La relation (4.3.10) nous permet de déduire la valeur du facteur f d'un exciton chargé de celle du facteur f excitonique. Dans le tableau IV3-2 figurent les valeurs expérimentales de ce dernier pour les transitions permises vers un état de symétrie Γ_5. Les excitons chargés possèdent une énergie de liaison assez faible, de sorte que le rapport des fréquences de résonance ω/ω_X reste voisin de un. Pour les halogénures de cuivre, à structure zinc-blende, le volume de la cellule élémentaire est donné par :

$$\Omega_o = a_o^3/4, \qquad (4.3.15)$$

a_o étant la distance cuivre-cuivre. Dans le cas d'excitons chargés d'orbites assez grandes, nous obtenons :

$$f^r/f_X^{\Gamma_5} \simeq 8\pi (a_X/a_o)^3 \tilde{I}(\vec{K}_o \simeq 0) g^r . \qquad (4.3.16)$$

Les facteurs g^r se déduisent des résultats obtenus à l'appendice AIV3[1], et ne dépendent plus du moment dipolaire

Tableau IV 3-2 : Expression des rapports des facteurs f d'excitons chargés aux facteurs f excitoniques. Les constantes physiques utilisées pour CuCl, CuBr et CuI, figurent dans le tableau II5-1. Les facteurs f excitoniques expérimentaux ont été obtenus par absorption de cristaux épais.

Composé	a_o (Å)	a_X (Å)	$f_X^{\Gamma_5}$	Complexe	$\tilde{I}(\vec{K}_o=0)$	Symétrie	g^r	f^r/f_X	f^r
CuCl	5,4092 (1)	7,03 (2)	3.10^{-3} (3)	X^-	540,49	Γ_7	1/2	$1,491.10^4$	$4,473.10^1$
				X_2^+	51,39	Γ_6	1/2	$1,418.10^3$	4,254
CuBr	5,6762 (1)	12,5 (2)	15.10^{-3} (3)	X^-	535,83	Γ_8	1/2	$7,191.10^4$	$1,079.10^3$
				X_2^+	45,19	Γ_6	1/4	$3,032.10^3$	$4,548.10^1$
						Γ_7	1/12	$1,011.10^3$	$1,516.10^1$
						$\Gamma_8'' e \Gamma_6 \times \Gamma_3$	1/2	$6,065.10^3$	$9,097.10^1$
						$\Gamma_8'' e \Gamma_6 \times \Gamma_5$	2/3	$8,086,10^3$	$1,213.10^2$
CuI	6,0288 (1)	21,58 (2)	$11,5.10^{-3}$ (3)	X^-	589,25	Γ_8	1/2	$3,396.10^5$	$3,905.10^3$
				X_2^+	200,48	Γ_6	1/4	$5,777.10^4$	$6,644.10^2$
						Γ_7	1/12	$1,926.10^4$	$2,215.10^2$
						$\Gamma_8'' e \Gamma_6 \times \Gamma_3$	1/2	$1,155.10^5$	$1,328.10^3$
						$\Gamma_8'' e \Gamma_6 \times \Gamma_5$	2/3	$1,541.10^5$	$1,172.10^3$

(1) A.F. ARMINGTON et J.J. O'CONNOR (1968) - (2) S. NIKITINE et al. (1970) - (3) C. JUNG (1971)

atomique μ_o. Nous avons regroupé l'ensemble de nos résultats dans le tableau IV3-2, qui complète le tableau III3-1 relatif aux énergies de liaison.

Il apparaît que les rapports des facteurs f sont de l'ordre de 10^4. Ces valeurs élevées traduisent une extension spatiale importante des "oscillations cohérentes" associées aux excitons chargés. L'ordre de grandeur de nos résultats est comparable à celui de ceux obtenus par Skettrup et al. (1971) pour un exciton lié à un donneur ionisé. Henry et Nassau (1970) ont obtenu des valeurs de 10 à 100 fois plus faibles pour un exciton lié à un donneur ionisé, en rapport avec l'énergie de liaison plus importante de ce complexe. Les durées de vie estimées à partir des facteurs f sont faibles, mais restent de l'ordre de 1 à 10^{-1} ns pour X_2^+ dans CuCl.

Ces résultats, ainsi que les valeurs des énergies de liaison obtenues aux chapitres II et III, militent en faveur de l'existence des excitons chargés dans les halogénures de cuivre.

IV.4. EXISTENCE DES EXCITONS CHARGES DANS CuCl ET CuBr

Au paragraphe IV.3.2, nous avons précisé le mécanisme des transitions radiatives faisant intervenir les états d'excitons chargés. Les fréquences correspondantes sont données par les relations :

$$h\nu_{X^-}(\vec{K}_o) = h\nu_X + W_{X^-,ech} - \frac{\hbar^2 K_o^2}{2m_e^*}\,\frac{\sigma+1}{2\sigma+1}$$

$$h\nu_{X_2^+}(\vec{K}_o) = h\nu_X + W_{X_2^+,ech} - \frac{\hbar^2 K_o^2}{2m_h^*}\,\frac{\sigma+1}{\sigma+2}\,. \qquad (4.4.1)$$

$h\nu_X$ correspond aux énergies des transitions vers les états

excitoniques de symétrie Γ_2(CuCl) ou Γ_3, Γ_4 (CuBr). Leurs valeurs ont été précisées au chapitre III. Les énergies de liaison des excitons chargés figurent dans le tableau III3-1. En général, le spectre est continu et est caractérisé par un bord d'absorption (ou d'émission), situé aux plus grandes énergies et correspondant à $|\vec{K}_o| = 0$:

$$h\nu(O) = h\nu_X + W_{ech} \cdot \qquad (4.4.2)$$

Une situation analogue se présente dans le cas de la molécule excitonique (Rashba 1975).

Nous avons vu ci-dessus à quelles conditions on peut se limiter aux transitions telles que $\vec{k}_{e,h} \simeq \vec{K}_o \simeq 0$. Les fréquences de transitions correspondant à ce cas figurent dans le tableau IV4-1.

Tableau IV4-1 : Energies de transition des excitons chargés.

Composé	Complexe	Symétrie ou dégénérescence	$h\nu(cm^{-1})$
CuCl	X^-	Γ_7	25763
	X_2^+	Γ_6	25624
CuBr	X^-	$\Gamma_8^{\pm 1/2}$	23896
		$\Gamma_8^{\pm 3/2}$	23875
	X_2^+	2	23840
		"	23805
		"	23785
		"	23768
		"	23767
		"	23765

A basses températures, le spectre d'émission du chlorure cuivreux comporte deux groupes de raies dont les plus intenses sont situées respectivement à 25654 cm^{-1} (groupe ν_2) et 25814 cm^{-1} (groupe ν_1) (Ringeissen 1967, Certier 1969) (Fig. IV4-1). Certaines de ces raies apparaissent également en absorption. Les deux bandes subsistent dans le spectre de luminescence de CuCl excité par des sources très intenses (Bivas et al. 1970).

La raie d'émission située à 25831 cm^{-1} correspond à la réabsorption de la lumière émise à partir de l'exciton Γ_5. La raie principale, située à 25814 cm^{-1} (25808 cm^{-1} en absorption), est renforcée mais non décomposée sous l'action d'un champ magnétique (Nikitine et al. 1965). Elle a été attribuée à la recombinaison de l'exciton Γ_2 (Certier 1969, Staude 1969). La raie située à 25791 cm^{-1} n'apparaît qu'en champ magnétique. La raie située à 25802 cm^{-1} est absente à 77°K, tandis que la raie de résonance excitonique se trouve renforcée. Cette température correspond à une énergie d'excitation d'environ 50 cm^{-1}, comparable à l'énergie de liaison de l'ion excitonique X^- (W_{X^-}=-45 cm^{-1}). Ces observations sont compatibles avec l'existence de transitions faisant intervenir l'ion X^-. A 77°K, ce dernier se décompose en un exciton et un électron libre. L'exciton peut à son tour se décomposer, ce qui explique le renforcement de la raie de résonance excitonique.

La raie principale du groupe ν_2 (25654 cm^{-1}) apparaît en absorption ainsi qu'en émission. Sous l'action d'un champ magnétique, elle se décompose en un quadruplet, non résolu dans le cas de l'absorption. Deux hypothèses ont été émises pour interpréter cette raie : i) réplique de la raie excitonique avec émission d'un phonon optique longitudinal ($h\nu_{LO}$ = 216 cm^{-1}) ; ii) transition vers un exciton lié à un accepteur neutre. La première hypothèse est peu plausible en absorption à basses températures. La deuxième reste

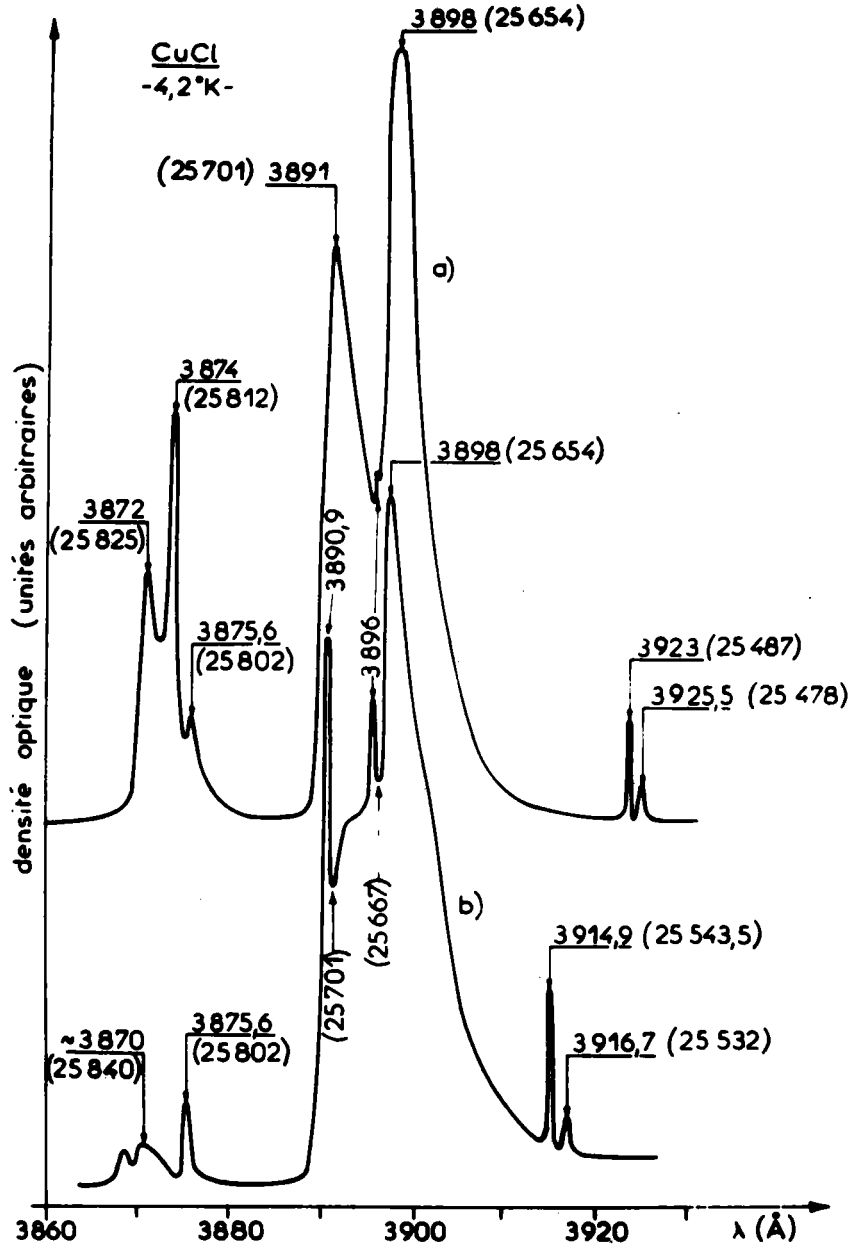


Fig. IV4-1 : Spectre de luminescence de CuCl à 4,2° K (d'après Sauder 1968). a) correspond à une couche mince d'épaisseur 0,8 µm, tandis que b) a été obtenu à partir d'un cristal épais de 0,5 mm (les nombres entre parenthèses sont exprimés en cm^{-1}).

compatible avec la décomposition Zeeman observée. Par contre, la position énergétique de la raie ν_2 diffère de l'énergie de transition que nous obtenons en anticipant les résultats du chapitre VI : $h\nu_{(A°,X)\rightarrow A°}=21557 cm^{-1}$. De plus, la raie ν_2 est assez large et persiste aux hautes excitations. Ces arguments militent en faveur d'une nouvelle interprétation de cette raie.

Nous proposons d'attribuer la raie ν_2 à la transition entre une molécule excitonique ionisée X_2^+, de symétrie Γ_6, et un trou de symétrie Γ_7. La position de la raie est en bon accord avec l'énergie de transition calculée : $h\nu_{X_2^+ \rightarrow h} = 25624\ cm^{-1}$. La décomposition Zeeman observée, la forme de la raie ainsi que sa persistance aux hautes excitations, sont en accord avec cette hypothèse.

La présence des bandes ν_1 et ν_2 aux hautes excitations pourrait expliquer l'un des mécanismes de formation du biexciton. Dans une première étape, la présence d'impuretés favorise la formation d'excitons chargés. Lorsque le nombre de porteurs de charges est suffisant, ils peuvent capturer un électron ou un trou pour former une molécule excitonique.

Le spectre du bromure cuivreux est plus compliqué. En luminescence (Lewonczuk et al. 1971), il présente un ensemble de raies assez voisines (23766, 23791, 23806, 23839 et 23847 cm^{-1}), qui pourraient résulter de la dissociation de molécules X_2^+. Les énergies de transition calculées pour l'ion X^- sont assez proches de celles de la bande excitonique (Γ_8-Γ_6), dont la structure n'est pas encore bien élucidée.

APPENDICE

APPENDICE AIV3[1] : EXPRESSIONS DE $|\vec{\varepsilon}_\lambda^{*}.\vec{D}|^2$

Nous étudions explicitement les cas de la lumière polarisée rectilignement ($\vec{\varepsilon}_\lambda = \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$) ou circulairement ($\vec{\varepsilon}_\lambda = \vec{e}_+, \vec{e}_-$). Les vecteurs $\vec{e}_\pm = 1/\sqrt{2}(\vec{e}_x \pm i\vec{e}_y)$ correspondant à des polarisations circulaires droites et gauches. Les vecteurs dipolaires électriques $\vec{D}$ ont été définis dans l'appendice AIII3[4] en fonction du moment dipolaire "atomique" $\mu_o = N\int_{\Omega o} d^3r\Phi(\vec{r})ex_i\Phi_{x_i}(\vec{r})$; $x_i = x,y,z$.

AIV3[1].1.ETATS EXCITONIQUES

a) CuCl :

$\vec{D}_X^{r,i}$ \ $\vec{\varepsilon}_\lambda$	$\vec{e}_x$	$\vec{e}_y$	$\vec{e}_+$	$\vec{e}_-$
$\vec{D}_X^{\Gamma_2}$	0	0	0	0
$\vec{D}_X^{\Gamma_5,yz}$ $(\perp\vec{K}_o)$	$\frac{2\mu_o^2}{3}$	0	$\frac{\mu_o^2}{3}$	$\frac{\mu_o^2}{3}$
$\vec{D}_X^{\Gamma_5,zx}$ $(\perp\vec{K}_o)$	0	$\frac{2\mu_o^2}{3}$	$\frac{\mu_o^2}{3}$	$\frac{\mu_o^2}{3}$
$\vec{D}_X^{\Gamma_5,xy}$ $(/\!/\vec{K}_o)$	0	0	0	0

b) CuBr :

$\vec{D}_X^{\vec{r},i}$ \ $\vec{\varepsilon}_\lambda$	$\vec{e}_x$	$\vec{e}_y$	$\vec{e}_+$	$\vec{e}_-$
$\vec{D}_X^{\Gamma_3,\Gamma_4}$	0	0	0	0
$\vec{D}_X^{\Gamma_5,x}$ $(\perp \vec{K}_o)$	$\frac{4\mu_o^2}{3}$	0	$\frac{2\mu_o^2}{3}$	$\frac{2\mu_o^2}{3}$
$\vec{D}_X^{\Gamma_5,y}$ $(\perp \vec{K}_o)$	0	$\frac{4\mu_o^2}{3}$	$\frac{2\mu_o^2}{3}$	$\frac{2\mu_o^2}{3}$
$\vec{D}_X^{\Gamma_5,z}$ $(// \vec{K}_o)$	0	0	0	0

AIV3[1].2. ETATS D'EXCITONS CHARGES

a) CuCl :

$\vec{D}_{X^-}^{\vec{r},i}(\alpha)$ \ $\vec{\varepsilon}_\lambda$	$\vec{e}_x$	$\vec{e}_y$	$\vec{e}_+$	$\vec{e}_-$
$\vec{D}_{X^-}^{\Gamma_7,1/2}(1/2)$	0	0	0	0
$\vec{D}_{X^-}^{\Gamma_7,1/2}(-1/2)$	$\frac{\mu_o^2}{6}$	$\frac{\mu_o^2}{6}$	0	$\frac{\mu_o^2}{3}$
$\vec{D}_{X^-}^{\Gamma_7,-1/2}(1/2)$	$\frac{\mu_o^2}{6}$	$\frac{\mu_o^2}{6}$	$\frac{\mu_o^2}{3}$	0
$\vec{D}_{X^-}^{\Gamma_7,-1/2}(-1/2)$	0	0	0	0

$\vec{D}^{r,i}_{X_2^+}(\beta)$ \ $\vec{\varepsilon}_\lambda$	$\vec{e}_x$	$\vec{e}_y$	$\vec{e}_+$	$\vec{e}_-$
$\vec{D}^{\Gamma_6,1/2}_{X_2^+}(1/2)$	0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_6,1/2}_{X_2^+}(-1/2)$	$\frac{\mu_o^2}{6}$	$\frac{\mu_o^2}{6}$	0	$\frac{\mu_o^2}{3}$
$\vec{D}^{\Gamma_6,-1/2}_{X_2^+}(1/2)$	$\frac{\mu_o^2}{6}$	$\frac{\mu_o^2}{6}$	$\frac{\mu_o^2}{3}$	0
$\vec{D}^{\Gamma_6,-1/2}_{X_2^+}(-1/2)$	0	0	0	0

b) <u>CuBr</u> :

$\vec{D}^{r,i}_{X^-}(\alpha)$ \ $\vec{\varepsilon}_\lambda$	$\vec{e}_x$	$\vec{e}_y$	$\vec{e}_+$	$\vec{e}_-$
$\vec{D}^{\Gamma_8,3/2}_{X^-}(1/2)$	$\frac{\mu_o^2}{4}$	$\frac{\mu_o^2}{4}$	0	$\frac{\mu_o^2}{2}$
$\vec{D}^{\Gamma_8,3/2}_{X^-}(-1/2)$	0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_8,1/2}_{X^-}(1/2)$	0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_8,1/2}_{X^-}(-1/2)$	$\frac{\mu_o^2}{12}$	$\frac{\mu_o^2}{12}$	0	$\frac{\mu_o^2}{6}$
$\vec{D}^{\Gamma_8,-1/2}_{X^-}(1/2)$	$\frac{\mu_o^2}{12}$	$\frac{\mu_o^2}{12}$	$\frac{\mu_o^2}{6}$	0
$\vec{D}^{\Gamma_8,-1/2}_{X^-}(-1/2)$	0	0	0	0

$\vec{D}^{r,i}_{X^-}(\alpha)$ \ $\vec{\varepsilon}_\lambda$	$\vec{e}_x$	$\vec{e}_y$	$\vec{e}_+$	$\vec{e}_-$
$\vec{D}^{\Gamma_8,-3/2}_{X^-}(1/2)$	0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_8,-3/2}_{X^-}(-1/2)$	$\frac{\mu_o^2}{4}$	$\frac{\mu_o^2}{4}$	$\frac{\mu_o^2}{2}$	0

$\vec{D}^{r,i}_{X_2^+}(\beta)$ \ $\vec{\varepsilon}_\lambda$	$\vec{e}_x$	$\vec{e}_y$	$\vec{e}_+$	$\vec{e}_-$
$\vec{D}^{\Gamma_6,1/2}_{X_2^+}(3/2)$	$\frac{\mu_o^2}{8}$	$\frac{\mu_o^2}{8}$	$\frac{\mu_o^2}{4}$	0
$\vec{D}^{\Gamma_6,1/2}_{X_2^+}(1/2)$	0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_6,1/2}_{X_2^+}(-1/2)$	$\frac{\mu_o^2}{24}$	$\frac{\mu_o^2}{24}$	0	$\frac{\mu_o^2}{12}$
$\vec{D}^{\Gamma_6,1/2}_{X_2^+}(-3/2)$	0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_6,-1/2}_{X_2^+}(3/2)$	0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_6,-1/2}_{X_2^+}(1/2)$	$\frac{\mu_o^2}{24}$	$\frac{\mu_o^2}{24}$	$\frac{\mu_o^2}{12}$	0
$\vec{D}^{\Gamma_6,-1/2}_{X_2^+}(-1/2)$	0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_6,-1/2}_{X_2^+}(-3/2)$	$\frac{\mu_o^2}{8}$	$\frac{\mu_o^2}{8}$	0	$\frac{\mu_o^2}{4}$

$\vec{D}^{r,i}_{X_2^+}(\beta)$ \ $\vec{\varepsilon}_\lambda$	$\vec{e}_x$	$\vec{e}_y$	$\vec{e}_+$	$\vec{e}_-$
$\vec{D}^{\Gamma_7,1/2}_{X_2^+}(3/2)$	$\frac{\mu_o^2}{72}$	$\frac{\mu_o^2}{72}$	0	$\frac{\mu_o^2}{36}$
$\vec{D}^{\Gamma_7,1/2}_{X_2^+}(1/2)$	0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_7,1/2}_{X_2^+}(-1/2)$	$\frac{\mu_o^2}{24}$	$\frac{\mu_o^2}{24}$	$\frac{\mu_o^2}{12}$	0
$\vec{D}^{\Gamma_7,+1/2}_{X_2^+}(-3/2)$	0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_7,-1/2}_{X_2^+}(3/2)$	0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_7,-1/2}_{X_2^+}(1/2)$	$\frac{\mu_o^2}{24}$	$\frac{\mu_o^2}{24}$	0	$\frac{\mu_o^2}{12}$
$\vec{D}^{\Gamma_7,-1/2}_{X_2^+}(-1/2)$	0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_7,-1/2}_{X_2^+}(-3/2)$	$\frac{\mu_o^2}{72}$	$\frac{\mu_o^2}{72}$	$\frac{\mu_o^2}{36}$	0

$D^{\vec{\Gamma}_8 e \Gamma_6 \times \Gamma_3, i}_{X_2^+}(\beta)$ $\vec{\varepsilon}_\lambda$	$\vec{e}_x$	$\vec{e}_y$	$\vec{e}_+$	$\vec{e}_-$
$D^{\vec{\Gamma}_8, 3/2}_{X_2^+}(3/2)$	0	0	0	0
$D^{\vec{\Gamma}_8, 3/2}_{X_2^+}(1/2)$	$\frac{\mu_o^2}{8}$	$\frac{\mu_o^2}{8}$	0	$\frac{\mu_o^2}{4}$
$D^{\vec{\Gamma}_8, 3/2}_{X_2^+}(-1/2)$	0	0	0	0
$D^{\vec{\Gamma}_8, 3/2}_{X_2^+}(-3/2)$	$\frac{\mu_o^2}{24}$	$\frac{\mu_o^2}{24}$	$\frac{\mu_o^2}{12}$	0
$D^{\vec{\Gamma}_8, 1/2}_{X_2^+}(3/2)$	$\frac{\mu_o^2}{8}$	$\frac{\mu_o^2}{8}$	$\frac{\mu_o^2}{4}$	0
$D^{\vec{\Gamma}_8, 1/2}_{X_2^+}(1/2)$	0	0	0	0
$D^{\vec{\Gamma}_8, 1/2}_{X_2^+}(-1/2)$	$\frac{\mu_o^2}{24}$	$\frac{\mu_o^2}{24}$	0	$\frac{\mu_o^2}{12}$
$D^{\vec{\Gamma}_8, 1/2}_{X_2^+}(-3/2)$	0	0	0	0
$D^{\vec{\Gamma}_8, -1/2}_{X_2^+}(3/2)$	0	0	0	0
$D^{\vec{\Gamma}_8, -1/2}_{X_2^+}(1/2)$	$\frac{\mu_o^2}{24}$	$\frac{\mu_o^2}{24}$	$\frac{\mu_o^2}{12}$	0
$D^{\vec{\Gamma}_8, -1/2}_{X_2^+}(-1/2)$	0	0	0	0
$D^{\vec{\Gamma}_8, -1/2}_{X_2^+}(-3/2)$	$\frac{\mu_o^2}{8}$	$\frac{\mu_o^2}{8}$	0	$\frac{\mu_o^2}{4}$

$D^{\rightarrow\Gamma_8 \in \Gamma_6 \times \Gamma_3, i}_{X_2^+}(\beta)$	$\vec{\varepsilon}_\lambda$	$\vec{e}_x$	$\vec{e}_y$	$\vec{e}_+$	$\vec{e}_-$
$D^{\rightarrow\Gamma_8,-3/2}_{X_2^+}(3/2)$		$\frac{\mu_o^2}{24}$	$\frac{\mu_o^2}{24}$	0	$\frac{\mu_o^2}{12}$
$D^{\rightarrow\Gamma_8,-3/2}_{X_2^+}(1/2)$		0	0	0	0
$D^{\rightarrow\Gamma_8,-3/2}_{X_2^+}(-1/2)$		$\frac{\mu_o^2}{8}$	$\frac{\mu_o^2}{8}$	$\frac{\mu_o^2}{4}$	0
$D^{\rightarrow\Gamma_8,-3/2}_{X_2^+}(-3/2)$		0	0	0	0

$D^{\rightarrow\Gamma_8 \in \Gamma_6 \times \Gamma_5, i}_{X_2^+}(\beta)$	$\vec{\varepsilon}_\lambda$	$\vec{e}_x$	$\vec{e}_y$	$\vec{e}_+$	$\vec{e}_-$
$D^{\rightarrow\Gamma_8,3/2}_{X_2^+}(3/2)$		0	0	0	0
$D^{\rightarrow\Gamma_8,3/2}_{X_2^+}(1/2)$		$\frac{\mu_o^2}{12}$	$\frac{\mu_o^2}{12}$	0	$\frac{\mu_o^2}{6}$
$D^{\rightarrow\Gamma_8,3/2}_{X_2^+}(-1/2)$		0	0	0	0
$D^{\rightarrow\Gamma_8,3/2}_{X_2^+}(-3/2)$		$\frac{\mu_o^2}{36}$	$\frac{\mu_o^2}{36}$	$\frac{\mu_o^2}{18}$	0

$\vec{D}^{\Gamma_8 e \Gamma_6 \times \Gamma_5, i}_{X_2^+}(\beta)$	$\vec{\varepsilon}_\lambda$	$\vec{e}_x$	$\vec{e}_y$	$\vec{e}_+$	$\vec{e}_-$
$\vec{D}^{\Gamma_8,1/2}_{X_2^+}(3/2)$		$\frac{\mu_o^2}{12}$	$\frac{\mu_o^2}{12}$	$\frac{\mu_o^2}{6}$	0
$\vec{D}^{\Gamma_8,1/2}_{X_2^+}(1/2)$		0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_8,1/2}_{X_2^+}(-1/2)$		$\frac{\mu_o^2}{4}$	$\frac{\mu_o^2}{4}$	0	$\frac{\mu_o^2}{2}$
$\vec{D}^{\Gamma_8,1/2}_{X_2^+}(-3/2)$		0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_8,-1/2}_{X_2^+}(3/2)$		0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_8,-1/2}_{X_2^+}(1/2)$		$\frac{\mu_o^2}{4}$	$\frac{\mu_o^2}{4}$	$\frac{\mu_o^2}{2}$	0
$\vec{D}^{\Gamma_8,-1/2}_{X_2^+}(-1/2)$		0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_8,-1/2}_{X_2^+}(-3/2)$		$\frac{\mu_o^2}{12}$	$\frac{\mu_o^2}{12}$	0	$\frac{\mu_o^2}{6}$
$\vec{D}^{\Gamma_8,-3/2}_{X_2^+}(3/2)$		$\frac{\mu_o^2}{36}$	$\frac{\mu_o^2}{36}$	0	$\frac{\mu_o^2}{18}$
$\vec{D}^{\Gamma_8,-3/2}_{X_2^+}(1/2)$		0	0	0	0
$\vec{D}^{\Gamma_8,-3/2}_{X_2^+}(-1/2)$		$\frac{\mu_o^2}{12}$	$\frac{\mu_o^2}{12}$	$\frac{\mu_o^2}{6}$	0
$\vec{D}^{\Gamma_8,-3/2}_{X_2^+}(-3/2)$		0	0	0	0

CHAPITRE V

INFLUENCE DU COUPLAGE ELECTRON - PHONON : STRUCTURE FINE DU SPECTRE EXCITONIQUE DE CUCL(*)

V.1. INTRODUCTION

Dans les semiconducteurs à caractère ionique, les électrons et les trous interagissent fortement avec le champ des phonons optiques longitudinaux. Par suite de ce couplage, l'Hamiltonien d'interaction effectif entre les particules d'un système (électrons, trous) n'est plus coulombien, tandis que les masses effectives doivent être renormalisées. Ces effets conduisent à un déplacement et à une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques des complexes excitoniques.

