



HAL
open science

Structure de bandes des cristaux de type wurtzite. Transitions optiques intrinsèques dans le CdS

M. Balkanski, J. Des Cloizeaux

► **To cite this version:**

M. Balkanski, J. Des Cloizeaux. Structure de bandes des cristaux de type wurtzite. Transitions optiques intrinsèques dans le CdS. Journal de Physique et le Radium, 1960, 21 (12), pp.825-834. 10.1051/jphysrad:019600021012082500 . jpa-00236389

HAL Id: jpa-00236389

<https://hal.science/jpa-00236389>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

STRUCTURE DE BANDES DES CRISTAUX DE TYPE WURTZITE TRANSITIONS OPTIQUES INTRINSÈQUES DANS LE CdS.

Par M. BALKANSKI

Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris.

et

J. DES CLOIZEAUX,

Centre d'Études Nucleaires de Saclay ⁽¹⁾.

Résumé. — La structure de bande pres du centre de la zone de Brillouin pour des cristaux de type wurtzite est deduite des considerations de la theorie des groupes. Le CdS est pris comme exemple concret de cette etude theorique dont les deductions sont comparees aux faits experimentaux concernant ce corps. L'introduction du couplage spin orbite donne 3 bandes de valence complexes a l'origine desquelles se trouvent les niveaux $3p$ du soufre. Le maximum de la bande de valence superieure est situe au centre de la zone de Brillouin et les 2 bandes de valences inferieures ont chacune 6 minima au voisinage de $\mathbf{k} = 0$. La bande de conduction formee a partir des niveaux $5s$ de cadmium a 6 minima au voisinage de $\mathbf{k} = 0$. Les transitions optiques au voisinage de la limite d'absorption concernent a la fois les transitions de bande a bande et les transitions qui ont pour resultat la creation d'excitons. Un second article traite le probleme de l'exciton dans les cristaux de type wurtzite.

Abstract. — The band structure near the center of the Brillouin zone for wurtzite type crystals is deduced from group theory considerations. CdS is taken as an example and the theoretical conclusions are compared to some experimental results. The introduction of spin orbit coupling leads to three complex valence bands originating from the sulphur $3p$ levels. The maximum of the uppermost valence band is at the center of the Brillouin zone and the two lower valence bands have six minima near $\mathbf{k} = 0$. The conduction band originating from $5s$ cadmium levels has six minima near $\mathbf{k} = 0$. The optical transitions near the absorption edge include the band to band transitions as well as the exciton creation. A second article deals with the exciton problem in wurtzite type crystals.

1. Introduction. — Les très nombreuses données expérimentales, accumulées ces dernières années sur les spectres d'absorption et d'émission au voisinage de la limite d'absorption dans le CdS, réclament une interprétation basée sur une connaissance plus poussée de la structure des bandes d'énergie. Récemment Birman [1] a donné quelques indications sur la structure des bandes au centre de la zone de Brillouin. Hopfield [2, 3] aussi a été amené à des conclusions analogues dans l'interprétation des mesures récentes de spectres de réflexion optique [3] et de luminescence.

Ces auteurs supposent la bande de valence constituée de niveaux p et la bande de conduction constituée de niveaux s avec des extrema à $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ dans la zone de Brillouin. Le champ cristallin et le couplage spin orbite lèvent la dégénérescence des niveaux p de la bande de valence qui forment alors 3 bandes distinctes. En se basant sur ce modèle on peut tirer des règles de sélection, des propriétés de symétrie associées aux bandes. En particulier, celles-ci indiquent que les transitions optiques correspondant au passage d'un électron de la bande de valence la plus élevée à la bande de conduction (transition $\Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7$) ne sont permises que si la lumière absorbée est polarisée perpendi-

culairement à l'axe du cristal et que les autres transitions optiques de la bande de valence à la bande de conduction (transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$) sont permises quelle que soit la polarisation de la lumière absorbée. Ceci explique le dichroïsme observé [4,5] pour la limite d'absorption.

La séparation entre les bandes de valence supérieures est donnée directement par la mesure de l'écart entre les deux limites d'absorption, que l'on observe en lumière polarisée, la polarisation de la lumière incidente étant soit parallèle, soit perpendiculaire à l'axe du cristal. Quant à la séparation entre les deux bandes de valences inférieures Γ_7 et Γ_7 , elle n'est connue qu'indirectement et à condition d'admettre que l'énergie de liaison des excitons formés à partir de chacune des deux bandes de valence est identique. Hopfield et Thomas estiment cette séparation à 0.058 eV, mais leur hypothèse de départ semble encore douteuse. La connaissance des deux séparations peut alors permettre d'évaluer numériquement les contributions du couplage spin orbite et du champ cristallin.

Par ailleurs, au voisinage de la limite d'absorption on doit observer des raies intenses dues à la création d'excitons.

