HAL
open science

Effet d'un champ magnétique sur les complexes excitoniques dans les semi-conducteurs massifs à symétrie cubique

Francis Dujardin

▶ **To cite this version:**

Francis Dujardin. Effet d'un champ magnétique sur les complexes excitoniques dans les semi-conducteurs massifs à symétrie cubique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1992. Français. NNT : 1992METZ028S . tel-01775989

HAL Id: tel-01775989

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775989v1

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

UNIVERSITE DE METZ

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ

N° inv.	19920695
Cote	S/M3 92/28
Loc	Magasin

par

Francis DUJARDIN

EFFET D'UN CHAMP MAGNETIQUE SUR LES COMPLEXES EXCITONIQUES DANS LES SEMI-CONDUCTEURS MASSIFS A SYMETRIE CUBIQUE

Soutenue le 11 décembre 1992 devant la commission d'examen :

Président :

H. MATHIEU — Université de Montpellier

Rapporteurs :

B. HÖNERLAGE — Université de Strasbourg
E. KARTHEUSER — Université de Liège
B. STEBE — Directeur de Thèse — Université de Metz

Examinateurs :

M. CERTIER — Université de Metz
B. LEPLEY — Université de Metz

Le travail décrit dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Optoélectronique et de Microélectronique de l'Université de Metz, sous la direction de Monsieur le Professeur B. STEBE. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a porté à cette étude ainsi que pour la confiance et l'aide qu'il n'a cessé de m'accorder.

Monsieur H. MATHIEU, Professeur à l'Université de Montpellier, m'a fait le grand honneur de présider le jury de cette thèse, en dépit de ses nombreuses responsabilités. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude et à le remercier pour avoir mené les discussions avec un enthousiasme certain.

Monsieur E. KARTHEUSER, Professeur à l'Université de Liège et Monsieur B. HÖNERLAGE, Directeur de Recherches au C.N.R.S. (Strasbourg), ont bien voulu accepter la charge de rapporteur. Je les en remercie vivement ainsi que pour les fructueuses discussions que nous avons eues lors de mon initiation à la théorie des invariants.

Que Messieurs M. CERTIER et B. LEPLEY trouvent ici le témoignage de toute ma gratitude pour m'avoir fait l'honneur de participer à la Commission d'Examen, ainsi pour leurs remarques pertinentes.

Je ne saurais oublier Monsieur G. MUNSCHY, Directeur de Recherches au C.N.R.S. (Strasbourg), pour son aide précieuse dans les calculs analytiques du quatrième chapitre. Je tiens à lui rendre hommage et à lui exprimer toute ma reconnaissance.

J'adresse aussi tous mes remerciements à mes collègues du laboratoire, J. HUGEL et S. LE GOFF pour les nombreuses discussions ainsi que pour leur disponibilité constante. Tout au long ce ces années, j'ai pu apprécier leurs qualités scientifiques et humaines. Je remercie également les "jeunes" du laboratoire pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont su créer.

Enfin, j'assure de ma reconnaissance tous ceux qui, à des degrés divers, ont contribué à l'achèvement de ce travail en m'apportant aide et encouragements.

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 2 : THEORIE DES ETATS D'EXCITONS LIES A DES IMPURETES PEU PROFONDES DANS LE CAS DE BANDES DEGENEREES

1) Introduction 9
2) Hamiltonien électronique d'un cristal contenant des impuretés. 10
2.1) Expression générale 10
2.2) Expression des opérateurs du Hamiltonien électronique 13
3) Etats d'accepteurs 16
3.1) Définition des états 16
3.2) Détermination des coefficients $A_v(\mathbf{k})$ 18
3.3) Approximation de la masse effective 19
4) Etats excitoniques 20
4.1) Définition des états 21
4.2) Equation de la masse effective 23
5) Exciton lié à un accepteur neutre. 26
5.1) Définition des états 26
5.2) Equation de la masse effective 29

Appendices

A) Système d'unités de Gauss. 33
B) Opérateur de renversement du temps 35
C) Relations de commutation 39
D) Développement du Hamiltonien électronique 41
E) Relations de sommation 53
F) Pseudo-fonctions de Bloch. 55
G) Méthode variationnelle. 61
H) Approximation de la masse effective pour les états d'accepteur. 63

I) Equation de la masse effective pour l'exciton 73
J) Equation effective pour le complexe excitonique 79

CHAPITRE 3 : ETAT FONDAMENTAL DU COMPLEXE (A^0,X) SANS CHAMP OU EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE

1) Introduction 91
2) Etat fondamental 92
2.1) Equation de la masse effective 92
2.2) Résolution variationnelle de l'équation de Schrödinger 94
2.3) Calcul des distances moyennes 96
3) Etude du complexe en présence d'un champ magnétique faible 98
3.1) Introduction 98
3.2) Hamiltonien 100
3.3) Calcul en perturbation 103
3.4) Méthode variationnelle 107
3.5) Comparaison avec l'expérience 109
3.6) Conclusion 111

Tableaux

Tableau 3.1 : Distances inter-particules dans (A^0,X) 97
Tableau 3.2 : Champs effectifs dans différentes substances 102
Tableau 3.3 : Déplacements diamagnétiques calculés et observés 110

Figures

Fig. 3.1 : Distances inter-particules dans (A^0,X) 99
Fig. 3.2 : Déplacements d'énergies relatifs en champ magnétique 105
Fig. 3.3 : Energies du complexe (A^0,X) en champ magnétique 106
Fig. 3.4 : Déplacement relatif des raies en champ magnétique 108

Appendices

A) Unités atomiques 113
B) Calcul des éléments de matrice 115

C) Particule soumise à un champ magnétique 119
D) Effet diamagnétique pour une impureté 123

CHAPITRE 4 : ETAT FONDAMENTAL DU COMPLEXE (A^0,X) EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE INTENSE OU MOYEN

1) Introduction 127
2) Champ magnétique intense 128
2.1) Cas limite d'un champ très intense 128
2.2) Approximation adiabatique 131
2.3) Energie de l'état fondamental dans le mouvement transverse 133
2.4) Résolution de l'équation longitudinale 138
2.5) Résultats et discussion 140
3) Champ moyen 144
3.1) Choix de la fonction d'essai 144
3.2) Evaluation des éléments de matrice 145
3.3) Résultats et discussion 150

Figures

Fig. 4.1 : Comparaison des potentiels adiabatiques exact et approché 141
Fig. 4.2 : Energies relatives de (A^0,X) en champ fort 142
Fig. 4.3 : Evolution du paramètre variationnel α 151
Fig. 4.4 : Comparaison des résultats avec les cas limites 152

Tableau

Tableau 4.1 : Paramètres du potentiel adiabatique 140

Appendice

A) Cas limite du champ très intense 155

CHAPITRE 5 : EFFET D'UN CHAMP MAGNETIQUE SUR LE COMPLEXE (A^0,X) DANS UN SEMI-CONDUCTEUR A SYMETRIE CUBIQUE

1) Introduction 161
2) Théorie des invariants 162
3) Choix des bases 163
4) Hamiltonien d'un électron de la bande de conduction 166
4.1) Matrices de base pour la représentation Γ_6 167
4.2) Développement du Hamiltonien 167
5) Hamiltonien d'un trou de la bande de valence 168
5.1) Matrices de base pour la représentation Γ_8 169
5.2) Développement du Hamiltonien 170
6) Hamiltonien d'interaction 172
6.1) Potentiel coulombien 172
6.2) Interactions d'échange 173
7) Hamiltonien effectif du complexe (A^0,X) 176
7.1) Eléments diagonaux 177
7.2) Eléments extra-diagonaux 178
7.2.1) Termes constants 178
7.2.2) Eléments dépendants de B_z 178
7.2.3) Eléments dépendants de B_x et B_y 179
7.2.4) Eléments dépendant de k 180
8) Méthode de résolution 180
8.1) Méthode variationnelle pour un système dégénéré 180
8.2) Choix de la base 182
8.3) Détermination des éléments de matrice 183
8.4) Résultats obtenus 186

Tableaux

Tableau 5.1 : Table de caractères et fonctions de base pour le groupe T_d . 193
Tableau 5.2 : Propriétés de symétrie des grandeurs physiques 193
Tableau 5.3 : Produits de représentations dans le groupe T_d 194
Tableau 5.4 : Règles de multiplication des fonctions 195
Tableau 5.5 : Liste des fonctions de triplets 196
Tableau 5.6 : Interaction d'échange dans la base $\chi_1 - \chi_8$ 197

Tableau 5.7 : Fonctions antisymétriques pour Γ_6 , Γ_7 et Γ_8 198
Tableau 5.8 : Interaction d'échange pour (A^0, X) dans la base 5.7 199
Tableau 5.9 : Couplage j-j pour (A^0, X) dans la base 5.7 199

Figures

Fig. 5.1 : Scission des niveaux d'énergie en champ magnétique 189
Fig. 5.2 : Déplacement des raies en champ magnétique 190

Appendices

A) Choix de la base 201
B) Matrices de base pour la représentation Γ_8 205

CONCLUSION GENERALE 209

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 211

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GENERALE

Les semi-conducteurs présentent une importance considérable du point de vue des applications dans le domaine de l'optoélectronique (diodes électro-luminescentes, lasers, détecteurs infra-rouge, cellules solaires). Ces propriétés intéressantes sont largement affectées par la qualité du matériau, par les défauts de structure ou la présence d'impuretés résiduelles. Il est donc primordial de caractériser et d'identifier ces défauts ou impuretés afin de contrôler les procédés de fabrication. Les défauts dans les semi-conducteurs peuvent être de nature simple ou complexe. Un défaut simple peut être une impureté substitutionnelle ou intersticielle ou encore une lacune. Un défaut complexe met en jeu plusieurs sites, comme une paire d'impuretés substitutionnelles, une paire d'impureté en substitution et insertion, une paire de lacunes ou une lacune associée avec un atome intersticiel.

L'utilisation de la spectrométrie optique pour étudier les propriétés des défauts dans les semi-conducteurs fit un grand pas en avant dans les années soixante avec l'apparition et le développement des lasers. Elle constitue une méthode de choix pour observer les premiers états excités dans la région spectrale proche du bord d'absorption. En effet, les matériaux semi-conducteurs sont caractérisés par une structure de bande où les bandes de conduction et de valence sont séparées par un "gap" ou bande interdite. Ce gap peut être direct ou indirect suivant que les extrema des bandes de conduction et de valence correspondent au même point de l'espace réciproque ou non. A très basse température, les bandes de valence sont complètement occupées et les bandes de conduction totalement vides. Le matériau est transparent pour un rayonnement d'énergie inférieure au gap et commence à absorber pour une énergie égale au gap qui constitue le bord d'absorption. L'énergie ainsi captée permet

à un électron de valence de passer dans la bande de conduction, le phénomène inverse étant accompagné d'une émission de lumière, c'est la photoluminescence. L'électron issu de la bande de valence laisse à sa place un trou, quasi-particule de charge positive avec lequel il peut se lier par interaction coulombienne. L'état stable obtenu est appelé exciton et donne lieu à une raie fine dans le spectre de luminescence, sous le bord d'absorption principal (WANNIER 1937). On observe également dans le spectre, des raies correspondant à la recombinaison radiative d'une paire électron trou liée à une impureté, neutre ou chargée, de type donneur ou accepteur. L'accepteur est une impureté qui se substitue à un atome du cristal tout en ayant un électron de valence en moins. Il peut alors capter un électron et laisser un trou dans la bande de valence. Quand l'impureté est "peu profonde" (shallow impurity), le trou est lié à l'accepteur par un potentiel coulombien en 1/r. Le problème est similaire à celui de l'atome d'hydrogène mais la structure complexe de la bande de valence complique le calcul des niveaux d'énergie de l'accepteur. Par contre, pour les impuretés "profondes", il faut effectuer une correction de cellule centrale pour modéliser le potentiel, et l'énergie d'ionisation dépend fortement de la nature de l'impureté. Une paire électron-trou liée à un défaut est traditionnellement appelée exciton lié (bound exciton) car elle est associée avec une excitation électronique localisée au voisinage de ce défaut. Ces complexes excitoniques dont l'existence a été pressentie par LAMPERT (1958) ont été mis en évidence pour la première fois dans le silicium par HAYNES (1960). Les états d'excitons liés à des impuretés ont une durée de vie de l'ordre de la nanoseconde et sont intéressants pour les investigations spectroscopiques car ils donnent lieu à des raies étroites de position bien définie dans le spectre (DEAN 1979).

L'utilisation d'un champ magnétique, conjointement à la spectrométrie, provoque la levée de dégénérescence de certains niveaux et modifie les règles de sélection des transitions permises ou interdites. L'observation de l'effet Zeeman permet de déterminer la symétrie des centres et de confirmer éventuellement le site substitutionnel des accepteurs, ainsi que d'étudier la structure fine des excitons liés. Enfin les études magnéto-optiques ont permis de déterminer divers paramètres de bandes, citons par exemple les travaux de LIPARI et al. (1975) et de NAM et al. (1976) sur l'arséniure de gallium GaAs.

Les matériaux de type III-V ont été largement étudiés et les excitons liés à des impuretés neutres observés depuis longtemps. Dans InP et GaAs, l'exciton lié à un accepteur peu profond doit donner trois niveaux mais on observe uniquement le doublet correspondant aux niveaux 5/2 et 3/2, le niveau 1/2 situé plus haut se trouve dépeuplé et donc non observable (WHITE et al. 1974). Ce spectre a également été observé sous forme de triplet comprenant des composantes d'intensité presque identiques mais cet effet a été attribué à des contraintes superficielles (WHITE et al. 1972). Par contre, les états d'excitons liés à des impuretés profondes telles que Cu et Ag donnent lieu à un niveau fondamental de moment angulaire J=1/2 (E. MOLVA et al. 1985). Les excitons peuvent aussi se lier à d'autres défauts comme des "paires isoélectroniques", par exemple deux atomes d'azote N en site phospore dans GaP. Ces atomes donnent lieu à un potentiel attractif d'autant plus élevé que les sites concernés sont proches ; un état lié profond correspondant à deux sites voisins (MONEMAR B. et al. 1988). Ce type de défaut a été étudié principalement par des mesures sous contrainte uniaxiale (GIL B. et al. 1982), méthode qui permet, comme sous l'effet d'un champ magnétique, d'interpréter les levées de dégénérescence (MATHIEU et al. 1984).

Les semi-conducteurs de type II-VI possèdent une large bande interdite directe donnant lieu à des recombinaisons radiatives efficaces. Ils ne présentent qu'un seul type de conductivité, n ou p, à l'exception du tellure de cadmium CdTe, qui possède en outre le plus petit gap, soit 1.606 eV à 4 K. Ce matériau est particulièrement intéressant pour la réalisation de détecteurs de rayons X et gamma, et sert également de substrat pour la réalisation de couches de CdHgTe, très importantes pour la détection infra-rouge. Les travaux de MOLVA (1983) ont permis d'identifier plusieurs impuretés substitutionnelles de type accepteur dans CdTe et ZnTe. Pour le tellure de cadmium, il s'agit de Li, Na, Cu, Ag, Au en site Cd et N, P, As en site Te. Dans ce cas, Li et Na sont des impuretés peu profondes, contrairement aux autres. Les deux niveaux d'accepteurs dominants dans ZnTe, ont été identifiés aux impuretés Cu et Li en site Zn . Des expériences originales de recuit d'échantillons de ZnTe dans du zinc fondu ont montré que des accepteurs de structure complexe, comme des paires interstitiel-substitutionnel d'impuretés, apparaissent quand on élimine le Cu et le Li (DEAN et al. 1982).

Ces dernières années, avec les nouvelles méthodes d'élaboration d'échantillons, les procédés de caractérisation ont connu un regain d'intérêt et les études expérimentales se sont surtout portées sur l'identification de défauts de nature complexe. Par exemple, lors de la dernière décennie, beaucoup d'études ont porté sur le groupe de raies dans la région spectrale 1.504-1.511 eV de GaAs élaboré en épitaxie par jets moléculaires (MBE) ; les raies de photoluminescence sont attribuées à la recombinaison d'excitons liés à des défauts présentant une anisotropie marquée et constitués soit de deux accepteurs voisins, soit d'un double accepteur et d'un centre isoélectronique voisin (SKOLNICK et al. 1988). On peut également citer les travaux de MONEMAR et al. (1986) dans GaAs : d'après les propriétés magnétiques de l'exciton lié, les auteurs concluent que le défaut présente une symétrie C_{1h} et un potentiel local attractif. Ce défaut est finalement identifié comme la substitution de deux atomes de Ga voisins, l'un par Cu et l'autre par As, l'ensemble restant neutre mais le potentiel global est attractif. Enfin dans ZnTe, les travaux de CHEN et al. (1977) et ZHAO et al. (1977) ont mis en évidence des excitons liés à des défauts de structure complexe tel que des paires Cu_{Zn} - Cu_i (un atome de Cu en substitution sur un site Zn et un atome de Cu intersticiel) ou encore Cu_{Zn} - D_{Zn} : deux sites Zn voisins remplacés, l'un par un atome de Cu et l'autre par un donneur tel que Al ou Ga.

Les mesures magnéto-optiques constituent un moyen de choix pour caractériser les complexes excitoniques. Pourtant, malgré le nombre important de travaux expérimentaux, peu de publications ont été consacrées à l'étude théorique de l'effet d'un champ magnétique sur les premiers états excités d'un semi-conducteur. La plupart des travaux théoriques qui ont suivi les premières études de THOMAS et HOPFIELD (1962) analysent l'effet Zeeman à l'aide d'un modèle de type physique atomique. C'est pourquoi nous avons entrepris de réaliser une étude complète en tenant compte de la structure réelle du cristal et pour des champs magnétiques d'intensité quelconque.

Après une introduction générale faisant l'objet du présent chapitre, nous présentons au chapitre 2 une généralisation du formalisme de HAKEN (1976) partant de l'Hamiltonien électronique du cristal établi en deuxième quantification, en incluant le spin et la dégénérescence des bandes et en représentant le trou au moyen de l'opérateur de renversement du temps (TREBIN 1976). Dans la mesure où les

particules sont faiblement localisées, le couplage avec les phonons est négligeable car la fontion d'onde électronique est peu sensible aux vibrations du réseau. En négligeant les interactions d'échange électron-trou et en utilisant l'approximation de la masse effective, nous obtenons une généralisation de l'équation de LUTTINGER (1956) dans le cas d'un exciton lié à une impureté neutre.

Au chapitre 3, nous nous plaçons dans un modèle plus simple à deux bandes isotropes. Nous rappelons d'abord les travaux de STEBE et MUNSCHY (1980) ayant prouvé la stabilité du complexe excitonique (A^0,X) en utilisant une fonction d'onde à 35 termes, de type PAGE et FRASER (1974), tenant compte de toutes les distances interparticules. Nous utilisons ensuite la même fonction d'onde pour déterminer les distances moyennes interparticules. Les valeurs obtenues justifient l'utilisation du modèle de l'impureté peu profonde et d'avoir négligé les interactions avec les phonons. Ensuite, nous étudions l'effet d'un champ magnétique faible sur l'énergie totale. Les premiers résultats sont obtenus en perturbation avec la fonction d'onde établie sans champ, puis une méthode variationnelle permet d'étendre la validité des calculs. Malgré la simplicité du modèle, nous trouvons un accord correct avec certains résultats expérimentaux.

Le chapitre 4 présente l'étude du complexe (A^0,X) en champ magnétique intense. Nous étudions d'abord le cas limite du champ très intense où l'interaction coulombienne devient négligeable ; les énergies obtenues généralisent alors les niveaux de Landau. Puis nous utilisons la méthode adiabatique en considérant le mouvement dans le plan perpendiculaire au champ, en réintroduisant le potentiel coulombien en perturbation. Nous obtenons alors l'expression du potentiel adiabatique permettant la résolution de l'équation longitudinale. L'état fondamental est obtenu pour une fonction symétrique par rapport à la permutation des deux trous . Les résultats obtenus montrent un renforcement de la liaison dû au potentiel coulombien. Dans le cas de champs moyens, les mouvements longitudinal et transverse ne sont plus séparables et la solution est cherchée directement sous forme variationnelle. Nous généralisons la fonction utilisée par ALDRICH et GREENE (1979) pour l'étude de l'exciton en champ magnétique. La comparaison avec les résultats précédents montre que l'approximation adiabatique est moins bonne pour de grandes valeurs du rapport σ des masses effectives d'électron et de trou car dans ce cas les corrélations interparticules jouent un rôle important et les interactions coulombiennes sont moins négligeables.

Les résultats obtenus s'inscrivent assez bien entre les cas limites de la physique atomique équivalents à (A^0,X) quand l'électron devient très lourd ($\sigma \rightarrow \infty$) ou très léger ($\sigma \rightarrow 0$), soit respectivement la molécule d'hydrogène ou l'ion hydrure.

Au chapitre 5, nous reprenons l'Hamiltonien complet du complexe (A^0,X) en tenant compte de la dégénérescence des bandes et de l'effet du champ magnétique. La contribution est limitée aux bandes de conduction et de valence proches du gap. La forme explicite de l'Hamiltonien est déterminée en utilisant la méthode des invariants. Le système différentiel qui en résulte est résolu numériquement dans le cas de GaAs, par la méthode variationnelle avec une fonction de type PAGE et FRASER limitée à 5 termes. Nous mettons ainsi en évidence les levées de dégénérescence dues à l'effet Zeeman et estimons les déplacements des raies dans le cas d'un champ faible.

CHAPITRE 2 : THEORIE DES ETATS D'EXCITONS LIES A DES IMPURETES PEU PROFONDES DANS LE CAS DE BANDES DEGENEREES

1) Introduction 9

2) Hamiltonien électronique d'un cristal contenant des impuretés. 10

2.1) Expression générale 10

2.2) Expression des opérateurs du Hamiltonien électronique 13

3) Etats d'accepteurs 16

3.1) Définition des états 16

3.2) Détermination des coefficients $A_v(\mathbf{k})$ 18

3.3) Approximation de la masse effective 19

4) Etats excitoniques 20

4.1) Définition des états 21

4.2) Equation de la masse effective 23

5) Exciton lié à un accepteur neutre. 26

5.1) Définition des états 26

5.2) Equation de la masse effective 29

Appendices

A) Système d'unités de Gauss 33

B) Opérateur de renversement du temps 35

C) Relations de commutation 39

D) Développement du Hamiltonien électronique 41

E) Relations de sommation 53

F) Pseudo-fonctions de Bloch. 55

G) Méthode variationnelle 61

H) Approximation de la masse effective pour les états d'accepteur. 63

I) Equation de la masse effective pour l'exciton 73

J) Equation effective pour le complexe excitonique 79

CHAPITRE 2

THEORIE DES ETATS D'EXCITONS LIES A DES IMPURETES PEU PROFONDES DANS LE CAS DE BANDES DEGENEREES

1) Introduction

A très basse température, l'état fondamental d'un cristal semi-conducteur correspond à des bandes de valence complètement occupées par N électrons et des bandes de conduction vides. Une excitation électronique se produit lorsqu'un électron de valence est déplacé vers une bande de conduction, laissant un état inoccupé appelé 'trou'. Les N-1 électrons de valence qui restent se comportent alors comme une particule unique dotée d'une charge positive et d'une masse effective différente de celle de l'électron. L'interaction coulombienne entre l'électron et le trou donne lieu à un état lié caractérisé par une raie excitonique située en dessous du bord d'absorption principal. Le modèle de bandes ne suffit pas pour expliquer la présence de telles raies et il faut recourir à une théorie tenant compte des effets collectifs, ce qui est fait de manière satisfaisante dans le cadre de la deuxième quantification. Nous utilisons un formalisme consistant en une généralisation de celui développé par HAKEN (1976). En effet, nous tenons compte ici du spin et de la dégénérescence des bandes et, suivant la démarche de TREBIN (1976), nous représentons l'état de trou par action de l'opérateur de renversement du temps sur un état de valence.

Dans ce qui suit, nous établissons l'Hamiltonien d'interaction effectif décrivant un état excité du cristal caractérisé par la présence d'un certain nombre de trous dans les bandes de valence et d'un certain nombre d'électrons dans les bandes de conduction. De telles excitations peuvent être obtenues soit par voie optique, dans ce cas le nombre d'électrons de conduction et de trous est identique, soit par voie électrique, des porteurs de charge sont alors injectés dans le cristal. Nous particularisons ensuite ce résultat afin de retrouver l'équation de la masse effective

dans le cas de l'accepteur (cf LUTTINGER et KOHN en 1955) puis de l'exciton (voir, par exemple, les articles de revue de DIMMOCK en 1967 ou DENISOV et MAKAROV en 1973). Enfin, nous étendons la méthode pour établir l'équation de la masse effective dans le cas d'un exciton lié à une impureté neutre.

2) Hamiltonien électronique d'un cristal contenant des impuretés

2.1) Expression générale

En deuxième quantification, l'Hamiltonien de l'ensemble des électrons du cristal s'écrit (HAKEN 1976) :

$$H^{el} = \int d\xi\, \Psi^{+}(\xi)\, H_1(\xi)\, \Psi(\xi) + \frac{1}{2} \int d\xi\, d\xi'\, \Psi^{+}(\xi)\, \Psi^{+}(\xi')\, H_2(\xi,\xi')\, \Psi(\xi')\, \Psi(\xi) \tag{2.1}$$

où les opérateurs champ de fermions $\Psi^{+}(\xi)$ et $\Psi(\xi)$ correspondent respectivement à la création et la destruction d'un électron au point ξ . La coordonnée généralisée ξ tient compte de la position spatiale repérée par $\mathbf{r}$ et de la coordonnée de spin ζ.

Les opérateurs H_1 et H_2 représentent respectivement des opérateurs à un et deux électrons. En l'absence de champs extérieurs, H_1 se réduit à la somme des opérateurs d'énergies cinétique T_c et potentielles :

$$H_1 = T_c + V_p + U\,. \tag{2.2}$$

L'opérateur V_p représente l'énergie potentielle effective d'un électron soumis au champ des noyaux atomiques, supposés fixes dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, et des électrons des couches internes. Ce potentiel possède la symétrie spatiale du réseau. L'opérateur U est l'énergie potentielle d'un électron due à la charge d'une impureté ionisée supposée peu profonde (shallow impurity) :

$$U(r) = -\frac{e^2}{\epsilon r} \text{ dans le cas d'un donneur,} \tag{2.3a}$$

$$+\frac{e^2}{\epsilon r} \text{ pour un accepteur.} \tag{2.3b}$$

Cet opérateur provient de l'interaction coulombienne modifiée par une constante diélectrique ϵ effective tenant compte de l'effet d'écran des autres électrons et de la polarisation des ions. Les unités utilisées sont celles du système de Gauss (appendice 2A).

L'opérateur d'énergie cinétique est défini par $T_c = \frac{\Pi_0^2}{2m}$, où m est la masse de l'électron au repos et Π_0 l'opérateur quantité de mouvement (DIMMOCK 1967) :

$$\Pi_0 = -i\hbar\nabla - \frac{\hbar}{4mc^2}(\nabla V_p \wedge \sigma + i\nabla V_p) \tag{2.4}$$

expression dans laquelle σ représente les matrices de Pauli. L'opérateur H_1 contient donc un terme d'interaction spin-orbite (SCHIFF 1949) :

$$H_{s.o.} = \frac{i\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V_p \wedge \sigma).\nabla \tag{2.5}$$

Le développement de Π_0^2 fait apparaître d'autres termes relativistes généralement faibles (KANE 1957) qui seront négligés.

L'opérateur H_2 traduit l'interaction entre deux électrons et se limite au potentiel coulombien dans l'approximation non relativiste :

$$H_2(\xi,\xi') = H_2(r,r') = \frac{e^2}{\epsilon|r-r'|}. \tag{2.6}$$

Les opérateurs champ de fermions $\Psi^+(\xi)$ et $\Psi(\xi)$ sont développés dans une base orthonormée de fonctions à une particule $\phi_{nk}(\xi)$, qui sont supposées obtenues de manière self-consistente à partir d'un Hamiltonien effectif mono-électronique défini dans le cadre de l'approximation de HARTREE et FOCK. En négligeant les interactions électrons-phonons, nous obtenons :

$$\Psi(\xi) = \sum_{nk} a_{nk}\, \phi_{nk}(\xi) = \sum_{nk} \langle \xi | nk \rangle\, a_{nk} \tag{2.7a}$$

$$\Psi^{+}(\xi) = \sum_{nk} a^{+}_{nk}\, \phi^{*}_{nk}(\xi) = \sum_{nk} \langle nk | \xi \rangle\, a^{+}_{nk} \tag{2.7b}$$

où a^{+}_{nk} et a_{nk} sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron dans l'état **k** et la bande n (c pour une bande de conduction et v pour une bande de valence), la sommation se faisant sur toutes les bandes, dégénérées ou non, et sur la première zone de Brillouin. En fait, nous nous intéressons uniquement aux excitations de type optique, où l'énergie mise en jeu est de l'ordre de grandeur du gap aussi nous pouvons limiter la sommation aux dernières bandes de valence et aux premières bandes de conduction. L'opérateur champ (2.7a) peut s'écrire en distinguant les sommes sur les bandes de conduction, des sommes sur les bandes de valence :

$$\Psi(\xi) = \sum_{ck} \langle \xi | ck \rangle\, a_{ck} + \sum_{vk} \langle \xi | vk \rangle\, a_{vk}\ . \tag{2.8}$$

A ce stade, nous traitons les électrons restant dans la bande de valence dans la représentation du trou ; un état de trou étant obtenu à partir de l'état d'un électron de valence par action de l'opérateur de renversement du temps T (cf appendice 2B) :

$$T\, \langle \xi | vk \rangle = \langle \xi | (T | vk \rangle)\ . \tag{2.9}$$

L'utilisation de fonctions de trous plutôt que de fonctions électroniques conjuguées est motivée par le fait que l'Hamiltonien à un électron incluant le couplage spin-orbite ne commute pas avec l'opérateur de conjugaison complexe, alors qu'il commute avec l'opérateur de renversement du temps (cf appendice 2B). Dans la deuxième somme de l'expression (2.8), nous remplaçons donc l'opérateur a_{vk} d'annihilation d'un électron dans une bande de valence par l'opérateur d^{+}_{vk} de création d'un trou et les fonctions électroniques par les fonctions de trous :

$$\Psi(\xi) = \sum_{ck} \langle \xi | ck \rangle \, a_{ck} + \sum_{vk} \langle \xi | (T|vk\rangle) \, d^{+}_{vk} \tag{2.10}$$

ou de manière plus dense :

$$\Psi(\xi) = \Psi_e(\xi) + \Psi^{+}_h(\xi) \, . \tag{2.11}$$

Puisque les fonctions $\phi_{nk}(\xi)$ sont orthonormées et forment une base complète, nous pouvons exprimer les opérateurs de création de quasi-particules en fonction des opérateurs champ :

$$a_{ck} = \int d\xi \, \phi^{*}_{ck}(\xi) \, \Psi_e(\xi) \tag{2.12a}$$

$$d^{+}_{vk} = \int d\xi \, \left[T \, \phi_{vk}(\xi)\right]^{*} \, \Psi^{+}_h(\xi) \, . \tag{2.12b}$$

Nous reportons la définition de l'opérateur champ (2.10) dans l'expression du Hamiltonien électronique (2.1) et développons en éliminant les termes pour lesquels le nombre d'électrons et de trous n'est pas conservé, ce qui revient à négliger les transitions virtuelles entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Ceci est pleinement justifié pour les semi-conducteurs qui présentent un gap suffisamment grand. Compte-tenu des diverses relations de commutation entre opérateurs (cf appendice 2C), l'Hamiltonien effectif (2.1) peut se mettre sous la forme d'une somme d'opérateurs d'électrons et de trous (cf appendice 2D) :

$$H^{el} = H^{e} + H^{h} + H^{eh} + H^{ee} + H^{hh} + \mathcal{E}_0 \tag{2.13}$$

dont les significations seront précisées dans le paragraphe suivant.

2.2) Expression des opérateurs du Hamiltonien électronique

L'opérateur H^e décrit l'énergie des électrons de conduction sans interactions entre eux ni avec les trous ; il s'exprime par :

$$H^e = \sum_{c_1 c_2} \sum_{k_1 k_2} a^+_{c_1 k_1} a_{c_2 k_2} \left[\langle c_1 k_1 | \left[H^c_{eff} + U \right] | c_2 k_2 \rangle \right] \tag{2.14}$$

où H^c_{eff} désigne l'Hamiltonien effectif d'un électron de conduction tel que celui obtenu par les méthodes self-consistentes utilisées dans les calculs de bandes et tenant compte d'une énergie potentielle effective V^c_{eff} incluant l'énergie potentielle due aux bandes de valences pleines ainsi que l'énergie potentielle d'échange électron-trou.

De la même manière, l'opérateur H^h représente l'énergie des trous sans interactions entre eux ou avec les électrons de conduction et fait apparaître l'Hamiltonien effectif H^v_{eff} d'un électron de valence :

$$H^h = - \sum_{v_1 v_2} \sum_{k_1 k_2} d^+_{v_2 k_2} d_{v_1 k_1} \langle v_2 k_2 | \left[H^v_{eff} + U \right] | v_1 k_1 \rangle . \tag{2.15}$$

L'opérateur H^{eh} rend compte des interactions coulombiennes directe et d'échange entre un électron de conduction et un trou :

$$H^{eh} = - \sum_{c_i v_i k_i} a^+_{c_1 k_1} a_{c_2 k_2} d^+_{v_4 k_4} d_{v_3 k_3} \bullet$$
$$\bullet \left[W(c_1 k_1, v_3 k_3, v_4 k_4, c_2 k_2) - W(c_1 k_1, v_3 k_3, c_2 k_2, v_4 k_4) \right] \tag{2.16}$$

avec $W(c_1 k_1, v_3 k_3, v_4 k_4, c_2 k_2) =$

$$\iint d\xi \, d\xi' \, \langle c_1 k_1 | \xi \rangle \, (\langle v_3 k_3 | T^+) | \xi' \rangle \, H_2(r,r') \, \langle \xi' | (T | v_4 k_4 \rangle) \, \langle \xi | c_2 k_2 \rangle . \tag{2.17}$$

L'opérateur H^{ee} décrit l'interaction coulombienne entre deux électrons de conduction :

$$H^{ee} = \frac{1}{2} \sum_{c_i k_i} a^+_{c_1 k_1} a^+_{c_2 k_2} a_{c_3 k_3} a_{c_4 k_4} W(c_1 k_1, c_2 k_2, c_3 k_3, c_4 k_4) \tag{2.18}$$

L'opérateur H^{hh} , qui décrit l'interaction coulombienne entre deux trous peut se mettre sous une forme similaire. Compte-tenu de l'invariance de H_2 par rapport au renversement du temps, les fonctions de trous sont remplacées par des fonctions d'électrons :

$$H^{hh} = \frac{1}{2} \sum_{v_i\, k_i} d^+_{v_1 k_1}\, d^+_{v_2 k_2}\, d_{v_3 k_3}\, d_{v_4 k_4}\, \langle v_1 k_1, v_2 k_2 | H_2(r,r') | v_3 k_3, v_4 k_4 \rangle \qquad (2.19)$$

où $\langle v_1 k_1, v_2 k_2 | H_2(r,r') | v_3 k_3, v_4 k_4 \rangle$ est défini par

$$\iint d\xi\, d\xi'\, \langle v_1 k_1 | \xi \rangle\, \langle v_2 k_2 | \xi' \rangle\, H_2(r,r')\, \langle \xi' | v_3 k_3 \rangle\, \langle \xi | v_4 k_4 \rangle \,. \qquad (2.20)$$

Enfin le terme $\mathcal{E}_0$, qui ne contient plus d'opérateurs de création ou annihilation de particules représente l'énergie des bandes de valence pleines ; il tient compte des interactions coulombiennes directes et d'échange entre les électrons des bandes de valence :

$$\mathcal{E}_0 = \sum_{vk} \langle vk | H_1 | vk \rangle$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{v_i\, k_i} \Big[\langle vk, v'k' | H_2(r,r') | v'k', vk \rangle - \langle vk, v'k' | H_2(r,r') | vk, v'k' \rangle \Big] \,. \qquad (2.21)$$

Finalement, l'Hamiltonien d'interaction effectif électron-trou (2.13) obtenu par la somme de ces différents termes permet de traiter les états électroniques excités d'un semi-conducteur, construits à partir d'un nombre déterminé d'électrons de conduction et de trous. Dans les paragraphes suivants, nous étudierons successivement les états d'accepteur, d'exciton et enfin d'exciton lié à une impureté de type accepteur.

3) Etats d'accepteurs

3.1) Définition des états

L'état fondamental d'un semi-conducteur à basse température correspond à l'occupation complète des bandes de valence par N électrons. Un trou libre est un état du système à N-1 électrons de valence. En deuxième quantification, ces états sont définis par :

$$|h_v(\mathbf{k})\rangle = d^+_{v\mathbf{k}}\,|\Phi_0\rangle \tag{2.22}$$

où $|\Phi_0\rangle$ désigne l'état du cristal avec les bandes de valence pleines. Nous considérons le cas général où les bandes de valence sont dégénérées. Dans ce qui suit, nous supposons que $d^+_{v\mathbf{k}}$ est l'opérateur de création d'un trou dans l'état $T|v\mathbf{k}\rangle$, où les états $|v\mathbf{k}\rangle$ sont des pseudo états de Bloch généralisés à partir de ceux utilisés par LUTTINGER et KOHN (1955) en tenant compte du spin et définis par :

$$\chi_{v\mathbf{k}}(\xi) = \langle\xi|v\mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}\,u_v(\xi)\,. \tag{2.23}$$

Dans cette expression $u_v(\xi)$ représente la partie périodique $u_{v\mathbf{k}}(\xi)$ de la fonction de Bloch pour $\mathbf{k} = 0$, c'est à dire au centre de la zone de Brillouin. Ces fonctions $\chi_{v\mathbf{k}}(\xi)$ forment un ensemble orthonormé et sont fonctions propres de H^v_{eff} (cf appendice 2F).

En l'absence d'impureté, les états $|h_v(\mathbf{k})\rangle$ s'obtiennent comme états propres de l'Hamiltonien effectif d'un trou, déduit de l'Hamiltonien électronique en omettant les termes qui ne donnent aucune contribution :

$$H^h_{eff} = \mathcal{E}_0 + H^h = \mathcal{E}_0 - \sum_{v_1 v_2}\sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} d^+_{v_2\mathbf{k}_2}\, d_{v_1\mathbf{k}_1}\,\langle v_2\mathbf{k}_2|\,H^v_{eff}\,|v_1\mathbf{k}_1\rangle\,. \tag{2.24}$$

En présence d'impureté de type accepteur, l'Hamiltonien effectif de l'accepteur s'obtient à partir de l'expression précédente en tenant compte du potentiel d'impureté U (2.3) :

$$H^{A}_{eff} = \mathcal{E}_0 - \sum_{v_1 v_2} \sum_{k_1 k_2} d^{+}_{v_2 k_2} d_{v_1 k_1} \langle v_2 k_2 | \left[H^{v}_{eff} + U \right] | v_1 k_1 \rangle . \tag{2.25}$$

Les états d'excitation du cristal sont solutions de :

$$H^{A}_{eff} |A\rangle = \mathcal{E}_A |A\rangle \tag{2.26}$$

et sont définis par une combinaison linéaire des états de trou libre :

$$|A\rangle = \sum_{vk} A_v(k) |h_v(k)\rangle = \sum_{vk} A_v(k) d^{+}_{vk} |\Phi_0\rangle . \tag{2.27}$$

En utilisant la définition de d^{+}_{vk} déduite de (2.12b) il vient :

$$|A\rangle = \sum_{vk} A_v(k) \int d\xi \left[T \chi_{vk}(\xi) \right]^{*} \Psi^{+}_{h}(\xi) |\Phi_0\rangle \tag{2.28}$$

$$|A\rangle = \int d\xi \sum_{vk} A_v(k) e^{ik.r} \left[T u_v(\xi) \right]^{*} \Psi^{+}_{h}(\xi) |\Phi_0\rangle \tag{2.29}$$

ou encore

$$|A\rangle = \int d\xi \, \psi_A(\xi) \Psi^{+}_{h}(\xi) |\Phi_0\rangle \tag{2.30}$$

avec

$$\psi_A(\xi) = \sum_{vk} A_v(k) e^{ik.r} \left[T u_v(\xi) \right]^{*} = \sum_{v} \left[T u_v(\xi) \right]^{*} \sum_{k} A_v(k) e^{ik.r} \tag{2.31}$$

qui est la fonction d'onde associée à l'état d'accepteur, définie par la somme sur toutes les bandes de valence des produits d'une partie enveloppe $F_v(r) = \sum_{k} A_v(k) e^{ik.r}$ par une partie cristalline $\left[T u_v(\xi) \right]^{*}$.

3.2) Détermination des coefficients $A_v(k)$

Nous utilisons la méthode variationnelle afin de déterminer les coefficients du développement de la fonction enveloppe $A_v(k)$ ainsi que $\mathcal{E}_A$, l'énergie du cristal associée au niveau d'accepteur. Pour celà, nous calculons les valeurs moyennes à partir de l'expression (2.26) :

$$\langle A|\, H^A_{eff}\, |A\rangle = \mathcal{E}_A\, \langle A|A\rangle\,. \tag{2.32}$$

En utilisant les relations de commutation et le fait que la destruction d'un trou n'est pas possible à partir de l'état $|\Phi_0\rangle$:

$$d_{vk}\, |\Phi_0\rangle = 0 \tag{2.33}$$

l'équation (2.32) devient :

$$\sum_{vk}\sum_{v'k'} A^*_v(k)\, A_{v'}(k')\ \langle\Phi_0|\, d_{vk}\, H^A_{eff}\, d^+_{v'k'}\, |\Phi_0\rangle = \mathcal{E}_A \sum_{vk} A^*_v(k)\, A_v(k) \tag{2.34}$$

L'application de la méthode variationnelle (cf appendice 2G) revient à dériver l'équation précédente par rapport à $A^*_v(k)$:

$$\sum_{v'k'} A_{v'}(k')\ \langle\Phi_0|\, d_{vk}\, H^A_{eff}\, d^+_{v'k'}\, |\Phi_0\rangle = \mathcal{E}_A\, A_v(k)\,. \tag{2.35}$$

Après évaluation de $\langle\Phi_0|\, d_{vk}\, H^A_{eff}\, d^+_{v'k'}\, |\Phi_0\rangle$ (appendice 2H) l'équation précédente devient :

$$\sum_{v'k'} A_{v'}(k')\, \langle vk|\, \left[H^v_{eff} + U\right]\, |v'k'\rangle = (\,\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_0\,)\, A_v(k)\,. \tag{2.36}$$

Cette équation permet de déterminer les coefficients du développement en ondes planes de la fonction enveloppe.

3.3) Approximation de la masse effective

Dans ce paragraphe, nous résumons la méthode utilisée par LUTTINGER et KOHN (1955) afin de parvenir à l'équation de la fonction enveloppe (les calculs sont détaillés à l'appendice 2H). Nous nous intéressons plus particulièrement à la dernière bande de valence supposée dégénérée et repérée par l'indice j (j prenant les valeurs 1 à s, où s est l'ordre de la dégénérescence). L'équation (2.36) devient alors :

$$\sum_{v'k'} A_{v'}(k') \langle jk| \left[H^{v}_{eff} + U\right] |v'k'\rangle = (\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_0) A_j(k) \tag{2.37}$$

Les éléments de matrice sont évalués en supposant que le potentiel dû à l'impureté varie lentement dans l'espace, ce qui est vrai si on s'en éloigne suffisamment. Nous multiplions ensuite l'équation par $e^{ik.r}$ et effectuons la somme sur **k** pour faire apparaître la fonction enveloppe. Enfin, nous remplaçons **k** par l'opérateur $-i\nabla$ pour obtenir l'équation effective à un électron :

$$\sum_{j'=1}^{s} D_{\alpha\beta jj'} (-i\nabla_\alpha) (-i\nabla_\beta) F_{j'}(r) + U(r) F_j(r) = (\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_0 - \epsilon_j) F_j(r) \tag{2.38}$$

où nous avons utilisé la convention d'Einstein (sommation implicite sur les indices $\alpha,\beta = x,y,z$). La somme sur les bandes de valence est limitée à l'ensemble de dégénérescence s, correspondant à l'énergie ϵ_j en $\mathbf{k} = 0$; les interactions avec les autres bandes sont prises en compte à travers les paramètres $D_{\alpha\beta jj'}$ définis par :

$$D_{\alpha\beta jj'} = \frac{\hbar^2}{2m} \delta_{jj'} \delta_{\alpha\beta} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{v''} \frac{\Pi_{0\alpha jv''} \Pi_{0\beta v''j'}}{\epsilon_j - \epsilon_{v''}} \tag{2.39}$$

avec

$$\Pi_{0\alpha jv'} = \int d\xi\, u_j^*(\xi)\, \Pi_{0\alpha}\, u_{v'}(\xi) \,. \tag{2.40}$$

Ainsi, dans le cas de bandes dégénérées, l'inverse de la masse effective est remplacée par un tenseur dont les composantes $D_{\alpha\beta jj'}$ sont des paramètres pouvant être

déterminés par le calcul de bandes ou de manière expérimentale, par résonance cyclotronique par exemple.

La relation (2.38) permet de déterminer les fonctions enveloppe $F_j(r)$ et les énergies associées :

$$E_j = \mathcal{E}_A - \mathcal{E}_0 - \epsilon_j \,. \tag{2.41}$$

D'après la définition (2.29) de la fonction d'onde associée à l'état d'accepteur, et en limitant la sommation aux bandes dégénérées supérieures, supposées suffisamment séparées des autres bandes, nous obtenons :

$$\psi_A(\xi) = \sum_j \left[T\, u_j(\xi)\right]^* F_j(r) \,. \tag{2.42}$$

Dans le paragraphe suivant, nous utilisons une méthode similaire afin d'étudier les états excitoniques.

4) Etats excitoniques

Les états électroniques excités non conducteurs, produits généralement par l'absorption de photons dans un cristal, sont appelés états excitoniques. De tels états sont possibles dans des cristaux non métalliques possédant un grand gap et par conséquent un petit nombre de porteurs de charges libres. L'absorption d'un photon peut alors exciter un électron de la bande de valence qui passe dans la bande de conduction, créant un défaut d'électron (appelé trou) équivalent à une charge positive dans la bande de valence. L'interaction coulombienne entre l'électron excité, de la bande de conduction, et le trou, de la bande de valence, crée une liaison entre ces deux particules pour former un complexe neutre appelé exciton. Les excitons ont été imaginés dès les années 30, bien avant qu'on puisse les mettre en évidence expérimentalement, par FRENKEL (1931) pour les excitons localisés et par WANNIER (1937) et MOTT (1938) pour les excitons présentant une fonction d'onde spatialement plus étendue. Alors que les premiers sont typiques des cristaux ioniques,

les seconds caractérisent les matériaux à liaison plutôt covalente où les porteurs de charge sont très mobiles et la constante diélectrique élevée. Les énergies de liaison correspondantes sont relativement faibles et souvent bien décrites par la théorie de la masse effective qui reporte toutes les propriétés du solide dans les masses effectives de l'électron et du trou. Depuis ces travaux initiateurs, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'aspect théorique des excitons; on peut citer par exemple les articles de revue d'ELLIOTT (1962), KNOX (1963) et DIMMOCK (1967) ainsi que les ouvrages plus récents de HAKEN (1976) et de REYNOLDS et COLLINS (1981).

4.1) Définition des états

Une paire électron-trou non liée est obtenue en appliquant successivement sur les bandes de valence pleines l'opérateur de création de trou dans une bande de valence puis l'opérateur de création d'un électron dans une bande de conduction. Les états de paires s'écrivent :

$$|ck_e, vk_h\rangle = a^+_{ck_e}\, d^+_{vk_h}\, |\Phi_0\rangle \tag{2.43}$$

et sont les états propres de l'Hamiltonien effectif de paires :

$$H^{eh}_{eff} = \mathcal{E}_0 + H^e + H^h \tag{2.44}$$

Comme précédemment, nous supposons que les opérateurs créent des quasi-particules dans des pseudo états de Bloch définis par :

$$\chi_{vk_h}(\xi) = \langle \xi | vk_h\rangle = e^{ik_h.r}\ u_v(\xi) \tag{2.45a}$$

$$\chi_{ck_e}(\xi) = \langle \xi | ck_e\rangle = e^{ik_e.r}\ u_c(\xi) \tag{2.45b}$$

où $u_v(\xi)$ et $u_c(\xi)$ représentent respectivement les parties périodiques des fonctions de Bloch associées aux bandes de valence v et de conduction c au centre de la zone de Brillouin. Les fonctions $\chi_{vk_h}(\xi)$ et $\chi_{ck_e}(\xi)$ sont orthonormées et sont fonctions propres respectivement de H^v_{eff} et H^c_{eff}.

Les états excitoniques sont solutions de l'Hamiltonien effectif de l'exciton qui tient compte des interactions électron-trou :

$$H^X_{eff} |X\rangle = \mathcal{E}_X |X\rangle \tag{2.46}$$

avec

$$H^X_{eff} = \mathcal{E}_0 + H^e + H^h + H^{eh}$$

$$= \mathcal{E}_0 + \sum_{c_1 c_2} \sum_{k_1 k_2} a^+_{c_1 k_1} a_{c_2 k_2} \langle c_1 k_1 | H^c_{eff} | c_2 k_2 \rangle$$

$$- \sum_{v_1 v_2} \sum_{k_1 k_2} d^+_{v_1 k_1} d_{v_2 k_2} \langle v_1 k_1 | H^v_{eff} | v_2 k_2 \rangle$$

$$- \sum_{c_i v_i k_i} a^+_{c_1 k_1} a_{c_2 k_2} d^+_{v_4 k_4} d_{v_3 k_3} W(c_1 k_1, v_3 k_3, v_4 k_4, c_2 k_2)$$

$$+ \sum_{c_i v_i k_i} a^+_{c_1 k_1} a_{c_2 k_2} d^+_{v_4 k_4} d_{v_3 k_3} W(c_1 k_1, v_3 k_3, c_2 k_2, v_4 k_4) . \tag{2.47}$$

Les états excitoniques du cristal peuvent être construits de manière approchée par combinaison linéaire des états de paires :

$$|X\rangle = \sum_{cv} \sum_{k_e k_h} A_{cv}(k_e, k_h) |ck_e, vk_h\rangle$$

$$= \sum_{cv} \sum_{k_e k_h} A_{cv}(k_e, k_h) a^+_{ck_e} d^+_{vk_h} |\Phi_0\rangle . \tag{2.48}$$

D'après les relations (2.12) définissant les opérateurs de création d'électron et de trou, nous pouvons mettre la relation précédente sous la forme :

$$|X\rangle = \int d\xi_e \int d\xi_h \sum_{cv} \sum_{\mathbf{k}_e\,\mathbf{k}_h} A_{cv}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h)\, e^{i\mathbf{k}_e\cdot\mathbf{r}_e}\, e^{i\mathbf{k}_h\cdot\mathbf{r}_h} \bullet$$
$$\bullet\ u_c(\xi_e)\,[T\,u_v(\xi_h)]^*\ \Psi_e^+(\xi_e)\,\Psi_h^+(\xi_h)\,|\Phi_0\rangle \qquad (2.49)$$

ou encore

$$|X\rangle = \int d\xi_e \int d\xi_h\ \psi_X(\xi_e, \xi_h)\,\Psi_e^+(\xi_e)\,\Psi_h^+(\xi_h)\,|\Phi_0\rangle \qquad (2.50)$$

où la fonction excitonique est donnée par :

$$\psi_X(\xi_e, \xi_h) = \sum_{cv} F_{cv}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)\, u_c(\xi_e)\,[T\,u_v(\xi_h)]^* \qquad (2.51)$$

et $F_{cv}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ représente la fonction enveloppe :

$$F_{cv}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \sum_{\mathbf{k}_e\,\mathbf{k}_h} A_{cv}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h)\, e^{i\mathbf{k}_e\cdot\mathbf{r}_e}\, e^{i\mathbf{k}_h\cdot\mathbf{r}_h}\ . \qquad (2.52)$$

4.2) Equation de la masse effective

La méthode variationnelle est utilisée afin de déterminer $\mathcal{E}_X$, l'énergie du cristal associée à l'état excitonique ainsi que les coefficients $A_{cv}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h)$ de la fonction enveloppe. Pour celà, nous calculons la valeur moyenne du Hamiltonien effectif :

$$\langle X|\, H_{eff}^X\, |X\rangle = \mathcal{E}_X\, \langle X|X\rangle\ . \qquad (2.53)$$

En tenant compte de la définition (2.48) des états excitoniques, des relations de commutation entre opérateurs et de l'action des opérateurs d'annihilation sur les bandes de valence pleines :

$$d_{vk}\,|\Phi_0\rangle = 0 \qquad \text{et} \qquad a_{ck}\,|\Phi_0\rangle = 0 \qquad (2.54)$$

l'équation (2.53) conduit à :

$$\sum_{cc'vv'} \sum_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h} \sum_{\mathbf{k}'_e \mathbf{k}'_h} A^*_{cv}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h)\, A_{c'v'}(\mathbf{k}'_e, \mathbf{k}'_h)\, \langle \Phi_0 |\, d_{v\mathbf{k}_h}\, a_{c\mathbf{k}_e}\, H^X_{eff}\, a^+_{c'\mathbf{k}'_e}\, d^+_{v'\mathbf{k}'_h}\, | \Phi_0 \rangle$$

$$= \mathcal{E}_X \sum_{cv} \sum_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h} A^*_{cv}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h)\, A_{cv}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h)\,. \qquad (2.55)$$

En dérivant cette dernière relation par rapport à $A^*_{cv}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h)$, nous obtenons :

$$\sum_{c'v'} \sum_{\mathbf{k}'_e \mathbf{k}'_h} A_{c'v'}(\mathbf{k}'_e, \mathbf{k}'_h)\, \langle \Phi_0 |\, d_{v\mathbf{k}_h}\, a_{c\mathbf{k}_e}\, H^X_{eff}\, a^+_{c'\mathbf{k}'_e}\, d^+_{v'\mathbf{k}'_h}\, | \Phi_0 \rangle = \mathcal{E}_X\, A_{cv}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h)\,. \qquad (2.56)$$

Le développement de l'élément de matrice $\langle \Phi_0 |\, d_{v\mathbf{k}_h}\, a_{c\mathbf{k}_e}\, H^X_{eff}\, a^+_{c'\mathbf{k}'_e}\, d^+_{v'\mathbf{k}'_h}\, | \Phi_0 \rangle$ est détaillé à l'appendice 2I ; il comporte quatre termes et l'équation précédente devient :

$$\sum_{c'v'} A_{c'v'}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) \Big[H^c_{cc'}(\mathbf{k}_e)\, \delta_{vv'} - H^v_{vv'}(\mathbf{k}_h)\, \delta_{cc'} \Big]$$

$$+ \sum_{c'v'} \sum_{\mathbf{k}'_e \mathbf{k}'_h} A_{c'v'}(\mathbf{k}'_e, \mathbf{k}'_h) \Big[W(c\mathbf{k}_e, v'\mathbf{k}'_h, c'\mathbf{k}'_e, v\mathbf{k}_h) - W(c\mathbf{k}_e, v'\mathbf{k}'_h, v\mathbf{k}_h, c'\mathbf{k}'_e) \Big]$$

$$= (\, \mathcal{E}_X - \mathcal{E}_0 \,)\, A_{cv}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h)\,. \qquad (2.57)$$

Dans cette expression, $H^c_{cc'}(\mathbf{k}_e)$ et $H^v_{vv'}(\mathbf{k}_h)$ sont respectivement des éléments de matrice des opérateurs H^c_{eff} et H^v_{eff} . Le terme d'échange est généralement faible (KANE, 1958, 1959 ; ELLIOTT, 1962) et nous le négligerons par la suite. Le terme d'interaction coulombienne directe est évalué en supposant les particules assez éloignées l'une de l'autre, c'est à dire une variation lente du potentiel. D'autre part, nous pouvons limiter les sommes à la première bande de conduction, de dégénérescence r et à la dernière bande de valence, de dégénérescence s quand l'interaction spin-orbite sépare suffisamment les dernières bandes de valence. En multipliant par $e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_e}\, e^{i\mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r}_h}$ et en sommant sur $\mathbf{k}_e$ et $\mathbf{k}_h$, en posant $r_{lm} = |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m|$ et

en remplaçant **k** par $-i\nabla$, nous obtenons l'équation de la masse effective donnée par DIMMOCK (1967) :

$$\sum_{i'=1}^{r} \sum_{j'=1}^{s} \left[H^{c}_{ii'}(-i\nabla_e)\, \delta_{jj'} - H^{v}_{jj'}(-i\nabla_h)\, \delta_{ii'} - \frac{e^2}{\epsilon\, r_{eh}}\, \delta_{ii'}\, \delta_{jj'} \right] F_{i'j'}(r_e, r_h) = (\mathcal{E}_X - \mathcal{E}_0)\, F_{ij}(r_e, r_h) \qquad (2.58)$$

où

$$H^{c}_{ii'}(k_e) = E^{c}_{i}(0)\, \delta_{ii'} + \frac{\hbar^2}{2m} k_e^2\, \delta_{ii'} + \frac{\hbar}{m} k_{e\alpha}\, \Pi_{0\alpha ii'} + \frac{\hbar^2}{m^2} k_{e\alpha}\, k_{e\beta} \sum_{n} \frac{\Pi_{0\alpha in}\, \Pi_{0\beta ni'}}{E^{c}_{i}(0) - E^{c}_{n}(0)} \qquad (2.59a)$$

est obtenu par un développement, autour de **k** = 0, de l'énergie de la bande de conduction . La sommation sur n est limitée aux bandes de conduction n'appartenant pas à l'ensemble de dégénérescence r. Une relation similaire est obtenue pour les éléments du Hamiltonien de la bande de valence $H^{v}_{jj'}(k_h)$:

$$H^{v}_{jj'}(k_h) = E^{v}_{j}(0)\, \delta_{jj'} + \frac{\hbar^2}{2m} k_h^{\,2}\, \delta_{jj'} + \frac{\hbar}{m} k_{h\alpha}\, \Pi_{0\alpha jj'} + \frac{\hbar^2}{m^2} k_{h\alpha}\, k_{h\beta} \sum_{n} \frac{\Pi_{0\alpha jn}\, \Pi_{0\beta nj'}}{E^{v}_{j}(0) - E^{v}_{n}(0)} \qquad (2.59b)$$

L'équation (2.58) est équivalente à un système matriciel où l'on retrouve l'interaction coulombienne électron-trou sur la diagonale et les Hamiltoniens à un électron des bandes de conduction et valence sous forme de deux blocs diagonaux.