Différents auteurs ont étudié l'interaction effective électron-trou résultant des effets de polarisation (Haken 1956a, 1956b, Meyer 1956, Shindo 1970, Mahanti et Varma 1970, Zimmermann 1971, Sak 1972, Pollmann et Büttner 1975, Bednarek et al. 1977). Haken a obtenu un Hamiltonien effectif pouvant être utilisé pour des systèmes dont les rayons sont assez grands. Cette condition est réalisée pour les complexes excitoniques ainsi que pour les états excités de l'exciton. Dans ce chapitre, nous illustrons l'influence des effets de polarisation en étudiant la levée de dégénérescence orbitale des états excitoniques. A cet effet, nous nous plaçons dans l'approximation du potentiel de Haken. Au paragraphe V.2, nous calculons en perturbation la décomposition des niveaux excitoniques. Au paragraphe V.3, nous appliquons nos résultats au spectre excitonique du chlorure cuivreux.

(*) Stébé et Certier (1972).

V.2. DEPLACEMENT DES NIVEAUX EXCITONIQUES EN INTERACTION AVEC LES PHONONS

V.2.1. Potentiel effectif d'interaction électron-trou.

Dans le cadre de la théorie du polaron de Fröhlich (1950), l'Hamiltonien d'interaction d'un exciton avec le champ de la polarisation cristalline s'écrit (Haken 1973) :

$$H = H_X^o + H_{ph} + H_{int} \cdot \qquad (5.2.1)$$

H_X^o traduit l'interaction coulombienne entre un électron et un trou :

$$H_X^o = \frac{p_e^2}{2m_e^*} + \frac{p_h^2}{2m_h^*} + \frac{e^2}{\varepsilon_\infty |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \qquad (5.2.2)$$

où la constante diélectrique optique ε_∞ rend compte des effets de polarisation électronique. L'Hamiltonien

$$H_{ph} = \hbar\omega_{LO} \sum_{\vec{q}} b_{\vec{q}}^+ b_{\vec{q}} \qquad (5.2.3)$$

décrit les vibrations optiques longitudinales du réseau, de pulsations ω_{LO} supposées indépendantes des vecteurs d'onde $\vec{q}$. $b_{\vec{q}}^+$ est l'opérateur de création d'un phonon. Le dernier terme de (5.2.1) correspond à l'interaction entre la paire électron-trou et le réseau :

$$H_{int} = \sum_{\vec{q}} [V_{\vec{q}} b_{\vec{q}} (e^{i\vec{q}.\vec{r}_e} - e^{i\vec{q}.\vec{r}_h}) + h.c.]. \qquad (5.2.4)$$

Les coefficients de couplage V_q sont de la forme :

$$V_{\vec{q}} = i\left[\frac{2\pi}{|\vec{q}|} \frac{e^2}{\Omega} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_o}\right)\hbar\omega\right]^{1/2} \qquad (5.2.5)$$

ε_o est la constante diélectrique statique du réseau. L'importance du couplage est caractérisé par les constantes :

$$\alpha_{e,h} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_o}\right) \frac{e^2}{\hbar\omega} \frac{1}{\rho_{e,h}} , \qquad (5.2.6)$$

où $\rho_{e,h} = (\hbar/2m^*_{e,h}\omega)^{1/2}$ désigne le rayon de polaron de l'électron (du trou).

Lorsque les couplages sont faibles ($\alpha_{e,h} \leqslant 1$), l'Hamiltonien d'interaction peut être traité en perturbation. (Mahutte et al. 1972). Pour des couplages intermédiaires ($1 \leqslant \alpha_{e,h} \leqslant 6$), il est plus indiqué de résoudre l'équation de Schrödinger relative à (5.2.1) par une méthode variationnelle. En utilisant les fonctions de polaron de Lee, Low et Pines (1953), Haken (1956a, 1956b) obtient le potentiel d'interaction effectif électron-trou :

$$V(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon_o r} + V'(r)$$

$$V'(r) = -\frac{e^2}{2\varepsilon_o r}\left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} - 1\right)\left(e^{-r/\rho_e} + e^{-r/\rho_h}\right). \qquad (5.2.7)$$

Sa validité est limitée aux rayons excitoniques assez grands par rapport aux rayons de polarons de l'électron et du trou. Dans ce cas, la contribution non coulombienne V'(r) devient faible. Les effets de polarisation conduisent aussi à "renormaliser" les masses effectives des électrons et des trous. Pour des couplages faibles ou intermédiaires, les masses de polaron s'écrivent :

$$m^{**}_{e,h} = m^*_{e,h}\,(1+\alpha_{e,h}/6). \qquad (5.2.8)$$

V.2.2. Décomposition des états excitoniques.

Lorsque les rayons excitoniques sont suffisamment grands, V'(r) peut être traité en perturbation. Song (1967) a évalué la correction aux états excitoniques 1s, 2s et 3s de CuCl. Nous remarquons que le caractère non coulombien de la perturbation provoque également la levée de la dégénerescence des états excitoniques d'ordre $n \geqslant 2$.

L'énergie d'un état excitonique $|nl\rangle$ s'écrit, au premier ordre :

$$E_{nl}^{(1)} = E_n^{(o)} + \Delta E_{nl}, \qquad (5.2.9)$$

avec

$$\Delta E_{nl} = \langle nl|V'|nl\rangle. \qquad (5.2.10)$$

Dans ce qui suit, nous nous plaçons dans un système d'unités atomiques $\varepsilon_o\hbar^2/\mu^* e^2$ et $\mu^* e^4/\varepsilon_o{}^2\hbar^2$ pour les longueurs et l'énergie. $\mu^* = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ est la masse excitonique réduite. Les fonctions d'onde non perturbées sont les fonctions radiales hydrogénoïdes :

$$R_{nl}(r) = \frac{2^{l+1}}{n^{l+2}} \left[\frac{(n+1)!}{(n-l-1)!}\right]^{1/2} \frac{1}{(2l+1)!}\, e^{-r/n} \cdot r^l {}_1F_1(-n+l+1, 2l+2, 2r/n). \qquad (5.2.11)$$

${}_1F_1$ est la fonction hypergéométrique dégénérée. En posant :

$$K_{ne} = l+n/2\rho_e; \quad K_{nh} = l+n/2\rho_h, \qquad (5.2.12)$$

nous obtenons :

$$\Delta E_{nl} = -\frac{1}{2n^2}\left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} - 1\right) \frac{(n+1)!}{(n-l-1)!\,(2l+1)!}\left[J(K_{ne}) + J(K_{nh})\right], \qquad (5.2.13)$$

avec :

$$J(x) = \frac{\Gamma^2(2l+2)\,\Gamma(2n)}{\Gamma^2(n+l+1)}\, x^{-2n}(x-1)^{2n-2l-2} \cdot {}_2F_1\left[-n+l+1,\ -n+l+1,\ 1-2n,\ x(x-2)/(x-1)^2\right]. \qquad (5.2.14)$$

${}_2F_1$ est la fonction hypergéométrique.
D'où finalement :

$$\Delta E_{nl} = -\frac{1}{2n^2}\left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} - 1\right) \frac{(2n-1)!}{(n+1)!\,(n-l-1)!} \sum_{i=e,h} K_{ni}^{-2n}\,(K_{ni}-1)^{2(n-l-1)} \cdot {}_2F_1\left[-n+l+1,\ -n+l+1,\ 1-2n,\ K_{ni}(K_{ni}-2)/(K_{ni}-1)^2\right]. \qquad (5.2.15)$$

En posant :

$$S_n^j = \frac{n}{2}\left(1/K_{ne}^j + 1/K_{nh}^j\right) \qquad (5.2.16)$$

et $$K = \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} - 1\right), \qquad (5.2.17)$$

nous obtenons les contributions suivantes pour les quatre premiers niveaux excitoniques :

$$\Delta E_{10} = -\ 4\ K\ S_1^2$$

$$\Delta E_{20} = -\ \frac{1}{4}\ K\ (\ 2\ S_2^2 - 4\ S_2^3 + 3\ S_2^4\ )$$

$$\Delta E_{21} = -\ \frac{1}{4}\ K\ S_2^4$$

$$\Delta E_{30} = -\ \frac{4}{6561}\ K\ (\ 243\ S_3^2 - 648\ S_3^3 + 864\ S_3^4 - 576\ S_3^5 + 160\ S_3^6\ )$$

$$\Delta E_{31} = -\ \frac{64}{6561}\ K\ (\ 9\ S_3^4 - 12\ S_3^5 + 5\ S_3^6\ )$$

$$\Delta E_{32} = -\ \frac{64}{6561}\ K\ S_3^6$$

$$\Delta E_{40} = -\ \frac{1}{4096}\ K\ (\ 256\ S_4^2 - 768\ S_4^3 + 1248\ S_4^4 - 1216\ S_4^5 + 720\ S_4^6 - 240\ S_4^7 + 35\ S_4^8\ )$$

$$\Delta E_{41} = -\ \frac{1}{4096}\ K\ (\ 160\ S_4^4 - 320\ S_4^5 + 280\ S_4^6 - 120\ S_4^7 + 21\ S_4^8\ )$$

$$\Delta E_{42} = -\ \frac{1}{4096}\ K\ (\ 24\ S_4^6 - 24\ S_4^7 + 7\ S_4^8\ )$$

$$\Delta E_{43} = -\ \frac{1}{4096}\ K\ S_4^8. \qquad (5.2.18)$$

V.3. STRUCTURE FINE DES RAIES EXCITONIQUES DU CHLORURE CUIVREUX

La figure V3-1 reproduit la partie supérieure du spectre d'absorption excitonique obtenu à basse température (Sauder 1968). Les raies situées à 27151 cm^{-1} et 27298 cm^{-1} résultent de transitions dipolaires permises vers les états 2s et 3s de

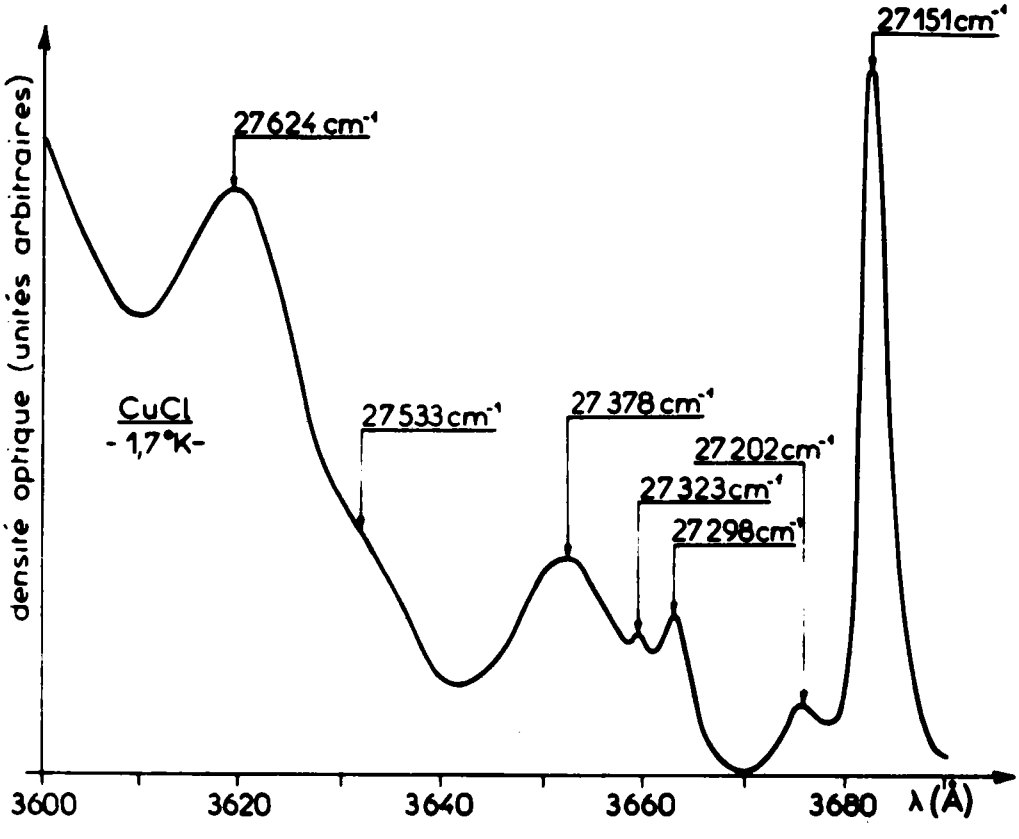


Fig. V3-1 : Détail du densitogramme du spectre excitonique intrinsèque de CuCl à 1,7° K (d'après Sauder 1968).

symétrie Γ_5 (Ringeissen et Nikitine 1967). La série excitonique n'est pas hydrogénoïde. La raie de structure fine située à 27202 cm^{-1} se renforce sous l'action d'un champ électrique (Nikitine et al. 1962). Elle a été attribuée à une transition vers un état 2p.

Différentes perturbations peuvent expliquer cette décomposition. L'interaction d'échange électron-trou n'affecte que les états s. Au chapitre III, nous avons vu que son influence était assez importante pour l'état fondamental : ΔE_{SR} (n=1) = 49 cm^{-1}. On peut prévoir que l'effet d'échange "remonte" le niveau 2s(Γ_2) de $49/2^3 \simeq 6$ cm^{-1} par rapport aux niveaux 2s(Γ_2) et 2p. Ce résultat n'explique ni la décomposition observée (51 cm^{-2}), ni les positions relatives des raies 2s et 2p. Les corrections de cellule centrale peuvent être appréciables à l'état fondamental. Le rayon excitonique (7,03 Å) est alors comparable à la distance cuivre-cuivre (5,41 Å). Pour les états excités, ce rayon devient plus important et nous ne nous attendons pas à une décomposition importante résultant de cette perturbation. Enfin, les mesures des masses et des constantes diélectriques ne font guère apparaître d'anisotropie prononcée. Il reste à envisager l'influence des effets de polarisation.

Les paramètres du couplage électron-phonon figurent dans le tableau V3-1. Le potentiel de Haken s'applique dans la mesure où le rayon excitonique reste supérieur aux rayons de polaron de l'électron et du trou. Cette condition n'est pas réalisée à l'état fondamental. La situation est plus favorable pour les états excités. En effet : a_X(n=2) = 36 Å; a_X(n=3) = 86 Å (Ringeissen et Nikitine 1967).

Les résultats de nos calculs figurent dans le tableau V3-2. Nos valeurs confirment celles obtenues par Song (1967) pour les états s. Les énergies de liaison obtenues avec la masse calculée : $m_e^* = 0{,}50\ m_o$, sont trop grandes. La constante de Rydberg est très sensible à une variation de la masse effective de l'électron. En ajustant les énergies expérimentales et théoriques pour le niveau n = 3, Song obtient la masse effective

Tableau V3-1 : Paramètres physiques pour CuCl.

m_e^*/m_o	m_h^*/m_o	ε_o	ε_∞	$\hbar\omega(cm^{-1})$	α_e	α_h	ρ_e(Å)	ρ_h(Å)
0,50(1)	13(1)	7,4(2)	3,8(2)	220(2)	2	10	17	3

(1) Song (1967).
(2) Ringeissen et Nikitine (1967).

0,28 m_o, en accord avec la masse 0,23 m_o, calculée plus récemment par Calabrese et Fowler (1973). Cette masse ajustée correspond à la masse de polaron m_e^{**} = 0,35 m_o, proche de la masse expérimentale m_e^{exp} = 0,41 m_o (Ringeissen et Nikitine 1967).

Les énergies de liaison calculées avec la masse ajustée sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales. Nous retrouvons la disposition observée des niveaux 2s et 2p. La différence d'énergie calculée $\Delta E(2s-2p)$ = 26 cm^{-1} est en accord raisonnable avec l'écart expérimental (51 cm^{-1}). Nous confirmons ainsi l'interprétation de la raie située à 27202 cm^{-1}. La raie située à 27323 cm^{-1} n'a pas été interprétée avec certitude. Nos résultats suggèrent qu'elle pourrait être associée aux niveaux 3s ou 3p.

La correction due au couplage électron-phonon n'est pas négligeable. Elle reste appréciable pour le niveau n = 4.

Nous avons négligé les termes d'ordre supérieur dans le calcul de perturbation. La contribution des termes d'ordre deux au déplacement 2s-2p a été estimée à 17 % (Lam et Varshni 1974). La détermination directe des énergies E_{nl} par une méthode variationelle (Bajaj 1974, Pollmann 1975) ne modifie pas sensiblement nos résultats. Le potentiel effectif obtenu par Bednarek et al. (1977) conduit à un meilleur accord avec l'expérience pour l'état fondamental.

En conclusion, nous pensons que le potentiel de Haken reste une bonne approximation pour estimer l'influence des effets de polarisation sur l'énergie de liaison des complexes excitoniques d'orbites assez grandes.

Tableau V3-2 : Niveaux excitoniques de CuCl (Série fine).

Résultats expérimentaux[1]			Energies calculées (cm^{-1})					
$h\nu(\infty) = 27388\ cm^{-1}$			Niveaux		$m_e^* = 0,50\ m_o$		$m_e^* = 0,28\ m_o$	
$h\nu(cm^{-1})$	$E(cm^{-1})$	Interprétation	n	l	$E_n^{(o)}$	$E_n^{(1)}$	$E_n^{(o)}$	$E_n^{(1)}$
25865	1523	1s	1	0	1339	2620	703	1224
27151	237	2s	2	0	335	494	176	236
27202	186	2p		1		437		210
27298	90	3s	3	0	149	193	78	95
				1		174		87
				2		160		81
27323	65							
			4	0	84	118	44	54
				1		112		51
				2		108		48
				3		103		46
27368	10							

(1) Ringeissen et Nikitine (1967)
Sauder (1968)

CHAPITRE VI

LIAISON DES EXCITONS CHARGES AVEC CERTAINS CENTRES D'IMPURETES

VI.1. INTRODUCTION

Dans les premiers chapitres, le cristal n'intervient que par ses propriétés de symétrie. Au chapitre précédent, nous avons tenu compte de l'interaction électron-phonon dans un cristal parfait traité dans l'approximation continue. En réalité, un cristal comporte toujours un certain nombre d'impuretés. La présence de ces dernières constitue une des caractéristiques essentielles des semiconducteurs, en liaison avec leurs applications technologiques.

La théorie des impuretés faiblement liées est bien connue (Kohn 1957). Les résultats obtenus sont souvent en bon accord avec l'expérience. Par contre, il n'existe pas encore de théorie satisfaisante pour les impuretés fortement liées ou de nature isoélectronique. Une des difficultés provient du fait que le potentiel d'interaction effectif cesse d'être coulombien pour les petites séparations.

Ces centres d'impureté peuvent jouer un rôle important pour les propriétés des états excités électroniques du cristal. En effet, ils pourraient se comporter comme des centres de nucléation (Sauer 1974) vis à vis de certains complexes mobiles (excitons, excitons chargés, molécules excitoniques, agglomérats électron-trou plus importants), conduisant ainsi à des états plus stables du cristal. La capture d'excitons libres par des impuretés neutres conduit aux états de complexes exciton-donneur-neutre (D^{o},X) ou bien exciton-accepteur neutre (A^{o},X). Ces derniers s'interprètent aussi comme résultant de la liaison d'excitons chargés avec des impuretés ionisées.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier la

stabilité des complexes $(D^+,X^-) \equiv (D^o,X)$ et $(A^-,X_2^+) \equiv (A^o,X)$.

Lampert (1958) envisagea la possiblité de leur existence par analogie avec les composés atomiques et moléculaires et estima leurs énergies de liaison dans certains cas limites (Lampert 1958, Kohn 1960, Hopfield 1964).

Haynes (1960) identifia pour la première fois des transitions faisant intervenir ces états dans le spectre de photoluminescence du silicium. Depuis, les complexes d'excitons liés ont été observés dans une grande variété de semiconducteurs. Mentionnons quelques articles fondamentaux (Thomas et al. 1962, Reynolds et al. 1965, Halsted et al. 1965), ou de synthèse (Halsted 1967, Broser 1966, Dean 1966, Johnson 1967, Thomas 1968, Landsberg 1970, Shionoya 1970, Schröder 1973). L'identification expérimentale est grandement facilitée par des études magnétooptiques, dont l'utilité a été démontrée par Thomas et Hopfield (1961) dans le cas du sulfure de cadmium.

Le premier calcul de l'énergie de liaison du complexe (D^o,X) est dû à Munschy (1967). Les résultats obtenus sont en accord avec les estimations de Hopfield (1964). Sharma et Rodriguez (1967) ont repris ce calcul avec une fonction d'onde de James et Coolidge (1933) plus élaborée, mais sans obtenir d'amélioration substancielle. Cela provient de l'expression assez simple du potentiel électronique utilisé dans le cadre de l'approximation de Born et Oppenheimer. De plus, la courbe décrivant l'énergie de liaison passe par un minimum pour $m_e^*/m_h^* \simeq 0,2$, ce qui est contraire aux prévisions de Munschy (1972), qui a démontré l'existence d'un domaine d'instabilité pour les complexes (D^o,X) et (A^o,X). Ce point n'a pas été vérifié par le calcul de Pan et al. (1976).

Les études précédentes ne tiennent pas compte des couplages électron-phonon. Schmidt (1969) a montré que ces derniers, traités dans l'approximation de Haken, pouvaient conduire à l'existence d'une barrière de potentiel pour l'interaction exciton-exciton. Ce résultat est confirmé par les travaux récents de Tosatti (1974), Schmidt (1975) et Nanda-

kumaran et Sinha (1975). Il pourrait s'appliquer à l'interaction d'un exciton avec une impureté neutre.

L'objet de l'étude qui suit est double. D'une part, faisant abstraction des effets de polarisation, nous nous proposons de confirmer l'existence d'un domaine d'instabilité pour liaison des complexes (D^o,X) et (A^o,X). Nous montrons d'autre part comment les effets de polarisation peuvent conduire à l'instabilité du complexe (D^o,X) dans certaines substances à caractère ionique marqué.

Au paragraphe suivant, nous établissons tout d'abord quelques propriétés générales des solutions de l'équation de Schrödinger, en négligeant les effets de polarisation. Au paragraphe VI.3, nous calculons l'énergie de liaison du complexe (A^o,X) à l'aide d'une fonction d'onde de type atomique. Nous confirmons l'existence d'un domaine d'instabilité. Au paragraphe VI.4, nous étudions l'influence des effets de polarisation sur l'énergie de liaison du complexe (D^o,X). Au dernier paragraphe enfin, nous résumons nos conclusions.

VI.2. PROPRIETES GENERALES DES SOLUTIONS DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER

En suivant la procédure développée au chapitre I, il est possible d'obtenir un Hamiltonien effectif à quatre particules pour les complexes (D^o,X) et (A^o,X). Une difficulté nouvelle se présente toutefois : le potentiel dû aux impuretés diffère selon la nature chimique de ces dernières, par suite des corrections de cellule centrale. Celles-ci peuvent être estimées à partir de certains résultats expérimentaux relatifs aux niveaux excités des impuretés (Hönerlage et al. 1975), mais il n'existe encore aucune théorie permettant d'en tenir compte à priori.

Dans cette étude, nous nous limitons aux complexes correspondant à des impuretés d'énergies de liaison faibles. Nous négligeons également les effets d'échange, dont l'importance relative est moindre ici que dans le cas des excitons chargés.

L'Hamiltonien effectif pour le complexe (D^o,X) s'écrit :

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*}\nabla_3^2 - \frac{e^2}{\varepsilon}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{1h}}\right.$$

$$\left. + \frac{1}{r_{2h}} - \frac{1}{r_h} - \frac{1}{r_{12}}\right). \qquad (6.2.1)$$

Les notations 1 et 2 sont relatives aux particules de même charge. Les masses effectives des électrons et du trou sont supposées isotropes .

L'étude des complexes (D^o,X) et (A^o,X) est formellement équivalente en échangeant les rôles des électrons et des trous. Afin de tirer parti de cette symétrie, il est préférable de choisir deux systèmes d'unités différents pour les deux complexes. Pour (D^o,X), nous utilisons le système d'unités déjà défini au chapitre II. Les unités choisies pour (A^o,X) s'en déduisent en échangeant les masses de l'électron et du trou. Dans ce qui suit, nous désignerons ces deux systèmes par "unités du donneur, u.d." et "unités de l'accepteur, u.a." respectivement. Les opérateurs énergie cinétique et potentielle s'écrivent alors :

$$T^{ud}_{(D^o,X)}(\sigma) = T^{ua}_{(A^o,X)}(1/\sigma) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{\sigma}{2}\nabla_3^2, \qquad (6.2.2)$$

$$V^{ud}_{(D^o,X)} = V^{ua}_{(A^o,X)} = -\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_3}\,. \qquad (6.2.3)$$

σ' désigne le rapport des masses effectives de l'électron et du trou. Nous nous limitons à l'étude de l'état fondamental dont l'énergie est valeur propre de l'Hamiltonien

$$H(\sigma) = T(\sigma) + V. \qquad (6.2.4)$$

La fonction enveloppe est solution de l'équation de Schrödinger

$$H(\sigma)\,|\phi(\sigma)\rangle = E(\sigma)\,|\phi(\sigma)\rangle \ . \qquad (6.2.5)$$

Les énergies des deux complexes se déduisent l'une de l'autre. En effet, en remarquant que

$$\frac{1}{\sigma}\, T^{ud}_{(D^o,X)}(\sigma) = T^{ua}_{(D^o,X)}(\sigma) \ , \qquad (6.2.6)$$

et en utilisant les relations (6.2.2) et (6.2.3), on peut voir que :

$$E^{ud}_{(D^o,X)}(\sigma) = E^{ua}_{(A^o,X)}(1/\sigma) = \frac{1}{\sigma}\, E^{ua}_{(D^o,X)}(\sigma)$$

$$= \frac{1}{\sigma}\, E^{ud}_{(A^o,X)}(1/\sigma) . \qquad (6.2.7)$$

Dans les cas limites où σ tend vers zéro ou bien vers l'infini, les deux complexes deviennent analogues à la molécule d'hydrogène H_2 ou bien à l'ion hydrogène H^-, de sorte que :

$$E^{ua}_{(A^o,X)}(\sigma\to 0) = E^{ud}_{(D^o,X)}(\sigma\to\infty) = \frac{-E_{H^-}}{2E_H} = -\,0{,}5277510$$

(Pekeris 1962)

$$E^{ua}_{(A^o,X)}(\sigma\to\infty) = E^{ud}_{(D^o,X)}(\sigma\to 0) = \frac{-E_{H_2}}{2E_H} = -\,1{,}17447498$$

(Kolos et Wolniewicz 1968)

(6.2.8)

Lorsque $\sigma = 1$, les deux complexes possèdent la même énergie :

$$E^{ud}_{(D^o,X)}(1) = E^{ua}_{(A^o,X)}(1) \ . \qquad (6.2.9)$$

Dans les cas intermédiaires, le théorème de Hellmann-Feynman permet de prévoir le sens des variations des énergies :

$$\frac{d\,E^{ud}_{(D^o,X)}(\sigma)}{d\,\sigma} = < \frac{d\,H^{ud}_{(D^o,X)}}{d\,\sigma} > = \frac{1}{2} < P_h^{\,2} > \geqslant 0$$

$$\frac{d\,E^{ua}_{(A^o,X)}(\sigma)}{d\,\sigma} = - \frac{1}{2\sigma^2} < P_e^{\,2} > \leqslant 0. \qquad (6.2.10)$$

De plus la concavité de la fonction $E(\sigma)$ et toujours dirigée vers le bas :

$$(D^\circ,X): \frac{d^2\,E(\sigma)}{d\sigma^2} = 2 < \frac{\partial}{\partial\phi}\,\phi(\sigma)\,|E(\sigma) - H(\sigma)|\,\frac{\partial}{\partial\phi}\,\phi(\sigma) > < 0. \qquad (6.2.11)$$

D'autres relations intéressantes peuvent être obtenues. En particulier pour (D^o,X), les inégalités (Munschy 1972) :

$$- \frac{E(\sigma)}{2+\sigma} \leqslant \frac{dE(\sigma)}{d\,\sigma} \leqslant - \frac{E(\sigma)}{\sigma(1+2\sigma)} \quad \text{si } \sigma \leqslant 1$$

$$- \frac{E(\sigma)}{\sigma(1+2\sigma)} \leqslant \frac{dE(\sigma)}{d\,\sigma} \leqslant - \frac{E(\sigma)}{2+\sigma} \quad \text{si } \sigma \geqslant 1$$

$$\frac{dE(1)}{d\,\sigma} = - \frac{1}{3}\,E(1), \qquad (6.2.12)$$

conduisent à majorer et minorer l'énergie :

$$\frac{1+2\sigma}{3\sigma}\,E(1) \leqslant E(\sigma) \leqslant \frac{3}{2+\sigma}\,E(1). \qquad (6.2.13)$$

La stabilité des complexes (D^o,X) et (A^o,X) est assurée lorsque σ tend vers zéro ou l'infini, par suite des relations (6.2.8). Dans les cas intermédiaires, il est nécessaire de comparer les énergies $E_{(D^o,X)}$ et $E_{(A^o,X)}$ à celles des produits de dissociation, qui sont au nombre de quatre : (D^o+X), (D^-+h), $(D^+ + X^-)$, $(D^+ + e + e + h)$. Le dernier correspond à la dissociation totale, et donc à l'absence de liaison. Le

deuxième correspond à une impureté chargée négativement, et son énergie est, en unités atomiques, égale à celle de l'ion hydrogène H^- : $E^{ud}_{(D^-+h)} = E_{H^-} = -0{,}5277510$. Les résultats obtenus au chapitre II nous permettent d'affirmer que $E^{ud}_{(D^++X^-)} \geqslant E^{ud}_{(D^-+h)}$. Par conséquent, les produits de dissociation les plus stables sont (D^O+X) et (D^-+h). Comme

$$E_{(D^O+X)} = E_D + E_X(\sigma) = 0{,}5 + \frac{0{,}5}{1+\sigma} , \qquad (6.2.14)$$

il est facile de voir que le système (D^O+X) est plus stable que le système (D^-+h) à condition que $\sigma \leqslant 17{,}017$.