Le problème de l'exciton dans le CdS est direc-

⁽¹⁾ Actuellement School of Science and Engineering, La Jolla, Californie.

tement lié à la structure de bande au centre de la zone de Brillouin. Beaucoup de spectres d'absorption optique au voisinage de la limite d'absorption ont été interprétés comme des spectres d'exciton [6] souvent à cause de leur structure hydrogénoïde. Dans bien des cas cet argument n'est pas suffisant : des impuretés peuvent également donner lieu à des spectres d'absorption hydrogénoïdes ; il s'ensuit que beaucoup de raies qui ne proviennent que des impuretés du cristal ont été attribuées à tort à des excitons.

De nombreuses expériences de luminescence [7] se réfèrent aussi à l'émission de lumière par l'annihilation des excitons. Dans bien des cas, ces résultats peuvent être interprétés dans le cadre de la théorie classique de la luminescence, c'est-à-dire, l'émission serait due à la recombinaison radiative des porteurs libres sur des centres d'impuretés [8]. Nous reviendrons sur ces questions dans un article suivant.

Le caractère complexe des transitions optiques au voisinage des limites d'absorption se manifeste également dans le spectre continu (voir par exemple les spectres d'absorption optique obtenus par Gross et Jacobson). Ce résultat n'a rien d'étonnant. En effet, nous allons montrer dans la suite de cet exposé, que les extrema des bandes d'énergie dans le CdS, ne se trouvent pas exactement à $\mathbf{k} = 0$ dans la zone de Brillouin. Cette remarque devrait nous éclairer sur la nature exacte des transitions optiques ; par ailleurs, il faut certainement en tenir compte pour classer les niveaux d'excitons ou d'impuretés. L'étude de la structure des bandes doit donc conduire à des résultats intéressants.

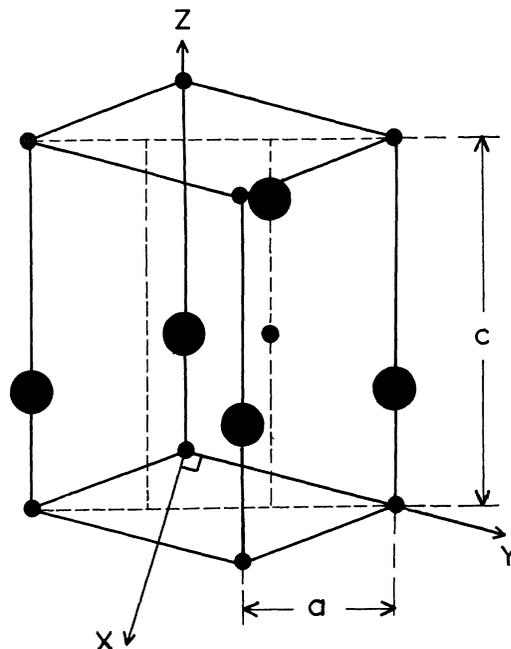
2. La structure cristalline de CdS et la théorie des groupes. — Le sulfure de cadmium cristallise dans le système hexagonal du type Wurtzite. Le rapport des axes c/a est égal à 1,624 ($a = 4\,137 \text{ \AA}$ et $c = 6\,719 \text{ \AA}$). Le cristal n'admet pas de centre de symétrie. Son groupe ponctuel est C_{6v}^4 ce qui correspond au groupe de l'hexagone plan. Les vecteurs unitaires portés par les axes trirectangles $Ox Oy Oz$ étant \mathbf{i} , \mathbf{j} et \mathbf{k} , le réseau de Bravais hexagonal est défini [9] par les vecteurs :

$$\begin{aligned} \mathbf{t}_1 &= a\mathbf{j} \\ \mathbf{t}_2 &= \frac{\sqrt{3}}{2}a\mathbf{i} - \frac{1}{2}a\mathbf{j} \\ \mathbf{t}_3 &= c\mathbf{k} \end{aligned}$$

le réseau réciproque est aussi hexagonal et défini par :

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{1}{2}\mathbf{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{j} \right) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \mathbf{i} \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{c} \mathbf{k}. \end{aligned}$$

Chaque atome d'une sorte possède quatre voisins de l'autre sorte. La maille cristalline contient deux atomes de soufre et deux atomes de cadmium



● atome de soufre
● atome de cadmium

FIG. 1. — La maille cristalline de CdS contenant 2 atomes de soufre et 2 atomes de cadmium. $a = 4\,137 \text{ \AA}$ et $c = 6\,719 \text{ \AA}$.

