

| | |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Zeitschrift: | Helvetica Physica Acta |
| Band: | 42 (1969) |
| Heft: | 3 |
| Artikel: | Contribution à la théorie des excitons de Wannier dans les cristaux anisotropes |
| Autor: | Déverin, J.-A. |
| DOI: | https://doi.org/10.5169/seals-114074 |

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 17.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Contribution à la théorie des excitons de WANNIER dans les cristaux anisotropes

par J.-A. Déverin

Cyanamid European Research Institute, Cologny, Genève¹⁾

(28 VIII 68)

Résumé. Sur la base d'un modèle simple, nous avons établi que l'influence de la discontinuité du réseau sur l'énergie de liaison des excitons de WANNIER était négligeable. En respectant les règles de symétrie de la théorie des groupes et à l'aide de la méthode des perturbations, nous avons calculé les corrections à apporter à l'énergie de liaison pour tenir compte de l'anisotropie, pour des cristaux uniaxes et biaxes. Les résultats de ces calculs, appliqués aux CdS, CdSe et GaSe, permettent d'interpréter les spectres excitoniques observés avec des valeurs des paramètres de bandes raisonnables.

1. Introduction

Dans les spectres d'absorption et de réflexion de cristaux non métalliques, déterminés au moyen de spectromètres de haute résolution, on peut quelquefois observer une série de pics du côté des basses énergies photoniques des bandes d'absorption. Ces lignes correspondent à une absorption d'énergie lumineuse nécessaire à la création d'une paire électron-trou, liés par l'interaction de Coulomb, appelée exciton.

La théorie des excitons a été formulée, voici une trentaine d'années, par FRENKEL [1] et WANNIER [2], sur la base de deux modèles différents. FRENKEL a employé l'approximation de la liaison étroite en représentant les états par des fonctions atomiques localisées. WANNIER, d'autre part, a utilisé des fonctions représentant des états électroniques se propageant par onde dans le cristal, ce modèle est donc représentatif pour des excitons délocalisés. Nous allons nous restreindre à l'étude de ce modèle.

Considérons un cristal semi-conducteur ou isolant parfait, contenant $2N$ électrons et tel que les atomes soient au repos dans leur position d'équilibre. On peut alors écrire l'hamiltonien électronique H_0 :

$$H_0 = - \sum_{\nu} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_{\nu}}^2 + \sum_{\nu} V_{crist}(\mathbf{r}_{\nu}) + \sum'_{\nu, \mu} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{r}_{\nu}|} \quad (1.1)$$

en négligeant les interactions spin-orbite. Le potentiel $V_{crist}(\mathbf{r}_{\nu})$ représente l'interaction entre l'électron ν et le réseau, et le troisième terme représente l'interaction entre électrons. On admet que la fonction d'onde s'écrit comme un produit antisymétrisé de fonctions uni-électroniques orthonormales avec spin; on a alors, pour l'état fondamental:

$$\Psi_0 = \mathcal{A} \phi_{n\mathbf{k}_1\alpha} \phi_{n\mathbf{k}_1\beta} \phi_{n\mathbf{k}_2\alpha} \dots \phi_{n\mathbf{k}_N\beta} \quad (1.2)$$

¹⁾ Nouvelle adresse: Institut Battelle, 7, route de Drize, Carouge/Genève.

où \mathcal{A} est l'opérateur d'antisymétrisation et $\phi_{n\mathbf{k}_i\sigma}$ est le produit d'une fonction de Bloch $u_{n\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) \exp i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}$ de la bande de valence n et de vecteur d'onde \mathbf{k}_i par la fonction de spin $S(\sigma)$. L'indice σ prend les deux valeurs $\alpha = 1/2$ et $\beta = -1/2$. A partir de l'état fondamental Ψ_0 , on peut obtenir $(2N)^2$ états excités possibles de la forme :

$$\Psi_{nm}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}_e; \mathbf{k}_h) = \mathcal{A} \phi_{n\mathbf{k}_1\alpha} \phi_{n\mathbf{k}_1\beta} \cdots \phi_{n\mathbf{k}_h\sigma} \phi_{m\mathbf{k}_e\sigma'} \cdots \phi_{n\mathbf{k}_N\beta} \quad (1.3)$$

tel qu'un électron de la bande de valence n , de spin $-\sigma$ et de moment \mathbf{k}_h a transité dans un état de spin σ' et de moment \mathbf{k}_e de la bande de conduction m . Le vecteur d'onde du système est $\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h = \mathbf{K}$ et la composante du spin le long de l'axe de quantification est $\hbar/2 (\sigma + \sigma')$. On peut montrer qu'une fonction d'onde de la forme

$$\Psi_{mn\nu}^{\sigma\sigma'} = \sum_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h} A_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h}^{mn\nu} \Psi_{mn}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}_e; \mathbf{k}_h) \quad (1.4)$$

représente un état exciton. L'indice ν représente l'ensemble des nombres quantiques autres que $m n \sigma \sigma'$ caractérisant le système. Avec cette fonction, on peut calculer l'énergie d'excitation qui est :

$$\begin{aligned} E_{ex} = & [E_g + \varepsilon_m(m_e^*; \mathbf{k}_e) - \varepsilon_n(m_h^*; \mathbf{k}_h)] \\ & + \left[\iint \phi_{m\mathbf{k}_e}^*(\mathbf{r}_e) \frac{\sum_{\mathbf{k}'} |\phi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r})|^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}|} \phi_{m\mathbf{k}_e}(\mathbf{r}_e) d^3\mathbf{r}_e d^3\mathbf{r} \right. \\ & - \iint \phi_{n\mathbf{k}_h}^*(\mathbf{r}_h) \frac{\sum_{\mathbf{k}'} |\phi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r})|^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_h - \mathbf{r}|} \phi_{n\mathbf{k}_h}(\mathbf{r}_h) d^3\mathbf{r}_h d^3\mathbf{r} \left. \right] \\ & - \delta_\sigma \left[\sum_{\mathbf{k}'} \iint \phi_{m\mathbf{k}_e}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{n\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_{m\mathbf{k}_e}(\mathbf{r}_2) \phi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}_1) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \right. \\ & \left. - \sum_{\mathbf{k}'} \iint \phi_{m\mathbf{k}_e}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{n\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_{n\mathbf{k}_h}(\mathbf{r}_2) \phi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}_1) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \right] \quad (1.5) \end{aligned}$$

où $\varepsilon_j(m_j^*; k_j)$ représente l'énergie cinétique de l'électron de la bande $j = m, n$ contenant la masse effective m_j^* et E_g est la largeur de la bande interdite. Le second terme représente la différence de deux énergies d'interaction de Coulomb et le troisième la différence de deux énergies d'interaction d'échange.

Si on néglige le spin, on peut introduire un formalisme à deux particules – électron et trou – dans lequel la fonction d'onde excitonique devient :

$$\begin{aligned} \Psi_{mn\nu} &= \sum_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h} A_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h}^{mn\nu} \phi_{m\mathbf{k}_e}(\mathbf{r}_e) \phi_{n\mathbf{k}_h}(\mathbf{r}_h) \\ &\approx \frac{1}{V} u_{n\mathbf{o}}(\mathbf{r}_h) u_{m\mathbf{o}}(\mathbf{r}_e) \sum_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h} A_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h}^{mn\nu} \exp i(\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_e + \mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r}_h). \quad (1.6) \end{aligned}$$

Si on ignore la modulation du réseau, c'est-à-dire les oscillations rapides introduites par les facteurs de Bloch $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ la fonction (1.6) devient :

$$\Phi_{mn\nu} \approx \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h} A_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h}^{mn\nu} \exp i(\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_e + \mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r}_h) \quad (1.7)$$

et est appelée fonction enveloppe.

Nous montrerons dans 2b que l'influence des facteurs de Bloch est négligeable. On peut alors chercher les fonctions $\Phi_{mn\nu}$ qui minimisent la valeur moyenne de l'énergie d'excitation (1.5) en introduisant un paramètre de Lagrange E' ; de ce problème de minimisation on obtient finalement l'équation dite de la masse effective:

$$E' \Phi_{mn\nu} = \left[E_g + \varepsilon_m (m_e^*; -i\nabla_{\mathbf{r}_e}) - \varepsilon_n (m_h^*; -i\nabla_{\mathbf{r}_h}) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \right] \Phi_{mn\nu}. \quad (1.8)$$

On a introduit dans le potentiel de Coulomb effectif une constante diélectrique ε supposée réelle qui rend compte de la polarisabilité du réseau cristallin. Si les bandes de valence n et de conduction m sont isotropes et non dégénérées, on peut passer dans le système des coordonnées du centre de masse \mathbf{R} et relative \mathbf{r} définies par

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h, \quad \mathbf{R} = \frac{m_e^* \mathbf{r}_e + m_h^* \mathbf{r}_h}{m_e^* + m_h^*} \quad (1.9)$$

de sorte que l'équation (1.8) devient:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\alpha}{|\mathbf{r}|} \right] \phi(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{R}) = E'' \phi(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{R}) \quad (1.10)$$

où $\mu = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ est la masse réduite et $M = m_e^* + m_h^*$ est la masse totale et où l'énergie est comptée à partir du bord de la bande de conduction.

Les fonctions propres du mouvement interne sont alors des fonctions hydrogéniques $\phi_{nlm}(\mathbf{r})$, où n , l , m sont respectivement les nombres quantiques principal, azimutal et magnétique, et les solutions pour le mouvement du centre de gravité sont des ondes planes $\chi(\mathbf{R}) = 1/\sqrt{V} \exp i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}$. Les valeurs propres de l'équation (1.10) sont:

$$E''_n = -\frac{\mu\alpha^2}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M}. \quad (1.11)$$

Comme nous nous intéressons aux niveaux excitoniques dûs au mouvement interne, nous supposerons par la suite que la transition est directe et donne un état final de moment \mathbf{K} essentiellement nul et que nous pourrons ignorer l'énergie cinétique de translation de la paire.

2. Théorie

a) Cristaux anisotropes

Dans un grand nombre de cristaux, les bandes de valence et de conduction ne sont pas isotropes, de sorte que les masses effectives ont une forme tensorielle de composantes m_{hij}^* et m_{eij}^* . Si les extrema des bandes de valence et de conduction sont situés au même point \mathbf{k}_0 de la zone de Brillouin, alors ces deux bandes sont invariantes par les opérations de symétrie du groupe du vecteur \mathbf{k}_0 , de sorte que les tenseurs m_{hij}^* et m_{eij}^* reflètent les mêmes propriétés de symétrie et ont les mêmes axes principaux. En choisissant des axes de coordonnées parallèles à ces axes et en ignorant le mouvement du centre de gravité, l'opérateur énergie cinétique s'écrit:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{\mu_{xx}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{\mu_{yy}} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{\mu_{zz}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \quad (2.1)$$

où $(\mu_{ij})^{-1} = (m_{eij}^*)^{-1} + (m_{hij}^*)^{-1}$ est le tenseur diagonal de la masse réduite.