Les considérations précédentes se transposent sans difficulté au cas du complexe (A^O,X). Pour ce dernier, les produits de dissociation les plus stables sont les systèmes (A^O+X) et (A^++e), le premier étant plus stable que le second lorsque $\sigma \geqslant 1/17{,}017 = 0{,}0588$.

L'existence d'un domaine d'instabilité $\sigma_c^{inf} \leqslant \sigma \leqslant \sigma_c^{sup}$ a été mise en évidence par Munschy (Munschy 1972, Munschy et Carabatos 1973) pour le complexe (D^O,X) :

$$(D^O,X) \ : \begin{cases} 1{,}1 \leqslant \sigma_c^{inf} \leqslant 2 \\ \\ \sigma_c^{sup} \leqslant 3{,}1 \end{cases} \qquad (6.2.15)$$

En échangeant le rôle des électrons et des trous, on peut obtenir des résultats analogues pour un exciton lié à un accepteur neutre :

$$(A^O,X) \ : \begin{cases} \sigma_c^{inf} \geqslant 0{,}32 \\ \\ 0{,}5 \leqslant \sigma_c^{sup} \leqslant 0{,}91 \end{cases} \qquad (6.2.16)$$

Au paragraphe suivant, nous confirmons l'existence de ce domaine et donnons une expression améliorée de σ_c^{inf}.

Soulignons que toutes les conclusions précédentes dépendent de la forme de l'Hamiltonien (6.2.4), qui ne dé-

crit pas exactement les systèmes considérés et suppose des approximations assez sévères. L'écriture de l'opérateur énergie cinétique est subordonnée à la validité de l'approximation de la masse effective, tandis que l'opérateur énergie potentielle ne tient compte, ni des éventuelles corrections de cellule centrale, ni de l'influence des effets de polarisation. L'importance de ces derniers sera mise en évidence au paragraphe VI.4.

VI.3. ENERGIE DE LIAISON DU COMPLEXE EXCITON-ACCEPTEUR NEUTRE. EXISTENCE D'UN DOMAINE D'INSTABILITE

VI.3.1. Méthode de résolution.

Dans ce calcul, nous nous intéressons plus spécialement aux valeurs de σ inférieures à 1 parmi lesquelles les relations (6.2.16) situent le domaine d'instabilité recherché. Pour σ supérieur à 1, nous pouvons déduire les énergies du complexe (A^o,X) de celles obtenues pour (D^o,X) au moyen des relations de symétrie (6.2.7). Lorsque σ tend vers zéro, il vaut mieux choisir une méthode de type atomique, analogue à celle que nous développons au chapitre II. Cette méthode présente l'avantage d'éviter les problèmes liés à l'approximation de Born et Oppenheimer, ainsi que le calcul assez difficile, et coûteux en temps machine, d'intégrales à deux centres.

Les hypothèses de base utilisées ici sont celles exposées au paragraphe précédent. Dans le système d'unités de "l'accepteur", l'Hamiltonien effectif pour la fonction enveloppe prend la forme :

$$H = T_h + \frac{1}{\sigma} T_e + V$$

$$T_h = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)$$

$$T_e = -\frac{1}{2}\nabla_e^2$$

$$V = -\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_e} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1e}} - \frac{1}{r_{2e}}. \qquad (6.3.1)$$

Pour des valeurs de σ peu élevées, l'électron est situé assez loin du centre accepteur et des deux trous. Nous pouvons alors négliger les distances électrons-trous dans l'écriture de la fonction d'onde enveloppe :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_e) \equiv \phi(r_1, r_2, r_{12}, r_e)$$

$$= \psi(kr_1, kr_2, kr_e, kr_{12}), \qquad (6.3.2)$$

où nous avons introduit le facteur d'échelle k qui traduit l'effet d'écran subit par les trois particules. Ce facteur est nécessairement positif. La fonction d'essai ψ choisie pour l'état fondamental est une combinaison linéaire de fonctions de base symétrisées quant à l'échange des deux particules identiques :

$$\psi = \sum_{ijmn} c_{ijmn} \mid ijmn >,$$

$$\mid ijmn > = \frac{1}{2}(1+P_{ij}) \exp\left[-(r_1+r_2) - \gamma r_e\right]$$

$$\cdot\, r_1^i\, r_2^j\, r_e^m\, r_{12}^n\,, \qquad (6.3.3)$$

où P_{ij} désigne l'opérateur de permutation des deux particules i et j. Les exposants i, j, m, n sont positifs ou nuls, pairs ou impairs, mais $i \geqslant j$. Le facteur $\gamma \geqslant 0$ traduit le fait que l'électron possède une charge et une masse différentes de celles des trous.

La détermination variationnelle de l'énergie et de la fonction d'onde de l'état fondamental revient à réaliser la condition

$$\bar{E} = \frac{<\phi|H|\phi>}{<\phi|\phi>} = \min, \qquad (6.3.4)$$

où la valeur moyenne de l'énergie $\bar{E}$ peut s'écrire :

$$\bar{E} = k^2 \frac{M}{N} - k \frac{L}{N}. \qquad (6.3.5)$$

Les formes quadratiques M, L et N sont définies à partir des coefficients variationnels c_{ijmn} ainsi que des éléments de matrice des opérateurs énergie cinétique et potentielle :

$$M = \underset{\sim}{c}^{+} \underset{\sim}{T} \underset{\sim}{c}$$

$$L = - \underset{\sim}{c}^{+} \underset{\sim}{V} \underset{\sim}{c}$$

$$N = \underset{\sim}{c}^{+} \underset{\sim}{S} \underset{\sim}{c}, \qquad (6.3.6)$$

où c désigne la matrice des coefficients, tandis que les matrices $\underset{\sim}{T} = \underset{\sim}{T}_h + \frac{1}{\sigma} \underset{\sim}{T}_e$, $\underset{\sim}{V}$ et $\underset{\sim}{S}$ sont définies par les relations :

$$T^{i'j'm'n'}_{i\ j\ m\ n} = \langle i'j'm'n' | T | ijmn \rangle$$

$$V^{i'j'm'n'}_{i\ j\ m\ n} = \langle i'j'm'n' | V | ijmn \rangle$$

$$S^{i'j'm'n'}_{i\ j\ m\ n} = \langle i'j'm'n' | ijmn \rangle, \qquad (6.3.7)$$

où T désigne l'opérateur énergie cinétique totale, $T = T_h + \frac{1}{\sigma} T_e$. Lorsque le rapport des masses effectives tend vers zéro, l'électron cesse d'être lié. Les éléments de matrice s'expriment tous en fonction des deux intégrales :

$$W_o(ijmn) = \int d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_e \exp\left[-2(r_1+r_2)-2\gamma r_e\right] r_1^i\, r_2^j\, r_e^m\, r_{12}^n$$

$$W_1(ijmn) = \int d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_e \exp\left[-2(r_1+r_2)-2\gamma r_e\right] r_1^i r_2^j r_e^m r_{12}^n\, \frac{1}{r_{1e}}$$

(6.3.8)

Leurs expressions, ainsi que celles des éléments de matrices, ont été reportées dans les appendices AVI3[1] et AVI3[2].

La condition d'extrémalisation (6.3.4) s'écrit :

$$\bar{E}_{min} \iff \frac{\partial \bar{E}}{\partial k} = 0 \; ; \; \frac{\partial \bar{E}}{\partial \gamma} = 0 \; ; \; \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_{ijmn}} = 0 \; \forall \; i,j,m,n, \qquad (6.3.9)$$

et conduit, pour γ fixé, aux relations :

$$k = L/2M \; ; \; E = - L^2/4MN = - k^2 M/N. \qquad (6.3.10)$$

Remarquons que les formes quadratiques M, N et L restent fonctions du facteur γ et des coefficients c_{ijmn}. La troisième équation est équivalente à un système d'équations linéaires en c_{ijmn} :

$$(k^2 \underset{\sim}{T} + k \underset{\sim}{V} - E \underset{\sim}{S}) \underset{\sim}{c} = 0 \quad (\gamma \text{ fixé}). \qquad (6.3.11)$$

Cette équation peut être résolue directement pour γ et k fixés, la solution obtenue étant ensuite optimalisée en faisant varier k et γ. Cette méthode empirique risque d'être longue et coûteuse. Il est plus intéressant d'établir un algorithme itératif permettant, pour γ fixé, d'obtenir de nouvelles valeurs de k à partir de l'énergie calculée avec une valeur initiale de k. A cet effet, étudions le comportement asymptotique du système lorsque les trois particules mobiles sont éloignées vers l'infini, indépendamment les unes des autres. Alors, les corrélations entre particules mobiles peuvent être négligées et la fonction d'onde enveloppe tend vers la forme limite :

$$\phi \sim \exp[-k(r_1+r_2) - k\gamma \; r_e] \; . \qquad (6.3.12)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à la condition asymptotique :

$$E = - k^2 (1+\frac{\gamma^2}{2\sigma}) . \qquad (6.3.13)$$

Dans le cas général, nous posons :

$$E = - k^2 \phi(\sigma) \ , \qquad (6.3.14)$$

de sorte que l'équation aux valeurs propres (6.3.11) devient:

$$\{ \underset{\sim}{V} + k \left[\left(\frac{1}{\sigma} \underset{\sim}{T}_e + \phi(\sigma) \underset{\sim}{S} \right) + \underset{\sim}{T}_h \right] \} \underset{\sim}{c} = 0, \qquad (6.3.15)$$

L'énergie de l'état fondamental s'obtient à partir de la plus grande valeur propre positive k, pour des valeurs fixées du coefficient γ. Pour σ inférieur à 1, nous pouvons établir une relation entre γ et σ. A cet effet, examinons le comportement du complexe lorsque σ tend vers zéro. Nous sommes ramenés à un système constitué d'un électron infiniment éloigné d'un atome du type H^-. L'Hamiltonien peut alors se séparer :

$$H \simeq \left(- \frac{1}{2\sigma} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_e} \right) + \left(- \frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

$$\equiv H_e + H_{H^-} \ , \qquad (6.3.16)$$

la fonction d'onde correspondante prenant la forme

$$\phi \simeq \phi_e \cdot \phi_{H^-}$$

$$= \exp[-k\gamma r_e] \cdot \exp[-k(r_1 + r_2)] \cdot \sum_{ijmn} k^{ijmn} c_{ijmn} r_1^i r_2^j r_{12}^n . \qquad (6.3.17)$$

La fonction ϕ_{H^-} a déjà été étudiée au chapitre II. Nous en déduisons la valeur de $k_o = 0{,}726$ lorsque σ tend vers zéro. L'expression de γ_o s'obtient à partir de l'équation :

$$\left(- \frac{1}{2\sigma} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_e} \right) \exp(-k_o \gamma_o r_e) = E_e \exp(-k_o \gamma_o r_e), \qquad (6.3.18)$$

dont la résolution conduit à :

$$\gamma_o = \frac{\sigma}{k_o} = \frac{\sigma}{0,726} \text{ unités atomiques.} \qquad (6.3.19)$$

VI.3.2. Résultats numériques et discussion.

L'équation aux valeurs propres (6.3.15) se simplifie :

$$(- \underset{\sim}{V} - k \underset{\sim}{B}) \underset{\sim}{c} = 0, \qquad (6.3.20)$$

avec

$$\underset{\sim}{B} = \sigma^{-1} \underset{\sim}{T}_e + \phi(\sigma) \underset{\sim}{S} + \underset{\sim}{T}_h, \qquad (6.3.21)$$

et a été résolue par la méthode décrite au chapitre II pour le calcul de l'énergie de l'ion X^-.

Dans le tableau VI3-1 figurent les fonctions de base (6.3.3) utilisées dans le développement de la fonction d'onde. La convergence de la méthode peut être appréciée à la lecture du tableau VI3-2. Les énergies de liaison sont relatives

Tableau VI3-2 : Energies totales E et énergies de liaison -W obtenues avec des fonctions d'onde de 4 à 42 termes et après 4 itérations, pour $\sigma = 0,01$.

Nombre de termes	E (unités atomiques)	W($\times 10^3$) (unités atomiques)
4	-0,51441280	+ 13,34
11	-0,53148021	- 3,729
24	-0,53186255	- 4,112
42	-0,53252539	- 4,774

au produit de dissociation le plus stable (A^+,e). Remarquons

Tableau VI3-1 : Choix des termes intervenant dans le développement de la fonction d'onde, aux différents ordres d'approximation $\omega = i + j + m + n \leqslant 4$.

ω	0	1	2	3	4
termes	0000	0001	0011	1011	1111
		0010	1001	1101	1012
		1000	1010	1110	1102
			1100	0012	1120
			0002	1002	1021
			0020	1020	2011
			2000	0021	2101
				2001	2110
				2010	0013
				2100	1003
				0003	1030
				0030	0031
				3000	3001
					3010
					3100
					0004
					0040
					4000

que la stabilité n'est pas obtenue avec la fonction à 4 termes. L'amélioration des résultats reste sensible en passant de 24 à 42 termes. Dans ce dernier cas nous obtenons des résultats en bon accord avec la valeur E = - 0,5327 de Munschy et Carabatos (1973).

Nos résultats ont été optimalisés à l'aide d'une méthode itérative. A partir des valeurs de $\gamma = \sigma/0,726$ (6.3.19) et de $\phi(\sigma) = 1 + \gamma^2/2\sigma$ (6.3.13), la diagonalisation du système (6.3.20) permet tout d'abord d'obtenir la plus grande valeur propre positive k, l'énergie E, ainsi que les coefficients c_{ijmn}. Nous en déduisons les valeurs des formes quadratiques M, L et N (6.3.6). Un écart éventuel entre les nouvelles valeurs de $k' = L/2M$ et de $E' = -k^2M/N$ et celles de k et E, traduit l'imprécision de la fonction d'onde. Nous poursuivons nos calculs avec la fonction $\phi' = M/N$ déduite des formes quadratiques précédentes. Les tableaux VI3-3 et VI3-4 permettent d'apprécier les améliorations obtenues. Le théorème du viriel est assez bien vérifié ; quatre itérations suffisent pour atteindre la convergence.

L'ensemble de nos résultats figure dans le tableau VI3-5. Les énergies de liaison $-W_{(A^o,X)}$ et $-W_{(A^+,e)}$ sont définies par :

$$W_{(A^o,X)} = E - E_A - E_X$$

$$W_{(A^+,e)} = E - E_{A^+}, \qquad (6.3.22)$$

avec $E_{A^+} = 0,5277510$ unités atomiques. Le premier produit de dissociation est le plus stable pour $\sigma \geqslant 0,0588$.

Différentes conclusions se dégagent de l'étude de ce tableau. L'énergie totale est bien une fonction croissante de σ à partir de E_{A^+} obtenue pour $\sigma = 0$. Pour σ supérieur à 0,0588, l'énergie de liaison $W_{(A^o,X)}$ est une fonction croissante de σ. Elle est nulle pour $\sigma_c^{inf} = 0,4291$, de sorte que le complexe (A^o,X) devient instable pour $\sigma \geqslant \sigma_c^{inf}$. Nous améliorons sensiblement l'estimation précédente (6.2.16) de

Tableaux VI3-3 et VI3-4 : Influence du nombre des itérations sur la précision des calculs effectués avec des fonctions d'onde à 11 et 42 termes pour σ = 0,01. Toutes les grandeurs sont exprimées en unités atomiques.

Nombre de termes	Ordre d'itération	ϕ	ϕ'	k	k'	E	E'	W($\times 10^3$)
11	1	1,0095	1,0208	0,7255	0,7215	-0,53139163	-0,53140803	-3,657
	2	1,0208	1,0312	0,7215	0,7179	-0,53142301	-0,53143667	-3,686
	3	1,0312	1,0407	0,7179	0,7146	-0,53144913	-0,53146048	-3,709
	4	1,0407	1,0495	0,7146	0,7116	-0,53147081	-0,53148021	-3,729
42	1	1,0095	1,0100	0,7263	0,7261	-0,53252511	-0,53252515	-4,7741
	2	1,0100	1,0106	0,7261	0,7259	-0,53252519	-0,53252523	-4,7742
	3	1,0106	1,0111	0,7259	0,7257	-0,53252527	-0,53252531	-4,7743
	4	1,0111	1,0117	0,7257	0,7255	-0,53252535	-0,53252539	-4,7744

Tableau VI3-5 : Expressions en fonction de $\sigma = m_e^*/m_h^*$ de l'énergie totale ainsi que de l'énergie de laison définie par rapport aux produits de dissociation les plus stables. Ces résultats ont été obtenus après 4 itérations avec la fonction d'onde à 42 termes, et sont donnés en unités atomiques.

σ	$\gamma=\sigma/0,726$	M	L	N	$k=L/2M$	$E=L^2/4MN$	$W_{(A^o,X)}$	$W_{(A^+,e)}$
0,01	0,01377	0,06293	0,09132	0,06220	0,7255	-0,5325	-0,0276	-0,0048
0,02	0,02754	0,06411	0,09302	0,06278	0,7254	-0,5374	-0,0276	-0,0097
0,04	0,05507	0,06755	0,09797	0,06496	0,7252	-0,5469	-0,0276	-0,0191
0,1	0,13768	0,08097	0,11709	0,07408	0,7231	-0,5715	-0,0260	
0,2	0,27536	0,11487	0,16391	0,09694	0,7134	-0,6032	-0,0198	
0,3	0,41304	0,13193	0,18432	0,10271	0,6985	-0,6268	-0,0114	
0,4	0,55072	0,10817	0,14783	0,07826	0,6833	-0,6454	-0,0026	
0,425	0,58514	0,10165	0,13817	0,07230	0,6797	-0,6495	-0,0004	
0,5	0,68840	0,08588	0,11488	0,05815	0,6688	-0,6606	0,0061	
0,6	0,82608	0,07263	0,09510	0,04624	0,6547	-0,6732	0,0143	
0,7	0,96376	0,06430	0,08246	0,03866	0,6412	-0,6840	0,0219	
0,8	1,10145	0,05809	0,07305	0,03313	0,6288	-0,6932	0,0290	
0,9	1,23913	0,05268	0,06505	0,02864	0,6174	-0,7013	0,0356	
1	1,37681	0,04762	0,05779	0,02476	0,6069	-0,7084	0,0416	

la borne inférieure du domaine d'instabilité. Le complexe (A^o,X) peut exister dans la plupart des semiconducteurs, pour lesquels les rapports des masses sont en général inférieurs à σ_c^{inf}. Pour σ voisin de 1, notre fonction manque de précision ; elle ne tient pas suffisamment compte des corrélations électron-trous. Aussi conservons-nous la valeur $\sigma_c^{sup} = 0,91$ déduite des résultats de Munschy et Carabatos (1973). Le domaine d'instabilité du complexe (A^o,X) est donc défini par :

$$(A^o,X) : \sigma_c^{inf} \leqslant \sigma \leqslant \sigma_c^{sup}$$

$$\sigma_c^{inf} \geqslant 0,4291$$

$$0,5 \leqslant \sigma_c^{sup} \leqslant 0,91. \qquad (6.3.23)$$

Le domaine d'instabilité du complexe (D^o,X) s'en déduit :

$$(D^o,X) : \sigma_c^{inf} \leqslant \sigma \leqslant \sigma_c^{sup}$$

$$1,1 \leqslant \sigma_c^{inf} \leqslant 2$$

$$\sigma_c^{sup} \leqslant 2,3305. \qquad (6.3.24)$$

La figure VI3-1 reproduit les variations de l'énergie de liaison en fonction de σ, ainsi que les résultats obtenus par Pan et al. (1976). Ces derniers ne retrouvent pas le domaine d'instabilité (6.3.23). Le rapport de l'énergie de liaison à l'énergie d'ionisation de l'accepteur reste inférieur à 0,056, et nous ne vérifions pas la "règle de Haynes", $W/E_A \simeq 0,1$ établie à partir d'observations expérimentales dans le silicium (Haynes 1960) et dans certains composés du type II-VI (Halsted et Aven 1965). Souvent utilisée comme base d'interpréation expérimentale, cette règle a été mise en cause dans différents composés, comme ZnTe (Wardzynski et Pataj 1976), et InP (White et al. 1972). Sa validité dans le silicium apparait comme étant fortuite (Allen et al. 1976). Remarquons tou-

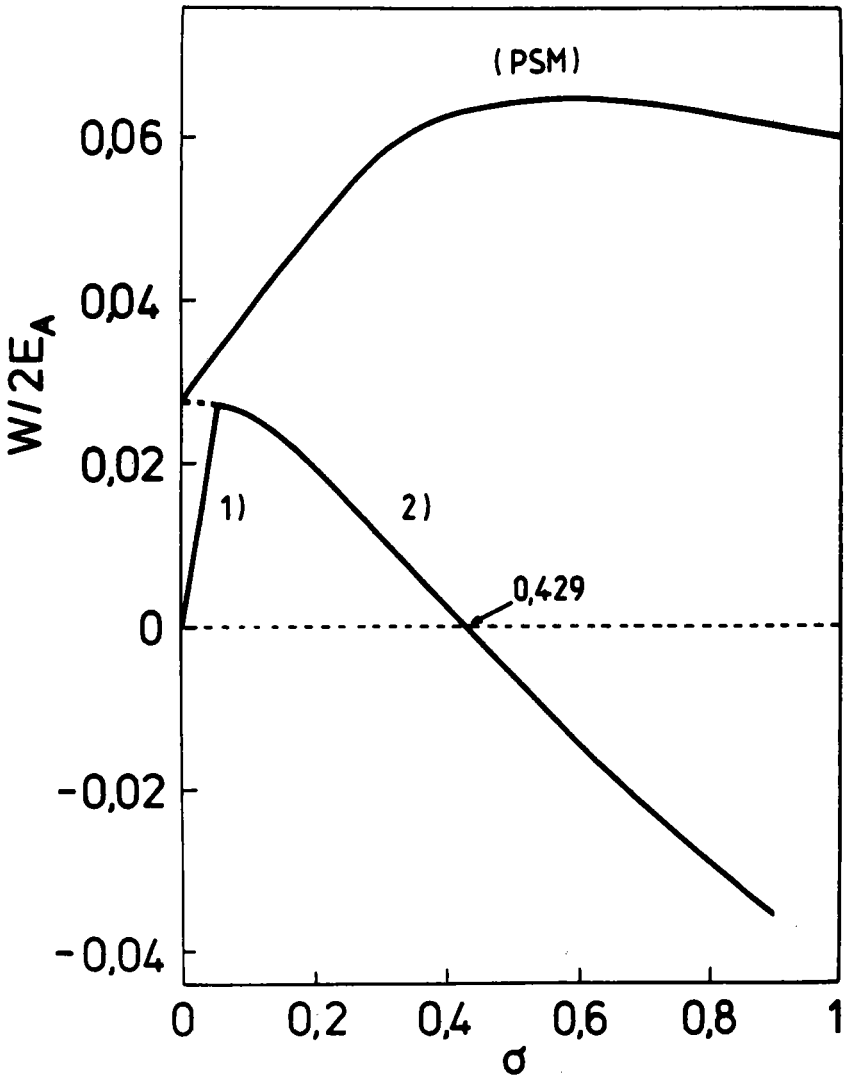


Fig. VI3-1 : Variations en fonction de σ de l'énergie de liaison de (A^0,X). La courbe (PSM) est obtenue d'après les résultats de Pan et al.(1976). (1) décrit les variations de $W_{(A^+,e)}$ pour $\sigma \leq 0,0588$ tandis que (2) est relatif à $W_{(A^0,X)}$ pour $\sigma > 0,0588$.

Tableau VI3-6 : Comparaison entre données expérimentales et théoriques.

Composé	$\sigma = m_e^*/m_h^*$	E_X (ev)	E_A (ev)	$W_{(A^o,X)}$ (ev)	E (exp) (cm^{-1})	E(théor.) (cm^{-1})
CdSe	0,24 (1)	-0,015 (2)	-0,0775 (3)	-0,0092 (2) -0,0073 -0,0063	-820 -805 -797	-766
GaAs	0,28 (4)	-0,0047(5)	-0,026 (5)	-0,0033 (5)	-274	-258

(1) Reynolds et al. (1965) (Une masse isotrope pour le trou a été obtenue selon la méthode de Hopfield et Thomas (1961), voir également les relations 6.4.29).

(2) Gross et al. (1968).

(3) E_A a été obtenue à partir de E_X par la relation $E_A = \frac{(1+\sigma)}{\sigma} E_X$.

(4) Hill(1970).

(5) Gilleo et al. (1968).

tefois que nos résultats ne tiennent pas compte des corrections de cellule centrale, qui diffèrent selon la nature des impuretés. Elles peuvent conduire à augmenter la valeur du rapport W/E_A.

Le complexe (A^o,X) a été identifié dans différents semiconducteurs caractérisés par des rapports de masses inférieurs à 0,4271 : InP(σ=0,16), White et al. (1972); CdS(σ=0,17), Conradi et Hearing (1969); CdSe(σ=0,24), Reynolds et al. (1967), Gross et al. (1968), Razbirin et al. (1971); GaAs(σ=0,28), Gilleo et al. (1968), Bimberg et al. (1970). Le domaine de stabilité (6.3.23) est en bon accord avec ces observations expérimentales.

Dans le tableau VI3-6, nous comparons nos résultats avec les données expérimentales relatives à CdSe et GaAs. Les énergies de liaison expérimentales sont obtenues d'après le bilan énergétique :

$$h\nu_{(A^o,X)} = E_g + E_X + W_{(A^o,X)}. \qquad (6.3.25)$$

Nos valeurs sont en accord raisonnable avec les observations expérimentales.

VI.4 ENERGIE DE LIAISON DU COMPLEXE EXCITON-DONNEUR-NEUTRE INFLUENCE DES EFFETS DE POLARISATION *

VI.4.1. Méthode de résolution et potentiel d'interaction.

Dans les deux paragraphes précédents, nous avons négligé les effets de polarisation. Au chapitre V, nous avons vu que le couplage électron-phonon pouvait être important dans les composés ioniques, et que l'interaction effective entre deux particules pouvait, dans une bonne approximation, être décrite par le potentiel de Haken (1956a, 1956b). Ce dernier peut être généralisé au complexe (D^o,X), et s'écrit dans le système d'unités C.G.S. :

---

* Stébé et Elkomoss (1972).

$$V_{(D^o,X)} = -\frac{e^2}{\varepsilon_o r_1}\left[1 + K\exp(-r_1/\rho_e)\right] - \frac{e^2}{\varepsilon_o r_2}\left[1 + K\exp(-r_2/\rho_e)\right]$$

$$+ \frac{e^2}{\varepsilon_o r_h}\left[1 + K\exp(-r_h/\rho_h)\right] + \frac{e^2}{\varepsilon_o r_{12}}\left[1 + 2K\exp(-r_{12}/\rho_e)\right]$$

$$- \frac{e^2}{\varepsilon_o r_{1h}}\left\{1 + K\left[\exp(-r_{1h}/\rho_e) + \exp(-r_{1h}/\rho_h)\right]\right\}$$

$$- \frac{e^2}{\varepsilon_o r_{2h}}\left\{1 + K\left[\exp(-r_{2h}/\rho_e) + \exp(-r_2h/\rho_h)\right]\right\}, \qquad (6.4.1)$$

où $K = \frac{1}{2}(\varepsilon_o/\varepsilon_\infty - 1)$.