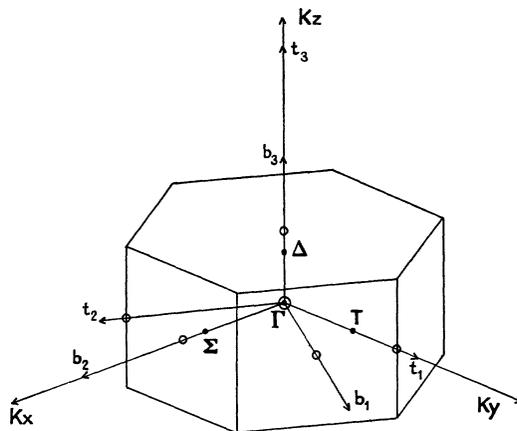


FIG. 2. — La zone de Brillouin dans le CdS, structure Wurtzite

(fig. 1). La zone de Brillouin est un prisme à base hexagonale (fig. 2). Le centre Γ de la zone de Brillouin possède toutes les symétries du groupe ponctuel du cristal (groupe de symétries de l'hexa-

gone plan). En un point quelconque de la zone de Brillouin, le groupe du vecteur k se réduit au groupe des translations du réseau réel. Les caractères des représentations irréductibles Γ associées au groupe ponctuel sont donnés dans le tableau 1.

$\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_6$ sont les représentations irréductibles associées au groupe simple. Dans un système à symétrie sphérique, ces représentations correspondent à des spins entiers.

$\Gamma_7, \Gamma_8, \Gamma_9$ sont des représentations supplémentaires associées au double groupe ; ces représentations correspondent à des spins demi-entiers ; Γ_1 est la représentation unité qui est un scalaire ; Γ_7 correspond aux fonctions de spin simples ($D_{1/2}$).

Les différentes classes d'opérateurs de symétrie sont les suivantes :

E : est l'opération identité ;

\bar{E} : conserve l'espace mais change le signe des fonctions de spins ;

C_2 : correspond à une rotation de π autour de l'axe hexagonal suivie d'une translation ;

C_3 : rotation de $\pm 2\pi/3$ autour de l'axe hexagonal ;

C_6 : rotation de $\pm \pi/3$ autour de l'axe hexagonal et translation ;

σ' : symétrie par rapport à un plan contenant l'axe hexagonal (il existe 3 plans de cette sorte, faisant des angles de 60° , l'un d'eux est // à l'axe des x) ;

σ'' : symétrie par rapport à un plan contenant l'axe hexagonal et translation (il existe 3 plans de cette sorte, faisant des angles de 60° , l'un d'eux est // à l'axe des y).

L'existence des opérations $\bar{C}_3, \bar{C}_6, \bar{\sigma}'$ et $\bar{\sigma}''$ découle de considérations sur le groupe double (introduction du spin).

Toute représentation Γ peut être considérée comme une somme de représentations irréductibles Γ_j . Pour chaque classe d'opérateurs de symétrie,

TABLEAU I

	E	\bar{E}	$2C_2$	$2C_3$	$2\bar{C}_3$	$2C_6$	$2\bar{C}_6$	$3(\sigma' \bar{\sigma}')$	$3(\sigma'' \bar{\sigma}'')$
$\Gamma_1(z)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1
Γ_3	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1
Γ_4	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
$\Gamma_5(x, y)$	2	2	-2	-1	-1	1	1	0	0
Γ_6	2	2	2	-1	-1	-1	-1	0	0
Γ_7	2	-2	0	1	-1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	0
Γ_8	2	-2	0	1	-1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	0
Γ_9	2	-2	0	-2	2	0	0	0	0

trie, le caractère associé à Γ est égal à la somme des caractères associés aux représentations irréductibles Γ_j qui la constituent.

De même, les caractères du produit de deux représentations sont les produits des caractères correspondants des représentations facteurs.

Ces simples remarques permettent en général de décomposer facilement toute représentation, en représentations irréductibles.

En introduisant le spin dans les fonctions de Bloch, on obtient en particulier les représentations du groupe double suivant :

Γ_i	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6
$\Gamma_i \times D_{1/2} = \Gamma_i \times \Gamma_7$	Γ_7	Γ_7	Γ_8	Γ_8	$\Gamma_7 + \Gamma_9$	$\Gamma_8 + \Gamma_9$

Ce tableau indique les dégénérescences qui sont levées par introduction du spin.

Remarquons par ailleurs que lorsque l'on peut

observer une transition optique, l'élément de matrice qui est un scalaire doit correspondre à la représentation Γ_1 . Mais l'opérateur associé à la transition est de la forme :

$$H_e = i \frac{e\hbar}{mc} \mathbf{A} \nabla$$

\mathbf{A} étant le potentiel vecteur.

Lorsque le champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ est orienté parallèlement à l'axe du cristal, l'opérateur de transition correspond à la représentation Γ_1 et lorsque le

champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ est orienté \perp à l'axe du cristal \mathbf{c} , cet opérateur correspond à la représentation Γ_5 . Pour s'en convaincre, il suffit de transformer ces opérateurs en effectuant les symétries qui laissent le cristal invariant ; les caractères des différentes représentations étant donnés dans le tableau I. Par conséquent, aux transitions optiques correspondantes, on doit associer les représentations : Γ_1

lorsque la lumière incidente est polarisée // à l'axe du cristal ; Γ_5 lorsque la lumière incidente est polarisée \perp à l'axe du cristal.