Dans un cristal anisotrope, la constante diélectrique peut aussi avoir une forme tensorielle de composantes ϵ_{ij} . Si les extrema des bandes sont situés au centre de la zone de Brillouin, en $\mathbf{k}_0 = 0$, alors les tenseurs ϵ_{ij} et m_{nij}^* ont mêmes axes principaux, car ils reflètent tous les propriétés de symétrie du groupe ponctuel cristallin; en revanche, si les extrema ne sont pas situés au centre de la zone de Brillouin, alors l'existence d'un tenseur de masse m_{nij}^* n'entraîne pas nécessairement l'existence d'une constante diélectrique anisotrope. L'équation de Poisson dans un milieu anisotrope, rendue isotrope par le changement de coordonnées

$$\left(\frac{1}{\sqrt{\epsilon_x}} x, \frac{1}{\sqrt{\epsilon_y}} y, \frac{1}{\sqrt{\epsilon_z}} z \right) = (X, Y, Z),$$

donne alors, dans des axes de coordonnées parallèles aux axes principaux de ϵ_{ij} , un potentiel de Coulomb qui s'écrit [3]:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\epsilon_{yy}\epsilon_{zz}x^2 + \epsilon_{xx}\epsilon_{zz}y^2 + \epsilon_{xx}\epsilon_{yy}z^2}}. \quad (2.2)$$

Après avoir effectué une contraction des indices, l'équation de Schrödinger pour un exciton de WANNIER dans un cristal anisotrope est:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\mu_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{\mu_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{\mu_z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\epsilon_z\epsilon_y x^2 + \epsilon_x\epsilon_z y^2 + \epsilon_x\epsilon_y z^2}} \right] \phi(\mathbf{r}) = E \phi(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

Nous allons traiter, pour commencer, le cas des cristaux uniaxes qui se prête plus facilement à une solution analytique.

Cristaux uniaxes

Soit z la direction de l'axe unique-axe cristallographique c ; ce sera aussi l'axe de quantification du moment orbital des états hydrogénoides de l'exciton. Introduisons les notations suivantes:

$$\begin{aligned} \epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_{\perp} & \quad \mu_x = \mu_y = \mu_{\perp} \\ \epsilon_z = \epsilon_{\parallel} & \quad \mu_z = \mu_{\parallel}. \end{aligned}$$

Après avoir multiplié l'équation (2.3) par la quantité $2\mu_{\perp}/\hbar^2$ et après avoir sorti $\sqrt{\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel}}$ de la racine du potentiel, on peut écrire:

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}} - \frac{\alpha}{\sqrt{x^2 + y^2 + \epsilon_{\perp}/\epsilon_{\parallel} z^2}} \right] \phi(\mathbf{r}) = E' \phi(\mathbf{r}) \dots \quad (2.4a)$$

$$E' = E \frac{2\mu_{\perp}}{\hbar^2}$$

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{\mu_{\perp} e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel}} \hbar^2} = \sqrt{\frac{2\mu_{\perp}}{\hbar^2} R}$$

$$R = \frac{\mu_{\perp}}{m_0} \frac{1}{\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel}} R_{\infty}$$

R_∞ est la constante de Rydberg et m_0 la masse de l'électron libre. On peut encore transformer cette équation au moyen d'une déformation de l'espace de long de l'axe z , correspondant au changement de variables :

$$\left(x, y, \sqrt{\frac{\mu_{\parallel}}{\mu_{\perp}}} z \right) = (\xi, \eta, \zeta) = \mathbf{Q} .$$

On obtient alors une concentration de l'anisotropie dans le potentiel et l'équation (2.4a) devient :

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} - \frac{\alpha}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + A\zeta^2}} \right] \phi(\mathbf{Q}) = E' \phi(\mathbf{Q}) . \quad (2.4b)$$

Nous introduisons le paramètre d'anisotropie A défini par :

$$A = \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}} \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} . \quad (2.5)$$

Ce paramètre que nous supposons réel et positif, représente une mesure du degré d'anisotropie d'un cristal.

Après avoir ajouté et soustrait à l'hamiltonien de (2.4b) un potentiel de Coulomb isotrope dans les nouvelles coordonnées, l'équation (2.4b) devient :

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} - \frac{\alpha}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}} + P(A) \right] \phi(\mathbf{Q}) = E'(\mathbf{Q}) \quad (2.6a)$$

avec

$$P(A) = \frac{\alpha}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}} - \frac{\alpha}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + A\zeta^2}} . \quad (2.6b)$$

Nous proposons de traiter le potentiel $P(A)$ comme une perturbation. On voit alors que dans l'approximation zéro, les fonctions propres sont des fonctions hydrogéniques $\phi_{nlm}(\mathbf{Q})$ et les valeurs propres sont

$$E_0^{nlm} = -\frac{R}{n^2} = -\frac{\alpha^2}{4} \frac{\hbar^2}{2\mu_{\perp}} \frac{1}{n^2}$$

où n est le nombre quantique principal, avec les dégénérescences accidentelles d'ordre n^2 dues à l'isotropie de l'espace \mathbf{Q} . L'hamiltonien non perturbé appartient au groupe infini de l'espace isotrope, invariant par toutes les opérations de symétrie. La perturbation $P(A)$ réduit la symétrie du système et va, par conséquent, lever des dégénérescences. Elle appartient au groupe $D_{\infty h}$, où toutes les rotations autour de l'axe z – ou ζ – laissent le système invariant, ou à un des groupes des systèmes hexagonal, tétragonal ou trigonal, sous-groupes de $D_{\infty h}$. La théorie des groupes nous permet de déterminer quelles seront les dégénérescences levées et quels seront les éléments de matrice de $P(A)$ non nuls :

$$\langle nlm | P(A) | n'l'm' \rangle = \int \phi_{nlm}^* P(A) \phi_{n'l'm'} d^3\mathbf{Q} .$$

De cette étude, on déduit que $P(A)$ a des éléments de matrice diagonaux en l et m non nuls et que, par conséquent, il y aura une correction du premier ordre à l'énergie ; ces éléments de matrice peuvent être non diagonaux en n , car le nombre quantique

principal n'intervient pas dans la détermination de la symétrie d'un état. De plus, les éléments non diagonaux sont non nuls si $\Delta l = l' - l$ est pair, car $P(A)$ est une fonction paire et $\Delta m = m' - m = 0$, car $P(A)$ ne dépend pas de la variable ϕ .

Pour nos calculs de perturbation à partir d'états dégénérés, on en déduit que la matrice de $P(A)$ est diagonale pour les deux premiers niveaux excitoniques $n = 1, 2$, puisque le potentiel perturbateur ne couple pas des états s avec des états p , mais qu'elle ne l'est plus, en revanche, à partir du niveau $n = 3$. Nous avons calculé explicitement ces éléments de matrice en fonction du paramètre A , pour les états s, p et d . Pour les éléments de matrice diagonaux, les résultats sont donnés dans les relations (2.7) à (2.12), où la fonction $f^{lm}(A)$ ne dépend que des nombres quantiques angulaires l et m .

$$\langle n s | P(A) | n s \rangle = - E_0^{n00} [2 - f^{00}(A)] \quad (2.7 \text{ a})$$

$$f^{00}(A) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{A}-1} \ln \left(\frac{\sqrt{A}+\sqrt{A}-1}{\sqrt{A}-\sqrt{A}-1} \right) & A > 1 \\ 2 & A = 1 \\ \frac{2}{\sqrt{1-A}} \operatorname{Arcsin} \sqrt{1-A} & A < 1 \end{cases} \quad (2.7 \text{ b})$$

$$\langle n p_0 | P(A) | n p_0 \rangle = - 3 E_0^{n00} \left[\frac{2}{3} - f^{10}(A) \right] \quad (2.8 \text{ a})$$

$$f^{10}(A) = \begin{cases} \frac{1}{2(A-1)^{3/2}} \left[2\sqrt{A}(A-1) + \ln \left(\frac{\sqrt{A}-\sqrt{A}-1}{\sqrt{A}+\sqrt{A}-1} \right) \right] & A > 1 \\ \frac{2}{3} & A = 1 \\ \frac{1}{(1-A)^{3/2}} [\operatorname{Arcsin} \sqrt{1-A} - \sqrt{A}(1-A)] & A < 1 \end{cases} \quad (2.8 \text{ b})$$

$$\langle n p_{\pm 1} | P(A) | n p_{\pm 1} \rangle = - \frac{3}{2} E_0^{n00} \left[\frac{4}{3} - f^{11}(A) \right] \quad (2.9 \text{ a})$$

$$f^{11}(A) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{A}-1} \left[1 + \frac{1}{2(A-1)} \right] \ln \left(\frac{\sqrt{A}+\sqrt{A}-1}{\sqrt{A}-\sqrt{A}-1} \right) - \frac{\sqrt{A}}{A-1} & A > 1 \\ \frac{4}{3} & A = 1 \\ \frac{2}{\sqrt{1-A}} \left[1 - \frac{1}{2(1-A)} \right] \operatorname{Arcsin} \sqrt{1-A} + \frac{\sqrt{A}}{1-A} & A < 1 \end{cases} \quad (2.9 \text{ b})$$

$$\langle n d_0 | P(A) | n d_0 \rangle = - 5 E_0^{n00} \left[\frac{2}{5} - f^{20}(A) \right] \quad (2.10 \text{ a})$$

$$f^{20}(A) = \begin{cases} \frac{1}{4} \left\{ \frac{1}{\sqrt{A}-1} \left[1 + \frac{3}{A-1} + \frac{27}{8(A-1)^2} \right] \ln \left(\frac{\sqrt{A}+\sqrt{A}-1}{\sqrt{A}-\sqrt{A}-1} \right) \right. \\ \left. - \frac{3\sqrt{A}}{2(1-A)} \left[1 + \frac{9}{2(A-1)} \right] \right\} & A > 1 \\ \frac{2}{5} & A = 1 \\ \frac{1}{4} \left\{ \frac{2}{\sqrt{A}-1} \left[1 - \frac{3}{1-A} + \frac{27}{8(1-A)^2} \right] \operatorname{Arcsin} \sqrt{1-A} \right. \\ \left. + \frac{3\sqrt{A}}{2(1-A)} \left[1 - \frac{9}{2(1-A)} \right] \right\} & A < 1 \end{cases} \quad (2.10 \text{ b})$$

$$\langle n d_{\pm 1} | P(A) | n d_{\pm 1} \rangle = -\frac{15}{2} E_0^{n00} \left[\frac{4}{15} - f^{21}(A) \right] \quad (2.11 \text{a})$$