ρ_e et ρ_h sont les rayons de polaron déjà définis au chapitre V:

$$\rho_e = (\hbar/2m_e^*\omega)^{1/2} \; ; \quad \rho_h = (\hbar/2m_h^*\omega)^{1/2}, \qquad (6.4.2)$$

ω étant la pulsation des vibrations optiques longitudinales du réseau. Lorsque les séparations augmentent, l'expression (6.4.1) tend vers la forme asymptotique coulombienne exacte :

$$V_{(D^o,X)} \simeq -\frac{e^2}{\varepsilon_o}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{1h}} + \frac{1}{r_{2h}} - \frac{1}{r_h} - \frac{1}{r_{12}}\right). \qquad (6.4.3)$$

La présence des exponentielles rend difficile la résolution analytique rigoureuse de l'équation de Schrödinger. Si nous nous limitons aux composés caractérisés par un rapport de masses faible, la mobilité de l'électron sera grande par rapport à celle du trou. Les rayons de polaron des électrons seront alors nettement supérieurs à ceux des trous. Dans cette situation, nous pouvons effectuer les approximations suivantes dans l'expression du potentiel (6.4.1) :

$$\bar{r}_1 \simeq \rho_e \; ; \; \bar{r}_2 \simeq \rho_e \; ; \; \bar{r}_{12} \simeq \rho_e \; ;$$

$$\bar{r}_{1h} \gg (\rho_e, \rho_h) \; ; \; \bar{r}_{2h} \gg (\rho_e, \rho_h) \; ; \; \bar{r}_h \gg \rho_h. \qquad (6.4.4)$$

Alors :

$$V_{(D^o,X)} \simeq - \frac{e^2}{2\varepsilon_o}(1 + \varepsilon_o/\varepsilon_\infty)\ (\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}) + \frac{e^2}{\varepsilon_\infty}\frac{1}{r_{12}} - \frac{e^2}{\varepsilon_o}(\frac{1}{r_{1h}} + \frac{1}{r_{2h}} - \frac{1}{r_h}). \qquad (6.4.5)$$

Dans le système d'unités atomiques $m_e^* e^4/\varepsilon_o{}^2\hbar^2$ pour l'énergie et $\varepsilon_o\hbar^2/m_e^* e^2$ pour les longueurs , l'Hamiltonien total

$$H(\sigma, \varepsilon_o/\varepsilon_\infty) = T(\sigma) + V(\varepsilon_o/\varepsilon_\infty), \qquad (6.4.6)$$

s'exprime en fonction des opérateurs énergie cinétique $T(\sigma)$ et énergie potentielle $V(\varepsilon_o/\varepsilon_\infty)$:

$$T(\sigma) = - \frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{\sigma}{2}\nabla_h^2 ,$$

$$V(\varepsilon_o/\varepsilon_\infty) = - \frac{1}{2}(1 + \varepsilon_o/\varepsilon_\infty)(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}) + \frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty}\frac{1}{r_{12}} - (\frac{1}{r_{1h}} + \frac{1}{r_{2h}} - \frac{1}{R}), \qquad (6.4.7)$$

$R = r_h$ désigne la distance séparant le trou du centre fixe. Pour les composés où la masse effective du trou est grande par rapport à celle des électrons, la résolution de l'équation de Schrödinger

$$H(\sigma, \varepsilon_o/\varepsilon_\infty)\,|\phi(\sigma, \varepsilon_o/\varepsilon_\infty)> = E(\sigma, \varepsilon_o/\varepsilon_\infty)\,|\phi(\sigma, \varepsilon_o/\varepsilon_\infty)> \qquad (6.4.8)$$

peut être effectués selon la méthode de Born et Oppenheimer (1927). Nous sommes ramenés à la résolution des deux équations "électroniques" et "nucléaires" :

$$(- \frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + V)\ \phi_e = U^o\ \phi_e \qquad (6.4.9)$$

$$(-\frac{\sigma}{2}\nabla_h^2 + U^o)\ \phi_n = E\ \phi_n, \qquad (6.4.10)$$

U^o désigne le "potentiel nucléaire", tandis que les fonctions d'onde "électroniques" ϕ_e et "nucléaires" ϕ_n sont reliées à la fonction enveloppe Φ par la relation :

$$\phi = \phi_e \cdot \phi_n. \qquad (6.4.11)$$

Cette approximation est assez restrictive. Mais un calcul non adiabatique, analogue à celui que nous avons effectué pour l'exciton chargé X_2^+, serait assez laborieux à mettre en oeuvre ici.

VI.4.2. Résolution variationnelle de l'équation électronique.

La détermination variationnelle du potentiel nucléaire $U^o_{\varepsilon_o/\varepsilon_\infty}(R)$ correspondant à l'état fondamental du complexe revient à réaliser la condition :

$$\overline{U}^o = \frac{\langle\phi_e|H^o|\phi_e\rangle}{\langle\phi_e|\phi_e\rangle} = \min\ , \qquad (6.4.12)$$

par rapport aux variations de la fonction d'onde électronique ϕ_e, associée à l'Hamiltonien :

$$H^o = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + V, \qquad (6.4.13)$$

Pour les grandes valeurs de R, la fonction d'onde électronique ϕ_e se réduit à un produit de la forme

$$\phi_e = \phi_{D^+}(r_1) \cdot \phi_h(r_{2h})\ , \qquad (6.4.14)$$

où ϕ_{D^+} et ϕ_h sont des fonctions de type atomique correspondant aux fonctions enveloppes des états fondamentaux de l'impureté D^o et de l'exciton X. Aux distances finies, une approche raisonnable consiste à prendre des combinaisons linéaires symétrisées de produits du type (6.4.14) :

$$\phi_e = \mathcal{N}^{\rho}[\phi_{D^+}(r_1)\ \phi_h(r_{2h}) + \phi_{D^+}(r_2)\ \phi_h(r_{1h})] \quad , \quad (6.4.15)$$

où $\mathcal{N}^{\rho}$ désigne un facteur de normation.

La combinaison antisymétrique conduit à des états instables pour $0 \leqslant \sigma \leqslant 1$. (Benoît à la Guillaume et al. 1975). Pour $\sigma = 0$, cette propriété découle des résultats bien connus de la théorie de la molécule d'hydrogène. Montrons qu'il en est de même quelque soit $\sigma \leqslant 1$. Soit $E^-(\sigma)$ les valeurs propres de l'Hamiltonien correspondant à une fonction enveloppe antisymétrique quant à l'échange des deux électrons et à une fonction cristalline symétrique. D'après le théorème de Hellman-Feynman (6.2.10), nous pouvons écrire $E^-(\sigma) > E^-(0)$. De plus $E^-(0) > 1{,}5\ E_D$ (Herzberg 1950), où E_D est l'énergie de liaison du donneur. Par conséquent $E^-(\sigma) > E_D + E_D/(1+\sigma)$, de sorte que l'énergie de liaison $W^-(\sigma) = E^-(\sigma) - E_D - E_D/(1+\sigma)$ reste positive pour $0 \leqslant \sigma \leqslant 1$.

En assimilant les fonctions ϕ_{D^+} et ϕ_h à des fonctions de type hydrogénoïde, la fonction d'onde électronique s'écrit:

$$\phi_e = \mathcal{N}^{\rho}[\exp(-ar_1 - br_{2h}) + \exp(-ar_2 - br_{1h})] \quad , \quad (6.4.16)$$

a et b sont deux paramètres variationnels, introduits afin de tenir compte des effets de polarisation intervenant de façon différente au niveau des deux centres. $\mathcal{N}^{\rho}$ désigne le facteur de normation :

$$\mathcal{N}^{\rho} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{a^3\ b^3}{2(1+\Delta^2)}} \quad , \quad (6.4.17)$$

où $$\Delta^2 = \int u_1\ u_2\ d\tau \quad , \quad (6.4.18)$$

l'intégration étant étendue à tout l'espace. Les fonctions u_1 et u_2 sont définies à partir des fonctions atomiques ϕ_{D^+} et ϕ_h :

$$u_1 = \phi_{D^+}(r_1)\ \phi_h(r_{2h}) = \frac{\sqrt{a^3\ b^3}}{\pi} \exp(-ar_1 - br_{2h})$$

$$u_2 = \phi_{D^+}(r_2)\ \phi_h(r_{1h}) = \frac{\sqrt{a^3\ b^3}}{\pi} \exp(-ar_2 - br_{1h}).$$

(6.4.19)

Compte tenu de l'expression (6.4.16) de la fonction d'onde électronique, nous pouvons écrire la valeur moyenne du potentiel nucléaire U^o sous la forme :

$$\bar{U}^o = \frac{H_{11} + H_{12} + H_{21} + H_{22}}{2(1 + \Delta^2)}\ , \qquad (6.4.20)$$

où

$$H_{ij} = \int u_i\ H^o\ u_j\ d\tau\ ; \qquad (6.4.21)$$

i et $j = 1,2$.

Les expressions des éléments de matrice H_{ij} figurent dans l'appendice AVI4[1]. Ils s'expriment en fonction d'un certain nombre d'intégrales moléculaires à un ou deux centres. Celles qui ne contiennent pas la distance r_{12} séparant les deux électrons sont d'un calcul assez simple. On trouvera leurs expressions dans l'appendice AVI4[2]. L'intégrale d'échange nécessite un traitement particulier. Nous donnons à l'appendice AVI4[3] les principes de sa détermination par la méthode de Ruedenberg (1951).

Finalement, nous obtenons l'expression suivante du potentiel nucléaire U^o :

$$u^o\left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty}, R, a, b\right) =$$

$$-\left(\frac{a^2+b^2}{2}\right) + \frac{1}{R} + \frac{1}{1+\Delta^2}\left\{\left[a - \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} + 1\right)\right] a + (b-1)b\right.$$

$$- \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} + 1\right)\left[\frac{1}{R}\left(1-e^{-2bR}\right) - be^{-2bR}\right] - \left[\frac{1}{R}\left(1-e^{-2aR}\right) - ae^{-2aR}\right]$$

$$+ \frac{1}{2}\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty}\left[\frac{1}{R} - \frac{e^{-2bR}}{R}(bR + 1) - \frac{e^{-2aR}+e^{-2bR}}{a^2-b^2}\left(1 + \frac{a}{a-b}\right)\frac{b^3}{2}\right.$$

$$+ \frac{e^{-2aR}-e^{-2bR}}{a^2-b^2}\left(1 + \frac{1}{R(a+b)} - \frac{1}{R(a-b)} + \frac{a}{a+b} + \frac{a}{(a+b)^2R} - \frac{a}{(a-b)^2R}\right)\frac{b^3}{2}$$

$$+ \frac{1}{R} - \frac{e^{-2aR}}{R}(aR+1) + \frac{e^{-2aR}+e^{-2bR}}{a^2-b^2}\left(1 - \frac{b}{a-b}\right)\frac{a^3}{2}\Big]$$

$$+ \frac{e^{-2aR}-e^{-2bR}}{a^2-b^2}\left(1 + \frac{1}{R(a+b)} + \frac{1}{R(a-b)} + \frac{b}{a+b} + \frac{b}{(a+b)^2R} - \frac{b}{(a-b)^2R}\right)\frac{a^3}{2}\Big]$$

$$+ 2(b-2)\,\Delta\,\frac{\sqrt{a^3\,b^3}}{a^2-b^2}\left[(e^{-bR}-e^{-aR})\left(1 + \frac{2}{R(a+b)} + \frac{2}{R(a-b)}\right) - (e^{-bR}+e^{-aR})\right]$$

$$+ 2\left[a - \left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty}+1\right)\right]\Delta\,\frac{\sqrt{a^3\,b^3}}{a^2-b^2}\left[(e^{-bR}-e^{-aR})\left(1 + \frac{2}{R(a+b)} - \frac{2}{R(a-b)}\right)\right.$$

$$\left. + (e^{-bR}+e^{-aR})\right]\Big\} + \frac{1}{1+\Delta^2}\,\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty}\int \frac{u_1 u_2}{r_{12}}\,d\tau \,. \qquad (6.4.22)$$

Les paramètres a et b ont été déterminés en minimalisant l'expression (6.4.22). Les variations du potentiel nucléaire (Fig. VI4-1) mettent en évidence l'existence d'un puits de potentiel. La profondeur de ce dernier décroit lorsque le rapport des constantes diélectriques augmente, conduisant à une diminution de la stabilité du complexe. Les valeurs asymptotiques

$$U^o_{as} = E_D + E_X(\sigma=0) = -\frac{1}{2} - \frac{1}{8}(1+\varepsilon_o/\varepsilon_\infty)^2 \qquad (6.4.23)$$

deviennent inférieures aux valeurs minimales du puits de potentiel U^o_{min}, pour $\varepsilon_o/\varepsilon_\infty > 1{,}7$ (Tableau VI4-1). Le complexe ne possède alors plus d'états liés. Cette barrière de potentiel disparait lorsque le rapport des constantes diélectriques tend vers 1. Les effets de polarisation sont à l'origine d'une condition restrictive quant à la formation du complexe (D^o,X). Le potentiel (6.4.5) n'est qu'une approximation du potentiel de Haken généralisé (6.4.1). Elle conduit à exagérer l'importance des effets de polarisation, de sorte que nos conclusions doivent être considérées comme des estimations

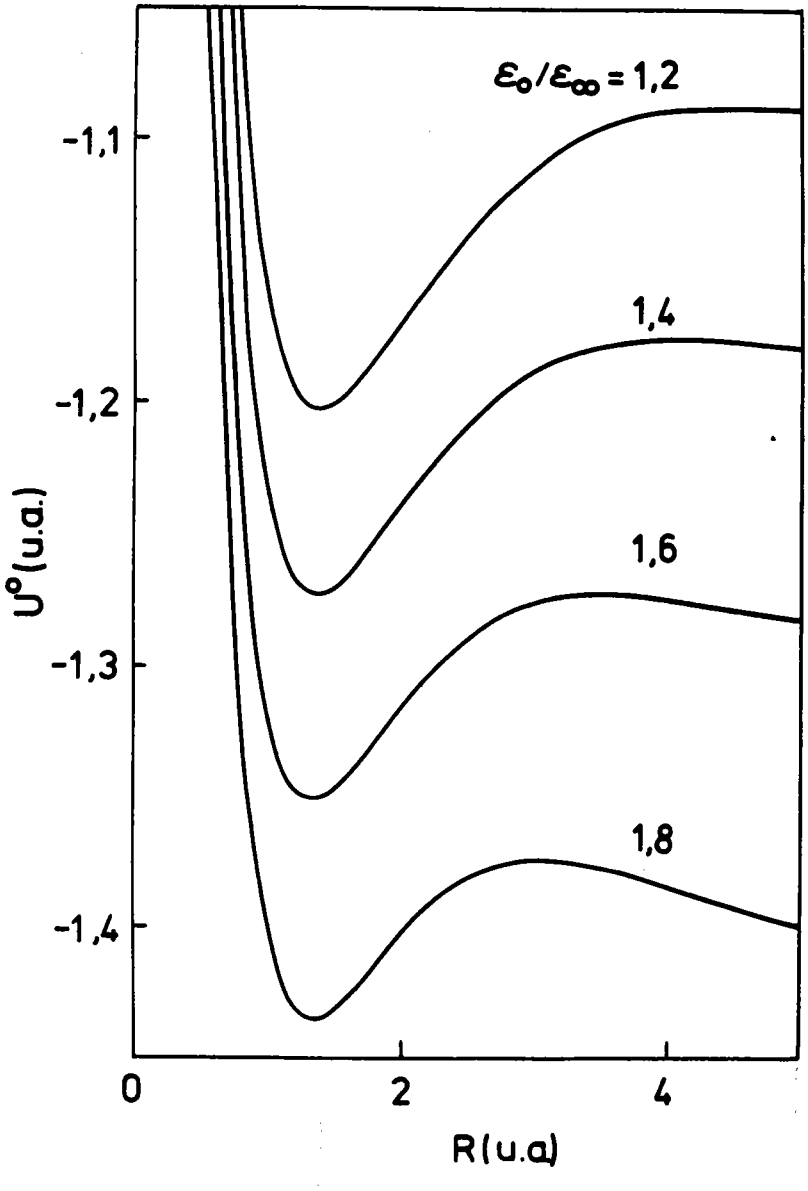


Fig. VI4-1 : Variations du potentiel nucléaire U^0 pour différents rapports des constantes diélectriques.

Tableau VI4-1 : Expressions de la valeur asymptotique U^{o}_{as} du potentiel nucléaire ainsi que du minimum U^{o}_{min} de son puits de potentiel en fonction du rapport des constantes diélectriques $\varepsilon_o/\varepsilon_\infty$.

$\varepsilon_o/\varepsilon_\infty$	R_{min}	U^{o}_{min}	U^{o}_{as}
1,2	1,376	-1,2041	-1,1050
1,3	1,361	-1,2388	-1,1612
1,4	1,348	-1,2750	-1,2200
1,5	1,335	-1,3128	-1,2812
1,6	1,323	-1,3523	-1,3450
1,7	1,314	-1,3935	-1,4112
1,8	1,303	-1,4365	-1,4800
1,9	1,298	-1,4812	-1,5512
2	1,293	-1,5278	-1,6250

qualitatives. La valeur exacte du rapport critique des constantes diélectriques est certainement supérieure à 1,7. Nos conclusions quant à l'existence d'un effet répulsif exciton-donneur-neutre, sont en accord avec les travaux de Schmidt (1969), Tosatti (1974), Schmidt (1975) et Nandakumaran et Sinha (1975).

VI.4.3. Détermination de l'énergie totale du complexe.

Pour résoudre l'équation nucléaire (6.4.10) dans la région où le complexe admet des états liés, nous approchons le potentiel électronique U^o par une fonction de Morse généralisée :

$$U_M^o(R) = \beta + [\beta - U_{min}^o] \{\exp[-2\alpha(R - R_{min})] - \exp[-\alpha(R - R_{min})]\} , \qquad (6.4.24)$$

α et β sont deux paramètres variationnels, introduits de façon à pouvoir ajuster la fonction analytique U_M^o à la fonction numérique U^o. Le paramètre α permet de modifier la courbure tandis que β est la valeur prise par la fonction analytique pour des valeurs grandes de R. Une meilleure procédure consisterait à résoudre directement l'équation (6.4.10) par la méthode de Numerov. Un calcul aussi précis n'est pas indispensable ici, étant données les approximations que nous avons déjà effectuées.

La résolution de l'équation nucléaire (6.4.10) conduit à l'expression suivante de l'énergie totale du complexe (D^o,X):

$$E_{(D^o,X)}(\sigma,\varepsilon_o/\varepsilon_\infty) = U_{min}^o(\varepsilon_o/\varepsilon_\infty) + \frac{\alpha}{2}\sqrt{2\sigma[\beta - U_{min}^o(\varepsilon_o/\varepsilon_\infty)]} - \sigma\frac{\alpha^2}{8}. \qquad (6.4.25)$$

Les deux derniers termes représentent l'énergie de vibration du point zéro. La figure VI4-2 illustre les variations de l'é-

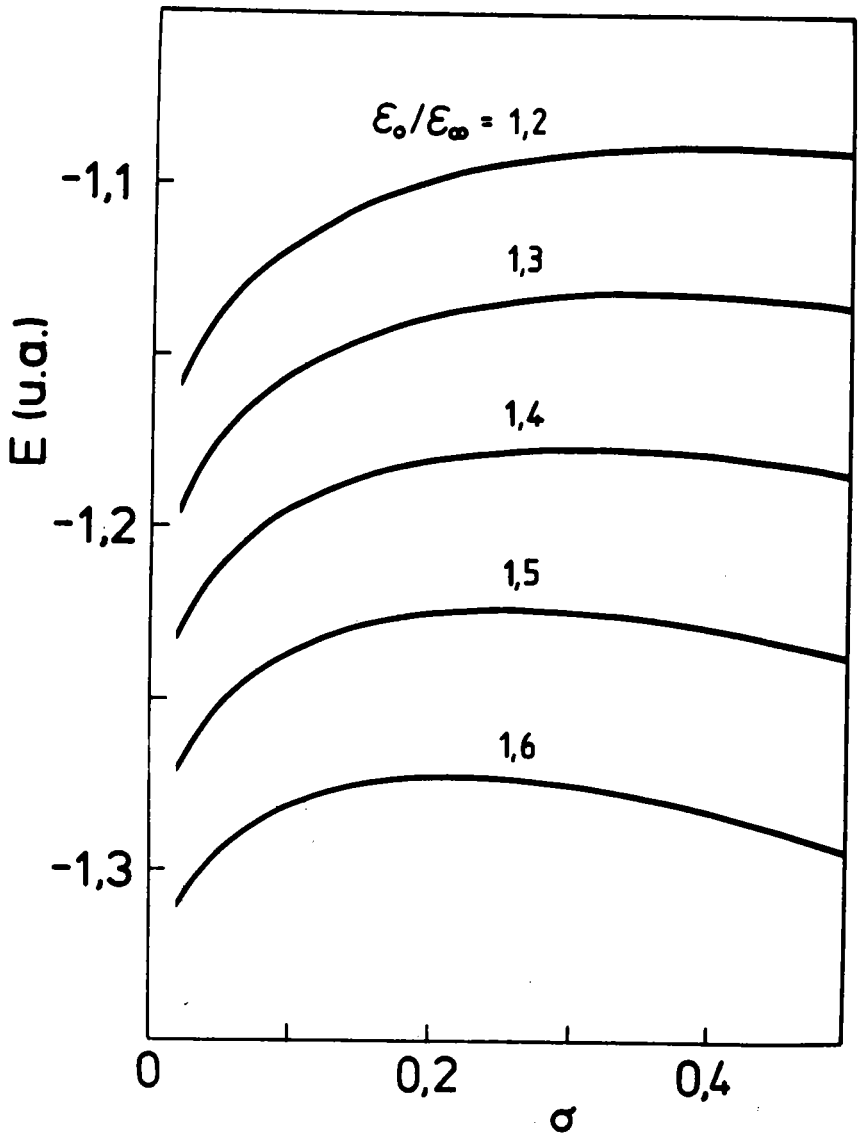


Fig. VI4-2 : Variations de l'énergie totale de (D^0,X) pour différents rapports des constantes diélectriques.

nergie totale $E_{(D^o,X)}$ en fonction de σ. Les variations en fonction du rapport des constantes diélectriques permettent d'apprécier l'importance des effets de polarisation. L'énergie totale est une fonction croissante de σ pour $\sigma \leqslant 0,40$ lorsque $\varepsilon_o/\varepsilon_\infty = 1,2$ et pour $\sigma \leqslant 0,22$ lorsque $\varepsilon_o/\varepsilon_\infty = 1,6$. Ce comportement est en accord avec nos prévisions (6.2.10). Au delà de ces valeurs critiques, l'énergie décroît lentement. Nos approximations ne sont plus justifiées. En particulier, le potentiel de Morse ne rend compte ni de l'existence d'une barrière de potentiel, ni du comportement asymptotique particulier du potentiel nucléaire U^o. En effet, l'expression asymptotique de la fonction d'onde nucléaire

$$\phi_n \simeq \exp(-\gamma R) \qquad (6.4.26)$$

conduit, après résolution de l'équation (6.4.10), à la condition :

$$\gamma^2 = 2(U^o_{as} - E)/\sigma, \qquad (6.4.27)$$

de sorte que pour un état lié, nécessairement :

$$E \leqslant U^o_{as}. \qquad (6.4.28)$$

Cette condition n'est réalisée pour $\sigma \leqslant 0,15$ que lorsque $\varepsilon_o/\varepsilon_\infty = 1,2$. Elle ne l'est plus lorsque $\varepsilon_o/\varepsilon_\infty = 1,6$. Ces remarques situent le champ d'application de nos calculs. Nos résultats doivent être considérés comme des estimations, qui seront d'autant meilleures que le rapport des masses sera petit et que le rapport des constantes diélectriques sera voisin de 1.

VI.4.4. Comparaison avec l'expérience.

Nous avons comparé nos résultats aux données expérimentales relatives à deux composés à transitions directes, ca-

ractéristiques des groupes II-VI, CdSe et III-V, GaAs. Les masses et constantes diélectriques de CdSe sont anisotropes. Nous avons utilisé les valeurs moyennes suivantes (Hopfield et Thomas 1961) :

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{2}{3m_{e\perp}^*} + \frac{1}{3m_{e\parallel}^*} \frac{\varepsilon_{o\perp}}{\varepsilon_{o\parallel}} ,$$

$$\frac{1}{m_h^*} = \frac{2}{3m_{h\perp}^*} + \frac{1}{3m_{h\parallel}^*} \frac{\varepsilon_{o\perp}}{\varepsilon_{o\parallel}} ,$$

$$\varepsilon = (\varepsilon_{\parallel}\ \varepsilon_{\perp})^{1/2}. \qquad (6.4.29)$$

Le tableau VI4-2 résume les données expérimentales. Dans les deux cas, le produit de dissociation le plus stable du complexe (D^o,X) correspond à un donneur et à un exciton non liés. L'énergie de liaison est définie par :

$$E_{(D^o,X)} = E_X + E_D + W_{(D^o,X)}, \qquad (6.4.30)$$

de sorte que la transition optique entre l'état fondamental du cristal, comportant des impuretés D^o, et un état excité (D^o,X), se traduit par l'absorption ou l'émission d'un photon d'énergie

$$h\nu_{(D^o,X)} = E_g + E_X + W_{(D^o,X)}, \qquad (6.4.31)$$

inférieure à celle correspondant à la transition excitonique

$$h\nu_X = E_g + E_X. \qquad (6.4.32)$$

L'énergie de liaison s'obtient en comparant (6.4.31) et (6.4.32). La relation (6.4.30) permet ensuite de comparer les énergies totales théoriques et expérimentales. Dans le tableau VI4-3 figurent nos résultats ainsi que ceux d'autres études négligeant les effets de polarisation (Hopfield 1964, Munschy

Tableau VI4-2 : Données expérimentales relatives aux composés étudiés. Les masses effectives sont exprimées en unités de masse d'électron libre m_o.

Composé	$\varepsilon_{o\parallel}$	$\varepsilon_{o\perp}$	ε_o	ε_∞	$\varepsilon_o/\varepsilon_\infty$	m_e^*	$m_{h\parallel}^*$	$m_{h\perp}^*$	m_h^*	σ
CdSe	10,65(1)	9,53(1)	10,07	7,02(1)	1,43	0,13 (1)	1(1)	0,45(1)	0,54	0,24
GaAs			12,9 (2)	10,9 (2)	1,18	0,068(3)			0,24(3)	0,28

(1) Reynolds et al. (1965)

(2) Shionoya (1966)

(3) Hill (1970)

Tableau VI4-3 : Comparaison entre données expérimentales et théoriques.

Com-posé	Données Expérimentales				Valeurs calculées de E (cm^{-1})				
	E_X (ev)	E_D (ev)	$W_{(D^o,X)}$ (ev)	E (cm^{-1})	Présent Travail	(1)	(2)	(3)	(4)
CdSe	-0,015 (5)	-0,018(5)	-0,0093(5)	- 341	- 336	-278	-280	-269	-263
GaAs	-0,0049(6)	-0,068(6)	-0,0011(6)	- 103	- 97	- 87	- 88	- 84	- 82

(1) Hopfield (1964)

(2) Munschy (1967)

(3) Sharma et Rodriguez (1967)

(4) Munschy et Carabatos (1973)

(5) Reynolds et al. (1967)

(6) Bogardus et Bebb (1968)

1967, Sharma et Rodriguez 1967, Munschy et Carabatos 1973). Nos résultats sont en bon accord avec l'expérience.

VI.5 CONCLUSIONS DU CHAPITRE VI

Dans ce chapitre nous avons étudié la liaison des excitons chargés X^- et X_2^+ avec des centres d'impureté ionisés du type donneur et accepteur. Nous avons montré qu'en l'absence d'effets de polarisation, il existe un domaine d'instabilité $0,43 \leqslant \sigma \leqslant 0,91$ pour la liaison d'un exciton chargé positivement X_2^+ avec un accepteur ionisé. Nous en avons déduit un domaine d'instabilité $1,1 \leqslant \sigma \leqslant 2,33$ pour la liaison d'un exciton chargé X^- avec un donneur ionisé. Ces résultats confirment les prévisions de Munschy (1972) et montrent que dans certaines conditions, les excitons chargés ne peuvent exister qu'à l'état libre.

Nous avons étudié l'influence des effets de polarisation dans la limite où $\sigma << 1$ et $\varepsilon_o/\varepsilon_\infty$ est voisin de 1. Nous concluons à la possibilité d'absence de liaison entre un exciton chargé X^- et un donneur ionisé lorsque les effets de polarisation deviennent importants. Ces conclusions sont en accord avec les travaux de Schmidt (1969) ainsi que les études plus récentes portant sur l'intéraction exciton-exciton (Tosatti 1974, Schmidt 1975, Nandakumaran et Sinha 1975).

En conclusion, nous pouvons affirmer que lorsque les effets de polarisation ne sont pas trop importants, les centres d'impureté peuvent jouer le rôle de centres de nucléation pour les excitons chargés X^- et X_2^+ dans un large domaine de semiconducteurs.