Lorsqu'on s'éloigne du centre de la zone de Brillouin, le nombre des symétries diminue. Des représentations irréductibles au centre de la zone de Brillouin deviennent réductibles en dehors du centre. Pour l'axe Ok_z , pas de changement de symétries $\Gamma_i \rightarrow \Delta_i$

$$\begin{aligned} \text{Axe } Ok_x \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_7 \rightarrow \Sigma_3 + \Sigma_4 \\ \Gamma_9 \rightarrow \Sigma_3 + \Sigma_4 \end{array} \right. \\ \text{Axe } Ok_y \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_7 \rightarrow T_3 + T_4 \\ \Gamma_9 \rightarrow T_3 + T_4 \end{array} \right. \end{aligned}$$

Voir F. W. Quelle [9].

3. Structure de bande de CdS déduite des considérations de la théorie de groupe.

A. STRUCTURE DE LA BANDE AU CENTRE DE LA ZONE DE BRILLOUIN. — a) *Généralités.* — Les cristaux de CdS peuvent être considérés comme partiellement ioniques ($Cd^{++} S^{--}$). La bande de valence qui reflète le caractère ionique est constituée des niveaux $3p$ du soufre. Les cristaux de CdS possédant un axe privilégié, le champ cristallin lève la dégénérescence entre les orbitales $3p$ il en est de même pour les fonctions d'onde $3p$ de la bande de valence, relatives au centre de la zone de Brillouin. Même en l'absence de couplage spin-orbite, des dégénérescences sont levées ; à ces états correspondent alors les représentations Γ_5 et Γ_1 . Quant aux niveaux $3s$ du soufre, ils forment une bande encore plus profonde et la fonction d'onde $3s$ de vecteur d'onde nul ($k=0$) appartient à la représentation Γ_1 . La bande de conduction la plus basse proviendrait des niveaux $5s$ du cadmium auxquels correspondent pour $k=0$ la représentation irréductible Γ_1 .

Si donc, on néglige le couplage spin-orbite, on obtient au centre de la zone de Brillouin la décomposition suivante :

$$\begin{aligned} \text{Bande de conduction} \quad s &\rightarrow \Gamma_1 & (1) \\ \text{Bande de valence} \quad p_x, p_y &\rightarrow \Gamma_5 & (2) \\ & p_z &\rightarrow \Gamma_1 & (1) \\ & s &\rightarrow \Gamma_1 & (1) \end{aligned}$$

Les chiffres entre parenthèses indiquent le degré de la représentation et par conséquent la dégénérescence des niveaux correspondants.

Le rapport c/a dans le CdS est inférieur au rapport théorique de la structure hexagonale compacte ; ceci indique, comme l'a signalé Dresselhaus [10] que la partie supérieure de la bande de valence est constituée des états $\Gamma_5(p_x, p_y)$ doublement dégénérés car l'orbitale p_x dirigée suivant l'axe c , et associée à l'état Γ_1 est plus fortement liée que les autres orbitales de l'ion Cd.

L'introduction du spin double le nombre des niveaux et le couplage spin-orbite, scinde les niveaux Γ_5 ce qui donne pour le centre de la zone de Brillouin le schéma de la figure 3, le nombre M

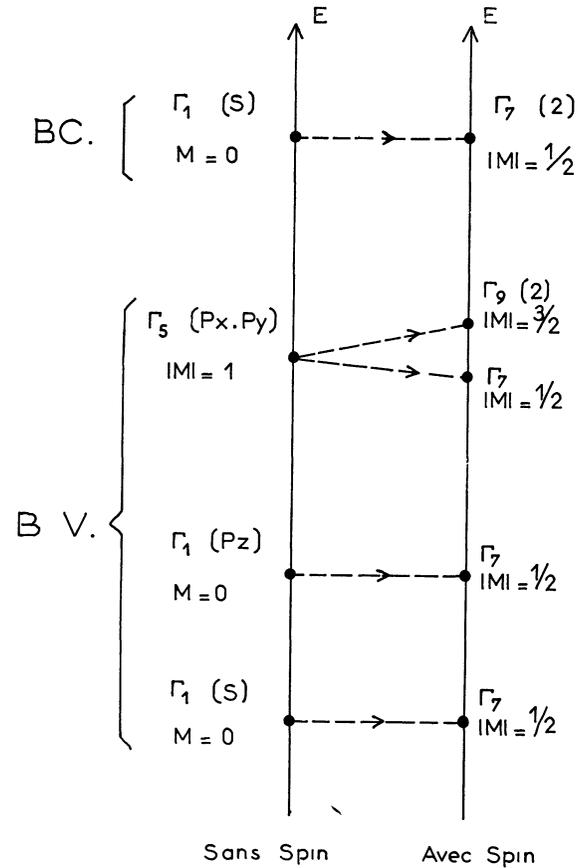


FIG 3 — Positions respectives des niveaux $\Gamma_1(s)$, $\Gamma_5(p_x, p_y)$, $\Gamma_1(p_z)$ et $\Gamma_1(s)$ sans interaction spin-orbite et des niveaux Γ_7 , Γ_9 , Γ_7 et Γ_7 résultant de l'interaction spin-orbite

indiqué sur cette figure est le nombre quantique associé aux rotations autour de l'axe hexagonal. Le dédoublement dû à l'intervention du spin s'écrit :

$$\begin{aligned} \Gamma_5 \times D_{1/2} &\rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_9 \\ \Gamma_1 \times D_{1/2} &\rightarrow \Gamma_7 \end{aligned}$$