Dans le paragraphe suivant, nous généralisons le formalisme pour l'étude d'un complexe excitonique constitué de trois particules mobiles liées à une impureté de type accepteur.

5) Exciton lié à un accepteur neutre

La possibilité de liaison d'un exciton à une impureté neutre a été prévue en 1958 par LAMPERT et les premières observations expérimentales sont dues à HAYNES (1960) et THOMAS et HOPFIELD (1962). C'est KHAS (1965) qui, le premier, a développé un formalisme pour étudier les états d'un exciton lié à une impureté neutre ; ce formalisme a été repris par HAKEN (1976) pour l'exciton et généralisé par TREBIN (1976) pour les polarons. TREBIN a tenu compte du spin et défini le trou par action de l'opérateur de renversement du temps sur un état de valence. En suivant la même démarche, nous nous proposons ici de développer un formalisme général pour un exciton lié à une impureté neutre et nous particularisons notre étude au complexe (A^0,X) en tenant compte du spin et de la dégénérescence des bandes.

5.1) Définition des états

Une impureté de type accepteur placée en substitution présente un cortège électronique déficitaire d'un électron par rapport à l'atome qu'elle remplace. Elle peut alors piéger un électron de la bande de valence pour assurer les liaisons covalentes avec les atomes voisins, créant ainsi un trou. Nous nous intéressons au complexe excitonique noté (A^0,X), formé par une paire électron-trou liée à cet accepteur.

Un état de triplet non lié s'obtient à partir de l'état fondamental en appliquant deux fois l'opérateur de création de trou dans une bande de valence puis l'opérateur de création d'un électron dans une bande de conduction :

$$|ck_e, vk_1, vk_2\rangle = a^+_{ck_e}\, d^+_{v_1k_1}\, d^+_{v_2k_2}\, |\Phi_0\rangle \,. \tag{2.60}$$

Les indices 1 et 2 correspondent aux deux trous. Comme précédemment, nous supposons que les opérateurs créent des quasi-particules dans des pseudo états de Bloch définis les relations (2.45).

L'état du complexe excitonique peut être cherché comme combinaison linéaire de triplets non liés :

$$|A^0,X\rangle = \sum_{cv_1v_2} \sum_{k_e\, k_1\, k_2} A_{cv_1v_2}(k_e, k_1, k_2)\, |ck_e, vk_1, vk_2\rangle$$

$$= \sum_{cv_1v_2} \sum_{k_e\, k_1\, k_2} A_{cv_1v_2}(k_e, k_1, k_2)\, a^+_{ck_e}\, d^+_{v_1k_1}\, d^+_{v_2k_2}\, |\Phi_0\rangle\,. \qquad (2.61)$$

Etant données les relations de commutation entre opérateurs création, la relation précédente devient :

$$|A^0,X\rangle = -\sum_{cv_1v_2} \sum_{k_e\, k_1\, k_2} A_{cv_1v_2}(k_e, k_1, k_2)\, a^+_{ck_e}\, d^+_{v_2k_2}\, d^+_{v_1k_1}\, |\Phi_0\rangle \qquad (2.62)$$

ou encore, en permutant les indices 1 et 2 :

$$|A^0,X\rangle = -\sum_{cv_1v_2} \sum_{k_e\, k_1\, k_2} A_{cv_2v_1}(k_e, k_2, k_1)\, a^+_{ck_e}\, d^+_{v_1k_1}\, d^+_{v_2k_2}\, |\Phi_0\rangle\,. \qquad (2.63)$$

Nous en déduisons l'antisymétrie des coefficients :

$$A_{cv_1v_2}(k_e, k_1, k_2) = -A_{cv_2v_1}(k_e, k_2, k_1)\,. \qquad (2.64)$$

En remplaçant les opérateurs de création d'électron et de trou par leur définition (2.12), la relation (2.61) devient :

$$|A^0,X\rangle = \int d\xi_e \int d\xi_1 \int d\xi_2 \sum_{cv_1v_2} \sum_{k_e\, k_1\, k_2} A_{cv_1v_2}(k_e, k_1, k_2)\, e^{ik_e\cdot r_e}\, e^{ik_1\cdot r_1}\, e^{ik_2\cdot r_2} \bullet$$

$$\bullet\; u_c(\xi_e)\,[T\, u_{v_1}(\xi_1)]^*\,[T\, u_{v_2}(\xi_2)]^*\, \Psi^+_e(\xi_e)\, \Psi^+_h(\xi_1)\, \Psi^+_h(\xi_2)\, |\Phi_0\rangle \qquad (2.65)$$

ou encore

$$|A^0,X\rangle = \int d\xi_e \int d\xi_1 \int d\xi_2\, \psi_{(A^0,X)}(\xi_e, \xi_1, \xi_2)\, \Psi_e^+(\xi_e)\, \Psi_h^+(\xi_1)\, \Psi_h^+(\xi_2)\, |\Phi_0\rangle \tag{2.66}$$

où la fonction d'onde du complexe excitonique est donnée par :

$$\psi_{(A^0,X)}(\xi_e, \xi_1, \xi_2) = \sum_{cv_1v_2} F_{cv_1v_2}(r_e, r_1, r_2)\, u_c(\xi_e)\, [T\, u_{v_1}(\xi_1)]^*\, [T\, u_{v_2}(\xi_2)]^* \tag{2.67}$$

et $F_{cv_1v_2}(r_e, r_1, r_2)$ représente la fonction enveloppe :

$$F_{cv_1v_2}(r_e, r_1, r_2) = \sum_{k_e\, k_1\, k_2} A_{cv_1v_2}(k_e, k_1, k_2)\, e^{ik_e.r_e}\, e^{ik_1.r_1}\, e^{ik_2.r_2}\,. \tag{2.68}$$

D'après les relations de commutation des opérateurs champs (cf appendice 2C), la relation (2.66) peut s'écrire :

$$|A^0,X\rangle = -\int d\xi_e \int d\xi_1 \int d\xi_2\, \psi_{(A^0,X)}(\xi_e, \xi_1, \xi_2)\, \Psi_e^+(\xi_e)\, \Psi_h^+(\xi_2)\, \Psi_h^+(\xi_1)\, |\Phi_0\rangle \tag{2.69}$$

ou encore, en permutant les indices 1 et 2 :

$$|A^0,X\rangle = -\int d\xi_e \int d\xi_2 \int d\xi_1\, \psi_{(A^0,X)}(\xi_e, \xi_2, \xi_1)\, \Psi_e^+(\xi_e)\, \Psi_h^+(\xi_1)\, \Psi_h^+(\xi_2)\, |\Phi_0\rangle \tag{2.70}$$

d'où il découle que :

$$\psi_{(A^0,X)}(\xi_e, \xi_2, \xi_1) = -\,\psi_{(A^0,X)}(\xi_e, \xi_1, \xi_2) \tag{2.71}$$

ce qui traduit l'antisymétrie de la fonction d'onde quant à l'échange de deux particules identiques, conformément au principe de Pauli.

Les états de complexe excitonique $|A^0,X\rangle$ sont solutions de l'hamiltonien effectif H_{eff} qui tient compte du potentiel d'impureté U ainsi que de toutes les interactions entre deux particules :

$$H_{eff} = \mathcal{E}_0 + H^e + H^h + H^{eh} + H^{hh} \tag{2.72}$$

$$H_{eff} = \mathcal{E}_0 + \sum_{c_1c_2} \sum_{k_1k_2} a^+_{c_1k_1} a_{c_2k_2} \langle c_1k_1| \left[H^c_{eff} + U\right] |c_2k_2\rangle$$

$$- \sum_{v_1v_2} \sum_{k_1k_2} d^+_{v_1k_1} d_{v_2k_2} \langle v_1k_1| \left[H^v_{eff} + U\right] |v_2k_2\rangle$$

$$- \sum_{k_i c_i v_i} a^+_{c_1k_1} a_{c_2k_2} d^+_{v_4k_4} d_{v_3k_3} \left[W(c_1k_1, v_3k_3, v_4k_4, c_2k_2) - W(c_1k_1, v_3k_3, c_2k_2, v_4k_4)\right]$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{k_i v_i} d^+_{v_1k_1} d^+_{v_2k_2} d_{v_3k_3} d_{v_4k_4} W(v_3k_3, v_4k_4, v_1k_1, v_2k_2) . \tag{2.73}$$

5.2) Equation de la masse effective

Nous utilisons la même démarche que précédemment, en partant de la valeur moyenne du Hamiltonien effectif :

$$\langle A^0, X \mid H_{eff} \mid A^0, X\rangle = \mathcal{E}_{(A^0,X)} \langle A^0, X | A^0, X\rangle . \tag{2.74}$$

Compte-tenu de la définition (2.61) des états $|A^0,X\rangle$ et des relations de commutation, après dérivation par rapport au coefficient $A^*_{cv_1v_2}(k_e, k_1, k_2)$, le développement de l'équation ci-dessus, conduit à (cf appendice 2J) :

$$\sum_{c'v'_1v'_2} A_{c'v'_1v'_2}(k_e, k_1, k_2) \bullet$$

$$\bullet \left[H^c_{cc'}(k_e)\, \delta_{v_1v'_1}\, \delta_{v_2v'_2} - H^v_{v_1v'_1}(k_1)\, \delta_{cc'}\, \delta_{v_2v'_2} - H^v_{v_2v'_2}(k_2)\, \delta_{cc'}\, \delta_{v_1v'_1}\right]$$

$$+ \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0} \sum_{k'_ek'_1k'_2} A_{cv_1v_2}(k'_e, k'_1, k'_2) \bullet$$

$$\bullet \left[\tilde{U}(k_e - k'_e)\, \delta_{k_1k'_1}\, \delta_{k_2k'_2} - \tilde{U}(k_1 - k'_1)\, \delta_{k_ek'_e}\, \delta_{k_2k'_2} - \tilde{U}(k_2 - k'_2)\, \delta_{k_ek'_e}\, \delta_{k_1k'_1}\right]$$

$$+ \sum_{c'v'_1k'_i} A_{c'v'_1v_2}(k'_e, k'_1, k_2)\left[W(ck_e, v'_1k'_1, c'k'_e, v_1k_1) - W(ck_e, v'_1k'_1, v_1k_1, c'k'_e)\right]$$

$$+ \sum_{c'v'_2k'_i} A_{c'v_1v'_2}(k'_e, k_1, k'_2)\left[W(ck_e, v'_2k'_2, c'k'_e, v_2k_2) - W(ck_e, v'_2k'_2, v_2k_2, c'k'_e)\right]$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{v'_1v'_2k'_i} A_{cv'_1v'_2}(k_e, k'_1, k'_2)\left[W(v'_1k'_1, v'_2k'_2, v_2k_2, v_1k_1) - W(v'_1k'_1, v'_2k'_2, v_1k_1, v_2k_2)\right]$$

$$= (\mathcal{E}_{(A^0,X)} - \mathcal{E}_0)\, A_{cv_1v_2}(k_e, k_1, k_2)\,. \qquad (2.75)$$

Nous voyons apparaître deux termes du type $W(ck_e, v'k', c'k'_e, vk)$ provenant de l'opérateur H^{eh} et représentant l'interaction coulombienne d'échange électron-trou ; comme précédemment ces termes seront négligés. Nous multiplions l'équation précédente par $e^{ik_e \cdot r_e}\, e^{ik_1 \cdot r_1}\, e^{ik_2 \cdot r_2}$ et nous sommons sur k_e , k_1 et k_2 ; nous constatons alors que la dernière somme provenant de l'opérateur H^{hh} ne donne lieu qu'à une interaction coulombienne directe (cf appendice 2J). En limitant les sommes aux bandes de conduction et de valence les plus proches du gap, nous obtenons finalement l'équation de la masse effective permettant de déterminer la fonction enveloppe $F_{ij_1j_2}(r_e, r_1, r_2)$ et l'énergie associée :

$$\sum_{i'=1}^{r} \sum_{j'=1}^{s} \sum_{j''=1}^{s} \Big[H^c_{ii'}(k_e)\, \delta_{j_1j'}\, \delta_{j_2j''} - H^v_{j_1j'}(k_1)\, \delta_{ii'}\, \delta_{j_2j''} - H^v_{j_2j''}(k_2)\, \delta_{ii'}\, \delta_{j_1j'}$$

$$+ \frac{e^2}{\epsilon}\left[\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2e}} - \frac{1}{r_{1e}}\right] \delta_{ii'}\, \delta_{j_1j'}\, \delta_{j_2j''}\Big] F_{i'j'j''}(r_e, r_1, r_2)$$

$$= (\mathcal{E}_{(A^0,X)} - \mathcal{E}_0)\, F_{ij_1j_2}(r_e, r_1, r_2)\,. \qquad (2.76)$$

Cette équation consiste en une généralisation du système (2.58) obtenu pour l'exciton. Ici encore nous retrouvons sur la diagonale toutes les interactions coulombiennes entre les trois particules prises deux à deux ainsi que les interactions entre l'impureté ionisée et chacune des trois particules. Nous pouvons aussi mettre en évidence trois blocs diagonaux correspondant aux Hamiltoniens des trois particules indépendantes.

Nous montrerons, au chapitre 5, comment obtenir cette équation par la méthode des invariants, basée uniquement sur des considérations de symétrie et faisant appel à la théorie des groupes. De plus cette méthode permettra de tenir compte de manière qualitative des effets d'échange qui ont été négligés jusqu'ici. Dans le chapitre 3, nous étudierons le complexe (A^0, X) dans l'approximation d'un modèle de bandes isotropes et non dégénérées, dans l'état fondamental et en présence d'un champ magnétique faible.

SYSTEME D'UNITES DE GAUSS

Le système d'unités de Gauss utilise les unités electriques du système c.g.s. électrostatique (c.g.s.u.e.s.) et les unités magnétiques du système c.g.s. électromagnétique (c.g.s.u.e.m.). Dans ce système on a :

$$4\pi\epsilon_0 = 1 \quad \text{et} \qquad \mu_0 = 4\pi \, .$$

L'unité de charge est le statcoulomb ou esu ; elle est reliée au coulomb par :

$$1 \text{ esu} = \frac{10}{c} \text{ coulomb} \quad , \text{ où c représente la vitesse de la lumière.}$$

La charge de l'électron vaut donc :

$$e = 4.803 \; 10^{-10} \text{ esu}$$

et la force d'interaction électrostatique entre 2 charges q et q' placées dans le vide et distantes de r est donnée par :

$$f = \frac{qq'}{r} \quad \text{(q et q' en esu, r en cm , f en dynes).}$$

L'unité d'induction magnétique est le gauss ; le magnéton de Bohr est défini par :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 9.27 \; 10^{-21} \text{ erg/gauss} \, .$$

Références

ABRAMOWITZ (1964)
CAGNAC (1975)

RENVERSEMENT DU TEMPS

1) Définition de l'opérateur de renversement du temps T

Considérons l'equation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_a = H \Psi_a \tag{2B.1}$$

décrivant l'évolution d'un état Ψ_a dans le temps. On peut définir un opérateur de renversement du temps T qui remplace t par -t et transforme les états Ψ_a en T Ψ_a ; l'équation précédente devient alors :

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} T \Psi_a = T H \Psi_a . \tag{2B.2}$$

Si H commute avec T, on a T H = H T ou encore $H = T^{-1} H T$ ce qui signifie que H est invariant dans l'opération de renversement du temps et on obtient :

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} T \Psi_a = H T \Psi_a \tag{2B.3}$$

ce qui montre que l'état T Ψ_a est solution de l'équation de Schrödinger où t a été remplacé par -t . D'autre part, en appliquant l'opérateur K_0 de conjugaison complexe à l'équation (2B.1), celle-ci conduit à :

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_a^* = H^* \Psi_a^* . \tag{2B.4}$$

Supposons qu'il existe un opérateur unitaire U tel que :

$$U H^* = H U \tag{2B.5}$$

en appliquant cet opérateur à l'équation précédente, on obtient :

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U \Psi_a^* = H U \Psi_a^* \tag{2B.6}$$

et par comparaison avec (2B.3), on en déduit que $T\ \Psi_a = U\ \Psi_a^* = U\ K_0\ \Psi_a$. L'opérateur de renversement du temps T est donc le produit d'un opérateur unitaire défini par (2B.5) et de l'opérateur de conjugaison complexe (DAVYDOV 1965). Par conséquent, il est anti-unitaire et vérifie les propriétés suivantes :

$$T\,T^+ = T^+\,T = I \quad \text{où I est l'opérateur identité,} \tag{2B.7}$$

et

$$\langle u|T|v\rangle = \langle u|\ (T|v\rangle) = [(\langle u|T)\ |v\rangle]^* = \langle v|(T^+|u\rangle) \tag{2B.8}$$

2) Action de T sur les fonctions d'onde

En l'absence de spin, l'Hamiltonien du système est réel et l'opérateur unitaire défini par (2B.5) est simplement l'opérateur identité I ; l'opérateur de renversement du temps est alors confondu avec l'opérateur de conjugaison complexe. En présence de spin, la définition de T dépend du choix de phase qui est effectué pour les fonctions d'onde ; avec les conventions données à l'appendice 3a, l'action de T sur des états caractérisés par un moment cinétique j et sa projection m sur l'axe Oz est donnée par :

$$T\ |j,m\rangle = (-1)^{j-m}\ |j,-m\rangle \tag{2B.9}$$

Ces conventions sont également utilisées par KOSTER et al. (1963).

3) Action de T sur les opérateurs hermitiques

L'élément de matrice d'un opérateur hermitique O entre deux états $T|u\rangle$ et $T|v\rangle$ s'écrit (MESSIAH 1963) :

$$(\langle u|T^+)\ O\ (T|v\rangle) = (\langle u|T^+)\ O\ T|v\rangle = [\langle u|(T^+\ O\ T|v\rangle)]^*$$

$$= [\langle u|\hat{O}|v\rangle]^* = \langle v|\hat{O}|u\rangle \tag{2B.10}$$

où on suppose que O est le transformé d'un opérateur hermitique $\hat{O}$ dans l'opération

de renversement du temps.

Certains opérateurs sont invariants dans l'opération de renversement du temps (position **r**), d'autres changent de signe (impulsion **p**, potentiel vecteur **A**, spin σ). En particulier, l'opérateur H_1 (2.2) dépend de **r** et de $\mathbf{p}^2$ qui sont invariants. Il contient également un terme de couplage spin-orbite qui s'écrit (SCHIFF 1949) :

$$H_{s.o.} = \frac{\hbar}{4m^2c^2}(\sigma \wedge \nabla V).\mathbf{p} \tag{2B.11}$$

où σ représente les matrices de spin de Pauli et V l'énergie potentielle de l'électron. Dans l'opération de renversement du temps, σ et **p** changent de signe donc $H_{s.o.}$ est invariant et finalement :

$$\hat{H}_1 = H_1 \,. \tag{2B.12}$$

L'opérateur coulombien H_2 (2.6) qui ne dépend que de **r** est également invariant dans l'opération de renversement du temps.

RELATIONS DE COMMUTATION

1) Relations de commutation des opérateurs création ou annihilation de particules

1.1) Entre opérateurs de même nature

Par exemple pour les opérateurs de création ou annihilation d'électrons :

$$[a_{nk}\ ,\ a_{n'k'}]_+ = a_{nk}\ a_{n'k'} + a_{n'k'}\ a_{nk} = 0 \qquad (2C.1)$$

$$[a^+_{nk}\ ,\ a^+_{n'k'}]_+ = 0 \qquad (2C.2)$$

$$[a_{nk}\ ,\ a^+_{n'k'}]_+ = \delta_{kk'}\ \delta_{nn'} \qquad (2C.3)$$

Les mêmes relations sont vérifiées pour les opérateurs de création ou d'annihilation de trous.

1.2) Entre opérateurs de nature différente

Les opérateurs relatifs à des particules de nature différente anticommutent :

$$[a_{nk}\ ,\ d_{n'k'}]_+ = 0 \qquad (2C.4)$$

$$[a_{nk}\ ,\ d^+_{n'k'}]_+ = 0 \qquad (2C.5)$$

$$[a^+_{nk}\ ,\ d_{n'k'}]_+ = 0 \qquad (2C.6)$$

$$[a^+_{nk}\ ,\ d^+_{n'k'}]_+ = 0 \qquad (2C.7)$$

2) Relations de commutation des opérateurs champ

Les opérateurs champ création et annihiliation d'électrons obéissent aux relations suivantes :

$$\left[\Psi_e(\xi)\,,\,\Psi_e^+(\xi')\right]_+ = \Psi_e(\xi)\,\Psi_e^+(\xi') + \Psi_e^+(\xi')\,\Psi_e(\xi) = \delta(\xi-\xi') \tag{2C.8}$$

$$\left[\Psi_e^+(\xi)\,,\,\Psi_e^+(\xi')\right]_+ = 0 \tag{2C.9}$$

$$\left[\Psi_e(\xi)\,,\,\Psi_e(\xi')\right]_+ = 0 \tag{2C.10}$$

Les mêmes relations sont vérifiées pour les opérateurs champ création et annihilation de trous. D'autre part, les opérateurs relatifs à des quasi-particules de nature différente anticommutent :

$$\left[\Psi_e^+(\xi)\,,\,\Psi_h(\xi')\right]_+ = 0 \tag{2C.11}$$

$$\left[\Psi_e(\xi)\,,\,\Psi_h^+(\xi')\right]_+ = 0 \tag{2C.12}$$

DEVELOPPEMENT DU HAMILTONIEN ELECTRONIQUE

En reportant l'expression de l'opérateur champ (2.10) dans la définition du Hamiltonien électronique (2.1), le développement fait apparaître des termes tels que :

$$\int d\xi\ \Psi_e^+(\xi)\ H_1(\xi)\ \Psi_h^+(\xi) \tag{2D.1}$$

ou

$$\frac{1}{2} \iint d\xi\ d\xi'\ \Psi_e^+(\xi)\ \Psi_e^+(\xi')\ H_2(\xi,\xi')\ \Psi_h^+(\xi')\ \Psi_h^+(\xi) \tag{2D.2}$$

ou encore

$$\frac{1}{2} \iint d\xi\ d\xi'\ \Psi_e^+(\xi)\ \Psi_e^+(\xi')\ H_2(\xi,\xi')\ \Psi_e(\xi')\ \Psi_h^+(\xi)\ . \tag{2D.3}$$

Ces termes ne correspondent pas au maintien du nombre d'électrons de conduction et de trous, ils sont donc négligés.

D'autre part, les termes :

$$\frac{1}{2} \iint d\xi\ d\xi'\ \Psi_e^+(\xi)\ \Psi_h(\xi')\ H_2(\xi,\xi')\ \Psi_h^+(\xi')\ \Psi_e(\xi) \tag{2D.4}$$

et

$$\frac{1}{2} \iint d\xi\ d\xi'\ \Psi_h(\xi)\ \Psi_e^+(\xi')\ H_2(\xi,\xi')\ \Psi_e(\xi')\ \Psi_h^+(\xi) \tag{2D.5}$$

sont identiques ; en effet il suffit d'utiliser les relations d'anticommutation (cf Appendice 2C) dans cette dernière expression pour obtenir :

$$\frac{1}{2} \iint d\xi\ d\xi'\ \Psi_e^+(\xi')\ \Psi_h(\xi)\ H_2(\xi,\xi')\ \Psi_h^+(\xi)\ \Psi_e(\xi') \tag{2D.6}$$

puis, en échangeant ξ et ξ' :

$$\frac{1}{2} \iint d\xi'\ d\xi\ \Psi_e^+(\xi)\ \Psi_h(\xi')\ H_2(\xi',\xi)\ \Psi_h^+(\xi')\ \Psi_e(\xi) \tag{2D.7}$$

qui est identique à (2D.4) puisque $H_2(\xi,\xi') = H_2(\xi',\xi)$.

Compte-tenu des relations de commutation des opérateurs champ et des regroupements qui en découlent , il vient :

$$H^{el} = H^{c} + H^{v} + H^{cc} + H^{vv} + H^{cv}_{dir} + H^{cv}_{ech} \tag{2D.8}$$

avec :

$$H^{c} = \int d\xi\ \Psi_e^{+}(\xi)\ H_1(\xi)\ \Psi_e(\xi) \tag{2D.9}$$

$$H^{v} = \int d\xi\ \Psi_h(\xi)\ H_1(\xi)\ \Psi_h^{+}(\xi) \tag{2D.10}$$

$$H^{cc} = \frac{1}{2} \int d\xi\ d\xi'\ \Psi_e^{+}(\xi)\ \Psi_e^{+}(\xi')\ H_2(r,r')\ \Psi_e(\xi')\ \Psi_e(\xi) \tag{2D.11}$$

$$H^{vv} = \frac{1}{2} \int d\xi\ d\xi'\ \Psi_h(\xi)\ \Psi_h(\xi')\ H_2(r,r')\ \Psi_h^{+}(\xi')\ \Psi_h^{+}(\xi) \tag{2D.12}$$

$$H^{cv}_{dir} = \int d\xi\ d\xi'\ \Psi_e^{+}(\xi)\ \Psi_h(\xi')\ H_2(r,r')\ \Psi_h^{+}(\xi')\ \Psi_e(\xi) \tag{2D.13}$$

$$H^{cv}_{ech} = \int d\xi\ d\xi'\ \Psi_e^{+}(\xi)\ \Psi_h(\xi')\ H_2(r,r')\ \Psi_e(\xi')\ \Psi_h^{+}(\xi)\ . \tag{2D.14}$$

Les termes (2D.9) et (2D.10) décrivent le mouvement des particules (électrons et trous) libres alors que les termes (2D.11) à (2D.14) traduisent leurs interactions. Nous allons maintenant exprimer ces différents termes en fonction des opérateurs de création d'électron et de trou.

1) Développement des termes de H^{el}

$\boxed{H^{c}}$

$$H^{c} = \sum_{c_1 c_2} \sum_{k_1 k_2} a^{+}_{c_1 k_1}\ a_{c_2 k_2}\ \langle c_1 k_1 | H_1 | c_2 k_2 \rangle \tag{2D.15}$$

avec

$$\langle c_1 k_1 | H_1 | c_2 k_2 \rangle = \int d\xi\ \langle c_1 k_1 | \xi \rangle\ H_1\ \langle \xi | c_2 k_2 \rangle \tag{2D.16}$$

$\boxed{H^v}$

$$H^v = \sum_{v_1 v_2} \sum_{k_1 k_2} d_{v_1 k_1} d^+_{v_2 k_2} (\langle v_1 k_1 | T^+) H_1 T | v_2 k_2 \rangle \tag{2D.17}$$

$$= \sum_{v_1 v_2} \sum_{k_1 k_2} d_{v_1 k_1} d^+_{v_2 k_2} \langle v_2 k_2 | H_1 | v_1 k_1 \rangle \tag{2D.18}$$

à cause de l'invariance de l'opérateur H_1 dans l'opération de renversement du temps (cf Appendice 2B). En utilisant les relations de commutation des opérateurs création et destruction de trou (cf Appendice 2C), nous obtenons finalement :

$$H^v = \sum_{vk} \langle vk | H_1 | vk \rangle - \sum_{v_1 v_2} \sum_{k_1 k_2} d^+_{v_2 k_2} d_{v_1 k_1} \langle v_2 k_2 | H_1 | v_1 k_1 \rangle \tag{2D.19}$$

$\boxed{H^{cc}}$

$$H^{cc} = \frac{1}{2} \sum_{c_i\, k_i} a^+_{c_1 k_1} a^+_{c_2 k_2} a_{c_3 k_3} a_{c_4 k_4} \langle c_1 k_1, c_2 k_2 | H_2(r,r') | c_3 k_3, c_4 k_4 \rangle \tag{2D.20}$$

avec $\langle c_1 k_1, c_2 k_2 | H_2(r,r') | c_3 k_3, c_4 k_4 \rangle =$

$$\iint d\xi\, d\xi' \langle c_1 k_1 | \xi \rangle \langle c_2 k_2 | \xi' \rangle H_2(r,r') \langle \xi' | c_3 k_3 \rangle \langle \xi | c_4 k_4 \rangle . \tag{2D.21}$$

$\boxed{H^{vv}}$

$$H^{vv} = \frac{1}{2} \sum_{v_i\, k_i} d_{v_1 k_1} d_{v_2 k_2} d^+_{v_3 k_3} d^+_{v_4 k_4} \bullet$$

$$\bullet\ (\langle v_1 k_1 | T^+) (\langle v_2 k_2 | T^+) \mid H_2(r,r') \mid (T | v_3 k_3 \rangle) (T | v_4 k_4 \rangle) . \tag{2D.22}$$

En utilisant plusieurs fois la relation de commutation entre les opérateurs, nous obtenons finalement une expression comprenant cinq termes :

$$H^{vv} = \frac{1}{2} \sum_{v_i\, k_i} \Big[\delta_{14}\, \delta_{23} - \delta_{13}\, \delta_{24} - 2\, \delta_{23}\, d^{+}_{v_4 k_4}\, d_{v_1 k_1} + 2\, \delta_{24}\, d^{+}_{v_3 k_3}\, d_{v_1 k_1} + $$
$$+ d^{+}_{v_3 k_3}\, d^{+}_{v_4 k_4}\, d_{v_1 k_1}\, d_{v_2 k_2} \Big] \; (\langle v_1 k_1 | T^{+}) \; (\langle v_2 k_2 | T^{+}) \mid H_2(r,r') \mid (T | v_3 k_3\rangle) \; (T | v_4 k_4\rangle) \tag{2D.23}$$

où $\delta_{23} = \delta_{k_2 k_3}\, \delta_{v_2 v_3}$. (2D.24)

Les deux premiers termes représentent respectivement les interactions coulombienne et d'échange entre les électrons des bandes de valence pleines ; les deux suivants traduisent respectivement les interactions coulombienne et d'échange entre les trous et les électrons de valence, ils contribuent au potentiel effectif utilisé dans la méthode self-consistente pour déterminer la structure de bandes ; enfin, le dernier terme correspond à l'interaction coulombienne entre deux trous.

$\boxed{H^{cv}_{dir}}$

$$H^{cv}_{dir} = \sum_{c_i} \sum_{v_i} \sum_{k_i} a^{+}_{c_1 k_1}\, d_{v_3 k_3}\, d^{+}_{v_4 k_4}\, a_{c_2 k_2} \bullet$$
$$\bullet \; \langle c_1 k_1 | \; (\langle v_3 k_3 | T^{+}) \mid H_2(r,r') \mid (T | v_4 k_4\rangle) \; | c_2 k_2 \rangle \, . \tag{2D.25}$$

En utilisant les relations de commutation, nous obtenons :

$$H^{cv}_{dir} = \sum_{c_i} \sum_{v_3} \sum_{k_i} a^{+}_{c_1 k_1}\, a_{c_2 k_2}\, \langle c_1 k_1 | \; (\langle v_3 k_3 | T^{+}) \mid H_2(r,r') \mid (T | v_3 k_3\rangle) \; | c_2 k_2 \rangle$$
$$- \sum_{c_i} \sum_{v_i} \sum_{k_i} a^{+}_{c_1 k_1}\, a_{c_2 k_2}\, d^{+}_{v_4 k_4}\, d_{v_3 k_3}\, \langle c_1 k_1 | \; (\langle v_3 k_3 | T^{+}) \mid H_2(r,r') \mid (T | v_4 k_4\rangle) \; | c_2 k_2 \rangle \tag{2D.26}$$

Le premier terme de cette expression décrit l'interaction d'un électron de conduction avec les électrons des bandes de valence pleines ; quant au second terme, il traduit la diffusion d'un électron de conduction par un trou par suite de l'interaction coulombienne.

$\boxed{H^{cv}_{ech}}$

$$H^{cv}_{ech} = \sum_{c_i} \sum_{v_i} \sum_{k_i} a^{+}_{c_1k_1}\, d_{v_3k_3}\, a_{c_2k_2}\, d^{+}_{v_4k_4} \bullet$$

$$\bullet\ \langle c_1k_1|\ (\langle v_3k_3|T^{+})\ |\ H_2(r,r')\ |c_2k_2\rangle\ (T|v_4k_4\rangle)\ . \qquad (2D.27)$$

En utilisant les relations de commutation, nous obtenons :

$$H^{cv}_{ech} = -\sum_{c_i} \sum_{v_3} \sum_{k_i} a^{+}_{c_1k_1}\, a_{c_2k_2}\ \langle c_1k_1|\ (\langle v_3k_3|T^{+})\ |\ H_2(r,r')\ |c_2k_2\rangle\ (T|v_3k_3\rangle) +$$

$$+ \sum_{c_i} \sum_{v_i} \sum_{k_i} a^{+}_{c_1k_1}\, a_{c_2k_2}\, d^{+}_{v_4k_4}\, d_{v_3k_3}\ \langle c_1k_1|\ (\langle v_3k_3|T^{+})\ |\ H_2(r,r')\ |c_2k_2\rangle\ (T|v_4k_4\rangle)$$

(2D.28)

Le premier terme décrit l'interaction d'échange d'un électron de conduction avec les bandes de valence pleines alors que le deuxième terme représente l'interaction d'échange entre un électron de conduction et un trou.

L'Hamiltonien électronique comporte donc 13 termes qui peuvent être regroupés en opérateurs d'électrons et de trous :

$$H^{el} = H^{e} + H^{h} + H^{eh} + H^{ee} + H^{hh} + \mathcal{E}_0\ . \qquad (2D.29)$$

Chacun de ces termes est explicité dans le paragraphe suivant.

2) Expression des termes en opérateurs d'électrons et de trous

$\boxed{H^e}$

$$H^e = \sum_{c_1c_2} \sum_{k_1k_2} a^+_{c_1k_1} a_{c_2k_2} \langle c_1k_1|H_1|c_2k_2\rangle$$

$$+ \sum_{c_1c_2} \sum_{v_3} \sum_{k_i} a^+_{c_1k_1} a_{c_2k_2} \langle c_1k_1| (\langle v_3k_3|T^+) \mid H_2(r,r') \mid (T|v_3k_3\rangle) |c_2k_2\rangle$$

$$- \sum_{c_1c_2} \sum_{v_3} \sum_{k_i} a^+_{c_1k_1} a_{c_2k_2} \langle c_1k_1| (\langle v_3k_3|T^+) \mid H_2(r,r') |c_2k_2\rangle (T|v_3k_3\rangle) . \qquad (2D.30)$$

Nous pouvons encore écrire :

$$H^e = \sum_{c_1c_2} \sum_{k_1k_2} a^+_{c_1k_1} a_{c_2k_2} \Big[\langle c_1k_1| [H_1 + V(r)] |c_2k_2\rangle$$

$$- \sum_{v_3k_3} \langle c_1k_1| A_{v_3k_3c_2k_2}(r) \ (T|v_3k_3\rangle) \Big] \qquad (2D.31)$$

avec :

$$A_{v_3k_3c_2k_2}(r) = (\langle v_3k_3|T^+) \mid H_2(r,r') |c_2k_2\rangle . \qquad (2D.32)$$

La sommation sur v_3k_3 représente l'énergie coulombienne d'échange entre un électron et un trou ; d'autre part, nous avons posé :

$$V(r) = \sum_{v_3k_3} (\langle v_3k_3|T^+) \mid H_2(r,r') \mid (T|v_3k_3\rangle) \qquad (2D.33)$$

qui peut encore s'écrire :

$$V(r) = \sum_{vk} \langle vk|\, H_2(r,r')\, |vk\rangle \tag{2D.34}$$

car l'opérateur H_2 est invariant dans l'opération de renversement du temps. Ce terme V(r) représente donc, pour un électron de conduction placé en r, l'énergie potentielle due à l'ensemble des électrons des bandes de valence pleines.

L'expression de H^e peut être écrite en faisant apparaître un potentiel effectif périodique V^c_{eff} tel que celui obtenu par les méthodes self-consistentes utilisées dans les calculs de bandes, et tenant compte des énergies potentielles V_p , V(r) ainsi que de l'énergie potentielle d'échange définie précédemment. La relation (2D.31) devient alors :

$$H^e = \sum_{c_1c_2} \sum_{k_1k_2} a^+_{c_1k_1}\, a_{c_2k_2} \left[\langle c_1k_1|\, [T_c + V^c_{eff} + U]\, |c_2k_2\rangle \right] \tag{2D.35}$$

ou encore, en définissant l'Hamiltonien effectif H^c_{eff} d'un électron de conduction :

$$H^e = \sum_{c_1c_2} \sum_{k_1k_2} a^+_{c_1k_1}\, a_{c_2k_2} \left[\langle c_1k_1|\, [H^c_{eff} + U]\, |c_2k_2\rangle \right] . \tag{2D.36}$$

Cette expression décrit l'énergie des électrons de conduction sans interactions entre eux ni avec les trous.

$\boxed{H^h}$

$$H^h = - \sum_{v_1v_2} \sum_{k_1k_2} d^+_{v_2k_2}\, d_{v_1k_1}\, \langle v_2k_2|H_1|v_1k_1\rangle +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{v_i\, k_i} \left[- 2\, \delta_{23}\, d^+_{v_4k_4}\, d_{v_1k_1} + 2\, \delta_{24}\, d^+_{v_3k_3}\, d_{v_1k_1} \right] \bullet$$

$$\bullet\ (\langle v_1k_1|T^+)\,(\langle v_2k_2|T^+)\ |\ H_2(r,r')\ |\ (T|v_3k_3\rangle)\,(T|v_4k_4\rangle)\ . \qquad (2D.37)$$

En changeant les indices, nous obtenons :

$$H^h = -\sum_{v_1v_2}\sum_{k_1k_2} d^+_{v_2k_2}\, d_{v_1k_1}\Big[\langle v_2k_2|H_1|v_1k_1\rangle +$$

$$+\sum_{v_3k_3}(\langle v_1k_1|T^+)\,(\langle v_3k_3|T^+)\ |\ H_2(r,r')\ |\ (T|v_3k_3\rangle)\,(T|v_2k_2\rangle)$$

$$-\sum_{v_3k_3}(\langle v_1k_1|T^+)\,(\langle v_3k_3|T^+)\ |\ H_2(r,r')\ |\ (T|v_2k_2\rangle)\,(T|v_3k_3\rangle)\Big] \qquad (2D.38)$$

puis prenant en compte la définition de V(r) et l'invariance de H_2 par rapport au renversement du temps :

$$H^h = -\sum_{v_1v_2}\sum_{k_1k_2} d^+_{v_2k_2}\, d_{v_1k_1}\Big[\langle v_2k_2|\,[H_1 + V(r)]\,|v_1k_1\rangle$$

$$-\sum_{v_3k_3}\langle v_3k_3|A_{v_2k_2v_3k_3}(r)|v_1k_1\rangle\Big] \qquad (2D.39)$$

où $A_{v_2k_2v_3k_3}(r) = \langle v_2k_2|\ H_2(r,r')\ |v_3k_3\rangle$ (2D.40)

et la sommation sur v_3k_3 représente l'énergie coulombienne d'échange entre deux trous.

Comme pour l'Hamiltonien des électrons de conduction, nous pouvons définir un potentiel effectif V^v_{eff} et écrire :

$$H^h = -\sum_{v_1v_2}\sum_{k_1k_2} d^+_{v_2k_2}\, d_{v_1k_1}\,\langle v_2k_2|\,[T_c + V^v_{eff} + U]\,|v_1k_1\rangle \qquad (2D.41)$$

ou encore, en faisant apparaître l'Hamiltonien effectif H^v_{eff} d'un électron de valence :

$$H^h = - \sum_{v_1 v_2} \sum_{k_1 k_2} d^+_{v_2 k_2} d_{v_1 k_1} \langle v_2 k_2 | \left[H^v_{eff} + U \right] | v_1 k_1 \rangle . \tag{2D.42}$$

Cette expression, analogue à H^e, représente l'énergie des trous sans interactions entre eux ou avec les électrons.

$\boxed{H^{eh}}$

$$H^{eh} = - \sum_{c_i v_i k_i} a^+_{c_1 k_1} a_{c_2 k_2} d^+_{v_4 k_4} d_{v_3 k_3} \langle c_1 k_1 | (\langle v_3 k_3 | T^+) \mid H_2(r,r') \mid (T | v_4 k_4 \rangle) | c_2 k_2 \rangle$$

$$+ \sum_{c_i v_i k_i} a^+_{c_1 k_1} a_{c_2 k_2} d^+_{v_4 k_4} d_{v_3 k_3} \langle c_1 k_1 | (\langle v_3 k_3 | T^+) \mid H_2(r,r') | c_2 k_2 \rangle (T | v_4 k_4 \rangle) \tag{2D.43}$$

$$H^{eh} = - \sum_{c_i v_i k_i} a^+_{c_1 k_1} a_{c_2 k_2} d^+_{v_4 k_4} d_{v_3 k_3} \bullet$$

$$\bullet \left[W(c_1 k_1, v_3 k_3, v_4 k_4, c_2 k_2) - W(c_1 k_1, v_3 k_3, c_2 k_2, v_4 k_4) \right] \tag{2D.44}$$

en posant :

$$W(c_1 k_1, v_3 k_3, v_4 k_4, c_2 k_2) = \langle c_1 k_1 | (\langle v_3 k_3 | T^+) \mid H_2(r,r') \mid (T | v_4 k_4 \rangle) | c_2 k_2 \rangle \tag{2D.45}$$

et

$$W(c_1 k_1, v_3 k_3, c_2 k_2, v_4 k_4) = \langle c_1 k_1 | (\langle v_3 k_3 | T^+) \mid H_2(r,r') | c_2 k_2 \rangle (T | v_4 k_4 \rangle) . \tag{2D.46}$$

L'opérateur H^{eh} rend compte des interactions coulombienne directe et d'échange entre un électron de conduction et un trou.

$\boxed{H^{ee}}$

$$H^{ee} = H^{cc} = \frac{1}{2} \sum_{c_i\, k_i} a^+_{c_1k_1}\, a^+_{c_2k_2}\, a_{c_3k_3}\, a_{c_4k_4}\, \langle c_1k_1, c_2k_2 | H_2(r,r') | c_3k_3, c_4k_4 \rangle \,. \qquad (2D.47)$$

Ce terme décrit l'interaction entre deux électrons de conduction.

$\boxed{H^{hh}}$

$$H^{hh} = \frac{1}{2} \sum_{v_i\, k_i} d^+_{v_1k_1}\, d^+_{v_2k_2}\, d_{v_3k_3}\, d_{v_4k_4} \bullet$$
$$\bullet\, (\langle v_3k_3 | T^+) \, (\langle v_4k_4 | T^+) \mid H_2(r,r') \mid (T | v_1k_1\rangle) \, (T | v_2k_2\rangle) \,. \qquad (2D.48)$$

Ce terme décrit l'interaction coulombienne entre deux trous. Compte-tenu de l'invariance de H_2 par rapport à l'opération de renversement du temps et à la permutation des deux particules, il peut s'écrire plus simplement :

$$H^{hh} = \frac{1}{2} \sum_{v_i\, k_i} d^+_{v_1k_1}\, d^+_{v_2k_2}\, d_{v_3k_3}\, d_{v_4k_4}\, \langle v_1k_1, v_2k_2 | H_2(r,r') | v_3k_3, v_4k_4 \rangle \qquad (2D.49)$$

où $\langle v_1k_1, v_2k_2 | H_2(r,r') | v_3k_3, v_4k_4 \rangle$ est défini par

$$\iint d\xi\, d\xi'\, \langle v_1k_1 | \xi \rangle\, \langle v_2k_2 | \xi' \rangle\, H_2(r,r')\, \langle \xi' | v_3k_3 \rangle\, \langle \xi | v_4k_4 \rangle \,. \qquad (2D.50)$$

$\boxed{\mathcal{E}_0}$

$$\mathcal{E}_0 = \sum_{vk} \langle vk | H_1 | vk \rangle + \frac{1}{2} \sum_{v_i\, k_i} \Big[(\langle vk | T^+) \, (\langle v'k' | T^+) \mid H_2(r,r') \mid (T | v'k'\rangle) \, (T | vk\rangle)$$
$$- (\langle vk | T^+) \, (\langle v'k' | T^+) \mid H_2(r,r') \mid (T | vk\rangle) \, (T | v'k'\rangle) \Big]$$

$$\mathcal{E}_0 = \sum_{vk} \langle vk|H_1|vk\rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{v_i\, k_i} \left[\langle vk, v'k'|H_2(r,r')|v'k', vk\rangle - \langle vk, v'k'|H_2(r,r')|vk, v'k'\rangle) \right] . \qquad (2D.51)$$

Le terme $\mathcal{E}_0$, qui ne contient plus d'opérateurs de création ou annihilation de particules représente l'énergie des bandes de valence pleines ; à noter qu'il inclut un terme d'échange entre les électrons de la bande de valence.

RELATIONS DE SOMMATION

Dans les relations suivantes, les sommes ou intégrales sur le réseau réciproque sont limitées à une zone de Brillouin tandis que les sommes ou intégrales sur le réseau direct s'exercent sur tout l'espace.

1) Passage des sommes discrètes aux intégrales

1.1) Dans le réseau direct

$$\sum_{\mathbf{R}_i} f(\mathbf{R}_i) = \frac{1}{\Omega_0} \int d^3r\, f(\mathbf{r}) \tag{2E.1}$$

1.2) Dans le réseau réciproque

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \frac{\mathcal{N}\Omega_0}{(2\pi)^3} \int d^3k\, f(\mathbf{k}) \tag{2E.2}$$

2) Distributions de Dirac

2.1) Dans le réseau direct

$$\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{1}{\mathcal{N}\Omega_0} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}.(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \tag{2E.3}$$

2.2) Dans le réseau réciproque

$$\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r\, e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}).\mathbf{r}} \tag{2E.4}$$

PSEUDO FONCTIONS DE BLOCH

1) Définition des pseudo-fonctions de Bloch

Les fonctions de Bloch $\Psi_{vk}(\xi)$ sont solutions du Hamiltonien effectif à un électron H^v_{eff} :

$$H^v_{eff}\,\Psi_{vk}(\xi) = E_v(k)\,\Psi_{vk}(\xi) \tag{2F.1}$$

et sont définies pour une bande de valence v par :

$$\Psi_{vk}(\xi) = e^{ik.r}\,u_{vk}(\xi)\,. \tag{2F.2}$$

Les fonctions $u_{vk}(\xi)$ possèdent la périodicité du réseau et sont orthonormées sur tout l'espace du cristal :

$$\int d\xi\, u^*_{vk}(\xi)\,u_{v'k}(\xi) = \sum_{\sigma} \int d^3r\, u^*_{vk}(r,\sigma)\,u_{v'k}(r,\sigma) = \delta_{vv'}\,. \tag{2F.3}$$

Pour $k = 0$, la relation (2F.1) devient :

$$H^v_{eff}\,u_{v0}(\xi) = E_v(0)\,u_{v0}(\xi) = \epsilon_v\,u_v(\xi)\,. \tag{2F.4}$$

Pour $k \neq 0$ l'équation (2F.1) peut encore s'écrire :

$$\left(\frac{\Pi_0^2}{2m} + V^v_{eff}\right)e^{ik.r}\,u_{vk}(\xi) = E_v(k)\,e^{ik.r}\,u_{vk}(\xi)\,. \tag{2F.5}$$

ou encore, après action de l'opérateur Π_0 sur $e^{ik.r}$:

$$e^{ik.r}\left(\frac{\Pi_0^2}{2m} + \frac{\hbar}{m}k.\Pi_0 + \frac{\hbar^2k^2}{2m} + V^v_{eff}\right)u_{vk}(\xi) = E_v(k)\,e^{ik.r}\,u_{vk}(\xi) \tag{2F.6}$$

$$\left(H^v_{eff} + \frac{\hbar}{m}k.\Pi_0 + \frac{\hbar^2k^2}{2m}\right)u_{vk}(\xi) = E_v(k)\,u_{vk}(\xi)\,. \tag{2F.7}$$

Nous obtenons une équation dont les $u_{vk}(\xi)$ sont les solutions. Cependant, nous nous intéressons aux états au voisinage de $\mathbf{k} = 0$ et nous pouvons utiliser la méthode du $\mathbf{k}.\mathbf{p}$ (KANE 1966). En négligeant le terme en $\mathbf{k}^2$ et en traitant l'opérateur $\mathbf{k}.\Pi_0$ en perturbation au premier ordre, la solution $u_{vk}(\xi)$ peut être obtenue à partir de la solution pour $\mathbf{k} = 0$ (ALTARELLI 1985) :

$$u_{vk}(\xi) = u_{v0}(\xi) + \frac{\hbar}{m} \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Psi_{v'k'} | \mathbf{k}.\Pi_0 | \Psi_{vk} \rangle}{\epsilon_v - \epsilon_{v'}} u_{v'0}(\xi) . \qquad (2F.8)$$

Dans le cas où v fait partie d'un ensemble dégénéré, la sommation est limitée aux bandes n'appartenant pas à cet ensemble.

La pseudo-fonction de Bloch $\chi_{vk}(\xi)$ est définie en conservant uniquement le premier terme du développement. Cette approximation est justifiée par le fait que nous considérons des états au voisinage du centre de la zone de Brillouin.

$$\chi_{vk}(\xi) = \langle \xi | vk \rangle = e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} u_{v0}(\xi) = e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} u_v(\xi) . \qquad (2F.9)$$

D'autre part, d'après (2F.4) et (2F.6) nous pouvons écrire :

$$H^v_{eff} \chi_{vk}(\xi) = e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} \left[\epsilon_v + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k}.\Pi_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] u_v(\xi) . \qquad (2F.10)$$

Pour $\mathbf{k} = 0$, les pseudo-fonctions de Bloch sont donc fonctions propres de H^v_{eff} avec la valeur propre ϵ_v .