APPENDICE

AVI3[1] : EXPRESSION DES ELEMENTS DE MATRICES

$$S_{ijmn}^{i'j'm'n'},\ V_{ijmn}^{i'j'm'n'},\ Te_{ijmn}^{i'j'm'n'} \text{ et } Th_{ijmn}^{i'j'm'n'}.$$

Les deux premiers éléments de matrice s'obtiennent directement en fonction des intégrales W_o et W_1. La détermination des autres se déduit de l'expression des opérateurs énergie cinétique T_e et T_h :

$$T_e|ijmn\rangle = -\frac{1}{2}\left(\frac{2}{r_e}\frac{\partial}{\partial r_e} + \frac{\partial^2}{\partial r_e^2}\right)|ijmn\rangle$$

$$T_h|ijmn\rangle = -\frac{1}{2}\left[\frac{2}{r_1}\frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_2}\frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2}\right.$$

$$+ 2\left(\frac{2}{r_{12}}\frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2}\right) + \frac{r_1^2+r_{12}^2-r_2^2}{r_1 r_{12}}\frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{1e}}$$

$$\left. + \frac{r_2^2+r_{12}^2-r_1^2}{r_2 r_{12}}\frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}}\right]|ijmn\rangle$$

(AVI3[1]-1)

Nous obtenons :

$$S_{ijmn}^{i'j'm'n'} = \frac{1}{2}\left[W_o(i+i',j+j',m+m',n+n')\right.$$

$$\left. + W_o(j+i',i+j',m+m',n+n')\right]. \qquad \text{(AVI3[1]-2)}$$

$$V_{ijmn}^{i'j'm'n'} =$$

$$\frac{1}{2}\left[- W_o(i+i'-1,j+j',m+m',n+n') - W_o(j+i'-1,i+j',m+m',n+n')\right.$$

$$- W_o(i+i',j+j'-1,m+m',n+n') - W_o(j+i',i+j'-1,m+m',n+n')$$

$$+ W_o(i+i',j+j',m+m'-1,n+n') + W_o(j+i',i+j',m+m'-1,n+n')$$

$$+ W_o(i+i',j+j',m+m',n+n'-1) + W_o(j+i',i+j',m+m',n+n'-1)$$

$$- W_1(i+i',j+j',m+m',n+n') - W_1(j+i',i+j',m+m',n+n')$$

$$- W_1(j+j',i+i',m+m',n+n') - W_1(i+j',j+i',m+m',n+n')\Big] \qquad (AVI3^1\text{-}3)$$

$$T_{e_{ijmn}}^{i'j'm'n'} =$$

$$- \frac{\gamma^2}{4}\Big[W_o(i+i',j+j',m+m',n+n') + W_o(j+i',i+j',m+m',n+n')\Big]$$

$$+ \frac{\gamma(m+1)}{2}\Big[W_o(i+i',j+j',m+m'-1,n+n') + W_o(j+i',i+j',m+m'-1,n+n')\Big]$$

$$- \frac{m(m+1)}{4}\Big[W_o(i+i',j+j',m+m'-2,n+n') + W_o(j+i',i+j',m+m'-2,n+n')\Big] \qquad (AVI3^1\text{-}4)$$

$$T_{h_{ijmn}}^{i'j'm'n'} =$$

$$\frac{1}{2}(i+1+\frac{n}{2})\Big[W_o(i+i'-1,j+j',m+m',n+n')$$

$$+ W_o(j+i',i+j'-1,m+m',n+n')\Big]$$

$$+ \frac{1}{2}(j+1+\frac{n}{2})\Big[W_o(j+i'-1,i+j',m+m',n+n')$$

$$+ W_o(i+i',j+j'-1,m+m',n+n')\Big]$$

$$+ \frac{i}{2}\{- \frac{i+1+n}{2}\Big[W_o(i+i'-2,j+j',m+m',n+n')$$

$$+ W_o(j+i',i+j'-2,m+m',n+n')\Big]$$

$$+ \frac{n}{2}\Big[W_o(i+i'-2,j+j'+2,m+m',n+n'-2)$$

$$+ W_o(j+i'+2,i+j'-2,m+m',n+n'-2)\Big]\}$$

$$+ \frac{j}{2}\{-\frac{j+1+n}{2}\Big[W_o(j+i'-2,i+j',m+m',n+n')$$

$$+ W_o(i+i',j+j'-2,m+m',n+n')\Big]$$

$$+ \frac{n}{2}\Big[W_o(j+i'-2,i+j'+2,m+m',n+n'-2)$$

$$+ W_o(i+i'+2,j+j'-2,m+m',n+n'-2)\Big]\}$$

$$+ \frac{n}{4}\{-2(n+1+\frac{i}{2}+\frac{j}{2})\Big[W_o(i+i',j+j',m+m',n+n'-2)$$

$$+ W_o(j+i',i+j',m+m',n+n'-2)\Big]$$

$$+ W_o(i+i'+1,j+j',m+m',n+n'-2)$$

$$+ W_o(j+i'+1,i+j',m+m',n+n'-2)$$

$$+ W_o(i+i',j+j'+1,m+m',n+n'-2)$$

$$+ W_o(j+i',i+j'+1,m+m',n+n'-2)$$

$$- W_o(i+i'-1,j+j'+2,m+m',n+n'-2)$$

$$- W_o(j+i'-1,i+j'+2,m+m',n+n'-2)$$

$$- W_o(i+i'+2,j+j'-1,m+m',n+n'-2)$$

$$- W_o(j+i'+2,i+j'-1,m+m',n+n'-2)\}$$

$$(AVI3^1\text{-}5)$$

AVI3^2 : EXPRESSION DES INTEGRALES W_o ET W_1

Le calcul des intégrales W_o et W_1 définies par les relations (6.3.8) s'effectue de la façon la plus directe dans le système de coordonnées curvilignes non orthogonales (r_1, r_2, r_e, r_{12}, r_{1e}, θ_1, ϕ_1, α_2, α_e), où les angles θ_1 et ϕ_1 correspondent au trou 1 , tandis que α_2 et α_e caractérisent l'angle de rotation des triangles 12Θ et 1eΘ autour de l'axe Θ1, par rapport à un plan de référence arbitraire.

L'élément de volume s'écrit :

$$d\tau = d\tau_1 d\tau_2 d\tau_e = 16\pi^3 r_{12} r_2 r_{1e} r_e dr_1 dr_{12} dr_2 dr_{1e} dr_e, \qquad (AVI3^2\text{-}1)$$

où nous avons déjà effectué l'intégration sur les quatre angles. Les intégrales W_o et W_1 deviennent :

$$W_o = 16\pi^3 \int_0^\infty dr_1\, r_1^i\, e^{-2r_1} \int_0^\infty dr_2\, r_2^{j+1}\, e^{-2r_2} \int_{|r_1-r_2|}^{r_1+r_2} dr_{12}\, r_{12}^{n+1}$$

$$\cdot \int_0^\infty dr_e\, r_e^{m+1}\, e^{-2\gamma r_e} \int_{|r_1-r_e|}^{r_1+r_e} dr_{1e}\, r_{1e}$$

$$W_1 = 16\pi^3 \int_0^\infty dr_1\, r_1^i\, e^{-2r_1} \int_0^\infty dr_2\, r_2^{j+1}\, e^{-2r_2} \int_{|r_1-r_2|}^{r_1+r_2} dr_{12}\, r_{12}^{n+1}$$

$$\cdot \int_0^\infty dr_e\, r_e^{m+1}\, e^{-2\gamma r_e} \int_{|r_1-r_e|}^{r_1+r_e} dr_{1e}. \qquad (AVI3^2\text{-}2)$$

Après intégration, nous obtenons :

$$W_\alpha(i,j,m,n) = A^{(\alpha)}(i,j,m,n)$$

$$\cdot \left\{ \sum_{\lambda=o}^{n+1} B_\lambda(j,n)\, C_\lambda^{(\alpha)}(i,m) - \sum_{\lambda=o}^{j+1} D_\lambda(j,n)\, F_\lambda^{(\alpha)}(i,m) \right\},$$

$\alpha = 0$ ou 1. (AVI3^2-3)

Nous avons posé :

$$A^{(o)}(i,j,m,n) = \frac{\pi^3 (m+2)!}{(n+2)\gamma^{m+3} 2^{i+j+m+n+4}} = \frac{1}{2} A^{(1)}(i,j,m,n)$$

$$B_\lambda(j,n) = \left[1-(-1)^{n+2-\lambda}\right] \frac{(n+2)!(j+n-\lambda+3)!}{\lambda!(n-\lambda+2)!}$$

$$D_\lambda(j,n) = \left[1-(-1)^{n}\right] \frac{(j+1)!(j+n-\lambda+3)!}{\lambda!(j-\lambda+1)!}$$

$$C_\lambda^{(o)}(i,m) = (i+\lambda+1)!$$

$$C_\lambda^{(1)}(i,m) = (i+\lambda)! - \sum_{\mu=o}^{m+1} \frac{\gamma^\mu}{(1+\gamma)^{i+\lambda+\mu+1}} \left(1 - \frac{\mu}{m+2}\right) \frac{(i+\lambda+\mu)!}{\mu!}$$

$$F_\lambda^{(o)}(i,m) = \frac{(i+\lambda+1)!}{2^{i+\lambda+2}}$$

$$F_\lambda^{(1)}(i,m) = \frac{(i+\lambda)!}{2^{i+\lambda+1}} - \sum_{\mu=o}^{m+1} \frac{\gamma^\mu}{(2+\gamma)^{i+\lambda+\mu+1}} \left(1 - \frac{\mu}{m+2}\right) \frac{(i+\lambda+\mu)!}{\mu!}$$

($\gamma > o$) (AVI3^2-4)

AVI4^1 : EXPRESSION DES ELEMENTS DE MATRICES H_{ij}

A partir de l'expression des opérateurs :

$$\nabla_1^2 = \frac{2}{r_1}\frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_{1h}}\frac{\partial}{\partial r_{1h}} + \frac{\partial^2}{\partial r_{1h}^2} + \frac{2}{r_{12}}\frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2}$$

$$+ \frac{r_1^2+r_{1h}^2-R^2}{r_1 r_{1h}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{1h}} + \frac{r_1^2+r_{12}^2-r_2^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}}$$

$$+ \frac{r_{1h}^2+r_{12}^2-r_{2h}^2}{r_{1h}r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_{1h}\partial r_{12}} . \qquad (AVI4^1\text{-}1)$$

$$\nabla_2^2 = \frac{2}{r_2}\frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_{2h}}\frac{\partial}{\partial r_{2h}} + \frac{\partial^2}{\partial r_{2h}^2} + \frac{2}{r_{12}}\frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2}$$
$$+ \frac{r_2^2+r_{2h}^2-R^2}{r_2 r_{2h}} \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{2h}} + \frac{r_2^2+r_{12}^2-r_1^2}{r_2 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}}$$
$$+ \frac{r_{2h}^2+r_{12}^2-r_{1h}^2}{r_{2h}r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_{2h}\partial r_{12}} , \qquad (AVI4^1\text{-}2)$$

et de celle de leur action sur les fonctions de base :

$$\nabla_1^2 u_1 = (a^2 - \frac{2a}{r_1})u_1 = \frac{\sqrt{a^3 b^3}}{\pi}(a^2 - \frac{2a}{r_1}) \exp(-ar_1 - br_{2h})$$

$$\nabla_1^2 u_2 = (b^2 - \frac{2b}{r_{1h}})u_2 = \frac{\sqrt{a^3 b^3}}{\pi}(b^2 - \frac{2b}{r_{1h}}) \exp(-ar_2 - br_{1h})$$

$$\nabla_2^2 u_1 = (b^2 - \frac{2b}{r_{2h}})u_1 = \frac{\sqrt{a^3 b^3}}{\pi}(b^2 - \frac{2b}{r_{2h}}) \exp(-ar_1 - br_{2h})$$

$$\nabla_2^2 u_2 = (a^2 - \frac{2a}{r_2})u_2 = \frac{\sqrt{a^3 b^3}}{\pi}(a^2 - \frac{2a}{r_2}) \exp(-ar_2 - br_{1h}),$$

$$(AVI4^1\text{-}3)$$

nous obtenons :

$$H_{11} = -\frac{1}{2}(a^2 + b^2) + \frac{1}{R} + [a - \frac{1}{2}(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} + 1)] \int \frac{u_1^2}{r_1} d\tau$$

$$+ (b - 1) \int \frac{u_1^2}{r_{2h}} d\tau - \frac{1}{2}(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} + 1) \int \frac{u_1^2}{r_2} d\tau - \int \frac{u_1^2}{r_{1h}} d\tau + \frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} \int \frac{u_1^2}{r_{12}} d\tau$$

$$H_{22} = -\frac{1}{2}(a^2 + b^2) + \frac{1}{R} + \left[a - \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} + 1\right)\right]\int \frac{u_2^2}{r_2}\, d\tau$$

$$+ (b - 1)\int \frac{u_2^2}{r_{1h}}\, d\tau - \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} + 1\right)\int \frac{u_2^2}{r_2}\, d\tau - \int \frac{u_2^2}{r_{2h}}\, d\tau + \frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty}\int \frac{u_2^2}{r_{12}}\, d\tau$$

$$H_{12} = \left[-\frac{1}{2}(a^2 + b^2) + \frac{1}{R}\right]\int u_1 u_2 d\tau + (b - 1)\int \frac{u_1 u_2}{r_{1h}}\, d\tau$$

$$+ \left[a - \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} + 1\right)\right]\int \frac{u_1 u_2}{r_2}\, d\tau - \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} + 1\right)\int \frac{u_1 u_2}{r_1}\, d\tau$$

$$- \int \frac{u_1 u_2}{r_{2h}}\, d\tau + \frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty}\int \frac{u_1 u_2}{r_{12}}\, d\tau$$

$$H_{21} = \left[-\frac{1}{2}(a^2 + b^2) + \frac{1}{R}\right]\int u_1 u_2 d\tau + (b - 1)\int \frac{u_1 u_2}{r_{2h}}\, d\tau$$

$$+ \left[a - \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} + 1\right)\right]\int \frac{u_1 u_2}{r_1}\, d\tau - \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} + 1\right)\int \frac{u_1 u_2}{r_2}\, d\tau$$

$$- \int \frac{u_1 u_2}{r_{1h}}\, d\tau + \frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty}\int \frac{u_1 u_2}{r_{12}}\, d\tau \,. \qquad (AVI4^1\text{-}4)$$

AVI4^2 : <u>EXPRESSION DES INTEGRALES INTERVENANT DANS LE CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE H_{ij}</u>

Toutes les intégrales, sauf $\int \frac{u_1^2}{r_{12}}\, d\tau$, $\int \frac{u_2^2}{r_{12}}\, d\tau$ et $\int \frac{u_1 u_2}{r_{12}}\, d\tau$, se calculent assez facilement dans un système de coordonnées elliptiques :

$$\xi_1 = (r_1 + r_{1h})/R \; ; \quad \xi_2 = (r_{2h} + r_2)/R \; ;$$

$$\eta_1 = (r_1 - r_{1h})/R \; ; \quad \eta_2 = (r_{2h} - r_2)/R \,. \qquad (AVI4^2\text{-}1)$$

Les indices 1 et 2 sont relatifs aux deux électrons. Les an-

gles ϕ_1 et ϕ_2, repérant l'orientation des triangles D^+1h et D^+2h par rapport à un plan de référence arbitraire passant par l'axe D^+h, achèvent de repérer la position des deux électrons dans l'espace. L'élément de volume relatif à l'un des deux électrons est de la forme :

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2)\, d\xi d\eta d\phi, \qquad (AVI4^2\text{-}2)$$

tandis que le domaine de variation des variables elliptiques est défini comme suit :

$$\xi \geqslant 1 \; ; \; -1 \leqslant \eta \leqslant 1 \; ; \; 0 \leqslant \phi \leqslant 2\pi. \qquad (AVI4^2\text{-}3)$$

Nous obtenons :

$$\int \frac{u_1^2}{r_1} d\tau = \int \frac{u_2^2}{r_2} d\tau = a \; ; \; \int \frac{u_1^2}{r_{2t}} d\tau = \int \frac{u_2^2}{r_{1h}} d\tau = b$$

$$\int \frac{u_1 u_2}{r_2} d\tau = \int \frac{u_1 u_2}{r_1} d\tau = \Delta \frac{2\sqrt{\omega^3\theta^3}}{R} \frac{1}{(\omega^2-\theta^2)}$$

$$\left[(e^{-\theta}-e^{-\omega})\left(1 + \frac{2}{\omega+\theta} - \frac{2}{\omega-\theta}\right) + (e^{-\theta}+e^{-\omega})\right]$$

$$\int \frac{u_1 u_2}{r_{1t}} d\tau = \int \frac{u_1 u_2}{r_{2h}} d\tau = \Delta \frac{2\sqrt{\omega^3\theta^3}}{R} \frac{1}{(\omega^2-\theta^2)}$$

$$\left[(e^{-\theta}-e^{-\omega})\left(1 + \frac{2}{\omega+\theta} + \frac{2}{\omega-\theta}\right) - (e^{-\theta}+e^{-\omega})\right]$$

$$\int \frac{u_1^2}{r_2} d\tau = \int \frac{u_2^2}{r_1} d\tau = \frac{1}{R}(1 - e^{-2\theta}) - be^{-2\theta}$$

$$\int \frac{u_1^2}{r_{1h}} d\tau = \int \frac{u_2^2}{r_{2t}} d\tau = \frac{1}{R}(1 - e^{-2\omega}) - ae^{-2\omega}$$

où $\omega = aR \; ; \; \theta = bR$

et $$\Delta = \frac{8\sqrt{\omega^3\theta^3}}{(\omega-\theta)^2(\omega+\theta)^2}\left[(\omega e^{-\theta}+\theta e^{-\omega}) + \frac{4\omega\theta}{\omega^2-\theta^2}(e^{-\omega}-e^{-\theta})\right].$$

(AVI4^2-4)

Deux des intégrales contenant la distance r_{12} ont pu être évaluées en généralisant la méthode de Sugiura (1927) (Slater 1963) au cas de fonctions d'ondes à deux paramètres variationnels.

Ainsi :

$$\int \frac{u_1^2}{r_{12}}\,d\tau = \frac{1}{R} - \frac{e^{-2\theta}}{R}(1+\theta)$$

$$+ \frac{e^{-2\omega}-e^{-2\theta}}{\omega^2-\theta^2}\left(1 + \frac{1}{\omega+\theta} - \frac{1}{\omega-\theta} + \frac{\omega}{\omega+\theta} + \frac{\omega}{(\omega+\theta)^2} - \frac{\omega}{(\omega-\theta)^2}\right)\frac{\theta^3}{2R}$$

$$- \frac{e^{-2\omega}+e^{-2\theta}}{\omega^2-\theta^2}\left(1 + \frac{\omega}{\omega-\theta}\right)\frac{\theta^3}{2R}$$

$$\int \frac{u_2^2}{r_{12}}\,d\tau = \frac{1}{R} - \frac{e^{-2\omega}}{R}(1+\omega)$$

$$+ \frac{e^{-2\omega}-e^{-2\theta}}{\omega^2-\theta^2}\left(1 + \frac{1}{\omega+\theta} + \frac{1}{\omega-\theta} + \frac{\theta}{\omega+\theta} + \frac{\theta}{(\omega+\theta)^2} - \frac{\theta}{(\omega-\theta)^2}\right)\frac{\omega^3}{2R}$$

$$+ \frac{e^{-2\omega}+e^{-2\theta}}{\omega^2-\theta^2}\left(1 - \frac{\theta}{\omega-\theta}\right)\frac{\omega^3}{2R}\,.$$

(AVI4^2-5)

La détermination de l'intégrale d'échange $\int \frac{u_1 u_2}{r_{12}}\,d\tau$ ne peut être effectuée selon cette méthode qu'avec des fonctions d'onde à un seul paramètre variationnel. Dans le cas général, les calculs deviennent très compliqués, et il est plus avantageux d'utiliser une méthode directement orientée vers le calcul numérique. (appendice AVI4^3).

AVI4^3 : DETERMINATION DE L'INTEGRALE D'ECHANGE

L'intégrale d'échange représente l'interaction électrostatique entre les distributions de charges $\Omega(1)$ et $\Omega(2)$ des deux électrons, centrées sur l'ion D^+ et le trou h.

$$I = \int \frac{u_1 u_2}{r_{12}} d\tau = \int \Omega(1) \frac{1}{r_{12}} \Omega(2) \, d\tau_1 \, d\tau_2, \quad (AVI4^3\text{-}1)$$

$$\Omega(1) = \frac{\sqrt{a^3 b^3}}{\pi} \exp(-ar_1 - br_{1h})$$

où

$$\Omega(2) = \frac{\sqrt{a^3 b^3}}{\pi} \exp(-ar_2 - br_{2h}). \quad (AVI4^3\text{-}2)$$

Le caractère non sphérique des deux distributions $\Omega(1)$ et $\Omega(2)$ rend très difficile l'évaluation de cette intégrale. Lorsque a est égal à b, son calcul se simplifie. Dans ce cas, on peut tout d'abord développer $\frac{1}{r_{12}}$ en série de Neuman (1878), ce qui conduit à écrire l'intégrale I sous forme de série :

$$I = \sum_k I_k, \quad (AVI4^3\text{-}3)$$

dont seuls deux termes sont différents de zéro, par suite de l'orthogonalité des polynômes de Legendre intervenant dans l'expression des termes I_k. Lorsque a est différent de b, la série précédente comporte un nombre infini de termes, dont la sommation numérique n'est pas très rapide. La méthode de Ruedenberg (1951) permet d'obtenir le résultat de la somme en utilisant une fonction auxiliaire.

Après avoir développé $\frac{1}{r_{12}}$ en série de Neuman, l'intégrale d'échange devient :

$$I = R^{-1} \frac{1}{2}(1 + \delta_{mo}) \sum_{l=m}^{\infty} I_l,$$

$$I_l = \sum_{nj} \sum_{\bar{n}\bar{j}} \omega_{nj} \, \bar{\omega}_{\bar{n}\bar{j}} \, B_j^{lm}(\beta) \, B_{\bar{j}}^{lm}(\bar{\beta}) \, \phi_{m\bar{n}}^{lm}(\alpha, \bar{\alpha}),$$

$$(AVI4^3\text{-}4)$$

où ω_{nj}, α, β, $\bar{\omega}_{\bar{n}\bar{j}}$, $\bar{\alpha}$, $\bar{\beta}$, sont déterminés à partir des orbitales atomiques de départ. $\phi^{lm}_{n\bar{n}}$ est la fonction auxiliaire qui doit être évaluée numériquement. Elle s'écrit :

$$\phi^{lm}_{n\bar{n}}(\alpha,\bar{\alpha}) = (-1)^n \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \int_1^\infty d\xi\, Q_l^m(\xi)(\xi^2-1)^{m/2}$$

$$\cdot\{e^{-\alpha\xi}\,\xi^n \int_1^\xi dx\, P_l^m(x)(x^2-1)^{m/2}\, e^{-\bar{\alpha}x}\, x^{\bar{n}}$$

$$+ e^{-\bar{\alpha}\xi}\,\xi^{\bar{n}} \int_1^\xi dx\, P_l^m(x)(x^2-1)^{m/2}\, e^{-\alpha x}\, x^n\}\ , \qquad (AVI4^3\text{-}5)$$

où P_l^m et Q_l^m sont les polynômes de Legendre associés du premier et deuxième type. La fonction $B_j^{lm}(\beta)$ est définie par la relation :

$$B_j^{lm}(\beta) = \int_{-1}^{+1} d\eta\ \mathcal{P}_l^m(\eta)(1-\eta^2)^{m/2}\, e^{\beta\eta}\, \eta^j, \qquad (AVI4^3\text{-}6)$$

où $\mathcal{P}_l^m$ est le polynôme de Legendre P_l^m normalisé. La fonction auxiliaire $\phi^{lm}_{n\bar{n}}(\alpha,\bar{\alpha})$ s'écrit encore :

$$\phi^{lm}_{n\bar{n}}(\alpha,\bar{\alpha}) = \int_1^\infty d\xi(\xi^2-1)\, f_n^{lm}(\xi,\alpha)\, f_{\bar{n}}^{lm}(\xi,\bar{\alpha}), \qquad (AVI4^3\text{-}7)$$

où $$f_n^{lm}(\xi,\alpha) = [P_l^m(\xi)]^{-1} \cdot \int_1^\xi dx\, P_l^m(x)(x^2-1)^{m/2}\, e^{-\alpha x}\, x^n \qquad (AVI4^3\text{-}8)$$

Cette nouvelle expression présente l'avantage de ne plus contenir les polynômes de Legendre du deuxième type. L'intégrale I devient enfin :

$$I = R^{-1}\,\frac{1}{2}(1 + \delta_{mo}) \int_1^{\infty} d\xi \sum_{l=m}^{\infty} Q^l(\xi)\ \Omega^{-1}(\xi)\,, \qquad (AVI4^3\text{-}9)$$

où $$\Omega^l(\xi) = \int_1^{\xi} dx\ P_l^m(x)\,(x^2-1)^{m/2}\ e^{-\alpha x}$$

$$\cdot \sum_n x^n\ \omega_n^l(\beta)/\left[\sqrt{\xi^2 - 1}\ P_l^m(\xi)\right]\,,$$

avec $$\omega_n^l(\beta) = \sum_i \omega_{ni}\ B_i^{lm}(\beta)\,. \qquad (AVI4^3\text{-}10)$$

La détermination numérique de l'intégrale d'échange s'effectue en trois étapes relativement simples. Sur le plan pratique, nous avons transformé un programme de calcul dû à Bernardi et Paiusco (1966) (Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Chemistry Department). Nous remarquons que si la méthode ci-dessus conduit à des résultats assez précis, elle n'en est pas moins assez longue, puisque le temps nécessaire au calcul d'une intégrale est de l'ordre de une à deux secondes avec un ordinateur de type I.B.M. 360/65. Il existe des méthodes plus performantes, notamment celles utilisant une transformation en gaussiennes des orbitales de Slater initiales. (Shavitt et Karplus 1965). Malheureusement, les programmes numériques correspondants sont en général très compliqués.

CHAPITRE VII

LIAISON D'UN EXCITON AVEC UNE PAIRE DONNEUR - ACCEPTEUR *

VII.1. INTRODUCTION

Au chapitre précédent, nous avons vu comment un exciton (chargé ou non) pouvait se lier à un centre d'impureté. Dans certains cas, une paire électron-trou peut être localisée auprès de plusieurs imperfections. L'étude des transitions radiatives résultant de la recombinaison d'un exciton lié à une paire donneur-accepteur (D.A.) constitue un moyen de choix pour caractériser les impuretés dans les semiconducteurs. Les premières observations expérimentales dans le sulfure de zinc sont dues à Williams (Prener et Williams 1956, Apple et Williams 1959). Des investigations plus poussées dans le phosphure de gallium ont abouti à une bonne connaissance de ces raies discrètes. Une revue exhaustive traitant de ces observations a été donnée par Williams (1968). Pour des résultats expérimentaux plus récents, on pourra se référer à l'article de Merz et al. (1973).

Ces spectres de recombinaison comprennent en général un grand nombre de raies correspondant chacune à une séparation R de la paire (D.A.). Leurs intensités dépendent du nombre de sites équivalents dans le semiconducteur. Lorsque R croît, ces raies convergent vers un large pic d'émission principal, mais sont en général absentes aux plus petites distances cristallographiques. Par conséquent, il doit exister une séparation critique R_o, caractéristique du cristal, au-dessous de laquelle les transitions n'ont plus lieu.

La première interprétation théorique est due à Hoogenstraaten (1958), qui a établi une relation entre l'énergie

---

* Munschy et Stébé (1973)
Stébé et Munschy (1973a, 1973b)

de transition et les distances R, en tenant compte des interactions de Van der Waals. Cette approche n'est valable que pour les grandes séparations. Williams (1960) a amélioré ce modèle en tenant compte des effets de corrélation, traités en perturbations. Plus récemment, Mehrkam et Williams (1972, 1973), ainsi que Bindeman et Unger (1973), ont étendu la théorie précédente à toutes les séparations, en introduisant explicitement la polarisation des deux centres qui devient appréciable aux petites distances. Ces deux derniers calculs n'ont été menés à bien que dans la situation où le donneur et l'accepteur possèdaient la même énergie d'ionisation. Schröder (1973) a tenu compte des effets de polarisation électronique et ionique en introduisant un potentiel d'interaction ne différant pourtant d'un potentiel coulombien que pour l'interaction électron-trou. Cette approche n'est valable que pour une liaison assez faible, c'est à dire pour des distances R proches de la séparation critique.

Aucun des auteurs cités n'a mis en cause l'existence d'une liaison stable. Hopfield (1964) a donné une estimation de la séparation critique dans le cas où les énergies d'ionisation du donneur et de l'accepteur sont égales. D'autres études (Levy-Leblond 1967, Mittelman et Myerscough 1966, Turner et Fox 1966, Brown et Roberts 1967, Coulson et Walmsley 1967) ont porté sur la liaison d'une particule chargée placée dans le champ d'un dipôle fini. C'est le cas limite où l'une des deux masses devient négligeable devant l'autre.

Il n'existe à ce jour aucune étude du comportement critique dans le cas physiquement intéressant où les masses de l'électron et du trou sont quelconques.

Nous présentons ici une étude générale du système exciton-paire (D.A.), en n'imposant aucune restriction aux valeurs des masses, ni à la séparation R. Nous étudions tout d'abord les propriétés vérifiées par l'Hamiltonien du système dans le cas d'un potentiel coulombien. Nous en déduisons l'existence d'une distance critique dont la valeur, fonction des paramètres physiques, est délimitée assez étroitement par le calcul de

deux bornes R_o^{sup} et R_o^{inf}. Nous présentons ensuite un calcul variationnel de l'énergie de liaison, utilisant soit le potentiel coulombien, soit un potentiel de Haken généralisé rendant compte des effets de polarisation. Nous utilisons une méthode analogue à celle développée au chapitre précédent pour l'étude du complexe (D^o, X), mais sans effectuer d'approximation sur la forme du potentiel. Nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales relatives au séléniure de zinc.

VII.2. PROPRIETES PARTICULIERES DE L'EQUATION ENVELOPPE D'UN EXCITON LIE A UNE PAIRE DONNEUR-ACCEPTEUR

Dans son état fondamental, le cristal dopé comprend un certain nombre de centres donneurs (D^+) et accepteurs (A^-) ionisés et placés en positions intersticielles ou substitutionnelles. Sous certaines conditions de préparation, et surtout de température, ces centres ne sont pas distribués de façon aléatoire, mais se trouvent groupés sous forme de paires donneur-accepteur (D^+, A^-). Les distances R_m entre les positions d'équilibre de ces ions dépendent de la structure du cristal. Dans ce qui suit, nous les supposerons immobiles, et négligerons leur interaction avec les phonons. De même, nous ne tiendrons compte ni des effets d'interaction multipolaires, ni de l'anisotropie éventuelle du cristal. Alors, l'énergie de liaison de la paire s'écrit :

$$E_{(D^+,A^-)}(R) = - \frac{e^2}{\varepsilon_o R} + \ldots, \qquad (7.2.1)$$

ε_o étant la constante diélectrique statique.