L'étude précise du couplage spin-orbite montre que le niveau Γ_9 est le niveau le plus élevé de la bande de valence. En effet, des considérations de symétrie indiquent que pour un état électronique de représentation Γ_9 , le moment orbital et le spin de l'électron sont parallèles. Montrons alors que cette situation correspond à une énergie maximum. Soit U l'opérateur qui représente dans l'hamiltonien le couplage spin-orbite. L'élément de matrice U_{12} entre deux fonctions de Bloch Ψ_1 et Ψ_2 peut s'écrire [11] ainsi :

$$U_{12} = \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \langle \Psi_2 | (\sigma \wedge \nabla V) P | \Psi_1 \rangle \quad (1)$$

Ψ_1 et Ψ_2 doivent avoir mêmes vecteurs d'onde, sinon l'élément de matrice serait nul. Ces fonctions peuvent s'exprimer comme une somme de fonctions de Wannier W_{A_1} et W_{A_2} centrées sur les cellules A. En première approximation, les termes qui font intervenir des fonctions de Wannier centrées sur des cellules différentes, peuvent être négligés, ainsi :

$$U_{12} \simeq \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \langle W_{A_1} | (\boldsymbol{\sigma} \wedge \nabla V) \mathbf{P} | W_{A_1} \rangle \quad (2)$$

A étant une cellule quelconque.

Comme Ψ_1 et Ψ_2 appartiennent à la bande de valence, W_{A_1} et W_{A_2} sont sensiblement des fonctions p centrées sur les atomes de soufre. Prenons alors dans la cellule A, l'atome de soufre comme origine. Si nous calculons l'élément de matrice U_{12} , les contributions les plus importantes proviendraient des régions de l'espace, situées autour de l'atome de soufre.

Supposons alors le potentiel approximativement sphérique dans cette région : $V(\mathbf{r}) \simeq V(r)$

$$\nabla V = \frac{\partial V}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{r}$$

soit $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$ le moment orbital

$$U_{12} = \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \langle W_{A_1} | \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{L}) | W_{A_1} \rangle. \quad (3)$$

Le noyau de l'atome de soufre étant positif, le potentiel d'un électron croît avec la distance

$$\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} > 0.$$

Le coefficient de $\boldsymbol{\sigma} \mathbf{L}$ est donc bien positif dans l'élément de matrice. Considérons alors le niveau Γ_9 au centre de la zone de Brillouin, la contribution du couplage spin orbite à l'énergie de ce niveau vaudra au premier ordre U_{Γ_9, Γ_9} et sera donc positif et maximum en valeur absolue puisque pour cet état le moment orbital et le spin sont parallèles.

Il n'en est pas de même pour un niveau Γ_7 et l'on aura toujours $U_{\Gamma_7, \Gamma_7} < U_{\Gamma_9, \Gamma_9}$; ceci indique que la bande de valence Γ_9 doit se trouver au-dessus des bandes Γ_7 .

b) *Étude théorique de la separation des niveaux de valence.* — Dans le CdS, les bandes de valence doivent être associées aux niveaux $3p$ du soufre. Or la fonction p_z étant associée à la représentation Γ_1 peut être couplée à des fonctions S par l'intermédiaire du champ cristallin. En fait le couplage est faible et l'on peut admettre qu'il ne modifie pas de façon sensible la forme de p_z particulièrement au voisinage des noyaux. Un calcul de perturbation au premier ordre montre que l'influence du champ cristallin se traduit simplement par un abaissement de l'énergie du niveau p_z par rapport aux niveaux p_x et p_y . En effet, puisque c/a est inférieur à la valeur du réseau

idéal les fonctions p_z sont plus fortement liées que les fonctions p_x et p_y .

Précisons par un calcul simple la forme exacte des fonctions d'onde et des énergies pour les fonctions p au centre de la zone de Brillouin. Les fonctions propres de la bande de valence sont approximativement solutions de l'hamiltonien simplifié suivant :

$$H = 2a\boldsymbol{\sigma} \mathbf{L} - b|p_z\rangle \langle p_z| \quad a > 0 \quad b > 0. \quad (4)$$

Cet hamiltonien contient un terme de couplage spin orbite et un terme qui donne l'effet du champ cristallin ; a et b sont des constantes. Soit α et β les fonctions de spin $+1/2$ et $-1/2$.