2) Condition de normation

$$\langle vk | v'k' \rangle = \int d\xi \, e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}).\mathbf{r}} u^*_v(\xi) \, u_{v'}(\xi) = \sum_{\sigma} \int d^3r \, e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}).\mathbf{r}} u^*_v(\mathbf{r},\sigma) \, u_{v'}(\mathbf{r},\sigma) \qquad (2F.11)$$

Puisque le produit $u^*_v(\mathbf{r},\sigma) \, u_{v'}(\mathbf{r},\sigma)$ possède la périodicité du réseau, nous pouvons le développer en série de Fourier :

$$u_v^*(r,\sigma)\, u_{v'}(r,\sigma) = \sum_m C_m\, e^{iK_m.r} \tag{2F.12}$$

$$\text{avec } C_m = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d^3r\, u_v^*(r,\sigma)\, u_{v'}(r,\sigma)\, e^{-iK_m.r} \tag{2F.13}$$

où Ω_0 est le volume de la maille élémentaire du réseau cristallin.

$$\langle vk|v'k'\rangle = \sum_\sigma \sum_m C_m \int d^3r\, e^{i(k' - k + K_m).r}$$

$$= \sum_\sigma \sum_m C_m\, (2\pi)^3\, \delta(k - k' - K_m)\,. \tag{2F.14}$$

La contribution importante sera pour $K_m = k - k'$, c'est à dire $K_m = 0$ puisque k et k' appartiennent à la première zone de Brillouin, d'où :

$$\langle vk|v'k'\rangle = \sum_\sigma C_0\, (2\pi)^3\, \delta(k - k') \tag{2F.15}$$

$$\text{avec } C_0 = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d^3r\, u_v^*(r,\sigma)\, u_{v'}(r,\sigma) \tag{2F.16}$$

$$\langle vk|v'k'\rangle = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}\, \delta(k - k') \sum_\sigma \int_{\Omega_0} d^3r\, u_v^*(r,\sigma)\, u_{v'}(r,\sigma) \tag{2F.17}$$

$$\langle vk|v'k'\rangle = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}\, \delta(k - k') \int_{\Omega_0} d\xi\, u_v^*(\xi)\, u_{v'}(\xi)\,. \tag{2F.18}$$

Du fait de l'invariance par translation des fonctions $u_v^*(\xi)$, l'intégrale est identique sur toutes les cellules. Nous pouvons donc intégrer sur tout l'espace et diviser par le nombre de cellules $\mathcal{N}$; compte-tenu de (2F.3), il vient :

$$\langle vk | v'k' \rangle = \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0} \delta(k - k') \, \delta_{vv'} \, . \tag{2F.19}$$

Puisque nous utilisons des états k discrets, et sachant que :

$$\sum_k f(k) = \frac{\mathcal{N}\Omega_0}{(2\pi)^3} \int d^3k \, f(k) \tag{2F.20}$$

la condition de normation peut encore s'écrire :

$$\langle vk | v'k' \rangle = \delta_{kk'} \, \delta_{vv'} \tag{2F.21}$$

3) <u>Calcul d'un élément de matrice de la quantité de mouvement</u>

Soit à calculer $\langle vk | \Pi_{0\alpha} | v'k' \rangle$ avec $\alpha = x, y, z$.

$$\langle vk | \Pi_{0\alpha} | v'k' \rangle = \sum_\sigma \int d^3r \, e^{i(k' - k).r} \, u_v^*(r,\sigma) \, \Pi_{0\alpha} \, u_{v'}(r,\sigma) \, . \tag{2F.22}$$

Cette fois, c'est le produit $u_v^*(r,\sigma) \, \Pi_{0\alpha} \, u_{v'}(r,\sigma)$ qui est développé en série de Fourier. En utilisant la méthode précédente, on trouve :

$$\langle vk | \Pi_{0\alpha} | v'k' \rangle = \delta(k - k') \, \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d\xi \, u_v^*(\xi) \, \Pi_{0\alpha} \, u_{v'}(\xi) \tag{2F.23}$$

$$\langle vk | \Pi_{0\alpha} | v'k' \rangle = \delta(k - k') \, \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0} \int d\xi \, u_v^*(\xi) \, \Pi_{0\alpha} \, u_{v'}(\xi) \tag{2F.24}$$

$$\langle vk | \Pi_{0\alpha} | v'k' \rangle = \delta_{kk'} \int d\xi \, u_v^*(\xi) \, \Pi_{0\alpha} \, u_{v'}(\xi) \tag{2F.25}$$

$$\langle \mathbf{vk} | \Pi_{0\alpha} | \mathbf{v'k'} \rangle = \delta_{\mathbf{kk'}} \, \Pi_{0\alpha \mathbf{vv'}} \tag{2F.26}$$

où nous avons posé :

$$\Pi_{0\alpha \mathbf{vv'}} = \int d\xi \; u_{\mathbf{v}}^{*}(\xi) \, \Pi_{0\alpha} \, u_{\mathbf{v'}}(\xi) \; . \tag{2F.27}$$

METHODE VARIATIONNELLE

Soit un Hamiltonien H dont nous cherchons les fonctions propres Ψ, supposées normées et les valeurs propres associées E :

$$H\,\Psi = E\,\Psi \tag{2G.1}$$

$$\langle S\rangle = \langle\Psi|\Psi\rangle = 1\ . \tag{2G.2}$$

A partir de l'équation (2G.1), nous pouvons calculer les valeurs moyennes :

$$\langle H\rangle = \langle\Psi|H|\Psi\rangle = E\,\langle S\rangle = E\ . \tag{2G.3}$$

En choisissant une fonction d'essai Ψ sous la forme :

$$\Psi = \sum_{i=1}^{n} c_i\,\phi_i \tag{2G.4}$$

et en posant

$$H_{ij} = \langle\phi_i|H|\phi_j\rangle \quad \text{et} \quad S_{ij} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle \tag{2G.5}$$

l'équation (2G.3) conduit à :

$$\sum_{ij} c_i^*\,c_j\,H_{ij} = E\sum_{ij} c_i^*\,c_j\,S_{ij}\ . \tag{2G.6}$$

Si nous faisons varier la fonction Ψ de $\delta\Psi$ en lui imposant de rester normée, nous obtenons :

$$\delta\langle H\rangle = E\,\delta\langle S\rangle = 0\ . \tag{2G.7}$$

Les niveaux d'énergies E apparaissent donc comme les extréma de $\langle H\rangle$; en particulier le minimum de $\langle H\rangle$ correspond au niveau d'énergie fondamental.

Nous pouvons exprimer les variations de $\langle H \rangle$ et $\langle S \rangle$ en négligeant les termes du deuxième ordre et en regroupant les termes complexes conjugués :

$$\delta\langle H \rangle = \langle \delta\Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H | \delta\Psi \rangle = 2 \text{ Ré } [\langle \delta\Psi | H | \Psi \rangle] \tag{2G.8}$$

$$\delta\langle S \rangle = \langle \delta\Psi | \Psi \rangle + \langle \Psi | \delta\Psi \rangle = 2 \text{ Ré } [\langle \delta\Psi | \Psi \rangle] . \tag{2G.9}$$

L'équation (2G.7) conduit alors à :

$$\text{Ré } [\langle \delta\Psi | H | \Psi \rangle] = E \text{ Ré } [\langle \delta\Psi | \Psi \rangle] \tag{2G.10}$$

et à l'équation suivante :

$$\text{Ré} \left[\sum_i \delta c_i^* \sum_j c_j \left[H_{ij} - E\, S_{ij} \right] \right] = 0 \tag{2G.11}$$

qui est réalisée si :

$$\sum_j c_j \left[H_{ij} - E\, S_{ij} \right] = 0 \qquad \text{pour tout i} \tag{2G.12}$$

ou encore

$$\sum_j c_j\, H_{ij} = E \sum_j c_j\, S_{ij} . \tag{2G.13}$$

En pratique, l'équation (2G.13) peut être obtenue directement à partir de (2G.6) en dérivant par rapport à c_i^* , et les solutions de l'équation (2G.1) sont obtenues en résolvant le système d'équations (2G.12).

APPROXIMATION DE LA MASSE EFFECTIVE POUR LES ETATS D'ACCEPTEUR

Nous détaillons ici la méthode utilisée par LUTTINGER et KOHN (1955) pour établir l'équation effective à un électron, permettant d'obtenir la fonction enveloppe et l'énergie associée pour les états d'accepteur. Reprenons l'équation (2.35) :

$$\sum_{v'k'} A_{v'}(k') \langle\Phi_0| d_{vk} H^A_{eff} d^+_{v'k'} |\Phi_0\rangle = \mathcal{E}_A A_v(k) . \tag{2H.1}$$

Evaluons d'abord $H^A_{eff} d^+_{v'k'} |\Phi_0\rangle$:

$$= \left[\mathcal{E}_0 - \sum_{v_1 v_2} \sum_{k_1 k_2} \langle v_2 k_2| \left[H^v_{eff} + U\right] |v_1 k_1\rangle d^+_{v_2 k_2} d_{v_1 k_1} \right] d^+_{v'k'} |\Phi_0\rangle$$

$$= \mathcal{E}_0 d^+_{v'k'} |\Phi_0\rangle - \sum_{v_2 k_2} \langle v_2 k_2| \left[H^v_{eff} + U\right] |v'k'\rangle d^+_{v_2 k_2} |\Phi_0\rangle \tag{2H.2}$$

puis $\langle\Phi_0| d_{vk} H^A_{eff} d^+_{v'k'} |\Phi_0\rangle$:

$$= \mathcal{E}_0 \langle\Phi_0| d_{vk} d^+_{v'k'} |\Phi_0\rangle - \sum_{v_2 k_2} \langle v_2 k_2| \left[H^v_{eff} + U\right] |v'k'\rangle \langle\Phi_0| d_{vk} d^+_{v_2 k_2} |\Phi_0\rangle$$

$$= \mathcal{E}_0 \delta_{kk'} \delta_{vv'} - \langle vk| \left[H^v_{eff} + U\right] |v'k'\rangle \tag{2H.3}$$

La relation (2H.1) devient alors :

$$\sum_{v'k'} A_{v'}(k') \langle vk| \left[H^v_{eff} + U\right] |v'k'\rangle = (\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_0) A_v(k) . \tag{2H.4}$$

Nous nous intéresserons plus particulièrement à la dernière bande de valence supposée dégénérée et repérée par l'indice j (j prenant les valeurs 1 à s, où s est l'ordre de la dégénérescence). L'équation (2H.4) devient alors :

$$\sum_{v'k'} A_{v'}(k') \langle jk| \left[H^{v}_{eff} + U\right] |v'k'\rangle = (\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_0) A_j(k) . \tag{2H.5}$$

Dans un premier temps nous évaluons $H^{v}_{eff} |v'k'\rangle$:

$$H^{v}_{eff} |v'k'\rangle = \left(\frac{\Pi_0^2}{2m} + V^{v}_{eff}\right) e^{ik'.r} u_{v'}(\xi) . \tag{2H.6}$$

Compte-tenu de la relation (2F.10), il vient :

$$H^{v}_{eff} |v'k'\rangle = e^{ik'.r} \left(\epsilon_{v'} + \frac{\hbar}{m} k'.\Pi_0 + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}\right) u_{v'}(\xi) \tag{2H.7}$$

puis nous calculons l'élément de matrice :

$$\langle jk| H^{v}_{eff} |v'k'\rangle = \int d\xi\, e^{i(k' - k).r} \left(\epsilon_{v'} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} k'.\Pi_0\right) u_j^*(\xi)\, u_{v'}(\xi)$$

$$= \left(\epsilon_{v'} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}\right) \int d\xi\, e^{i(k' - k).r}\, u_j^*(\xi)\, u_{v'}(\xi) +$$

$$+ \int d\xi\, e^{i(k' - k).r} \left(\frac{\hbar}{m} k'.\Pi_0\right) u_j^*(\xi)\, u_{v'}(\xi) . \tag{2H.8}$$

D'après les relations (2F.21) et (2F.26), l'élément de matrice de H^{v}_{eff} devient :

$$\langle jk| H^{v}_{eff} |v'k'\rangle = \left[\left(\epsilon_{v'} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \delta_{jv'} + \frac{\hbar}{m} k_\alpha\, \Pi_{0\alpha jv'}\right] \delta_{kk'} \tag{2H.9}$$

où nous avons utilisé la convention d'Einstein (sommation implicite sur l'indice $\alpha = x, y, z$) et défini :

$$\Pi_{0\alpha jv'} = \int d\xi\, u_j^*(\xi)\, \Pi_{0\alpha}\, u_{v'}(\xi) . \tag{2H.10}$$

Nous pouvons encore écrire de manière condensée :

$$\langle jk|\, H^{v}_{eff}\, |v'k'\rangle = H^{v}_{jv'}(k)\, \delta_{kk'}\,. \tag{2H.11}$$

Evaluons maintenant l'élément de matrice du potentiel d'impureté :

$$\langle jk|U|v'k'\rangle = \int d\xi\, e^{i(k'-k).r}\, u_j^*(\xi)\, U(r)\, u_{v'}(\xi) \tag{2H.12}$$

$$\langle jk|U|v'k'\rangle = \sum_{\sigma} \int d^3r\, e^{i(k'-k).r}\, u_j^*(r,\sigma)\, U(r)\, u_{v'}(r,\sigma)\,. \tag{2H.13}$$

Puisque le produit $u_j^*(r,\sigma)\, u_{v'}(r,\sigma)$ possède la périodicité du réseau, nous pouvons le développer en série de Fourier :

$$u_j^*(r,\sigma)\, u_{v'}(r,\sigma) = \sum_{m} C_m\, e^{iK_m.r} \tag{2H.14}$$

avec

$$C_m = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d^3r\, e^{-iK_m.r}\, u_j^*(r,\sigma)\, u_{v'}(r,\sigma) \tag{2H.15}$$

d'où

$$\langle jk|U|v'k'\rangle = \sum_{\sigma} \sum_{m} C_m \int d^3r\, e^{i(k'-k+K_m).r}\, U(r) \tag{2H.16}$$

$$\langle jk|U|v'k'\rangle = (2\pi)^3 \sum_{\sigma} \sum_{m} C_m\, \tilde{U}(k-k'-K_m) \tag{2H.17}$$

où $\tilde{U}(k-k'-K_m)$ est la transformée de Fourier de $U(r)$:

$$\tilde{U}(k-k'-K_m) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r\, e^{i(k'-k+K_m).r}\, U(r)\,. \tag{2H.18}$$

Si on admet que le potentiel $U(r)$ varie lentement dans l'espace, ce qui est vrai sauf au voisinage immédiat de l'impureté, alors seul le premier terme du développement ($m=0$) sera important, d'où :

$$\langle jk|U|v'k'\rangle = (2\pi)^3 \sum_{\sigma} C_0\, \tilde{U}(k - k') \tag{2H.19}$$

avec

$$C_0 = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d^3r\, u_j^*(r,\sigma)\, u_{v'}(r,\sigma) \tag{2H.20}$$

ce qui conduit à :

$$\langle jk|U|v'k'\rangle = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \tilde{U}(k - k') \sum_{\sigma} \int_{\Omega_0} d^3r\, u_j^*(r,\sigma)\, u_{v'}(r,\sigma)$$

$$\langle jk|U|v'k'\rangle = \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0} \tilde{U}(k - k')\, \delta_{jv'} \tag{2H.21}$$

d'après la condition de normation des pseudo-fonctions de Bloch (cf Appendice 2F). La relation (2H.5) devient alors :

$$\sum_{v'k'} A_{v'}(k')\, \delta_{kk'} \left[\left(\epsilon_{v'} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}\right) \delta_{jv'} + \frac{\hbar}{m} k'_\alpha\, \Pi_{0\alpha jv'} \right] +$$

$$+ \sum_{v'k'} A_{v'}(k') \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0} \delta_{jv'}\, \tilde{U}(k - k') = (\, \mathcal{E}_A - \mathcal{E}_0\,)\, A_j(k) \tag{2H.22}$$

ce qui donne finalement :

$$A_j(k) \left(\epsilon_j + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) + \frac{\hbar}{m} \sum_{v'} A_{v'}(k)\, k_\alpha\, \Pi_{0\alpha jv'} +$$

$$+ \sum_{k'} A_j(k') \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0} \tilde{U}(k - k') = (\, \mathcal{E}_A - \mathcal{E}_0\,)\, A_j(k)\, . \tag{2H.23}$$

Si les bandes j et v' appartiennent à la même représentation irréductible, l'élément de

matrice de $\Pi_{0\alpha}$ est nul, la sommation peut donc être limitée aux autres bandes de valence dans la relation précédente.

Les termes contenant des éléments de matrice $\Pi_{0\alpha jv'}$ au premier ordre peuvent être éliminés au moyen d'une transformation canonique. Pour celà nous réécrivons l'équation (2H.5) sous une forme matricielle :

$$[\, H_0 + H' + U \,]\, A = \epsilon\, A \tag{2H.24}$$

avec

$$\epsilon = \mathcal{E}_A - \mathcal{E}_0 \tag{2H.25}$$

$$\langle vk | H_0 | v'k' \rangle = \left(\epsilon_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \delta_{vv'}\, \delta_{kk'} \tag{2H.26}$$

$$\langle vk | H' | v'k' \rangle = \frac{\hbar}{m}\, k_\alpha\, \Pi_{0\alpha vv'}\, \delta_{kk'} \tag{2H.27}$$

$$\langle vk | U | v'k' \rangle = \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0}\, \tilde{U}(k - k')\, \delta_{vv'} \tag{2H.28}$$

On définit la transformation canonique suivante :

$$A = e^S\, B \tag{2H.29}$$

ou

$$A_v(k) = \sum_{v'k'} \langle vk | e^S | v'k' \rangle\, B_{v'}(k') \tag{2H.30}$$

L'équation (2H.24) peut alors s'écrire :

$$[\, H_0 + H' + U \,]\, e^S\, B = \epsilon\, e^S\, B \tag{2H.31}$$

$$e^{-S}\, [\, H_0 + H' + U \,]\, e^S\, B = \epsilon\, B\,. \tag{2H.32}$$

Posons $H = [\, H_0 + H' + U \,]$ et $\tilde{H} = e^{-S}\, [\, H_0 + H' + U \,]\, e^S$. (2H.33)

Le développement de e^S conduit à :

$$\tilde{H} = \left[1 - S + \frac{S^2}{2} \ldots\right] H \left[1 + S + \frac{S^2}{2} \ldots\right] \tag{2H.34}$$

soit

$$\tilde{H} = H + HS - SH + \frac{HS^2}{2} - SHS + \frac{S^2H}{2} + \ldots \tag{2H.35}$$

$$\tilde{H} = H + [H,S] + \frac{1}{2}[[H,S], S] + \ldots \tag{2H.36}$$

ou encore

$$\tilde{H} = H_0 + H' + U + [H_0,S] + [H',S] + [U,S] + \frac{1}{2}[[H_0,S], S]$$
$$+ \frac{1}{2}[[H',S], S] + \frac{1}{2}[[U,S], S] + \ldots \tag{2H.37}$$

Pour éliminer les éléments de matrice de H', il suffit de poser :

$$H' + [H_0,S] = 0 \tag{2H.38}$$

ce qui implique

$$[H',S] + \frac{1}{2}[[H_0,S], S] = \frac{1}{2}[H',S]. \tag{2H.39}$$

L'expression de $\tilde{H}$ se réduit alors, au premier ordre en S à :

$$\tilde{H} = H_0 + U + \frac{1}{2}[H',S] + [U,S]. \tag{2H.40}$$

La condition (2H.38) définit les éléments de matrice de S :

$$\langle vk|H'|v'k'\rangle = \langle vk|SH_0 - H_0S|v'k'\rangle$$

$$= \sum_{v''k''} \langle vk|S|v''k''\rangle \langle v''k''|H_0|v'k'\rangle - \sum_{v''k''} \langle vk|H_0|v''k''\rangle \langle v''k''|S|v'k'\rangle$$

$$= \sum_{v''k''} \left(\epsilon_{v'} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}\right)\delta_{v'v''}\, \delta_{k'k''}\, \langle vk|S|v''k''\rangle$$

$$- \sum_{v''k''} \left(\epsilon_{v} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)\delta_{vv''}\, \delta_{kk''}\, \langle v''k''|S|v'k'\rangle$$

$$= \left(\epsilon_{v'} - \epsilon_{v} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \langle vk|S|v'k'\rangle \tag{2H.41}$$

d'où

$$\langle vk|S|v'k'\rangle = \frac{\hbar k_\alpha\, \Pi_{0\alpha vv'}}{m\,(\epsilon_{v'} - \epsilon_{v})}\, \delta_{kk'}\,. \tag{2H.42}$$

Evaluons maintenant les éléments de matrice de $\tilde{H}$:

$$\frac{1}{2}\, \langle vk|\, [H',S]\, |v'k'\rangle = \frac{1}{2}\, \langle vk|\, H'S - SH'\, |v'k'\rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{v''k''} \langle vk|H'|v''k''\rangle\, \langle v''k''|S|v'k'\rangle - \frac{1}{2} \sum_{v''k''} \langle vk|S|v''k''\rangle\, \langle v''k''|H'|v'k'\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\, \frac{\hbar^2}{m^2}\, k_\alpha\, k_\beta\, \delta_{kk'} \sum_{v''} \Pi_{0\alpha vv''}\, \Pi_{0\beta v''v'} \left(\frac{1}{\epsilon_{v'} - \epsilon_{v''}} + \frac{1}{\epsilon_{v} - \epsilon_{v''}} \right). \tag{2H.43}$$

Si v et v' appartiennent à l'ensemble s fois dégénéré, cet élément devient :

$$\frac{1}{2}\, \langle jk|\, [H',S]\, |j'k'\rangle = \frac{\hbar^2}{m^2}\, k_\alpha\, k_\beta\, \delta_{kk'} \sum_{v''} \frac{\Pi_{0\alpha jv''}\, \Pi_{0\beta v''j'}}{\epsilon_{j} - \epsilon_{v''}}\,. \tag{2H.44}$$

D'autre part :

$$\langle vk|\, [U,S]\, |v'k'\rangle = \langle vk|US - SU|v'k'\rangle$$

$$= \sum_{v''k''} \langle vk|U|v''k''\rangle\, \langle v''k''|S|v'k'\rangle - \sum_{v''k''} \langle vk|S|v''k''\rangle\, \langle v''k''|U|v'k'\rangle$$

$$= \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0} \tilde{U}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \frac{\hbar (k_\alpha - k'_\alpha) \Pi_{0\alpha vv'}}{m (\epsilon_{v'} - \epsilon_v)} . \tag{2H.45}$$

Ces éléments sont du premier ordre en k mais multipliés par le rapport $\frac{\tilde{U}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{\epsilon_{v'} - \epsilon_v}$ qui doit être très petit (1/25 d'après LUTTINGER et KOHN) ; ils seront donc négligés par rapport aux autres.

Après la transformation canonique et en limitant la somme à l'ensemble s fois dégénéré, l'équation (2H.1) devient :

$$\sum_{j'k'} B_{j'}(\mathbf{k}') \langle j\mathbf{k}| \tilde{H} |j'\mathbf{k}'\rangle = (\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_0) B_j(\mathbf{k}) \tag{2H.46}$$

$$\sum_{j'k'} B_{j'}(\mathbf{k}') \langle j\mathbf{k}| H_0 + U + \frac{1}{2} [H',S] |j'\mathbf{k}'\rangle = (\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_0) B_j(\mathbf{k}) . \tag{2H.47}$$

Compte-tenu des éléments de matrice évalués précédemment, cette équation s'écrit finalement :

$$\sum_{j'=1}^{s} B_{j'}(\mathbf{k}) \left[\left(\epsilon_j + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \delta_{jj'} + \frac{\hbar^2}{m^2} k_\alpha k_\beta \sum_{v''} \frac{\Pi_{0\alpha jv''} \Pi_{0\beta v''j'}}{\epsilon_j - \epsilon_{v''}} \right]$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}'} B_j(\mathbf{k}') \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0} \tilde{U}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = (\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_0) B_j(\mathbf{k}) \tag{2H.48}$$

ou encore :

$$\sum_{j'=1}^{s} D_{\alpha\beta jj'} k_\alpha k_\beta B_{j'}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}'} \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0} B_j(\mathbf{k}') \tilde{U}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = (\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_A - \epsilon_j) B_j(\mathbf{k}) \tag{2H.49}$$

avec :

$$D_{\alpha\beta jj'} = \frac{\hbar^2}{2m}\,\delta_{jj'}\,\delta_{\alpha\beta} + \frac{\hbar^2}{m^2}\sum_{v''}\frac{\Pi_{0\alpha jv''}\,\Pi_{0\beta v''j'}}{\epsilon_j - \epsilon_{v''}}\,. \tag{2H.50}$$

Ainsi, dans le cas de bandes dégénérées, l'inverse de la masse effective est remplacée par un tenseur dont les composantes $D_{\alpha\beta jj'}$ sont des paramètres pouvant être déterminés par le calcul de bandes ou de manière expérimentale, par résonance cyclotronique par exemple.

En multipliant la relation (2H.49) par $e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$ et en sommant sur $\mathbf{k}$ nous obtenons :

$$\sum_{\mathbf{k}}\sum_{j'=1}^{s} D_{\alpha\beta jj'}\,k_\alpha\,k_\beta\,B_{j'}(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0}B_j(\mathbf{k}')\,e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}\,\tilde{U}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')$$

$$= (\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_0 - \epsilon_j)\sum_{\mathbf{k}} B_j(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}\,. \tag{2H.51}$$

D'après la relation (2H.29), nous obtenons, au premier ordre $A_j(\mathbf{k}) = B_j(\mathbf{k})$ d'où :

$$\sum_{\mathbf{k}} B_j(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} = F_j(\mathbf{r})\,. \tag{2H.52}$$

En remplaçant $\tilde{U}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')$ par sa définition et en réarrangeant les sommes, la double sommation sur k et k' de la relation (2H.51) devient :

$$\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0}B_j(\mathbf{k}')\,e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}\,\tilde{U}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')$$

$$= \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\frac{1}{\mathcal{N}\Omega_0}B_j(\mathbf{k}')\,e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}\int d^3r'\,e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}).\mathbf{r}'}\,U(\mathbf{r}')$$

$$= \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{\mathcal{N}\Omega_0} B_j(\mathbf{k}') \int d^3r' \, e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{r}'} \, U(\mathbf{r}') \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}.(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \, . \tag{2H.53}$$

D'après la relation de sommation (2E.3) cette somme se réduit finalement à :

$$\sum_{\mathbf{k}'} B_j(\mathbf{k}') \int d^3r' \, e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{r}'} \, U(\mathbf{r}') \, \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

$$= \sum_{\mathbf{k}'} B_j(\mathbf{k}') \, e^{i\mathbf{k}'.\mathbf{r}} \, U(\mathbf{r})$$

$$= U(\mathbf{r}) \, F_j(\mathbf{r}) \, . \tag{2H.54}$$

Compte-tenu du fait qu'une fonction f(**k**) peut être développée en puissances de **k** , nous avons (WANNIER 1937) :

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \, B_j(\mathbf{k}) \, e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} = f(-i\nabla) \, F_j(\mathbf{r}) \, . \tag{2H.55}$$

Nous pouvons donc remplacer **k** par l'opérateur $-i\nabla$ et la relation (2H.51) conduit finalement à l'équation effective à un électron :

$$\sum_{j'=1}^{s} D_{\alpha\beta jj'} \, (-i\nabla_\alpha) \, (-i\nabla_\beta) \, F_{j'}(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \, F_j(\mathbf{r}) = (\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_0 - \epsilon_j) \, F_j(\mathbf{r}) \, . \tag{2H.56}$$

EQUATION DE LA MASSE EFFECTIVE POUR L'EXCITON

1) Développement de l'équation excitonique

Rappelons l'équation (2.55) :

$$\sum_{c'v'} \sum_{k'_e k'_h} A_{c'v'}(k'_e,k'_h) \langle\Phi_0| d_{vk_h} a_{ck_e} H^X_{eff} a^+_{c'k'_e} d^+_{v'k'_h} |\Phi_0\rangle = \mathcal{E}_X A_{cv}(k_e,k_h) \quad (2I.1)$$

D'après (2.46), le développement de $\langle\Phi_0| d_{vk_h} a_{ck_e} H^X_{eff} a^+_{c'k'_e} d^+_{v'k'_h} |\Phi_0\rangle$ comportera quatre termes dont le premier est immédiat :

$$\langle\Phi_0| d_{vk_h} a_{ck_e} \mathcal{E}_0 a^+_{c'k'_e} d^+_{v'k'_h} |\Phi_0\rangle = \mathcal{E}_0 \delta_{k_e k'_e} \delta_{cc'} \delta_{k_h k'_h} \delta_{vv'} \quad (2I.2)$$

Evaluons ensuite :

$$\langle\Phi_0| d_{vk_h} a_{ck_e} H^h a^+_{c'k'_e} d^+_{v'k'_h} |\Phi_0\rangle$$

$$= - \langle\Phi_0| d_{vk_h} a_{ck_e} \sum_{v_1 v_2} \sum_{k_1 k_2} d^+_{v_1 k_1} d_{v_2 k_2} \langle v_1 k_1| H^v_{eff} |v_2 k_2\rangle a^+_{c'k'_e} d^+_{v'k'_h} |\Phi_0\rangle \quad (2I.3)$$

En utilisant les relations de commutation et (2.53), cette expression se réduit à :

$$- \langle vk_h| H^v_{eff} |v'k'_h\rangle \delta_{k_e k'_e} \delta_{cc'} \quad (2I.4)$$

ou encore, en utilisant la relation (2H.11) :

$$- H^v_{vv'}(k_h) \delta_{k_h k'_h} \delta_{k_e k'_e} \delta_{cc'} \, . \quad (2I.5)$$

Finalement :

$$\langle\Phi_0|\, d_{vk_h}\, a_{ck_e}\, H^h\, a^+_{c'k'_e}\, d^+_{v'k'_h}\, |\Phi_0\rangle = -\, H^v_{vv'}(k_h)\, \delta_{k_hk'_h}\, \delta_{k_ek'_e}\, \delta_{cc'}\,. \tag{2I.6}$$

Le troisième terme devient :

$$\langle\Phi_0|\, d_{vk_h}\, a_{ck_e}\, H^e\, a^+_{c'k'_e}\, d^+_{v'k'_h}\, |\Phi_0\rangle$$

$$= \langle\Phi_0|\, d_{vk_h}\, a_{ck_e} \sum_{c_1c_2} \sum_{k_1k_2} a^+_{c_1k_1}\, a_{c_2k_2}\, \langle c_1k_1|\, H^c_{eff}\, |c_2k_2\rangle\, a^+_{c'k'_e}\, d^+_{v'k'_h}\, |\Phi_0\rangle$$

$$= \langle ck_e|\, H^c_{eff}\, |c'k'_e\rangle\, \delta_{k_hk'_h}\, \delta_{vv'}\,. \tag{2I.7}$$

Comme précédemment, l'élément de matrice de H^c_{eff} peut être écrit sous la forme :

$$H^c_{cc'}(k_e)\, \delta_{k_ek'_e}$$

d'où :

$$\langle\Phi_0|\, d_{vk_h}\, a_{ck_e}\, H^e\, a^+_{c'k'_e}\, d^+_{v'k'_h}\, |\Phi_0\rangle = H^c_{cc'}(k_e)\, \delta_{k_ek'_e}\, \delta_{k_hk'_h}\, \delta_{vv'}\,. \tag{2I.8}$$

Enfin, le dernier terme contient les contributions coulombiennes directe et d'échange :

$$\langle\Phi_0|\, d_{vk_h}\, a_{ck_e}\, H^{eh}\, a^+_{c'k'_e}\, d^+_{v'k'_h}\, |\Phi_0\rangle$$

$$= \langle\Phi_0| \sum_{k_i c_i v_i} \Big[W(c_1k_1, v_3k_3, c_2k_2, v_4k_4) - W(c_1k_1, v_3k_3, v_4k_4, c_2k_2) \Big] \bullet$$

$$\bullet\; d_{vk_h}\, a_{ck_e}\, a^+_{c_1k_1}\, a_{c_2k_2}\, d^+_{v_4k_4}\, d_{v_3k_3}\, a^+_{c'k'_e}\, d^+_{v'k'_h}\, |\Phi_0\rangle$$

et se réduit à :

$$W(ck_e, v'k'_h, c'k'_e, vk_h) - W(ck_e, v'k'_h, vk_h, c'k'_e)\,. \tag{2I.9}$$

L'équation (2I.1) conduit donc à :

$$\sum_{c'v'} A_{c'v'}(k_e,k_h)\left[H^c_{cc'}(k_e)\,\delta_{vv'} - H^v_{vv'}(k_h)\,\delta_{cc'}\right]$$

$$+ \sum_{c'v'}\sum_{k'_e k'_h} A_{c'v'}(k'_e,k'_h)\left[W(ck_e, v'k'_h, c'k'_e, vk_h) - W(ck_e, v'k'_h, vk_h, c'k'_e)\right]$$

$$= (\mathcal{E}_X - \mathcal{E}_0)\, A_{cv}(k_e, k_h)\,. \qquad (2I.10)$$

2) Evaluation de l'interaction coulombienne

L'interaction coulombienne directe qui apparait dans la relation (2I.10) peut s'écrire, compte-tenu de la définition (2D.45) et de l'invariance de l'opérateur H_2 par rapport au renversement du temps :

$$W(ck_e, v'k'_h, vk_h, c'k'_e) = \langle ck_e|\ (\langle v'k'_h|T^+)\ |\ H_2(r,r')\ |\ (T|vk_h\rangle)\ |c'k'_e\rangle$$

$$= \langle ck_e|\ \langle vk_h|\ H_2(r,r')\ |v'k'_h\rangle\ |c'k'_e\rangle \qquad (2I.11)$$

soit explicitement :

$$= \sum_{\sigma}\sum_{\sigma'} \int d^3r \int d^3r'\ u^*_c(r,\sigma)\ u^*_v(r',\sigma')\ u_{v'}(r',\sigma')\ u_{c'}(r,\sigma)\ \bullet$$

$$\bullet\ H_2(r,r')\ e^{i(k'_e - k_e).r}\ e^{i(k'_h - k_h).r'}\,. \qquad (2I.12)$$

Nous effectuons les changements de variables :

$$r = R_i + \rho \quad \text{et} \quad r' = R_j + \rho' \qquad (2I.13)$$

où R_i et R_j sont des vecteurs du réseau direct. Les intégrales sur tout l'espace peuvent alors être décomposées en une somme, sur toutes les cellules, d'intégrales sur chaque cellule. Nous nous intéressons aux états au voisinage du centre de la zone de Brillouin donc avec k très petit ; les termes exponentiels peuvent être considérés comme pratiquement constants pour une cellule donnée. De même l'interaction coulombienne de deux particules suffisamment éloignées se réduit en première approximation à :

$$H_2(r,r') \simeq H_2(R_i,R_j) = \frac{e^2}{|R_i-R_j|} . \tag{2I.14}$$

La relation (2I.12) devient alors :

$$\sum_{R_i} \sum_{R_j} H_2(R_i,R_j)\, e^{i(k'_e - k_e).R_i}\, e^{i(k'_h - k_h).R_j} \bullet$$

$$\bullet \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \int_{\Omega_i} d^3r \int_{\Omega_j} d^3r'\, u_c^*(r,\sigma)\, u_v^*(r',\sigma')\, u_{v'}(r',\sigma')\, u_{c'}(r,\sigma) . \tag{2I.15}$$

D'après les relations de normation des fonctions u_c et u_v , nous obtenons finalement :

$$W(ck_e, v'k'_h, vk_h, c'k'_e) = \frac{1}{\mathcal{N}^2}\, \delta_{cc'}\, \delta_{vv'} \sum_{R_i} \sum_{R_j} H_2(R_i,R_j)\, e^{i(k'_e - k_e).R_i}\, e^{i(k'_h - k_h).R_j} \tag{2I.16}$$

3) Transformée de Fourier de l'équation excitonique

A partir de la relation (2I.10) nous multiplions par $e^{ik_e.r_e}\, e^{ik_h.r_h}$ et sommons sur k_e et k_h ; il apparait alors la somme suivante :

$$\sum_{c'v'} \sum_{k'_e k'_h} \sum_{k_e k_h} A_{c'v'}(k'_e,k'_h)\, W(ck_e, v'k'_h, vk_h, c'k'_e)\, e^{ik_e.r_e}\, e^{ik_h.r_h} . \tag{2I.17}$$

En tenant compte de la relation (2I.16) et en réorganisant les sommes, l'expression précédente devient :

$$\frac{1}{\mathcal{N}^2} \sum_{k'_e k'_h} A_{cv}(k'_e,k'_h) \sum_{R_i} \sum_{R_j} H_2(R_i,R_j)\, e^{ik'_e.R_i}\, e^{ik'_h.R_j} \bullet$$

$$\bullet \sum_{k_e k_h} e^{ik_e\cdot(r_e - R_i)}\, e^{ik_h\cdot(r_h - R_j)} \qquad (2I.18)$$

$$= \Omega_0^2 \sum_{k'_e k'_h} A_{cv}(k'_e,k'_h) \sum_{R_i} \sum_{R_j} H_2(R_i,R_j)\, e^{ik'_e\cdot R_i}\, e^{ik'_h\cdot R_j}\, \delta(r_e - R_i)\, \delta(r_h - R_j) \qquad (2I.19)$$

en tenant compte de (2E.3). En remplaçant les sommes discrètes par des intégrales (cf relation 2E.1), l'expression précédente devient :

$$\sum_{k'_e k'_h} A_{cv}(k'_e,k'_h) \iint d^3r\, d^3r'\, H_2(r,r')\, e^{ik'_e\cdot r}\, e^{ik'_h\cdot r'}\, \delta(r_e - r)\, \delta(r_h - r') \qquad (2I.20)$$

$$= H_2(r_e,r_h) \sum_{k'_e k'_h} A_{cv}(k'_e,k'_h)\, e^{ik'_e\cdot r_e}\, e^{ik'_h\cdot r_h} \qquad (2I.21)$$

ce qui, par définition de l'interaction coulombienne et de la fonction enveloppe, se réduit à :

$$\frac{e^2}{\epsilon\, r_{eh}} F_{cv}(r_e,r_h)\,. \qquad (2I.22)$$

En négligeant l'intégrale d'échange $W(ck_e, v'k'_h, c'k'_e, vk_h)$ et en limitant les sommes aux bandes dégénérées voisines du gap, puis en remplaçant k par $-i\nabla$, l'équation (2I.10) conduit finalement à :

$$\sum_{i'=1}^{r} \sum_{j'=1}^{s} \left[H^c_{ii'}(-i\nabla_e)\, \delta_{jj'} - H^v_{jj'}(-i\nabla_h)\, \delta_{ii'} - \frac{e^2}{\epsilon\, r_{eh}} \delta_{ii'}\, \delta_{jj'} \right] F_{i'j'}(r_e,r_h) =$$

$$(\mathcal{E}_X - \mathcal{E}_0)\, F_{ij}(r_e,r_h)\,. \qquad (2I.23)$$

EQUATION EFFECTIVE POUR LE COMPLEXE EXCITONIQUE

1) Développement de l'équation aux valeurs moyennes

En remplaçant $|A^0,X\rangle$ par sa définition (2.61) et après dérivation par rapport au coefficient $A^*_{cv_1v_2}(\mathbf{k}_e,\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2)$, l'équation aux valeurs moyennes (2.74) conduit à :

$$\sum_{c'v'_1v'_2} \sum_{\mathbf{k}'_i} A_{c'v'_1v'_2}(\mathbf{k}'_e,\mathbf{k}'_1,\mathbf{k}'_2) \bullet$$

$$\bullet \ \langle\Phi_0| \, d_{v_2\mathbf{k}_2} \, d_{v_1\mathbf{k}_1} \, a_{c\mathbf{k}_e} \, [\, H_{eff} - \mathcal{E}_{(A^0,X)} \,] \, a^+_{c'\mathbf{k}'_e} \, d^+_{v'_1\mathbf{k}'_1} \, d_{v'_2\mathbf{k}'_2} \, |\Phi_0\rangle = 0 \, . \qquad (2J.1)$$

Rappelons la définition (2.72) de H_{eff} :

$$H_{eff} = H^e + H^h + H^{eh} + H^{hh} + \mathcal{E}_0 \, .$$

Compte-tenu des relations de commutation des opérateurs, les termes constants de l'équation (2J.1) conduisent à :

$$(\, \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_{(A^0,X)} \,) \sum_{c'v'_1v'_2} \sum_{\mathbf{k}'_i} A_{c'v'_1v'_2}(\mathbf{k}'_e,\mathbf{k}'_1,\mathbf{k}'_2) \, \delta_{cc'} \, \delta_{\mathbf{k}_e\mathbf{k}'_e} \, [\, \delta_{11'} \, \delta_{22'} - \delta_{12'} \, \delta_{21'} \,] \qquad (2J.2)$$

avec $\delta_{ij} = \delta_{v_i v_j} \, \delta_{\mathbf{k}_i \mathbf{k}_j}$. (2J.3)

Après sommation, (2J.2) se réduit alors à :

$$(\, \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_{(A^0,X)} \,) \, [\, A_{cv_1v_2}(\mathbf{k}_e,\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2) - A_{cv_2v_1}(\mathbf{k}_e,\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_1) \,] \qquad (2J.4)$$

ou encore à :

$$2 \, (\, \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_{(A^0,X)} \,) \, A_{cv_1v_2}(\mathbf{k}_e,\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2) \qquad (2J.5)$$

en tenant compte de l'antisymétrie des coefficients (2.64).

Dans l'équation (2J.1), la contribution de H^e conduit à l'évaluation de :

$$\langle\Phi_0|\, d_{v_2k_2}\, d_{v_1k_1}\, a_{ck_e}\, H^e\, a^+_{c'k'_e}\, d^+_{v'_1k'_1}\, d_{v'_2k'_2}\, |\Phi_0\rangle \tag{2J.6}$$

avec $H^e = \sum_{c_3c_4} \sum_{k_3k_4} a^+_{c_3k_3}\, a_{c_4k_4} \left[\langle c_3k_3|\, [H^c_{eff} + U]\, |c_4k_4\rangle \right]$ d'après (2D.36)

$$= \sum_{c_3c_4} \sum_{k_3k_4} a^+_{c_3k_3}\, a_{c_4k_4} \left[H^c_{c_3c_4}(k_3)\, \delta_{k_3k_4} + \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0}\, \tilde{U}(k_3 - k_4)\, \delta_{c_3c_4} \right] \tag{2J.7}$$

d'après (2H.21) et (2I.8).

En utilisant les relations de commutation, le développement de (2J.6) conduit alors à :

$$\sum_{c_3c_4} \sum_{k_3k_4} \left[H^c_{c_3c_4}(k_3)\, \delta_{k_3k_4} + \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0}\, \tilde{U}(k_3 - k_4)\, \delta_{c_3c_4} \right] \bullet$$

$$\bullet\ (\delta_{11'}\, \delta_{22'} - \delta_{12'}\, \delta_{21'})\, \delta_{c_3c}\, \delta_{c_4c'}\, \delta_{k_3k_e}\, \delta_{k_4k'_e}\ . \tag{2J.8}$$

Après sommation, il reste :

$$\left[H^c_{cc'}(k_e)\, \delta_{k_ek'_e} + \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0}\, \tilde{U}(k_e - k'_e)\, \delta_{cc'} \right] (\delta_{11'}\, \delta_{22'} - \delta_{12'}\, \delta_{21'})\ . \tag{2J.9}$$

La contribution de ce terme au premier membre de (2J.1) donne finalement, compte-tenu de l'antisymétrie des coefficients :

$$2 \sum_{c'v'_1v'_2} A_{c'v'_1v'_2}(k_e,k_1,k_2)\, H^c_{cc'}(k_e)\, \delta_{v_1v'_1}\, \delta_{v_2v'_2}$$

$$+ 2 \sum_{k'_i} A_{cv_1v_2}(k'_e,k'_1,k'_2) \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0} \tilde{U}(k_e - k'_e)\, \delta_{k_1k'_1}\, \delta_{k_2k'_2} \,. \tag{2J.10}$$

Les contributions dues à l'opérateur H^h s'obtiennent de la même manière ; par le jeu des relations de commutation entre opérateurs, on voit apparaître des termes spécifiques aux deux trous 1 et 2.

La contribution de l'opérateur H^{eh} conduit à l'évaluation de :

$$\langle\Phi_0|\, d_{v_2k_2}\, d_{v_1k_1}\, a_{ck_e}\, H^{eh}\, a^+_{c'k'_e}\, d^+_{v'_1k'_1}\, d_{v'_2k'_2}\, |\Phi_0\rangle \tag{2J.11}$$

avec

$$H^{eh} = - \sum_{c_i\, v_i\, k_i} a^+_{c_5k_5}\, a_{c_6k_6}\, d^+_{v_4k_4}\, d_{v_3k_3} \bullet$$
$$\bullet \left[W(c_5k_5, v_3k_3, v_4k_4, c_6k_6) - W(c_5k_5, v_3k_3, c_6k_6, v_4k_4) \right] \tag{2J.12}$$

d'après (2D.44).

Compte-tenu des relations de commutation, et après sommation, l'expression (2J.11) devient :

$$\begin{aligned}
&\left[W(ck_e, v'_1k'_1, c'k'_e, v_1k_1) - W(ck_e, v'_1k'_1, v_1k_1, c'k'_e) \right] \delta_{22'} \\
&- \left[W(ck_e, v'_1k'_1, c'k'_e, v_2k_2) - W(ck_{e,}v'_1k'_1, v_2k_2, c'k'_e) \right] \delta_{12'} \\
&- \left[W(ck_e, v'_2k'_2, c'k'_e, v_1k_1) - W(ck_e, v'_2k'_2, v_1k_1, c'k'_e) \right] \delta_{21'} \\
&+ \left[W(ck_e, v'_2k'_2, c'k'_e, v_2k_2) - W(ck_e, v'_2k'_2, v_2k_2, c'k'_e) \right] \delta_{11'} \,.
\end{aligned} \tag{2J.13}$$

La contribution de (2J.11) dans le premier membre de (2J.1), après le regroupement des termes du à l'antisymétrie des coefficients se réduit à :

$$2 \sum_{c'v'_1k'_i} A_{c'v'_1v_2}(k'_e,k'_1,k_2) \left[W(ck_e, v'_1k'_1, c'k'_e, v_1k_1) - W(ck_e, v'_1k'_1, v_1k_1, c'k'_e) \right]$$

$$+ 2 \sum_{c'v'_2k'_i} A_{c'v_1v'_2}(k'_e,k_1,k'_2) \left[W(ck_e, v'_2k'_2, c'k'_e, v_2k_2) - W(ck_e, v'_2k'_2, v_2k_2, c'k'_e) \right] .$$

(2J.14)

Enfin la contribution de l'opérateur H^{hh} s'obtient de manière similaire et conduit à :

$$\frac{1}{2} \sum_{v'_1v'_2k'_i} A_{cv'_1v'_2}(k_e,k'_1,k'_2) \Big[W(v'_2k'_2, v'_1k'_1, v_1k_1, v_2k_2) - W(v'_2k'_2, v'_1k'_1, v_2k_2, v_1k_1)$$

$$- W(v'_1k'_1, v'_2k'_2, v_1k_1, v_2k_2) + W(v'_1k'_1, v'_2k'_2, v_2k_2, v_1k_1) \Big]$$

$$= \sum_{v'_1v'_2k'_i} A_{cv'_1v'_2}(k_e,k'_1,k'_2) \left[W(v'_1k'_1, v'_2k'_2, v_2k_2, v_1k_1) - W(v'_1k'_1, v'_2k'_2, v_1k_1, v_2k_2) \right]$$

(2J.15)

Finalement l'équation (2J.1) conduit à :

$$\sum_{c'v'_1v'_2} A_{c'v'_1v'_2}(k_e,k_1,k_2) \bullet$$

$$\bullet \left[H^c_{cc'}(k_e)\, \delta_{v_1v'_1}\, \delta_{v_2v'_2} - H^v_{v_1v'_1}(k_1)\, \delta_{cc'}\, \delta_{v_2v'_2} - H^v_{v_2v'_2}(k_2)\, \delta_{cc'}\, \delta_{v_1v'_1} \right]$$

$$+ \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0} \sum_{k'_ek'_1k'_2} A_{cv_1v_2}(k'_e,k'_1,k'_2) \bullet$$

$$\bullet \left[\tilde{U}(k_e - k'_e)\, \delta_{k_1k'_1}\, \delta_{k_2k'_2} - \tilde{U}(k_1 - k'_1)\, \delta_{k_ek'_e}\, \delta_{k_2k'_2} - \tilde{U}(k_2 - k'_2)\, \delta_{k_ek'_e}\, \delta_{k_1k'_1} \right]$$

$$+ \sum_{c'v'_1k'_i} A_{c'v'_1v_2}(k'_e,k'_1,k_2) \left[W(ck_e, v'_1k'_1, c'k'_e, v_1k_1) - W(ck_e, v'_1k'_1, v_1k_1, c'k'_e) \right]$$

$$+ \sum_{c'v'_2k'_i} A_{c'v_1v'_2}(k'_e,k_1,k'_2) \left[W(ck_e, v'_2k'_2, c'k'_e, v_2k_2) - W(ck_e, v'_2k'_2, v_2k_2, c'k'_e) \right]$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{v'_1v'_2k'_i} A_{cv'_1v'_2}(k_e,k'_1,k'_2) \left[W(v'_1k'_1, v'_2k'_2, v_2k_2, v_1k_1) - W(v'_1k'_1, v'_2k'_2, v_1k_1, v_2k_2) \right]$$

$$= (\mathcal{E}_{(A^0,X)} - \mathcal{E}_0)\, A_{cv_1v_2}(k_e,k_1,k_2) . \qquad (2J.16)$$

Cette équation est ensuite multipliée par $e^{ik_e.r_e}\, e^{ik_1.r_1}\, e^{ik_2.r_2}$ puis nous effectuons la sommation sur k_e , k_1 et k_2 . Dans les premiers termes, la fonction enveloppe apparaît immédiatement ; les autres termes relatifs aux interactions coulombiennes sont évalués dans les paragraphes suivants .

2) Evaluation de l'interaction impureté-électron ou impureté -trou

Considérons par exemple l'interaction impureté-électron qui conduit à la somme suivante :

$$\frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}\Omega_0} \sum_{k_i\, k'_i} A_{cv_1v_2}(k'_e,k'_1,k'_2)\, \tilde{U}(k_e - k'_e)\, e^{ik_e.r_e}\, e^{ik_1.r_1}\, e^{ik_2.r_2}\, \delta_{k_1k'_1}\, \delta_{k_2k'_2} \quad . \qquad (2J.17)$$

En remplaçant $\tilde{U}(k_e - k'_e)$ par sa définition et en réorganisant les sommes, il vient :

$$\frac{1}{\mathcal{N}\Omega_0} \sum_{k_1k_2k'_e} A_{cv_1v_2}(k'_e,k_1,k_2)\, e^{ik_1.r_1}\, e^{ik_2.r_2} \int d^3r\, U(r)\, e^{ik'_e.r} \sum_{k_e} e^{ik_e.(r_e-r)}$$

$$= \sum_{k_1k_2k'_e} A_{cv_1v_2}(k'_e,k_1,k_2)\, e^{ik_1.r_1}\, e^{ik_2.r_2} \int d^3r\, U(r)\, e^{ik'_e.r}\, \delta(r_e-r) \qquad (2J.18)$$

d'après (2E.3).

Après intégration, on obtient finalement :

$$U(r_e) \sum_{k_1k_2k'_e} A_{cv_1v_2}(k'_e,k_1,k_2)\, e^{ik'_e.r_e}\, e^{ik_1.r_1}\, e^{ik_2.r_2} \qquad (2J.19)$$

soit

$$\frac{e^2}{\epsilon\, r_e} F_{cv_1v_2}(r_e,r_1,r_2) \qquad (2J.20)$$

en utilisant les définitions du potentiel coulombien et de la fonction enveloppe. Les

interactions impureté-trou s'obtiennent de la même manière.