La création d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence, se localisant ensuite au voisinage des deux centres d'impuretés, conduit à l'état excité du cristal (Fig. VII2-1). Selon que les séparations R soient grandes ou non, le système (e,h,D^+,A^-) pourra être considéré comme résultant de l'association de deux impuretés neutres (D^o, A^o) ou bien de la liaison d'un exciton avec une paire donneur-accepteur (D^+,A^-,X) (Fig. VII2-2). Comme dans les chapitres précédents, nous nous placerons dans l'approximation de la masse ef-

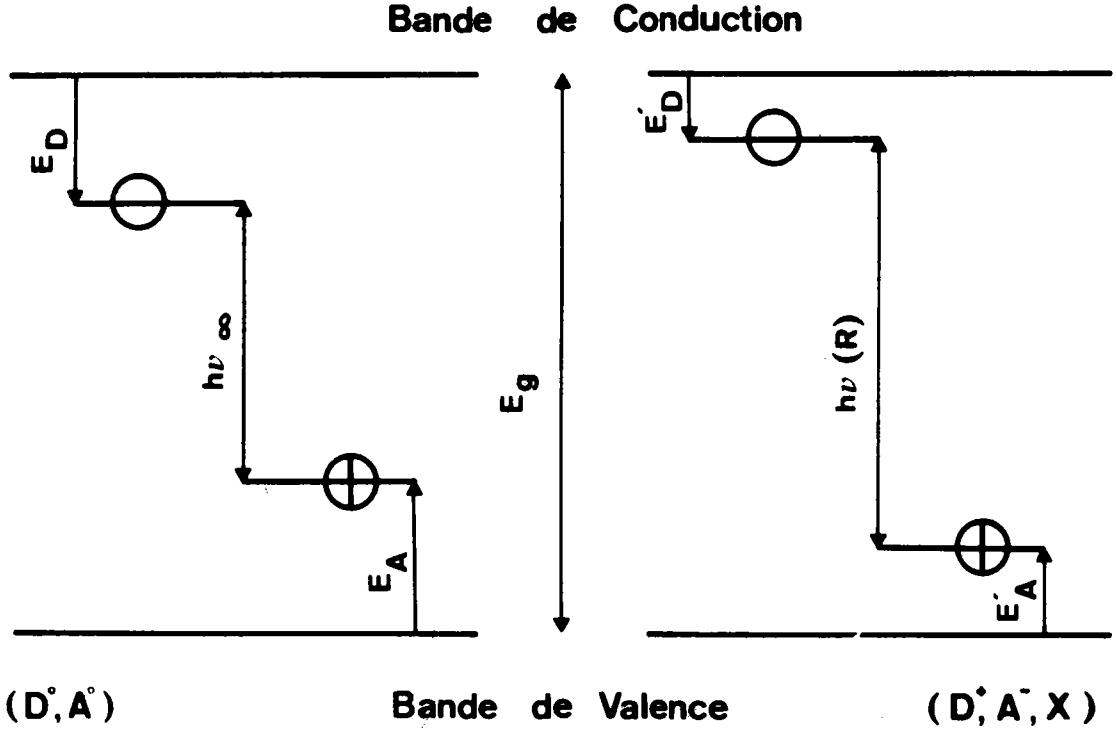


Fig. VII2-1 : Diagramme des recombinaisons d'un exciton lié à une paire donneur-accepteur.

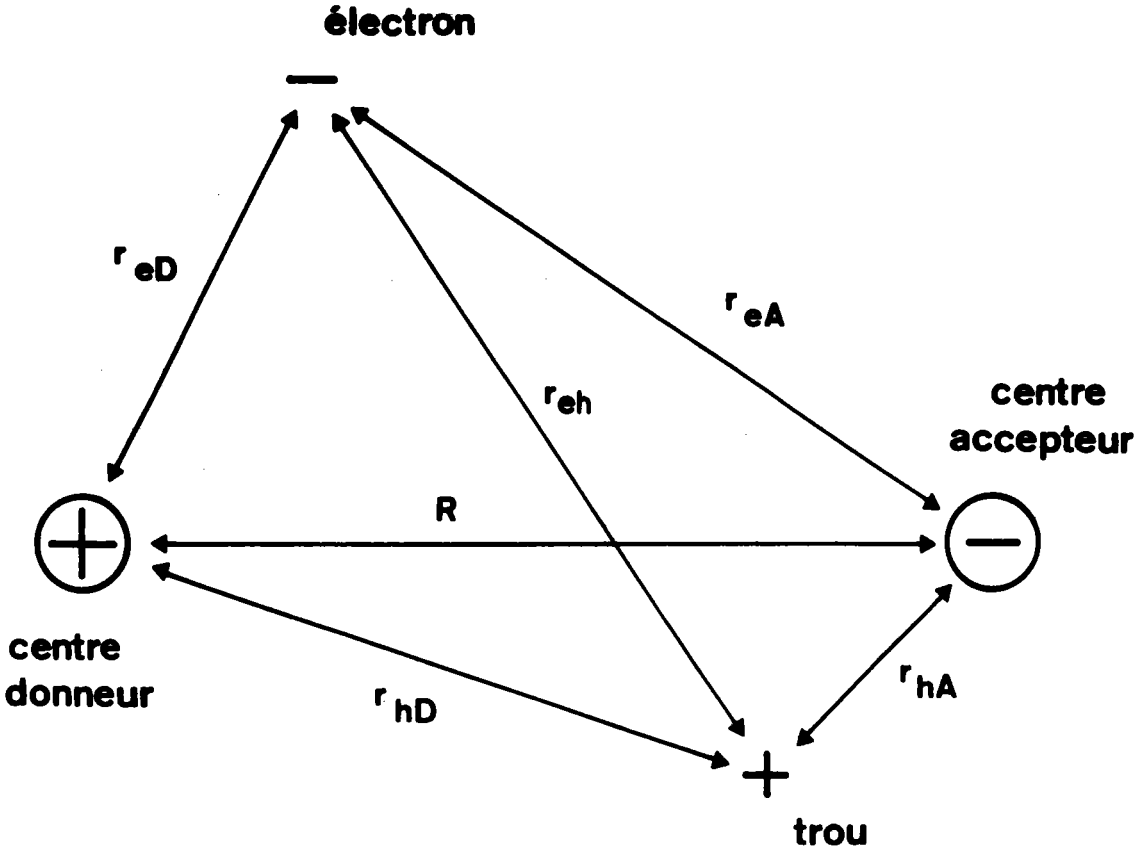


Fig. VII2-2 : Représentation schématique du complexe exciton-accepteur-neutre.

fective et écrirons l'Hamiltonien du système dans le système d'unités atomiques $a_D = \varepsilon_o \hbar^2/m_e^* e^2$ pour la longueur et $e^2/\varepsilon_o a_D = m_e^* e^4/\varepsilon_o^2 \hbar^2$ pour l'énergie. En explicitant les deux paramètres du problème, qui sont le rapport de masse σ et la distance donneur-accepteur $r_{DA} = R$, l'équation des états propres du système s'écrit :

$$H(\sigma,R)\,|\psi(\sigma,R)\rangle = E(\sigma,R)\,|\psi(\sigma,R)\rangle. \qquad (7.2.2)$$

L'Hamiltonien

$$H(\sigma,R) = T(\sigma) + V(R) \qquad (7.2.3)$$

comprend l'opérateur énergie cinétique

$$T(\sigma) = T_e + T_h(\sigma) = -\frac{1}{2}\nabla_e^2 - \frac{\sigma}{2}\nabla_h^2 \qquad (7.2.4)$$

et l'énergie potentielle totale, qui s'écrit, en ne tenant pas compte des effets de polarisation :

$$V(R) = -\frac{1}{r_{eD}} - \frac{1}{r_{eh}} + \frac{1}{r_{eA}} - \frac{1}{r_{hA}} - \frac{1}{r_{DA}} + \frac{1}{r_{hD}}. \qquad (7.2.5)$$

Nous nous limiterons à l'étude de l'état fondamental et supposerons que la fonction enveloppe correspondante $\psi(\sigma,R)$ soit normée à l'unité. L'Hamiltonien $H(R)$ est invariant par une rotation d'ensemble des particules mobiles e, h autour de l'axe fixe DA. L'espace des configurations se réduit par conséquent aux distances mutuelles qui interviennent dans $V(R)$. Par ailleurs, les quatre particules sont discernables et l'état $|\psi(\sigma,R)\rangle$ ne possède pas de symétrie particulière.

Dans ce paragraphe, nous étudierons les variations en fonction de $\sigma = m_e^*/m_h^*$ de la valeur propre de l'énergie totale $E(\sigma,R)$, puis nons montrerons que les valeurs moyennes des énergies cinétiques T_e et $T_h(\sigma)$ s'expriment en fonction de $E(\sigma,R)$ et de ses dérivées partielles $\partial_\sigma E(\sigma,R)$ et $\partial_R E(\sigma,R)$. Remarquons tout d'abord que $H(\sigma,R)$ est un opérateur linéaire en σ, la dé-

pendance en σ n'intervenant que par l'énergie cinétique $T_h(\sigma) = \sigma K$, qui est définie positive. En vertu de la propriété de minimum de la valeur propre $E(\sigma,R)$, nous pouvons écrire (Munschy 1972) que :

$$< \psi(\sigma',R)\,|K|\,\psi(\sigma',R) > \; \lessgtr \frac{E(\sigma',R)-E(\sigma,R)}{\sigma'-\sigma}$$

$$\lessgtr \; < \psi(\sigma,R)\,|K|\,\psi(\sigma,R) > \quad \text{si } \sigma \lessgtr \sigma' \; . \qquad (7.2.6)$$

En passant à la limite $\sigma' \to \sigma$, nous en déduisons que la dérivée $\partial_\sigma E(\sigma,R)$ existe et prend des valeurs positives. La variation en fonction de σ de $E(\sigma,R)$ à R constant est donc représentée par une famille de courbes croissantes dont la concavité reste tournée vers le bas. Notons également que :

$$< \psi(\sigma,R)\,|\,T_h(\sigma)\,|\psi(\sigma,R) > \equiv < T_h(\sigma) > = \sigma\partial_\sigma E(\sigma,R) \qquad (7.2.7)$$

Permutons les masses m_e^* et m_h^* dans la définition des unités et du rapport de masse :

$$\sigma \to \sigma' = \frac{1}{\sigma} \; , \; R \to R' = \frac{R}{\sigma} \; . \qquad (7.2.8)$$

Dans l'équation réduite (7.2.2), permutons également les positions de e et de h d'une part, de D^+ et de A^- d'autre part :

$$H(\sigma,R) \to H(\sigma',R') \; ; \; E(\sigma,R) \to E(\sigma',R') = \sigma E(\sigma,R) \; . \qquad (7.2.9)$$

La transformation τ_1 définie par (7.2.9) correspond essentiellement à un changement d'unités. Dans le nouveau système d'unités, les rôles joués par e et h sont interchangés. Dans ce système, l'énergie cinétique moyenne de l'électron s'écrit :

$$\sigma'\partial_{\sigma'}E(\sigma',R') = -(\sigma\partial_\sigma + R\partial_R)\sigma E(\sigma,R) \; . \qquad (7.2.10)$$

En revenant aux anciennes unités atomiques, on obtient :

$$< T_e > = -(1+\sigma\partial_\sigma + R\partial_R)E(\sigma,R). \qquad (7.2.11)$$

Nous en déduisons les valeurs moyennes

$$< T(\sigma)> = -(1+R\partial_R)E(\sigma,R),$$

$$< V(R)> = (2+R\partial_R)\ E(\sigma,R). \qquad (7.2.12)$$

Les relations (7.2.12) expriment le théorème du viriel dans le cas de deux centres fixes, en précisant les relations entre l'énergie totale $E(\sigma,R)$, l'énergie cinétique moyenne $<T(\sigma)>$ et l'énergie potentielle moyenne $<V(R)>$.

Les relations précédentes permettent de restreindre le domaine de variation de σ pour l'étude de la liaison du système (e,h,D^+,A^-). En effet, d'après (7.2.8) et (7.2.9), la valeur propre de l'énergie est telle que $E(\sigma^{-1},R) = \sigma E(\sigma,\sigma R)$. La fonction propre $\psi(\sigma^{-1},R)$ se déduit de façon analogue de la fonction $\psi(\sigma,R)$ par la transformation τ_1. Il suffit par conséquent de ne considérer que le cas $\sigma \geqslant 1$. Notons enfin que l'Hamiltonien reste invariant par τ_1 si $\sigma = 1$ et que

$$< T_h(\sigma)> = < T_e > \qquad \text{si} \quad \sigma = 1. \qquad (7.2.13)$$

Montrons que cette dernière égalité est un cas particulier d'une double inégalité valable quel que soit σ. A cet effet, décomposons le mouvement des particules mobiles suivant le mouvement de leur centre de masse g et leur mouvement relatif. L'opérateur énergie cinétique devient :

$$T(\sigma) = T_g(\sigma) + T_{rel}(\sigma) = -\frac{1}{2}\left(\frac{\sigma}{1+\sigma}\right)\nabla_g^2 - \frac{1}{2}(1+\sigma)\nabla_{rel}^2. \qquad (7.2.14)$$

Dans l'équation réduite (7.2.2), permutons les vecteurs positions et les masses des particules mobiles e et h, ainsi que les vecteurs positions des ions D^+ et A^-. La nouvelle transformation τ_2 ainsi définie, équivaut à un renversement du signe des charges.

Elle est unitaire et conserve les vecteurs position et moment conjugué du centre de masse. Cependant, les vecteurs position et moment conjugué du mouvement relatif changent de signe. Par conséquent, les valeurs moyennes de $T_g(\sigma)$ et de $T_{rel}(\sigma)$ sont reliées à celles de T_e et $T_h(\sigma)$ par :

$$< T_e > = (\frac{\sigma}{1+\sigma}) < T_g(\sigma) > + (\frac{1}{1+\sigma}) < T_{rel}(\sigma) >,$$

$$< T_h(\sigma) > = (\frac{1}{1+\sigma}) < T_g(\sigma) > + (\frac{\sigma}{1+\sigma}) < T_{rel}(\sigma) >. \qquad (7.2.15)$$

Inversons ces relations, en tenant compte des expressions (7.2.11) des premiers membres :

$$< T_g(\sigma) > = (\frac{\sigma}{1-\sigma}) \left[1+R\partial_R+(1+\sigma)\partial_\sigma \right] E(\sigma,R),$$

$$< T_{rel}(\sigma) > = (\frac{1}{\sigma-1}) \left[1+R\partial_R+\sigma(1+\sigma)\partial_\sigma \right] E(\sigma,R). \qquad (7.2.16)$$

En écrivant que les valeurs moyennes (7.2.16) sont positives, nous obtenons les inégalités annoncées :

$$(-\frac{1}{1+\sigma})(1+R\partial_R)E(\sigma,R) \leqslant \sigma\partial_\sigma E(\sigma,R) \leqslant (\frac{-\sigma}{1+\sigma})(1+R\partial_R)E(\sigma,R), \quad (\sigma \geqslant 1), \qquad (7.2.17)$$

le cas d'égalité étant relatif à $\sigma = 1$, en vertu de (7.2.13).

VII.3. EXISTENCE D'UNE DISTANCE CRITIQUE $R_o(\sigma)$ POUR LA LIAISON STABLE DU SYSTEME

Le système (e,h,D^+,A^-) peut devenir instable pour certaines valeurs particulières de la séparation donneur-accepteur (Hopfield 1964). Considérons tout d'abord la situation limite d'une masse de trou évanescente ($\sigma \to \infty$). Dans ce cas, la dispersion ($\Delta \vec{p}_h$) du moment $\vec{p}_h$ du trou tend vers zéro comme s^{-1}, tandis que la dispersion (Dr_h) de la position r_h tend vers l'infini, en vertu du p r i n -

cipe d'incertitude. Le trou ne peut être localisé près de la paire donneur-accepteur. Son comportement est décrit par une fonction hydrogénoïde fondamentale $|\psi_h(\sigma)>$ centrée sur l'accepteur, de rayon orbital σ et d'énergie $E_h(\sigma) = - 1/2\sigma$ u.a. L'équation (7.2.2) conduit alors à la solution asymptotique :

$$|\psi(\sigma,R)> \sim |\psi_h(\sigma)> |\psi_e(R)>$$

$$E(\sigma,R) \sim E_h(\sigma) + E_e(R) \quad . \tag{7.3.1}$$

Le mouvement de l'électron est déterminé par l'équation à une particule (Wallis et al. 1960, Williams 1960) :

$$\left[- \frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_{eD}} + \frac{1}{r_{eA}} - \frac{1}{r_{DA}} \right] |\psi_e(R)> = E_e(R) |\psi_e(R)> . \tag{7.3.2}$$

Dans l'approximation simple (notée a) d'une fonction invariante par rotation de l'électron autour du donneur, on vérifie que :

$$\left\langle \frac{1}{r_{eA}} - \frac{1}{r_{DA}} \right\rangle_a < 0 \quad , \quad \left\langle - \frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_{eD}} \right\rangle_a \geqslant - \frac{1}{2} \quad . \tag{7.3.3}$$

En vertu du principe variationnel, la valeur propre exacte de l'énergie est alors bornée par $E_e(R) < - \frac{1}{2}$ u.a., et il suffit que :

$$R \geqslant 2 \text{ u.a.} \quad , \tag{7.3.4}$$

pour que la liaison de l'électron et de la paire (D^+,A^-) soit assurée. L'énergie $E_e(R)$ est alors inférieure à l'énergie - 1/R du système dissocié. D'autre part, lorsque $R \to 0$, la liaison ne subsiste plus puisque $E_e(R) + 1/R \to < T_e > \gg 0$. Ainsi est mise en évidence l'existence d'une distance critique $R_o(\infty)$, comprise entre 0 et 2 u.a., au-dessous de laquelle, l'électron n'est plus liée à la paire (D^+,A^-). D'après les estimations de Hopfield (1964), cette distance est d'environ 1,75 u.a.

En fait, l'équation électronique (7.3.2) ne reste invariante que par rapport à une rotation autour de l'axe DA. Sa solution $\psi_e(R)$ dépend à la fois du rayon r_{eD} ainsi que de l'angle $\theta_{eD} = \hat{ADe}$. Nous avons donc essayé la fonction

$$\phi_e(\alpha) = e^{-r_{eD}} + \alpha r_{eD} e^{-\frac{1}{2} r_{eD}} \cos\theta_{eD} , \qquad (7.3.5)$$

qui tient compte des effets de configuration (Mehrkam et Williams 1972). Nous avons trouvé que le paramètre variationnel $\alpha(R)$ variait lentement avec $R(\alpha \simeq -0,1$ u.a.), tandis que la distance critique calculée s'estimait à 1,67 u.a.. Pour tenir compte de l'effet de dilatation d'orbite, nous avons introduit comme deuxième paramètre variationnel le facteur d'échelle k en remplaçant r_{eD} par kr_{eD} dans (7.3.5). Aux distances R les plus faibles considérées, ($R \simeq 1,5$ à 2 u.a.), le facteur $k(R)$ vaut environ 0,7 à 0,8 u.a., tandis que le paramètre $\alpha(R)$ est peu modifié par rapport au calcul précédent. La distance critique est abaissée à environ 1,56 u.a.. Les estimations de cette dernière dépendent donc de façon très sensible de la précision de la fonction d'onde.

Les calculs assez satisfaisants de Wallis et al. (1960) montrent que l'énergie de liaison décroit rapidement lorsque la séparation dipolaire approche de la valeur $R \simeq 1$ u.a.. Néanmoins, une très faible énergie de liaison, de l'ordre de 10^{-3} u.a. au moins, subsiste pour de plus petites valeurs de R. Avec les données physiques suivantes : $\varepsilon_o = 10$, $m_e^*/m_o = 0,1$ à 1, les ordres de grandeurs correspondants seront de 10 à 10^2 Å pour la séparation donneur-accepteur et de $1 cm^{-1}$ pour le nombre d'onde associé. Dans ces conditions, la valeur précise théorique de la distance critique ne traduit peut être pas exactement la situation physique réelle, par suite des approximations inhérentes à notre modèle. Les travaux (Levy-Leblond 1967, Mittelman et Myerscough 1966, Turner et Fox 1966, Brown et Roberts 1967, Coulson et Walmsley 1967), portant sur la liaison critique d'une particule chargée dans le champ d'un dipôle fini, conduisent essentiellement à la valeur :

$$R_o(\infty) = 0,64 \text{ u.a.}. \qquad (7.3.6)$$

Montrons que l'existence d'une séparation critique est également assurée dans le cas général, et que :

(i) si $R > R_o(\sigma)$, le système (e,h,D^+,A^-) possède un état lié stable;

(ii) si $R < R_o(\sigma)$, l'état le plus stable est constitué par le produit de dissociation $(e,h) + (D^+,A^-)$.

En fait, d'après (7.2.7), (7.3.3) et compte tenu de

$$R \geqslant 2(1+\sigma^{-1}) \text{ u.a.,} \tag{7.3.7}$$

nous pouvons montrer que

$$E(\sigma,R) < -\frac{1}{2} \leqslant -\frac{1}{R} - \frac{1}{2(1+\sigma)} . \tag{7.3.8}$$

Il existe évidemment un état lié stable dans ce cas. Par ailleurs, si $R \to 0$ l'énergie du produit de dissociation, donnée par le second membre de (7.3.8), est inférieure à l'énergie du système :

$$E(\sigma,R) + \frac{1}{R} \to < T(\sigma) - \frac{1}{r_{eh}} > \geqslant \frac{-1}{2(1+\sigma)} . \tag{7.3.9}$$

Par conséquent, en faisant varier R entre 0 et $2(1+\sigma^{-1})$ u.a., on peut voir qu'il existe nécessairement une région critique. Dans les deux paragraphes suivants, nous nous proposons de calculer une limite inférieure et une limite supérieure de $R_o(\sigma)$, compte tenu de $\lim_{\sigma\to\infty} R_o(\sigma) = 0,64$ u.a.. Pour compléter cette discussion, notons que conformément à la définition de $R_o(\sigma)$, il suffit d'examiner la stabilité par rapport au produit de dissociation $(e,h) + (D^+,A^-)$ dont l'énergie figure au dernier membre de (7.3.8). En effet, d'après (7.2.7), la stabilité par rapport au produit $(h) + (e,D^+,A^-)$ est toujours assurée tant que ce dernier existe $(R > R_o(\infty))$. Par ailleurs, le produit de dissociation $(e) + (h,D^+,A^-)$ est toujours moins stable que le précédent dans le cas que nous considérons $(\sigma \geqslant 1)$ et son domaine d'existence est plus limité $(R > \sigma R_o(\infty))$.

VII.4. CALCUL D'UNE BORNE SUPERIEURE DE LA DISTANCE CRITIQUE $R_o(\sigma)$

Ecrivons l'énergie totale du système (e,h,D^+,A^-) sous la forme :

$$E(\sigma,R) = -\frac{1}{R} - \frac{1}{2(1+\sigma)} + W(\sigma,R) \ , \qquad (7.4.1)$$

qui fait intervenir explicitement l'énergie de liaison $-W(\sigma,R)$. Considérons dans le plan auxiliaire (σ,R) les courbes

$$R\,W(\sigma,R) = C < 0 \qquad (7.4.2)$$

qui balayent la région de la liaison stable, lorsque C prend ses valeurs sur le demi-axe négatif. Ces courbes représentent les variations d'une famille de fonctions $R_c(\sigma)$, qui tendent uniformément vers la distance critique $R_o(\sigma)$ lorsque $C \to 0$. L'expression (7.4.2) est invariante par rapport à la transformation τ_1 définie par (7.2.8) et (7.2.9).
En posant :

$$f_c(\sigma) = \sigma \frac{d_\sigma R_c(\sigma)}{R_c(\sigma)} \qquad (\sigma \geqslant 1) \ , \qquad (7.4.3)$$

nous pouvons vérifier les relations suivantes :

$$R_c(\sigma^{-1}) = \sigma^{-1} R_c(\sigma) \ , \ f_c(\sigma) + f_c(\sigma^{-1}) = 1 \qquad (7.4.4)$$

$$\sigma \partial_\sigma W(\sigma,R) + f_c(\sigma) \partial_R \left[RW(\sigma,R) \right] = 0 \ , \ R = R_c(\sigma) \ . \qquad (7.4.5)$$

Pour un rapport de masse σ et une séparation donneur-accepteur $R = R_c(\sigma)$ donnés, les énergies cinétiques moyennes (7.2.7), (7.2.11) et (7.2.12) deviennent :

$$\langle T_h(\sigma) \rangle = \frac{\sigma}{2(1+\sigma)^2} - f_c(\sigma) \partial_R \left[RW(\sigma,R) \right] \ ,$$

$$< T_e > = \frac{1}{2(1+\sigma)^2} - f_c(\sigma^{-1})\,\partial_R \left[RW(\sigma,R) \right] ,$$

$$< T(\sigma) > = \frac{1}{2(1+\sigma)} - \partial_R \left[RW(\sigma,R) \right] . \qquad (7.4.6)$$

Les propriétés démontrées dans les deux paragraphes précédents montrent que $f_c(\sigma)$ est une fonction décroissante de 0,5 jusqu'à 0, pour σ variant de 1 à l'infini. Dans les mêmes conditions, $f_c(\sigma^{-1})$ croit de 0,5 à 1. En particulier, lorsque $\sigma \to \infty$, le signe de $f_c(\sigma)$ reste positif :

$$f_c(\sigma) > 0 . \qquad (7.4.7)$$

L'énergie cinétique moyenne $< T_g(\sigma) >$ du centre de masse excitonique (7.2.16) peut se réécrire :

$$< T_g(\sigma) > = \left[\frac{\sigma+1}{\sigma-1} \right] \left[f_c(\sigma) - \frac{\sigma}{1+\sigma} \right] \left[\partial_R (RW(\sigma,R)) \right] , \quad R=R_c(\sigma) . \qquad (7.4.8)$$

Cette forme quadratique définie positive dépend de trois facteurs de signe constant, pour des raisons de continuité en σ et C ($\sigma>1$, $C<0$). Or, à grande distance R, la liaison est toujours stable et le dernier facteur de (7.4.8) est négatif. Par conséquent, tant que la liaison stable subsiste,

$$\partial_R \left[RW(\sigma,R) \right] < 0 , \qquad (7.4.9)$$

et $RW(\sigma,R)$ est une fonction décroissante de R à σ constant. Il en résulte que l'énergie cinétique totale $< T(\sigma) >$, comparée à celle du produit de dissociation $(e,h) + (D^+,A^-)$, subit un accroissement positif donné par le dernier terme de (7.4.6). Cette conclusion est en accord avec la variation plus rapide du potentiel et de la fonction d'onde dans l'état lié. Le rayon critique $R_o(\sigma)$ croît moins vite que le rayon excitonique ($\sigma \gg 1$). La propriété (7.4.9) permet d'estimer une limite supérieure $R_o^{calcl}(\sigma)$ donnée par le second membre de l'inégalité :

$$R_o(\sigma) < R_o^{calcl}(\sigma) = \frac{2\sigma(1+\sigma)}{1+\sigma+\sigma^2} \ . \qquad (7.4.10)$$

En effet, si nous considérons la solution du problème non perturbé aux grandes distances :

$$\phi = \exp(-r_{eD} - \sigma^{-1} r_{hA}) \ , \qquad (7.4.11)$$

nous pouvons vérifier que

$$< \phi \mid r_{eA}^{-1} - r_{eh}^{-1} + r_{hD}^{-1} - r_{DA}^{-1} \mid \phi >$$

est toujours négatif lorsque la séparation donneur-accepteur est égale à $R_o^{calcl}(\sigma)$. L'inégalité (7.4.10) en découle immédiatement. Mis à part le cas $\sigma \to \infty$, la seule limite supérieure connue jusqu'à présent était celle que Hopfield (1964) a calculée pour $\sigma = 1$. Notre valeur, 1,33 u.a. obtenue d'après (7.4.10), se compare favorablement à celle, 1,41 u.a., citée par ce dernier. Néanmoins, ce résultat n'est pas encore très précis par suite de la forme assez simple de la fonction (7.4.11). En particulier, si $\sigma \to \infty$, nous obtenons la valeur (7.3.4) qui reste une mauvaise approximation du résultat précis (7.3.6).

Une amélioration substantielle découle des remarques suivantes :

(i) $R_o(\sigma)$ possède une limite supérieure donnée par $R_o(\infty) = 0,64$ u.a. si $\sigma \geqslant 1$.

(ii) $R_o(\sigma)$ possède une limite supérieure similaire donnée par $\sigma R_o(\sigma) = 0,64\sigma$ u.a. si $\sigma < 1$.

Leur justification réside dans le comportement de la distance critique $R_o(\sigma)$, qui est une fonction croissante, et se transforme selon (7.4.4). Par conséquent une limite supérieure améliorée, notée $R_o^{Sup}(\sigma)$, est donnée par le second membre de l'inégalité :

$$R_o(\sigma) < \begin{cases} R_o(\infty) & \text{si } \sigma \geqslant 1 \\ \sigma R_o(\infty) & \text{si } \sigma \leqslant 1 \ . \end{cases} \qquad (7.4.12)$$

VII.5. CALCUL D'UNE BORNE INFERIEURE DE LA DISTANCE CRITIQUE R_o

Pour déterminer une limite inférieure $R_o^{inf}(\sigma)$ nous scindons l'Hamiltonien en trois parties :

$$H(\sigma,R) = H_1(\sigma,R) + H_2(\sigma,R) + H_3(\sigma) \qquad (7.5.1)$$

avec

$$H_1(\sigma,R) = (\alpha T_e - \frac{1}{r_{eD}} + \frac{1}{r_{eA}}) + (\alpha T_h(\sigma) - \frac{1}{r_{hA}} + \frac{1}{r_{hD}}) ,$$

$$H_2(\sigma,R) = T_{rel}(\sigma) - \frac{1}{r_{eh}} - \frac{1}{r_{DA}} ,$$

$$H_3(\sigma) = T_g(\sigma) - \alpha T(\sigma) . \qquad (7.5.2)$$

Les opérateurs d'énergie cinétique T_e, $T_h(\sigma)$, $T_{rel}(\sigma)$ et $T_g(\sigma)$ sont ceux définis au paragraphe VII.2. Le paramètre $\alpha (\sigma < \alpha < 1)$ est ajusté d'après la condition :

$$\langle \psi(\sigma,R) | H_3(\sigma) | \psi(\sigma,R) \rangle = 0. \qquad (7.5.3)$$

Désignons par $E_1(\sigma,R)$ et $E_2(\sigma,R)$ les minimas des formes quadratiques $\langle \phi | H_1(\sigma,R) | \phi \rangle$ et $\langle \phi | H_2(\sigma,R) | \phi \rangle$ pour toute variation de la fonction normée ϕ. En vertu du principe variationnel, nous pouvons écrire que :

$$E(\sigma,R) > E_1(\sigma,R) + E_2(\sigma,R). \qquad (7.5.4)$$

La première valeur propre $E_1(\sigma,R)$ s'obtient d'après l'équation

$$H_1(\sigma,R) | \psi_1(\sigma,R) \rangle = E_1(\sigma,R) | \psi_1(\sigma,R) \rangle , \qquad (7.5.5)$$

qui est séparable en deux équations à une particule analogue à (7.3.2). Pour $\sigma \geqslant 1$, ni l'une ni l'autre n'admet de solution appartenant au spectre discret si $R < \alpha R_o(\infty)$. La valeur propre de l'énergie vérifie alors l'inégalité :

$$E_1(\sigma,R) \geqslant 0 \quad \text{si} \quad R \leqslant \alpha R_o(\infty) . \qquad (7.5.6)$$

D'autre part, la valeur propre fondamentale de $H_2(\sigma,R)$ est manifestement :

$$E_2(\sigma,R) = E(\sigma,R) - W(\sigma,R) = -\frac{1}{R} - \frac{1}{2(1+\sigma)} . \qquad (7.5.7)$$

Dans ces conditions, d'après (7.5.4), (7.5.6) et (7.5.7), il suffit que $R \leqslant \alpha R_o(\infty)$ pour que $W(\sigma,R) > o$, et que la liaison, si elle existe, devienne instable. En fait, le paramètre α ajusté par (7.5.3) est une fonction $\alpha(\sigma,R)$ à valeurs positives, qui croît uniformément jusqu'à 1 lorsque σ tend vers l'infini. Nous considérons en particulier la fonction $\alpha(\sigma) = \alpha[\sigma, R_o(\sigma)]$, qui permet de minorer la distance critique par :

$$R_o(\sigma) > \alpha(\sigma) R_o(\infty) . \qquad (7.5.8)$$

Pour le calcul effectif de la borne inférieure, nous pouvons donc :

(i) remplacer $R_o(\sigma)$ par $\alpha(\sigma)R_o(\infty)$.
(ii) minorer $\alpha(\sigma)$.