Posons par ailleurs :

$$p^+ = (p_x + ip_y)/\sqrt{2} \quad p^- = (p_x - ip_y)/\sqrt{2}$$

et choisissons comme base les fonctions suivantes

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_1^+ = p^+ \alpha \\ \varphi_1^- = p^- \beta \end{array} \right\} \begin{array}{l} m = 3/2 \\ m = -3/2 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \varphi_2^+ = \sqrt{1/3} p^+ \beta \\ \quad + \sqrt{2/3} p_z \alpha \\ \varphi_2^- = \sqrt{1/3} p^- \alpha \\ \quad + \sqrt{2/3} p_z \beta \end{array} \right\} \begin{array}{l} m = 1/2 \\ m = -1/2 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \varphi_3^+ = \sqrt{2/3} p^+ \beta \\ \quad - \sqrt{1/3} p_z \alpha \\ \varphi_3^- = -\sqrt{2/3} p^- \alpha \\ \quad + \sqrt{1/3} p_z \beta \end{array} \right\} \begin{array}{l} m = 1/2 \\ m = -1/2 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} j = 3/2 \quad \Gamma_9 \\ j = 3/2 \quad \Gamma_7 \\ j = 1/2 \quad \Gamma_7 \end{array} \quad (5)$$

Nous pouvons expliciter le terme de couplage spin orbite en fonction du nombre quantique j ; nous aurons

$$2\boldsymbol{\sigma} \mathbf{L} = j(j+1) - (11/4) \quad (6)$$

L'hamiltonien H ne peut coupler que des fonctions de même nombre quantique M . Il s'ensuit que les fonctions propres de H peuvent s'écrire ainsi :

$$\begin{array}{l} 1) \quad \varphi_1^\pm \text{ car } H\varphi_1^\pm = a\varphi_1^\pm \text{ avec } E_1 = a \\ 2) \quad \Psi^\pm = A\varphi_2^\pm + B\varphi_3^\pm \end{array} \quad (7)$$

A et B sont des coefficients à déterminer.

Dans l'une des représentations $(\varphi_2^+ \varphi_3^+)$ ou $(\varphi_2^- \varphi_3^-)$ H s'écrit

$$H = \left\| \begin{array}{cc} a - 2b/3 & -b\sqrt{2}/3 \\ -b\sqrt{2}/3 & -2a - b/3 \end{array} \right\| \quad (8)$$

L'équation aux valeurs propres permet le calcul des énergies E_2 et E_3 ($E_2 > E_3$). On obtient alors entre les niveaux les separations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_1 - E_2 = \frac{3a+b}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{8a^2 + (a-b)^2} \\ E_2 - E_3 = \sqrt{8a^2 + (a-b)^2} \text{ avec } E_1 = a. \end{array} \right. \quad (9)$$

Il est facile de voir que E_1 et E_2 restent voisins. En effet soit $y = (E_1 - E_2)/(E_2 - E_3)$, nous aurons toujours $y \leq (\sqrt{3} - 1)/2 = 0,366$, la valeur maximum de y étant atteinte pour $b = 3a$. Ce calcul indique approximativement la position des différents niveaux Γ_9 et Γ_7 d'énergies E_1 , E_2 et E_3 (fig 3). On pourrait de même calculer A et B en fonction de a et b et en déduire une forme approchée des fonctions d'onde.

B. FORME DES BANDES AU VOISINAGE DU CENTRE DE LA ZONE DE BRILLOUIN. — Les niveaux Γ_7 et Γ_9 sont chacun doublement dégénérés au centre de la zone de Brillouin et cette dégénérescence subsiste lorsqu'on reste sur l'axe Ok_x . Il n'en est plus de même lorsqu'on se place en un point quelconque de la zone de Brillouin. En particulier, la dégénérescence est levée lorsqu'on se déplace sur les axes Ok_x et Ok_y . Les caractères des nouvelles représentations irréductibles du groupe ponctuel sont données dans les tableaux II et III, d'après Quelle [9].

TABLEAU II

		AXE Ok_x			
		E	\bar{E}	σ'	$\bar{\sigma}'$
Σ_1	1	1	1	1	1
Σ_2	1	1	-1	-1	-1
Σ_3	1	-1	1	-1	-1
Σ_4	1	-1	-1	1	1

TABLEAU III

		AXE Ok_y			
		E	\bar{E}	σ''	$\bar{\sigma}'$
T_1	1	1	1	1	1
T_2	1	1	-1	-1	-1
T_3	1	-1	1	-1	-1
T_4	1	-1	-1	1	1

Si l'on se déplace sur l'axe Ok_x , le nombre d'opérations de symétries ne change pas et il y a correspondance biunivoque entre les représentations Γ , relatives au centre de la zone de Brillouin et $\Delta_7(k_2)$ relatives à un point de l'axe des Ok_x .