$$f^{21}(A) = \begin{cases} \frac{1}{2(A-1)^{3/2}} \left[1 + \frac{3}{4(A-1)} \right] \ln \left(\frac{\sqrt{A} - \sqrt{A-1}}{\sqrt{A} + \sqrt{A-1}} \right) \\ \quad + \frac{\sqrt{A}}{2(A-1)} \left[1 + \frac{3}{2(A-1)} \right] & A > 1 \\ \frac{4}{15} & A = 1 \\ \frac{1}{(1-A)^{3/2}} \left[1 - \frac{3}{4(1-A)} \right] \operatorname{Arcsin} \sqrt{1-A} \\ \quad - \frac{\sqrt{A}}{2(1-A)} \left[1 - \frac{3}{2(1-A)} \right] & A < 1 \end{cases} \quad (2.11 \text{b})$$

$$\langle n d_{\pm 2} | P(A) | n d_{\pm 2} \rangle = -\frac{45}{4} E_0^{n00} \left[\frac{16}{15} - f^{22}(A) \right] \quad (2.12 \text{a})$$

$$f^{22}(A) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{A}-1} \left[1 + \frac{1}{(A-1)} + \frac{3}{8(A-1)^2} \right] \ln \left(\frac{\sqrt{A} + \sqrt{A-1}}{\sqrt{A} - \sqrt{A-1}} \right) \\ \quad - \frac{3\sqrt{A}}{2(A-1)} \left[1 + \frac{1}{2(A-1)} \right] & A > 1 \\ \frac{16}{15} & A = 1 \\ \frac{2}{\sqrt{1-A}} \left[1 - \frac{1}{(1-A)} + \frac{3}{8(1-A)^2} \right] \operatorname{Arcsin} \sqrt{1-A} \\ \quad + \frac{3\sqrt{A}}{2(1-A)} \left[1 - \frac{1}{2(1-A)} \right] & A < 1. \end{cases} \quad (2.12 \text{b})$$

Pour les éléments de matrice non diagonaux, la fonction $f^{ll'm}(A)$ dépend des trois nombres quantiques l , l' et m . Pour le troisième niveau, on a:

$$\langle 3 s | P(A) | 3 d_0 \rangle = -\frac{1}{4} E_0^{300} [0 - f^{020}(A)] \quad (2.13 \text{a})$$

$$f^{020}(A) = \begin{cases} \frac{3\sqrt{A}}{A-1} - \frac{1}{\sqrt{A}-1} \left[1 + \frac{3}{2(A-1)} \right] \ln \left(\frac{\sqrt{A} + \sqrt{A-1}}{\sqrt{A} - \sqrt{A-1}} \right) & A > 1 \\ 0 & A = 1 \\ \frac{-3\sqrt{A}}{1-A} - \frac{2}{\sqrt{1-A}} \left[1 - \frac{3}{2(1-A)} \right] \operatorname{Arcsin} \sqrt{1-A} & A < 1. \end{cases} \quad (2.13 \text{b})$$

Dans ces relations, qui sont valables quel que soit le nombre quantique principal n , E_0^{n00} représente l'énergie non perturbée du niveau n . De ces éléments de matrice, on déduit les énergies corrigées au premier ordre pour les deux premiers niveaux excitoniques $n = 1, 2$:

$$E_1^{nlm} = E_0^{nlm} + \langle nlm | P(A) | nlm \rangle \quad (2.14)$$

$$E_1^{100} = E_0^{100} [f^{00}(A) - 1] \quad (2.15)$$

$$E_1^{200} = E_0^{200} [f^{00}(A) - 1] \quad (2.16)$$

$$E_1^{210} = E_0^{200} [3f^{10}(A) - 1] \quad (2.17)$$

$$E_1^{211} = E_0^{200} \left[\frac{3}{2} f^{11}(A) - 1 \right]. \quad (2.17)$$

Pour le troisième niveau, la matrice du potentiel perturbateur n'est plus diagonale, comme l'indique la théorie des groupes, car $P(A)$ couple les états $3s$ et $3d_0$. On obtient alors la correction du premier ordre en diagonalisant la partie non diagonale de la matrice de $P(A)$, c'est-à-dire la sous-matrice [4] :

$$\begin{vmatrix} E - \langle 3s | P(A) | 3s \rangle & \langle 3s | P(A) | 3d_0 \rangle \\ \langle 3d_0 | P(A) | 3s \rangle & E - \langle 3d_0 | P(A) | 3d_0 \rangle \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} E - V_{11} & V_{12} \\ V_{12} & E - V_{22} \end{vmatrix}. \quad (2.18)$$

Ceci revient à chercher les combinaisons linéaires des états $3s$ et $3d_0$ qui soient des fonctions de base de l'hamiltonien perturbé ayant la bonne symétrie. On trouve finalement que ces états hybrides normalisés et les valeurs propres sont :

$$|3+0\rangle = \frac{V_{12}}{\sqrt{V_{12}^2 + (V_{11} - E_+)^2}} |3s\rangle + \frac{E_+ - V_{11}}{\sqrt{V_{12}^2 + (V_{11} - E_+)^2}} |3d_0\rangle \quad (2.19a)$$

$$|3-0\rangle = \frac{E_- - V_{22}}{\sqrt{V_{12}^2 + (V_{22} - E_-)^2}} |3s\rangle + \frac{V_{12}}{\sqrt{V_{12}^2 + (V_{22} - E_-)^2}} |3d_0\rangle \quad (2.19b)$$

$$E^{3\pm 0} = \frac{1}{2} [V_{11} + V_{22} \pm \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4 V_{12}^2}]. \quad (2.20)$$

Les signes \pm caractérisant les états mélanges se rapportent au signe de la racine dans l'expression (2.20). Cette façon de repérer les états hybrides (2.19) emploie la relation $E^{3+0} > E^{3-0}$ et amène une discontinuité en $A = 1$ dans les courbes $E_1^{3\pm 0}(A)$; ceci signifie que l'état $|3-0\rangle$ pour $A < 1$ correspond à l'état $|3+0\rangle$ pour $A > 1$ et que ces états contiennent une forte contribution de la fonction $3s$.

On constate que, à partir du niveau $n = 3$ et pour des états du type s , les énergies s'écartent des valeurs prédictes par la loi hydrogénique en $1/n^2$. Si les états s sont permis, la ligne $n = 3$ correspond à l'état $|3-0\rangle$ pour $A < 1$ et $|3+0\rangle$ pour $A > 1$.

Le reste de la matrice, sous-matrice sept sur sept, étant diagonal, les corrections du premier ordre se calculent comme celles des deux premiers niveaux. Par conséquent, les énergies corrigées au premier ordre sont :

$$E_1^{310} = E_0^{300} [3 f^{10}(A) - 1] \quad (2.21)$$

$$E_1^{311} = E_0^{300} \left[\frac{3}{2} f^{11}(A) - 1 \right] \quad (2.22)$$

$$E_1^{321} = E_0^{300} \left[\frac{15}{2} f^{21}(A) - 1 \right] \quad (2.23)$$

$$E_1^{322} = E_0^{300} \left[\frac{45}{2} f^{22}(A) - 1 \right] \quad (2.24)$$

$$E_1^{3\pm 0} = E_0^{300} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[f^{00}(A) + 5 f^{20}(A) - 4 \pm \sqrt{(f^{00}(A) - 5 f^{20}(A))^2 + \frac{1}{4} (f^{020}(A))^2} \right] \right\}. \quad (2.25)$$

Ces résultats sont résumés dans les Figures 1 à 3. Dans les deux premières, nous avons représenté l'évolution du rapport de l'énergie perturbée à l'énergie non perturbée E_p/E_0 en fonction du paramètre A , et dans la troisième le comportement des trois premiers niveaux excitoniques $E_1^{n\ell m}(A)$ en fonction de l'anisotropie. Sachant que la théorie des perturbations n'est valable que si la perturbation est petite, c'est-à-dire tant que la correction apportée à une valeur propre est plus petite que l'intervalle entre celle-ci et ses voisines, on peut tirer de la figure 3 une limite inférieure de validité à nos calculs et la situer au voisinage de $A = 0.1$; la limite supérieure se trouve

au-delà de $A = 5$. Si on considère l'évolution de l'énergie de l'état $1s$ en fonction du paramètre A , pour des valeurs de $A < 1$, on voit qu'à la limite $A = 0$ qui devrait correspondre à un cristal bidimensionnel, on ne trouve pas la valeur $E_1^{100} = 4$ Rydberg, valeur propre d'une équation de Schrödinger à deux dimensions. Ceci provient du fait que le modèle que nous proposons ne donne pas, pour $A = 0$, un hamiltonien à deux variables; seul le potentiel est bidimensionnel et, de plus, ce n'est pas un potentiel de Coulomb bidimensionnel. Ainsi, il ne permet pas de passer continument d'un cristal à trois dimensions à un cristal bidimensionnel. Un calcul du second ordre n'apporte pas de nouveau dédoublement des états dégénérés, les levées de dégénescences étant déterminées par la symétrie du potentiel perturbateur dès son introduction, c'est-à-dire dès le premier ordre; mais il donne une correction quantitative à chaque valeur propre. Nous avons calculé cette correction pour le niveau $1s$:

$$E_2^{100} = E_0^{100} [2 - f^{00}(A)]^2 [1,5 + 0,03 + \text{negl.}] 4 \cdot 10^{-2} + \text{negl.} \quad (2.26)$$

La convergence est très rapide et les contributions provenant du couplage de l'état $1s$ avec des états ayant un nombre quantique principal $n > 3$ sont négligeables. Dans le domaine de validité que nous avons attribué à ce modèle, la correction du second ordre représente moins de 3% de la correction du premier ordre. Nous proposons par conséquent de la négliger.