3) Evaluation des interactions coulombiennes électron-trou et trou-trou

L'équation (2J.16) contient quatre termes d'interaction électron-trou dont deux termes d'échange du type $W(ck_e, v'_1k'_1, c'k'_e, v_1k_1)$ qui seront négligés ici et deux termes d'interaction coulombienne directe. Par exemple, l'interaction électron-trou 1 conduit à la somme suivante :

$$- \sum_{c'v'_1} \sum_{k_i k'i} A_{c'v'_1v_2}(k'_e,k'_1,k_2)\, W(ck_e, v'_1k'_1, v_1k_1, c'k'_e)\, e^{ik_e.r_e}\, e^{ik_1.r_1}\, e^{ik_2.r_2} \quad (2J.21)$$

Rappelons que le terme d'interaction coulombienne directe a été évalué (cf appendice 2I) en supposant que les orbites sont grandes et que le potentiel coulombien varie peu sur une cellule du réseau. En tenant compte de l'expression (2I.16) de W, la somme précédente devient :

$$- \frac{1}{\mathcal{N}^2} \sum_{k_2k'i} A_{cv_1v_2}(k'_e,k'_1,k_2)\, e^{ik_2.r_2} \bullet$$

$$\bullet \sum_{R_i} \sum_{R_j} H_2(R_i,R_j)\, e^{ik'_e.R_i}\, e^{ik'_1.R_j} \sum_{k_i} e^{ik_e.(r_e - R_i)}\, e^{ik_1.(r_1 - R_j)}$$

$$= - \Omega_0^2 \sum_{k_2k'i} A_{cv_1v_2}(k'_e,k'_1,k_2)\, e^{ik_2.r_2} \bullet$$

$$\bullet \sum_{R_i} \sum_{R_j} H_2(R_i,R_j)\, e^{ik'_e.R_i}\, e^{ik'_1.R_j}\, \delta(r_e - R_i)\, \delta(r_1 - R_j) \quad (2J.22)$$

en utilisant (2E.3). En remplaçant les sommes par des intégrales (cf 2E.1), l'expression de (2J.21) devient :

$$- \sum_{k_2 k'_i} A_{cv_1v_2}(k'_e,k'_1,k_2)\, e^{ik_2.r_2} \iint d^3r\, d^3r'\, H_2(r,r')\, e^{ik'_e.r}\, e^{ik'_1.r'}\, \delta(r_e - r)\, \delta(r_1 - r')$$

$$= - H_2(r_e,r_1) \sum_{k_2 k'_i} A_{cv_1v_2}(k'_e,k'_1,k_2)\, e^{ik'_e.r_e}\, e^{ik'_1.r_1}\, e^{ik_2.r_2}$$

$$= - \frac{e^2}{r_{1e}} F_{cv_1v_2}(r_e,r_1,r_2) \qquad (2J.23)$$

Le calcul pour l'interaction électron-trou 2 est tout à fait similaire et conduit à :

$$- \frac{e^2}{r_{2e}} F_{cv_1v_2}(r_e,r_1,r_2) \qquad (2J.24)$$

Evaluons maintenant l'interaction trou-trou :

$$\frac{1}{2} \sum_{v'_1 v'_2} \sum_{k_i k'_i} A_{cv'_1v'_2}(k_e,k'_1,k'_2)\, e^{ik_e.r_e}\, e^{ik_1.r_1}\, e^{ik_2.r_2} \bullet$$
$$\bullet \left[W(v'_1k'_1, v'_2k'_2, v_2k_2, v_1k_1) - W(v'_1k'_1, v'_2k'_2, v_1k_1, v_2k_2) \right] \qquad (2J.25)$$

Tout d'abord, exprimons l'intégrale :

$$W(v'_1k'_1, v'_2k'_2, v_2k_2, v_1k_1) = (\langle v'_1k'_1|T^+)\, (\langle v'_2k'_2|T^+) \mid H_2(r,r') \mid (T|v_2k_2\rangle)\, (T|v_1k_1\rangle) \qquad (2J.26)$$

Du fait de l'invariance de H_2 par rapport au renversement du temps, cette intégrale devient :

$$W(v'_1k'_1, v'_2k'_2, v_2k_2, v_1k_1) = \langle v_1k_1, v_2k_2|\, H_2(r,r')\, |v'_2k'_2, v'_1k'_1\rangle \qquad (2J.27)$$

D'après la relation (2I.16), cette dernière expression peut encore s'écrire :

$$\frac{1}{\mathcal{N}^2}\,\delta_{v_1v'_1}\,\delta_{v_2v'_2}\sum_{\mathbf{R}_i}\sum_{\mathbf{R}_j} H_2(\mathbf{R}_i,\mathbf{R}_j)\,e^{i(\mathbf{k}'_1-\mathbf{k}_1).\mathbf{R}_i}\,e^{i(\mathbf{k}'_2-\mathbf{k}_2).\mathbf{R}_j} \tag{2J.28}$$

La première somme de l'expression (2J.25) devient alors :

$$\frac{1}{2}\sum_{v'_1v'_2}\sum_{\mathbf{k}_i\mathbf{k}'_i} A_{cv'_1v'_2}(\mathbf{k}_e,\mathbf{k}'_1,\mathbf{k}'_2)\,W(v'_1\mathbf{k}'_1,v'_2\mathbf{k}'_2,v_2\mathbf{k}_2,v_1\mathbf{k}_1)\,e^{i\mathbf{k}_e.\mathbf{r}_e}\,e^{i\mathbf{k}_1.\mathbf{r}_1}\,e^{i\mathbf{k}_2.\mathbf{r}_2}$$

$$=\frac{1}{2\mathcal{N}^2}\sum_{\mathbf{k}'_i\mathbf{k}_e} A_{cv_1v_2}(\mathbf{k}_e,\mathbf{k}'_1,\mathbf{k}'_2)\,e^{i\mathbf{k}_e.\mathbf{r}_e}\,\bullet$$

$$\bullet\sum_{\mathbf{R}_i}\sum_{\mathbf{R}_j} H_2(\mathbf{R}_i,\mathbf{R}_j)\,e^{i\mathbf{k}'_1.\mathbf{R}_i}\,e^{i\mathbf{k}'_2.\mathbf{R}_j}\sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} e^{i\mathbf{k}_1.(\mathbf{r}_1-\mathbf{R}_i)}\,e^{i\mathbf{k}_2.(\mathbf{r}_2-\mathbf{R}_j)}$$

$$=\frac{\Omega_0^2}{2}\sum_{\mathbf{k}'_i}\sum_{\mathbf{k}_e} A_{cv_1v_2}(\mathbf{k}_e,\mathbf{k}'_1,\mathbf{k}'_2)\,e^{i\mathbf{k}_e.\mathbf{r}_e}\,\bullet$$

$$\bullet\sum_{\mathbf{R}_i}\sum_{\mathbf{R}_j} H_2(\mathbf{R}_i,\mathbf{R}_j)\,e^{i\mathbf{k}'_1.\mathbf{R}_i}\,e^{i\mathbf{k}'_2.\mathbf{R}_j}\,\delta(\mathbf{r}_1-\mathbf{R}_i)\,\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{R}_j)$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}'_i\mathbf{k}_e} A_{cv_1v_2}(\mathbf{k}_e,\mathbf{k}'_1,\mathbf{k}'_2)\,e^{i\mathbf{k}_e.\mathbf{r}_e}\,\bullet$$

$$\bullet\iint d^3\mathbf{r}\,d^3\mathbf{r}'\,H_2(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,e^{i\mathbf{k}'_1.\mathbf{r}}\,e^{i\mathbf{k}'_2.\mathbf{r}'}\,\delta(\mathbf{r}_1-\mathbf{r})\,\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}')$$

$$=\frac{1}{2}\,H_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\sum_{\mathbf{k}'_i\mathbf{k}_e} A_{cv_1v_2}(\mathbf{k}_e,\mathbf{k}'_1,\mathbf{k}'_2)\,e^{i\mathbf{k}_e.\mathbf{r}_e}\,e^{i\mathbf{k}'_1.\mathbf{r}_1}\,e^{i\mathbf{k}'_2.\mathbf{r}_2}$$

$$=\frac{e^2}{2\,r_{12}}\,F_{cv_1v_2}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{2J.29}$$

Avec une démarche identique, la deuxième somme de l'expression (2J.25) conduit à :

$$- \frac{1}{2} H_2(r_1,r_2) \sum_{k'_i k_e} A_{cv_2v_1}(k_e,k'_1,k'_2)\, e^{ik_e.r_e}\, e^{ik'_2.r_1}\, e^{ik'_1.r_2} \tag{2J.30}$$

puis, compte-tenu de l'antisymétrie des coefficients à :

$$\frac{1}{2} H_2(r_1,r_2) \sum_{k'_i k_e} A_{cv_1v_2}(k_e,k'_2,k'_1)\, e^{ik_e.r_e}\, e^{ik'_2.r_1}\, e^{ik'_1.r_2}$$

$$= \frac{e^2}{2\, r_{12}} F_{cv_1v_2}(r_e,r_1,r_2) \tag{2J.31}$$

Finalement les deux termes apparaissant dans l'expression (2J.25) relèvent tous deux de l'interaction coulombienne directe et sont identiques ; ils se regroupent pour donner :

$$\frac{e^2}{r_{12}} F_{cv_1v_2}(r_e,r_1,r_2) \tag{2J.32}$$

Compte-tenu des termes précédents, et en limitant les sommes aux bandes dégénérées proches du gap, l'équation (2J.16) devient finalement :

$$\sum_{i'=1}^{r} \sum_{j'=1}^{s} \sum_{j''=1}^{s} \Big[H^c_{ii'}(k_e)\, \delta_{j_1j'}\, \delta_{j_2j''} - H^v_{j_1j'}(k_1)\, \delta_{ii'}\, \delta_{j_2j''} - H^v_{j_2j''}(k_2)\, \delta_{ii'}\, \delta_{j_1j'}$$

$$+ \frac{e^2}{\epsilon} \Big[\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2e}} - \frac{1}{r_{1e}} \Big] \delta_{ii'}\, \delta_{j_1j'}\, \delta_{j_2j''} \Big] F_{i'j'j''}(r_e, r_1, r_2)$$

$$= (\mathcal{E}_{(A^0,X)} - \mathcal{E}_0)\, F_{ij_1j_2}(r_e, r_1, r_2)\,. \tag{2J.33}$$

CHAPITRE 3 : ETAT FONDAMENTAL DU COMPLEXE (A^0,X) SANS CHAMP OU EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE

1) Introduction 91

2) Etat fondamental 92

2.1) Equation de la masse effective 92

2.2) Résolution variationnelle de l'équation de Schrödinger 94

2.3) Calcul des distances moyennes 96

3) Etude du complexe en présence d'un champ magnétique faible 98

3.1) Introduction 98

3.2) Hamiltonien 100

3.3) Calcul en perturbation 103

3.4) Méthode variationnelle 107

3.5) Comparaison avec l'expérience 109

3.6) Conclusion 111

Tableaux

Tableau 3.1 : Distances inter-particules dans (A^0,X) 97

Tableau 3.2 : Champs effectifs dans différentes substances 102

Tableau 3.3 : Déplacements diamagnétiques calculés et observés 110

Figures

Fig. 3.1 : Distances inter-particules dans (A^0,X) 99

Fig. 3.2 : Déplacements d'énergies relatifs en champ magnétique 105

Fig. 3.3 : Energies du complexe (A^0,X) en champ magnétique 106

Fig. 3.4 : Déplacement relatif des raies en champ magnétique 108

Chapitre 3

ETAT FONDAMENTAL DU COMPLEXE (A^0,X) SANS CHAMP OU EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE

1) Introduction

Quand on se place dans un modèle simple à deux bandes isotropes non dégénérées, l'Hamiltonien du complexe (A^0,X) défini au chapitre précédent se présente sous une forme beaucoup plus simple, comme la somme des énergies cinétiques et potentielles des trois particules. Depuis les prédictions de LAMPERT (1958) et les premières observations expérimentales dues à HAYNES (1960) et THOMAS et HOPFIELD (1962), le problème de la stabilité de ce complexe a fait l'objet de nombreux travaux théoriques. Un première étude phénoménologique par interpolation entre des cas limites a été proposée par HOPFIELD (1964); le premier calcul de l'énergie de liaison du complexe (D^0,X) est du à MUNSCHY (1967) pour quelques valeurs particulières du rapport des masses effectives de l'électron et du trou $\sigma = m_e^* / m_h^*$; SHARMA et RODRIGUEZ (1967) ont repris ce calcul par une méthode adiabatique mais la fonction proposée n'est pas adéquate pour de grandes valeurs de σ . On peut ensuite citer les travaux de MUNSCHY (1972) pour la discussion sur les domaines de stabilité puis de MUNSCHY et CARABATOS (1973) qui ont obtenu la stabilité pour des valeurs de σ inférieures à 1, avec une fonction basée sur la séparation des mouvements de l'électron et des trous ; ATZMÜLLER et SCHRÖDER (1978) trouvent un domaine d'instabilité pour σ compris entre 1 et 1.7 avec une fonction tenant compte de toutes les distances interparticules mais comprenant peu de termes ; STEBE et MUNSCHY (1978) obtiennent la stabilité du complexe (A^0,X) pour $\sigma \leq 0.43$ tandis que ADAMOWSKI et al. (1979) obtiennent la stabilité de (D^0,X) pour $\sigma > 0.4$; dans les deux cas, la fonction utilisée est indépendante de r_{12} et ne suffit plus quand le système devient équivalent à la molécule d'hydrogène. C'est en utilisant une fonction d'onde tenant compte de toutes les distances interparticules que STEBE et MUNSCHY (1980) ont montré la stabilité de la liaison d'un exciton avec

une impureté neutre pour toute valeur du rapport des masses de l'électron et du trou.

En utilisant cette même fonction d'onde, nous avons calculé les valeurs moyennes des distances inter-particules afin de discuter de la validité du modèle du pseudo-donneur, puis nous avons étudié l'effet d'un champ magnétique faible sur le complexe par une méthode de perturbations. Dans un premier temps, nous allons rappeler la méthode utilisée par STEBE et MUNSCHY pour l'étude du complexe (A^0,X).

2) Etat fondamental

2.1) Equation de la masse effective

Dans l'hypothèse de bandes non dégénérées, l'équation (2.75) devient :

$$\left[H^c(k_e) - H^v(k_1) - H^v(k_2) + \frac{e^2}{\epsilon}\left[\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2e}} - \frac{1}{r_{1e}}\right]\right] F(r_1, r_2, r_e) = (\mathcal{E}_{(A^0,X)} - \mathcal{E}_0)\, F(r_1, r_2, r_e) \qquad (3.1)$$

Si on suppose de plus que les bandes sont isotropes et paraboliques, on obtient finalement :

$$\left[\epsilon_c + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2\, m_e^*} - \left[2\,\epsilon_v - \frac{\hbar^2 k_1^2}{2\, m_h^*} - \frac{\hbar^2 k_2^2}{2\, m_h^*}\right] + \frac{e^2}{\epsilon}\left[\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2e}} - \frac{1}{r_{1e}}\right]\right] \bullet F(r_1, r_2, r_e) = (\mathcal{E}_{(A^0,X)} - \mathcal{E}_0)\, F(r_1, r_2, r_e) \qquad (3.2)$$

ou encore :

$$\left[\frac{\hbar^2 k_e^2}{2\, m_e^*} + \frac{\hbar^2 k_1^2}{2\, m_h^*} + \frac{\hbar^2 k_2^2}{2\, m_h^*} + \frac{e^2}{\epsilon}\left[\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2e}} - \frac{1}{r_{1e}}\right]\right] F(r_1, r_2, r_e) = (\mathcal{E}_{(A^0,X)} - \mathcal{E}_0 - \epsilon_c + 2\,\epsilon_v)\, F(r_1, r_2, r_e) \qquad (3.3)$$

Nous avons vu au chapitre précédent que l'approximation de la masse effective

conduit à remplacer **k** par $-i\nabla$; la relation précédente devient alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2\nabla_e^{\,2}}{2\,m_e^*} - \frac{\hbar^2\nabla_1^2}{2\,m_h^*} - \frac{\hbar^2\nabla_2^2}{2\,m_h^*} + \frac{e^2}{\epsilon}\left[\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2e}} - \frac{1}{r_{1e}}\right]\right] F(r_1, r_2, r_e)$$
$$= E_{(A^0,X)}\, F(r_1, r_2, r_e) \qquad (3.4)$$

avec $\quad E_{(A^0,X)} = \mathcal{E}_{(A^0,X)} - \mathcal{E}_0 - \epsilon_c + 2\,\epsilon_v \qquad (3.5)$

En prenant l'origine des énergies au sommet de la bande de valence, on peut encore écrire :

$$E_{(A^0,X)} = \mathcal{E}_{(A^0,X)} - \mathcal{E}_0 - E_g \qquad (3.6)$$

où E_g représente le gap. L'utilisation d'unités atomiques (cf appendice 3A) permet de simplifier les expressions. On choisit comme unité de longueur le rayon de Bohr de l'accepteur et comme unité d'énergie deux fois la valeur absolue de l'énergie d'ionisation de l'accepteur. L'équation devient alors :

$$\left[-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{\nabla_e^{\,2}}{2\,\sigma} + \left[\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2e}} - \frac{1}{r_{1e}}\right]\right] F(r_1, r_2, r_e)$$
$$= E_{(A^0,X)}\, F(r_1, r_2, r_e). \qquad (3.7)$$

A noter qu'ici, puisque la structure de bandes n'intervient plus, le problème de l'exciton lié à un donneur neutre est formellement identique et se déduit de celui-ci en remplaçant σ par σ^{-1} et l'indice e par h. Les énergies des complexes dans leurs unités atomiques respectives sont alors reliées par :

$$E_{(D^0,X)}(\sigma^{-1}) = \sigma\, E_{(A^0,X)}(\sigma). \qquad (3.8)$$

L'énergie fondamentale est obtenue par la méthode variationnelle en choisissant une fonction d'essai définie dans le paragraphe suivant.

2.2) Résolution variationnelle de l'équation de Schrödinger

Nous rappelons ici la méthode utilisée par STEBE et MUNSCHY (1980) pour démontrer la stabilité du complexe (A^0,X) . La fonction d'essai est similaire à celle définie par PAGE et FRASER (1974) dans l'étude d'un positronium lié à un atome d'hydrogène (PsH) qui est analogue à un complexe (A^0,X) quand les masses de l'électron et du trou sont identiques ($\sigma = 1$). La fonction enveloppe s'écrit :

$$F(r_1, r_2, r_e) = \Psi(kr_1, kr_2, kr_e) \tag{3.9}$$

où k est un facteur d'échelle et

$$\Psi(r_1, r_2, r_e) = \sum_{mnpq} C_{mnpq}\, \chi_{mnpq}(r_1, r_2, r_e). \tag{3.10}$$

Les paramètres k et C_{mnpq} sont à déterminer de manière variationnelle. L'Hamiltonien commute avec l'opérateur P_{12} qui échange les deux trous ; par conséquent, la fonction d'onde doit avoir une parité définie (paire ou impaire) par rapport à cet opérateur. Quand σ tend vers l'infini, le système devient équivalent à la molécule d'hydrogène ; quand σ tend vers 0, il devient équivalent à l'ion H^- ; dans ces deux cas limites, on sait que c'est la fonction symétrique qui assure la stabilité ; on peut alors raisonnablement supposer qu'il en est de même sur toute l'échelle des valeurs de σ. Nous choisissons donc une fonction d'essai symétrique quant à l'échange des deux particules identiques :

$$\chi_{mnpq}(r_1, r_2, r_e) = (1 + P_{12})\, r_1^m\, r_{1e}^n\, r_e^p\, r_{12}^q \exp(-\alpha r_1 - \beta r_2 - r_e). \tag{3.11}$$

Les valeurs des exposants ont été choisies telles que $m+n+p+q \leq w$ où w est un entier conditionnant le nombre de termes du développement.

L'équation (3.7) peut s'écrire de manière plus dense :

$$H_0\, F(r_1, r_2, r_e) = E_{(A^0,X)}\, F(r_1, r_2, r_e) \tag{3.12}$$

$$\left.\begin{array}{ll} \text{avec} \quad H_0 = T + V & T = T_h + \sigma^{-1} T_e \\ T_h = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) & T_e = -\frac{1}{2}\nabla_e^2 \\ V = \frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2e}} - \frac{1}{r_{1e}}. & \end{array}\right\} \tag{3.13}$$

L'énergie de l'état fondamental est obtenue par la méthode variationnelle en cherchant le minimum de :

$$E = \frac{\langle F | H_0 | F \rangle}{\langle F | F \rangle} \tag{3.14}$$

qui peut encore s'écrire, compte-tenu du facteur d'échelle :

$$E = k^2 \frac{M}{N} - k \frac{L}{N} \tag{3.15}$$

$$\text{avec} \quad M = \sum_{m'n'p'q'} \sum_{mnpq} C^*_{m'n'p'q'} C_{mnpq} T^{m'n'p'q'}_{mnpq} \tag{3.16a}$$

$$L = - \sum_{m'n'p'q'} \sum_{mnpq} C^*_{m'n'p'q'} C_{mnpq} V^{m'n'p'q'}_{mnpq} \tag{3.16b}$$

$$N = \sum_{m'n'p'q'} \sum_{mnpq} C^*_{m'n'p'q'} C_{mnpq} S^{m'n'p'q'}_{mnpq} \tag{3.16c}$$

$$\text{et} \quad \left.\begin{array}{l} T^{m'n'p'q'}_{mnpq} = \langle \chi_{m'n'p'q'}(r_1, r_2, r_e) | T | \chi_{mnpq}(r_1, r_2, r_e) \rangle \\ V^{m'n'p'q'}_{mnpq} = \langle \chi_{m'n'p'q'}(r_1, r_2, r_e) | V | \chi_{mnpq}(r_1, r_2, r_e) \rangle \\ S^{m'n'p'q'}_{mnpq} = \langle \chi_{m'n'p'q'}(r_1, r_2, r_e) | \chi_{mnpq}(r_1, r_2, r_e) \rangle \end{array}\right\} \tag{3.17}$$

Les expressions analytiques de ces éléments de matrice sont données [*] à l'appendice 3B. L'énergie doit être minimisée par rapport aux paramètres α, β, k et C_{mnpq} ce qui implique les conditions suivantes :

[*] B. STEBE, communication privée

$$1)\ \frac{\partial E}{\partial k} = 0 \quad \Rightarrow \quad k = \frac{L}{2M} \quad \Rightarrow \quad E = -\,k^2\,\mu \tag{3.18a}$$

$$\text{avec } \mu = \frac{M}{N}\,. \tag{3.18b}$$

2) $\dfrac{\partial E}{\partial C^*_{m'n'p'q'}} = 0$ qui conduit au système matriciel :

$$\sum_{mnpq} C_{mnpq}\left[V^{m'n'p'q'}_{mnpq} + k\left[T^{m'n'p'q'}_{mnpq} + \mu\, S^{m'n'p'q'}_{mnpq}\right]\right] = 0\,. \tag{3.19}$$

La valeur initiale de μ est obtenue en étudiant le comportement asymptotique du système quand les trois particules mobiles sont rejetées à l'infini ; on obtient alors :

$$\mu_{as} = \frac{1}{2}\,(\,\alpha^2 + \beta^2 + \sigma^{-1}\,). \tag{3.20}$$

Pour un jeu fixé de paramètres α et β , la résolution du système (3.19) conduit aux valeurs propres k et aux coefficients associés C_{mnpq} . La plus grande valeur positive de k est retenue car elle correspond à l'énergie la plus basse. Ces valeurs peuvent être améliorées par un processus itératif utilisant les relations (3.16) et (3.18) pour des résolutions successives de (3.19). Une procédure d'optimisation reprend l'ensemble des calculs en faisant varier les paramètres α et β afin de minimiser l'énergie. En utilisant une fonction à 35 termes (w = 3) , STEBE et MUNSCHY (1980) ont prouvé la stabilité du complexe (A^0, X) pour toute valeur de σ. En reprenant les mêmes valeurs des paramètres variationnels, mais en étendant la fonction à 70 termes, SUFFCZYNSKI et WOLNIEWICZ (1989) n'ont obtenu que peu d'amélioration. La stabilité avait été confirmée antérieurement par STASZEWSKA et al. (1984) avec le même type de fonction.

2.3) Calcul des distances moyennes [*]

Avec la fonction de STEBE et MUNSCHY, nous avons calculé les valeurs moyennes des distances inter-particules, ceci pour toutes les valeurs de σ . Cette étude

[*] F. DUJARDIN et B.STEBE (1987a).

a été réalisée afin de discuter la validité du modèle du pseudo-donneur qui consiste, quand l'électron est suffisamment éloigné, à assimiler l'impureté ionisée négativement accompagnée des deux trous à une particule unique de masse importante et de charge positive, équivalente à un donneur ionisé. Compte-tenu du facteur d'échelle, ces distances moyennes s'écrivent :

$$\langle r_{ij} \rangle = N^{-1} k^{-10} \sum_{m'n'p'q'} \sum_{mnpq} C^{*}_{m'n'p'q'} C_{mnpq} \bullet$$
$$\bullet \langle \chi_{m'n'p'q'}(r_1, r_2, r_e) | r_{ij} | \chi_{mnpq}(r_1, r_2, r_e) \rangle \qquad (3.21)$$

Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau suivant :

σ	r_1 , r_2	r_e	r_{12}	r_{1e} , r_{2e}
0.02	2.7043	75.8069	4.4068	75.8538
0.10	2.6675	16.3174	4.3358	16.3778
0.20	2.6031	9.1698	4.2079	9.1789
0.30	2.5394	6.8452	4.0789	6.8098
0.40	2.4790	5.6916	3.9550	5.6264
0.50	2.4240	4.9980	3.8418	4.9144
0.625	2.3634	4.4365	3.7174	4.3406
0.80	2.2875	3.9225	3.5616	3.8248
1.00	2.2187	3.5430	3.4212	3.4500
1.25	2.1520	3.2270	3.2864	3.1435
1.60	2.0857	2.9420	3.1553	2.8707
2.00	2.0207	2.7093	3.0256	2.6623
2.50	1.9664	2.5210	2.9210	2.4950
5.00	1.8320	2.1046	2.6735	2.1441
10.00	1.7417	1.8599	2.5192	1.9524
20.00	1.6823	1.7099	2.4235	1.8457
50.00	1.6387	1.6080	2.3571	1.7749
100.00	1.6221	1.5728	2.3327	1.7492

Tableau 3.1 : Distances inter-particules moyennes (en unités a_A) dans le complexe (A^0, X).

Ces distances (fig 3.1) sont en accord avec les résultats attendus dans certains cas particuliers ; par exemple quand $\sigma \rightarrow 0$ le complexe devient analogue à un accepteur chargé A^+ (A^0 + h) formellement équivalent à l'ion H^- . Dans ce cas limite, les distances moyennes obtenues sont assez proches des valeurs publiées par ROTENBERG et STEIN (1969) qui donnent $r_1 = r_2 = 2.71\ a_A$ et $r_e \simeq a_A / \sigma$. Dans l'autre cas limite, quand le rapport des masses devient très grand, le système est équivalent à la molécule d'hydrogène H_2 pour laquelle les résultats obtenus par KOLOS et WOLNIEWICZ (1964) ramenés à notre système seraient $r_e = 1.44868\ a_A$ et $r_{12} = 2.1689\ a_A$. Bien que nos calculs n'aient pas été réalisés avec des valeurs de σ supérieures à 100, on peut constater que nos résultats sont en accord avec ces cas limites. Nous remarquons que dans tous les cas, le rapport r_{ij}/a_A reste supérieur à 1, ce qui justifie à posteriori l'approximation de la masse effective. Quand σ devient très petit , r_e est comparable à r_{1e} et r_{2e} et devient très supérieur à r_1 et r_2 , ce qui justifie le modèle du pseudo-donneur pour des valeurs de σ inférieures à 0.1 . Les résultats précédents ont été obtenus dans l'hypothèse d'un modèle de bandes isotropes et non-dégénérées ; cette approximation peut être remise en question dans le cas de matériaux à structure de bandes plus complexe. Dans ce dernier cas, l'utilisation d'une masse moyenne de trou, déduite de l'expérience, peut conduire à de meilleurs résultats. A noter que ces valeurs ont été communiquées avant publication à BENOIT A LA GUILLAUME pour l'étude de l'effet d'échange dans les semi-conducteurs magnétiques $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (PLANEL et al. 1984). Les calculs repris en 1989 par SUFFCZYNSKI et WOLNIEWICZ sont en accord avec nos résultats.

3) Etude du complexe en présence d'un champ magnétique faible [*]

3.1) Introduction

Par le passé, des modèles approchés ont été proposés pour estimer le déplacement diamagnétique des raies d'excitons liés à des impuretés neutres . En particulier, quand l'interaction entre un exciton et un accepteur neutre peut être représentée par un potentiel effectif à courte portée, l'énergie de liaison ne dépend pas de l'intensité du champ magnétique, aussi les déplacements des raies de l'exciton et de l'exciton lié sont identiques. Ce fait a été constaté dans GaAs (DREYBRODT et al. 1973, WILLMANN et al. 1973). Des observations expérimentales plus anciennes dans

[*] DUJARDIN F. et al. (1984).

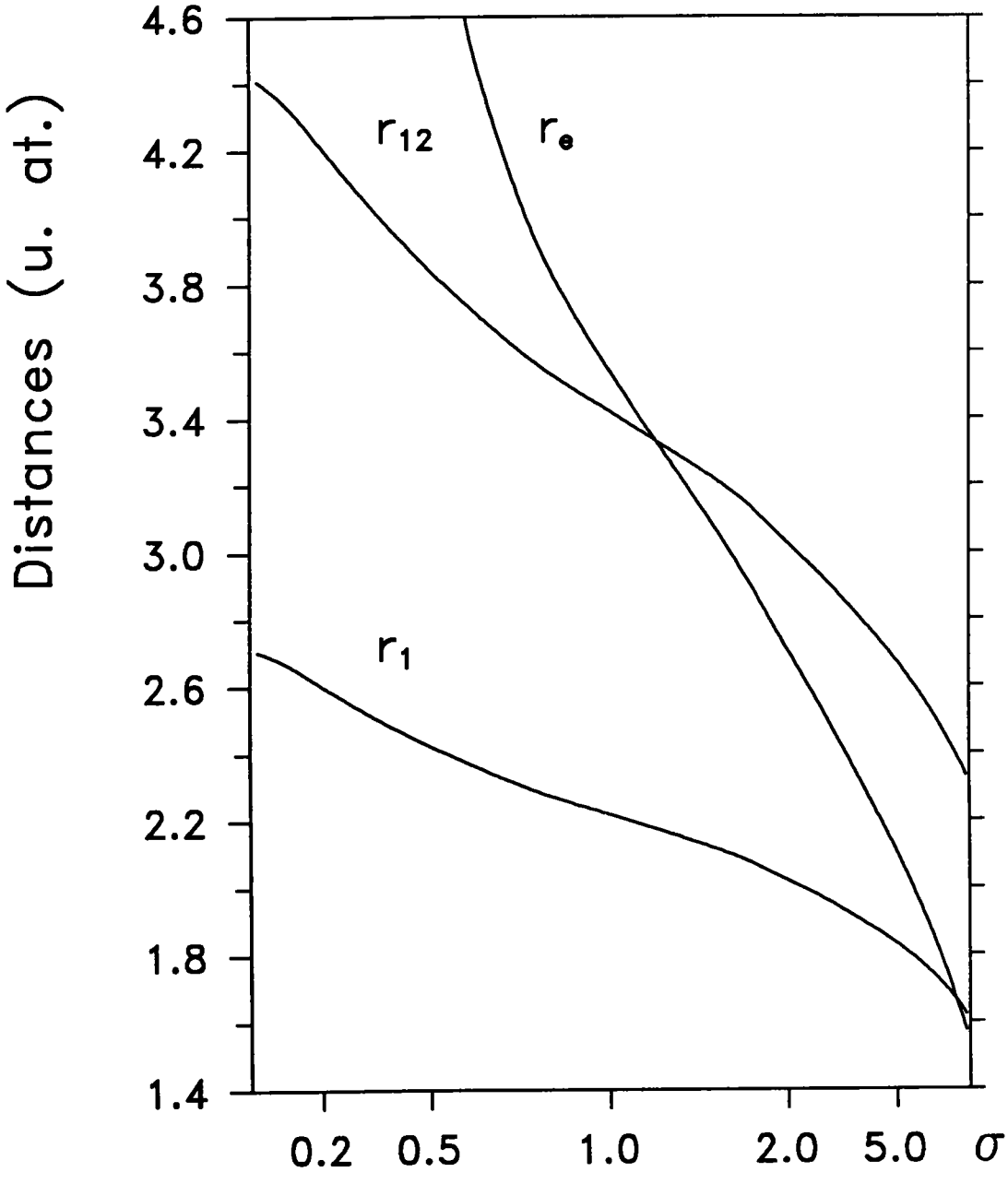


Fig 3.1: Distances moyennes

CdS (THOMAS et HOPFIELD, 1962) et GaSb (JOHNSON et FAN, 1965) semblent confirmer cette hypothèse. Il a aussi été suggéré que pour les impuretés profondes, le déplacement de l'exciton lié à un accepteur neutre peut être identifié avec celui d'un donneur neutre comme le laissent supposer les résultats expérimentaux de RÜHLE et BIMBERG (1975) pour GaSb et ceux de SCHAIRER et al. (1976) pour GaAs. Finalement , d'autres mesures dans CdTe (WHITE et al. 1976) semblent accréditer le fait que les deux sortes de complexes excitoniques donnent lieu à un déplacement diamagnétique similaire à celui d'un exciton libre. Toutes ces approximations supposent en fait que les déplacements magnétiques des énergies de corrélation électron-trou ou trou-trou puissent être négligés. Dans leur article de 1980, STEBE et MUNSCHY ont montré qu'il est essentiel de tenir compte de ces corrélations pour obtenir une liaison stable. Il nous semble donc intéressant d'étudier l'influence d'un champ magnétique uniforme sur l'état fondamental du complexe excitonique en utilisant la fonction précédemment obtenue . Nous discuterons explicitement le cas du complexe (A^0, X) , analogue au complexe (D^0, X) en interchangeant les électrons et les trous.

3.2) Hamiltonien

En présence d'un champ magnétique, la quantité de mouvement ne coïncide plus avec l'impulsion (cf appendice 3C). Il faut alors remplacer les vecteurs $\mathbf{k}_e$ et $\mathbf{k}_1$ respectivement par $\left[-i\nabla_e + \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}_e \right]$ et par $\left[-i\nabla_1 - \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}_1 \right]$ compte-tenu de la charge positive du trou. L'énergie cinétique de l'électron est alors définie par :

$$T_e = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left[-i\nabla_e + \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}_e \right]^2 . \tag{3.22}$$

En choisissant une jauge cylindrique :

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \wedge \mathbf{r} \tag{3.23}$$

l'expression (3.22) devient alors :

$$T_e = \frac{1}{2m_e^*}\left[-\hbar^2 \nabla_e^{\,2} + \frac{e^2}{c^2} A_e^{\,2} + \frac{e}{c} L_e .B \right] \tag{3.24}$$

où L_e est le moment cinétique de l'électron. Le développement de l'expression précédente fait apparaître des termes linéaires en **B** responsables de l'effet Zeeman et des termes quadratiques correspondant à l'effet diamagnétique. Le système étant isotrope, la direction du champ magnétique est sans importance ; en le supposant dirigé suivant l'axe Oz, nous obtenons :

$$T_e = \frac{1}{2m_e^*}\left[-\hbar^2 \nabla_e^{\,2} + \frac{e^2}{4c^2} B^2 \rho_e^2 + \frac{e}{c} L_{ez} B \right] \tag{3.25}$$

avec $\rho_e = \sqrt{x_e^{\,2} + y_e^{\,2}}$. (3.26)

La projection sur Oz du moment cinétique s'écrit encore $L_{ez} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi_e}$; cet opérateur correspondant à l'effet Zeeman orbital n'aura aucune action sur la fonction d'essai choisie puisqu'elle ne fait pas apparaître explicitement les angles. Notre étude sera donc limitée à l'effet diamagnétique. L'opérateur énergie cinétique de l'électron se réduit alors à :

$$T_e = \frac{1}{2m_e^*}\left[-\hbar^2 \nabla_e^{\,2} + \frac{e^2}{4c^2} B^2 \rho_e^2 \right]. \tag{3.27}$$

En exprimant les distances en unités atomiques, cette expression devient :

$$T_e = \frac{m_h^*}{m_e^*} \frac{\hbar^2}{m_h^* a_A^{\,2}}\left[-\frac{\nabla_e^{\,2}}{2} + \frac{e^2 a_A^4}{\hbar^2 c^2} B^2 \frac{\rho_e^2}{8} \right] = \sigma^{-1}\left[-\frac{\nabla_e^{\,2}}{2} + \gamma_A^{\,2} \frac{\rho_e^2}{8} \right] \cdot |2E_A| \tag{3.28}$$

où nous avons posé $\gamma_A = \frac{e\, a_A^2}{\hbar c} B$, paramètre appelé champ effectif qui traduit l'intensité du champ magnétique ; c'est encore la mesure de l'énergie de résonance cyclotronique $\hbar\omega_c$ en unités atomiques :

$$\gamma_A = \frac{\hbar\omega_c}{|2E_A|} \quad . \tag{3.29}$$

Un paramètre similaire peut être défini pour le donneur ou l'exciton et les énergies des complexes excitoniques sont maintenant reliées, dans leurs unités respectives par :

$$E_{(D^0,X)}(\sigma^{-1}, \gamma_D) = \sigma\, E_{(A^0,X)}(\sigma, \gamma_A). \tag{3.30}$$

où γ_D et γ_A sont respectivement les champs effectifs pour le donneur et l'accepteur . Ces champs dépendent fortement de la constante diélectrique ainsi que des masses effectives de l'électron et du trou comme le montre le tableau 3.2 ci-dessous où nous avons fait figurer, pour une induction de 10 Tesla, le champ effectif pour un donneur, un accepteur et pour un exciton. Le paramètre γ_1 , défini par LUTTINGER (1956) , est égal à m/m_h^* où m_h^* est une masse isotrope de trou . Les valeurs de ϵ, m_e^*/m et γ_1 proviennent de LAWAETZ (1971), BALDERESCHI et LIPARI (1974), LIPARI et ALTARELLI (1980) et RÖSSLER et TREBIN (1981).

Substance	ϵ	$\frac{m_e^*}{m}$	γ_1	σ	γ_D	γ_A	γ_X
AlSb	12.0	0.18	4.15	0.74	0.19	0.11	0.58
GaP	10.75	0.17	4.20	0.71	0.17	0.09	0.50
GaAs	12.56	0.067	7.65	0.51	1.50	0.39	3.43
GaSb	15.7	0.045	11.80	0.53	5.18	1.46	12.14
InP	12.4	0.08	6.28	0.50	1.02	0.26	2.30
InAs	14.6	0.023	19.67	0.45	17.14	3.50	36.15
InSb	17.9	0.014	35.08	0.49	69.55	16.77	154.64
Ge	15.36	0.038	13.35	0.51	6.95	1.79	15.79
ZnS	8.1	0.28	2.54	0.71	0.04	0.02	0.10
ZnSe	9.1	0.14	3.77	0.53	0.18	0.05	0.42
ZnTe	9.67	0.11	4.0	0.44	0.33	0.06	0.68
CdTe	10.23	0.101	4.23	0.43	0.44	0.08	0.89

De ce tableau, il ressort que le même champ sera ressenti très faiblement dans ZnS et très fortement dans InSb et qu'en général le champ effectif est 2 à 4 fois plus important pour un donneur que pour un accepteur ; on voit donc que la notion de champ faible ou intense n'est pas exclusivement liée à la valeur de l'induction magnétique mais dépend uniquement du paramètre γ .

L'expression (3.28) montre que le champ magnétique fait apparaître un terme supplémentaire dans l'énergie cinétique et l'Hamiltonien du système peut s'écrire comme la somme de l'opérateur initial et d'un terme quadratique correspondant à l'effet diamagnétique :

$$H_B = H_0 + H_d \tag{3.31}$$

avec

$$H_d = \frac{\gamma_A^2}{8}\left[\rho_1^2 + \rho_2^2 + \sigma^{-1}\rho_e^2\right]. \tag{3.32}$$

Quand le champ appliqué est très faible, l'opérateur H_d peut être considéré comme une perturbation et la variation d'énergie est obtenue par un calcul de perturbation au premier ordre. Cette méthode est décrite au paragraphe suivant et nous en préciserons les limites. Pour un champ plus important, la solution de l'équation de Schrödinger peut être cherchée de manière variationnelle, ceci fera l'objet du paragraphe 3.4.

3.3) Calcul en perturbation

Si le champ est très faible, un calcul de perturbation au premier ordre donne la variation d'énergie :

$$\Delta E = \frac{\langle F|H_d|F\rangle}{\langle F|F\rangle} = k^{-2}\,\frac{D}{N} \tag{3.33}$$

avec

$$D = \sum_{m'n'p'q'}\ \sum_{mnpq} C^*_{m'n'p'q'}\, C_{mnpq}\, D^{m'n'p'q'}_{mnpq} \tag{3.34}$$

$$D_{mnpq}^{m'n'p'q'} = \langle \chi_{m'n'p'q'}(r_1, r_2, r_e) | H_d | \chi_{mnpq}(r_1, r_2, r_e) \rangle \tag{3.35}$$

$$= \frac{\gamma_A^2}{8} \langle m'n'p'q' (1 + P_{12}) | (\rho_1^2 + \rho_2^2 + \sigma^{-1} \rho_e^2) | mnpq \rangle \tag{3.36}$$

La variation d'énergie ΔE est donc proportionnelle à γ_A^2 . Dans la même approximation, les déplacements diamagnétiques de l'accepteur et de l'exciton se réduisent respectivement à (cf Appendice 3D) :

$$\Delta E_A = \frac{\gamma_A^2}{4} \cdot |2E_A| \quad \text{et} \quad \Delta E_X = \frac{\gamma_X^2}{4} \cdot |2E_X| = \frac{\gamma_A^2}{4} \frac{(1+\sigma)^3}{\sigma^3} \cdot |2E_A| \tag{3.37}$$

Dans le cadre de cette approximation, les rapports $\Delta E/\Delta E_X$ et $\Delta E/(\Delta E_A + \Delta E_X)$ sont donc indépendants du champ magnétique. Les résultats obtenus (fig 3.2) montrent que le déplacement d'énergie ΔE du complexe peut être très différent de celui de l'exciton et que la variation d'énergie de liaison $\Delta W = \Delta E - (\Delta E_A + \Delta E_X)$ est en général non négligeable et dépend du rapport des masses effectives σ, contrairement aux prédictions de DREYBRODT et al. (1973) et de WILLMANN et al. (1973). Nous remarquons aussi que le complexe (A^0, X) devient plus stable pour σ inférieur à 0.69 . Ces résultats ont été utilisés par GUTOWSKI et HOFFMANN (1988) pour estimer le déplacement des raies I_1 et I_2 dans CdS correspondant aux recombinaisons radiatives d'excitons liés respectivement à un accepteur ou un donneur. Malgré l'anisotropie de CdS, en connaissant le déplacement de la raie excitonique dans les mêmes conditions expérimentales d'orientation du champ par rapport à l'échantillon, ces auteurs ont trouvé un excellent accord entre les déplacements théoriques et observés des raies I_1 et I_2 . Cependant les conclusions précédentes dépendent de la validité de la théorie des perturbations. Par exemple la condition $\Delta E/E < 0.1$ est réalisée si $\gamma_A < 0.1$ pour $\sigma = 0.5$ ou si $\gamma_A < 0.4$ pour $\sigma = 10$. Dans le but d'étendre la validité des résultats précédents , nous avons déterminé directement les valeurs propres de l'Hamiltonien H_B par une méthode variationnelle.

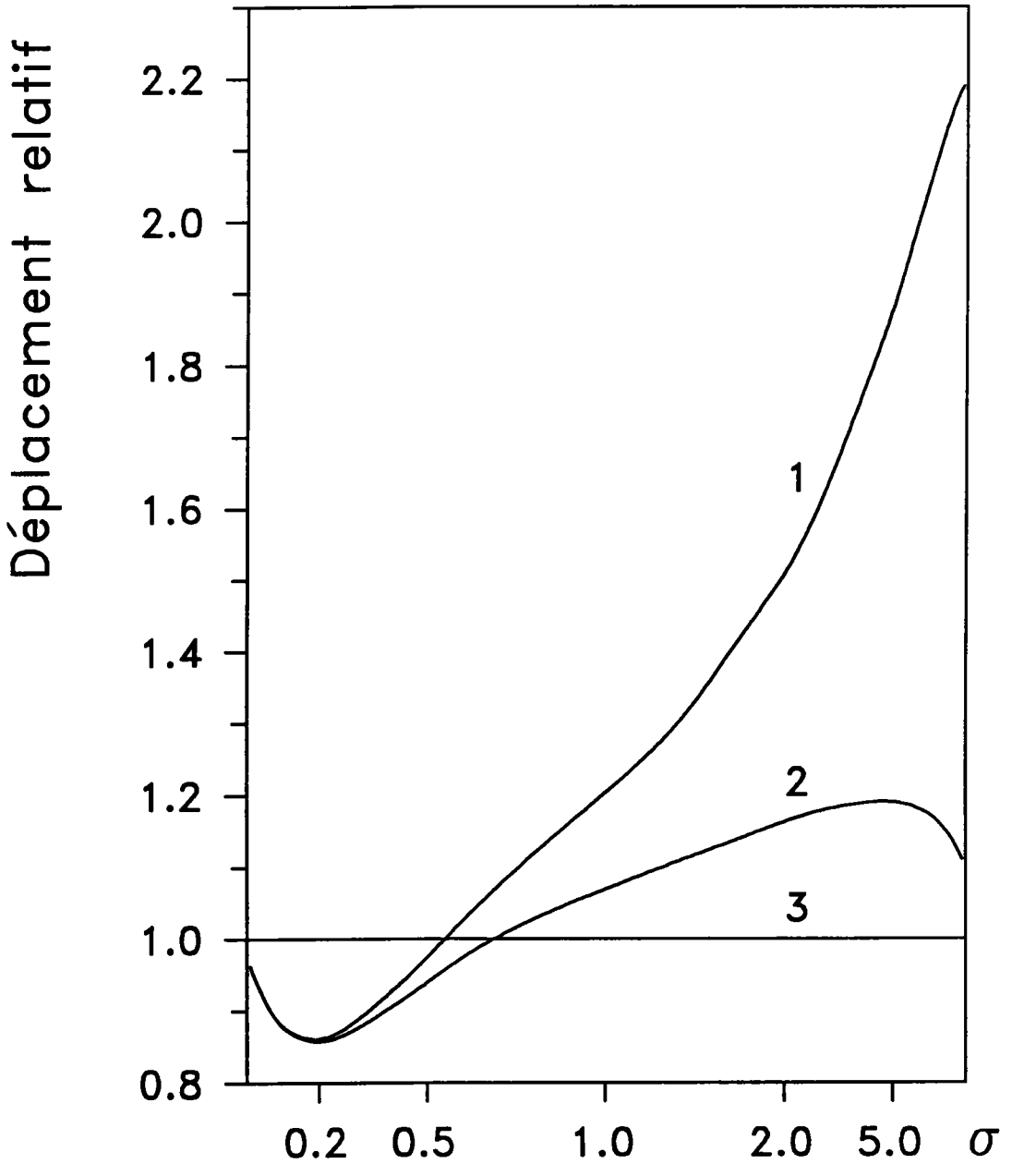


Fig 3.2 : Déplacements relatifs

1 : $\Delta E/\Delta E_X$ (perturbation)

2 : $\Delta E/(\Delta E_A+\Delta E_X)$ (perturbation)

3 : $\Delta E/(\Delta E_A+\Delta E_X)$ (WILLMANN)

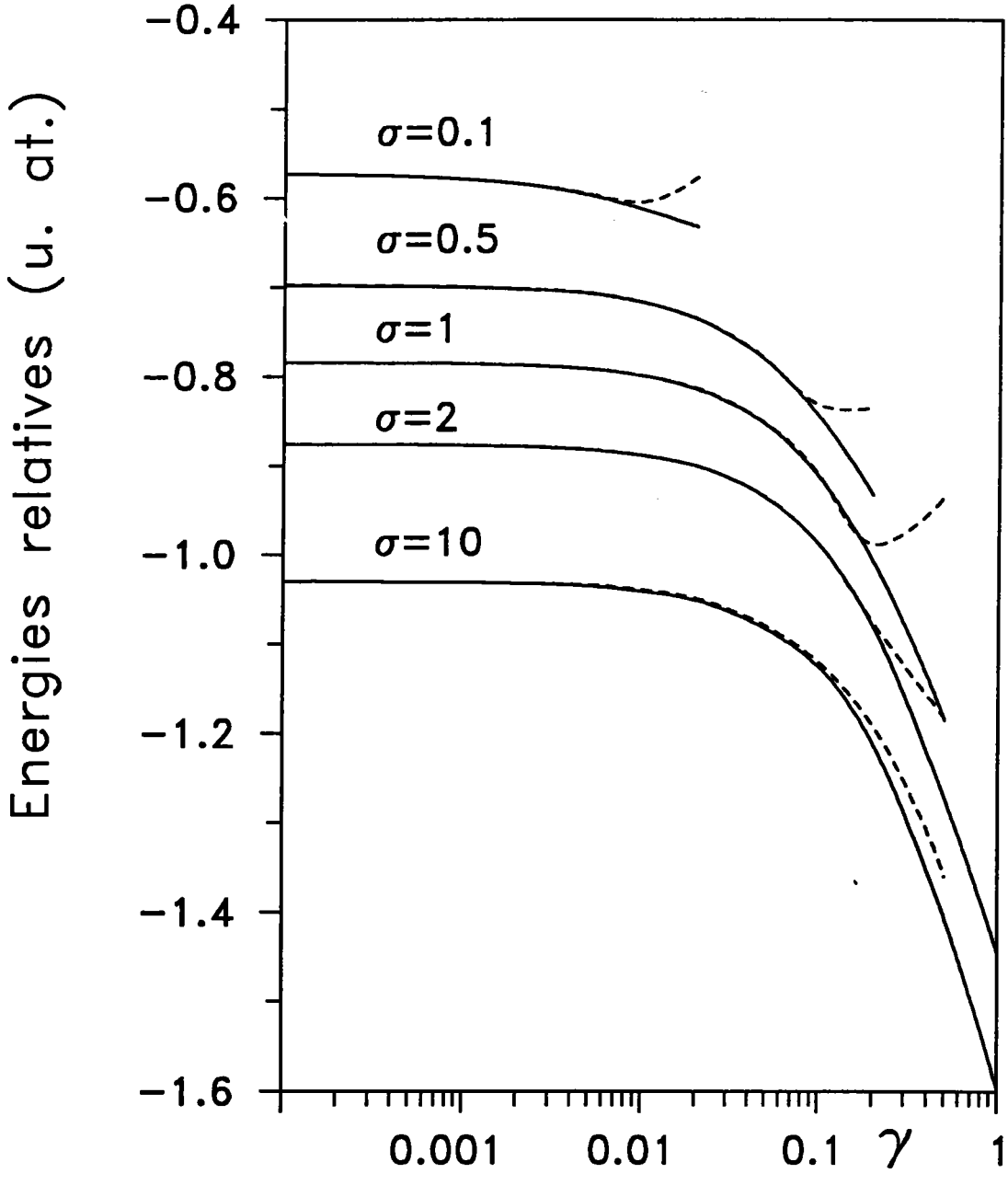


Fig 3.3 : Energies du complexe (A^0,X) par rapport au premier niveau de Landau.

——— méthode variationnelle

- - - - - - - calcul en perturbation

3.4) Méthode variationnelle

La fonction d'onde possède une symétrie sphérique qui ne reflète plus la réalité mais dans la limite de champs faibles, on peut penser qu'elle est encore acceptable. Les énergies du complexe (A^0, X) soumis à un champ magnétique sont obtenues en cherchant les valeurs propres de H_B dans la base déjà utilisée pour la fonction d'onde de l'état fondamental ; on détermine alors de manière variationnelle un nouveau jeu de coefficients k et C_{mnpq} et on définit le déplacement d'énergie par rapport à l'état fondamental :

$$\Delta E = E_{(A^0,X)}(\sigma, \gamma_A) - E_{(A^0,X)}(\sigma, 0). \tag{3.38}$$

La figure 3.3 présente les énergies obtenues par perturbation (courbes en pointillés) et par la méthode variationnelle (courbes pleines), diminuées de l'énergie des trois particules libres placées dans un champ magnétique c'est à dire le premier niveau de Landau du système :

$$E_L = \gamma_A \, (1 + \sigma^{-1}/2) \, |2E_A| \, . \tag{3.39}$$

Les résultats obtenus en perturbation sont améliorés par la méthode variationnelle qui permet d'atteindre des champs deux fois plus importants. Le critère d'arrêt choisi est le point d'inflexion à partir duquel les courbes remontent quand le paramètre γ_A augmente (non représenté).

La figure 3.4 compare, pour $\gamma_A = 0.1$, le déplacement de la raie du complexe excitonique $\Delta h\nu = \Delta E - \Delta E_A$ à celui d'un exciton libre $\Delta h\nu_X = \Delta E_X$ et à celui obtenu dans le cadre du modèle du pseudo-donneur, c'est à dire :

$$\Delta h\nu = \Delta E_{A^+} + \Delta E_D - \Delta E_A \, . \tag{3.40}$$

Pour déterminer les variations d'énergie de l'exciton, du donneur et de l'accepteur, nous avons utilisé les résultats très précis de CABIB et al. (1971) ainsi que ceux de LARSEN (1979) pour les variations d'énergie de l'accepteur ionisé A^+ . Il apparait ici que les déplacements de l'exciton et de l'exciton lié peuvent être assez proches pour des valeurs de σ voisines de 0.5 ce qui explique l'accord fortuit dans le cas de GaAs.

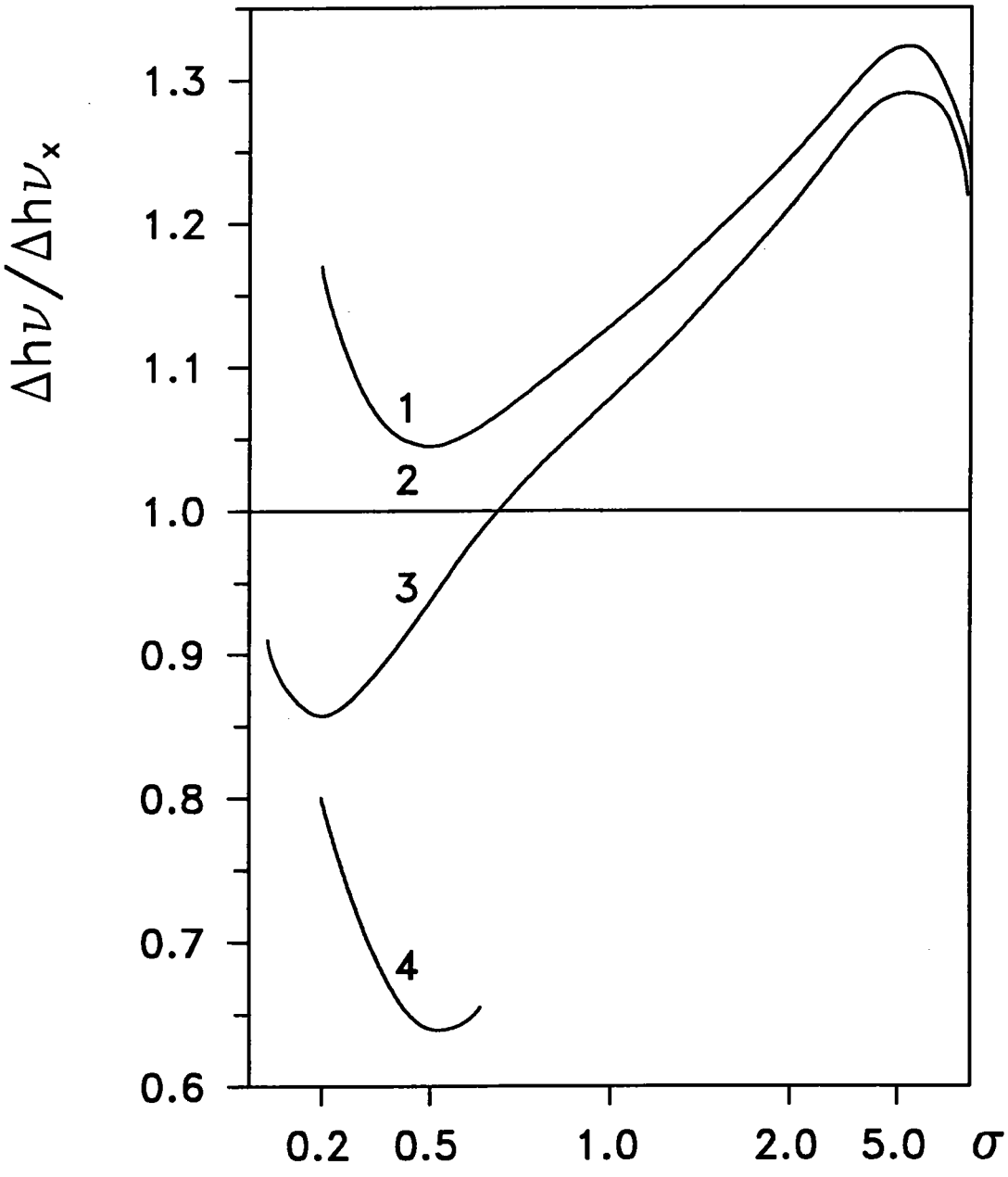


Fig 3.4 : Déplacements relatifs (γ=0.1)

1 : Calcul variationnel

2 : cf WILLMANN (1973)

3 : Calcul en perturbation

4 : Modèle du pseudo-donneur

De plus, le déplacement de l'exciton lié augmente avec l'intensité du champ magnétique et prend des valeurs plus importantes pour le complexe (D^0, X) que pour le complexe (A^0, X) dans la plupart des semi-conducteurs.