En comparant les caractères des représentations irréductibles données sur le tableau I et sur les tableaux II et III, on obtient les correspondances suivantes pour les différents axes

$$\begin{array}{ll}
 Ok_x & \Gamma_7(2) \rightarrow \Sigma_3(1) + \Sigma_4(1) \quad \Gamma_9(2) \rightarrow \Sigma_3(1) + \Sigma_4(1) \\
 Ok_y & \Gamma_7(2) \rightarrow T_3(1) + T_4(1) \quad \Gamma_9(2) \rightarrow T_3(1) + T_4(1) \\
 Ok_z & \Gamma_7(2) \rightarrow \Delta_7(2) \quad \Gamma_9(2) \rightarrow \Delta_9(2) \quad (10)
 \end{array}$$

Ici le chiffre entre parenthèses représente les dégénérescences associées à la représentation. Sur l'axe Ok_x , on peut donc supposer que les extrema des bandes se trouvent au centre de la zone de Brillouin et que notamment la bande de valence possède 3 maxima centrés à $k = 0$ provenant des états p et associés aux représentations Γ_9 , Γ_7 et Γ_7 . On peut ajouter aussi un maximum provenant de l'état s et associé à la représentation Γ_7 . Pour les deux autres axes Ok_x et Ok_y on ne peut pas s'attendre à avoir des extrema au centre de la zone de Brillouin $k = 0$, sauf pour le point Γ_9 (voir fig. 4).

En effet, effectuons un renversement du temps ; nous savons alors qu'à une fonction d'onde $\varphi(r)$ fonction propre d'un hamiltonien H doit correspondre la fonction $-\iota\sigma_y \varphi^*(r)$ de même énergie [12]. Dans cette expression σ_y est la deuxième matrice de Pauli $\sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}$. Dans cette opération k est changé en $-k$. Par ailleurs l'examen des caractères de symétrie associés aux représentations Σ_3 , Σ_4 et T_3 , T_4 montre qu'un renversement du temps équivaut aux transformations suivantes $\Sigma_3 \rightleftharpoons \Sigma_4$ et $T_3 \rightleftharpoons T_4$. On peut s'en rendre compte de la façon suivante. Soit α et β les fonctions de spin ordinaires ; dans le cristal, ces fonctions sont associées à la représentation Γ_7 . L'opérateur qui transforme ces fonctions lorsque l'on effectue une symétrie par rapport à un plan perpendiculaire au vecteur unitaire U , (U_x, U_y, U_z) est l'opérateur $\pm U\sigma$, le vecteur σ étant un opérateur vectoriel de composantes σ_x , σ_y et σ_z (matrices de Pauli).

Le signe \pm correspond aux deux opérations σ et $\bar{\sigma}$ du double groupe. Il existe alors une fonction φ combinaison linéaire de α et β qui appartient aux représentations Σ_3 ou T_3 . Nous aurons (tableaux II et III) :

$$(U \sigma) \varphi = \varphi$$

$$(U\sigma \equiv \sigma' \text{ ou } U\sigma \equiv \sigma')$$

et par conséquent

$$(U \sigma^*) \varphi^* \equiv (U_x \sigma_x - U_y \sigma_y + U_z \sigma_z) \varphi^* = \varphi^*$$

Multiplions alors à gauche par l'opérateur $-\iota\sigma_y$. Tenant compte alors des relations de commutations relatives aux matrices de Pauli, nous obtenons facilement l'égalité :

$$U\sigma(-\iota\sigma_y \varphi^*) = -(-\iota\sigma_y \varphi^*)$$

Nous vérifions donc bien que par renversement du temps, on passe des représentations Σ_3 et T_3 aux représentations Σ_4 et T_4 , puisque la valeur propre de l'opérateur $U \sigma$ passe de $+1$ à -1 .

Plaçons-nous alors sur l'axe Ok_x . Aux représentations Σ_3 et Σ_4 nous pourrions associer les courbes $E_{\Sigma_3}(k)$ et $E_{\Sigma_4}(k)$. Un renversement du temps correspond à la transformation Σ_3 en Σ_4 et

par conséquent nous aurons $E_{\Sigma_3}(k) = E_{\Sigma_4}(-k)$. Il s'ensuit que les deux courbes se coupent au centre de la zone de Brillouin ($k = 0$). Il en est de même pour les représentations T_3 et T_4 relatives à l'axe Ok_y . Ceci suggère que les pentes des courbes au voisinage de la zone de Brillouin peuvent ne pas être nulles, ce qui conduirait à un point conique au centre de la zone. En effet, éloignons-nous légèrement du centre de la zone de Brillouin, la fonction de Bloch Ψ_k peut s'écrire :

$$\Psi_k = e^{ikr} U_k(r) \tag{11}$$

La fonction périodique $U_k(r)$ est fonction propre d'un opérateur $H(k)$ tel que :