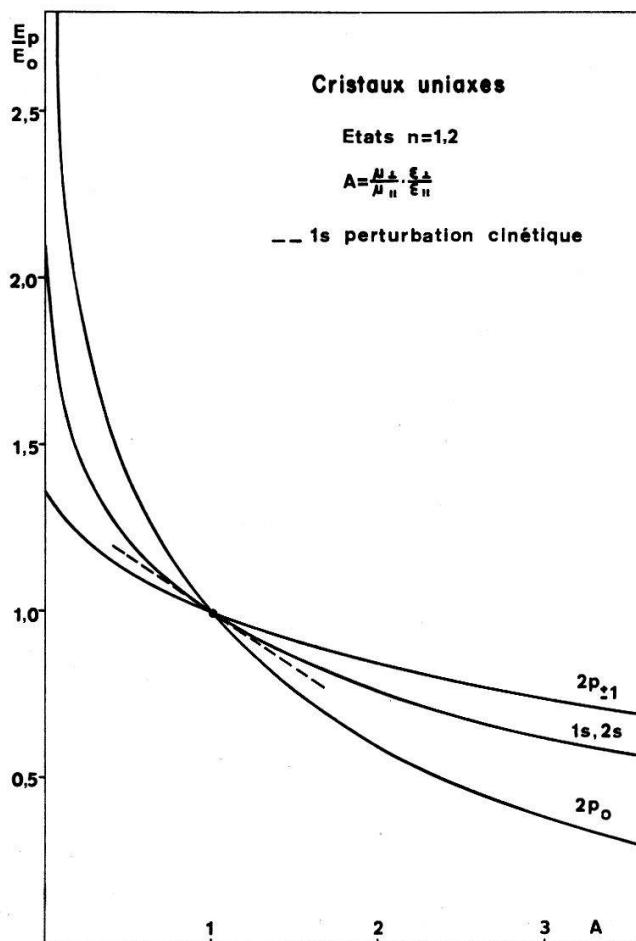


Figure 1

Evolution de l'énergie corrigée au premier ordre des perturbations et rapportée à l'énergie non perturbée des deux premiers niveaux excitoniques.

Remarquons encore que pour simplifier l'équation (2.4) nous aurions pu choisir un autre changement de variables tel que $(\xi, \eta, \zeta) = (x, y, \sqrt{\epsilon_{\perp}/\epsilon_{\parallel}} z)$. Alors, après addition et soustraction d'un terme en $\partial^2/\partial\zeta^2$, l'équation (2.4) devient :

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial\xi^2} - \frac{\partial^2}{\partial\eta^2} - \frac{\partial^2}{\partial\zeta^2} - \frac{\alpha}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}} + P'(A) \right] \phi = E' \phi \quad (2.27)$$

$$P'(A) = (1 - A) \frac{\partial^2}{\partial\zeta^2} \quad (2.28)$$

A ayant la même définition que précédemment. Dans ce cas, l'énergie de l'état $1s$ corrigée au premier ordre est donnée par

$$E_1^{100} = E_0^{100} \frac{4 - A}{3}. \quad (2.29)$$

La correction est linéaire en A et la droite d'équation (2.29) est représentée dans la Figure 1²). Elle est tangente, au point $A = 1$, à la courbe définie par la relation

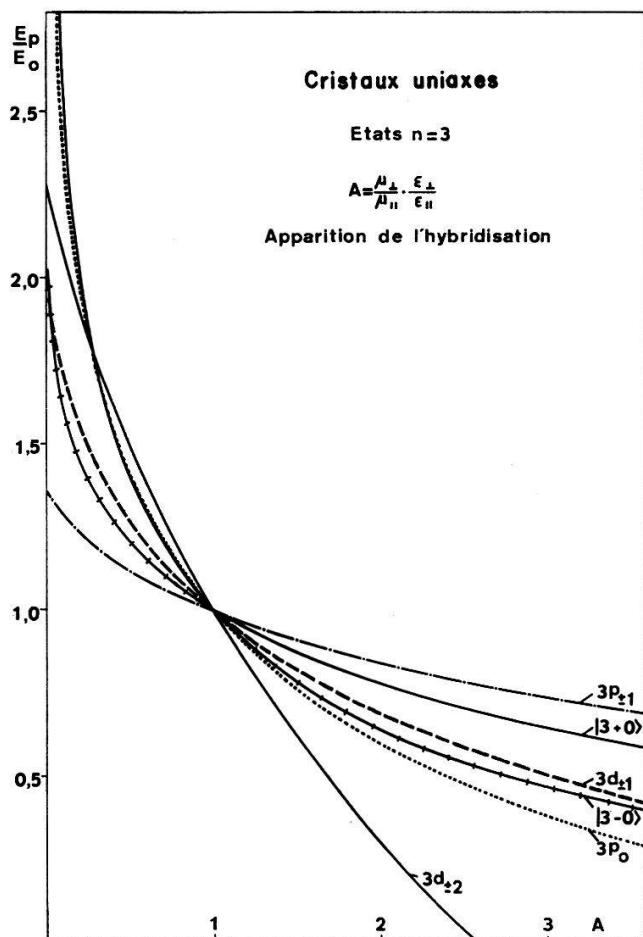


Figure 2

Evolution de l'énergie corrigée au premier ordre et rapportée à l'énergie non perturbée du troisième niveau excitonique. Les états $|3 \pm 0\rangle$ sont des mélanges des fonctions $3s$ et $3d_0$.

²⁾ HARPER et HILDER [5] ont utilisé un potentiel perturbateur semblable à celui de la relation (2.28). Ils n'ont pas diagonalisé exactement la matrice de $P'(A)$ au moyen d'états mélanges. En outre, il n'est pas possible de modifier leur paramètre d'anisotropie γ sans affecter la constante de Rydberg; il semble qu'ils n'aient pas pris garde à ce point, ce qui fait que, dans la Figure 2 de leur article, l'énergie des états s n'est pas fonction de l'anisotropie.

(2.15); (2.29) représente les deux premiers termes du développement en série de Taylor de la courbe (2.15).

Les différents états dédoublés n'apparaissent pas nécessairement tous dans le spectre excitonique. La possibilité de leur existence peut être déterminée par les règles de sélection pour des transitions engendrées par une interaction lumineuse; on peut à nouveau utiliser la théorie des groupes. Si l'état initial appartient à la représentation irréductible Γ_v du groupe ponctuel, l'état final à la représentation Γ_c et la fonction enveloppe – ou état excitonique – à Γ_{env} , on peut former le produit $\Gamma_v \times \Gamma_{env} \times \Gamma_c$, et le décomposer en représentations irréductibles; la transition dipolaire sera permise si la représentation Γ_{0p} à laquelle appartient le vecteur de polarisation de l'opérateur d'interaction apparaît dans cette décomposition.

Cristaux biaxes

Reprenons l'équation de Schrödinger (2.3). Dans les cristaux biaxes, on a $\mu_x \neq \mu_y \neq \mu_z \neq \mu_x$ et $\varepsilon_x \neq \varepsilon_y \neq \varepsilon_z \neq \varepsilon_x$. Après multiplication par $2\mu_z/\hbar^2$ et après avoir sorti $\sqrt{\varepsilon_x \varepsilon_y}$ de la racine du potentiel, (2.3) devient:

$$\left[-\frac{\mu_z}{\mu_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\mu_z}{\mu_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\lambda}{\sqrt{(\varepsilon_z/\varepsilon_x)x^2 + (\varepsilon_z/\varepsilon_y)y^2 + z^2}} \right] \phi = E' \phi \quad (2.30a)$$

$$E' = \frac{2\mu_z}{\hbar^2} E$$

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{\mu_z e^2}{4\pi\varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon_x \varepsilon_y} \hbar^2} = \sqrt{\frac{2\mu_z}{\hbar^2} R}$$

avec

$$R = \frac{\mu_z}{m_0} \frac{1}{\varepsilon_x \varepsilon_y} R_\infty = \text{constante de Rydberg effective.}$$

Effectuons le changement de variables

$$(\xi, \eta, \zeta) = \left(x \sqrt{\frac{\mu_x}{\mu_z}}, y \sqrt{\frac{\mu_y}{\mu_z}}, z \right)$$

et introduisons les paramètres d'anisotropie:

$$C = \frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} \frac{\mu_z}{\mu_x}, \quad B = \frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_y} \frac{\mu_z}{\mu_y}. \quad (2.31)$$

L'équation (2.30a) peut alors s'écrire:

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} - \frac{\lambda}{\sqrt{C\xi^2 + B\eta^2 + \zeta^2}} \right] \phi = E' \phi. \quad (2.30b)$$

Nous allons de nouveau ajouter et soustraire un potentiel isotrope dans les nouvelles coordonnées, de sorte que:

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} - \frac{\lambda}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}} + P(C, B) \right] \phi = E' \phi \quad (2.32)$$

et traiter

$$P(C, B) = \frac{\lambda}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}} - \frac{\lambda}{\sqrt{C\xi^2 + B\eta^2 + \zeta^2}} \quad (2.33)$$

comme une perturbation. Comme pour les cristaux uniaxes, les fonctions propres d'ordre zéro sont des fonctions hydrogéniques et les valeurs propres

$$E_0^{nlm} = -\frac{R}{n^2} = -\frac{\lambda^2}{4} \frac{\hbar^2}{2\mu_z} \frac{1}{n^2},$$

avec une dégénérescence d'ordre n^2 .

Le potentiel perturbateur $P(C, B)$ appartient au groupe orthorhombique D_{2h} . Par la théorie des groupes, on trouve que la matrice de $P(C, B)$ est diagonale pour les deux premiers états $n = 1, 2$ et que toutes les dégénérescences sont levées sans aucune hybridisation. Pour le troisième état, par contre – et pour les états supérieurs – la matrice n'est plus diagonale; la partie non diagonale, pour $n = 3$, est une sous-matrice trois sur trois qui peut être diagonalisée en prenant pour fonctions de base des combinaisons linéaires des états $3s$, $3d_{z^2}$ et $3d_{x^2-y^2}$.

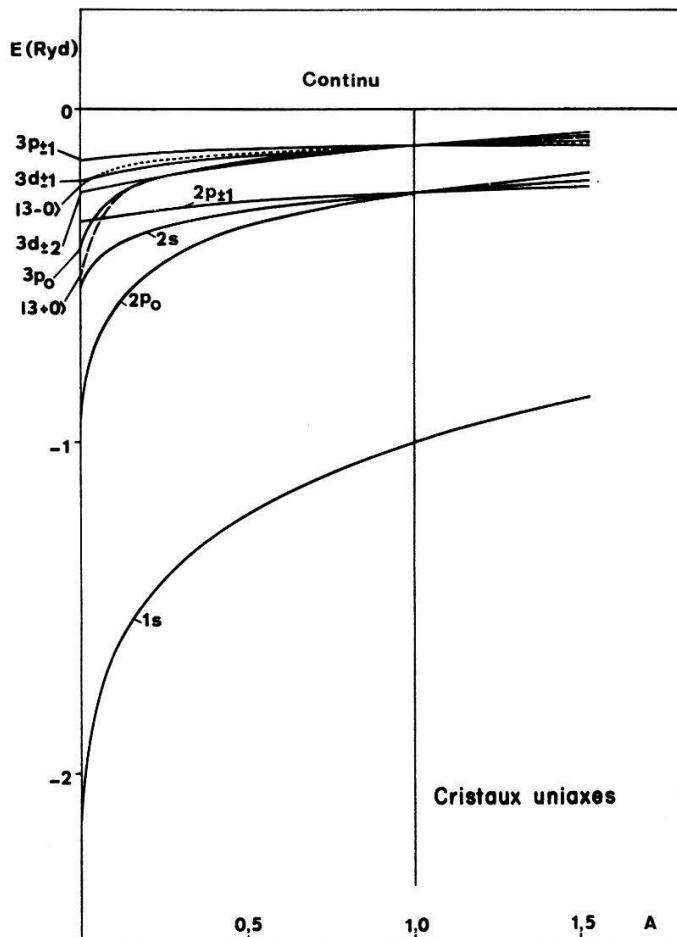


Figure 3

Evolution de l'énergie corrigée au premier ordre des trois premiers niveaux excitoniques.