3.5) Comparaison avec l'expérience

Il peut paraître ambitieux de comparer les résultats de notre modèle simple avec les observations expérimentales. Néanmoins, par le passé, différentes tentatives ont été faites pour interpréter les déplacements des transitions dans GaAs:Sn (DREYBRODT et al. 1973, WILLMANN et al. 1973, SCHAIRER et al. 1976). La prédiction théorique de WILLMANN et al. est basée sur le modèle du deutéron qui ne dépend pas du rapport des masses σ et qui est en accord avec nos résultats pour σ voisin de 0.5 qui correspond grossièrement au cas de GaAs. D'après les résultats regroupés dans le tableau 3.3, on peut voir que l'accord entre théorie et expérience est seulement qualitatif, essentiellement parce que la théorie de la masse effective est mal adaptée aux impuretés profondes, bien que les déplacements observés avec différentes impuretés semblent être les mêmes (WILLMANN). En vérité, dans cette approximation, les rayons moyens des orbitales sont surestimés et par conséquent, les déplacements diamagnétiques calculés sont trop grands. D'autre part, pour les impuretés profondes le modèle du pseudo-donneur semble être une bonne approximation car dans ce cas le déplacement de la transition $\Delta h\nu$ peut être identifié avec le déplacement énergétique ΔE_D du donneur qui reste différent du déplacement de la transition correspondant au pseudo-donneur car la contribution $\Delta E_{A^+} - \Delta E_A \simeq$ 0.30 meV n'est pas négligeable. Dans le cas de ZnTe:Cu où les atomes de cuivre jouent le rôle d'impuretés moins profondes que dans le cas précédent, l'accord avec les observations expérimentales est meilleur sans toutefois être parfait , probablement parce que les bandes de valence de GaAs et ZnTe sont dégénérées au centre de la zone de Brillouin et ne peuvent pas être décrites de manière précise par une masse isotrope de trou. Ceci peut être constaté en comparant les résultats obtenus pour le complexe (D^0, X) dans InP : en utilisant $m_h^* = m/\gamma_1$, les résultats ne sont pas très satisfaisants mais avec une masse moyenne de trou déduite de l'expérience (RÜHLE et al. 1978) nous trouvons un très bon accord entre les déplacements diamagnétiques expérimental et théorique.

		m_e^*/m	γ_1	m/m_h^*	ϵ	B (T)	ΔE_X (meV)	ΔE_D (meV)	$\Delta h\nu^{th}$ (meV)	$\Delta h\nu^{exp}$ (meV)
(A^0,X)	GaAs	0.0665	7.65		12.56	2.54	1.04	0.38	1.09	0.39
		[1]	[1]		[1]					[2,3]
(A^0,X)	ZnTe	0.16	3.93		10.1	14.92	2.30	0.64	2.45	1.61
		[4]	[4]		[4]					[4,5]
(D^0,X)	InP	0.08	6.28		12.4	0.98	0.114		0.142	0.075
		[6]	[6]		[6]					[7]
				2.02	12.1	10.3	0.057		0.078	
				[7]	[7]					

[1] : SELL et al. (1973)
[2] : DREYBRODT et al. (1973)
[3] : WILLMANN et al. (1973)
[4] : MAIER (1982)
[5] : SCHMIEDER et al. (1983)
[6] : LIPARI et ALTARELLI (1980)
[7] : RÜHLE et KLINGENSTEIN (1978)

Tableau 3.3 : Comparaison des déplacements diamagnétiques théoriques et observés pour différents complexes et pour un champ effectif $\gamma = 0.1$

3.6) Conclusion

L'utilisation d'un modèle simple a permis de montrer que le déplacement diamagnétique des raies de l'exciton et de l'exciton lié à une impureté neutre est en général différent ; il peut être identique dans certains cas, quand le rapport des masses de l'électron et du trou est voisin de 0.5 . La comparaison avec l'expérience ne peut donner que des indications qualitatives étant donnée la simplicité du modèle qui ne prend pas en compte la dégénérescence des bandes de valence. Cette étude a été menée dans le cas d'un champ effectif faible ; dans le chapitre suivant, nous étudierons l'autre cas limite, c'est à dire le cas d'un champ effectif très intense ainsi que le domaine des champs intermédiaires.

UNITES ATOMIQUES

On choisit comme unité de longueur le rayon de Bohr de l'accepteur :

$$a_A = \frac{\epsilon \hbar^2}{m_h^* e^2} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \frac{m}{m_h^*} a_0 \tag{3A.1}$$

où a_0 est la rayon de Bohr de l'hydrogène (0.529 Angstroems) et comme unité d'énergie 2 fois la valeur absolue de l'énergie d'ionisation de l'accepteur :

$$|2E_A| = \frac{m_h^* e^4}{\epsilon^2 \hbar^2} = \frac{e^2}{\epsilon a_A} = \frac{\hbar^2}{m_h^* a_A^2} = 2 \frac{m_h^*}{m} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon}\right)^2 R_0 \tag{3A.2}$$

où R_0 est le Rydberg (13.6 eV).

L'énergie cinétique d'un trou :

$$- \frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2 m_h^*} = - \frac{\hbar^2}{2 m_h^*} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} \tag{3A.3}$$

devient, quand r_1 est exprimé en unités atomiques :

$$- \frac{\hbar^2}{2 m_h^* a_A^2} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} = - \frac{\nabla_1^2}{2} \cdot |2E_A| \tag{3A.4}$$

et l'énergie potentielle $\frac{e^2}{\epsilon r_1}$ devient :

$$\frac{e^2}{\epsilon a_A r_1} = \frac{1}{r_1} \cdot |2E_A| \tag{3A.5}$$

Des unités similaires peuvent être définies pour le donneur :

$$|2E_D| = \frac{m_e^* e^4}{\epsilon^2 \hbar^2} = \sigma \, |2E_A| \tag{3A.6}$$

et pour l'exciton

$$|2E_X| = \frac{\mu e^4}{\epsilon^2 \hbar^2} \tag{3A.7}$$

où μ est la masse réduite de l'exciton : $\mu = \dfrac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} = \dfrac{m_e^*}{1+\sigma}$ (3A.8)

Il en découle $|2E_X| = \dfrac{|2E_D|}{1+\sigma}$. (3A.9)

CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE

1) Intégrale de recouvrement

Elle est définie par :

$$S_{mnpq}^{m'n'p'q'} = \langle \chi_{m'n'p'q'}(r_1, r_2, r_e) | \chi_{mnpq}(r_1, r_2, r_e) \rangle \tag{3B.1}$$

ou encore :

$$\langle m'n'p'q\,(1 + P_{12}) | (1 + P_{12})\, mnpq \rangle = 2\,\langle m'n'p'q\,(1 + P_{12}) | mnpq \rangle \tag{3B.2}$$

avec $$|mnpq\rangle = r_1^m\, r_{1e}^n\, r_e^p\, r_{12}^q \exp(-\alpha r_1 - \beta r_2 - r_e) \tag{3B.3}$$

Cette intégrale peut s'exprimer en fonction des intégrales de PERKINS (1968) :

$$I(F_1, F_2, F_3 | \lambda, \mu, \nu) = (4\pi)^{-3} \iiint d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3\, F_1(r_1)\, F_2(r_2)\, F_3(r_3)\, r_{23}^{\lambda}\, r_{13}^{\mu}\, r_{12}^{\nu} \tag{3B.4}$$

avec $$F_i(r_i) = r_i^{m_i} \exp(-\alpha_i\, r_i) \tag{3B.5}$$

qui s'obtiennent par développement en fonction d'intégrales plus simples calculées par ÖHRN et NORDLING (1963).

Nous pouvons écrire les intégrales de PERKINS de manière plus explicite sous la forme $I(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 | m_1, m_2, m_3 | \lambda, \mu, \nu)$. Nous obtenons alors :

$$S_{mnpq}^{m'n'p'q'} = 2\,(4\pi)^3 \Big[I(2\alpha, 2\beta, 2 | m+m', 0, p+p' | 0, n+n', q+q') + I(\alpha+\beta, \alpha+\beta, 2 | m, m', p+p' | n', n, q+q') \Big] \tag{3B.6}$$

Cet élément peut s'écrire de manière plus dense en définissant une nouvelle notation :

$$J(m'', n'', p'' | \lambda', \mu', \nu') = I(2\alpha, 2\beta, 2 | m+m'+m'', n, p+p'+p'' | \lambda', n+n'+\nu', q+q'+q'') + I(\alpha+\beta, \alpha+\beta, 2 | m+m'', m'+n'', p+p'+p'' | n'+\lambda', n+\mu', q+q'+\nu') \tag{3B.7}$$

On obtient alors simplement :

$$S_{mnpq}^{m'n'p'q'} = 2\,(4\pi)^3\, J\,(0,0,0,0,0,0) \tag{3B.8}$$

2) Energie cinétique

Elle est définie par :

$$T_{mnpq}^{m'n'p'q'} = \langle \chi_{m'n'p'q'}(r_1, r_2, r_e) |\; T_h + \sigma^{-1} T_e \;| \chi_{mnpq}(r_1, r_2, r_e)\rangle \tag{3B.9}$$

$$= \langle \chi_{m'n'p'q'}(r_1, r_2, r_e) |\; T_h \;| \chi_{mnpq}(r_1, r_2, r_e)\rangle + \sigma^{-1} \langle \chi_{m'n'p'q'}(r_1, r_2, r_e) |\; T_e \;| \chi_{mnpq}(r_1, r_2, r_e)\rangle \tag{3B.10}$$

$$= 2\,\langle m'n'p'q\,(1 + P_{12}) |\; T_h \;| mnpq\rangle + 2\,\sigma^{-1} \langle m'n'p'q\,(1 + P_{12}) |\; T_e \;| mnpq\rangle \tag{3B.11}$$

Dans un premier temps nous évaluons :

$$\nabla_e^2 \,|mnpq\rangle = \big[1 + p\,(1+n+p)\, r_e^{-2} - (2+n+2p)\, r_e^{-1} + n\,(1+n+p)\, r_{1e}^{-2} - n\, r_e\, r_{1e}^{-2} + n\, r_1^2\, r_e^{-1}\, r_{1e}^{-2} - np\, r_1^2\, r_e^{-2}\, r_{1e}^{-2}\big]\,|mnpq\rangle \tag{3B.12}$$

ce qui conduit à :

$$\begin{aligned} 2\,\langle m'n'p'q\,(1 + P_{12}) |\; T_e \;| mnpq\rangle = \\ & - (4\pi)^3 \big[J\,(0,0,0,0,0,0) + p\,(1+n+p)\, J\,(0,0,-2,0,0,0) \\ & - (2+n+2p)\, J\,(0,0,-1,0,0,0) + n(1+n+p)\, J\,(0,0,0,0,-2,0) \\ & - n\, J\,(0,0,1,0,-2,0) + n\, J\,(2,0,-1,0,-2,0) - np\, J\,(2,0,-2,0,-2,0)\big] \end{aligned} \tag{3B.13}$$

D'autre part :

$$\begin{aligned} \nabla_1^2 \,|mnpq\rangle = \big[&\alpha^2 + m\,(1+m+n+q)\, r_1^{-2} + n\,(1+m+n+q) r_{1e}^{-2} + q\,(1+m+n+q)\, r_{12}^{-2} \\ & - \alpha\,(2+2m+n+q)\, r_1^{-1} - \alpha n\, r_1\, r_{1e}^{-2} - \alpha q\, r_1\, r_{12}^{-2} + \alpha n\, r_1^{-1}\, r_e^2\, r_{1e}^{-2} \\ & + \alpha q\, r_1^{-1}\, r_2^2\, r_{12}^{-2} - mn\, r_1^{-2}\, r_e^2\, r_{1e}^{-2} - mq\, r_1^{-2}\, r_2^2\, r_{12}^{-2} \\ & - nq\, r_{2e}^2\, r_{1e}^{-2}\, r_{12}^{-2}\big]\,|mnpq\rangle \end{aligned} \tag{3B.14}$$

et $\nabla_2^2 \, |mnpq\rangle =$

$$\left[\beta^2 + q\,(1+q)\, r_{12}^{-2} - \beta\,(2+q)\, r_2^{-1} - \beta q\, r_2\, r_{12}^{-2} + \beta q\, r_1^2\, r_2^{-1}\, r_{12}^{-2}\right] |mnpq\rangle \qquad (3B.15)$$

ce qui conduit à :

$$\begin{aligned}
2\,\langle m'n'p'q\,(\,1 + P_{12}\,)|\; T_h\; |mnpq\rangle = \\
&- (4\pi)^3 \Big[(\alpha^2+\beta^2)\, J\,(0,0,0,0,0,0) + m\,(1+m+n+q)\, J\,(-2,0,0,0,0,0) \\
&+ n\,(1+m+n+q)\, J\,(0,0,0,0,-2,0) + q\,(2+m+n+2q)\, J\,(0,0,0,0,0,-2) \\
&- \alpha\,(2+2m+n+q)\, J\,(-1,0,0,0,0,0) - \alpha n\, J\,(1,0,0,0,-2,0) \\
&- \alpha q\, J\,(1,0,0,0,0,-2) + \alpha n\, J\,(-1,0,2,0,-2,0) + \alpha q\, J\,(-1,2,0,0,0,-2) \\
&- mn\, J\,(-2,0,2,0,-2,0) - mq\, J\,(-2,2,0,0,0,-2) - nq\, J\,(0,0,0,2,-2,-2) \\
&- \beta\,(2+q)\, J\,(0,-1,0,0,0,0) - \beta q\, J\,(0,1,0,0,0,-2) + \beta q\, J\,(2,-1,0,0,0,-2)\Big]
\end{aligned} \qquad (3B.16)$$

3) Energie potentielle

Elle est définie par :

$$V_{mnpq}^{m'n'p'q'} = \langle \chi_{m'n'p'q'}\,(r_1, r_2, r_e)|\; V\; |\chi_{mnpq}\,(r_1, r_2, r_e)\rangle$$

$$= 2\,\langle m'n'p'q\,(\,1 + P_{12}\,)|\; V\; |mnpq\rangle \qquad (3B.17)$$

On obtient immédiatement :

$$\begin{aligned}
V_{mnpq}^{m'n'p'q'} = 2\,(4\pi)^3 \big[&- J\,(-1,0,0,0,0,0) - J\,(0,-1,0,0,0,0) + J\,(0,0,-1,0,0,0) \\
&- J\,(0,0,0,-1,0,0) - J\,(0,0,0,0,-1,0) + J\,(0,0,0,0,0,-1)\big]
\end{aligned} \qquad (3B.18)$$

4) Eléments de matrice de l'opérateur diamagnétique

$$D_{mnpq}^{m'n'p'q'} = \langle \chi_{m'n'p'q'}\,(r_1, r_2, r_e)|\; H_d\, |\chi_{mnpq}\,(r_1, r_2, r_e)\rangle$$

$$= 2\,\langle m'n'p'q'\,(\,1 + P_{12}\,)|\; H_d\; |mnpq\rangle \qquad (3B.19)$$

$$= \frac{\gamma^2}{4} \langle m'n'p'q'(1 + P_{12})|(\rho_1^2 + \rho_2^2 + \sigma^{-1} \rho_e^2)|mnpq\rangle \qquad (3B.20)$$

or $$\langle m'n'p'q'|\rho_1^2|mnpq\rangle = \langle m'n'p'q'|(x_1^2 + y_1^2)|mnpq\rangle \qquad (3B.21)$$

et $$\langle m'n'p'q'|x_1^2|mnpq\rangle = \langle m'n'p'q'|y_1^2|mnpq\rangle = \frac{1}{3} \langle m'n'p'q'|r_1^2|mnpq\rangle \qquad (3B.22)$$

à cause de la symétrie sphérique ; il en découle :

$$\langle m'n'p'q'|\rho_1^2|mnpq\rangle = \frac{2}{3} \langle m'n'p'q'|r_1^2|mnpq\rangle \qquad (3B.23)$$

Finalement :

$$D_{mnpq}^{m'n'p'q'} = (4\pi)^3 \frac{\gamma^2}{6} \Big[J(2,0,0,0,0,0) + J(0,2,0,0,0,0) + \sigma^{-1} J(0,0,2,0,0,0) \Big] \qquad (3B.24)$$

L'évaluation de tous ces éléments de matrice fait intervenir certaines intégrales plusieurs fois ; elles peuvent alors être stockées pour optimiser le temps de calcul.

PARTICULE SOUMISE A UN CHAMP MAGNETIQUE

Une particule de masse m et de charge q, soumise à un champ magnétique, subit une force de Lorentz qui s'exprime, dans le système de Gauss, par :

$$\mathbf{f} = q\,\mathbf{E} + \frac{q}{c}\,\mathbf{v} \wedge \mathbf{B} \tag{3C.1}$$

Le Lagrangien devient alors :

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\,m\,v^2 - q\,V + \frac{q}{c}\,\mathbf{v}.\mathbf{A} \tag{3C.2}$$

où V est un potentiel scalaire et **A** est un potentiel vecteur. D'après les équations de Maxwell, ce potentiel vecteur n'est pas entièrement déterminé mais reste soumis à un choix de jauge. Nous nous plaçons dans la jauge de Lorentz caractérisée par :

$$\mathrm{div}\,\mathbf{A} + \frac{\epsilon_0\,\mu_0}{c}\,\frac{\partial V}{\partial t} = 0\,. \tag{3C.3}$$

Dans notre cas, le potentiel scalaire est indépendant du temps et cette relation se réduit à div **A** = 0 ; en un point $\mathbf{r}_i$, le potentiel vecteur peut être défini de la manière suivante :

$$\mathbf{A}_i = \frac{1}{2}\,\mathbf{B} \wedge \mathbf{r}_i\,. \tag{3C.4}$$

L'impulsion généralisée, définie par :

$$\mathbf{p} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{v}} = m\,\mathbf{v} + \frac{q}{c}\,\mathbf{A}(\mathbf{r}) \tag{3C.5}$$

ne coïncide plus avec la quantité de mouvement mv. L'Hamiltonien devient :

$$H = \frac{1}{2m}\,(mv)^2 + q\,V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m}\left[\mathbf{p} - \frac{q}{c}\,\mathbf{A}(\mathbf{r})\right]^2 + q\,V(\mathbf{r}) \tag{3C.6}$$

Le passage à la mécanique quantique se fait en remplaçant l'impulsion **p** par l'opérateur $-i\hbar\,\nabla$:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m}\left[-i\nabla - \frac{q}{\hbar c}A(r)\right]^2 + q\,V(r) \tag{3C.7}$$

k doit alors être remplacé par $\left[-i\nabla - \frac{q}{\hbar c}A\right]$.

Avec le choix de jauge précédent, **A** et **p** commutent et le développement du terme d'énergie cinétique conduit alors à :

$$T = \frac{1}{2m}\left[p - \frac{q}{c}A(r)\right]^2 = \frac{1}{2m}\left[p^2 + \frac{q^2}{c^2}A^2 - 2\,\frac{q}{c}A.p\right]$$

$$= \frac{1}{2m}\left[p^2 + \frac{q^2}{c^2}A^2 - \frac{q}{c}(B \wedge r).p\right]$$

$$= \frac{1}{2m}\left[p^2 + \frac{q^2}{c^2}A^2 - \frac{q}{c}(r \wedge p).B\right]$$

$$= \frac{1}{2m}\left[p^2 + \frac{q^2}{c^2}A^2 - \frac{q}{c}L.B\right] \tag{3C.8}$$

où **L** représente le moment cinétique de la particule. En remplaçant l'impulsion **p** par l'opérateur $-i\hbar\,\nabla$, l'opérateur énergie cinétique devient alors :

$$T = \frac{1}{2m}\left[-\hbar^2\nabla^2 + \frac{q^2}{c^2}A^2 - \frac{q}{c}L.B\right]$$

$$= \frac{1}{2m}\left[-\hbar^2\nabla^2 + \frac{q^2}{c^2}B^2\,r^2\sin^2\theta - \frac{q}{c}L.B\right] \tag{3C.9}$$

où θ est l'angle entre le vecteur position **r** et la direction de l'induction **B** ; $r\sin\theta$ représente la projection de **r** dans le plan perpendiculaire à **B**.

Particularisons maintenant l'étude à un électron libre de charge q=-e ; le potentiel scalaire est nul et l'Hamiltonien se réduit à l'énergie cinétique. En choisissant un repère orthonormé tel que Oz soit parallèle à l'induction, la relation (3C.8) peut encore s'écrire :

$$H = \frac{1}{2m}\left[p^2 + \frac{e^2B^2}{c^2}\,\frac{x^2+y^2}{4} + \frac{eB}{c}(x\,p_y - y\,p_x)\right]$$

$$= \frac{1}{2m}\left[\left[p_x - \frac{m\omega}{2}\,y\right]^2 + \left[p_y + \frac{m\omega}{2}\,x\right]^2 + p_z^{\,2}\right] \qquad (3C.10)$$

où $\omega = \dfrac{eB}{mc}$ représente la pulsation de résonance cyclotronique. (3C.11)

On trouve finalement que l'électron décrit une hélice dont l'axe est parallèle à la direction du champ, la projection dans un plan perpendiculaire donnant un mouvement circulaire uniforme de pulsation ω, et que l'énergie de la particule est quantifiée dans la direction perpendiculaire au champ :

$$E = \left(N + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{p_z^{\,2}}{2m}\,. \qquad (3C.12)$$

Si la composante initiale p_z est nulle, l'énergie de l'électron placé dans un champ magnétique constant se réduit aux niveaux de Landau :

$$E_N = \left(N + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\,. \qquad (3C.13)$$

EFFET DIAMAGNETIQUE POUR UNE IMPURETE

Considérons par exemple le cas de l'accepteur constitué d'un centre lourd chargé négativement et d'un trou mobile chargé positivement. L'Hamiltonien du système en coordonnées atomiques se réduit à :

$$H_B = H_0 + H_l + H_d \tag{3D.1}$$

avec

$$H_0 = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{1}{r_1} \tag{3D.2}$$

$$H_l = -\frac{e}{2mc} L.B \tag{3D.3}$$

$$H_d = \frac{\gamma_A^2}{8} \rho_1^2 = \frac{\gamma_A^2}{8} (x_1^2 + y_1^2). \tag{3D.4}$$

H_0 est équivalent à l'Hamiltonien de l'atome d'hydrogène dont la solution pour l'état fondamental est donnée par

$$|1s\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} \tag{3D.5}$$

Quand le champ est suffisamment faible, les opérateurs H_l et H_d peuvent être traités en perturbation. L'opérateur H_l contenant $\frac{\partial}{\partial\phi}$ n'a aucune action sur la fonction et le déplacement d'énergie se réduit à :

$$\Delta E = \langle 1s|H_d|1s\rangle = \frac{\gamma_A^2}{4} \cdot |2E_A| . \tag{3D.6}$$

Les Hamiltoniens du donneur et de l'exciton se ramènent aussi à un système hydrogénoïde et les résultats sont identiques dans leurs systèmes d'énergie respectifs.

CHAPITRE 4 : ETAT FONDAMENTAL DU COMPLEXE (A^0, X) EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE INTENSE OU MOYEN

1) Introduction 127

2) Champ magnétique intense 128

2.1) Cas limite d'un champ très intense 128

2.2) Approximation adiabatique 131

2.3) Energie de l'état fondamental dans le mouvement transverse 133

2.4) Résolution de l'équation longitudinale 138

2.5) Résultats et discussion 140

3) Champ moyen 144

3.1) Choix de la fonction d'essai 144

3.2) Evaluation des éléments de matrice 145

3.3) Résultats et discussion 150

Figures

Fig. 4.1 : Comparaison des potentiels adiabatiques exact et approché . . . 141

Fig. 4.2 : Energies relatives de (A^0, X) en champ fort 142

Fig. 4.3 : Evolution du paramètre variationnel α 151

Fig. 4.4 : Comparaison des résultats avec les cas limites 153

Tableau

Tableau 4.1 : Paramètres du potentiel adiabatique 140

Appendice

A) Cas limite du champ très intense 155

Chapitre 4

ETAT FONDAMENTAL DU COMPLEXE (A^0,X) EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE INTENSE OU MOYEN

1) Introduction

Les progrès technologiques permettant d'atteindre des champs de plus en plus intenses, en tous cas au niveau des champs pulsés, il parait intéressant d'étudier du point de vue théorique l'énergie fondamentale du complexe (A^0,X) dans des champs intenses ou moyens. Cette étude est d'autant plus justifiée quand la constante diélectrique est grande et les masses effectives petites ; dans ce cas, le champ effectif ressenti par le matériau peut devenir très important. La méthode utilisée au chapitre précédent n'est plus valable quand les énergies magnétique et coulombienne sont du même ordre. De plus la fonction utilisée possédait une symétrie sphérique qui n'existe plus lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Nous nous proposons de définir une autre fonction d'onde pour les champs intenses ou moyens en suivant les travaux réalisés pour l'exciton. Depuis que SCHIFF et SNYDER (1939) ont introduit la méthode adiabatique pour les champs intenses, celle-ci a été largement utilisée aussi bien pour étudier l'impureté que l'exciton (YAFET et al. 1956, WALLIS et BOLDEN 1958, BOYLE et HOWARD 1961, ELLIOTT et LOUDON 1959, 1960). Pourtant, à part l'étude de l'effet Zeeman, peu de travaux théoriques sont consacrés au problème du complexe exciton-impureté neutre placé en champ magnétique intense. Nous pouvons citer l'article de RORISSON et al. (1984) qui analyse le spectre de photoluminescence de InP en champ magnétique intense, afin d'identifier les raies du complexe (D^0,X) dans les états fondamentaux et excités, d'après les règles de sélection. Ici, notre but est de déterminer les énergies du complexe ; dans un premier temps nous considérons le cas limite où le champ magnétique est tellement intense que le potentiel coulombien devient négligeable. Les trous et l'électron se comportent alors comme des particules libres et n'interagissent pas ; leurs mouvements dans la direction du champ et dans le plan perpendiculaire sont complètement indépendants. Pour des

champs moins intenses, les deux mouvements deviennent liés mais on peut les séparer au sens de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, nous réintroduisons alors le potentiel coulombien en perturbation, c'est la méthode adiabatique. Enfin, quand les champs deviennent moyens, nous cherchons directement la solution de l'équation de SCHRÖDINGER par une méthode variationnelle en choisissant une fonction similaire à celle proposée par ALDRICH et GREENE (1979) pour étudier les systèmes hydrogénoïdes. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec G. MUNSCHY, Directeur de Recherches au C.N.R.S. (Strasbourg).

2) Champ magnétique intense [*]

2.1) Cas limite d'un champ très intense

Nous nous plaçons dans les mêmes conditions qu'au chapitre précédent, c'est-à-dire un champ magnétique orienté suivant l'axe Oz ; dans le système de coordonnées atomiques, rappelons l'expression complète du Hamiltonien :

$$H = T + V \tag{4.1}$$

avec

$$V = \left[\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2e}} - \frac{1}{r_{1e}} \right] \tag{4.2}$$

et

$$T = \frac{1}{2}\left[-\nabla_1^2 - \gamma_A L_{1z} + \gamma_A^2 \frac{\rho_1^2}{4} \right] + \frac{1}{2}\left[-\nabla_2^2 - \gamma_A L_{2z} + \gamma_A^2 \frac{\rho_2^2}{4} \right] + \\ + \frac{1}{2}\left[-\nabla_e^2 + \gamma_A L_{ez} + \gamma_A^2 \frac{\rho_e^2}{4} \right] \sigma^{-1} \tag{4.3}$$

où $L_{\alpha z} = -i \frac{\partial}{\partial \phi_\alpha}$ sont les projections sur Oz des moments angulaires des particules. Puisque l'Hamiltonien n'est pas modifié par une rotation d'angle Φ quelconque autour de l'axe Oz, il commute avec l'opérateur moment angulaire total ($L = L_1 + L_2 + L_e$) et possède des fonctions propres communes avec ce dernier. On pourra donc faire apparaître un facteur $e^{iM\Phi}$ dans la fonction enveloppe. D'autre part, l'Hamiltonien commute aussi avec l'opérateur P_{12} qui échange les particules identiques et la fonction enveloppe devra avoir une parité définie par rapport à la permutation des deux trous.

[*] DUJARDIN F. et al. (1987b)

Pour des champs tels que $\gamma_A >> 1$, les énergies coulombiennes deviennent négligeables par rapport aux énergies magnétiques $\hbar\omega_c$. L'Hamiltonien du système se réduit alors à l'énergie cinétique que nous pouvons exprimer en coordonnées cylindriques, mieux adaptées à la symétrie du problème :

$$T = T_1 + T_2 + \sigma^{-1} T_e \tag{4.4}$$

avec

$$T_1 = \frac{1}{2}\left[- \partial^2{}_{\rho_1}{}^2 - \frac{1}{\rho_1}\partial_{\rho_1} - \frac{1}{\rho_1{}^2}\partial^2{}_{\phi_1}{}^2 - \partial^2{}_{z_1}{}^2 + i\gamma_A\,\partial_{\phi_1} + \gamma_A{}^2\,\frac{\rho_1{}^2}{4}\right] \tag{4.5}$$

et

$$T_e = \frac{1}{2}\left[- \partial^2{}_{\rho_e}{}^2 - \frac{1}{\rho_e}\partial_{\rho_e} - \frac{1}{\rho_e{}^2}\partial^2{}_{\phi_e}{}^2 - \partial^2{}_{z_e}{}^2 - i\gamma_A\,\partial_{\phi_e} + \gamma_A{}^2\,\frac{\rho_e^2}{4}\right] . \tag{4.6}$$

Dans ce cas les mouvements des trois particules sont indépendants et on peut chercher les solutions séparément ; par exemple, pour le trou 1, l'équation à résoudre est :

$$T_1\,\psi_1 = E_1\,\psi_1 . \tag{4.7}$$

La fonction peut alors se mettre sous la forme :

$$\psi_1 = e^{iM_1\phi_1}\,e^{ik_1z_1}\,R_1(\rho_1) \tag{4.8}$$

et en reportant dans (4.7), après simplification par $e^{iM_1\phi_1}\,e^{ik_1z_1}$, on obtient une équation qui détermine $R_1(\rho_1)$:

$$\left[\,\partial^2{}_{\rho_1}{}^2 + \frac{1}{\rho_1}\partial_{\rho_1} - \frac{M_1{}^2}{\rho_1{}^2} - k_1{}^2 + \gamma_A\,M_1 - \gamma_A{}^2\,\frac{\rho_1{}^2}{4} + 2\,E_1\right] R_1(\rho_1) = 0 . \tag{4.9}$$

La fonction $R_1(\rho_1)$ est donnée par : (cf Appendice 4A)

$$R_1(\rho_1) = \rho_1{}^{|M_1|}\exp\left(- \gamma_A{}^2\,\frac{\rho_1{}^2}{4}\right)\,{}_1F_1\left(-N_1 + \frac{|M_1| - M_1}{2}\,,\,|M_1| + 1\,;\,\gamma_A{}^2\,\frac{\rho_1{}^2}{2}\right) \tag{4.10}$$

où ${}_1F_1$ est une fonction hypergéométrique dégénérée et N_1 un nombre entier tel que

$N_1 \geq \frac{|M_1|-M_1}{2}$. L'énergie est alors donnée par :

$$E_1 = \frac{k_1^2}{2} + \left(N_1+\frac{1}{2}\right)\gamma_A \tag{4.11}$$

et se compose de deux termes ; le premier correspond à l'énergie cinétique du trou pour son mouvement libre dans la direction du champ et le second est quantifié pour le mouvement dans le plan perpendiculaire au champ, les niveaux obtenus étant les niveaux de Landau. Pour l'électron, on obtient une fonction similaire :

$$\psi_e\ (r_e) = e^{iM_e\phi_e}\ e^{ik_e z_e}\ R_e\ (\rho_e) \tag{4.12}$$

avec

$$R_e\ (\rho_e) = \rho_e^{|M_e|} \exp\left(-\gamma_A^2\ \frac{\rho_e^2}{4}\right) {}_1F_1\left(-N_e + \frac{|M_e| + M_e}{2}, |M_e| + 1\ ;\ \gamma_A^2\ \frac{\rho_e^2}{2}\right) \tag{4.13}$$

dans ce cas $N_e \geq \frac{|M_e| + M_e}{2}$ et l'énergie de l'électron est donnée par :

$$E_e = \frac{k_e^2}{2} + \left(N_e+\frac{1}{2}\right)\gamma_A\ . \tag{4.14}$$

La fonction enveloppe totale est définie par le produit des 3 fonctions :

$$F(r_1, r_2, r_e) = \psi_1(r_1)\ \psi_2(r_2)\ \psi_e\ (r_e)\ . \tag{4.15}$$

En effectuant le changement de variables :

$$\Phi_1 = \phi_1-\phi_e \qquad \Phi_2 = \phi_2-\phi_e \qquad \Phi = \phi_e \quad , \tag{4.16}$$

la fonction enveloppe devient :

$$F(r_1, r_2, r_e) = e^{iM_1\Phi_1}\ e^{iM_2\Phi_2}\ e^{iM\Phi}\ e^{ik_1z_1}\ e^{ik_2z_2}\ e^{ik_e z_e}\ R_1(\rho_1)\ R_2(\rho_2)\ R_e\ (\rho_e) \tag{4.17}$$

où $\quad M = M_1 + M_2 + M_e$ (4.18)

est un bon nombre quantique. L'énergie du complexe est donnée par :

$$E_{(A^0,X)} = \frac{k_1^2 + k_2^2 + \sigma^{-1} k_e^2}{2} + (N + 1) \gamma_A + \left(N_e + \frac{1}{2} \right) \sigma^{-1} \gamma_A \tag{4.19}$$

avec $\quad N = N_1 + N_2$. (4.20)

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique des trois particules pour leur mouvement dans la direction du champ et les termes suivants à l'énergie quantifiée pour le mouvement dans le plan perpendiculaire au champ. A noter que le niveau d'énergie est dégénéré en M_1, M_2, N_1 et N_2 ; par contre M, N_1+N_2 et N_e sont fixés. Nous retrouvons donc les niveaux de Landau qui sont les niveaux d'énergie de particules libres placées dans un champ magnétique. Ce résultat n'est valable en toute rigueur que quand les interactions coulombiennes sont inexistantes ; dans le cas contraire, les mouvements longitudinal et transverse deviennent liés . Pour des champs suffisamment intenses, nous pouvons généraliser la méthode adiabatique proposée par SCHIFF et SNYDER (1939) pour traiter les problèmes hydrogénoïdes. Dans ce cas, le potentiel coulombien (4.2) peut être considéré comme une perturbation et les deux mouvements être séparés au sens de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER. Cette méthode est développée dans le paragraphe suivant.

2.2) Approximation adiabatique

Dans un pemier temps, nous nous intéressons au mouvement transversal, pour des coordonnées z_i (i=1,2,e) fixées. En considérant le cas limite étudié précédemment, l'énergie associée au mouvement transversal se réduit à :

$$E_{N\,N_e} = (N + 1) \gamma_A + \left(N_e + \frac{1}{2} \right) \sigma^{-1} \gamma_A \, . \tag{4.21}$$

Puis nous considérons le potentiel coulombien comme une perturbation, l'énergie du mouvement transversal est alors définie par :

$$U^{M}_{N\,N_e} = E_{N\,N_e} + \Delta E^{M}_{N\,N_e} \tag{4.22}$$

où la correction ΔE est obtenue en diagonalisant l'opérateur V dans la base des fonctions transversales correspondant au niveau dégénéré. Ces fonctions peuvent s'écrire :

$$\Psi^{M_1\,M_2\,M\,\nu}_{N_1\,N_2\,N_e} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 + \nu\, P_{12}\right) \Psi^{M_1\,M_2\,M}_{N_1\,N_2\,N_e} \tag{4.23}$$

avec

$$\Psi^{M_1\,M_2\,M}_{N_1\,N_2\,N_e} = e^{iM_1\Phi_1}\, e^{iM_2\Phi_2}\, e^{iM\Phi}\, R_1(\rho_1)\, R_2(\rho_2)\, R_e(\rho_e) \tag{4.24}$$

et où $\nu = \pm 1$ permet de rendre la fonction symétrique ou antisymétrique par rapport à la permutation des coordonnées des deux trous réalisée par l'opérateur P_{12} . La solution de l'équation transverse est cherchée sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions de base :

$$\Psi^{\nu}_{M\,N\,N_e} = \sum_{M_1\,M_2\,N_1} C^{M_1\,M_2\,M\,\nu}_{N_1\,N_2\,N_e}\, \Psi^{M_1\,M_2\,M\,\nu}_{N_1\,N_2\,N_e} \,. \tag{4.25}$$

Les coefficients C et la correction ΔE seront obtenus en résolvant le système linéaire :

$$(\underset{\sim}{V} - \Delta E\, \underset{\sim}{S})\, \underset{\sim}{C} = 0 \tag{4.26}$$

où les éléments de matrice de $\underset{\sim}{V}$ et $\underset{\sim}{S}$ sont définis dans la base (4.23). Enfin, la fonction enveloppe totale est cherchée sous la forme :

$$F^{\mu\nu}_{M\,N\,N_e} = \Psi^{\nu}_{M\,N\,N_e}\, Z^{\mu}_{M\,N\,N_e} \tag{4.27}$$

où Z est une fonction des coordonnées z_i , symétrique (μ=1) ou antisymétrique (μ=-1) par rapport à la permutation des deux trous. La fonction enveloppe doit être solution de l'équation :

$$(V + T_t + T_z) F^{\mu\nu}_{M\,N\,N_e} = E^{\mu\nu}_{M\,N\,N_e} F^{\mu\nu}_{M\,N\,N_e} \tag{4.28}$$

où T_t et T_z représentent respectivement les composantes tranversale et longitudinale de l'opérateur énergie cinétique. D'après ce qui précède :

$$(V + T_t) \Psi^{\nu}_{M\,N\,N_e} = U^{M}_{N\,N_e} \Psi^{\nu}_{M\,N\,N_e} \cdot \tag{4.29}$$

D'autre part :

$$T_z \Psi^{\nu}_{M\,N\,N_e} Z^{\mu}_{M\,N\,N_e} = \Psi^{\nu}_{M\,N\,N_e} T_z Z^{\mu}_{M\,N\,N_e} \tag{4.30}$$

en supposant que $\Psi^{\nu}_{M\,N\,N_e}$ varie peu avec les coordonnées z_i, ce qui revient à négliger les dérivées partielles des coefficients C par rapport aux z_i . L'équation (4.28) se réduit alors à :

$$\left[U^{M}_{N\,N_e} - \frac{1}{2}\partial^2{}_{z_1}{}^2 - \frac{1}{2}\partial^2{}_{z_2}{}^2 - \frac{1}{2\sigma}\partial^2{}_{z_e}{}^2 \right] Z^{\mu}_{M\,N\,N_e} = E^{\mu\nu}_{M\,N\,N_e} Z^{\mu}_{M\,N\,N_e} \cdot \tag{4.31}$$

Dans ce cas le mouvement des particules devient quantifié également selon la direction du champ, par suite de l'interaction coulombienne.

2.3) Energie de l'état fondamental dans le mouvement transverse

L'état fondamental correspond au premier niveau de Landau caractérisé par $N_1 = N_2 = N_e = 0$; dans ce cas les conditions :

$$N_1 \geq \frac{|M_1|-M_1}{2} \qquad N_2 \geq \frac{|M_2|-M_2}{2} \qquad N_e \geq \frac{|M_e| + M_e}{2} \tag{4.32}$$

impliquent que $M_1 \geq 0$, $M_2 \geq 0$ et $M_e \leq 0$ et les fonctions hypergéométriques sont simplement égales à 1 . La fonction tranverse (4.24) devient après normalisation :

$$\Psi_{0\,0\,0}^{M_1\,M_2\,M} = \left[S_{M_1\,M_2\,M}^{M_1\,M_2\,M}\right]^{-1/2} e^{iM_1\Phi_1}\, e^{iM_2\Phi_2}\, e^{iM\Phi}\, \rho_1^{\lambda_1}\, \rho_2^{\lambda_2}\, \rho_e^{\lambda_e} \bullet$$

$$\bullet\ \exp\left[-\frac{\gamma_A^2}{4}(\rho_1^2+\rho_2^2+\rho_e^2)\right] \qquad (4.33)$$

avec $$S_{M_1\,M_2\,M}^{M_1\,M_2\,M} = \pi^3\, \lambda_1!\, \lambda_2!\, \lambda_e!\, \left(\frac{2}{\gamma_A}\right)^{\lambda_1+\lambda_2+\lambda_e+3} \qquad (4.34)$$

et $$\lambda_i = |M_i| \qquad (i=1,2,e). \qquad (4.35)$$

L'élément de matrice :

$$V_{M_1\,M_2\,M}^{M_1'\,M_2'\,M} = \langle \Psi_{0\,0\,0}^{M_1'\,M_2'\,M} |\ V\ | \Psi_{0\,0\,0}^{M_1\,M_2\,M} \rangle \qquad (4.36)$$

comporte 6 termes ; le premier s'écrit :

$$-\frac{1}{r_1}\Bigg|_{M_1\,M_2\,M}^{M_1'\,M_2'\,M} = -\,\delta_{M_1M_1'}\,\delta_{M_2M_2'}\,\frac{1}{\lambda_1!}\sqrt{\frac{\gamma_A}{2}}\,e^{\alpha_1}\sum_{i=0}^{\lambda_1} C_i^{\lambda_1}(-\alpha_1)^{\lambda_1-i}\,\Gamma\left[i+\frac{1}{2},\,\alpha_1\right] \qquad (4.37)$$

où $\alpha_1 = \frac{\gamma_A}{2} z_1^2$, les $C_i^{\lambda_1}$ sont les coefficients du binôme et Γ est la fonction Gamma incomplète (ABRAMOWITZ p 260, GRADSHTEYN p 940). On remarque que la matrice correspondante sera diagonale. Toutefois, cette expression ne permet pas de poursuivre les calculs ultérieurs de manière analytique, aussi sommes nous amenés à trouver une expression approchée plus simple, en adoptant la démarche suivie par ELLIOTT et LOUDON (1959 et 1960) dans l'étude de l'exciton en champ magnétique. Quand $z_1 \to 0$, l'expression ci-dessus conduit à :

$$\lim_{z_1\to 0} \quad -\frac{1}{r_1}\Bigg|_{M_1\,M_2\,M}^{M_1\,M_2\,M} = -\frac{1}{\beta_1} \qquad (4.38)$$

avec

$$\frac{1}{\beta_1} = \frac{1}{\lambda_1!}\sqrt{\frac{\gamma_A}{2}}\,\Gamma\left(\lambda_1+\frac{1}{2},0\right) = \frac{1}{\lambda_1!}\sqrt{\frac{\pi\gamma_A}{2}}\,\frac{(2\lambda_1-1)!!}{2^{\lambda_1}}\,. \tag{4.39}$$

D'autre part, quand $z_1 \to \pm\infty$, r_1 peut être remplacé par $|z_1|$ et on obtient simplement :

$$\lim_{z_1\to\pm\infty} -\frac{1}{r_1}\Bigg|\begin{matrix} M_1\ M_2\ M \\ M_1\ M_2\ M \end{matrix} = -\frac{1}{|z_1|}\,. \tag{4.40}$$

On utilise donc une forme approchée pour cet élément de matrice :

$$-\frac{1}{r_1}\Bigg|\begin{matrix} M_1'\ M_2'\ M \\ M_1\ M_2\ M \end{matrix} \simeq -\frac{1}{\beta_1+|z_1|}\,\delta_{M_1M_1'}\,\delta_{M_2M_2'}\,. \tag{4.41}$$

Quant aux éléments de matrice de $\left(-\frac{1}{r_2}\right)$ et $\left(\frac{1}{r_e}\right)$, ils ont des expressions similaires pouvant être déduites de la précédente par permutation circulaire des indices. L'évaluation des autres éléments de matrice est beaucoup plus fastidieuse ; par exemple, pour l'élément de $\left(-\frac{1}{r_{1e}}\right)$ on trouve quand $|z_1-z_e| \to \infty$:

$$\lim_{|z_1-z_e|\to\infty} -\frac{1}{r_{1e}}\Bigg|\begin{matrix} M_1'\ M_2'\ M \\ M_1\ M_2\ M \end{matrix} = \frac{l_1!\,l_e!}{\sqrt{\lambda_1!\,\lambda_1'!\,\lambda_e!\,\lambda_e'!}}\,\frac{(1/2,n)}{n!}\sqrt{\frac{\gamma_A}{2}}\,\delta_{M_2M_2'}\,\alpha_{1e}^{-n-\frac{1}{2}} \tag{4.42}$$

avec $\quad l_1 = \max(\lambda_1,\lambda_1') \qquad l_e = \max(\lambda_e,\lambda_e')$ (4.43)

$$n = |M_1-M_1'| = |M_e-M_e'| \tag{4.44}$$

$$(1/2,n) = \frac{(2n-1)!!}{2^n} \tag{4.45}$$

$$\alpha_{1e} = \frac{\gamma_A}{2}(z_1-z_e)^2\,. \tag{4.46}$$

La matrice correspondante n'est pas diagonale mais le quotient d'un élément extra-diagonal par un élément diagonal est de l'ordre de :

$$\left[\frac{\gamma_A}{2}(z_1-z_e)^2\right]^{-|M_1-M_1'|} . \tag{4.47}$$

Les éléments extra-diagonaux sont donc d'autant plus négligeables que γ_A et $|z_1-z_e|$ sont grands et on peut ne pas en tenir compte en première approximation ; les éléments diagonaux se réduisent simplement à :

$$\lim_{|z_1-z_e|\to\infty} -\frac{1}{r_{1e}}\Bigg|_{M_1\ M_2\ M}^{M_1\ M_2\ M} = -\frac{1}{|z_1-z_e|} . \tag{4.48}$$

D'autre part quand $|z_1-z_e| \to 0$, les éléments diagonaux se réduisent à :

$$\lim_{|z_1-z_e|\to 0} \frac{1}{r_{1e}}\Bigg|_{M_1\ M_2\ M}^{M_1\ M_2\ M} = -\frac{1}{\beta_{1e}} \tag{4.49}$$

avec $$\frac{1}{\beta_{1e}} = \sqrt{\frac{\gamma_A}{2}}\ \frac{1}{\lambda_1!\ \lambda_e!}\ \Gamma\left(\lambda_1+\lambda_2+\frac{3}{2}\right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(1/2\,,2j)\ (\lambda_1+j)!\ (\lambda_e+j)!}{(\lambda_1+\lambda_e+2j+1)\ j!\ j!} . \tag{4.50}$$

Les éléments de matrice seront donc approximés par :

$$-\frac{1}{r_{1e}}\Bigg|_{M_1\ M_2\ M}^{M_1'\ M_2'\ M} = -\frac{1}{\beta_{1e}+|z_1-z_e|}\,\delta_{M_1M_1'}\,\delta_{M_2M_2'} . \tag{4.51}$$

Des expressions analogues peuvent être obtenues pour les éléments de matrice de $(-1/r_{2e})$ et $(1/r_{12})$ en effectuant les permutations circulaires sur les indices. Nous exprimons ensuite les éléments de matrice de $\underset{\sim}{V}$ dans la base des fonctions symétrisées ou antisymétrisées. Pour $M_1 = M_2$, les fonctions sont symétriques ; pour $M_1 \neq M_2$ on définit :

$$\Psi_{0\,0\,0}^{M_1\,M_2\,M\,\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 + \nu\, P_{12}\right) \Psi_{0\,0\,0}^{M_1\,M_2\,M} \tag{4.52}$$

Dans cette base, l'élément de $\left(-\frac{1}{r_1}\right)$ devient :

$$-\frac{1}{r_1}\Bigg|_{M_1\,M_2\,M\,\nu}^{M_1'\,M_2'\,M\,\nu} = -\frac{1}{2}\langle\Psi_{0\,0\,0}^{M_1'\,M_2'\,M}|\,\frac{1}{r_1}\,|\Psi_{0\,0\,0}^{M_1\,M_2\,M}\rangle$$

$$-\frac{1}{2}\langle\Psi_{0\,0\,0}^{M_2'\,M_1'\,M}|\,\frac{1}{r_1}\,|\Psi_{0\,0\,0}^{M_2\,M_1\,M}\rangle \tag{4.53}$$

On trouve alors :

$$\lim_{z_1 \to 0} -\frac{1}{r_1}\Bigg|_{M_1\,M_2\,M\,\nu}^{M_1'\,M_2'\,M\,\nu} = -\frac{1}{2}\left(\beta_1^{-1} + \beta_2^{-1}\right) \tag{4.54}$$

et

$$\lim_{z_1 \to \pm\infty} -\frac{1}{r_1}\Bigg|_{M_1\,M_2\,M\,\nu}^{M_1'\,M_2'\,M\,\nu} = -\frac{1}{|z_1|}\,. \tag{4.55}$$

D'où l'approximation :

$$-\frac{1}{r_1}\Bigg|_{M_1\,M_2\,M\,\nu}^{M_1'\,M_2'\,M\,\nu} \simeq -\frac{1}{\gamma_{12} + |z_1|} \tag{4.56}$$

avec $\quad \gamma_{12}^{-1} = \frac{1}{2}\left(\beta_1^{-1} + \beta_2^{-1}\right)\,. \tag{4.57}$

De même, on obtient :

$$-\frac{1}{r_{1e}}\Bigg|_{M_1\,M_2\,M\,\nu}^{M_1'\,M_2'\,M\,\nu} \simeq -\frac{1}{\epsilon_{12} + |z_1 - z_e|} \tag{4.58}$$

avec $\epsilon_{12}^{-1} = \frac{1}{2} (\beta_{1e}^{-1} + \beta_{2e}^{-1})$. (4.59)

Finalement, on obtient l'expression du potentiel adiabatique :

$$U^M_{0\,0} = \gamma_A + \frac{1}{2} \sigma^{-1} \gamma_A - \frac{1}{\gamma_{12} + |z_1|} - \frac{1}{\gamma_{12} + |z_2|} + \frac{1}{\beta_e + |z_e|} - \frac{1}{\epsilon_{12} + |z_1 - z_e|} - \frac{1}{\epsilon_{12} + |z_2 - z_e|} + \frac{1}{\beta_{12} + |z_1 - z_2|} . \quad (4.60)$$

2.4) Résolution de l'équation longitudinale

Il reste à résoudre l'équation (4.31) avec l'expression trouvée précédemment du potentiel adiabatique $U^M_{0\,0}$. Pour celà, nous utilisons la méthode variationnelle avec une fonction d'essai à quatre termes :

$$Z^{\mu}_{M\,0\,0} = \sum_{ijk} C_{ijk}\, \phi^{\mu}_{ijk} \quad (4.61)$$

$$\phi^{\mu}_{ijk} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + \mu P_{12}) \phi_{ijk} \qquad \text{avec } \mu = \pm 1 \quad (4.62)$$

$$\phi_{ijk} = \exp (- a_i z_1^2 - a_j z_2^2 - b_k z_e^2) . \quad (4.63)$$

Les paramètres a_i , a_j , b_k et C_{ijk} sont les paramètres à déterminer en minimisant l'énergie $E^{\mu\nu}_{M\,0\,0}$. Pour un jeu a_i , a_j , b_k fixé, les C_{ijk} sont obtenus en résolvant le système aux valeurs propres :

$$\sum_{ijk} C_{ijk} \langle \phi^{\mu}_{i'j'k'} | H_z - E | \phi^{\mu}_{ijk} \rangle = 0 \quad (4.64)$$

avec

$$H_z = U^M_{0\,0} + T_z \quad (4.65)$$

$$T_z = - \frac{1}{2} \partial^2_{z_1^2} - \frac{1}{2} \partial^2_{z_2^2} - \frac{1}{2\sigma} \partial^2_{z_e^2} . \quad (4.66)$$

Dans la base (4.63), les intégrales de recouvrement et les éléments de matrice de T_z s'obtiennent de manière exacte :

$$S_{ijk}^{i'j'k'} = \langle \phi_{i'j'k'} | \phi_{ijk} \rangle = \frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{(a_i + a_{i'})(a_j + a_{j'})(b_k + b_{k'})}} \tag{4.67}$$

$$T_{ijk}^{i'j'k'} = \langle \phi_{i'j'k'} \mid T_z \mid \phi_{ijk} \rangle = \left[\frac{a_i\, a_{i'}}{a_i + a_{i'}} + \frac{a_j\, a_{j'}}{a_j + a_{j'}} + \frac{b_k\, b_{k'}}{b_k + b_{k'}} \right] S_{ijk}^{i'j'k'} \tag{4.68}$$

Quant aux éléments de matrice du potentiel adiabatique, ils s'expriment en fonction d'intégrales pouvant être calculées numériquement par la méthode de quadrature de Gauss ; il s'agit d'intégrales du type :

$$I(a) = \int_0^\infty \frac{dt}{1+t}\, e^{-at^2} . \tag{4.69}$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned} U_{ijk}^{i'j'k'} = \langle \phi_{i'j'k'} \mid U_{0\,0}^{M} \mid \phi_{ijk} \rangle = \\ & \left(1 + \frac{1}{2\sigma} \right) S_{ijk}^{i'j'k'} - \frac{2\pi}{\sqrt{(a_j + a_{j'})(b_k + b_{k'})}} I\,[(a_i + a_{i'})\gamma_{12}^2] \\ & - \frac{2\pi}{\sqrt{(a_i + a_{i'})(b_k + b_{k'})}} I\,[(a_j + a_{j'})\gamma_{12}^2] + \frac{2\pi}{\sqrt{(a_i + a_{i'})(a_j + a_{j'})}} I\,[(b_k + b_{k'})\,\beta_e^2] \\ & + \frac{2\pi}{\sqrt{(a_i + a_{i'} + a_j + a_{j'})(b_k + b_{k'})}}\, I \left[\frac{\beta_{12}^2}{(a_i + a_{i'})^{-1} + (a_j + a_{j'})^{-1}} \right] \\ & - \frac{2\pi}{\sqrt{(a_i + a_{i'})(a_j + a_{j'} + b_k + b_{k'})}}\, I \left[\frac{\epsilon_{12}^2}{(a_j + a_{j'})^{-1} + (b_k + b_{k'})^{-1}} \right] \\ & - \frac{2\pi}{\sqrt{(a_j + a_{j'})(a_i + a_{i'} + b_k + b_{k'})}}\, I \left[\frac{\epsilon_{12}^2}{(a_i + a_{i'})^{-1} + (b_k + b_{k'})^{-1}} \right] . \end{aligned} \tag{4.70}$$

Les éléments de matrice dans la base (4.62) s'en déduisent facilement ; on obtient, par exemple :

$$\langle \phi^{\mu}_{ijk} \mid T_z \mid \phi^{\mu}_{ijk} \rangle = \frac{1}{2} \langle (1 + \mu P_{12}) \phi_{i'j'k'} \mid T_z \mid (1 + \mu P_{12}) \phi_{ijk} \rangle$$
$$= \frac{1}{2} \langle \phi_{i'j'k'} \mid T_z \mid \phi_{ijk} \rangle + \frac{1}{2} \langle P_{12} \phi_{i'j'k'} \mid T_z \mid P_{12} \phi_{ijk} \rangle$$
$$+ \frac{\mu}{2} \langle P_{12} \phi_{i'j'k'} \mid T_z \mid \phi_{ijk} \rangle + \frac{\mu}{2} \langle \phi_{i'j'k'} \mid T_z \mid P_{12} \phi_{ijk} \rangle . \qquad (4.71)$$

L'opérateur T_z étant symétrique par rapport à P_{12} , le premier terme est égal au deuxième, de même le troisième et le quatrième sont identiques. On obtient alors :

$$T^{i'j'k'\mu}_{ijk} = \langle \phi_{i'j'k'} \mid T_z \mid \phi_{ijk} \rangle + \mu \langle \phi_{i'j'k'} \mid T_z \mid P_{12} \phi_{ijk} \rangle = (1 + \mu P_{ij}) T^{i'j'k'}_{ijk} . \qquad (4.72)$$

où P_{ij} permute les coefficients a_i et a_j car $P_{12} \phi_{ijk} = P_{ij} \phi_{ijk}$. La même relation est valable pour les intégrales de recouvrement et pour les éléments de matrice du potentiel adiabatique.

2.5) Résultats et discussion

Les coefficients du potentiel adiabatique sont donnés dans le tableau (4.1) ci-dessous pour un champ effectif égal à l'unité. Les valeurs pour un champ quelconque s'en déduisent en multipliant par $\sqrt{\gamma_A}$.