A cet effet, nous supposerons que $\alpha(\infty)$ décroit assez rapidement avec σ depuis $\alpha(\infty) = 1$, pour que :

$$d_\sigma\left[\sigma(1-\alpha(\sigma))\right] < 0 . \qquad (7.5.9)$$

Compte tenu de (7.2.12), (7.4.5), (7.4.6), (7.5.3) et (7.5.9), nous obtenons :

$$F(\sigma) \equiv (\sigma-1)\alpha^2(\sigma) - (1+2\sigma)\alpha(\sigma) + (1+\sigma) < o, \quad (\sigma \geqslant 1) \qquad (7.5.10)$$

ainsi que :

$$d_\sigma F(\sigma) < -\left[\frac{1-\alpha(\sigma)}{\alpha}\right]\left[\sigma(1-\alpha(\sigma)) + 1 + 2\alpha(\sigma)\right] < o . \qquad (7.5.11)$$

En particulier :

$$\frac{2}{3} < \alpha(1) \leqslant \alpha(\sigma) < 1 . \quad (\sigma \geqslant 1) \qquad (7.5.12)$$

Les quatre dernières relations permettent finalement de montrer que :

$$(\sigma^2-1)\alpha^2(\sigma) - (2\sigma^2+\frac{7}{3}\sigma-\frac{4}{3})\,\alpha(\sigma) + (\sigma^2+\frac{7}{3}\sigma-\frac{4}{3}) < 0\ , \tag{7.5.13}$$

et que la borne inférieure cherchée, $R_o^{inf}(\sigma)$, est donnée par le second membre de l'inégalité :

$$R_o(\sigma) > R_o(\infty)\left[\frac{6\sigma^2+7\sigma-4-\sqrt{(5\sigma+4)(17\sigma-8)}}{6(\sigma^2-1)}\right],\ (\sigma \geqslant 1) \tag{7.5.14}$$

où $R_o(\infty) = 0{,}64$ u.a.. En refaisant le même raisonnement pour le cas complémentaire $\sigma \leqslant 1$, il se vérifie que :

$$R_o^{inf}(\sigma) = \sigma\, R_o^{inf}(\sigma^{-1})\ .\ (\sigma \leqslant 1) \tag{7.5.15}$$

VII.6. CALCUL VARIATIONNEL DE L'ENERGIE DE LIAISON DANS LE CAS D'UN POTENTIEL D'INTERACTION COULOMBIEN

Nous négligerons tout d'abord partiellement les effets de polarisation électronique et ionique et utiliserons le potentiel d'interaction coulombien (7.2.5). Cette expression est bien justifiée dans la limite où l'électron et le trou sont peu mobiles. La fonction d'onde intervenant dans l'équation de Schrödinger (7.2.2 ne possède pas de symétrie particulière quant à l'échange des particules. Lorsque $R \to \infty$, son comportement asymptotique est précisé par la fonction :

$$\psi(e,h) \sim \exp(-r_{eD}-\sigma^{-1}r_{hA})\ . \tag{7.6.1}$$

Pour des séparations R plus faibles,il y a lieu de tenir compte de la dilatation des orbites. A cet effet, nous introduisons deux paramètres variationnels a et b, de sorte que :

$$\psi_{ab}(e,h) = \pi^{-1}(ab)^{3/2}\exp(-ar_{eD} - br_{hA}). \tag{7.6.2}$$

Cette fonction normalisée peut rendre compte de l'existence de rayons d'orbites différents correspondants à des masses effectives d'électron et de trou différentes. Mais elle ne tient compte ni des effets de configurations (Mehrkam et Williams 1972) ni des effets de polarisation des ions (Bindeman et Unger 1973). Seul le cas symétrique (a = b) a été envisagé dans ces études. Les calculs deviennent nettement plus compliqués dans le cas antisymétrique. Aussi pensons-nous que la fonction (7.6.2) constitue une approche raisonnable pour l'étude plus générale du cas antisymétrique ($m_e^* \neq m_h^*$).

D'après la méthode variationnelle, l'énergie de l'état fondamental du système s'obtient en minimalisant la valeur moyenne de l'Hamiltonien (7.2.3) par rapport à a et b :

$$E_{ab}^{c} = < \psi_{ab}(e,h) | H | \psi_{ab}(e,h) > . \qquad (7.6.3)$$

La détermination de l'expression analytique de $E_{ab}^{c}(\sigma,R)$ ne présente pas de difficulté de principe. Nous avons utilisé la méthode décrite au chapitre précédent pour le calcul de l'énergie de liaison de (D^{o},X). La difficulté inhérente à l'intégrale d'échange n'apparaît pas ici, étant donné le caractère non symétrique de la fonction d'onde. Nous obtenons :

$$E_{ab}^{c}(\sigma,R) = \frac{1}{2}(a^2+\sigma b^2) - (a+b)$$

$$+ e^{-2aR} \frac{a^3}{(a^2-b^2)^2} \left[2b^2-a^2+ \frac{a(3b^2-a^2)}{a^2-b^2} \frac{1}{R} \right]$$

$$+ e^{-2bR} \frac{b^3}{(a^2-b^2)^2} \left[2a^2-b^2+ \frac{b(b^2-3a^2)}{a^2-b^2} \frac{1}{R} \right] .$$

$$a \neq b . \qquad (7.6.4)$$

Dans la limite a → b correspondant au cas symétrique σ = 1, nous obtenons :

$$E_{a}^{c}(1,R) = a^2-2a + e^{-2aR}\left(- \frac{1}{R} - \frac{5}{8} a^2+ \frac{3}{4} a^2R + \frac{1}{6} a^3R^2\right) . \qquad (7.6.5)$$

Nous pouvons nous limiter aux valeurs de σ appartement à l'intervalle $[0,1]$. En effet, nous avons vu ci-dessus que les propriétés de symétrie de l'Hamiltonien (7.2.3) conduisaient à la relation :

$$E^c(\sigma^{-1},R) = \sigma E^c(\sigma,\sigma R). \qquad (7.6.6)$$

La minimalisation des expressions (7.6.4) et (7.6.5) a été effectuée selon la méthode numérique décrite au chapitre VI. Nous avons ainsi obtenu les variations de l'énergie de liaison $-W(\sigma,R)$ (eq.7.4.1) en fonction de R, pour des valeurs de σ comprises entre 0 et 1. (Fig. VII6-1). Lorsque R tend vers l'infini, l'énergie de liaison prend la forme asymptotique :

$$-W(\sigma,R) \simeq \frac{1+\sigma+\sigma^2}{2\sigma(1+\sigma)}, \qquad (7.6.7)$$

qui n'est autre que l'inverse de la distance $R_o^{calcl}(\sigma)$ (eq. 7.4.10). Dans le cas symétrique,

$$-W(1,R) \simeq 0,75 . \qquad (7.6.8)$$

On peut constater sur la figure VII6-1 que pour $\sigma << 1$, les énergies de liaison diffèrent de façon sensible de celles obtenues pour $\sigma = 1$.

En utilisant la condition de stabilité $W(\sigma,R)<0$, nous avons obtenu une valeur améliorée $R_o^{calcl}(\sigma)$ de la distance critique, qui est à comparer à $R_o^{calcl}(\sigma)$ (7.4.10). Nous avons reporté sur la figure VII6-2 les variations de $R_o^{calc2}(\sigma)$, $R_o^{calcl}(\sigma)$ ainsi que celles de $R_o^{sup}(\sigma)$ et $R_o^{inf}(\sigma)$. Pour $\sigma = 1$, nous trouvons $R_o^{calc2}(1) = 1,28$ u.a., tandis que $R_o^{calcl}(1) = 1,33$ u.a.. Ces deux valeurs se comparent favorablement à la valeur $R_o^{Hopfield}(1) = 1,41$ u.a. estimée par Hopfield (1964). Pour σ tendant vers l'infini, notre limite de 1,75 u.a. est en accord avec la valeur estimée par ce dernier, mais reste supérieure au résultat de 1,56 unités atomiques, que nous

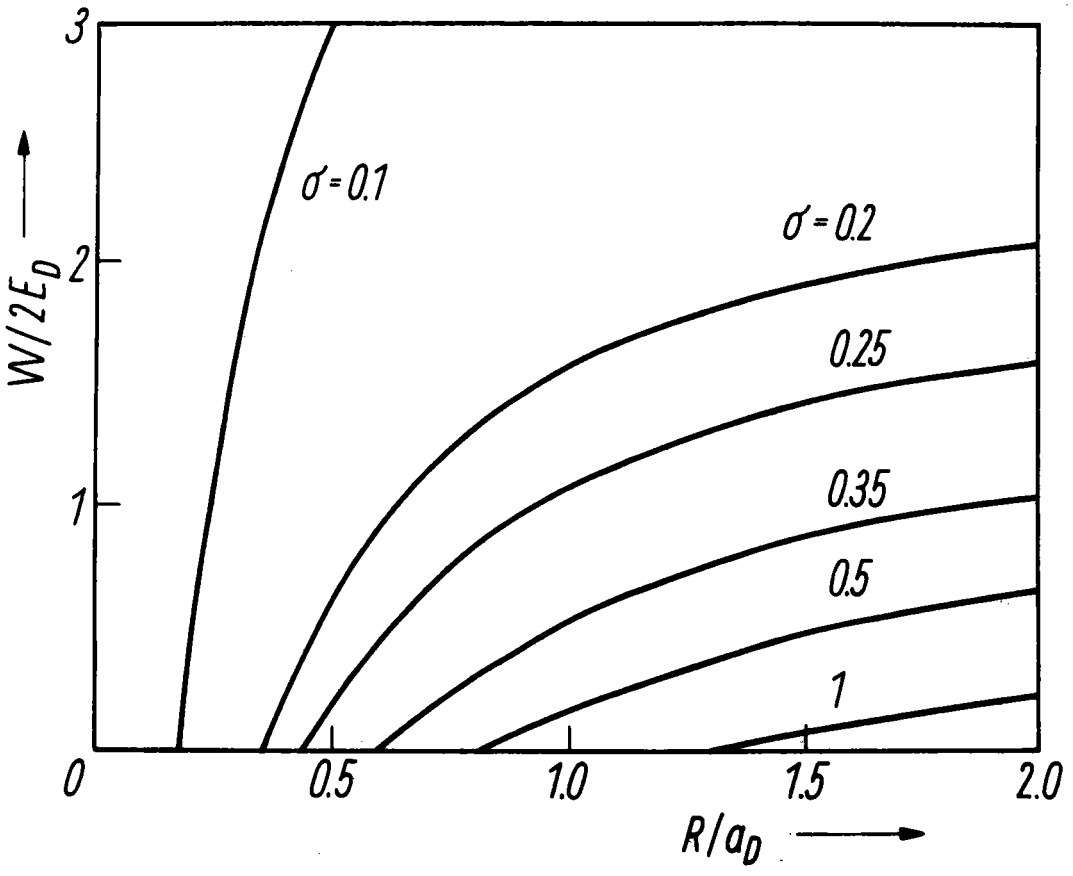


Fig. VII6-1 : Energie de liaison du complexe exciton-accepteur-neutre.

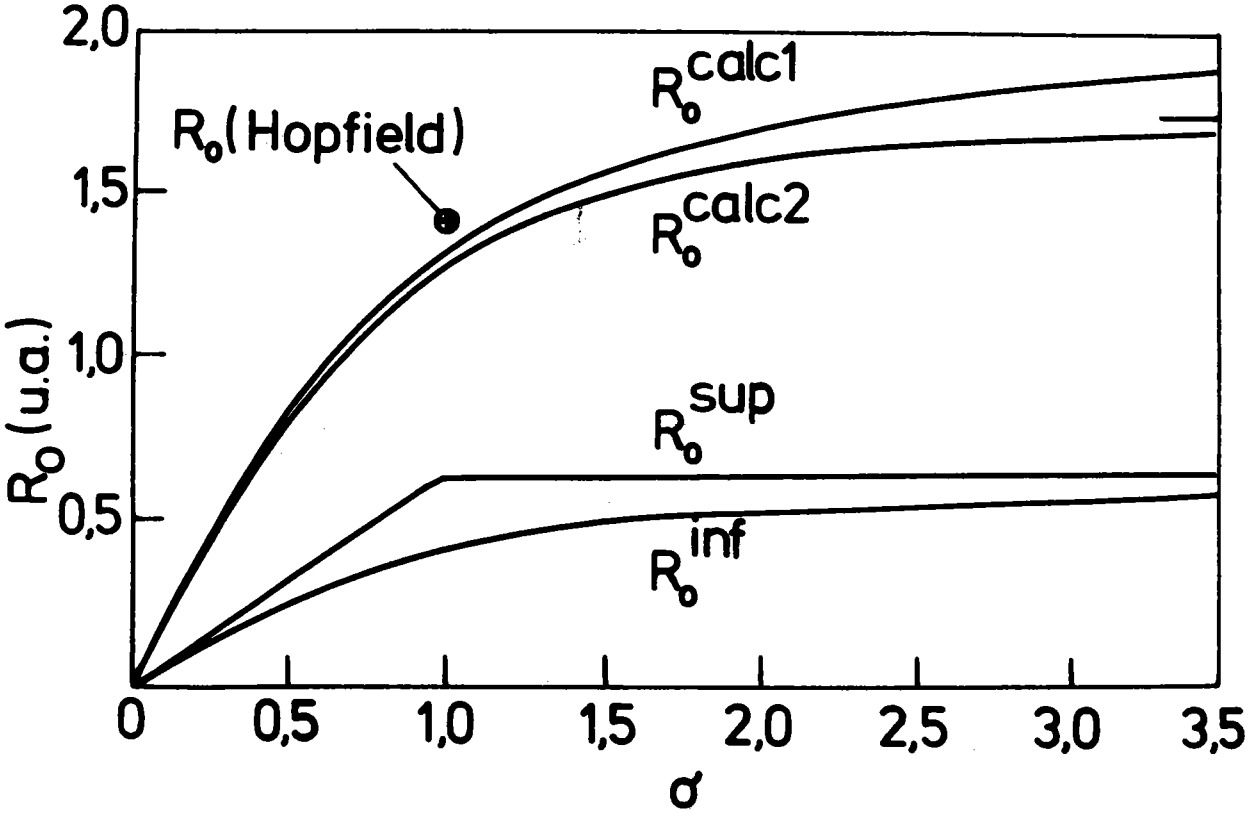


Fig.VII6-2 : Variations des distances critiques en fonction de σ.

avons obtenu ci-cessus avec la fonction d'onde légèrement meilleure (7.3.5). Quoiqu'il en soit, toutes ces limites calculées restent encore supérieures à la borne supérieure théorique (7.4.12). La distance critique $R_o(\sigma)$ est donc très sensible à la précision de la fonction d'onde.

VII.7. INFLUENCE DES EFFETS DE POLARISATION

Pour tenir compte des effets de polarisation, nous remplaçons le potentiel coulombien écranté (7.2.5) par un potentiel de Haken généralisé au système (e,h,D^+,A^-). Il s'écrit, en unités atomiques :

$$V = -\frac{1}{R} - \frac{1}{r_{eh}}\left\{1 + K\left[\exp(-r_{eh}/\rho_e) + \exp(-r_{eh}/\rho_h)\right]\right\}$$
$$- \frac{1}{r_{eD}}\left[1 + K\exp(-r_{eD}/\rho_e)\right] + \frac{1}{r_{eA}}\left[1 + K\exp(-r_{eA}/\rho_e)\right]$$
$$+ \frac{1}{r_{hD}}\left[1 + K\exp(-r_{hD}/\rho_h)\right] - \frac{1}{r_{hA}}\left[1 + K\exp(-r_{hA}/\rho_h)\right] , \qquad (7.7.1)$$

où $K = \frac{1}{2}(\varepsilon_o/\varepsilon_\infty - 1)$. Les rayons de polaron ρ_e et ρ_h s'écrivent :

$$\rho_e = (2\omega)^{-1/2} , \quad \rho_h = \rho_e \sigma^{1/2} , \qquad (7.7.2)$$

ω étant la pulsation des vibrations optiques longitudinales du réseau. Nous savons déjà que le potentiel de Haken n'est valable que pour des couplages faibles ou intermédiaires. Cette condition se trouve réalisée si :

$$\alpha_i = K(\rho_i \omega)^{-1} < 6 \qquad (i = e,h) , \qquad (7.7.3)$$

où α_i sont les constantes de couplage de Fröhlich (1954).

Les propriétés de symétrie du potentiel (7.7.1) étant similaires à celles du potentiel coulombien, nous utiliserons à nouveau une fonction d'onde de la forme (7.6.2). L'énergie totale (7.6.3) devient alors :

$$E = E^{c}_{ab}(\sigma,R) + E^{pol}_{ab}(\sigma,R,\varepsilon_o,\varepsilon_\infty,\omega) \quad , \tag{7.7.4}$$

où $E^{c}_{ab}(\sigma,R)$ est donnée par les relations (7.6.4) et 7.6.5). Le terme additionnel traduisant les effets de polarisation s'écrit :

$$E^{pol}_{ab}(\sigma,R,\varepsilon_o,\varepsilon_\infty,\omega) = -\frac{16Ka^4b^4}{R}\left[f(a,b,\rho_e^{-1},\rho_h^{-1}) + f(b,a,\rho_h^{-1},\rho_e^{-1})\right] \tag{7.7.5}$$

en désignant par f la fonction

$$\begin{aligned} f(\alpha,\beta,\chi_1,\chi_2) = {} & \frac{R}{16\alpha\beta^4}\frac{1}{(\alpha+\frac{\chi_1}{2})^2} + \frac{e^{-\chi_1 R}}{(\chi_1^2-4\alpha^2)^2}\left[\frac{16}{(\chi_1^2-4\beta^2)^2} - \frac{1}{\beta^4}\right] \\ & + e^{-2\alpha R}\left[\frac{1}{(\alpha^2-\beta^2)^2(\chi_1^2-4\alpha^2)}\left(\frac{R}{4\alpha} + \frac{1}{2(\alpha^2-\beta^2)} + \frac{1}{4\alpha^2-\chi_1^2}\right)\right. \\ & - \frac{1}{\chi_1^2-4\alpha^2}\frac{1}{\beta^4}\left(\frac{R}{4\alpha} + \frac{1}{4\alpha^2-\chi_1^2}\right) \\ & \left. + \frac{1}{(\alpha^2-\beta^2)^2(\chi_2^2-4\alpha^2)}\left(\frac{R}{4\alpha} + \frac{1}{2(\alpha^2-\beta^2)} + \frac{1}{4\alpha^2-\chi_2^2}\right)\right] . \end{aligned} \tag{7.7.6}$$

Cette énergie fait intervenir de nombreuses constantes caractérisant la substance étudiée. Aussi n'avons nous entrepris les calculs numériques que dans certains cas, que nous discuterons plus en détail au paragraphe suivant.

VII.8. COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE ET DISCUSSION

Nous comparons nos résultats aux valeurs expérimentales déduites du spectre de photoluminescence de ZnSe(In-Li) (Fig. VII8-1). L'interprétation de ces raies (Merz et al. 1973, Dean et Merz 1969, Merz et al. 1972) montre que le donneur In et l'accepteur Li remplacent tous deux un atome de zinc et que les séparations donneur-accepteur appartiennent à la suite de valeurs :

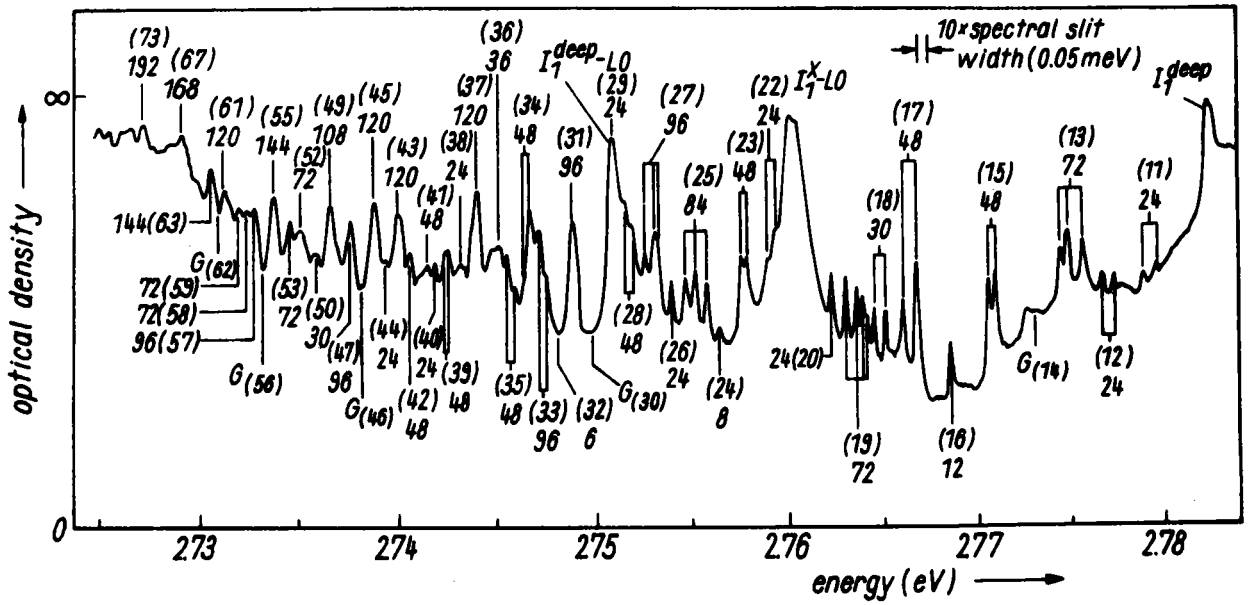


Fig. VII8-1 : Spectre de photoluminescence de ZnSe(In-Li) (d'après Merz et al. 1973). Les sites non équivalents de même séparation sont repérés par des crochets. L'indice m caractérisant une séparation R_m figure entre parenthèses au-dessus du nombre de paires.

$$R_m = a_o \left(\frac{m}{2} \right)^{1/2}, \qquad (7.8.1)$$

m étant un entier positif et a_o le paramètre du réseau. Les autres constantes physiques sont consignées dans le tableau VII8-1.

La masse effective du trou étant mal connue, nous avons envisagé les deux valeurs : (I) $m_h^* = 0,6m_o$ (Aven et al. 1961), (II) $m_h^* = 0,4m_o$ (Hite et al. 1967). La première raie observée du côté des grandes énergies pour m = 11, est associée à une séparation R_o^{exp}, qui peut être considérée comme une limite supérieure expérimentale de la distance critique. Cette dernière, ainsi que les valeurs théoriques relatives au cas coulombien, ont été reportés dans le tableau VII8-1. Nous pouvons remarquer que les valeurs calculées R_o^{calc1} et R_o^{calc2} sont en assez bon accord avec la valeur expérimentale, tandis que les bornes R_o^{sup} et R_o^{inf} ont des valeurs nettement plus petites. Cette disparité entre valeurs calculées d'une part et bornes théoriques d'autre part s'explique, par le choix d'une fonction d'essai assez simple. La confrontation avec les valeurs expérimentales met en cause, dans une certaine mesure, la validité du modèle utilisé, et notamment le choix du potentiel coulombien. En effet, les bornes théoriques R_o^{sup} restent compatibles avec l'existence des raies m = 3,4 ... 10 non observées jusqu'à présent, (1973)*.

L'importance des effets de polarisation peut être évaluée approximativement en comparant les énergies de transition $h\nu$ dans les cas d'un potentiel de Coulomb (C) et d'un potentiel

---

*Depuis la publication de ce travail, notre étude a suscité de nouvelles investigations dans ZnSe (Merz 1974), conduisant à l'identification des raies d'ordre 10 et 9 et peut-être de la raie m = 8. Nous remercions tout particulièrement le Dr Merz (Bell Laboratories) de l'intérêt qu'il a bien voulu témoigner à notre travail et de nous avoir communiqué des résultats importants et inédits.

Tableau VII8-1 : Constantes physiques et valeurs théoriques et expérimentales du rayon critique, dans le cas de ZnSe (In-Li).

Substance	m_e^*/m_o	m_h^*/m_o	ε_o	ε_∞	$\omega(cm^{-1})$	α_e	α_h
ZnSe I	0,16 (1)	0,6 (2)	8,66 (3)	5,75 (2)	253 (4)	0,49	0,94
ZnSe II	0,16 (1)	0,4 (5)	8,66 (3)	5,75 (2)	253 (4)	0,49	0,77
	a_o (Å)	E_g (eV)	R_o^{inf} (Å)	R_o^{sup} (Å)	R_o^{calc1} (Å)	R_o^{calc2} (Å)	R_o^{exp} (Å)
ZnSe I	5,67 (6)	2,822 (6)	4,48	4,66	14,63	13,37	13,30
ZnSe II	5,67 (6)	2,822 (6)	6,32	6,90	20,56	19,15	13,30

(1) Merz et al. (1972)
(2) Aven et al. (1961)
(3) Roberts et Marple (1964)
(4) Mitra (1966)
(5) Hite et al. (1967)
(6) Dean et Merz (1969)

de Haken (P). En désignant par E_g l'énergie du gap et par E(R) l'énergie totale du système (e,h,D^+,A^-), les énergies de transition radiative s'expriment par la relation algébrique

$$h\nu = E_g + 1/R + E(R) \quad , \text{(u.a.)} \qquad (7.8.2)$$

Pour illustrer les résultats obtenus, nous avons représenté sur la figure VII8-2 les variations des énergies $h\nu$ en fonction de la séparation R, dans le cas coulombien (C_1) et (C_2) et dans le cas du potentiel de Haken $(P_1$ et $P_2)$. Nous avons aussi fait figurer la courbe expérimentale (MNS), mais sans tenir compte des détails de structure fine. Nous pouvons remarquer que les courbes (C_1) et (C_2) et (MNS) sont sensiblement parallèles, sauf aux distances faibles, où la fonction (7.6.2) est mal adaptée. La position relative de ces courbes milite en faveur de la masse $m_h^* = 0,6\ m_o$. Avant de discuter les effets additionnels de polarisation, qui sont traduits par l'écart entre (C_1) et (P_1), examinons de plus près dans quelles conditions la validité du potentiel de Haken peut être assurée : (i) les constantes de couplage α_e et α_h sont effectivement assez faibles, comme requis ; (ii) les distances R_{eD} et r_{hA} doivent être grandes vis-à-vis des rayons de polaron respectifs ρ_e et ρ_h. Une estimation dans ce sens peut être tentée à l'aide des valeurs moyennes approchées suivantes, obtenues dans le cas coulombien

$$< r_{eD} > = 3/2a \ , \ < r_{hA} > = 3/2b \ . \qquad (7.8.3)$$

Dans le cas de ZnSe I, la valeur $< r_{hA} >$ n'excède le rayon de polaron ρ_h que pour des distances R proches de la valeur critique R_o (Fig.VII8-3). Le potentiel de Haken ne convient bien que pour des séparations donneur-accepteur assez petites. Mais dans ce cas, les effets de polarisation restent relativement importants (Fig.VII8-2). Ils sont susceptibles d'expliquer la raison de l'écart non négligeable subsistant entre les valeurs théoriques de la distance critique, obtenues dans le cas coulombien, et la valeur expérimentale correspondante, qui provient du spectre de photo-luminescence de ZnSe dopé.