Le calcul explicite des éléments de matrice pour les deux premiers états excitoniques $n = 1$ et $n = 2$ donne les énergies, corrigées au premier ordre, suivantes:

$$E_1^{1s} = E_0^{100} [f^{00}(C, B) - 1] \quad (2.35)$$

$$E_1^{2s} = E_0^{200} [f^{00}(C, B) - 1] \quad (2.36)$$

$$E_1^{2p} x = E_0^{200} [3 f^{1x}(C, B) - 1] \quad (2.37)$$

$$E_1^{2p} y = E_0^{200} [3 f^{1y}(C, B) - 1] \quad (2.38)$$

$$E_1^{2p} z = E_0^{200} [3 f^{1z}(C, B) - 1] \quad (2.39)$$

où les fonctions des paramètres d'anisotropie sont :

$$f^{00}(C, B) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \frac{\sin \theta \, d\theta}{\sqrt{(C \cos^2 \phi + B \sin^2 \phi) \sin^2 \theta + \cos^2 \theta}} \quad (2.40)$$

$$f^{1x}(C, B) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \frac{\sin^3 \theta \cos^2 \phi \, d\theta}{\sqrt{(C \cos^2 \phi + B \sin^2 \phi) \sin^2 \theta + \cos^2 \theta}} \quad (2.41)$$

$$f^{1y}(C, B) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \frac{\sin^3 \theta \sin^2 \phi \, d\theta}{\sqrt{(C \cos^2 \phi + B \sin^2 \phi) \sin^2 \theta + \cos^2 \theta}} \quad (2.42)$$

$$f^{1z}(C, B) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \frac{\cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta}{\sqrt{(C \cos^2 \phi + B \sin^2 \phi) \sin^2 \theta + \cos^2 \theta}}. \quad (2.43)$$

Ces relations ne sont pas intégrables analytiquement et ont été calculées numériquement pour différentes valeurs des paramètres C et B . Les résultats sont données dans les Figures 4 et 5 où nous avons représenté le rapport de l'énergie perturbée à l'énergie non perturbée en fonction de B , pour différentes valeurs de C . Les mêmes limitations apparaissent que dans le cas des cristaux uniaxes; nous plaçons les limites de validité de ce modèle au voisinage de $C = B = 0,2$, et $C = B = 5$.

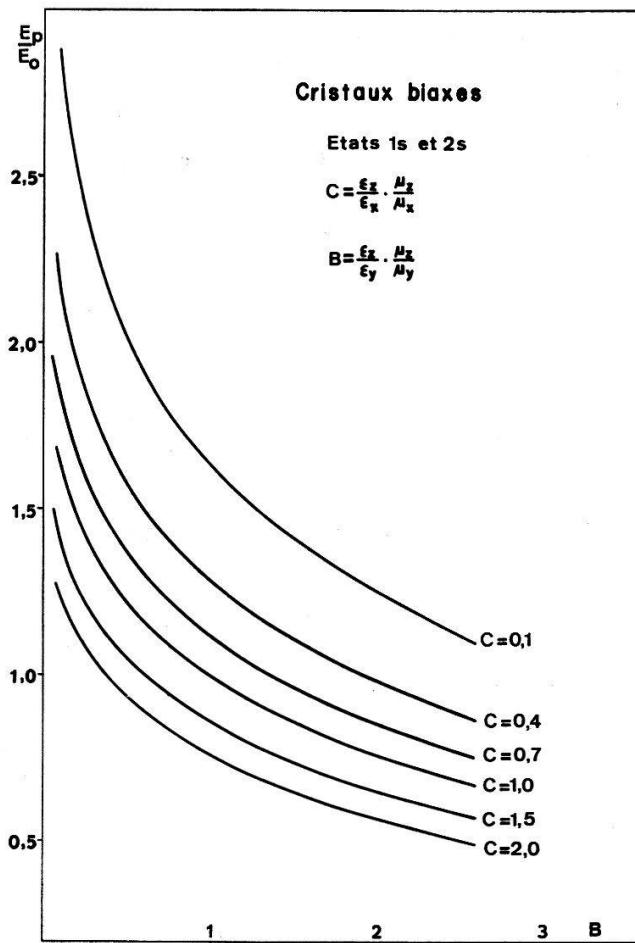


Figure 4

Energie corrigée au premier ordre et rapportée à l'énergie non perturbée des états 1s et 2s.

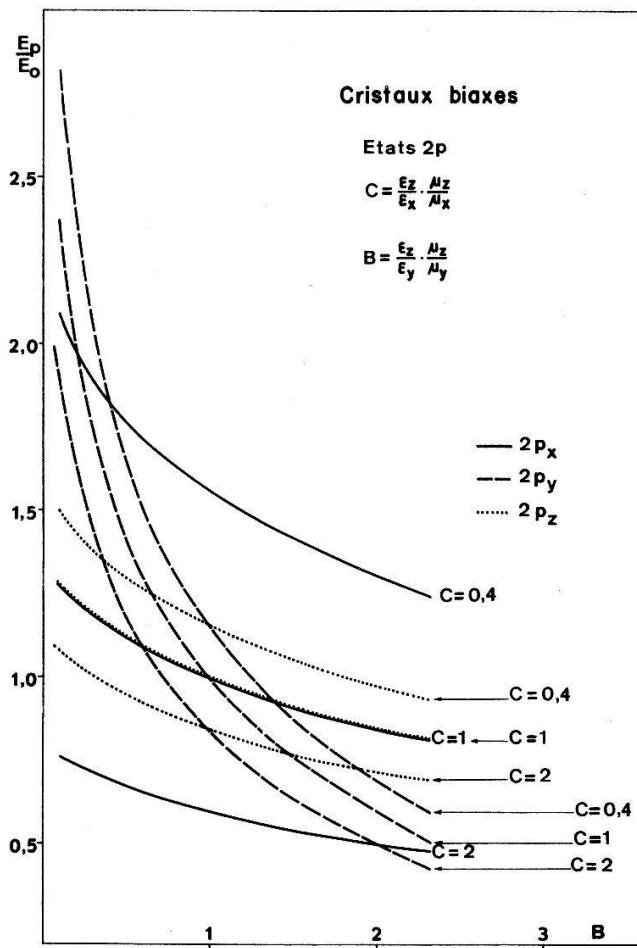


Figure 5

Energie corrigée au premier ordre et rapportée à l'énergie non perturbée des états $2p$.

b) Discontinuité du milieu

Les niveaux discrets excitoniques peuvent être affectés non seulement par l'anisotropie du cristal, mais aussi par la discontinuité du milieu. En effet, comme le montre (1.6), la fonction d'onde excitonique est une fonction qui a le double de la périodicité du réseau et dont l'enveloppe est hydrogénique; toutes les valeurs propres ont été calculées au-moyen de cette dernière seulement, en ignorant les oscillations dues aux facteurs de Bloch $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ qui représentent la modulation par le réseau. La question peut se poser de savoir si ces oscillations peuvent amener une correction importante à l'énergie.

Nous désignons par ϕ_{nlm} la fonction enveloppe et par Ψ_{nlm} la fonction totale; elles sont liées par

$$\Psi_{nlm} \approx u_{co}(\mathbf{r}_1) u_{vo}(\mathbf{r}_2) \phi_{nlm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (2.44)$$

Nous supposons de nouveau le centre de masse immobile et nous n'étudions que le mouvement interne de l'exciton. On sait que les valeurs propres sont données par:

$$E_{nlm}^{env} = \frac{\iint \phi_{nlm}^* H_{ex} \phi_{nlm} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{R}}{\iint \phi_{nlm}^* \phi_{nlm} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{R}} \quad (2.45)$$

avec

$$H_{ex} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{\alpha}{|\mathbf{r}|} \quad (2.46)$$

après passage au système des coordonnées relatives \mathbf{r} et du centre de gravité \mathbf{R} .

De même, avec les fonctions totales (2.44) on a:

$$E_{nlm}^{tot} = \frac{\iint \Psi_{nlm}^* H_{ex} \Psi_{nlm} d^3r d^3R}{\iint \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} d^3r d^3R} \quad (2.47)$$

Pour déterminer l'effet des facteurs de Bloch sur l'énergie interne, nous allons étudier le rapport:

$$\frac{E_{nlm}^{tot}}{E_{nlm}^{env}} = \frac{\iint \Psi_{nlm}^* H_{ex} \Psi_{nlm} d^3r d^3R}{\iint \phi_{nlm}^* H_{ex} \phi_{nlm} d^3r d^3R} \frac{\iint \phi_{nlm}^* \phi_{nlm} d^3r d^3R}{\iint \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} d^3r d^3R} \quad (2.48)$$

A l'aide du théorème de la moyenne, on trouve que le rapport des normes devient:

$$\frac{\iint \phi_{nlm}^* \phi_{nlm} d^3r d^3R}{\iint \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} d^3r d^3R} = \frac{1}{|u_{co}(\mathbf{r}_1')|^2 |u_{vo}(\mathbf{r}_2')|^2} \quad (2.49)$$

Il ne dépend que de la valeur des facteurs de Bloch aux points \mathbf{r}_1' et \mathbf{r}_2' , mais le choix de ces points dépend de l'ensemble des nombres quantiques (nlm) . Pour estimer le rapport des éléments de matrice non normalisés, il nous faut faire appel au théorème du viriel dans la forme établie par MORGAN et LANDSBERG [6]. Si T représente l'opérateur énergie cinétique et V le potentiel de Coulomb, ce théorème dit que:

$$2 \langle n l' | T | n l \rangle = - \langle n l' | V | n l \rangle = - 2 E_n \delta_{ll'},$$

où E_n est la valeur propre de l'énergie repérée par le nombre quantique n ; l'indice l représente l'ensemble des autres nombres quantiques et caractérise les dégénérances. Cette relation est indépendante de la forme explicite des fonctions d'onde. Par conséquent:

$$\frac{\iint \Psi_{nlm}^* H_{ex} \Psi_{nlm} d^3r d^3R}{\iint \phi_{nlm}^* H_{ex} \phi_{nlm} d^3r d^3R} = \frac{\iint \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} V_{coul} d^3r d^3R}{\iint \phi_{nlm}^* \phi_{nlm} V_{coul} d^3r d^3R} = |u_{co}(\mathbf{r}_1'')|^2 |u_{vo}(\mathbf{r}_2'')|^2. \quad (2.51)$$

Le troisième terme de cette relation a été obtenu en faisant de nouveau usage du théorème de la moyenne; ceci est possible, car l'intégrand ne contient plus d'opérateur. Le choix des points \mathbf{r}_1'' et \mathbf{r}_2'' dépend aussi des nombres quantiques (nlm) ; ces points sont différents des \mathbf{r}_i' , car les intégrands des relations (2.49) et (2.50) ne sont pas identiques.