M_i	M_j	β_i	β_{ij}
0	0	0.79788	0.79788
1	0	1.59577	1.06385
1	1	1.59577	1.59577
2	0	2.12769	1.16056
2	1	2.12769	1.82374
2	2	2.12769	2.12769
3	0	2.55323	1.21582
3	1	2.55323	1.96402
3	2	2.55323	2.32112
3	3	2.55323	2.55323

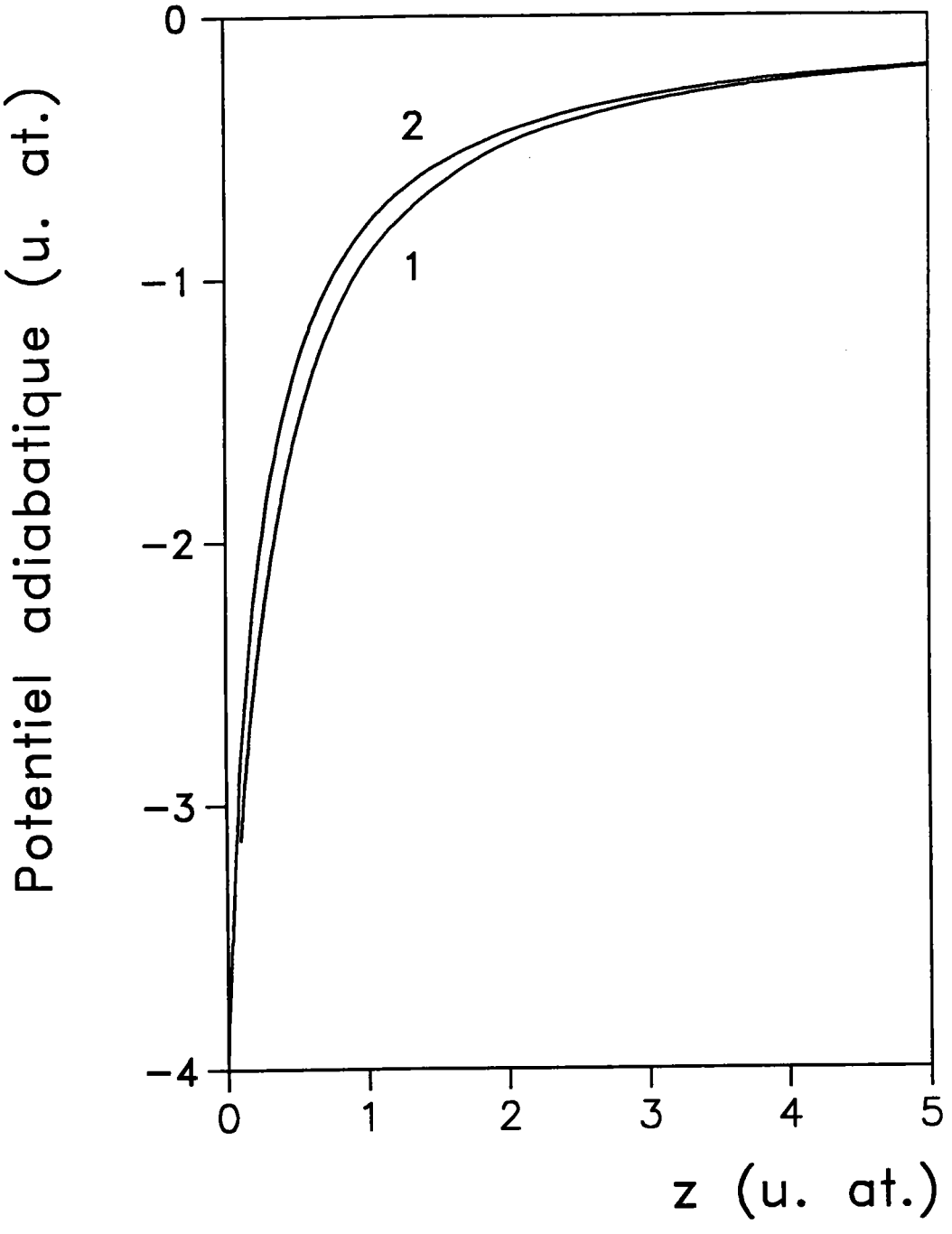


Fig 4.1 : Potentiel adiabatique exact (1) et approché (2) pour $\gamma_A = 10$ dans le cas de l'interaction trou–impureté ionisée.

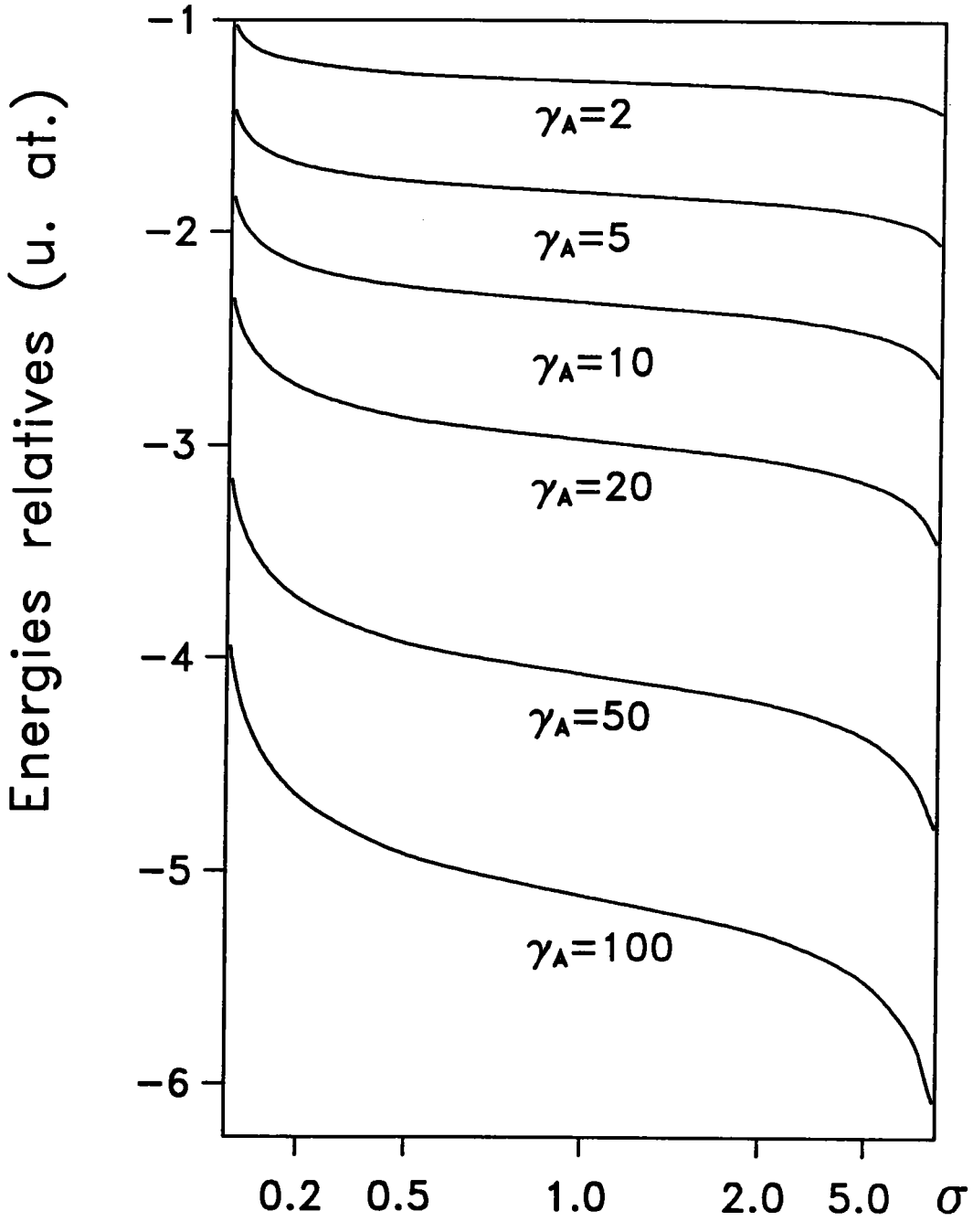


Fig 4.2 : Energies du complexe (A^0,X) pour différentes valeurs de γ_A. L'origine des énergies est le premier niveau de Landau du triplet ehh.

A partir de ces paramètres, nous pouvons comparer le potentiel approché au potentiel réel. C'est ce que nous avons fait dans le cas particulier du potentiel d'interaction entre l'impureté ionisée et le trou (fig. 4.1). Nous constatons que les deux courbes sont très voisines et coïncident tout à fait pour $z_i = 0$ ou quand z_i devient grand ; l'approximation semble donc raisonnable. L'état fondamental est supposé correspondre à des valeurs nulles des nombres quantiques M_i et à une fonction Z^μ symétrique ($\mu = +1$) ; cette hypothèse a été vérifiée avec succès pour des valeurs particulières de σ et γ_A ($\sigma = 5$, $\gamma_A = 10$) :

μ	M_1	M_2	M_e	E(u. at.)
1	0	0	0	-2.46
-1	0	0	0	-1.64
1	1	0	-1	-1.43

Nous choisissons donc une fonction Ψ comprenant un seul terme ($M_1 = M_2 = M_e = 0$) et une fonction Z^μ symétrique, à quatre termes. Le calcul variationnel permet de déterminer les paramètres non linéaires a_i , a_j , b_k ainsi que les coefficients du développement C_{ijk} et l'énergie du complexe. Les énergies relatives au niveau de Landau sont reportées sur la figure (4.2) en fonction du rapport des masses σ pour diverses valeurs de champ effectif. Elles montrent que le champ magnétique renforce la liaison due au potentiel coulombien. Toutefois, nos résultats apparaissent meilleurs pour des valeurs de σ faibles car la fonction d'onde choisie ne tient pas compte des corrélations entre les particules mobiles.

3) Champ moyen [*]

Dans le cas de champs moyens, le potentiel coulombien ne peut plus être négligé ou traité en perturbation ; les mouvements dans la direction du champ et la direction transverse ne sont plus séparables et il faut chercher la solution de l'équation de SCHRÖDINGER complète par la méthode variationnelle.

3.1) Choix de la fonction d'essai

La fonction d'essai est développée sur une base obtenue en généralisant les fonctions utilisées par ALDRICH et GREENE (1979) dans l'étude de l'exciton en champ magnétique :

$$\psi = \rho^{|m|}\, e^{im\phi}\, z^q\, e^{-\alpha\rho^2}\, e^{-\beta z^2} \,. \tag{4.73}$$

Le système étant invariant pour une rotation autour de l'axe des z, le facteur $e^{im\phi}$ peut être séparé ; le facteur $\rho^{|m|}$ est inclus pour produire un comportement régulier à l'origine et le facteur z^q précise la parité de la fonction par rapport à une réflection dans le plan horizontal. L'état fondamental a été obtenu par ces auteurs pour q = 0 aussi nous conservons cette valeur et nous définissons une base symétrisée par action de l'opérateur P_{12} qui permute les coordonnées des trous 1 et 2 :

$$\Psi_j = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + P_{12})\, \psi_j \tag{4.74a}$$

avec

$$\psi_j = \psi_{1j}\, \psi_{2j}\, \psi_{ej} \tag{4.74b}$$

et

$$\psi_{1j} = \rho_1^{|M_{1j}|}\, e^{i M_{1j} \phi_1}\, e^{-\alpha_{1j} \rho_1^2}\, e^{-\beta_{1j} z_1^2} \tag{4.74c}$$

les autres fonctions s'en déduisant aisément. L'indice j correspond à un choix des moments angulaires M_1, M_2, M_e ; comme dans l'étude précédente, le système est invariant dans une rotation autour de la direction du champ, aussi nous pouvons effectuer le changement de variables (4.16) afin de remplacer le produit $e^{iM_1 \phi_1}\, e^{iM_2 \phi_2}$

[*] DUJARDIN F. et al. (1988)

$e^{iM_e \phi_e}$ par $e^{iM_1 \Phi_1} e^{iM_2 \Phi_2} e^{iM \Phi}$ où $M = M_1 + M_2 + M_e$ est un bon nombre quantique. La fonction d'essai définie par combinaison linéaire des fonctions de base :

$$\Psi = \sum_j C_j \Psi_j \tag{4.75}$$

doit être solution de $H\Psi = E\Psi$ ce qui conduit à un système aux valeurs propres :

$$\sum_j C_j \langle \Psi_i \mid H - E \mid \Psi_j \rangle = 0 \tag{4.76}$$

avec $$\langle \Psi_i \mid H \mid \Psi_j \rangle = \langle \psi_i \mid H \mid \psi_j \rangle + \langle \psi_i \mid H \mid P_{12} \psi_j \rangle \tag{4.77}$$

car l'Hamiltonien commute avec l'opérateur P_{12} . Le deuxième élément de matrice s'obtient à partir du premier en échangeant les paramètres de la fonction ψ_j relatifs aux deux trous.

3.2) Evaluation des éléments de matrice

Les intégrales de recouvrement s'obtiennent facilement :

$$S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$$
$$= \frac{\pi^{9/2} \; \lambda_{1i}! \, \lambda_{2i}! \, \lambda_{ei}! \; \delta_{M_{1i},M_{1j}} \; \delta_{M_{2i},M_{2j}} \; \delta_{M_{ei},M_{ej}}}{(\alpha_{1i} + \alpha_{1j})^{\lambda_{1i}+1} (\alpha_{2i} + \alpha_{2j})^{\lambda_{2i}+1} (\alpha_{ei} + \alpha_{ej})^{\lambda_{ei}+1} \sqrt{(\beta_{1i} + \beta_{1j})(\beta_{2i} + \beta_{2j})(\beta_{ei} + \beta_{ej})}} \tag{4.78}$$

avec $$\lambda_{ki} = |M_{ki}| \qquad (k=1,2,e) \tag{4.79}$$

Les éléments de matrice de l'opérateur énergie cinétique sont proportionnels aux S_{ij} :

$$T_{ij} = \langle \Psi_i \mid T \mid \Psi_j \rangle = S_{ij} \Bigg[\left(\frac{\gamma_A^2}{8} + 2\,\alpha_{1i}\,\alpha_{1j} \right) \frac{\lambda_{1i}+1}{\alpha_{1i}+\alpha_{1j}} + \frac{\beta_{1i}\,\beta_{1j}}{\beta_{1i}+\beta_{1j}} - \frac{1}{2}\,\gamma_A\,M_{1i} +$$

$$+ \left(\frac{\gamma_A^2}{8} + 2\,\alpha_{2i}\,\alpha_{2j} \right) \frac{\lambda_{2i}+1}{\alpha_{2i}+\alpha_{2j}} + \frac{\beta_{2i}\,\beta_{2j}}{\beta_{2i}+\beta_{2j}} - \frac{1}{2}\,\gamma_A\,M_{2i}$$

$$+ \sigma^{-1} \left\{ \left(\frac{\gamma_A^2}{8} + 2\,\alpha_{ei}\,\alpha_{ej} \right) \frac{\lambda_{ei}+1}{\alpha_{ei}+\alpha_{ej}} + \frac{\beta_{ei}\,\beta_{ej}}{\beta_{ei}+\beta_{ej}} + \frac{1}{2}\,\gamma_A\,M_{ei} \right\} \Bigg] \tag{4.80}$$

L'élément de matrice du potentiel comporte 6 termes ; par exemple, on a :

$$\langle \Psi_i \mid -\frac{1}{r_1} \mid \Psi_j \rangle = -\,2\pi\,\delta_{M_{1i}\,M_{1j}} \int_{-\infty}^{\infty} dz_1\, e^{-(\beta_{1i}+\beta_{1j})z_1^2} \bullet$$

$$\bullet \int_0^{\infty} d\rho_1\, \frac{\rho_1^{\lambda_{1i}+\lambda_{1j}+1}}{\sqrt{\rho_1^2+z_1^2}}\, e^{-(\alpha_{1i}+\alpha_{1j})\rho_1^2} \tag{4.81}$$

Comme dans les calculs relatifs au champ intermédiaire, l'intégration exacte sur ρ_1 conduit à une fonction Γ qui ne permet pas de poursuivre les calculs de manière analytique sur z_1 aussi nous remplaçons l'intégrale sur ρ_1 par une expression approchée en étudiant les cas limites $z_1 \to 0$ et $z_1 \to \pm\infty$. On obtient alors :

$$\int_0^{\infty} d\rho_1\, \frac{\rho_1^{\lambda_{1i}+\lambda_{1j}+1}}{\sqrt{\rho_1^2+z_1^2}}\, e^{-(\alpha_{1i}+\alpha_{1j})\rho_1^2} \simeq \frac{a_{1ij}}{b_{1ij}+|z_1|} \tag{4.82}$$

avec $$a_{1ij} = \frac{\lambda_{1i}\,!}{2\,(\alpha_{1i}+\alpha_{1j})^{\lambda_{1i}+1}} \quad \text{et} \quad b_{1ij} = \frac{\lambda_{1i}\,!}{(1/2\,,\lambda_{1i})\,\sqrt{\pi\,(\alpha_{1i}+\alpha_{1j})}} \tag{4.83}$$

Après intégration sur z_1 , on obtient finalement :

$$\langle \Psi_i \mid -\frac{1}{r_1} \mid \Psi_j \rangle = -\,\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,(\beta_{1i}+\beta_{1j})^{1/2}\, I\,[\,(\beta_{1i}+\beta_{1j})\,b_{1ij}^2\,]\,S_{ij} \tag{4.84}$$

et des expressions similaires pour les éléments de matrice de $-\frac{1}{r_2}$ et $\frac{1}{r_e}$, avec la fonction I(a) définie en (4.69). Les autres éléments de matrice du potentiel décrivent

les interactions entre deux particules. Prenons par exemple l'interaction entre les deux trous, c'est à dire l'élément de matrice de $-\frac{1}{r_{12}}$; on peut intégrer directement sur ρ_e , z_e et ϕ_e , puis effectuer les changements de variables $\Phi = \phi_1 - \phi_2$, $\Phi_2 = \phi_2$ et intégrer sur Φ_2 ; il reste alors :

$$\langle \Psi_i \mid -\frac{1}{r_{12}} \mid \Psi_j \rangle = -\frac{2\,\pi^{5/2}\,\lambda_{ei}!\;\delta_{M_{1i}+M_{2i},\,M_{1j}+M_{2j}}\;\delta_{M_{ei},\,M_{ej}}}{(\alpha_{ei}+\alpha_{ej})^{\lambda_{ei}+1}\,(\beta_{ei}+\beta_{ej})^{1/2}} \bullet$$

$$\bullet \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2\; e^{-(\beta_{1i}+\beta_{1j})z_1^2}\; e^{-(\beta_{2i}+\beta_{2j})z_2^2}\; I_{\rho_1\rho_2} \qquad (4.85)$$

avec $$I_{\rho_1\rho_2} = \int_0^{\infty} d\rho_1 \left[\rho_1^{\lambda_{1i}+\lambda_{1j}+1}\right] e^{-(\alpha_{1i}+\alpha_{1j})\rho_1^2} \bullet$$

$$\bullet \int_0^{\infty} d\rho_2 \left[\rho_2^{\lambda_{2i}+\lambda_{2j}+1}\right] e^{-(\alpha_{2i}+\alpha_{2j})\rho_2^2}\; I_\Phi \qquad (4.86)$$

et

$$I_\Phi = \int_0^{2\pi} d\Phi\; \frac{e^{in\Phi}}{\sqrt{\rho_1^2+\rho_2^2-2\rho_1\rho_2\cos\Phi+(z_1-z_2)^2}} \qquad (4.87)$$

avec $n = |M_{1i} - M_{1j}| = |M_{2i} - M_{2j}|$. (4.88)

Le calcul de I_Φ est réalisé en posant :

$$a = \rho_1^2 + \rho_2^2 + (z_1-z_2)^2 \qquad b = -2\rho_1\rho_2 \qquad (4.89)$$

et en développant le dénominateur en une série infinie ; on obtient alors

$$(a + b\cos\Phi)^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{a}} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(1/2\,,\nu)}{\nu!} \left[-\frac{b}{a}\cos\Phi\right]^{\nu} \qquad (4.90)$$

et

$$I_{\Phi} = 2\pi \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(1/2\,,\,n+2j)\,(-b)^{n+2j}}{2^{n+2j}\,(n+j)!\;j!\;a^{n+2j+\frac{1}{2}}} \tag{4.91}$$

d'où

$$I_{\rho_1\rho_2} = 2\pi \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(1/2\,,\,n+2j)}{2^{n+2j}\,(n+j)!\;j!}\,J(|z_1-z_2|) \tag{4.92}$$

avec

$$J(|z_1-z_2|) = \int_0^{\infty} d\rho_1 \left(\rho_1^{\lambda_{1i}+\lambda_{1j}+1}\right) e^{-(\alpha_{1i}+\alpha_{1j})\rho_1^2} \bullet$$

$$\bullet \int_0^{\infty} d\rho_2 \left(\rho_2^{\lambda_{2i}+\lambda_{2j}+1}\right) e^{-(\alpha_{2i}+\alpha_{2j})\rho_2^2} \frac{(2\rho_1\rho_2)^{n+2j}}{[\rho_1^2+\rho_2^2+(z_1-z_2)^2]^{n+2j+\frac{1}{2}}} \tag{4.93}$$

Cette dernière intégrale ne peut être calculée exactement aussi nous cherchons à la remplacer par une forme approchée quand $|z_1-z_2|$ tend vers 0 ou vers l'infini. Finalement, quand $|z_1-z_2| \to 0$, on obtient :

$$\lim_{|z_1-z_2|\to 0} I_{\rho_1\rho_2} = \frac{\pi}{2} \sum_{q=0}^{\infty} \frac{A^q}{q!}\,\Gamma(l) \left[\frac{C(l_1,l_2,n,q)}{(\alpha_{2i}+\alpha_{2j})^{l}} + (-1)^q \frac{C(l_2,l_1,n,q)}{(\alpha_{1i}+\alpha_{1j})^{l}} \right] \tag{4.94}$$

avec $\quad l = l_1 + l_2 - n + q + \frac{3}{2} \qquad\qquad A = \frac{1}{2}(\alpha_{2i}+\alpha_{2j}-\alpha_{1i}-\alpha_{1j})$ (4.95)

$$C(l_1,l_2,n,q) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(1/2\,,\,n+2j)}{2^{l_1+l_2+2j+1}\,(n+j)!\;j!} \sum_{m=0}^{l_2+j} \frac{(l_2+j)!\,(l_1+j+q)!}{(l_2+j-m)!\,(l_1+j+q+m+1)!} \tag{4.96}$$

Quand $|z_1-z_2| \to \infty$,

$$\lim_{|z_1-z_2|\to\infty} I_{\rho_1\rho_2} = \frac{\pi\, l_1!\, l_2!\,(1/2\,,\,n)}{2n!\,(\alpha_{1i}+\alpha_{1j})^{l_1+1}\,(\alpha_{2i}+\alpha_{2j})^{l_2+1}\,|z_1-z_2|^{2n+1}} \tag{4.97}$$

Nous utiliserons donc l'approximation :

$$I_{\rho_1\rho_2} = \frac{a_{12}}{b_{12} + |z_1 - z_2|^{2n+1}} \tag{4.98}$$

avec $$a_{12} = \frac{\pi\, l_1!\, l_2!\, (1/2\,,\, n)}{2n!\, (\alpha_{1i} + \alpha_{1j})^{l_1+1}\, (\alpha_{2i} + \alpha_{2j})^{l_2+1}} \tag{4.99}$$

et b_{12} est défini par $\lim\limits_{|z_1 - z_2| \to 0} I_{\rho_1\rho_2} = \dfrac{a_{12}}{b_{12}}$. (4.100)

Après intégration sur z_1 et z_2 , on obtient :

$$\langle \Psi_i \,|\, -\frac{1}{r_{12}} \,|\, \Psi_j \rangle =$$
$$- \frac{2\,\pi^4\, \lambda_{ei}!\, l_1!\, l_2!\, (1/2\,,\, n)\, \delta_{M_{ei}\,,\, M_{ej}}\, \delta_{M_{1i} + M_{2i}\,,\, M_{1i} + M_{2j}}}{2n!\, (\alpha_{1i} + \alpha_{1j})^{l_1+1}\, (\alpha_{2i} + \alpha_{2j})^{l_2+1}\, (\alpha_{ei} + \alpha_{ej})^{\lambda_{ei}+1}\, (\beta_{ei} + \beta_{ej})^{1/2}} \bullet$$
$$\bullet \frac{I_{2n+1}(\delta)}{\sqrt{(\beta_{ei} + \beta_{ej})\,(\beta_{1i} + \beta_{1j} + \beta_{2i} + \beta_{2j})}\; b_{12}^{\frac{2n}{2n+1}}} \tag{4.101}$$

avec $$I_{2n+1}(\delta) = \int_0^\infty \frac{e^{-\delta u^2}\, du}{1 + u^{2n+1}} \tag{4.102}$$

et $$\delta = \frac{(\beta_{1i} + \beta_{1j})(\beta_{2i} + \beta_{2j})}{\beta_{1i} + \beta_{1j} + \beta_{2i} + \beta_{2j}}\, b_{12}^{\frac{2}{2n+1}} . \tag{4.103}$$

Les éléments de matrice de $\dfrac{1}{r_{1e}}$ et $\dfrac{1}{r_{2e}}$ s'obtiennent facilement par permutation des indices et sont positifs.

3.3) Résultats et discussion

La fonction d'onde définie en (4.74) généralise celle utilisée pour le champ fort ; dans cette limite, les paramètres α_{1i} , α_{2i} et α_{ei} étaient tous égaux à γ_A et nous nous étions restreints au cas où M = 0 , supposé correspondre au niveau fondamental comme celà a été montré dans un cas particulier. Dans cette étude, nous faisons la même hypothèse et, afin de diminuer le nombre de paramètres variationnels et d'en faciliter la recherche, nous conservons la condition :

$$\alpha_{1i} = \alpha_{2i} = \alpha_{ei} = \alpha_i \ . \tag{4.104}$$

La relation (4.94) se simplifie alors :

$$\lim_{|z_1-z_2| \to 0} I_{\rho_1\rho_2} = \frac{\pi}{2} \frac{\Gamma(l)}{(\alpha_i + \alpha_j)^l} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(1/2\ ,\ n+2j)\ (l_1+j)!\ (l_2+j)!}{(n+j)!\ j!\ (l_1+l_2+2j+1)!} \ . \tag{4.105}$$

De plus, nous ne laissons pas tous les paramètres varier simultanément mais nous procédons en deux étapes ; dans un premier temps, nous optimisons chaque fonction de base ψ_i en faisant varier les paramètres α_i et β_i pour minimiser le rapport $\langle\ \psi_i\ |\ H\ |\ \psi_i\ \rangle / \langle\ \psi_i | \psi_i\ \rangle$. Les coefficients M_1 , M_2 et M_e sont choisis de telle manière que leur somme soit nulle et que $M_1 \geq M_2$ puisque les fonctions sont déjà symétriques par rapport à la permutation des deux trous. Dans un deuxième temps, nous cherchons la solution du système (4.76) pour des bases de taille croissante. Il apparait alors que les fonctions avec $M_2 \neq 0$ n'améliorent pas la valeur de l'énergie totale et ont une contribution très faible dans le vecteur propre . Aussi choisissons nous une base finale caractérisée par $M_2 = 0$, $M_1 = - M_e$ et limitée à 10 termes, ce qui correspond à un compromis entre la précision du résultat et un temps de calcul raisonnable. La figure (4.3) montre les variations du rapport du paramètre α_i correspondant à la première fonction ($M_1 = M_2 = M_e = 0$) par sa valeur dans l'approximation adiabatique, c'est à dire $\gamma_A /4$, pour diverses valeurs du rapport des masses et en fonction du champ effectif. Quand le champ augmente, ce rapport tend bien vers l'unité quelque soit la valeur de σ, ce qui justifie l'approximation adiabatique ; par contre, pour une valeur fixée du champ effectif, ce rapport augmente avec σ , et le paramètre α_i prend alors des valeurs sensiblement différentes

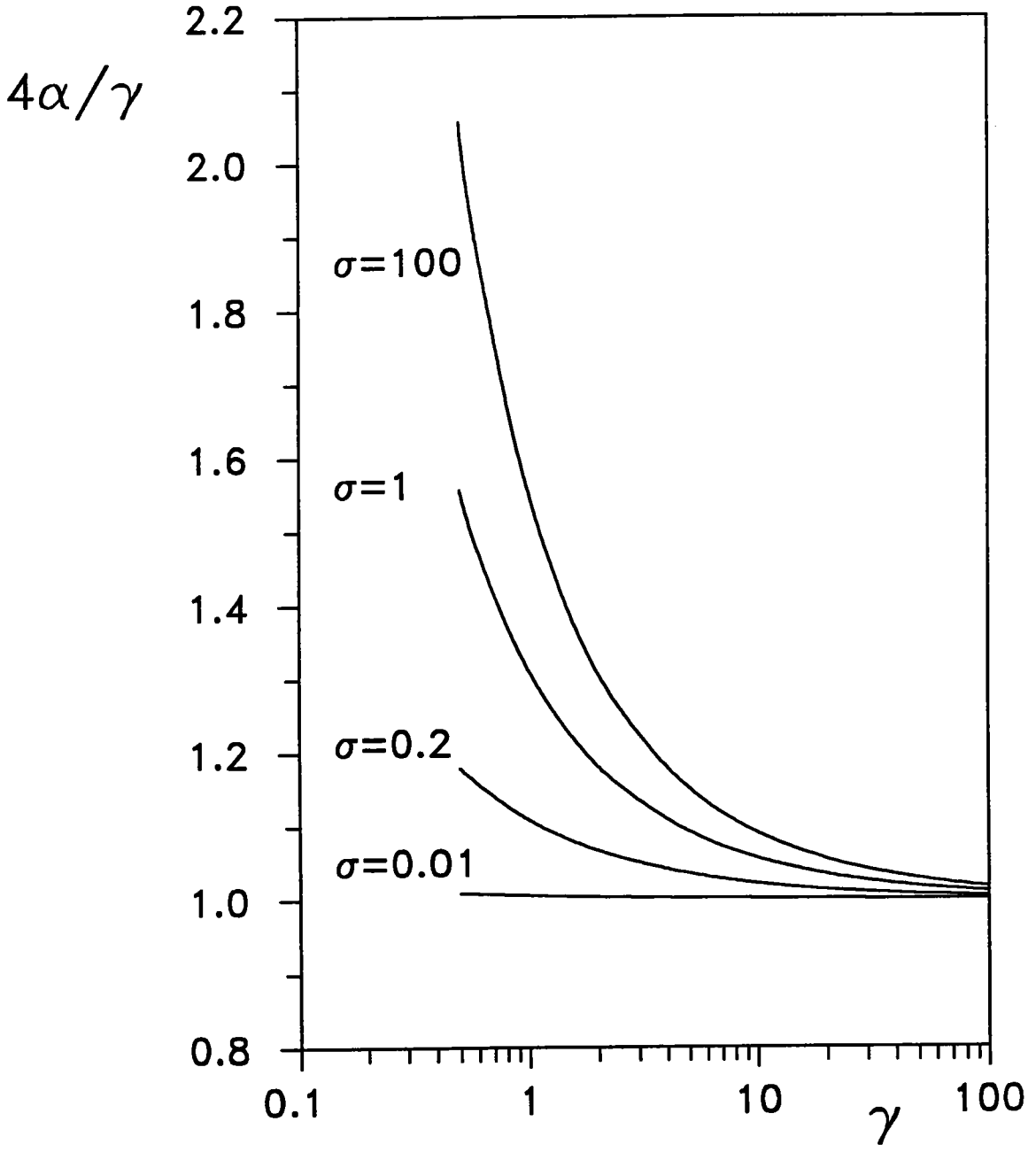
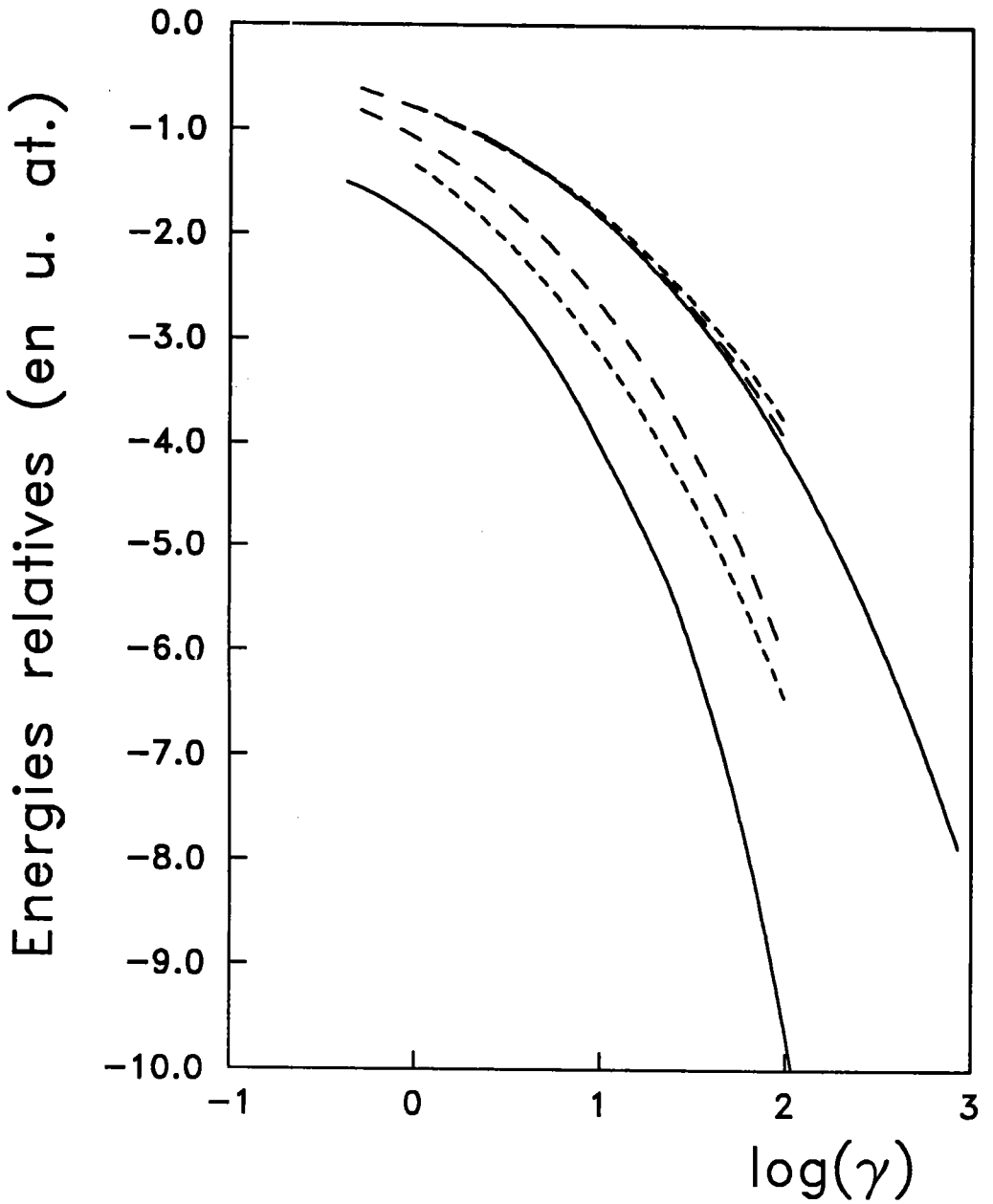


Fig 4.3 : Rapport du paramètre α à sa valeur obtenue par la méthode adiabatique pour différentes valeurs du rapport des masses σ



De haut en bas :

------ σ=0.01 (CM)
– – – σ=0.01 (CF)
——— ion H^- (Pröschel)
– – – σ=100 (CF)
------ σ=100 (CM)
——— H_2 (Turbiner)

Fig (4.4) Comparaison avec les cas limites.
CM : Champ moyen
CF : Champ fort

de $\gamma_A/4$. Ceci montre que l'approximation adiabatique est moins bien apropriée pour des grandes valeurs de σ ; en effet les corrélations interparticules jouent un rôle important dans ce cas et les interactions coulombiennes sont moins négligeables. Les résultats obtenus pour une valeur donnée du champ effectif γ_A , et pour de grandes valeurs de σ, sont meilleurs que ceux provenant de la méthode adiabatique. Par contre, pour des valeurs faibles de σ, inférieures à 0.05, la méthode adiabatique reste un peu meilleure. Ceci est illustré sur la figure (4.4) où nous avons représenté les résultats obtenus pour $\sigma = 0.01$ et $\sigma = 100$ avec les deux méthodes. Nous avons aussi représenté les cas limites quand $\sigma \rightarrow 0$ et $\sigma \rightarrow \infty$ soit respectivement l'ion H^- (travaux de VIRTAMO 1976, LARSEN 1979 , PRÖSCHEL et al. 1982) et la molécule d'hydrogène (TURBINER 1983). Nos résultats devraient être compris entre ces cas limites, pourtant les valeurs obtenues pour $\sigma = 0.01$ sont un peu au dessus de la courbe correspondant à H^- , on peut attribuer ce désaccord aux fonctions d'onde choisies qui ne tiennent pas compte des corrélations.

En résumé, pour des valeurs de σ inférieures à 0.05, l'approximation adiabatique est suffisante mais elle devrait en toute rigueur être réservée à des valeurs de γ_A très supérieures à 1. Pour des valeurs de σ supérieures à 0.05, il convient d'utiliser la fonction définie en (4.74) et dans ce cas, la valeur $\gamma_A = 1$ peut aussi être considéré comme limite en dessous de laquelle la méthode variationnelle du chapitre 3 donne de meilleurs résultats.

CAS LIMITE DU CHAMP TRES INTENSE

Pour le trou 1, nous cherchons la solution radiale de l'équation suivante :

$$\left[\partial^2_{\rho_1{}^2} + \frac{1}{\rho_1}\partial_{\rho_1} - \frac{M_1{}^2}{\rho_1{}^2} - k_1{}^2 + \gamma_A M_1 - \gamma_A{}^2 \frac{\rho_1{}^2}{4} + 2 E_1 \right] R_1(\rho_1) = 0 \quad (4A.1)$$

Tout d'abord, voyons les formes asymptotiques ; quand $\rho_1 \rightarrow 0$, l'équation précédente peut être remplacée par :

$$\left[\partial^2_{\rho_1{}^2} + \frac{1}{\rho_1}\partial_{\rho_1} - \frac{M_1{}^2}{\rho_1{}^2} \right] R_1(\rho_1) = 0 \quad (4A.2)$$

dont la solution est de la forme $R_1(\rho_1) = \rho_1{}^{\lambda_1}$ avec $\lambda_1 > 0$ pour assurer la régularité à l'origine. En reportant dans l'équation différentielle ci-dessus, on montre que $\lambda_1 = |M_1|$.

Quand $\rho_1 \rightarrow \infty$, l'équation (4A.1) se réduit à :

$$\left[\partial^2_{\rho_1{}^2} - \gamma_A{}^2 \frac{\rho_1{}^2}{4} \right] R_1(\rho_1) = 0 \quad (4A.3)$$

la solution est alors de la forme $R_1(\rho_1) = \exp\left[- \gamma_A{}^2 \frac{\rho_1{}^2}{4} \right]$. (4A.4)

Finalement, on cherche une solution générale sous la forme d'un produit des solutions asymptotiques avec un polynôme $P_1(\rho_1)$ à préciser :

$$R_1(\rho_1) = \rho_1{}^{|M_1|} \exp\left[- \gamma_A{}^2 \frac{\rho_1{}^2}{4} \right] P_1(\rho_1) \quad (4A.5)$$

et en reportant dans (4A.1), on obtient après simplification, une équation différentielle pour P_1 :

$$\rho_1 P_1'' + (2 |M_1| + 1 - \gamma_A \rho_1^2) P_1' - K \rho_1 P_1 = 0 \qquad (4A.6)$$

avec $$K = k_1^2 - 2 E_1 + \gamma_A (1 + |M_1| - M_1). \qquad (4A.7)$$

En posant $t = \gamma_A \frac{\rho_1^2}{2}$, on a $P_1(\rho_1) = U(t)$ et une nouvelle équation différentielle :

$$t U'' + (|M_1| + 1 - t) U' - \left[\frac{1 + |M_1| - M_1}{2} + \frac{k_1^2 - 2 E_1}{2\gamma_A} \right] U = 0 \qquad (4A.8)$$

dont la solution est une fonction hypergéométrique dégénérée (GRADSHTEYN et RYZHIK 1965, p 1058-1059 , LANDAU et LIFSCHITZ p 699) :

$$U(t) = {}_1F_1\left(\frac{1 + |M_1| - M_1}{2} + \frac{k_1^2 - 2 E_1}{2\gamma_A} , |M_1|+1 ;t \right) \qquad (4A.9)$$

et

$$P_1(\rho_1) = {}_1F_1\left(\frac{1 + |M_1| - M_1}{2} + \frac{k_1^2 - 2 E_1}{2\gamma_A} , |M_1|+1 ; \gamma_A \frac{\rho_1^2}{2} \right). \qquad (4A.10)$$

En exprimant la fonction $P_1(\rho_1)$ sous forme d'un polynôme :

$$P_1 = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho_1^j \qquad (4A.11)$$

et en reportant dans l'équation différentielle (4A.5), on obtient la relation de récurrence :

$$a_{j+2} = \frac{K + j \gamma_A}{(j + 2) (2 |M_1| + j + 2)} a_j \qquad (4A.12)$$

et la condition : $a_1 = 0$, le polynôme est donc de degré pair.

Pour que la fonction d'onde puisse être normée, il faut que la série ne soit pas infinie ; si on appelle p le degré du polynôme, il faut alors que :

$$a_p \neq 0 \quad \text{et} \quad a_{p+2} = 0 \tag{4A.13}$$

ce qui implique

$$K + p\,\gamma_A = 0 \quad \text{et} \quad E_1 = \frac{k_1^2 + \gamma_A\,(\,p + |M_1| - M_1 + 1\,)}{2} \tag{4A.14}$$

On pose $N_1 = \dfrac{p + |M_1| - M_1}{2} \quad \Rightarrow \quad N_1 \geq \dfrac{|M_1| - M_1}{2}$

N_1 est donc un entier positif ou nul.

Finalement, l'énergie du trou est donnée par :

$$E_1 = \frac{k_1^2}{2} + \left(N_1 + \frac{1}{2} \right) \gamma_A \,. \tag{4A.15}$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique du trou pour le mouvement libre dans la direction du champ et le second à l'énergie quantifiée (niveaux de Landau) pour le mouvement dans le plan perpendiculaire au champ.

CHAPITRE 5 : EFFET D'UN CHAMP MAGNETIQUE SUR LE COMPLEXE (A^0,X) DANS UN SEMI-CONDUCTEUR A SYMETRIE CUBIQUE

1) Introduction 161

2) Théorie des invariants 162

3) Choix des bases 163

4) Hamiltonien d'un électron de la bande de conduction 166

4.1) Matrices de base pour la représentation Γ_6 167

4.2) Développement du Hamiltonien 167

5) Hamiltonien d'un trou de la bande de valence 168

5.1) Matrices de base pour la représentation Γ_8 169

5.2) Développement du Hamiltonien 170

6) Hamiltonien d'interaction 172

6.1) Potentiel coulombien 172

6.2) Interactions d'échange 173

7) Hamiltonien effectif du complexe (A^0,X) 176

7.1) Eléments diagonaux 177

7.2) Eléments extra-diagonaux 178

7.2.1) Termes constants 178

7.2.2) Eléments dépendants de B_z 178

7.2.3) Eléments dépendants de B_x et B_y 179

7.2.4) Eléments dépendant de k 180

8) Méthode de résolution 180

8.1) Méthode variationnelle pour un système dégénéré 180

8.2) Choix de la base 182

8.3) Détermination des éléments de matrice 183

8.4) Résultats obtenus 186

Tableaux

Tableau 5.1 : Table de caractères et fonctions de base pour le groupe T_d . 193
Tableau 5.2 : Propriétés de symétrie des grandeurs physiques.. 193
Tableau 5.3 : Produits de représentations dans le groupe T_d 194
Tableau 5.4 : Règles de multiplication des fonctions. 195
Tableau 5.5 : Liste des fonctions de triplets 196
Tableau 5.6 : Interaction d'échange dans la base χ_1 - χ_8 197
Tableau 5.7 : Fonctions antisymétriques pour Γ_6 , Γ_7 et Γ_8 198
Tableau 5.8 : Interaction d'échange pour (A^0, X) dans la base 5.7 199
Tableau 5.9 : Couplage j-j pour (A^0, X) dans la base 5.7 199

Figures

Fig. 5.1 : Scission des niveaux d'énergie en champ magnétique 189
Fig. 5.2 : Déplacement des raies en champ magnétique 190

Appendices

A) Choix de la base 201
B) Matrices de base pour la représentation Γ_8 205

Chapitre 5

EFFET D'UN CHAMP MAGNETIQUE SUR LE COMPLEXE (A^0,X) DANS UN SEMI-CONDUCTEUR A SYMETRIE CUBIQUE

1) Introduction

Au chapitre 2, nous avons établi l'équation de la masse effective pour le complexe (A^0,X) dans un semi-conducteur à bandes dégénérées en négligeant l'effet d'échange. Dans les chapitres suivants, nous avons négligé la dégénérescence des bandes et traité le problème dans un modèle à deux bandes isotropes, avec ou sans champ magnétique. Ce modèle permet d'évaluer le déplacement global dû à l'effet diamagnétique mais ne rend pas compte de la structure fine des raies. Dans ce chapitre, nous nous proposons de tenir compte de la structure rélle du cristal et nous particularisons notre étude au complexe (A^0,X) dans un semi-conducteur à symétrie cubique type zinc-blende. La détermination des énergies permises et des fonctions propres en mécanique quantique est essentiellement la détermination des valeurs propres et fonctions propres d'un opérateur. Le spectre de cet opérateur est largement conditionné par sa symétrie et l'utilisation de la théorie des groupes permet de décrire, indépendemment du type de perturbations appliquées au système, le spectre électronique et les levées de dégénérescence ainsi que les règles de sélection pour les transitions électroniques. L'opérateur Hamiltonien est la somme d'un opérateur d'énergie cinétique invariant pour toute opération du groupe d'espace, c'est à dire rotation ou translation, et d'un opérateur d'énergie potentielle qui conditionne la symétrie globale. Dans un cristal idéal, un électron est soumis à une énergie potentielle possédant la symétrie du groupe d'espace. Par contre, au voisinage d'une impureté, un électron subit un potentiel dont la symétrie correspond au groupe ponctuel défini par la symétrie du cristal et la position de l'impureté dans le réseau ; pour simplifier, nous supposons que l'impureté est substitutionnelle. L'Hamiltonien du système doit être invariant dans toute opération de symétrie du groupe ponctuel du cristal, pour la

structure zinc-blende il s'agit du groupe T_d (cf tableau 5.1). L'Hamiltonien se transforme donc comme la représentation Γ_1 dont tous les caractères sont égaux à 1 et qui reste inchangée pour toutes les opérations de symétrie. Bien que généralement, l'Hamiltonien d'un système soumis à un champ magnétique extérieur ne soit pas invariant dans l'opération de renversement du temps (HEINE 1960), cette invariance est quand même maintenue si certaines conditions sont vérifiées (BIR et PIKUS 1972). C'est le cas notamment si la représentation Γ_α , pour laquelle l'Hamiltonien est établi, est équivalente à la représentation Γ_α^* , c'est à dire si les fonctions u_i^α associées à la représentation Γ_α et les fonctions $T\ u_i^\alpha$ transformées dans l'opération de renversement du temps sont linéairement dépendantes :

$$T\ u_i^\alpha = \sum_{j=1}^{n} U_{ij}\ u_j^\alpha \tag{5.1}$$

où U représente une transformation unitaire et n est la dimension de la représentation Γ_α . En résumé, l'Hamiltonien doit être invariant pour toute opération de symétrie du groupe ponctuel et dans l'opération de renversement du temps ; nous dirons alors qu'il est de symétrie (Γ_1, T^+). Dans les paragraphes suivants, nous expliquons comment obtenir la forme générale de l'Hamiltonien par la théorie des invariants puis nous appliquons cette méthode pour déterminer l'Hamiltonien du complexe (A^0, X) en présence d'un champ magnétique en incluant les effets d'échange. A ce stade, je tiens à remercier B. HÖNERLAGE, Directeur de recherches au C.N.R.S. (Strasbourg), pour m'avoir initié à la théorie des invariants ainsi que pour l'aide et les conseils qu'ils m'a prodigués.

2) Théorie des invariants

Nous avons établi, au chapitre 2, que l'Hamiltonien du complexe (A^0, X) permettant de déterminer la fonction enveloppe et l'énergie du système s'écrit sous une forme matricielle (2.76). On peut montrer facilement que toute matrice n x n peut être développée en fonction de n^2 matrices linéairement indépendantes dont un élément est égal à l'unité et tous les autres sont nuls. Le choix d'une telle base n'est guère judicieux et il est préférable de construire une base de n^2 matrices possédant

des propriétés de symétrie bien déterminées dans le groupe ponctuel considéré et par rapport au renversement du temps ; de plus ces matrices de base devront être hermitiques. Les perturbations appliquées au système (champ magnétique ou électrique, pression) possèdent également des propriétés de symétrie bien définies (cf tableau 5.2), aussi PIKUS (1962) a montré que l'Hamiltonien peut s'exprimer comme une somme de matrices, obtenues en termes de produits de composantes de perturbations et de matrices de base, de telle manière que chaque matrice de la somme soit invariante, c'est à dire de symétrie (Γ_1, T^+). En consultant une table de multiplication du groupe T_d (cf tableau 5.3), nous pouvons remarquer que seuls les produits tensoriels d'une représentation par elle-même contiennent la représentation Γ_1 . D'autre part, les perturbations ainsi que les matrices de base ayant une parité bien définie (paire ou impaire) par rapport à l'opérateur de renversement du temps, les produits doivent être constitués d'éléments de même parité.

La théorie des invariants, décrite succintement ci-dessus permet ainsi de trouver la forme générale de l'opérateur Hamiltonien en accord avec la symétrie du système, en fonction de diverses perturbations extérieures. Elle constitue une méthode de choix, déjà largement utilisée par le passé, notamment dans l'étude des semi-conducteurs à symétrie cubique. On peut citer par exemple BALDERESCHI et LIPARI (1971, 1973, 1974) pour l'étude de l'accepteur et de l'exciton, ALTARELLI et LIPARI (1973, 1974) et CHO (1975) pour l'étude de l'exciton en présence de champ magnétique, CHO (1976) pour une théorie générale de l'exciton en présence de perturbations diverses, TREBIN et al. (1979) pour l'influence de la pression sur les bandes de valence, HÖNERLAGE et al. (1985) pour l'étude des biexcitons et des polaritons, et les nombreux travaux découlant de l'article de LUTTINGER (1956) qui, le premier, parle d'invariants et construit l'Hamiltonien d'après des considérations de symétrie. Toutefois, cette méthode n'a pas encore été utilisée pour l'étude d'un exciton lié à une impureté et nous allons l'appliquer dans le cas d'un complexe (A^0, X).

3) Choix des bases

Nous nous intéressons ici aux semi-conducteurs de type A-B (III-V ou II-VI) possèdant la symétrie cubique décrite par le groupe T_d . Au centre de la zone de Brillouin, et en l'absence de couplage spin-orbite, les fonctions de Bloch de la bande

de conduction sont de type s (l=0) correspondant à la représentation irréductible Γ_1 et celles de la bande de valence sont de type p (l=1) appartenant à la représentation Γ_5. Ces dernières fonctions proviennent de l'hybridation des orbitales atomiques externes des atomes A et B et peuvent être notées $u^5_{-1}(r)$, $u^5_0(r)$, $u^5_1(r)$; nous supposons qu'elles constituent une base standard (cf appendice 5A). On peut également définir des fonctions reflétant mieux les propriétés de symétrie :

$$u^5_x(r) = \frac{i}{\sqrt{2}}\left[\, u^5_1(r) - u^5_{-1}(r) \,\right]$$

$$u^5_y(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\, u^5_1(r) + u^5_{-1}(r) \,\right] \qquad (5.2)$$

$$u^5_z(r) = -i\, u^5_0(r)\,.$$

Le couplage spin-orbite revient à effectuer le produit tensoriel des représentations précédentes avec la représentation $\mathcal{D}_{1/2}$ du groupe des rotations, équivalente à la représentation Γ_6 du groupe T_d. On obtient alors :

$$\Gamma_1 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_6 \qquad\qquad \Gamma_5 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_7 \oplus \Gamma_8\,. \qquad (5.3)$$

La bande de conduction Γ_6 est doublement dégénérée et correspond aux fonctions de Bloch :

$$u^6_{1/2}(\xi) = \phi(r)\,\langle\zeta|1/2\rangle \qquad\qquad u^6_{-1/2}(\xi) = \phi(r)\,\langle\zeta|-1/2\rangle \qquad (5.4)$$

où $\phi(r)$ possède la symétrie sphérique. L'action de l'opérateur renversement du temps sur ces fonctions, conformément aux règles données à l'appendice 2B, conduit à :

$$T\, u^6_{1/2}(\xi) = u^6_{-1/2}(\xi) \qquad\qquad T\, u^6_{-1/2}(\xi) = -\, u^6_{1/2}(\xi) \qquad (5.5)$$

ce qui montre l'équivalence des représentations Γ_6 et Γ_6^* et assure, pour la bande de conduction, l'invariance de l'Hamiltonien en présence d'un champ magnétique.