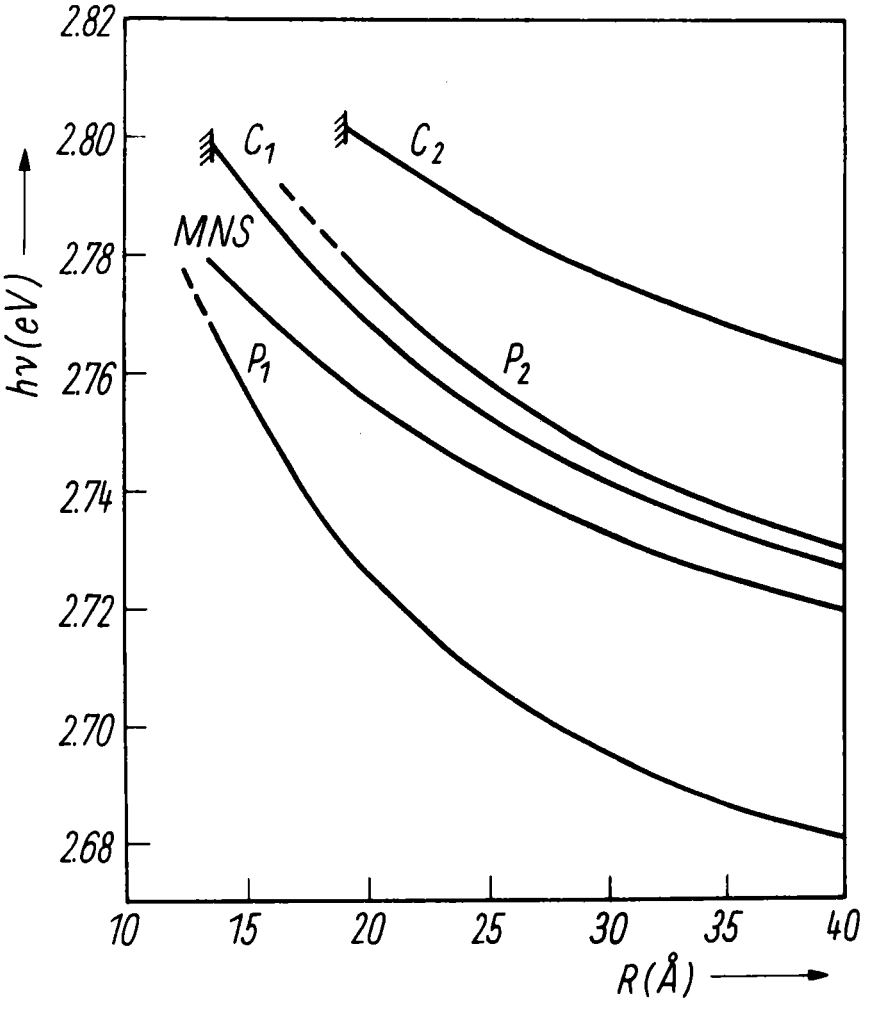


Fig. VII8-2 : Variations des énergies de transition en fonction de la séparation donneur-accepteur. Les valeurs expérimentales (MNS) sont déduites du spectre de la fig. VII8-1. Les énergies ($C_{1,2}$) et ($P_{1,2}$) sont obtenues respectivement avec un potentiel coulombien et un potentiel de Haken généralisé. Les indices 1 et 2 correspondent aux deux ensembles de données numériques (I) et (II).

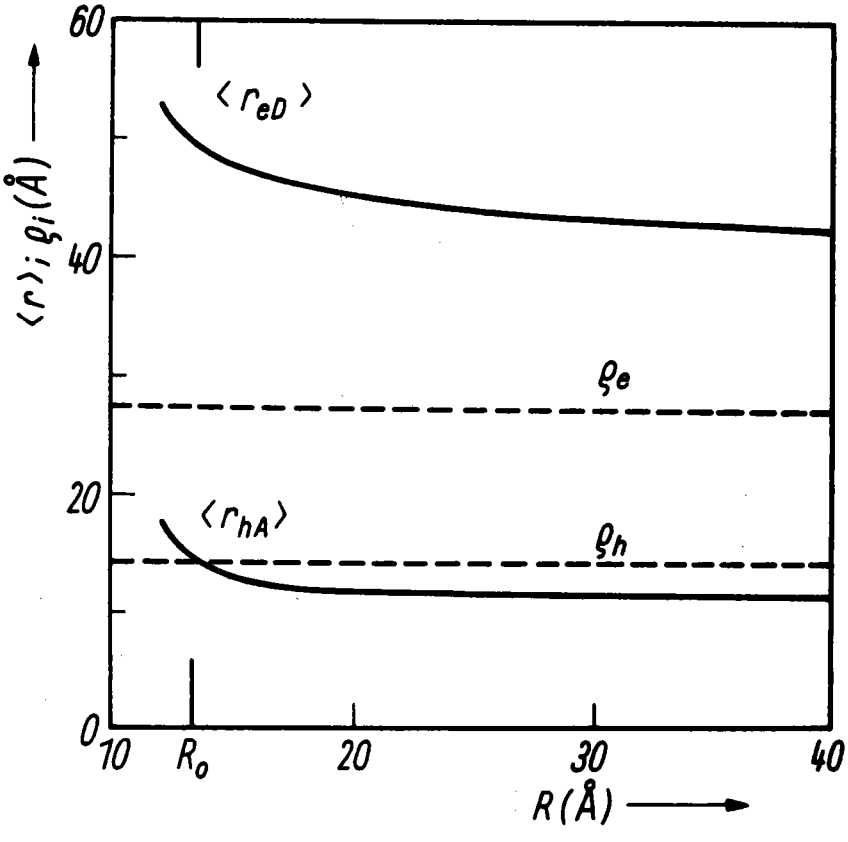


Fig. VII8-3 : Comparaison des distances électron-donneur et trou-accepteur aux rayons de polaron de l'électron et du trou.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à l'étude des états d'excitons et d'excitons chargés libres ou liés à certains types d'impuretés.

Dans une première partie, généralisant la théorie excitonique, nous avons introduit et développé le concept d'excitons chargés, en tenant compte du spin des particules, du couplage spin orbite ainsi que de la structure du cristal. Nous nous sommes limités aux semiconducteurs à transitions directes dans un modèle à deux bandes. Dans l'approximation de la masse effective et en négligeant les interactions d'échange électron-trou, les fonctions d'onde enveloppe des excitons chargés sont solutions d'équations de Schrödinger effectives à trois particules. Nous avons résolu ces dernières par deux méthodes très précises de types atomique et moléculaire. La méthode non adiabatique utilisée pour la molécule excitonique ionisée est originale et se révèle très performante. Elle est susceptible de prolongements en physique moléculaire. Les résultats obtenus permettent de conclure à la stabilité des excitons chargés pour toute valeur du rapport des masses effectives de l'électron et du trou.

L'interaction d'échange électron-trou peut diminuer les énergies de liaison. Nous avons estimé son importance par un calcul de perturbations au premier ordre, en précisant les contributions à courte et longue portée. Les expressions analytiques obtenues sont valables pour une grande variété de semiconducteurs du groupe ponctuel T_d. Nous avons appliqué nos résultats aux halogénures de cuivre pour lesquels les énergies de liaison sont les plus grandes. Dans CuCl, les effets d'échange conduisent à un déplacement des niveaux d'excitons chargés. Dans CuBr, la situation est plus complexe : les niveaux sont à la fois déplacés et décomposés. Les énergies de liaison restent suffisamment importantes pour pouvoir être mises en évidence.

Nous avons étudié les conditions d'observation de transitions optiques directes entre les états d'électrons (ou de trous) libres et les états d'excitons chargés. A cet effet, nous avons établi les règles de sélection des transitions dipolaires électriques et calculé les intensités d'oscillateur ainsi que les fréquences de transition, pour les halogénures de cuivre. Les facteurs f dépendent des vecteurs d'onde des excitons chargés, mais seuls les vecteurs d'onde dont l'amplitude est inférieure à l'inverse du rayon excitonique donnent lieu à une contribution appréciable. Pour les vecteurs d'onde nuls, les intensités d'oscillateur deviennent très grandes. Dans les halogénures de cuivre, ils sont de 10^3 à 10^5 fois plus élevées que les intensités d'oscillateur excitoniques. L'importance de ce rapport indique, qu'en présence de porteurs de charges en nombre suffisant, la création d'excitons chargés est favorisée au détriment de celle des excitons. Peu d'excitons chargés sont nécessaires pour pouvoir être détectés. Il est possible de les observer même aux basses excitations où les porteurs de charges résultent essentiellement de l'ionisation d'impuretés.

Nous avons identifié l'exciton chargé positivement dans les spectres d'absorption et d'émission du chlorure cuivreux. Nous proposons d'attribuer la raie ν_2 située à 25654 cm^{-1} à une transition entre un état de trou et un état d'exciton chargé X_2^+ . Cette raie persiste dans les conditions d'observation de la molécule excitonique. Il est plausible d'admettre que les excitons chargés interviennent dans le processus de formation du biexciton dans CuCl, où l'interaction exciton-exciton présente un caractère répulsif dû aux effets de polarisation. Nos résultats suggèrent l'intérêt et la nécessité d'effectuer des expériences complémentaires mettant en évidence les propriétés de transport et de relaxation, liées au caractère "fermions" des excitons chargés.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude des excitons et des excitons chargés interagissant avec certaines impuretés et les phonons. Nous avons illustré l'importance des effets de polarisation en étudiant la structure

fine du spectre excitonique de CuCl. Nous avons tiré parti du caractère non coulombien du potentiel d'interaction effectif de Haken pour calculer la levée de dégénerescence des niveaux excitoniques. Nos résultats sont en bon accord avec l'expérience. Le potentiel de Haken s'applique bien lorsque les orbites sonr suffisamment grandes.

Les excitons chargés peuvent être piégés par des impuretés ionisées lorsque les complexes localisés résultants sont stables. Nous avons calculé l'énergie de liaison des complexes $(D^+,X^-) \equiv (D^o,X)$ et $(A^-,X_2^+) \equiv (A^o,X)$ par deux méthodes de types atomique et moléculaire. Un calcul direct de l'énergie du complexe (A^o,X) nous permet de confirmer que les deux complexes présentent un domaine d'instabilité, dans lequel les excitons chargés ne peuvent exister qu'à l'état libre. Nos résultats sont en accord avec les prévisions de Munschy (1972), mais infirment les calculs de Pan et al. (1976). Nous avons estimé l'influence des effets de polarisation sur l'énergie de liaison du complexe (D^o,X), en nous limitant aux composés caractérisés par des rapports de masses faibles et des rapports de constantes diélectriques voisins de l'unité. Le couplage électron-phonon est à l'origine d'une répulsion entre l'exciton et le donneur neutre, pouvant conduire à l'absence de liaison pour les composés à caractère ionique marqué.

Nous avons étudié la stabilité de la liaison d'un exciton avec une paire donneur-accepteur. Nous avons établi l'existence d'une valeur critique de la distance donneur-accepteur en dessous de laquelle il n'y a pas de liaison stable. Nous avons assigné des bornes supérieures et inférieures à cette distance critique. L'influence des effets de polarisation électronique et ionique a été étudiée dans l'approximation du potentiel de Haken. Nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales relatives au séléniure de zinc ZnSe(In-Li), et ont permis l'identification de nouvelles raies.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALLEN, J.W., DEAN, P.J. et WHITE, A.M. (1976). J. Phys. C., 9, L113.

APPLE, E.F. et WILLIAMS, F.E. (1959). J. Electrochem. Soc., 106, 224.

ARMINGTON, A.F. et O'CONNOR, J.J. (1968). J. Cryst. Grown, 3-4, 367.

AVEN, M., MARPLE, D.T.F. et SEGALL, B. (1961). J. Appl. Phys., 32, 2261.

BAJAJ, K.K. (1974). phys. stat. sol.(b), 64, K107.

BASSANI, F., FORNEY, J.J. et QUATTROPANI, A. (1974). phys. stat. sol.(b), 65, 591.

BEDNAREK, S., ADAMOWSKI, J. et SUFFCZYNSKI, M. (1977). Solid State Commun., 21, 1,

BENOIT à la GUILLAUME, C., DEBEVER, J.M. et SALVAN, F. (1967). Proc. Internat. Conf. II-VI Semiconducting Compounds, Providence, R.I., Benjamin, New-York, 1967, p.669.

BENOIT à la GUILLAUME, C., DEBEVER, J.M. et SALVAN, F. (1969). Phys. Rev., 177, 567.

BENOIT à la GUILLAUME, C. et LAVALLARD, P. (1975). phys. stat. sol.(b), 70, K143.

BERNARDI, F. et PAIUSCO, G. (1966). Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 24, 155.

BETHE, H.A. et SALPETER, E.E. (1957). Hdb. Phys., 35, Ed. S. Flügge, Springer, Berlin (p 240).

BILLE, J. (1973). Festkörperprobleme, XIII, 111.

BIMBERG, D., SCHAIRER, W., SONDERGELD, M. et YEP, T.O. (1970). J. Luminescence, 3, 175.

BINDEMAN, R. et UNGER, K. (1973). phys. stat. sol.(b) 56, 563.

BISHOP, D.M. et WETMORE, R.W. (1973). Mol. Phys., 26, 145.

BIVAS, A., LEVY, R., NIKITINE, S. et GRUN, J.B. (1970). J. Physique, 31, 227.

BOGARDUS, E.H. et BEBB, H.B. (1968). Phys. Rev., 176, 993.

BORN, M. et OPPENHEIMER, J.P. (1927). Ann. Phys. (Germany), 84, 457.

BORN, M. (1951). Göttinger Nachr., math. phys. Kl., n°6, 1.

BRINKMAN, W.F., RICE, T.M. et BELL, B. (1973). Phys. Rev. B8, 1570.

BROSER, I. (1966). Festkörperprobleme, 5, 283.

BROWN, W.B. et ROBERTS, R.F. (1967). J. Chem. Phys., 46, 2006.

BÜTTNER, H. (1973). Festkörperprobleme XIII, 145.

CALABRESE, E. et FOWLER, W.B. (1973). phys. stat. sol.(b), 57, 135.

CARABATOS, C. et PREVOT, B. (1972). C. R. Acad. Sci., 274, 707.

CERTIER, M., WECKER, C. et NIKITINE, S. (1968). Phys. Letters, 28A, 307.

CERTIER, M. (1969). Thèse d'Etat, Strasbourg.

COHEN, M.H. et KEFFER, F. (1955). Phys. Rev., 99, 1128.

COMTE, C. (1975). Optics Commun., 14, 79.

CONRADI, J. et HAERING, R.R. (1969). Phys. Rev., 185, 1088.

COULSON, C.A. et WALMSLEY, M. (1967). Proc. Phys. Soc., 91, 31.

CZAJA, W., KRAUSBAUER, L. et CURTIS, B.J. (1970). Solid State Commun., 8, 1159.

CZAJA, W., KRAUSBAUER, L. et CURTIS, B.J. (1973). Solid State Commun., 12, 807.

DEAN, P.J. (1966). dans "Luminescence of Inorganic Solids", ed. P. Goldberg, Academic Press, New York.

DEAN, P.J. et MERZ, J.L. (1969). Phys. Rev., 178, 1310.

DEAN, P.J., FAULKNER, R.A. et MERZ, J.L. (1970). Solid State Commun., 8, 2079.

DENISOV, M.M. et MAKAROV, V.P. (1973). phys. stat. sol.(b), 56, 9.

DIMMOCK, J.O. (1967). "Introduction to the Theory of Exciton State in Semiconductors", Chap.7 de "Semiconductors and Semimetals", Vol.3, R.K. Willardson et A.C. Beer (Eds.), Academic Press, New York.

EKARDT, W. et SHEBOUL, M.I. (1976). phys. stat. sol.(b), 73, 475.

ELKOMOSS, S.G. et AMER, A.S. (1975). Phys. Rev. B11, 2925.

ELLIOTT, R.J. (1957). Phys. Rev., 108, 1384.

ELLIOTT, R.J. (1961). Phys. Rev., 124, 340.

ELLIOTT, R.J. (1963). dans "Polarons and Excitons", C.G. Kuper et G.D. Whitfield, (Eds).

FRENKEL, J. (1931). Phys. Rev., 37, 17, 1276.

FRÖHLICH, H., PELZER, H. et ZIENAU, S. (1950). Phil. Mag., 41, 221.

FROST, A.A., INOKUTI, M. et LOWE, J.P. (1964). J. Chem. Phys., 41, 482.

GERLACH, B. (1974). phys. stat. sol.(b), 63, 459.

GILLEO, M.A., BAILEY, P.T. et HILL, D.E. (1968). Phys. Rev., 174, 898.

GROSS, E.F. (1956). Nuovo Cimento, Suppl. 4, 672.

GROSS, E.F., RAZBIRIN, B.S., FEDOROV, V.P. et NAUMOV, Yu.P. (1968). phys. stat. sol., 30, 485.

HAKEN, H. (1956a). Z. Phys., 146, 527.

HAKEN, H. (1956b). Nuovo Cimento, 10, 1230.

HAKEN, H. et SCHOTTKY, W. (1958). Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 16, 218.

HAKEN, H. (1973). "Quantenfeldtheorie des Festkörpers", B.G. Teubner, Stuttgart.

HALSTED, R.E. et AVEN, M. (1965). Phys. Rev. Letters, 14, 64.

HANAMURA, E. (1976). dans "Optical Properties of Solids. New Developments", B.O. Seraphin (Ed.), North Holland, Amsterdam, p.81.

HAYNES, J.R. (1960). Phys. Rev. Letters, 4, 361.

HENRY, C.H. et NASSAU, K. (1970). Phys. Rev., B1, 1628.

HERZBERG, G. (1950). "Molecular Spectra and Molecular Structure", D. Van Nostrand, Princeton.

HILL, P.E. (1970). Phys. Rev., B1, 1963.

HITE, G.E., MARPLE, D.T.F., AVEN, M. et SEGALL, B. (1967). Phys. Rev., 156, 850.

HÖNERLAGE, B., RÖSSLER, U. et SCHRÖDER, U. (1975). Phys. Rev. B12, 2355.

HOOGENSTRAATEN, W. (1958). Philips Res. Rep., 13, 515.

HOPFIELD, J.J. et THOMAS, D.G. (1961). Phys. Rev., 122, 35.

HOPFIELD, J.J. (1964). Proc. VII Internat. Conf. Phys. Semicond., Paris, Dunod (1965).

HYLLERAAS, E.A. (1929). Z. Phys., 54, 347.

INSEPOV, Z.A. et NORMAN, G.E. (1975). Zh. Eks. & Teor. Fiz., 69, 1321.

JAMES, H.M. et COOLIDGE, A.S. (1933). J. Chem. Phys., 1, 825.

JOHNSON, E.J. (1967). dans "Semiconductors and Semimetals", Vol.3, eds. R.K. Willardson et A.C. Beer, Academic Press, New York.

JUNG, C. (1971). Thèse 3ème cycle, Strasbourg.

KELDYSH, L.V. (1968). Proc. IX Internat. Conf. Phys. Semiconductors, Nauka, Leningrad, p.1303.

KHAN, M.A. (1973). Thèse d'Etat, Strasbourg.

KHAN, M.A. (1973). phys. stat. sol.(b), 60, 641.

KNOX, R.S. (1963). "Theory of Excitons", Solid State Physics, 5 suppl., Academic Press, New York.

KOHN, W. (1957). Solid State Physics, 5, Academic Press, New York.

KOHN, W. (1960). Communication privée à J.R.HAYNES. (cf. réf. 7 de l'article : HAYNES, J.R. (1960). Phys. Rev. Letters, 4, 361).

KOLOS, W. et WOLNIEWICZ, L. (1968). J. Chem. Phys., 49, 404.

KOSTER, G.F., DIMMOCK, J.O., WHEELER, R.G. et STATZ, H. (1963). "Properties of the Thirty-Two Point Groups", M.I.T. Press, Cambridge, Mass.

KÜBLER, J. (1967). Z. Phys., 201, 172.

LAM, C.S. et VARSHNI, Y.P. (1974). phys. stat. sol.(b), 61, K23.

LAMPERT, M.A. (1958). Phys. Rev. Letters, 1, 450.

LANDSBERG, P.T. (1970). phys. stat. sol., 41, 457.

LEE, T., LOW, F. et PINES, D. (1953). Phys. Rev., 90, 197.

LEVY-LEBLOND, J.M. (1967). Phys. Rev., 153, 1.

LEWONCZUK, S., RINGEISSEN, J. et NIKITINE, S. (1971). J. Physique, 32, 941.

MAGDE, D. et MAHR, H. (1970). Phys. Rev., B2, 4098.

MAHANTI, S.D. et VARMA, C.M. (1970). Phys. Rev. Letters, 25, 1115.

MAHUTTE, C.K., MATSUURA, M. et WANG, S. (1972). Can. J. Phys., 50, 375.

MARANGE, C., BIVAS, A., LEVY, R., GRUN, J.B. et SCHWAB, C. (1972). Optics Commun., 6, 138.

MEHRKAM, L. et WILLIAMS, F. (1972). Phys. Rev., B6, 3753.

MEHRKAM, L. et WILLIAMS, F. (1972). Proc. Internat. Conf. Luminescence, Leningrad 1972, Plenum Press, New York. 1973.

MERZ, J.L., KUKIMOTO, H., NASSAU, K. et SHIEWER, J.W. (1972). Phys. Rev. B6, 545.

MERZ, J.L., NASSAU, K. et SHIEVER, J.W. (1973). Phys. Rev., B8, 1444.

MERZ, J.L. (1974). Phys. Rev., B9, 4593.

MEYER, H.J.G. (1956). Physica, 22, 109.

MITRA, S.S. (1966). J. Phys. Soc., Japan, 21, suppl., 61.

MITTELMAN, M.H. et MYERSCOUGH, V.P. (1966). Phys. Letters, 23, 545.

MOTT, N.F. (1961). Phil. Mag., 6, 287.

MUNSCHY, G. (1967). J. Physique, 28, 307.

MUNSCHY, G. (1972). phys. stat. sol.(b), 53, 377.

MUNSCHY, G. et CARABATOS, C. (1973). phys. stat. sol.(b), 57, 523.

MUNSCHY, G. et STEBE, B. (1973). phys. stat. sol.(b), 59, 525.

MUNSCHY, G. et STEBE, B. (1974). phys. stat. sol.(b), 64, 213.

MUNSCHY, G. et STEBE, B. (1975). phys. stat. sol.(b), 72, 135.

NANDAKUMARAN, V.M. et SINHA, K.P. (1975). Z. Phys., B22, 173.

NEUMAN, F.E. (1978). "Vorlesungen über die Theorie des Potentials und der Kugelfunctionen", H.G. Teubner, Leipzig.

NIKITINE, S. (1959). Phil. Mag., 4, 1.

NIKITINE, S., RINGEISSEN, J. et DEISS, J.L. (1962). J. Physique, 23, 890.

NIKITINE, S., RINGEISSEN, J. et SENNETT, C. (1965). Proc. VII. Internat. Conf. Semiconductors, Dunod, Paris (p.279).

NIKITINE, S. (1969). dans "Optical Properties of Solids", Nudelman et Mitra (Eds.), Plenum Press, New York.

NIKITINE, S., RINGEISSEN, J., CERTIER, M., WECKER, C., LEWONCZUK, S., MERLE, J.C. et JUNG, C. (1970). Proc. X. Internat. Conf. Semiconductors, U.S. AEC, Division of Technical Information, Cambridge (Mass.)(p.196).

NIKITINE, S. (1975). dans "Excitons at High Density", H. Haken et S. Nikitine (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, p.18.

NUMEROV, F. (1950). Phys. Rev., 78, 145.

PAN, D.S., SMITH, D.L. et Mc GILL, T.C. (1976). Solid State Commun., 18, 1557.

PEIERLS, R.E. (1932). Ann. Phys., 13, 905.

PEKERIS, C.L. (1962). Phys. Rev., 126, 1470.

PIKUS, G.E. et BIR, G.L. (1972). Soviet Physics, JETP, 35, 174.

POKROVSKY , Ya. (1972). phys. stat. sol.(a), 11, 385.

POLLMANN, J. (1975). phys. stat. sol.(b), 71, K147.

POLLMANN, J. et BÜTTNER, H. (1975). Solid State Commun., 17, 1171.

PRENER, J.S. et WILLIAMS, F.E. (1956). J. Electrochem. Soc., 103, 342.

RASHBA, E.I. (1975). Sov. Phys. Semicond., 8, 807.

RAZBIRIN, B.S. et YRAL'TSEV, I.N. (1971). Soviet Phys., Solid State, 13, 493.

REYNOLDS, D.C., LITTON, C.W. et COLLINS, T.C. (1965). phys. stat. sol., 12, 3.

REYNOLDS, D.C., LITTON, C.W. et COLLINS, T.C. (1967). Phys. Rev., 156, 881.

REYNOLDS, D.C. (1969). dans "Optical Properties of Solids", Nudelman et Mitra (Eds.), Plenum Press, New York.

RICE, T.M. (1974). Proc. XII. Internat. Conf. Semiconductors, B.G. Teubner, Stuttgart (p.23).

RINGEISSEN, J. (1967). Thèse d'Etat, Strasbourg.

RINGEISSEN, J. et NIKITINE, S. (1967). J. Physique, 28, C3-49.

ROBERTS, S. et MARPLE, D.T.F. (1964). résultats non publiés (cf. MARPLE, D.T.F. (1964). J. Appl. Phys., 35, 1879.).

RUEDENBERG, K. (1951). J. Chem. Phys., 19, 1459.

SAK, J. (1972). Phys. Letters, 38A, 273.

SAUDER, T. (1968). Diplôme d'Etudes Supérieures, Strasbourg.

SAUDER, T. (1974). Communication privée.

SAUER, R. (1974). Proc. XII. Internat. Conf. Semiconductors, Teubner, Stuttgart (p.42).

SCHMID, W. (1976). Proc. XIII. Internat. Conf. Phys. Semiconductors, Rome, (p.898).

SCHMIDT, P.P. (1969). J. Phys. C (Solid St. Phys.), 2, 785.

SCHMIDT, P.P. et Mc KINLEY, J.M. (1975). Solid State Commun., 16, 1161.

SCHRÖDER, U. (1973). Festkörperprobleme, 13, 171.

SHAM, L.J. et RICE, T.M. (1966). Phys. Rev., 144, 708.

SHARMA, R.R. et RODRIGUEZ, S. (1967). Phys. Rev., 159, 649.

SHAVITT, I. et KARPLUS, M. (1965). J. Chem. Phys., 43, 398.

SHINDO, K. (1970). J. Phys. Soc., Japan, 29, 287.

SHIONOYA, S. (1966). "Luminescence of Inorganic Solids", Ed. P. Goldberg, Academic Press, Inc., Londres/New York.

SHIONOYA, S. (1970). J. Luminescence, 1-2, 17.

SKETTRUP, T. et BASLEV, I. (1970). phys. stat. sol., 40, 93.

SKETTRUP, T., SUFFCZYNSKI, M. et GORZKOWSKI, W. (1971). Phys. Rev., B4, 512.

SLATER, J.C. (1963). "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol.1, appendice 6.

SONG, K.S. (1967). Thèse d'Etat, Strasbourg.

STAUDE, W. (1969). Phys. Letters, 29A, 228.

STEBE, B. et ELKOMOSS, S.G. (1972). J. Physique, 33, 877.

STEBE, B. et CERTIER, M. (1972). phys. stat. sol.(b), 53, K89.

STEBE, B. et MUNSCHY, G. (1973a) phys. stat. sol.(b), 60, 133.

STEBE, B. et MUNSCHY, G. (1973b), (Communication présentée au "Colloque sur les Semiconducteurs à Grand Gap", Montpellier, sept. 1973), J. Physique, 35, C3-145 (1974).

STEBE, B. et MUNSCHY, G. (1975). Solid State Commun., 17, 1051.

STEBE, B. et COMTE, C. (1976). Solid State Commun., 19, 1237.

STEBE, B., COMTE, C. et MUNSCHY, G. (1976). Proc. Research Conf. on Recent Developments in Optical Spectroscopy, Taormina (Italie), sept. 1976. (à paraître dans "Il Nuovo Cimento".).

STEBE, B. et COMTE, C. (1977). Phys. Rev. B, à paraître.

SUGIURA, Y. (1927). Z. Phys., 45, 484.

THOMAS, D.G. et HOPFIELD, J.J. (1961). Phys. Rev. Letters, 7, 316.

THOMAS, D.G. et HOPFIELD, J.J. (1962). Phys. Rev., 128, 2135.

THOMAS, D.G. (1968). dans "Localized Excitations in Solids", ed. R.F. Wallis, Plenum Press, New York.

TOSATTI, E. (1974). Phys. Rev. Letters, 33, 1092.

TRLIFAJ, M. (1964). Czech. J. Phys., B14, 517.

TURNER, J.E. et FOX, K. (1966). Phys. Letters, 23, 547.

VOOS, M. (1974). Proc. XII. Internat. Conf. Phys. Semiconductors, Teubner, Stuttgart, p.33.

WALLIS, R.F., HERMAN, R. et MILNES, H.W. (1960). J. Mol. Spectroscopy, 4, 51.

WANNIER, G. (1937). Phys. Rev., 52, 191.

WARDZYNSKI, I. et PATAJ, K. (1976). phys. stat. sol.(b), 75, 341.

WECKER, C., CERTIER, M. et NIKITINE, S. (1971). J. Physique, 32, 63.

WHITE, A.M., DEAN, P.J., FAIRHURST, K.M. BARDSLEY, W., WILLIAMS, E.W. et DAY, B. (1972). Solid State Commun., 11, 1099.

WILLIAMS, F.E. (1960). J. Phys. Chem. Solids, 12, 265.

WILLIAMS, F. (1968). phys. stat. sol., 25, 493.

ZHILICH, A.G., HALPERN, J. et SAKHARCHENYA, B.P. (1969). Phys. Rev., 188, 1294.

ZIMMERMANN, R. (1971). phys. stat. sol.(b), 48, 603.