Le rapport des énergies devient alors:

$$\frac{E_{nlm}^{tot}}{E_{nlm}^{env}} = \frac{|u_{co}(\mathbf{r}_1'')|^2 |u_{vo}(\mathbf{r}_2'')|^2}{|u_{co}(\mathbf{r}_1')|^2 |u_{vo}(\mathbf{r}_1')|^2} \quad (2.50)$$

et n'est pas égal à l'unité; il est fonction de chacun des trois nombres quantiques n , l et m . Par conséquent, des états ayant même n ne sont pas dégénérés dans un milieu discret, alors qu'ils le sont dans un cristal supposé continu où on ne considère que la fonction enveloppe.

Nous allons calculer la forme explicite de ce rapport pour le cas simple suivant:

$$u_{co} = A_c \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_e) \quad u_{vo} = A_v \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_h) \quad (2.52)$$

où \mathbf{K} est un vecteur entier du réseau réciproque. Les facteurs de Bloch sont donc des ondes planes dans la direction \mathbf{K} . Il faut en fait, pour avoir un modèle représentatif

d'un cristal à trois dimensions, prendre une superposition d'ondes planes ayant des \mathbf{K} différents en module et en direction. Mais nous allons nous restreindre à l'approximation des plus proches voisins en ne considérant que les vecteurs \mathbf{K} de l'étoile de $\langle 100 \rangle$; les ondes qui leur correspondent sont orthogonales et, en employant le principe de superposition, on peut sommer les contributions de chacune des ondes partielles pour trouver le rapport total. Chaque rapport partiel a même dépendance fonctionnelle en nlm et en \mathbf{K} .

On trouve finalement que le rapport total des énergies est donné par la relation :

$$\frac{E_{nlm}^{tot}}{E_{nlm}^{env}} = \sum_{\mathbf{K}} \frac{\int |\phi_{nlm}|^2 [\cos^2(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) + (1/2)] V_{coul} d^3r}{\int |\phi_{nlm}|^2 V_{coul} d^3r} \frac{\int |\phi_{nlm}|^2 d^3r}{\int |\phi_{nlm}|^2 \cos^2(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) + (1/2) d^3r} \quad (2.53)$$

où la sommation s'étend à tous les vecteurs \mathbf{K} de l'étoile de $\langle 100 \rangle$.

On peut démontrer, en calculant explicitement le rapport (2.53) pour chaque état nlm , que l'énergie calculée au moyen de la fonction enveloppe seule est une approximation par défaut très peu différente de l'énergie calculée en tenant compte des facteurs de Bloch. Cette différence est inférieure à 1 % de l'énergie interne R dès que l'extension de l'exciton – rayon de Bohr – est supérieure à deux distances interatomiques, pour autant que l'approximation (2.44) soit toujours valable pour des excitons aussi localisés.

La réintroduction des facteurs de Bloch n'amenant pas de correction suffisamment importante, nous les considérons comme négligeables.

3. Comparaison avec l'expérience

Parmi les cristaux uniaxes présentant des lignes excitoniques dans leur spectre, nous n'en avons considéré que trois, à savoir: CdS, CdSe et GaSe. En effet, nous n'avons trouvé dans la littérature des données suffisantes que pour ces trois composés semiconducteurs. Outre la position en énergie des lignes, il nous faut les composantes de la constante diélectrique et de la masse réduite. Lorsque trois lignes excitoniques au moins sont observées, on peut déduire des énergies $E^{nlm}(A)$ les valeurs de R et de A , donc deux des quatre grandeurs ϵ_{\perp} , ϵ_{\parallel} , μ_{\perp} et μ_{\parallel} si les deux autres sont connues. Nous n'avons pas considéré que la constante diélectrique peut être approchée par le carré des indices de réfraction mesurés à la fréquence de la transition; cette approximation ne tient pas compte du fait que les indices sont complexes lorsqu'il y a absorption et que le cristal n'est pas polarisé par le champ électrique lumineux. Nous avons employé la constante diélectrique statique qui est une bonne approximation pour des excitons de grande extension.

Nous n'avons trouvé aucune donnée utilisable pour des cristaux biaxes.

a) Sulfure de cadmium et sélénium de cadmium

Ces deux composés semiconducteurs cristallisent dans une structure hexagonale – wurtzite – et sont, par conséquent, uniaxes. Ils présentent tous deux trois séries excitoniques visibles, à 4,2 °K, entre 2,55 eV et 2,65 eV pour le CdS [7] et entre 1,82 eV et 2,28 eV pour le CdSe [8]. Ces séries correspondent à des transitions entre les bandes de valence séparées sous l'effet du champ cristallin et de l'interaction spin-orbite, appartenant aux représentations irréductibles Γ_9 , Γ_7 et Γ_7 , du double groupe C_{6v} , en $\mathbf{k} = 0$, et la bande de conduction Γ_7 . La première série, appelée A , provient

de la transition $\Gamma_9 - \Gamma_7$ et n'est permise que pour une polarisation perpendiculaire à l'axe c ; les deux autres sont appelées B et C et correspondent aux deux transitions $\Gamma_7 - \Gamma_7$ permises pour les deux polarisations parallèle et perpendiculaire à l'axe c . La position des lignes des trois séries est donnée par les formules [7]:

$$\begin{aligned} E_{exA} &= E_g - \frac{Ryd_A}{n^2} & \mathbf{E} \perp c \\ E_{exB} &= E_g - \frac{Ryd_B}{n^2} - E_{AB} & \mathbf{E} \perp c, \quad \mathbf{E} \parallel c \\ E_{exC} &= E_g - \frac{Ryd_C}{n^2} - E_{AB} - E_{BC} & \mathbf{E} \perp c, \quad \mathbf{E} \parallel c \end{aligned}$$

où $E_g = 2,582$ eV, $E_{AB} = 16$ meV, $E_{BC} = 57$ meV pour le CdS et $E_g = 1,8411$ eV, $E_{AB} = 25$ meV, $E_{BC} = 4,33$ meV pour le CdSe.

Les composantes du tenseur diélectrique sont $\epsilon_{\perp} = 10,8$ et $\epsilon_{\parallel} = 7,8$ pour le CdS selon MASUMI [9] et $\epsilon_{\perp} = 9,7$ et $\epsilon_{\parallel} = 10,65$ pour le CdSe selon WHEELER et DIMMOCK [8]. Nous avons obtenu les valeurs du paramètre d'anisotropie A et de la constante de Rydberg R pour les séries A et B du CdS et pour la série A du CdSe par un ajustement de l'énergie calculée à l'énergie observée de deux lignes (nlm) et ($n'l'm'$) ayant une paire de nombres quantiques lm et $l'm'$ différente. Les énergies calculées $E_p^{nlm}(A)$ et observées E_{obs}^{nlm} sont données dans les tableaux 1 à 3; nous y avons aussi indiqué les raies ayant servi au calcul de A et R ainsi que les composantes μ_{\perp} et μ_{\parallel} du tenseur de masse excitonique déduites. Ces composantes ont des valeurs comparables à celles trouvées par THOMAS et HOPFIELD [7] pour le CdS et par WHEELER et DIMMOCK [8] pour le CdSe. Les autres séries excitoniques en présentent pas assez de raies pour un ajustement sans équivoque de la théorie à l'expérience.

b) Séléniure de gallium

La structure du GaSe, très anisotrope, a été étudiée par BASINSKI et coll. [10]. Il est formé d'un empilement de couches liées par des forces de Van der Waals, chacune de ces couches contenant deux sous-couches d'atomes de gallium et deux sous-couches

Tableau 1
Série A du Cd S. $R = 31$ meV $A = 1,24$

| n | E_p^n | $E_p^{nlm} (A = 1,24)$ | E_{obs}^{nlm} |
|-------------------------------------------------------------|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1 | 31 meV | 28,8 meV 1 s | 28,8 meV 1 s |
| 2 | 7,75 meV | 7,41 meV 2 $p_{\pm 1}$ 7,20 meV 2 s 6,80 meV 2 p_0 | 7,2 meV 2 s ajust. |
| 3 | 3,45 meV | 3,28 meV 3 $p_{\pm 1}$ 3,20 meV 3+0> 3,13 meV 3 $d_{\pm 1}$ 3,03 meV 3-0> 3,0 meV 3 p_0 2,77 meV 3 $d_{\pm 2}$ | 3,2 meV 3+0> ajust. |
| $\mu_{\perp} = 0,192 m_0 \quad \mu_{\parallel} = 0,214 m_0$ | | | |

Tableau 2
Série B du Cd S $R = 32$ meV $A = 1,24$

| n | E_0^n | $E_p^{nlm} (A = 1,24)$ | E_{obsB}^{nlm} |
|---------------------------|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 1 | 32 meV | 29,7 meV 1 s | 29,7 meV 1 s ajust. |
| 2 | 8 meV | 7,64 meV 2 $p_{\pm 1}$ 7,43 meV 2 s 7,02 meV 2 p_0 | 7,4 meV 2 s |
| 3 | 3,56 meV | 3,40 meV 3 $p_{\pm 1}$ 3,31 meV 3+0> 3,23 meV 3 $d_{\pm 1}$ 3,13 meV 3-0> 3,10 meV 3 p_0 2,86 meV 3 $d_{\pm 2}$ | 3,3 meV 3+0> |
| $\mu_{\perp} = 0,198 m_0$ | | $\mu_{\parallel} = 0,221 m_0$ | |

de sélénium, avec la séquence Se-Ga-Ga-Se; les liaisons dans une couche quadrupole sont covalentes. L'axe cristallographique c – direction d'anisotropie – est normal au plan des couches. Il y a trois façons possibles d'empiler les couches quadruples et le GaSe cristallise dans des structures hexagonale ou rhomboédrique.

Une telle anisotropie dans les forces de liaison peut amener à penser qu'un modèle bidimensionnel est représentatif, comme l'a fait RALPH [11]. Nous ne pensons pas que ce soit le cas, car une partition de la fonction d'onde en une fonction de z et une fonction de x, y n'implique pas, à cause des relations d'orthogonalité et de fermeture, que les propriétés optiques dans le plan des couches soient indépendantes de la variable z .