La bande de valence se sépare en une bande de symétrie Γ_7 deux fois dégénérée et une bande Γ_8 quatre fois dégénérée. Dans la plupart des semi-conducteurs, la bande Γ_8 est située au dessus de la bande Γ_7 et leur séparation $\Delta_{s.o.}$ est suffisante pour négliger en première approximation un éventuel couplage entre les bandes ; nous nous limiterons donc aux quatre fonctions de base de la représentation Γ_8 . Ces fonctions sont obtenues à partir des fonctions Γ_5 et Γ_6 en utilisant les coefficients de couplage établis par KOSTER et al. (1963) car nous avons choisi les mêmes conventions de phase que ces auteurs.

$$
\begin{aligned}
u^8_{3/2}(\xi) &= \frac{i}{\sqrt{6}}\left[\, u^5_x(r)\,\langle\zeta|1/2\rangle - i\,u^5_y(r)\,\langle\zeta|1/2\rangle + 2\,u^5_z(r)\,\langle\zeta|-1/2\rangle \,\right] \\
u^8_{1/2}(\xi) &= -\frac{i}{\sqrt{2}}\left[\, u^5_x(r)\,\langle\zeta|-1/2\rangle - i\,u^5_y(r)\,\langle\zeta|-1/2\rangle \,\right] \\
u^8_{-1/2}(\xi) &= \frac{i}{\sqrt{2}}\left[\, u^5_x(r)\,\langle\zeta|1/2\rangle + i\,u^5_y(r)\,\langle\zeta|1/2\rangle \,\right] \\
u^8_{-3/2}(\xi) &= -\frac{i}{\sqrt{6}}\left[\, u^5_x(r)\,\langle\zeta|-1/2\rangle + i\,u^5_y(r)\,\langle\zeta|-1/2\rangle - 2\,u^5_z(r)\,\langle\zeta|1/2\rangle \,\right].
\end{aligned}
\tag{5.6}
$$

ou encore :

$$
\begin{aligned}
u^8_{3/2}(\xi) &= \frac{1}{\sqrt{3}}\,u^5_{-1}(r)\,\langle\zeta|1/2\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\,u^5_0(r)\,\langle\zeta|-1/2\rangle \\
u^8_{1/2}(\xi) &= -\,u^5_{-1}(r)\,\langle\zeta|-1/2\rangle \\
u^8_{-1/2}(\xi) &= -\,u^5_1(r)\,\langle\zeta|1/2\rangle \\
u^8_{-3/2}(\xi) &= \frac{1}{\sqrt{3}}\,u^5_1(r)\,\langle\zeta|-1/2\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\,u^5_0(r)\,\langle\zeta|1/2\rangle \,].
\end{aligned}
\tag{5.7}
$$

L'action de l'opérateur de renversement du temps sur ces fonctions conduit à :

$$
T\,u^8_{3/2}(\xi) = u^8_{-3/2}(\xi) \qquad T\,u^8_{-3/2}(\xi) = -\,u^8_{3/2}(\xi)
$$

$$T\, u^8_{1/2}(\xi) = -\, u^8_{-1/2}(\xi) \qquad T\, u^8_{-1/2}(\xi) = u^8_{1/2}(\xi) \tag{5.8}$$

Là encore, les représentations Γ_8 et Γ_8^* sont équivalentes et l'Hamiltonien de la bande de valence sera invariant par rapport au renversement du temps même en présence d'un champ magnétique.

D'après l'équation de la masse effective (2.75), les éléments de matrice de l'opérateur Hamiltonien doivent être déterminés dans la base des fonctions de triplets $u_i^s(\xi_e)\, u_{j_1}^s(\xi_1)\, u_{j_2}^s(\xi_2)$ avec $i = \pm\, 1/2$, j_1 et j_2 pouvant prendre les valeurs $\pm 1/2$, $\pm 3/2$; la base contient donc 32 fonctions (cf tableau 5.5). L'Hamiltonien de l'équation (2.75) peut encore s'écrire :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_c \otimes \mathcal{I}_1 \otimes \mathcal{I}_2 + \mathcal{I}_c \otimes \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{I}_2 + \mathcal{I}_c \otimes \mathcal{I}_1 \otimes \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_{int} \tag{5.9}$$

où $\mathcal{I}_c$ est la matrice identité d'ordre 2 , $\mathcal{I}_1$ et $\mathcal{I}_2$ représentent la matrice identité d'ordre 4 . Les opérateurs matriciels $\mathcal{H}_c$, $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$ représentent respectivement les Hamiltoniens d'un électron dans la bande de conduction Γ_6 et des deux trous dans la bande de valence Γ_8 . Enfin, l'opérateur $\mathcal{H}_{int}$ représente l'Hamiltonien d'interaction entre les trois particules. Nous allons déterminer les expressions de ces opérateurs dans les paragraphes suivants.

4) Hamiltonien d'un électron de la bande de conduction

Pour un électron de la bande de conduction Γ_6 , l'opérateur Hamiltonien est une matrice 2 x 2 pouvant être développée sur une base de 4 matrices se transformant selon :

$$\Gamma_6 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_4 \,. \tag{5.10}$$

Nous allons d'abord déterminer ces matrices de base.

4.1) Matrices de base pour la représentation Γ_6

La matrice se transformant suivant la représentation Γ_1 est évidemment la matrice $\mathcal{I}_c$ déjà définie, d'autre part, les matrices de Pauli constituent une base pour la représentation Γ_4 mais ne sont pas invariantes dans l'opération de renversement du temps.

$$\mathcal{I}_c = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \qquad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{5.11}$$

$$\mathcal{I}_c : \Gamma_1 , T^+ \qquad\qquad \sigma_x , \sigma_y , \sigma_z : \Gamma_4 , T^-$$

4.2) Développement du Hamiltonien

La matrice $\mathcal{I}_c$ doit être multipliée par un terme de symétrie (Γ_1,T^+) ; une constante peut convenir, ce sera $E_c(0) = \epsilon_c$. Afin de déterminer la dépendance de $\mathcal{H}_c$ vis à vis de $\mathbf{k}_e$, nous consultons le tableau 5.2 qui indique que $\mathbf{k}$ est de symétrie (Γ_5,T^-). Il ne peut donc pas exister de terme linéaire en $\mathbf{k}_e$; par contre le tableau 5.4 montre comment obtenir un terme (Γ_1,T^+) à partir de (Γ_5,T^-) , ici il s'agit simplement de $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$. Afin d'obtenir la dimension d'une énergie, ce terme sera multiplié par une constante fournie par la théorie de la masse effective. Nous ne recherchons pas les termes d'ordre supérieur en $\mathbf{k}$; l'opérateur s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_c = \left(\epsilon_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \right) \mathcal{I}_c \, . \tag{5.12}$$

Nous avons vu au chapitre 2 que $\mathbf{k}$ pouvait être remplacé par $-i\nabla = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}$; ceci n'est plus vrai en présence d'un champ magnétique car la quantité de mouvement ne coïncide plus avec l'impulsion (cf appendice 3C) ; $\mathbf{k}$ doit alors être remplacé par $\left(-i\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)$ où $\mathbf{A}$ représente le potentiel-vecteur associé à l'induction magnétique $\mathbf{B}$. D'après les équations de Maxwell, le potentiel vecteur n'est pas entièrement déterminé mais reste soumis à un choix de jauge. Nous nous plaçons dans la jauge de Coulomb caractérisée par $\nabla.\mathbf{A} = 0$; en un point $\mathbf{r}_i$, le potentiel vecteur peut être défini de la

manière suivante :

$$\mathbf{A}_i = \frac{1}{2}\,\mathbf{B} \wedge \mathbf{r}_i \,. \tag{5.13}$$

L'expression précédente devient alors :

$$\mathcal{H}_c = \left(\epsilon_c + \frac{\hbar^2}{2m_e^*}\left(-i\nabla_e + \frac{e}{c}\mathbf{A}_e\right)^2\right)\mathcal{I}_c \,. \tag{5.14}$$

Le développement de l'expression précédente fait apparaître des termes linéaires en **B** responsables de l'effet Zeeman et des termes quadratiques correspondant à l'effet diamagnétique. A cette expression, nous pouvons ajouter un nouvel invariant formé en combinant l'induction magnétique **B** de symétrie (Γ_4, T^-) avec les matrices de Pauli, de même symétrie, selon les règles données par le tableau 5.4 :

$$\sigma.\mathbf{B} = \sigma_x\, B_x + \sigma_y\, B_y + \sigma_z\, B_z \,. \tag{5.15}$$

Ce terme traduit l'interaction du spin de l'électron avec le champ magnétique et nous obtenons finalement :

$$\mathcal{H}_c = \left(\epsilon_c + \frac{\hbar^2}{2m_e^*}\left(-i\nabla_e + \frac{e}{c}\mathbf{A}_e\right)^2\right)\mathcal{I}_c + g_e\,\mu_B\,\sigma.\mathbf{B} \tag{5.16}$$

où g_e est le facteur de Landé pour l'électron et μ_B est le magnéton de Bohr $\left(\frac{e\hbar}{2mc}\right)$. Nous n'envisageons pas de termes d'ordre supérieur en champ magnétique, ni d'autres perturbations.

5) Hamiltonien d'un trou de la bande de valence

Nous allons établir l'Hamiltonien pour le trou 1. Il suffira de changer les indices pour le trou 2. L'Hamiltonien d'un trou de la bande de valence s'obtient en changeant le signe de l'Hamiltonien de l'électron manquant :

$$\mathcal{H}_1 = -\,\mathcal{H}_{v_1} \,. \tag{5.17}$$

Pour un électron de la bande de valence Γ_8 , l'opérateur Hamiltonien est une matrice de dimension 4 pouvant être développée sur une base de 16 matrices se transformant selon :

$$\Gamma_8 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus 2\,\Gamma_4 \oplus 2\,\Gamma_5 \,. \tag{5.18}$$

Nous allons d'abord définir ces matrices de base.

5.1) Matrices de base pour la représentation Γ_8

La matrice se transformant suivant la représentation Γ_1 est la matrice identité $\mathcal{I}_1$ d'ordre 4. Comme précédemment l'opérateur de moment angulaire J_1 se transforme suivant Γ_4 et ses représentations matricielles dans la base Γ_8 constituent, à une constante près, les 3 matrices associées à la représentation Γ_4 ; dans la base standard choisie (cf appendice 5A) et en posant $\hbar$=1 nous obtenons alors :

$$J_{1x} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & \lambda & 0 & 0 \\ \lambda & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \lambda \\ 0 & 0 & \lambda & 0 \end{bmatrix} \qquad J_{1y} = \frac{i}{2}\begin{bmatrix} 0 & -\lambda & 0 & 0 \\ \lambda & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -\lambda \\ 0 & 0 & \lambda & 0 \end{bmatrix}$$

avec $\lambda = \sqrt{3}$ et

$$J_{1z} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{bmatrix} \tag{5.19}$$

Les autres matrices de base peuvent être obtenues par divers produits à partir des matrices ci-dessus (cf appendice 5B) ; on obtient finalement les 16 matrices :

Γ_1 , T^+ : $\mathcal{I}_1$

Γ_2 , T^- : $J_{1x} J_{1y} J_{1z} + J_{1z} J_{1y} J_{1x}$

Γ_3 , T^+ : $\sqrt{3}\,(J_{1x}^2 - J_{1y}^2)$, $3\,J_{1z}^2 - J_1^2$

$$\Gamma_4 , T^- : J_{1x} , J_{1y} , J_{1z}$$

$$\Gamma_4 , T^- : J_{1x}^3 , J_{1y}^3 , J_{1z}^3 \tag{5.20}$$

$$\Gamma_5 , T^+ : \{ J_{1y} , J_{1z} \} , \{ J_{1z} , J_{1x} \} , \{ J_{1x} , J_{1y} \}$$

$$\Gamma_5 , T^- : \{ J_{1x} , J_{1y}^2 - J_{1z}^2 \} , \{ J_{1y} , J_{1z}^2 - J_{1x}^2 \} , \{ J_{1z} , J_{1x}^2 - J_{1y}^2 \}$$

où $\{ J_{1x} , J_{1y} \}$ représente le produit symétrisé pour garantir l'hermiticité :

$$\{ J_{1x} , J_{1y} \} = \frac{1}{2} (J_{1x} J_{1y} + J_{1y} J_{1x}) . \tag{5.21}$$

5.2) Développement du Hamiltonien

Comme précédemment, la matrice $\mathcal{J}_1$ doit être multipliée par un terme de symétrie (Γ_1, T^+) ; une constante peut convenir, ce sera $E_v(0) = \epsilon_v$. Un autre terme peut être formé à partir du vecteur $\mathbf{k}_1$, il s'agit de k_1^2 . On obtient donc :

$$\left[\epsilon_v - \gamma_1 \frac{\hbar^2}{2m} k_1^2 \right] \mathcal{J}_1 \tag{5.22}$$

où γ_1 est un paramètre sans dimension, introduit par LUTTINGER (1956), dont la détermination est laissée à l'expérience, ainsi que les paramètres γ_2 , γ_3 , κ et q qui interviendront plus loin.

Cette fois , un terme linéaire en $\mathbf{k}$ peut exister, obtenu à partir des opérateurs de symétrie (Γ_5, T^-). Il s'exprime par :

$$c_1 \left[k_{1x} \{ J_x , J_{1y}^2 - J_{1z}^2 \} + \text{p.c.} \right] \tag{5.23}$$

où p.c. désigne la permutation circulaire sur les indices x, y, z . Ce terme est responsable du dédoublement des bandes de valence qui déplace les maxima par rapport au centre de zone. Toutefois, il est généralement faible et peut être négligé.

D'autres termes quadratiques peuvent être envisagés, d'une part en utilisant les opérateurs de symétrie (Γ_3,T^+) qui conduisent à :

$$c_2\left[3\,(k_{1x}^2 - k_{1y}^2)\,(J_{1x}^2 - J_{1y}^2) + (3\,k_{1z}^2 - k_1^2)\,(3\,J_{1z}^2 - J_1^2)\right] \tag{5.24}$$

ou encore, en remarquant que $J_{1x}^2 + J_{1y}^2 + J_{1z}^2 = J_1^2 = j\,(j+1)\,\mathcal{I}_1 = \frac{15}{4}\,\mathcal{I}_1$ à :

$$6\,c_2\left[(k_{1x}^2\,J_{1x}^2 + \text{p.c.}) - \frac{5}{4}\,k_1^2\,\mathcal{I}_1\right] \tag{5.25}$$

ou, en fonction des paramètres de LUTTINGER, à :

$$\gamma_2\,\frac{\hbar^2}{m}\left[(k_{1x}^2\,J_{1x}^2 + \text{p.c.}) - \frac{5}{4}\,k_1^2\,\mathcal{I}_1\right]. \tag{5.26}$$

D'autre part, en utilisant les opérateurs de symétrie (Γ_5, T^+), on obtient :

$$2\,\gamma_3\,\frac{\hbar^2}{m}\left[\{k_{1x}\,,\,k_{1y}\}\,\{J_{1x}\,,\,J_{1y}\} + \text{p.c.}\right] \tag{5.27}$$

Nous n'envisageons pas de termes en **k** d'ordre supérieur. Enfin, l'interaction entre le moment magnétique de la particule et du champ magnétique conduit aux termes additifs suivants :

$$2\,\mu_B\left[\kappa\,\mathbf{J}.\mathbf{B} + q\,(B_x\,J_{1x}^3 + \text{p.c.})\right] \tag{5.28}$$

où κ et q sont respectivement les facteurs g isotropique et anisotropique de la bande de valence. Nous obtenons alors :

$$\mathcal{H}_{v_1} = \left[\epsilon_v - \gamma_1\,\frac{\hbar^2}{2m}\,k_1^2\right]\mathcal{I}_1 + \gamma_2\,\frac{\hbar^2}{m}\left[(k_{1x}^2\,J_{1x}^2 + \text{p.c.}) - \frac{5}{4}\,k_1^2\,\mathcal{I}_1\right] \tag{5.29}$$

$$+\,2\,\gamma_3\,\frac{\hbar^2}{m}\left[\{k_{1x}\,,\,k_{1y}\}\,\{J_{1x}\,,\,J_{1y}\} + \text{p.c.}\right] + 2\,\mu_B\left[\kappa\,\mathbf{J}.\mathbf{B} + q\,(B_x\,J_{1x}^3 + \text{p.c.})\right]$$

ou encore :

$$\mathcal{H}_{v_1} = \left[\epsilon_v - \frac{\hbar^2}{2m}\left(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2\right)k_1^2 \right] \mathcal{J}_1 + \gamma_2 \frac{\hbar^2}{m}\left[k_{1x}^2 J_{1x}^2 + \text{p.c.} \right] \tag{5.30}$$

$$+ 2\gamma_3 \frac{\hbar^2}{m}\left[\{ k_{1x} , k_{1y} \} \{ J_{1x} , J_{1y} \} + \text{p.c.} \right] + \frac{e\hbar}{mc}\left[\kappa\, \mathbf{J.B} + q (B_x J_{1x}^3 + \text{p.c.}) \right]$$

qui constitue le Hamiltonien de LUTTINGER (1956) pour un électron de la bande de valence. Nous aurons donc :

$$\mathcal{H}_1 = -\left[\epsilon_v - \frac{\hbar^2}{2m}\left(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2\right)k_1^2 \right] \mathcal{J}_1 - \gamma_2 \frac{\hbar^2}{m}\left[k_{1x}^2 J_{1x}^2 + \text{p.c.} \right] \tag{5.31}$$

$$- 2\gamma_3 \frac{\hbar^2}{m}\left[\{ k_{1x} , k_{1y} \} \{ J_{1x} , J_{1y} \} + \text{p.c.} \right] - \frac{e\hbar}{mc}\left[\kappa\, \mathbf{J.B} + q (B_x J_{1x}^3 + \text{p.c.}) \right] .$$

Cette fois, $\mathbf{k}_1$ devra être remplacé par $-i\nabla_1 - \frac{e}{c}\mathbf{A}_1$ compte-tenu de la charge positive du trou. Pour le deuxième trou, les expressions sont identiques ; il reste à envisager les interactions entre les particules.

6) Hamiltonien d'interaction

Les interactions sont de nature coulombienne et comprennent l'énergie due au potentiel coulombien de l'atome accepteur, l'énergie potentielle directe entre les particules prises deux à deux ainsi que des termes d'échange ; on peut écrire :

$$\mathcal{H}_{int} = (\mathcal{J}_c \otimes \mathcal{J}_1 \otimes \mathcal{J}_2) V_c + \mathcal{H}_{ech} . \tag{5.32}$$

6.1) Potentiel coulombien

L'énergie potentielle coulombienne s'obtient en ajoutant les interactions impureté-particule et les interactions directes inter-particules :

$$V_c = \frac{e^2}{\epsilon}\left[\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2e}} - \frac{1}{r_{1e}} \right] \tag{5.33}$$

elle est multipliée par $\mathcal{I}_c \otimes \mathcal{I}_1 \otimes \mathcal{I}_2$ et intervient uniquement sur la diagonale du Hamiltonien.

6.2) Interactions d'échange

D'abord, rappelons que pour l'exciton formé à partir des bandes Γ_6 et Γ_8, l'interaction d'échange électron - trou à courte portée est donnée par un terme de la forme (BIR et PIKUS 1970) :

$$\mathcal{H}^x_{ech} = \Delta_1\, \sigma.J + \Delta_2\, (\sigma_x\, J^3_x + \text{p.c.}) \tag{5.34}$$

dont le développement est donné au tableau 5.6, dans la base des fonctions de paires électron-trou. Cette interaction peut être diagonalisée dans la base des fonctions excitoniques de symétrie :

$$\Gamma_6 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5\,. \tag{5.35}$$

Les fonctions excitoniques sont obtenues en utilisant les coefficients de couplage de KOSTER ainsi que les relations de l'appendice 5A :

$$\begin{aligned}
\Gamma_3 :\quad & \psi^3_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\,(u^6_{1/2}u^8_{-1/2} + u^6_{-1/2}u^8_{1/2}) \\
& \psi^3_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\,(u^6_{1/2}u^8_{3/2} + u^6_{-1/2}u^8_{-3/2}) \\
\Gamma_4 :\quad & \psi^4_1 = -\frac{1}{2}\,(u^6_{1/2}u^8_{-3/2} + \sqrt{3}\,u^6_{-1/2}u^8_{-1/2}) \\
& \psi^4_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(u^6_{-1/2}u^8_{-3/2} - u^6_{1/2}u^8_{3/2}) \\
& \psi^4_{-1} = \frac{1}{2}\,(\sqrt{3}\,u^6_{1/2}u^8_{1/2} + u^6_{-1/2}u^8_{3/2}) \\
\Gamma_5 :\quad & \psi^5_1 = \frac{1}{2}\,(\sqrt{3}\,u^6_{-1/2}u^8_{3/2} - u^6_{1/2}u^8_{1/2}) \\
& \psi^5_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(u^6_{-1/2}u^8_{1/2} - u^6_{1/2}u^8_{-1/2}) \\
& \psi^5_{-1} = \frac{1}{2}\,(u^6_{-1/2}u^8_{-1/2} - \sqrt{3}\,u^6_{1/2}u^8_{-3/2})
\end{aligned} \tag{5.36}$$

En exprimant $\mathcal{H}^{x}_{ech}$ dans cette base, on obtient alors trois niveaux d'énergie :

$$\begin{aligned} E_3 &= E_x + \frac{3}{2}\Delta_1 + \frac{39}{8}\Delta_2 && \text{doublet} \\ E_4 &= E_x + \frac{3}{2}\Delta_1 + \frac{15}{8}\Delta_2 && \text{triplet} \\ E_5 &= E_x - \frac{5}{2}\Delta_1 - \frac{41}{8}\Delta_2 && \text{triplet} \end{aligned} \tag{5.37}$$

où E_x désigne l'énergie de l'exciton obtenue en négligeant l'effet d'échange. BIR et PIKUS (1971) ont montré, d'après des mesures de piezo-réflexion sur ZnS, que le paramètre Δ_2 est très faible et le justifient théoriquement par le fait que Δ_2 traduit la déviation du potentiel d'interaction électron-trou par rapport au potentiel sphérique. Par conséquent, les niveaux Γ_3 et Γ_4 restent dégénérés et le terme cubique peut être négligé dans l'interaction d'échange.

Pour le complexe (A_0, X), il faut envisager l'effet d'échange entre l'électron et les deux trous. En négligeant le terme cubique on obtient alors :

$$\mathcal{H}_{ech} = \Delta'_1 \left[\sigma_x \otimes (J_{1x} \otimes \mathcal{J}_2 + \mathcal{J}_1 \otimes J_{2x}) + \text{p.c.} \right] \tag{5.38}$$

La matrice 32 x 32 ainsi obtenue contient des éléments non diagonaux ; afin de les éliminer nous pouvons effectuer un changement de base en réduisant le produit tensoriel :

$$\Gamma_6 \otimes \Gamma_8 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_6 \otimes (\Gamma_8 \otimes \Gamma_8)_- \oplus \Gamma_6 \otimes (\Gamma_8 \otimes \Gamma_8)_+ \tag{5.39}$$

Nous avons séparé les termes antisymétriques ou symétriques par rapport à la permutation des deux trous. La fonction d'onde devant être antisymétrique par rapport à l'échange des deux particules identiques, et la fonction enveloppe étant symétrique comme nous l'avons déterminé au chapitre 3, la fonction cristalline doit être antisymétrique. Nous ne conservons donc que les termes :

$$\Gamma_6 \otimes (\Gamma_8 \otimes \Gamma_8)_- = \Gamma_6 \otimes (\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_5) = \Gamma_6 \oplus \Gamma_8^1 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8^2 . \tag{5.40}$$

Nous distinguons les deux représentations Γ_8 par un indice supérieur suivant leur

provenance :

$$\Gamma_8^1 \text{<---} \Gamma_6 \otimes \Gamma_3 \qquad\qquad \Gamma_8^2 \text{<---} \Gamma_6 \otimes \Gamma_5 \tag{5.41}$$

Le tableau 5.7 regroupe les douze fonctions correspondantes. Dans cette base réduite, l'interaction d'échange n'est pas encore diagonale (cf tableau 5.8) ; on observe un couplage entre les états Γ_8^1 et Γ_8^2 dont la projection sur Oz du moment angulaire est identique. Un deuxième changement de base effectué suivant les relations :

$$\begin{aligned}
\psi^{8,3}_{\pm 3/2} &= \sqrt{\frac{3}{5}}\,\psi^{8,1}_{\pm 3/2} + \sqrt{\frac{2}{5}}\,\psi^{8,2}_{\pm 3/2} \\
\psi^{8,3}_{\pm 1/2} &= -\sqrt{\frac{3}{5}}\,\psi^{8,1}_{\pm 1/2} + \sqrt{\frac{2}{5}}\,\psi^{8,2}_{\pm 1/2} \\
\psi^{8,4}_{\pm 3/2} &= -\sqrt{\frac{2}{5}}\,\psi^{8,1}_{\pm 3/2} + \sqrt{\frac{3}{5}}\,\psi^{8,2}_{\pm 3/2} \\
\psi^{8,4}_{\pm 1/2} &= \sqrt{\frac{2}{5}}\,\psi^{8,1}_{\pm 1/2} + \sqrt{\frac{3}{5}}\,\psi^{8,2}_{\pm 1/2}
\end{aligned} \tag{5.42}$$

conduirait alors à trois niveaux d'énergie :

$$\begin{array}{lll}
E_1 = E_{(A^0,X)} & j = 1/2 & \Gamma_6 \\
E_2 = E_{(A^0,X)} - 3\,\Delta'_1 & j = 3/2 & \Gamma_8^4 \\
E_3 = E_{(A^0,X)} + 2\,\Delta'_1 & j = 5/2 & \Gamma_7\,,\,\Gamma_8^3
\end{array} \tag{5.43}$$

où $E_{(A^0,X)}$ est l'énergie du complexe obtenue en négligeant les termes d'échange. Ces résultats confirment qualitativement ceux obtenus par STEBE et MUNSCHY (1981) par une méthode différente basée sur le calcul des intégrales d'échange. Les résultats ci-dessus ne permettent pas d'ordonner complètement les niveaux mais situeraient le niveau Γ_6 au milieu des deux autres. L'étude de l'effet Zeeman dans les spectres d'absorption et d'émission d'échantillons de GaAs:Zn et InP:Zn (WHITE, DEAN, DAY, 1974) a permis de déterminer que les niveaux 5/2 , 3/2 et 1/2 sont classés par ordre croissant d'énergie. Ces auteurs font intervenir un couplage j-j, entre les deux trous de moment cinétique 3/2, qui conduit à deux états j = 0 et j = 2 , ce dernier devant être le plus bas conformément aux règles de couplage dans les atomes

(CONDON et SHORTLEY, 1935). Cette interaction n'apparait pas explicitement dans le formalisme développé au chapitre 2 mais on peut penser qu'elle est contenue dans l'interaction d'échange entre électrons de la bande de valence. Nous pouvons la représenter par :

$$\mathcal{H}_{j-j} = \left[\mathcal{S}_c \otimes (J_{1x} \otimes J_{2x} + \text{p.c.}) \right] \Delta_{j-j} \tag{5.44}$$

Cette matrice est diagonale; la partie limitée aux douze fonctions antisymétriques (tableau 5.7) est donnée dans le tableau 5.9 et n'est pas modifiée par le deuxième changement de base; compte-tenu de cette contribution, les niveaux d'énergie deviennent :

$$\begin{array}{lll} E_1 = E_{(A^0,X)} - \frac{15}{4} \Delta_{j-j} & j = 1/2 & \Gamma_6 \\ E_2 = E_{(A^0,X)} - \frac{3}{4} \Delta_{j-j} - 3\, \Delta'_1 & j = 3/2 & \Gamma_8^4 \\ E_3 = E_{(A^0,X)} - \frac{3}{4} \Delta_{j-j} + 2\, \Delta'_1 & j = 5/2 & \Gamma_7 , \Gamma_8^3 \end{array} \tag{5.45}$$

Ces relations mettent en évidence les levées de dégénérescence dues respectivement au couplage j-j et à l'interaction d'échange électron-trou. Pour que les niveaux soient ordonnés conformément à l'expérience, il faut que :

$$\Delta_{j-j} < \Delta'_1 < 0 \,. \tag{5.46}$$

Dans le paragraphe suivant nous donnons l'expression du Hamiltonien complet en tenant compte des effets précédents ainsi que des termes dépendant du champ magnétique.

7) Hamiltonien effectif du complexe (A^0,X)

L'Hamiltonien défini par la relation (5.9) conduit à un opérateur matriciel de dimension 32 x 32 exprimé dans la base des fonctions de triplets. Etant données les considérations de symétrie évoquées précédemment, nous effectuons le changement de base en conservant uniquement les composantes sur les fonctions de complexe

antisymétriques (cf tableau 5.7). Les éléments de matrice de l'Hamiltonien sont donnés dans les paragraphes suivants, avec les notations ci-dessous :

$$H_B = \epsilon_c - 2\,\epsilon_v + \frac{\hbar^2}{2}\left[\frac{k_e^{\,2}}{m_e^*} + \frac{\gamma_1}{m}(k_1^2 + k_2^2)\right] + V_c \tag{5.47}$$

qui est analogue à l'Hamiltonien du complexe utilisé dans l'approximation du modèle à deux bandes isotropes, avec $\frac{\gamma_1}{m}$ jouant le rôle de $\frac{1}{m_h^*}$ et :

$$\mathbf{k}_e = -i\nabla_e + \frac{e}{c}\mathbf{A}_e \qquad\qquad \mathbf{k}_1 = -i\nabla_1 - \frac{e}{c}\mathbf{A}_1 \tag{5.48}$$

où le potentiel vecteur est défini par la relation (5.13).

7.1) Eléments diagonaux

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}[1,1] &= H_B - \frac{15}{4}\Delta_{j-j} + g_e\,\mu_B\,B_z \\
\mathcal{H}[2,2] &= H_B - \frac{15}{4}\Delta_{j-j} - g_e\,\mu_B\,B_z \\
\mathcal{H}[4,4] = \mathcal{H}[6,6] &= H_B - \frac{3}{4}\Delta_{j-j} + g_e\,\mu_B\,B_z \\
\mathcal{H}[3,3] = \mathcal{H}[5,5] &= H_B - \frac{3}{4}\Delta_{j-j} - g_e\,\mu_B\,B_z \\
\mathcal{H}[7,7] &= H_B + 2\,\Delta_1' - \frac{3}{4}\Delta_{j-j} - \left(\frac{g_e}{3} - \frac{4}{3}\left(\kappa + \frac{13}{4}q\right)\right)\mu_B\,B_z \\
\mathcal{H}[8,8] &= H_B + 2\,\Delta_1' - \frac{3}{4}\Delta_{j-j} + \left(\frac{g_e}{3} - \frac{4}{3}\left(\kappa + \frac{13}{4}q\right)\right)\mu_B\,B_z \\
\mathcal{H}[9,9] &= H_B - \Delta_1' - \frac{3}{4}\Delta_{j-j} - \left(\frac{g_e}{3} + \frac{1}{3}\left(\kappa + \frac{13}{4}q\right)\right)\mu_B\,B_z \\
\mathcal{H}[10,10] &= H_B - \Delta_1' - \frac{3}{4}\Delta_{j-j} - \left(g_e + \left(\kappa + \frac{13}{4}q\right)\right)\mu_B\,B_z
\end{aligned} \tag{5.49}$$

$$\mathcal{H}[11,11] = H_B - \Delta_1' - \frac{3}{4}\Delta_{j-j} + \left(g_e + \left(\kappa + \frac{13}{4}q\right)\right)\mu_B B_z$$

$$\mathcal{H}[12,12] = H_B - \Delta_1' - \frac{3}{4}\Delta_{j-j} + \left(\frac{g_e}{3} + \frac{1}{3}\left(\kappa + \frac{13}{4}q\right)\right)\mu_B B_z$$

Par rapport au Hamiltonien H_B étudié au chapitre 3, ces éléments contiennent des termes constants traduisant les effets d'échange et des termes linéaires en B_z dûs à l'interaction du champ magnétique avec le spin.

7.2) Eléments extra-diagonaux

L'Hamiltonien étant hermitique, nous donnerons uniquement les termes supérieurs $\mathcal{H}[i,j]$ avec $i<j$. Quelques termes sont nuls, il s'agit de :

$$\begin{aligned}&\mathcal{H}[1,3],\ \mathcal{H}[1,5],\ \mathcal{H}[1,10],\ \mathcal{H}[2,4],\ \mathcal{H}[2,6],\ \mathcal{H}[2,11],\ \mathcal{H}[3,4]\\&\mathcal{H}[3,5],\ \mathcal{H}[3,11],\ \mathcal{H}[4,6],\ \mathcal{H}[4,7],\ \mathcal{H}[4,12],\ \mathcal{H}[5,6],\ \mathcal{H}[5,8]\\&\mathcal{H}[5,9],\ \mathcal{H}[6,10],\ \mathcal{H}[7,10],\ \mathcal{H}[8,11],\ \mathcal{H}[9,11],\ \mathcal{H}[10,11],\ \mathcal{H}[10,12]\end{aligned} \tag{5.50}$$

Les éléments extra-diagonaux peuvent être classés suivant leur dépendance en B ou en **k**.

7.2.1) Termes constants

Il s'agit des éléments ne dépendant que des effets d'échange.

$$\mathcal{H}[4,10] = \mathcal{H}[5,11] = -\sqrt{6}\,\Delta_1' \tag{5.51}$$

7.2.2) Eléments dépendants de B_z

$$\mathcal{H}[3,8] = \mathcal{H}[6,7] = \frac{4}{\sqrt{3}}\left(\kappa + \frac{7}{4}q\right)\mu_B B_z$$

$$\mathcal{H}[3,9] = \sqrt{6}\,\Delta_1' + \sqrt{2}\,\mathcal{H}[3,8]$$

$$\mathcal{H}[6,12] = \sqrt{6}\,\Delta_1' - \sqrt{2}\,\mathcal{H}[3,8] \tag{5.52}$$

$$\mathcal{H}[7,12] = \mathcal{H}[8,9] = \frac{2\sqrt{2}}{3}\left(-g_e + \kappa + \frac{13}{4}\,q\right)\mu_B\,B_z$$

7.2.3) Eléments dépendants de B_x et B_y

Ici, nous posons $B_+ = B_x + i\,B_y$ et $B_- = B_+^* = B_x - i\,B_y$

$$\mathcal{H}[1,2] = -\mathcal{H}[4,5] = g_e\,\mu_B\,B_-$$

$$\mathcal{H}[3,6] = -\mathcal{H}[1,2]^*$$

$$\mathcal{H}[3,7] = \frac{2}{\sqrt{3}}\left(\kappa + \frac{7}{4}\,q\right)\mu_B\,B_+$$

$$\mathcal{H}[3,10] = \mathcal{H}[6,11]^* = -\mathcal{H}[4,9]^* = -\mathcal{H}[5,12] = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\,\mathcal{H}[3,7]^*$$

$$\mathcal{H}[3,12] = \mathcal{H}[6,9]^* = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\mathcal{H}[3,7] \tag{5.53}$$

$$\mathcal{H}[4,5] = -\,\mathcal{H}[1,2]$$

$$\mathcal{H}[4,8] = -\mathcal{H}[5,7]^* = \sqrt{3}\,\mathcal{H}[3,7]$$

$$\mathcal{H}[4,11] = \mathcal{H}[5,10]^* = -\frac{3}{\sqrt{2}}\,\mathcal{H}[3,7]^*$$

$$\mathcal{H}[6,8] = -\mathcal{H}[3,7]^*$$

$$\mathcal{H}[7,8] = \left(-\frac{g_e}{3} + \frac{4}{3}\left(\kappa + \frac{13}{4}\,q\right)\right)\mu_B\,B_-$$

$$\mathcal{H}[7,9] = -\mathcal{H}[8,12]^* = \frac{\sqrt{2}}{3}\left(-g_e + \left(\kappa + \frac{13}{4}\,q\right)\right)\mu_B\,B_-$$

$$\mathcal{H}[7,11] = -\mathcal{H}[8,10]^* = \sqrt{3}\,\mathcal{H}[7,9]^*$$

$$\mathcal{H}[9,10] = \mathcal{H}[11,12] = -\frac{1}{\sqrt{3}}\left(g_e + 2\left(\kappa + \frac{13}{4}\,q\right)\right)\mu_B\,B_-$$

$$\mathcal{H}[9,12] = -\frac{2}{\sqrt{3}}\,\mathcal{H}[9,10]^*$$

7.2.4) Eléments dépendant de k

Ici, nous posons $k_+ = k_x + i\,k_y$ et $k_- = k_+^* = k_x - i\,k_y$

$$
\begin{aligned}
&\mathcal{H}[1,4] = -\mathcal{H}[2,5] = \gamma_2 \frac{\hbar^2}{2m}\left[k_1^2 - 3\,k_{1z}^2 + k_2^2 - 3\,k_{2z}^2\right] \\
&\mathcal{H}[1,6] = -\mathcal{H}[2,3] = \gamma_3 \sqrt{3}\,\frac{\hbar^2}{2m}\left[k_{1x}^2 - k_{1y}^2 + k_{2x}^2 - k_{2y}^2\right] \\
&\mathcal{H}[1,7] = -\mathcal{H}[2,8] = -i\,\gamma_3 \frac{\hbar^2}{m}\left[\{k_{1x},k_{1y}\} + \{k_{2x},k_{2y}\}\right] \\
&\mathcal{H}[1,8] = -\mathcal{H}[2,7]^* = -\,\gamma_3 \frac{\hbar^2}{m}\left[\{k_{1+},k_{1z}\} + \{k_{2+},k_{2z}\}\right] \\
&\mathcal{H}[1,9] = \mathcal{H}[2,12]^* = -\frac{1}{\sqrt{2}}\,\mathcal{H}[1,8] \\
&\mathcal{H}[1,11] = \mathcal{H}[2,10]^* = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\,\mathcal{H}[1,8]^* \\
&\mathcal{H}[1,12] = \mathcal{H}[2,9] = -\sqrt{2}\,\mathcal{H}[1,7]
\end{aligned}
\tag{5.54}
$$

En l'absence de champ magnétique, ces termes sont, avec les contributions d'échange, les seuls éléments extra-diagonaux. Dans le paragraphe suivant, nous exposons la méthode variationnelle généralisée à un système dégénéré, permettant de trouver les énergies propres du système.

8) Méthode de résolution

8.1) Méthode variationnelle pour un système dégénéré

Cette fois l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ dont nous cherchons les fonctions propres est un opérateur matriciel de dimension n (n=12) exprimé dans la base des fonctions cristallines Ψ_j (tableau 5.7); nous noterons $\mathcal{H}[i,j]$ l'élément de l'Hamiltonien relatif aux fonctions i et j.

L'équation aux valeurs propres permettant de déterminer les n fonctions enveloppes s'écrit alors comme un système d'équations différentielles couplées :

$$\mathcal{H}\,\mathcal{F} = E\,\mathcal{F} \tag{5.55}$$

$$\text{avec } \mathcal{F} = \begin{bmatrix} F_1(r_1,r_2,r_e) \\ \dots \\ \dots \\ F_\alpha(r_1,r_2,r_e) \\ \dots \\ F_{12}(r_1,r_2,r_e) \end{bmatrix} \tag{5.56}$$

Chaque fonction enveloppe peut être cherchée sous forme d'un développement sur une base apropriée, de dimension d, que nous préciserons plus loin :

$$F_j(r_1,r_2,r_e) = \sum_{m=1}^{d} c_{jm}\, \phi_m\,(r_1,r_2,r_e) \tag{5.57}$$

E s'écrit alors comme la valeur moyenne de $\mathcal{H}$ divisée par la norme de la fonction enveloppe :

$$E = \frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{\langle S \rangle} \qquad (5.58)$$

$$\text{avec} \quad \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \langle F_i | \mathcal{H}[i,j] | F_j \rangle \qquad \text{et} \qquad \langle S \rangle = \sum_{j=1}^{n} \langle F_j | F_j \rangle \tag{5.59}$$

ou encore :

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{l=1}^{d} \sum_{m=1}^{d} c_{il}^{*}\, c_{jm}\, \langle \phi_l | \mathcal{H}[i,j] | \phi_m \rangle \tag{5.60}$$

de même :

$$\langle S \rangle = \sum_{j=1}^{n} \sum_{l=1}^{d} \sum_{m=1}^{d} c_{jl}^{*}\, c_{jm}\, \langle \phi_l | \phi_m \rangle \tag{5.61}$$

A ce stade, la démarche est identique à celle décrite à l'appendice 2G. D'après la relation (5.58) on peut écrire que :

$$\frac{\partial\langle\mathcal{H}\rangle}{\partial c^*_{\alpha\beta}} = E\,\frac{\partial\langle S\rangle}{\partial c^*_{\alpha\beta}} \tag{5.62}$$

avec

$$\frac{\partial\langle\mathcal{H}\rangle}{\partial c^*_{\alpha\beta}} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\sum_{l=1}^{d}\sum_{m=1}^{d} \delta_{\alpha i}\,\delta_{\beta l}\,c_{jm}\,\langle\phi_l|\mathcal{H}[i,j]|\phi_m\rangle$$

$$= \sum_{j=1}^{n}\sum_{m=1}^{d} c_{jm}\,\langle\phi_\beta|\mathcal{H}[\alpha,j]|\phi_m\rangle \tag{5.63}$$

et

$$\frac{\partial\langle S\rangle}{\partial c^*_{\alpha\beta}} = \sum_{j=1}^{n}\sum_{l=1}^{d}\sum_{m=1}^{d} \delta_{\alpha j}\,\delta_{\beta l}\,c_{jm}\,\langle\phi_l|\phi_m\rangle = \sum_{j=1}^{n}\sum_{m=1}^{d} \delta_{\alpha j}\,c_{jm}\,\langle\phi_\beta|\phi_m\rangle \tag{5.64}$$

soit

$$\sum_{j=1}^{n}\sum_{m=1}^{d} c_{jm}\,[\,\langle\phi_\beta|(\mathcal{H}[\alpha,j] - E\,\delta_{\alpha j})|\phi_m\rangle\,] = 0 \tag{5.65}$$

Cette équation peut être établie pour tout couple α,β ; on obtient donc un système de n x d équations dont les n x d coefficients inconnus c_{jm} sont obtenus comme composantes du vecteur propre associé à la valeur propre E.

8.2) Choix de la base

Nous avons choisi des fonctions de base du type Page et Fraser analogues à celles utilisées au chapitre 3 puisque ces fonctions donnaient de bons résultats et que nous disposions des éléments de matrice. Rappelons leur expression :

$$F(r_1,r_2,r_e) = \Psi(kr_1,kr_2,kr_e) \tag{5.66}$$

avec

$$\Psi(r_1,r_2,r_e) = \sum_{mnpq} C_{mnpq}\,\chi_{mnpq}\,(r_1,r_2,r_e) \tag{5.67}$$

et

$$\chi_{mnpq}\,(r_1,r_2,r_e) = (\,1 + P_{12}\,)\,r_1^{\,m}\,r_{1e}^{\,n}\,r_e^{\,p}\,r_{12}^{\,q}\,\exp(-\alpha r_1-\beta r_2-r_e) \tag{5.68}$$

Toutefois la base est limitée ici à 5 termes ($m+n+p+q \leq 1$). Dans un premier temps, la fonction est optimisée par une méthode variationnelle afin de minimiser l'énergie dans l'hypothèse du modèle à deux bandes isotropes (équation 3.7). Ceci permet de déterminer les paramètres non linéaires α et β ainsi que le facteur d'échelle k .

8.3) Détermination des éléments de matrice

La détermination des éléments de matrice des opérateurs diagonaux se ramène à celle de H_B (cf chapitre 3). Celle des termes extra-diagonaux constants ou ne dépendant que de **B** ne pose pas de problèmes. Il reste à discuter les éléments de matrice des termes en **k** , qui se ramènent à quatre .

Voyons d'abord :

$$\mathscr{H}[1,4] = \gamma_2 \frac{\hbar^2}{2m}\left[k_1^2 - 3\,k_{1z}^{\ 2} + k_2^2 - 3\,k_{2z}^{\ 2}\right] \tag{5.69}$$

Dans un premier temps, nous cherchons à évaluer les éléments de matrice de l'opérateur $k_1^2 - 3\,k_{1z}^{\ 2}$ qui peut s'écrire aussi $k_{1x}^{\ 2} + k_{1y}^{\ 2} - 2\,k_{1z}^{\ 2}$. D'après la relation (5.48), $k_{1x}^{\ 2}$ devient :

$$-\nabla_{1x}^{\ 2} + \left(\frac{e}{\hbar c}\right)^2 A_{1x}^{\ 2} + \frac{2ie}{\hbar c} A_{1x}\,\nabla_{1x} \tag{5.70}$$

ou

$$-\nabla_{1x}^{\ 2} + \left(\frac{e}{2\hbar c}\right)^2 (z_1^2\,B_y^2 + y_1^2\,B_z^2 - 2\,z_1\,y_1\,B_y\,B_z) + \frac{ie}{\hbar c}(z_1B_y - y_1B_z)\,\nabla_{1x} \tag{5.71}$$

Etant donnée la symétrie sphérique de la fonction utilisée, les relations suivantes sont vérifiées :

$$\begin{aligned}
&\langle \chi_{m'n'p'q'} | \nabla_{1x}^{\ 2} | \chi_{mnpq} \rangle = \frac{1}{3} \langle \chi_{m'n'p'q'} | \nabla_1^2 | \chi_{mnpq} \rangle \\
&\langle \chi_{m'n'p'q'} | z_1^2 | \chi_{mnpq} \rangle = \frac{1}{3} \langle \chi_{m'n'p'q'} | r_1^2 | \chi_{mnpq} \rangle \\
&\langle \chi_{m'n'p'q'} | y_1 z_1 | \chi_{mnpq} \rangle = 0 \\
&\langle \chi_{m'n'p'q'} | z_1 . \nabla_{1x} | \chi_{mnpq} \rangle = 0
\end{aligned} \tag{5.72}$$

$$\langle \chi_{m'n'p'q'} | y_1 . \nabla_{1x} | \chi_{mnpq} \rangle = 0$$
$$\langle \chi_{m'n'p'q'} | \nabla_{1x} . \nabla_{1y} | \chi_{mnpq} \rangle = 0$$
$$\langle \chi_{m'n'p'q'} | x_1 . \nabla_{1x} | \chi_{mnpq} \rangle = \langle \chi_{m'n'p'q'} | y_1 . \nabla_{1y} | \chi_{mnpq} \rangle$$

ainsi que toutes celles qui s'en déduisent par permutation circulaire des variables x,y,z ou par échange des indices 1 et 2. Finalement :

$$\langle \chi_{m'n'p'q'} | k_{1x}{}^2 | \chi_{mnpq} \rangle =$$
$$-\frac{1}{3} \langle \chi_{m'n'p'q'} | \nabla_1^2 | \chi_{mnpq} \rangle + \frac{1}{12} \left(\frac{e}{\hbar c} \right)^2 \langle \chi_{m'n'p'q'} | r_1^2 | \chi_{mnpq} \rangle (B_y^2 + B_z^2) \qquad (5.73)$$

$$\langle \chi_{m'n'p'q'} | k_1^2 - 3\, k_{1z}{}^2 | \chi_{mnpq} \rangle =$$
$$-\frac{1}{12} \left(\frac{e}{\hbar c} \right)^2 \langle \chi_{m'n'p'q'} | r_1^2 | \chi_{mnpq} \rangle (B_x^2 + B_y^2 - 2\, B_z^2) \qquad (5.74)$$

$$\langle \chi_{m'n'p'q'} | \mathcal{H}[1,4] | \chi_{mnpq} \rangle =$$
$$-\frac{1}{24} \gamma_2 \frac{1}{m} \left(\frac{e}{c} \right)^2 \langle \chi_{m'n'p'q'} | (r_1^2 + r_2^2) | \chi_{mnpq} \rangle (B_x^2 + B_y^2 - 2\, B_z^2) \qquad (5.75)$$

A remarquer que ces éléments de matrice s'annulent quand le champ est dirigé suivant l'axe [111] .

Rappelons le terme suivant :

$$\mathcal{H}[1,6] = \gamma_2 \sqrt{3}\, \frac{1}{2m} \left[k_{1x}{}^2 - k_{1y}{}^2 + k_{2x}{}^2 - k_{2y}{}^2 \right] \qquad (5.76)$$

L'élément de matrice de ce terme fait apparaître les éléments suivants :

$$\langle \chi_{m'n'p'q'} | k_{1x}{}^2 - k_{1y}{}^2 | \chi_{mnpq} \rangle \qquad (5.77)$$

qui se réduisent, avec les mêmes arguments que précédemment, à :

$$\frac{1}{12}\left(\frac{e}{\hbar c}\right)^2 \langle \chi_{m'n'p'q'} | r_1^2 | \chi_{mnpq} \rangle \, (B_y^2 - B_x^2) \tag{5.78}$$

Finalement :

$$\langle \chi_{m'n'p'q'} | \mathcal{H}[1,6] | \chi_{mnpq} \rangle = \frac{1}{8\sqrt{3}} \gamma_2 \, \frac{1}{m} \left(\frac{e}{c}\right)^2 \langle \chi_{m'n'p'q'} | (r_1^2 + r_2^2) | \chi_{mnpq} \rangle \, (B_y^2 - B_x^2) \tag{5.79}$$

Là aussi, ces éléments s'annulent pour un champ magnétique orienté suivant une direction de haute symétrie ([001] , [110] , [111]) ou plus généralement dans le plan bissecteur de xOy .

Le troisième terme est :

$$\mathcal{H}[1,7] = -i \, \gamma_3 \, \frac{\hbar^2}{m} \Big[\{k_{1x} , k_{1y}\} + \{k_{2x} , k_{2y}\} \Big] \tag{5.80}$$

L'évaluation de ses éléments de matrice nécessite le calcul de l'intégrale :

$$\langle \chi_{m'n'p'q'} | \{k_{1x} , k_{1y}\} | \chi_{mnpq} \rangle$$

dont le développement conduit à :

$$\langle \chi_{m'n'p'q'} | \, -\nabla_{1x} \nabla_{1y} + \left(\frac{e}{\hbar c}\right)^2 A_{1x} A_{1y} + i \, \frac{e}{\hbar c} (A_{1x} \nabla_{1y} + A_{1x} \nabla_{1y}) \, | \chi_{mnpq} \rangle \tag{5.81}$$

qui se réduit, grâce aux relations précédentes à :

$$-\frac{1}{12}\left(\frac{e}{\hbar c}\right)^2 B_x B_y \, \langle \chi_{m'n'p'q'} | r_1^2 | \chi_{mnpq} \rangle \tag{5.82}$$

Finalement :

$$\langle \chi_{m'n'p'q'} | \mathcal{H}[1,7] | \chi_{mnpq} \rangle = i \frac{1}{m} \frac{\gamma_3}{12} \left(\frac{e}{c}\right)^2 B_x B_y \langle \chi_{m'n'p'q'} | (r_1^2 + r_2^2) | \chi_{mnpq} \rangle \tag{5.83}$$

Enfin, le dernier opérateur est :

$$\mathcal{H}[1,8] = - \gamma_3 \frac{\hbar^2}{m} \left[\{k_{1+} , k_{1z}\} + \{k_{2+} , k_{2z}\} \right] \tag{5.84}$$

dont les éléments de matrice se déduisent facilement des résultats précédents :

$$\langle \chi_{m'n'p'q'} | \mathcal{H}[1,8] | \chi_{mnpq} \rangle = \frac{1}{m} \frac{\gamma_3}{12} \left(\frac{e}{c}\right)^2 B_+ B_z \langle \chi_{m'n'p'q'} | (r_1^2 + r_2^2) | \chi_{mnpq} \rangle \tag{5.85}$$

Tous ces termes présentent une dépendance quadratique par rapport au champ magnétique.

8.4) Résultats obtenus

Les Hamiltoniens précédents et leurs éléments de matrice ont été exprimés dans le système de Gauss pour faciliter la comparaison avec les travaux publiés dans le cas de l'accepteur ; toutefois, pour la résolution pratique, nous travaillons dans un système d'unités atomiques déduit de l'appendice 3A en remplaçant m_h^* par m/γ_1 . Le passage en unités atomiques pour les termes dépendant du champ magnétique se fait alors de la manière suivante :

- termes linéaires : le produit μ_B B est à remplacer par $\frac{1}{2\gamma_1} \gamma_A$
- termes quadratiques : le produit $\frac{1}{m} \left(\frac{e}{c}\right)^2 B^2 \langle r^2 \rangle$ est à remplacer par $\gamma_A{}^2 \langle r'^2 \rangle$ avec r' en coordonnées atomiques.

Les calculs ont été effectués dans le cas de GaAs pour lequel nous disposions de tous les paramètres nécessaires :

- Séparation des raies à champ nul (SCHMIDT et al. 1975) :

$$E_{3/2} - E_{5/2} = 0.18 \text{ meV} \qquad E_{1/2} - E_{5/2} = 0.42 \text{ meV} \tag{5.86}$$

- Paramètres de bandes à 5K et constante diélectrique (d'après LANDOLT-BÖRNSTEIN 1982) :

$$\begin{array}{lll} \gamma_1 = 6.85 & \gamma_2 = 2.10 & \gamma_3 = 2.90 \\ g_e = -0.44 & \kappa = 1.20 & q = 0.01 \\ \epsilon = 12.53 & m_e^* = 0.0665 & \end{array} \tag{5.87}$$

Ces paramètres conduisent à une unité d'énergie égale à 27 meV et une valeur du champ effectif γ_A = 0.31 pour B = 10 Teslas . La résolution du système a été effectuée pour plusieurs orientations du champ magnétique ([001] , [110] , [111]) mais les valeurs d'énergie obtenues ne présentent pas de différence sensible. Plusieurs éléments permettent d'expliquer ce résultat : la faible valeur de q qui est le facteur g anisotropique de la bande de valence, et les valeurs relativement voisines de γ_2 et γ_3 traduisent une anisotropie peu marquée ; en effet dans le modèle sphérique de l'accepteur dû à BALDERESCHI et LIPARI (1973), c'est le paramètre $\mu = (6\gamma_3+4\gamma_2)/5\gamma_1$ qui traduit l'importance de l'interaction isotrope alors que $\delta = (\gamma_3-\gamma_2)/\gamma_1$ mesure la contribution dûe aux termes cubiques. D'autre part, l'utilisation d'une fonction enveloppe à symétrie sphérique a éliminé beaucoup d'éléments de matrice dépendant de l'orientation du champ.