On peut observer, dans le GaSe, deux séries excitoniques situées, à 1,7°K, entre 2,10 eV et 2,13 eV, qui ont toutes deux la même limite 2,1293 eV. La première montre

Tableau 3
Série A du Cd Se $R = 14,1$ meV $A = 0,76$

| n | E_0^n | $E_p^{nlm} (A = 0,76)$ | E_{obsA}^{nlm} |
|---------------------------|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 14,1 meV | 15,4 meV 1 s | 15,5 meV 1 s |
| 2 | 3,53 meV | 4,10 meV 2 p_0 3,84 meV 2 s 3,70 meV 2 $p_{\pm 1}$ | 4,1 meV 2 p_0 ajust. 3,9 meV 2 s (?) 3,7 meV 2 $p_{\pm 1}$ ajust. |
| 3 | 1,57 meV | 1,92 meV 3 $d_{\pm 2}$ 1,82 ₅ meV 3 p_0 1,81 meV 3+0> 1,74 meV 3 $d_{\pm 1}$ 1,70 meV 3-0> 1,65 meV 3 $p_{\pm 1}$ | 1,65 meV 3 $p_{\pm 1}$ |
| $\mu_{\perp} = 0,107 m_0$ | | $\mu_{\parallel} = 0,128 m_0$ | |

quatre lignes d'intensité moyenne qui sont permises pour une polarisation \mathbf{E} perpendiculaire à l'axe c ; la seconde n'a que deux lignes de forte intensité visibles pour $\mathbf{E} \parallel c$. Le fait que les deux séries aient même limite indique qu'aucune des bandes de valence et de conduction n'est dédoublée par l'interaction spin-orbite; ceci est confirmé par la structure de bandes proposée par BASSANI et PASTORI [12] et corrigée par BREBNER [13], où, pour la transition directe, les points critiques des bandes de conduction et de valence se trouvent au point Γ de la zone de Brillouin, $\mathbf{k} = 0$, et appartiennent aux représentations irréductibles Γ_2^- et Γ_1^+ , respectivement, du groupe simple de D_{3h} . Chacune de ces représentations est unidimensionnelle, de sorte que les deux bandes sont non dégénérées.

Considérons tout d'abord la première série. A $4,2^\circ\text{K}$, pour une polarisation $\mathbf{E} \perp c$, les énergies trouvées par BREBNER et MOOSER [13] sont $E_1 = 2,1096 \text{ eV}$, $E_2 = 2,1244 \text{ eV}$, $E_3 = 2,1271 \text{ eV}$, $E_4 = 2,1277 \text{ eV}$; on tire, d'après la loi hydrogénique, une constante de Rydberg expérimentale $R = 19,7 \text{ meV}$.

A $1,7^\circ\text{K}$, pour la même polarisation, les énergies [14] sont $E_1 = 2,1099 \text{ eV}$, $E_2 = 2,1246 \text{ eV}$, $E_3 = 2,1273 \text{ eV}$, $E_4 = 2,1283 \text{ eV}$; on en tire la constante de Rydberg expérimentale $R = 19,6 \text{ meV}$. La ligne $n = 2$ est asymétrique et présente une queue du côté des hautes énergies. On attribue cette queue à la transition aux états $2p_{\pm 1}$ permise par la symétrie. Néanmoins, il n'a pas été possible de trouver l'énergie exacte de ces états. D'autre part, malgré le fait que la transition à l'état $2p_0$ soit symétriquement interdite, il a été possible de résoudre la ligne $2p_0$ en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe c et de trouver son énergie $E_2 = 2,1238 \text{ eV}$ à champ nul par extrapolation. De mesures de capacité et de réflectivité infrarouge, LEUNG et coll. [15] ont tiré les valeurs des composantes du tenseur diélectrique statique:

$$\epsilon_{\perp} = 10,2, \quad \epsilon_{\parallel} = 7,6.$$

D'autre part, HALPERN [16] propose un rapport des masses $\mu_{\perp}/\mu_{\parallel} \approx 0,2$ et BREBNER et coll. [17] proposent une masse effective interbande dans le plan des couches $\mu_{\perp} = 0,125 m_0$, déduite de l'espacement des lignes observées en présence d'un champ magnétique. On peut donc calculer un ordre de grandeur du paramètre d'anisotropie A et de la constante de Rydberg excitonique:

$$R \approx 21,9 \text{ meV} \quad A \approx 0,268.$$

Une valeur de $R \approx 21,9 \text{ meV}$ entraîne que A doit être supérieur à 1. Un ajustement semblable à ce que nous avons fait précédemment effectué avec les deux lignes $2s$ et $2p_0$ donne:

$$A = 0,51 \quad R = 16,2 \text{ meV} \quad \mu_{\perp} = 0,0925 m_0 \quad \mu_{\parallel} = 0,243 m_0.$$

Les énergies calculées et observées sont données dans le Tableau 4.

Dans $n = 4$, les états $|4 \pm 0\rangle$ représentent les états mélanges de $4s$ et $4d_0$; les états non calculés sont les hybrides de $4p_0$ et $4f_0$ interdits, de $4p_{\pm 1}$ avec $4f_{\pm 1}$ permis ainsi que les états $4f_{\pm 2}$ interdits et $4f_{\pm 3}$ permis. Les énergies calculées sont en bon accord avec les énergies observées et les masses excitoniques μ_{\perp} et μ_{\parallel} sont raisonnables.

Les énergies des lignes de la seconde série sont [14] à $1,7^\circ\text{K}$, $E_1 = 2,1116 \text{ eV}$ et $E_2 = 2,1248 \text{ eV}$; la limite est la même que celle de la première série, à savoir $2,1295 \text{ eV}$. Les énergies internes sont donc $E_{obs}^1 = 17,9 \text{ meV}$ et $E_{obs}^2 = 4,7 \text{ meV}$ et les dé-

Tableau 4

Série $\mathbf{E} \perp c$ du GaSe $R = 16,2$ meV $A = 0,51$

| n | E_0^n | $E_p^{nlm} (A = 0,51)$ | E_{ob}^{nlm} |
|----------------------------------------------------------|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 1 | 16,2 meV | 19,6 meV 1 s permis | 19,6 meV 1 s |
| 2 | 4,05 meV | 5,70 meV 2 p_0 interdit 4,90 meV 2 s permis 4,53 meV 2 $p_{\pm 1}$ permis | 5,7 meV 2 p_0 ajust. 4,9 meV 2 s ajust. Non résolue |
| 3 | 1,80 meV | 2,68 meV 3 $d_{\pm 2}$ permis 2,53 meV 3 p_0 interdit 2,52 meV $ 3+0\rangle$ permis 2,27 meV 3 $d_{\pm 1}$ interdit 2,17 meV $ 3-0\rangle$ permis 2,01 meV 3 $p_{\pm 1}$ permis | 2,2 meV $ 3-0\rangle$ |
| 4 | 1,01 meV | 1,50 meV 4 $d_{\pm 2}$ permis 1,40 meV $ 4+0\rangle$ permis 1,28 meV 4 $d_{\pm 1}$ interdit 1,21 meV $ 4-0\rangle$ permis 6 états non calculés | 1,2 meV $ 4-0\rangle$ (?) |
| $\mu_{\perp} = 0,0925 m_0$ $\mu_{\parallel} = 0,243 m_0$ | | | |

doublements entre la première et la deuxième série sont $\Delta_1 = 1,7$ meV et $\Delta_2 = 0,2$ meV. Il y a deux phénomènes possibles pour expliquer ce dédoublement: l'interaction d'échange et le fait que le moment du photon incident n'est pas négligeable, de sorte que l'exciton possède un vecteur d'onde petit, mais non nul, ce qui amène la distinction entre exciton longitudinal et transversal [18].

Avant d'expliquer ces deux phénomènes, nous allons étudier les règles de sélection pour les deux séries.

L'introduction du spin change les propriétés de symétrie des états excitoniques. Les fonctions de spin sont $\alpha_e\beta_h - \alpha_h\beta_e$ pour un singule et $\alpha_e\alpha_h, \beta_e\beta_h$ et $\alpha_e\beta_h + \alpha_h\beta_e$ pour un triplet; elles appartiennent aux représentations Γ_1^+ pour le singule, et Γ_3^-, Γ_3^+ et Γ_2^+ respectivement pour le triplet. Dans le groupe D_{3h} , le triplet est dédouble en un singule Γ_2^+ et un doublet Γ_3^- . Sachant que, dans le GaSe, la bande de valence appartient à la représentation Γ_1^+ du groupe simple de D_{3h} , ou Γ_5 du double groupe, la bande de conduction à Γ_2^- ou Γ_4 du double groupe, l'opérateur de transition $\mathbf{E} \perp c$ à Γ_3^+ et l'opérateur $\mathbf{E} \parallel c$ à Γ_2^- , les règles de sélection sont les suivantes:

Groupe simple

Sans spin

$$s \quad \Gamma_2^- \times \Gamma_1^+ \times \Gamma_1^+ = \Gamma_2^- \quad \mathbf{E} \parallel c$$

Avec spin

$$s \quad \text{singule} \quad \Gamma_2^- \times \Gamma_1^+ \times \Gamma_1^+ \times \Gamma_1^+ = \Gamma_2^- \quad \mathbf{E} \parallel c$$

$$s \quad \text{doublet} \quad \Gamma_2^- \times \Gamma_1^+ \times \Gamma_1^+ \times \Gamma_3^- = \Gamma_3^+ \quad \mathbf{E} \perp c$$

$$s \quad \text{singule} \quad \Gamma_2^- \times \Gamma_1^+ \times \Gamma_1^+ \times \Gamma_2^+ = \Gamma_1^- \quad \text{interdit.}$$

Double groupe (couplage spin-orbite)

$$s \quad \Gamma_5 \times \Gamma_4 \times \Gamma_1^+ = \Gamma_1^- + \Gamma_2^- + \Gamma_3^+ \quad \mathbf{E} \parallel c, \quad \mathbf{E} \perp c.$$

On voit que l'exciton appartenant à la représentation Γ_3^+ qui est visible pour $\mathbf{E} \perp c$ n'est permis que par l'introduction de l'interaction spin-orbite.

En comparant les données du double groupe et du groupe simple avec spin, puisque l'interaction spin-orbite est faible, on constate que les excitons appartenant aux représentations Γ_2^- et Γ_3^+ sont principalement singulet, respectivement doublet. Le singulet Γ_1^- n'est jamais visible.