Les résultats obtenus montrent la scission des trois niveaux initiaux en douze niveaux quand le champ magnétique est appliqué avec un effet diamagnétique important qui conduit rapidement à des croisements des différents niveaux pour γ_A > 0.01 , ce qui correspond à une induction faible d'environ 0.3 Teslas (figure 5.1). L'étude des vecteurs propres montre un fort mélange des différentes fonctions pour un champ parallèle aux directions [110] ou [111] ; par contre pour un champ dirigé suivant l'axe Oz, l'Hamiltonien se réduit en quatre blocs 3 x 3 . Les différents niveaux, classés ci-dessous par énergies croissantes, sont bien représentés par des polynômes du second degré en fonction du champ effectif γ_A (les équations sont valables pour γ_A < 0.03 avec un coefficient de corrélation > 0.999) ; nous indiquons

également sur quelles fonctions cristallines se décomposent les vecteurs propres correspondants.

$$
\begin{array}{ll}
E_1 = -0.670 - 0.401\,\gamma_A + 7.84\,\gamma_A^2 & \psi^{8,1}_{-3/2}\,,\ \psi^{8,2}_{-3/2}\,,\ \psi^{7}_{+1/2} \\
E_2 = -0.670 - 0.246\,\gamma_A + 7.49\,\gamma_A^2 & \psi^{8,1}_{+3/2}\,,\ \psi^{8,2}_{+3/2}\,,\ \psi^{7}_{-1/2} \\
E_3 = -0.670 - 0.082\,\gamma_A + 7.30\,\gamma_A^2 & \psi^{8,1}_{+1/2}\,,\ \psi^{8,2}_{+1/2}\,,\ \psi^{6}_{+1/2} \\
E_4 = -0.670 + 0.085\,\gamma_A + 7.41\,\gamma_A^2 & \psi^{8,1}_{-1/2}\,,\ \psi^{8,2}_{-1/2}\,,\ \psi^{6}_{-1/2} \\
E_5 = -0.670 + 0.250\,\gamma_A + 7.66\,\gamma_A^2 & \psi^{8,1}_{-3/2}\,,\ \psi^{8,2}_{-3/2}\,,\ \psi^{7}_{+1/2} \\
E_6 = -0.670 + 0.405\,\gamma_A + 7.84\,\gamma_A^2 & \psi^{8,1}_{+3/2}\,,\ \psi^{8,2}_{+3/2}\,,\ \psi^{7}_{-1/2} \\
E_7 = -0.663 - 0.315\,\gamma_A + 8.19\,\gamma_A^2 & \psi^{8,1}_{+3/2}\,,\ \psi^{8,2}_{+3/2}\,,\ \psi^{7}_{-1/2} \\
E_8 = -0.663 - 0.108\,\gamma_A + 8.37\,\gamma_A^2 & \psi^{8,1}_{+1/2}\,,\ \psi^{8,2}_{+1/2}\,,\ \psi^{6}_{+1/2} \\
E_9 = -0.663 + 0.113\,\gamma_A + 8.26\,\gamma_A^2 & \psi^{8,1}_{-1/2}\,,\ \psi^{8,2}_{-1/2}\,,\ \psi^{6}_{-1/2} \\
E_{10} = -0.663 + 0.318\,\gamma_A + 8.02\,\gamma_A^2 & \psi^{8,1}_{-3/2}\,,\ \psi^{8,2}_{-3/2}\,,\ \psi^{7}_{+1/2} \\
E_{11} = -0.653 - 0.030\,\gamma_A + 7.85\,\gamma_A^2 & \psi^{8,1}_{+1/2}\,,\ \psi^{8,2}_{+1/2}\,,\ \psi^{6}_{+1/2} \\
E_{12} = -0.653 + 0.0016\,\gamma_A + 7.85\,\gamma_A^2 & \psi^{8,1}_{-1/2}\,,\ \psi^{8,2}_{-1/2}\,,\ \psi^{6}_{-1/2}
\end{array}
\qquad (5.88)
$$

A champ nul, les coefficients obtenus numériquement pour les vecteurs propres correspondent parfaitement aux coefficients théoriques donnés par (5.42). Ces coefficients évoluent ensuite en fonction de l'intensité du champ. Les pointillés sur la figure 5.1 indiquent une possibilité d'effet "anti-crossing" pour les niveaux de même symétrie mais le doute subsiste car notre hamiltonien ne contient pas d'opérateur permettant de coupler ces états, l'effet d'échange ayant été introduit sous forme de paramètres.

Considérons maintenant les transitions entre un état d'accepteur Ψ_i et un état de complexe Ψ_f pour l'absorption (ou les transitions inverses pour l'émission) induites par le vecteur électrique d'une radiation incidente. Les probabilités de ces transitions sont proportionnelles à (BHATTACHARJEE et RODRIGUEZ 1972) :

$$| \langle \Psi_i | \epsilon . \mathbf{p} | \Psi_f \rangle |^2 = | \epsilon . \langle \Psi_i | \mathbf{p} | \Psi_f \rangle |^2 \qquad (5.89)$$

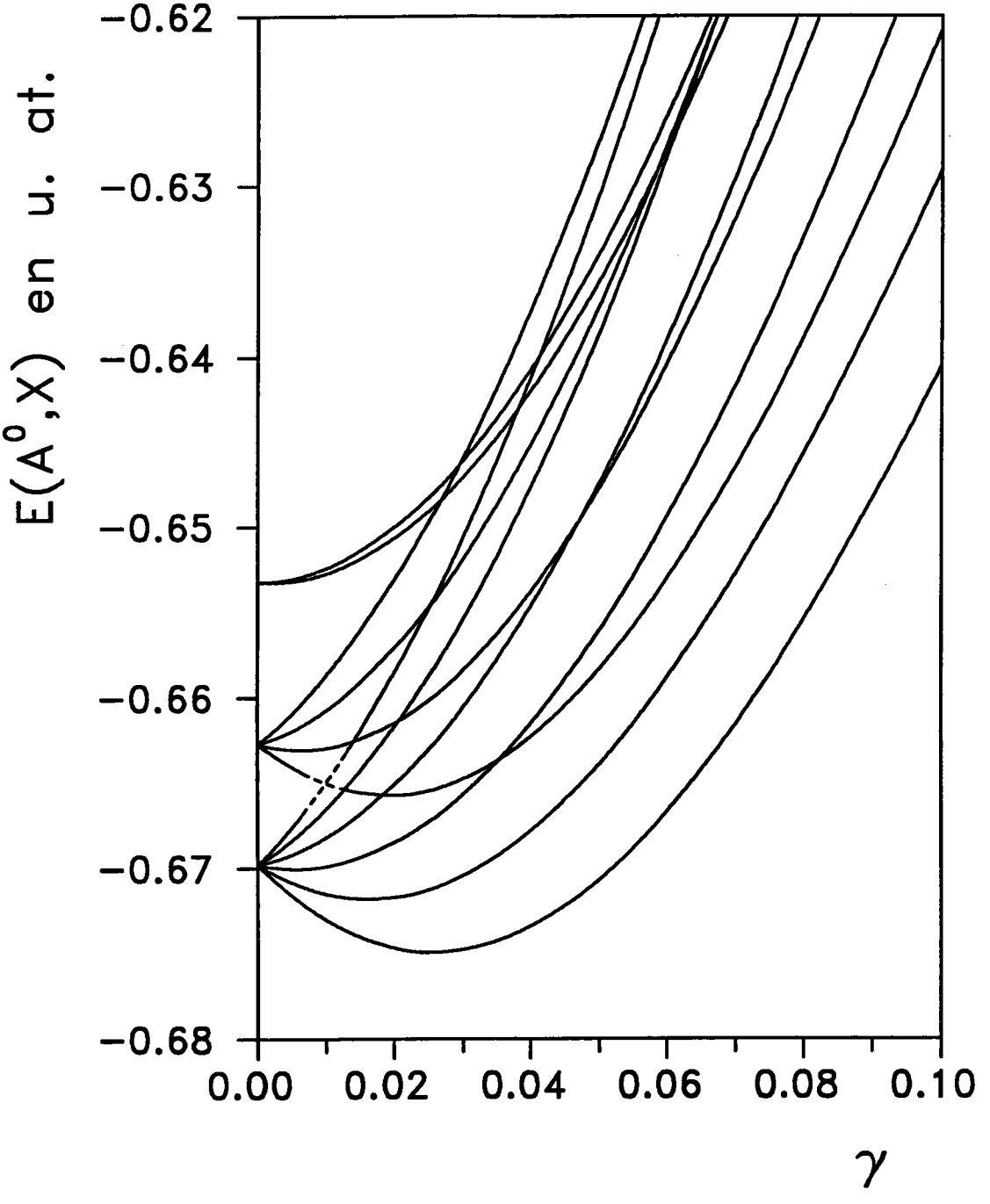


Fig 5.1 : Scission des niveaux sous l'effet d'un champ magnetique

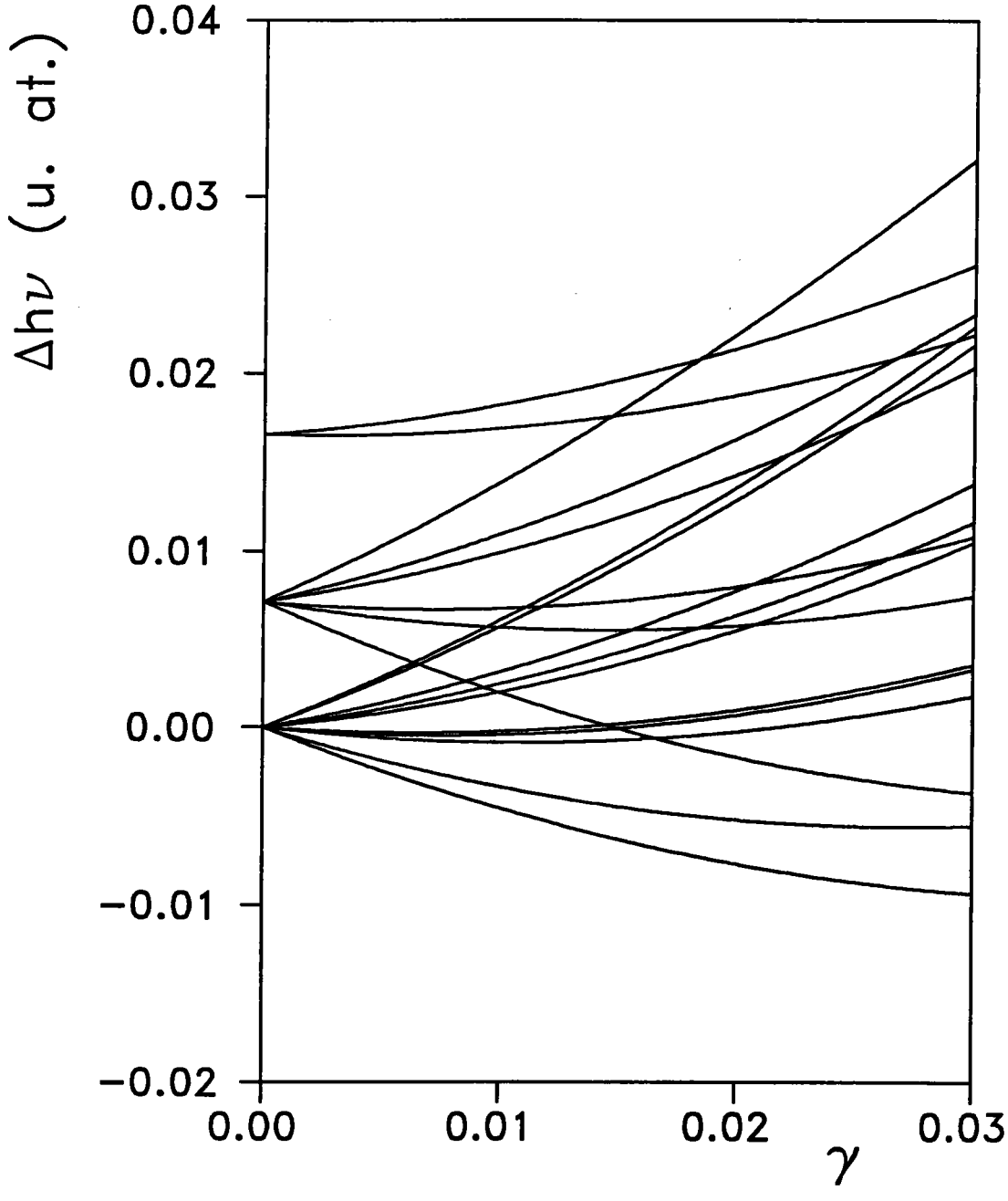


Fig 5.2 : Deplacement des raies sous l'effet d'un champ magnetique

où **p** est le vecteur dipolaire électrique et ϵ représente le vecteur unitaire de la direction de polarisation de l'onde incidente. Les fonctions d'onde Ψ_i et Ψ_f appartiennent respectivement aux représentations Γ_i et Γ_f et l'opérateur **p** appartient à la représentation Γ_5 dans le groupe T_d . L'élément de matrice $\langle\Psi_i|\ \mathbf{p}\ |\Psi_f\rangle$ est différent de 0 si le produit $\Gamma_i \otimes \Gamma_5$ contient Γ_f , ce qui autorise à priori les transitions $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$, $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7$ et $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8$. Suivant la direction du vecteur champ électrique , des critères supplémentaires apparaissent. Ainsi en configuration de Faraday (direction de propagation de la lumière parallèle au champ magnétique) la polarisation circulaire notée σ^+ ou σ^- autorise des transitions correspondant à une variation du nombre quantique $\Delta m_j = \pm 1$ selon que l'on soit en absorption ou en émission. En configuration de Voigt (direction de propagation perpendiculaire au champ magnétique) la polarisation π (**E** parallèle à **B**) autorise les transitions pour lesquelles le nombre quantique m_j ne change pas. Par exemple, dans cette configuration, le niveau E_1 dont le vecteur propre a des composantes sur $\psi^{8,1}_{-3/2}$, $\psi^{8,2}_{-3/2}$ et $\psi^{7}_{+1/2}$ pourrait donner lieu à des transitions vers les niveaux d'accepteur -3/2 et +1/2 . Ainsi, pour $\Delta m_j = 0$, on peut recenser jusqu'à dix-huit transitions entre les quatre niveaux d'accepteur et les douze niveaux de complexe, sans préjuger de leurs intensités respectives. Le déplacement et la décomposition Zeeman de ces raies en fonction du champ magnétique effectif peut être calculé suivant la relation :

$$\Delta h\nu = \Delta\ (\ E_{A^0,X} - E_A\ ) \tag{5.90}$$

La dépendance linéaire des niveaux d'accepteur en fonction du champ magnétique est déduite du Hamiltonien (5.31) pour **B** dirigé suivant Oz. On obtient alors la relation :

$$-\frac{e\hbar}{mc}\left[\kappa\ \mathbf{J}.\mathbf{B} + q\ (\ B_x\ J^3_{1x} + \text{p.c.}\ )\right] = -\frac{1}{4}\begin{bmatrix} 12\kappa+27q & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4\kappa+q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4\kappa-q & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -12\kappa-27q \end{bmatrix} \mu_B\ B_z \tag{5.91}$$

Pour des champs très faibles, on peut utiliser le résultat de la méthode des perturbations donnant l'effet diamagnétique égal à $\frac{1}{4}\ \gamma_A{}^2$ en unités atomiques. Dans les mêmes unités, on obtient alors :

$$E_A(3/2) = -\frac{1}{8\gamma_1}(12\kappa+27q)\,\gamma_A + \frac{1}{4}\gamma_A^2$$
$$E_A(1/2) = -\frac{1}{8\gamma_1}(4\kappa+q)\,\gamma_A + \frac{1}{4}\gamma_A^2 \qquad (5.92)$$
$$E_A(-1/2) = \frac{1}{8\gamma_1}(4\kappa+q)\,\gamma_A + \frac{1}{4}\gamma_A^2$$
$$E_A(-3/2) = \frac{1}{8\gamma_1}(12\kappa+27q)\,\gamma_A + \frac{1}{4}\gamma_A^2$$

La figure 5.2 montre la décomposition Zeeman des raies en fonction du champ magnétique. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de courbes expérimentales d'effet Zeeman concernant un exciton lié à un accepteur neutre pour GaAs ; par contre il existe une publication de MOLVA et LE SI DANG (1985) sur l'étude magnéto-optique d'excitons liés à des accepteurs Na et Li dans CdTe. Dans ces travaux, les auteurs signalent que la raie correspondant à Γ_6 n'est pas observée pour les échantillons dopés en lithium tandis que les échantillons dopés en sodium présentent une raie faible non parfaitement identifiée. La décomposition Zeeman donnée pour des échantillons dopés en lithium fait donc apparaître une scission à partir de 2 raies, chacune se décomposant en 4 raies ou plus pour les polarisations σ_+ , σ_- ou π. Ce nombre de raies est très inférieur au nombre prévisible par la théorie qui doit être considéré comme un maximum, certaines raies pouvant avoir une intensité trop faible ou être trop voisines pour être détectées.

En conclusion, la méthode utilisée permet de rendre compte, au moins qualitativement, de l'effet du champ magnétique sur un complexe formé d'un exciton lié à un accepteur neutre. L'utilisation d'une fonction enveloppe contenant davantage de termes et la connaissance de données expérimentales précises permettrait d'envisager la détermination de paramètres de bandes du semiconducteur considéré et notamment de facteur de Landé pour les bandes de conduction et de valence.

T_d	E	$\overline{E}$	$8C_3$	$8\overline{C_3}$	$3C_2$ / $3\overline{C_2}$	$6S_4$	$6\overline{S_4}$	$6\sigma_d$ / $6\overline{\sigma_d}$	Bases
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	R ou xyz
Γ_2	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	S_x S_y S_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	$\Gamma_6 \otimes \Gamma_2$
Γ_8	4	-4	-1	1	0	0	0	0	$\phi(3/2, 3/2)$, $\phi(3/2, 1/2)$ $\phi(3/2, -1/2)$, $\phi(3/2,-3/2)$

Tableau 5.1 : Table de caractères et fonctions de base pour le groupe ponctuel T_d .

		T^-	T^+		
Γ_1	S		E^2		$\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$
Γ_2	T				
Γ_3	U		$\sqrt{3}(E_x^2 - E_y^2)$		$\sqrt{3}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$
	V		$3E_z^2 - E^2$		$2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$
Γ_4	P	B_x	E_x	$E_y E_z$	ϵ_{yz}
	Q	B_y	E_y	$E_z E_x$	ϵ_{zx}
	R	B_z	E_z	$E_x E_y$	ϵ_{xy}
Γ_5	X	k_x			
	Y	k_y			
	Z	k_z			

Tableau 5.2 : Propriétés de symétrie des grandeurs physiques. [*]
k : vecteur d'onde B : induction magnétique
E : champ électrique ϵ : tenseur des contraintes

[*] d'après CHO (1976)

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

Table 5.3 : Produits des représentations dans le groupe T_d (d'après KOSTER et al. 1962).

		Composantes						
Γ_1	S	SS′	TT′	UU′+ VV′		PP′+ QQ′+ RR′		XX′+ YY′+ ZZ′
Γ_2	T	ST′		UV′-VU′			PX′+ QY′+ RZ′	
Γ_3	U	SU′	-TV′	UV′+ VU′		$\sqrt{3}$ (PP′-QQ′)	2RZ′-PX′-QY′	$\sqrt{3}$ (XX′-YY′)
	V	SV′	TU′	UU′-VV′		2RR′-PP′-QQ′	$\sqrt{3}$ (QY′-PX′)	2ZZ′-XX′-YY′
Γ_4	P	SP′	TX′	($\sqrt{3}$ U-V)P′	-($\sqrt{3}$ V+ U)X′	QR′-RQ′	QZ′+ RY′	YZ′-ZY′
	Q	SQ′	TY′	-($\sqrt{3}$ U+ V)Q′	($\sqrt{3}$ V-U)Y′	RP′-PR′	RX′+ PZ′	ZX′-XZ′
	R	SR′	TZ′	2VR′	2UZ′	PQ′-QP′	PY′+ QX′	XY′-YX′
Γ_5	X	SX′	TP′	-($\sqrt{3}$ V+ U)P′	($\sqrt{3}$ U-V)X′	QR′+ RQ′	QZ′-RY′	YZ′+ ZY′
	Y	SY′	TQ′	($\sqrt{3}$ V-U)Q′	-($\sqrt{3}$ U+ V)Y′	RP′+ PR′	RX′-PZ′	ZX′+ XZ′
	Z	SZ′	TR′	2UR′	2VZ′	PQ′+ QP′	PY′-QX′	XY′+ YX′

Table 5.4 : Règles de multiplication des fonctions (d'après K. CHO 1976).

$\phi_1 = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{3/2}(\xi_1)\, u^8_{3/2}(\xi_2)$

$\phi_2 = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{3/2}(\xi_1)\, u^8_{1/2}(\xi_2)$

$\phi_3 = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{3/2}(\xi_1)\, u^8_{-1/2}(\xi_2)$

$\phi_4 = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{3/2}(\xi_1)\, u^8_{-3/2}(\xi_2)$

$\phi_5 = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{1/2}(\xi_1)\, u^8_{3/2}(\xi_2)$

$\phi_6 = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{1/2}(\xi_1)\, u^8_{1/2}(\xi_2)$

$\phi_7 = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{1/2}(\xi_1)\, u^8_{-1/2}(\xi_2)$

$\phi_8 = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{1/2}(\xi_1)\, u^8_{-3/2}(\xi_2)$

$\phi_9 = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{-1/2}(\xi_1)\, u^8_{3/2}(\xi_2)$

$\phi_{10} = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{-1/2}(\xi_1)\, u^8_{1/2}(\xi_2)$

$\phi_{11} = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{-1/2}(\xi_1)\, u^8_{-1/2}(\xi_2)$

$\phi_{12} = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{-1/2}(\xi_1)\, u^8_{-3/2}(\xi_2)$

$\phi_{13} = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{-3/2}(\xi_1)\, u^8_{3/2}(\xi_2)$

$\phi_{14} = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{-3/2}(\xi_1)\, u^8_{1/2}(\xi_2)$

$\phi_{15} = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{-3/2}(\xi_1)\, u^8_{-1/2}(\xi_2)$

$\phi_{16} = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{-3/2}(\xi_1)\, u^8_{-3/2}(\xi_2)$

$\phi_{17} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{3/2}(\xi_1)\, u^8_{3/2}(\xi_2)$

$\phi_{18} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{3/2}(\xi_1)\, u^8_{1/2}(\xi_2)$

$\phi_{19} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{3/2}(\xi_1)\, u^8_{-1/2}(\xi_2)$

$\phi_{20} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{3/2}(\xi_1)\, u^8_{-3/2}(\xi_2)$

$\phi_{21} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{1/2}(\xi_1)\, u^8_{3/2}(\xi_2)$

$\phi_{22} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{1/2}(\xi_1)\, u^8_{1/2}(\xi_2)$

$\phi_{23} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{1/2}(\xi_1)\, u^8_{-1/2}(\xi_2)$

$\phi_{24} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{1/2}(\xi_1)\, u^8_{-3/2}(\xi_2)$

$\phi_{25} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{-1/2}(\xi_1)\, u^8_{3/2}(\xi_2)$

$\phi_{26} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{-1/2}(\xi_1)\, u^8_{1/2}(\xi_2)$

$\phi_{27} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{-1/2}(\xi_1)\, u^8_{-1/2}(\xi_2)$

$\phi_{28} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{-1/2}(\xi_1)\, u^8_{-3/2}(\xi_2)$

$\phi_{29} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{-3/2}(\xi_1)\, u^8_{3/2}(\xi_2)$

$\phi_{30} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{-3/2}(\xi_1)\, u^8_{1/2}(\xi_2)$

$\phi_{31} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{-3/2}(\xi_1)\, u^8_{-1/2}(\xi_2)$

$\phi_{32} = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{-3/2}(\xi_1)\, u^8_{-3/2}(\xi_2)$

Tableau 5.5 : Liste des fonctions de triplets

$$\chi_1 = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{3/2}(\xi_h) \qquad \chi_5 = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{3/2}(\xi_h)$$

$$\chi_2 = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{1/2}(\xi_h) \qquad \chi_6 = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{1/2}(\xi_h)$$

$$\chi_3 = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{-1/2}(\xi_h) \qquad \chi_7 = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{-1/2}(\xi_h)$$

$$\chi_4 = u^6_{1/2}(\xi_e)\, u^8_{-3/2}(\xi_h) \qquad \chi_8 = u^6_{-1/2}(\xi_e)\, u^8_{-3/2}(\xi_h)$$

$$\mathcal{H}^{x}_{ech} = \begin{vmatrix} X_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X_2 \\ 0 & X_3 & 0 & 0 & X_4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -X_3 & 0 & 0 & X_5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -X_1 & 0 & 0 & X_4 & 0 \\ 0 & X_4 & 0 & 0 & -X_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & X_5 & 0 & 0 & -X_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & X_4 & 0 & 0 & X_3 & 0 \\ X_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X_1 \end{vmatrix}$$

$$X_1 = \frac{3}{2}\Delta_1 + \frac{27}{8}\Delta_2 \qquad X_2 = \frac{3}{2}\Delta_2 \qquad X_3 = \frac{1}{2}\Delta_1 + \frac{1}{8}\Delta_2$$

$$X_4 = \sqrt{3}\,\Delta_1 + \frac{7\sqrt{3}}{4}\Delta_2 \qquad X_5 = 2\,\Delta_1 + 5\,\Delta_2$$

Tableau 5.6 : Interaction d'échange dans la base χ_1 - χ_8

$$\Psi_1 = \psi^{6}_{1/2} = \frac{1}{2}\left(\phi_4 - \phi_7 + \phi_{10} - \phi_{13} \right) \qquad \Psi_2 = \psi^{6}_{-1/2} = \frac{1}{2}\left(\phi_{20} - \phi_{23} + \phi_{26} - \phi_{29} \right)$$

$$\Psi_3 = \psi^{8,1}_{3/2} = \frac{1}{2}\left(\phi_{18} - \phi_{21} + \phi_{28} - \phi_{31} \right) \qquad \Psi_4 = \psi^{8,1}_{1/2} = \frac{1}{2}\left(\phi_4 + \phi_7 - \phi_{10} - \phi_{13} \right)$$

$$\Psi_5 = \psi^{8,1}_{-1/2} = \frac{1}{2}\left(- \phi_{20} - \phi_{23} + \phi_{26} + \phi_{29} \right) \qquad \Psi_6 = \psi^{8,1}_{-3/2} = \frac{1}{2}\left(- \phi_2 + \phi_5 - \phi_{12} + \phi_{15} \right)$$

$$\Psi_7 = \psi^{7}_{1/2} = \frac{1}{2\sqrt{3}}\left(\phi_2 - \phi_5 - \phi_{12} + \phi_{15} \right) + \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\phi_{30} - \phi_{24} \right)$$

$$\Psi_8 = \psi^{7}_{-1/2} = \frac{1}{2\sqrt{3}}\left(- \phi_{18} + \phi_{21} + \phi_{28} - \phi_{31} \right) + \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\phi_9 - \phi_3 \right)$$

$$\Psi_9 = \psi^{8,2}_{3/2} = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(- \phi_{18} + \phi_{21} + \phi_{28} - \phi_{31} \right) + \frac{1}{\sqrt{6}}\left(\phi_3 - \phi_9 \right)$$

$$\Psi_{10} = \psi^{8,2}_{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{25} - \phi_{19} \right)$$

$$\Psi_{11} = \psi^{8,2}_{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_8 - \phi_{14} \right)$$

$$\Psi_{12} = \psi^{8,2}_{-3/2} = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(- \phi_2 + \phi_5 + \phi_{12} - \phi_{15} \right) + \frac{1}{\sqrt{6}}\left(\phi_{30} - \phi_{24} \right)$$

Tableau 5.7 : Fonctions antisymétriques correspondant aux représentations Γ_6 , Γ_7 et Γ_8 . Les fonctions ϕ_i sont celles du tableau 5.5 .

$$\mathscr{H}_{ech} = \Delta'_1 \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{6} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{6} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

Tableau 5.8 : Interaction d'échange pour le complexe (A^0, X) dans la base de fonctions du tableau 5.7

$$\mathscr{H}_{ech} = -\,0.75\ \Delta_{j\text{-}j} \begin{vmatrix} 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Tableau 5.9 : Couplage j-j pour le complexe (A^0, X) dans la base de fonctions du tableau 5.7

Choix de la base

1) Base standard

Le moment cinétique **J** est constitué de trois opérateurs hermitiques J_x , J_y , J_z vérifiant les relations de commutation suivantes :

$$[\, J_x \,,\, J_y \,] = i\,\hbar\, J_z \qquad [\, J_y \,,\, J_z \,] = i\,\hbar\, J_x \qquad [\, J_z \,,\, J_x \,] = i\,\hbar\, J_y$$

On définit :

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \qquad J_+ = J_x + i\, J_y \qquad J_- = J_x - i\, J_y$$

Les vecteurs propres communs à J^2 et J_z constituent une base orthonormée et vérifient les relations suivantes :

$$J^2\, |j,m\rangle = j\,(j+1)\,\hbar\, |j,m\rangle \qquad J_z\, |j,m\rangle = m\,\hbar\, |j,m\rangle$$

et aussi

$$J_+\, |j,m\rangle = x_m\,\hbar\, |j,m+1\rangle \qquad J_-\, |j,m\rangle = x'_m\,\hbar\, |j,m-1\rangle$$

Les nombres x_m et x'_m reliant les vecteurs de la base entre eux peuvent être réels ou complexes et l'ensemble des vecteurs est déterminé à une phase près.
La convention de phase définie par CONDON et SHORTLEY (1935) consiste à rendre ces nombres réels et les relations précédentes deviennent alors :

$$J_+\, |j,m\rangle = \hbar\,\sqrt{j\,(j+1) - m\,(m+1)}\, |j,m+1\rangle \qquad J_-\, |j,m\rangle = \hbar\,\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\, |j,m-1\rangle$$

Une base vérifiant ces dernières relations est appelée base standard.

2) Harmoniques sphériques

Les harmoniques sphériques, fonctions propres communes des opérateurs de moment angulaire L^2 et L_z , vérifient des relations similaires aux précédentes et forment une base standard. Toutefois, leur définition laisse encore apparaître un choix

de phase. La convention la plus utilisée reste celle de CONDON et SHORTLEY (1935) et conduit à l'expression :

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l\, l!}\left[\frac{(2l+1)\,(l-m)!}{4\pi\,(l+m)!}\right]^{1/2} \sin^m\theta \left[\frac{\partial}{\partial(\cos\theta)}\right]^{l+m} \sin^{2l}\theta \;\exp(im\phi)$$

Ces fonctions possèdent alors la propriété :

$$Y^*_{lm}(\theta,\phi) = (-1)^{-m}\, Y_{l,-m}(\theta,\phi)$$

mais les fonctions Y_{LM} résultant d'un couplage entre deux moments angulaires et obtenues à partir de $Y_{l_1m_1}$ et $Y_{l_2m_2}$ par l'intermédiaire des coefficients de Clebsch-Gordan ne la possèdent plus. Par contre, en effectuant un choix de phase différent (BIEDENHARN 1952) tel que :

$$\Psi_{lm}(\theta,\phi) = (i)^l\, Y_{lm}(\theta,\phi)$$

les fonctions vérifient la propriété :

$$\Psi^*_{lm}(\theta,\phi) = (-1)^{l-m}\, \Psi_{l,-m}(\theta,\phi)$$

et cette propriété est conservée lors du couplage de deux états. A noter que dans ce cas, l est entier et que la conjugaison complexe constitue un cas particulier du renversement du temps. Nous retrouvons donc la relation de l'appendice 2B.

3) Propriétés de symétrie

Pour l=1 , les harmoniques sphériques deviennent :

$$Y_{11}(\theta,\phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\,\sin\theta\,\exp(i\phi)$$

$$Y_{10}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$Y_{1-1}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\exp(-i\phi)$$

En coordonnées sphériques, nous avons :

$$x = r\sin\theta\cos\phi$$
$$y = r\sin\theta\sin\phi$$
$$z = r\cos\theta$$

Nous pouvons définir des fonctions se transformant comme x,y,z :

$$\phi_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{x}{r} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1-1} - Y_{11})$$

$$\phi_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{y}{r} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1})$$

$$\phi_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r} = Y_{10}$$

soit encore, puisque $\Psi_{lm} = i\,Y_{lm}$:

$$\phi_x = \frac{i}{\sqrt{2}}(\Psi_{11} - \Psi_{1-1})$$

$$\phi_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{11} + \Psi_{1-1})$$

$$\phi_z = -i\,\Psi_{10}$$

Références : COHEN-TANNOUDJI et al. (1973)
BRINK et SATCHLER (1962), EDMONDS (1957).

Matrices de base pour la représentation Γ_8

Rappellons que :

$$\Gamma_8 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus 2\,\Gamma_4 \oplus 2\,\Gamma_5$$

La base doit contenir 16 matrices ; or nous connaissons déjà la matrice $\mathcal{J}_1$ de symétrie (Γ_1,T^+) et les matrices J_{1x} , J_{1y} , J_{1z} de symétrie (Γ_4,T^-). La table de multiplication 5.4 nous indique comment trouver les matrices appartenant aux autres représentations à partir des matrices de la représentation Γ_4 dont les composantes P, Q et R sont respectivement égales à J_{1x} , J_{1y} et J_{1z} ; on obtient alors :

$$\Gamma_3 \,,\, T^+ : U = \sqrt{3}\,(PP' - QQ') = \sqrt{3}\,(J_{1x}^2 - J_{1y}^2)$$
$$V = 2RR' - PP' - QQ' = 2\,J_{1z}^2 - J_{1x}^2 - J_{1y}^2 = 3\,J_{1z}^2 - J_1^2$$

$$\Gamma_5 \,,\, T^+ : X = QR' + RQ' = J_{1y}\,J_{1z} + J_{1z}\,J_{1y}$$
$$Y = RP' + PR' = J_{1z}\,J_{1x} + J_{1x}\,J_{1z}$$
$$Z = PQ' + QP' = J_{1x}\,J_{1y} + J_{1y}\,J_{1x}$$

Les matrices de base étant définies à une constante près, nous pouvons choisir :

$$X = \{\, J_{1y} \,,\, J_{1z} \,\} \quad Y = \{\, J_{1z} \,,\, J_{1x} \,\} \quad Z = \{\, J_{1x} \,,\, J_{1y} \,\}$$

avec :

$$\{\, J_{1x} \,,\, J_{1y} \,\} = \frac{1}{2}\,(\, J_{1x}\,J_{1y} + J_{1y}\,J_{1x} \,)$$

Les matrices ci-dessus peuvent être utilisées également dans des produits, on obtient alors :

- à partir de $\Gamma_4 \otimes \Gamma_5$:

$$\Gamma_2 \,,\, T^- : T = PX' + QY' + RZ'$$
$$= J_{1x}(J_{1y}\,J_{1z} + J_{1z}\,J_{1y}) + J_{1y}\,(J_{1z}\,J_{1x} + J_{1x}\,J_{1z})$$
$$+ J_{1z}\,(J_{1x}\,J_{1y} + J_{1y}\,J_{1x})$$

$$= J_{1x}(2\,J_{1y}\,J_{1z} - i\,J_{1x}) + (J_{1z}\,J_{1y} + i\,J_{1x})\,J_{1x} + (J_{1x}\,J_{1y} - i\,J_{1z})\,J_{1z}$$
$$+ J_{1z}\,(2\,J_{1y}\,J_{1x} + i\,J_{1z})$$

compte-tenu des relations de commutation (3a.1).
Finalement, à un facteur près, nous obtenons $J_{1x}\,J_{1y}\,J_{1z} + J_{1z}\,J_{1y}\,J_{1x}$

- à partir de $\Gamma_3 \otimes \Gamma_4$:

$$\Gamma_5\,,\,T^- :\; X = -(\sqrt{3}\,V + U)P = -(\,\sqrt{3}\,(3\,J_{1z}^2 - J_1^2) + \sqrt{3}\,(\,J_{1x}^2 - J_{1y}^2\,)$$
$$= 2\sqrt{3}\,(\,J_{1y}^2 - J_{1z}^2\,)\,J_{1x}$$
$$Y = (\sqrt{3}\,V - U)Q' = 2\sqrt{3}\,(\,J_{1z}^2 - J_{1x}^2\,)\,J_{1y}$$
$$Z = 2UR = 2\sqrt{3}\,(\,J_{1x}^2 - J_{1y}^2\,)\,J_{1z}$$

ces matrices ne sont pas hermitiques mais nous pouvont les rendre hermitiques en ajoutant les produits symétriques; nous obtenons alors, à une constante près :

$$X = \frac{1}{2}\,[\,(\,J_{1y}^2 - J_{1z}^2\,)\,J_{1x} + J_{1x}\,(\,J_{1y}^2 - J_{1z}^2\,)\,] = \{\,J_{1x}\,,\,J_{1y}^2 - J_{1z}^2\,\}$$

de même

$$Y = \{\,J_{1y}\,,\,J_{1z}^2 - J_{1x}^2\,\}$$
$$Z = \{\,J_{1z}\,,\,J_{1x}^2 - J_{1y}^2\,\}$$

$$\Gamma_4\,,\,T^- :\; P = (\sqrt{3}\,U - V)P' = [\,3\,(\,J_{1x}^2 - J_{1y}^2\,) - (\,3\,J_{1z}^2 - J_1^2)\,]\,J_{1x}$$
$$= 6\,J_{1x}^3 - \frac{15}{2}\,J_{1x}$$
$$Q' = -(\sqrt{3}\,U + V)\,Q' = 6\,J_{1y}^3 - \frac{15}{2}\,J_{1y}$$
$$R' = 2VR' = 6\,J_{1z}^3 - \frac{15}{2}\,J_{1z}$$

Puisque J_{1x} , J_{1y} , J_{1z} sont de symétrie (Γ_4,T^-), nous en concluons qu'il en est de même pour les matrices J_{1x}^3 , J_{1y}^3 , J_{1z}^3 et nous les choisissons comme matrices de base.
En résumé, les 16 matrices de base sont :

$$\Gamma_1\,,\,T^+ :\; \mathcal{I}_1$$

$$\Gamma_2\,,\,T^- :\; J_{1x}\,J_{1y}\,J_{1z} + J_{1z}\,J_{1y}\,J_{1x}$$

Γ_3 , T^+ : $\sqrt{3}\,(J_{1x}^2 - J_{1y}^2)$, $3\, J_{1z}^2 - J_1^2$

Γ_4 , T^- : J_{1x} , J_{1y} , J_{1z}

Γ_4 , T^- : J_{1x}^3 , J_{1y}^3 , J_{1z}^3

Γ_5 , T^+ : $\{ J_{1y} , J_{1z} \}$, $\{ J_{1z} , J_{1x} \}$, $\{ J_{1x} , J_{1y} \}$

Γ_5 , T^- : $\{ J_{1x} , J_{1y}^2 - J_{1z}^2 \}$, $\{ J_{1y} , J_{1z}^2 - J_{1x}^2 \}$, $\{ J_{1z} , J_{1x}^2 - J_{1y}^2 \}$

On peut vérifier facilement que ces 16 matrices sont linéairement indépendantes et constituent une base.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons étudié les excitons liés à des impuretés neutres de type accepteur en présence de champ magnétique et en tenant compte de la structure du cristal. Tout d'abord, nous avons développé un formalisme généralisant celui de HAKEN en définissant le trou à l'aide de l'opérateur de renversement du temps et en tenant compte du spin et de la dégénérescence des bandes. Ce formalisme appliqué aux complexes excitoniques conduit, en négligeant l'effet d'échange analytique, à une équation de la masse effective matricielle, exprimée dans la base des fonctions de bloch de l'électron et des deux trous. Dans une première approche, nous avons négligé la dégénérescence des bandes et repris la fonction d'onde de STEBE et MUNSCHY à 35 termes. Ceci nous a permis de calculer les valeurs moyennes des distances interparticules afin de vérifier la validité du modèle du pseudo-donneur. Nous avons trouvé que ce modèle est justifié lorsque le rapport σ des masses effectives de l'électron et du trou n'excède pas 0.1 , la distance électron-impureté est alors grande par rapport à la distance trou-impureté et l'impureté accompagnée des deux trous est vue par l'électron comme un centre chargé positivement. Les distances obtenues s'inscrivent bien entre les cas limites de la molécule d'hydrogène et de l'ion hydrure.

L'étude du complexe (A^0,X) en présence d'un champ magnétique faible a montré, par une méthode de perturbation, que la variation de l'énergie du niveau fondamental en fonction du champ est en général différente de celle du niveau excitonique et qu'elle dépend du rapport des masses σ. Nous avons également établi que l'énergie de liaison est modifiée par le champ magnétique, ce qui se traduit par une augmentation de stabilité pour des rapports de masses inférieurs à 0.69 . Enfin, nous avons montré que les déplacements diamagnétiques des raies correspondant à l'exciton lié et à l'exciton libre sont en général différents mais peuvent se révéler très

proches pour des valeurs de σ voisines de 0.5 . Les valeurs théoriques du déplacement diamagnétique des raies sont en accord avec l'expérience si on prend une masse moyenne expérimentale pour le trou, mettant en évidence le rôle important de la structure des bandes de valences.

En champ intense, nous avons montré que la liaison due au potentiel coulombien est renforcée par suite du resserrement des orbitales, et que l'approximation adiabatique est moins bien appropriée pour de grandes valeurs de σ. Dans ce cas, en effet, les corrélations interparticules jouent un rôle prépondérant et les interactions coulombiennes deviennent moins négligeables. La méthode variationnelle qui a été développée donne alors de meilleurs résultats.

Dans la dernière partie, nous avons construit l'Hamiltonien du complexe (A^0, X) dans la base des fonctions de Bloch de l'électron et des deux trous en tenant compte de l'effet d'échange de manière qualitative. Ceci a permis de retrouver les levées de dégénérescences du niveau fondamental du complexe. En présence de champ magnétique, la résolution variationnelle du système a conduit à la levée de dégénérescence en douze niveaux distincts. En configuration de Voigt, on peut rescencer jusqu'à dix-huit transitions possibles vers les niveaux d'accepteur.

La confrontation de ces résultats avec des résultats expérimentaux devrait permettre de confirmer la nature des impuretés ou défauts mis en jeu dans les complexes et de préciser différents paramètres de bandes du semi-conducteur concerné. Une évolution possible de ce travail vers les composés 2D, puits quantiques et hétérostructures est envisagée.

ABRAMOWITZ M., A. STEGUN, "Handbook of Mathematical Functions", Dover Publications , New York (1964).

ADAMOWSKI J., BEDNAREK S. et SUFFCZYNSKI M., J. Phys. C12, L325-L328 (1979).

ALDRICH C., GREENE R.L., phys. stat. sol. (b) 93, 343-350 (1979).

ALTARELLI M. et LIPARI N.O., Phys. Rev. B7, 3798-3802 (1973).

ALTARELLI M. et LIPARI N.O., Phys. Rev. B9, 1733-1750 (1974).

ALTARELLI M., "Heterojunctions and semiconductor superlattices", Springer Verlag (1985).

ATZMÜLLER H. et SCHRÖDER U., phys. stat. sol. (b), 89, 349 (1978).

BALDERESCHI A et LIPARI N.O., Phys. Rev B3, 439-451 (1971).

BALDERESCHI A et LIPARI N.O., Phys. Rev B8, 2697-2709 (1973).

BALDERESCHI A et LIPARI N.O., Phys. Rev B9, 1525-1539 (1974).

BHATTACHARJEE A.K. et RODRIGUEZ S., Phys. Rev. B6, 3836-3856 (1972).

BIEDENHARN L.C. , BLATT J.M. , ROSE M.E. , Rev. Mod. Phys. 24 , 249-257 (1952)

BIR G.L. et PIKUS G.E. , Sov. Phys. - Solid State 12, 926-933 (1970).

BIR G.L. et PIKUS G.E. , Sov. Phys. - Solid State 12, 2602-2609 (1971).

BIR G.L. et PIKUS G.E. , "Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors", Ed. Wiley & Sons , New York (1972).

BOYLE W.S., HOWARD R.E., J. Phys. Chem. Solids, 19, 181 (1961).

BRINK D.M., SATCHLER G.R., "Angular Momentum", Clarendon Press, Oxford (1962).

CABIB D., FABRI E. et FIORIO G., Solid State Commun. 9, 1517-1520 (1971).

CAGNAC B., PEBAY-PEYROULA J-C., "Physique atomique" , Dunod (1975).

CHO K., SUGA S., DREYBRODT W., WILLMANN F., Phys. Rev. B11, 1512-1521 et Phys. Rev. B12 1608 (1975).

CHO K., Phys. Rev. B14, 4463-4482 (1976).

COHEN-TANNOUDJI C., DIU B., LALOE F., "Mécanique quantique", Ed. Hermann, Paris (1973).

CONDON E.U. et SHORTLEY G.H. ; "The Theory of Atomic Spectra" ; Cambridge University Press (1935).

DAVYDOV A. S.,"Quantum Mechanics", Pergamon Press, Oxford (1965).

DEAN P.J. et HERBERT D.C., "Excitons" vol 14 p 55, Ed. CHO, Springer Verlag, Berlin (1979).

DEAN P.J., FITZPATRICK B.J., BHARGAVA R.N., Phys. Rev. B26, 2016 (1982).

DENISOV M.M. et MAKAROV V.P., phys. stat. sol.(b), 59, 9-59 (1973).

DIMMOCK J.O., dans "Semiconductors and Semimetals" (Eds R.K. Williardson et A.C. Beer) vol. 3 , 259-319 , Academic Press, New York (1967).

DREYBRODT W., WILLMANN F., BETTINI M., BAUSER E., Solid State Commun. 12, 1217-1220 (1973).

DUJARDIN F., STEBE B., MUNSCHY G., phys. stat. sol. (b) **126**, 329 (1984).

DUJARDIN F. et STEBE B., phys. stat. sol. (b) **140**, K117-K120 (1987a).

DUJARDIN F., STEBE B., MUNSCHY G., phys. stat. sol. (b) **141**, 559-565 (1987b).

DUJARDIN F., STEBE B., MUNSCHY G., phys. stat. sol. (b) **150**, 201-209 (1988).

EDMONDS A.R. ; "Angular Momentum in quantum Mechanics" ; Princetown University Press (1957).

ELLIOTT R.J., LOUDON R., J. Phys. Chem. Solids, **8**, 382-388 (1959).

ELLIOTT R.J., LOUDON R., J. Phys. Chem. Solids, **15**, 196-207 (1960).

ELLIOTT R. J. , "Theory of Excitons I" p269 dans "Polarons and Excitons" (Ed. C.G. Kuper and G. D. Whitfield) , Plenum Press, New York (1962).

FRENKEL J., Phys. Rev. **37**, 17 (1931).

GIL B., CAMASSEL J., MERLE P., MATHIEU H., Phys. Rev. **B25**, 3987 (1982).

GRADSHTEYN I.S., RYZHIK I.M. , "Table of integrals series and products", Academic Press, New York & London (1965).

GUTOWSKI J. and HOFFMANN A., Phys. Rev **B37**, 4076-4085 (1988).

HAKEN H. , "Quantum field theory of solids" , North-Holland, Amsterdam (1976).

HAYNES J.R., Phys. Rev. Letters, **4**, 361-363 (1960).

HEINE V. , "Group Theory in quantum Mechanics" , Pergamon Press, London (1960).

HÖNERLAGE B., LEVY R., GRUN J.B., KLINGSHIRN C., BOHNERT K., Physics Reports **124**, 161-253 (1985).

HOPFIELD J. J., 7ème congrès international de Physique des semiconducteurs, PARIS (1964) Dunod p 725.

JOHNSON E.J., FAN H.Y., Phys. Rev. **139**, A1991-A2001 (1965).

KANE E.O., J. Phys. Chem. Solids **1**, 249-261 (1957); **6**, 236 (1958); **8**, 38 (1959).

KANE E.O., "Semiconductors and Semimetals" , vol. 1, 75-100 , Academic Press (1966).

KHAS Z., Czech J. Phys. **B15**, 568-580 (1965).

KNOX R.S., "Theory of excitons", Solid State Physics, Suppl. 5, (Ed. H. EHRENREICH, F. SEITZ and D. TURNBALL), Academic Press, New York (1963).

KOLOS W. et WOLNIEWICZ L., J. of Chem. Phys., **41**, 3674-3678 (1964).

KOSTER G.F., DIMMOCK J.O., WHEELER R.C., STATZ H., "Properties of the Thirty-Two Point Groups" , M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts (1963).

LAMPERT M. A., Phys. Rev. Letters **1**, 450 (1958).

LANDAU L. et LIFSCHITZ E., "Mécanique Quantique", Ed. MIR , Moscou (1967).

LANDOLT et BÖRNSTEIN, "Numerical Data and functional Relationships in Science and Technology", vol. 17 : Semiconductors, Ed. O. MADELUNG, Springer Verlag, New York (1982).

LARSEN D.M., Phys. Rev. **B20**, 5217-5227 (1979).

LAWAETZ P., Phys. Rev. **B4**, 3460-3467 (1971).

LIPARI N.O., ALTARELLI M., DINGLE R., Solid State Commun. **16**, 1189-1192 (1975).

LIPARI N.D. et ALTARELLI M., Solid State Commun. **33**, 47 (1980).

LUTTINGER J.M., KOHN W., Phys. Rev. **97**, 869-883 (1955).

LUTTINGER J.M., Phys. Rev. **102** , 1030-1041 (1956).

MAIER W., Ph. D. Thesis, Karlsruhe (1982).

MATHIEU H., CAMASSEL J., BEN CHEKROUN F., Phys. Rev. **B29**, 3438-3448 (1984).

MESSIAH A., "Mécanique quantique" , Dunod (1963).

MOLVA E. et LE SI DANG, Phys. Rev. **B32**, 1156-1164 (1985).

MONEMAR B., GISLASON H.P., CHEN W.M. et WANG Z.W., Phys. Rev. **B33** 4424-4427 (1986).

MONEMAR B., CRC Critical Reviews in Solid State and Material Sciences, **15** , 111-151 (1988).

MOTT N.F., Trans. Faraday Soc., **34**, 500 (1938).

MUNSCHY G., J. Phys. **28**, 307 (1967).

MUNSCHY G., phys. stat. sol. (b) **53**, 377 (1972).

MUNSCHY G. et CARABATOS C., phys. stat. sol. (b), **57**, 523-533 (1973).

NAM S.B., REYNOLDS D.C., LITTON C.W., Journal of Luminescence **12**, 277-284 (1976).

ÖHRN Y., NORDLING J., J. Chem. Phys. **39**, 1864-1872, (1963).

PAGE B.A. et FRASER P.A., J. Phys. **B7**, L389-L392 (1974).

PERKINS J.F., J. Chem. Phys. **48**, 1985-1988 (1968).

PIKUS G.E. , Sov. Phys. JETP **14**, 898-907 (1962).

PIKUS G.E. , Sov. Phys. JETP **14**, 1075-1085 (1962).

PLANEL R., CERNOGORA J., GAJ. J., BENOIT A LA GUILLAUME C., Proc. 17-th Internat. Conf. Phys. Semicond., San Francisco, p.1411 (1984).

PRÖSCHEL P., RÖSNER W., WUNNER G., HEROLD H., J Phys. B **15**, 1959-1976 (1982).

REYNOLDS D.C. et COLLINS T.C., "Excitons : Their Properties and Uses", Academic Press, New York (1981).

RORISSON J, HERBERT D.C., DEAN P.J., SKOLNICK M.S., J. Phys. C 17, 6435 (1984).

RÖSSLER U., TREBIN H.R., Phys. Rev. B23, 1961-1970 (1981).

ROTENBERG M. et STEIN J., Phys. Rev., 182, 1-7 (1969).

RÜHLE W. et BIMBERG D., Phys. Rev. B12, 2382-2389 (1975)

RÜHLE W. et KLINGENSTEIN W., Phys. Rev. B18, 7011-7021 (1978).

SCHAIRER W., BIMBERG D., KOTTLER W., CHO K. et SCHMIDT M., Phys. Rev. B13, 3452-3467 (1976).

SCHIFF L.I., SNYDER H., Phys. Rev. 55, 59 (1939).

SCHIFF L., "Quantum Mechanics" , Mc Graw Hill, New York (1949).

SCHMIDT M., MORGAN T.N., SCHAIRER W., Phys. Rev. B11, 5002-5007 (1975).

SCHMIEDER G., MAIER W., P.L. LIU, C. KLINGSHIRN, J. Lum. 28, 357 (1983).

SELL D.D., STOKOWSKI S.E., DINGLE R., J.V. DILORENZO, Phys. Rev. B7, 4568 (1973).

SHARMA R. R. et RODRIGUEZ S., Phys. Rev. 159, 649 (1967).

SKOLNICK M.S., HALLIDAY D.P., TU C.W., Phys. Rev. B38, 4165-4179 (1988).

STASZEWSKA G., SUFFCZYNSKI M., UNGIER W., WOLNIEWICZ L., J. Phys. C17, 5171 (1984).

STEBE B. et MUNSCHY G., phys. stat. sol. (b) , 88, 713 (1978).

STEBE B. et MUNSCHY G., Solid State Commun., 35, 557-560 (1980).

STEBE B. et MUNSCHY G., Solid State Commun., 40, 663-667 (1981).

SUFFCZYNSKI M. et WOLNIEWICZ L., B40, 6250 (1989).

THOMAS D.G., HOPFIELD J.J., Phys. Rev. 128, 2135-2148 (1962).

TREBIN H.R., Thèse (1976).

TREBIN H.R., RÖSSLER U., RANVAUD R., Phys. Rev. B20 , 686-700 (1979).

TURBINER A.V., Soviet Phys., J.E.T.P. Letters 38, 618-622 (1983).

VIRTAMO J., J. Phys. B, 9, 751-760 (1976).

WALLIS R.F., BOWLDEN H.J., J. Phys. Chem. Solids, 7, 78 (1958).

WANNIER G.H., Phys. Rev. 52, 191-197 (1937).

WHITE A.M., DEAN P.J., DAY B., J. Phys. C 7, 1400-1411 (1974).

WHITE A.M., DEAN P.J., DAY B., MANSFIELD F., phys. stat. sol. (b) 74, K9 (1976).

WHITE A.M.,DEAN P.J.,TAYLOR L.L.,CLARKE R.C.,J. Phys. C : Solid State Phys. 5, L110-112 (1972).

WILLMANN F., DREYBRODT W., BETTINI M., Phys. Rev. B8, 2891-2895 (1973).

YAFET Y., KEYES R.W., ADAMS E.N., J. Phys. Chem. Solids, 1, 137-142 (1956).

RESUME

Les propriétés des semi-conducteurs sont largement affectées par la qualité du matériau; il est donc primordial d'identifier les défauts de structure ou les impuretés résiduelles afin de contrôler les procédés de fabrication. La spectrométrie constitue une méthode de choix pour observer les états excités dans la région spectrale proche du bord d'absorption, en particulier les raies correspondant à la recombinaison radiative d'une paire électron trou liée à une impureté, neutre ou chargée, de type donneur ou accepteur. En présence de perturbations extérieures, par exemple un champ magnétique, la dégénérescence des niveaux est levée et les règles de sélection des transitions permises ou interdites sont modifiées. L'observation de l'effet Zeeman permet alors de déterminer la symétrie des centres ainsi que de déterminer divers paramètres de bandes du semi-conducteur. Nous avons étudié l'effet d'un champ magnétique sur le complexe formé par un exciton lié à une impureté neutre de type accepteur. Dans un modèle à deux bandes isotropes, nous calculons les distances interparticules moyennes afin d'apprécier la validité du modèle du pseudo-donneur. En étudiant en perturbation l'effet d'un champ magnétique faible sur le complexe , nous montrons que les déplacements diamagnétiques des raies de l'exciton et de l'exciton lié peuvent être comparables pour certaines valeurs du rapport des masses de l'électron et du trou, en accord avec l'expérience. Dans le cas de champs intenses, nous utilisons la méthode adiabatique en séparant les mouvements dans les directions parallèle et perpendiculaire au champ, alors que pour des champs moyens, nous cherchons la solution directement par la méthode variationnelle. Afin de tenir compte de la structure réelle du cristal, nous construisons l'Hamiltonien du complexe par la méthode des invariants, dans le cas d'un semi-conducteur à symétrie cubique, en tenant compte des effets d'échange entre particules et du champ magnétique. Dans le cas de GaAs, nous mettons en évidence les levées de dégénérescence dues à l'effet Zeeman et nous estimons le déplacement des raies provenant des transitions entre les niveaux du complexe et ceux de l'impureté. La comparaison de ces résultats avec des données expérimentales devrait permettre de confirmer la nature et la structure des complexes impliqués dans les transitions optiques ainsi que d'évaluer les paramètres de bandes du semi-conducteur.