Si nous reprenons l'équation (1.5) pour un état singulet excitonique il faut introduire l'interaction d'échange dans l'énergie d'excitation. En l'absence de couplage spin-orbite, dans l'énergie totale, cette contribution prend la forme :

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h} \sum_{\mathbf{k}'_e \mathbf{k}'_h} \int A_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h}^{m n*} A_{\mathbf{k}'_e \mathbf{k}'_h}^{m n} \phi_{m \mathbf{k}_e}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{n \mathbf{k}_h}^*(\mathbf{r}_2) \frac{\alpha}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_{m \mathbf{k}'_e}(\mathbf{r}_2) \\ & \times \phi_{n \mathbf{k}'_h}(\mathbf{r}_1) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \approx \frac{1}{N V_{cell}^2} \sum_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h} A_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h}^{m n*} A_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}_h}^{m n} \int_{cell} u_{m \mathbf{k}_e=0}^*(\mathbf{r}_1) \\ & \times u_{n \mathbf{k}_h=0}^*(\mathbf{r}_2) \frac{\alpha}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} u_{m \mathbf{k}_e=0}(\mathbf{r}_2) u_{n \mathbf{k}_h=0}(\mathbf{r}_1) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \\ & = V_{cell} |\phi_{nlm}(0)|^2 E_{ech} \text{ (atomique)} \end{aligned}$$

où

$$E_{ech} \text{ (atomique)} = \frac{1}{V_{cell}^2} \int_{cell} u_{m \mathbf{o}}^*(\mathbf{r}_1) u_{n \mathbf{o}}^*(\mathbf{r}_2) \frac{\alpha}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} u_{m \mathbf{o}}(\mathbf{r}_2) u_{n \mathbf{o}}(\mathbf{r}_1) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2$$

est une combinaison d'énergies d'échange calculées entre des fonctions de WANNIER, c'est-à-dire, dans notre cas, avec des orbitales de Ga et Se. La contribution de l'intégrale d'échange est non nulle lorsque l'électron de conduction a un spin anti-parallèle à celui du trou; c'est un état singulet excitonique. La contribution la plus importante provient des états où le trou et l'électron ont une probabilité non nulle de se trouver au même site. Seuls les excitons du type s subiront un déplacement énergétique important. On peut donc écrire la formule donnant la position en énergie des états excitoniques comme :

$$E_p^{nlm} = E_g - \frac{R}{n^2} f^{lm}(A) + \frac{E_{ech}}{n^3} \delta_{10} \delta_{\sigma 0}$$

où δ_{10} signifie que la contribution d'échange est finie pour les états s seulement et $\delta_{\sigma 0}$ signifie que seul l'état singulet ayant un spin total nul reçoit une contribution de l'interaction d'échange.

L'écart observé entre les deux séries semble suivre la loi E_{ech}/n^3 , car $\Delta_1 \approx 1/8 \Delta_1$; mais ceci n'est vérifié que pour deux lignes. Une estimation de l'énergie d'échange [19] donne une valeur de l'ordre de 2 meV pour l'état 1 s, lorsque l'échange a lieu dans la configuration 4 s (2S) 4 β du Ga^{-1} .

De plus, la première série, correspondant aux états doublets aura un facteur de Landé g différent de celui de la seconde série, formée de l'état singulet; ce point est en accord avec les observations faites en présence d'un champ magnétique [14]. L'intensité de la série doublet est faible relativement à l'intensité de la série singulet, car, comme le montrent les règles de sélection, le doublet n'est permis que par l'introduction d'une interaction spin-orbite.

HOPFIELD a proposé un modèle [19] d'interaction lumière-matière dans lequel il considère un exciton comme une forme d'onde de polarisation se propageant à tra-

vers le cristal; cette onde vibre selon deux modes, l'un transversal d'énergie $\hbar\omega$ et l'autre mixte-longitudinal et transversal – d'énergie

$$\hbar\omega \sqrt{1 + \frac{4\pi\beta}{\epsilon} \sin^2 r},$$

où r est l'angle de réfraction, ϵ une constante diélectrique et $4\pi\beta$ la force de l'oscillateur. Sur la base de ce modèle, on ne peut pas attribuer le dédoublement observé $\Delta_1 = 1,7$ meV aux deux modes transversal et mixte d'un seul oscillateur $\hbar\omega$, car il faudrait une force d'oscillateur de l'ordre de 10^{-1} , beaucoup trop grande par rapport aux valeurs ($< 10^{-3}$) usuellement admises. Si on tient compte de l'anisotropie cristalline, on peut alors considérer deux oscillateurs virtuels $\hbar\omega_{\parallel}$ et $\hbar\omega_{\perp}$ qui donnent trois modes symétriquement permis, un transversal $\hbar\omega_{\perp}$ et deux mixtes

$$\hbar\omega_{\perp} \sqrt{1 + \frac{4\pi\beta_{\perp}}{\epsilon_{\perp}} \sin^2 r} \quad \text{et} \quad \hbar\omega_{\parallel} \sqrt{1 + \frac{4\pi\beta_{\parallel}}{\epsilon_{\parallel}} \cos^2 r}.$$

Le mode transversal $\hbar\omega_{\perp}$ est permis pour $\mathbf{E} \perp c$, et les deux modes mixtes pour $\mathbf{E} \parallel c$. Le dédoublement entre les deux modes provenant de $\hbar\omega_{\perp}$ est faible et peut ne pas avoir été résolu: il doit augmenter avec l'angle d'incidence, ce qui n'a pas été observé. L'énergie du mode mixte

$$\hbar\omega_{\parallel} \sqrt{1 + \frac{4\pi\beta_{\parallel}}{\epsilon_{\parallel}} \cos^2 r}$$

doit diminuer et son amplitude augmenter lorsque l'angle d'incidence croît; seul le second point a été observé. Finalement, le dédoublement entre le mode transversal $\hbar\omega_{\perp}$ et le mode mixte

$$\hbar\omega_{\parallel} \sqrt{1 + \frac{4\pi\beta_{\parallel}}{\epsilon_{\parallel}} \cos^2 r}$$

diminuera comme $1/n^3$ dans la série excitonique et les deux oscillateurs auront des facteurs de Landé différents.

Chacun des deux effets – interaction d'échange et dispersion – peut expliquer l'origine de la seconde série excitonique et de la constante de dédoublement ΔE . Les règles de sélection et les ordres de grandeur calculés correspondent à l'observation. Ces deux interactions peuvent aussi avoir lieu simultanément, sans qu'il soit possible de savoir laquelle est la plus importante. Quoi qu'il en soit, les énergies des lignes des deux séries sont données par la relation:

$$E_{nlm} = E_g - \frac{R}{n^2} f^{lm}(A) + \frac{\Delta E}{n^3} \delta_{\mathbf{E}, c}$$

où $\delta_{\mathbf{E}, c}$ signifie que le troisième terme du membre de droite disparaît pour une polarisation perpendiculaire à l'axe c .

4. Conclusion

Notre étude a établi avec un modèle simple que l'influence de la discontinuité du réseau sur l'énergie de liaison d'un exciton de WANNIER est négligeable. En respectant les règles de symétrie de la théorie des groupes, nous avons calculé les corrections à apporter à l'énergie pour tenir compte de l'anisotropie cristalline; les va-

leurs théoriques correspondent bien avec les valeurs expérimentales. Inversément on peut, par un ajustement de la série calculée à la série observée, déterminer les composantes de la masse réduite en l'absence de toute perturbation extérieure. A ce titre, ce travail constitue une base pour l'explication du spectre excitonique et pour la détermination des paramètres de bandes.

Remerciements

L'auteur remercie la direction de Cyanamid European Research Institute, Cologny, pour l'occasion qui lui a été offerte d'y préparer la présente thèse. Il tient à remercier aussi MM. les Professeurs B. VITTOZ et P. CHOQUARD pour leurs suggestions et critiques. Il remercie tout particulièrement le Dr. E. MOOSER et le Dr. J. L. BREBNER pour les nombreuses et fructueuses discussions et pour leur soutien. Sa gratitude va aussi à Messes E. POBITSCHKA et M. KEIL pour la préparation des graphiques et du manuscrit.

Références

- [1] J. FRENKEL, Phys. Rev. 37, 17 (1931); Phys. Rev. 37, 1276 (1931).
- [2] G. H. WANNIER, Phys. Rev. 52, 191 (1937). Voir aussi: R. S. KNOX, *Theory of Excitons*; Solid State Phys. suppl. 5 (Academic Press 1963). R. J. ELLIOTT, *Excitons and Polarons*; C. G. KUPER and G. D. WHITFIELD; Edit. Oliver and Boyd (Edinburgh and London 1963). G. F. KOSTER and J. C. SLATER, Phys. Rev. 95, 1167 (1954). G. DRESSELHAUS, J. Phys. Chem. Solids 1, 14 (1956).
- [3] PH. CHOQUARD, communication personnelle.
- [4] Voir, par exemple, L. I. SCHIFF, *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill Book Company, 1949), Chap. VII.
- [5] P. G. HARPER and J. A. HILDER, Phys. Stat. Sol. 26, 69 (1968).
- [6] D. J. MORGAN and P. T. LANDSBERG, Proc. Phys. Soc. 86, 261 (1965).
- [7] D. G. THOMAS and J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. 116, 573 (1959); Phys. Rev. 128, 2135 (1962). E. F. GROSS, B. S. RAZBIRIN, V. I. SAFAROV, Soviet Physics-Doklady 6, 900 (1962).
- [8] R. G. WHEELER and J. O. DIMMOCK, Phys. Rev. 125, 1805 (1961); R. B. PARSONS, W. WARDZINSKI, A. D. YOFFE, Proc. Roy. Soc. A 292, 120 (1961); L. T. CHADDETON, R. B. PARSONS, W. WARDZINSKI, A. D. YOFFE, J. Phys. Chem. Sol. 23, 416 (1962).
- [9] T. MASUMI, J. Phys. Soc. Japan 14, 1140 (1959).
- [10] Z. S. BASINSKY, D. B. DOVE, E. MOOSER, Helv. phys. Acta 34, 5 (1961).
- [11] H. I. RALPH, J. Phys. (France) 28, C-3-57 (1967); suppl. au no. 5-6.
- [12] F. BASSANI, G. PASTORI, Nuovo Cim. B 50, 95 (1967).
- [13] J. L. BREBNER, communication privée.
- [14] J. L. BREBNER, E. MOOSER, Phys. Lett. 24A, 274 (1967).
- [15] J. L. BREBNER, E. MOOSER, communication privée.
- [16] P. C. LEUNG, G. ANDERMANN, W. G. SPITZER, C. A. MEAD, J. Phys. Chem. Sol. 27, 849 (1966).
- [17] J. HALPERN, Proc. of the International Conference on the Physics of Semiconductors, Kyoto 1966; J. Phys. Soc. Japan 21, suppl. 180 (1966).
- [18] J. L. BREBNER, J. HALPERN, E. MOSER, Helv. phys. Acta 40, 385 (1967).
- [19] J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. 112, 1555 (1958); J. J. HOPFIELD and D. G. THOMAS, J. Phys. Chem. Sol. 12, 276 (1960).
- [20] *Atomic Energy Levels*, Vol. II, Circular 467, National Bureau of Standards, 1952.