$$H(k) U_k(r) = E(k) U_k(r) \tag{12}$$

le vecteur k étant petit, les termes en k apparaissent dans $H(k)$ comme une perturbation. Au premier ordre ces termes apparaissent sous la forme (kR) , R étant un opérateur vectoriel. Soit alors un ensemble de niveaux dégénérés au centre de la zone de Brillouin et correspondant à la représentation Γ_7 . Les courbes $E(k)$ associées à ces niveaux possèdent des pentes non nulles au centre de la zone de Brillouin si les éléments de matrice de (kR) entre les diverses fonctions Ψ , ne s'annulent pas. Or k étant considéré comme fixe on peut associer à l'opérateur (kR) les représentations Γ_k . Comme l'ont montré Parmentier [13] et Dresselhaus [14], il est alors clair qu'il ne peut exister des termes du premier ordre en k , dans l'expression de l'énergie que si le produit $\Gamma_7 \times \Gamma_k \times \Gamma_7$ contient la représentation unité Γ_1 .

Pour les directions Ok_x et Ok_y , nous avons $\Gamma_k = \Gamma_5$

$$\Gamma_7 \times \Gamma_7 \times \Gamma_5 = (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_5) \times \Gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_5 + \Gamma_6.$$

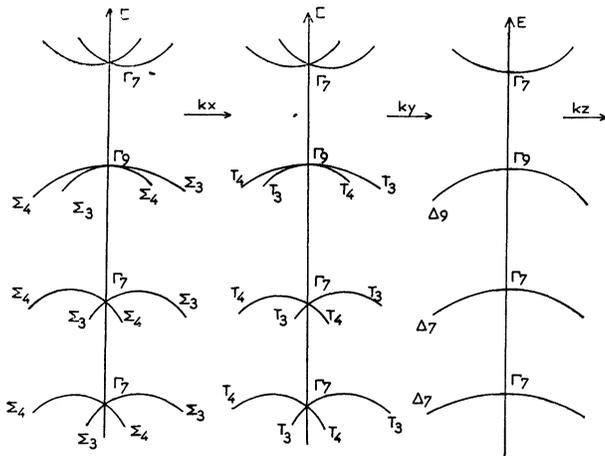


FIG 4. — Structure de bandes dans le CdS pres du centre de la zone de Brillouin dans les directions k_x , k_y et k_z respectivement.

Le résultat contient donc la représentation Γ_1 . Le point d'intersection des deux niveaux au centre de la zone de Brillouin est par conséquent un point conique. Par contre pour le niveau supérieur de la bande de valence nous avons :

$$\Gamma_9 \times \Gamma_9 \times \Gamma_5 = (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4) \times \Gamma_5 = 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$$

l'expression resultante ne contient pas Γ_1 dans ce cas l'intersection des deux niveaux se fait tangentiellement, le maximum de la bande de valence est donc approximativement à $k = 0$.

Le schéma de bande résultant de ces considérations est donné sur la figure 4.

4. Transitions optiques. — Le schéma des bandes étudié dans la section précédente laisse prévoir au moins quatre limites d'absorption optique. En effet, une transition optique correspond au passage d'un électron d'une des bandes de valence vers la bande de conduction ; si la règle $\Delta k = 0$ s'applique, les quatre limites d'absorption doivent correspondre aux transitions verticales des quatre bandes de valence vers la bande de conduction. Cette règle de sélection peut être violée et certaines transitions indirectes peuvent s'effectuer avec émission ou absorption d'un phonon. Ainsi un électron peut passer du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction, même si dans cette transition le vecteur d'onde k n'est pas conservé. De telles transitions prévues par Bardeen, Blatt et Hall [15] ont été observées dans le silicium et le germanium. Elles sont aussi possibles dans le CdS.

Les résultats expérimentaux sur la limite d'absorption dans le CdS pourraient s'expliquer par des transitions provenant des deux bandes de valence supérieures. La distinction entre ces deux bandes est théoriquement facile, car des transitions optiques permises pour l'une restent interdites pour l'autre. En effet, à une lumière polarisée perpendiculairement à l'axe optique du cristal, est associée la représentation Γ_5 . Les représentations correspondant aux transitions verticales à $k = 0$ entre la bande de valence supérieure et la bande de conduction sont données par :

$$\Gamma_9 \times \Gamma_7 = \Gamma_5 + \Gamma_6 \tag{13}$$

La représentation resultante contient Γ_5 . Pour de la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe du cristal ($\vec{\epsilon} \perp \vec{c}$), les transitions optiques entre ces deux bandes sont donc permises. De telles transitions à partir de la bande inférieure sont aussi permises car :

$$\Gamma_7 \times \Gamma_7 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_5. \tag{14}$$

La lumière polarisée parallèlement à l'axe optique est associée à la représentation Γ_1 ; par conséquent seules les transitions à partir de la

deuxième bande de valence sont permises pour ce type de polarisation ($\vec{\epsilon} // c$). Ce fait a été déjà observé expérimentalement par plusieurs auteurs. Des courbes d'absorption qui montrent cet effet dans le CdS à température ordinaire sont tracées sur la figure 5 (résultats non publiés de M. Balkanski et R. D. Waldron).

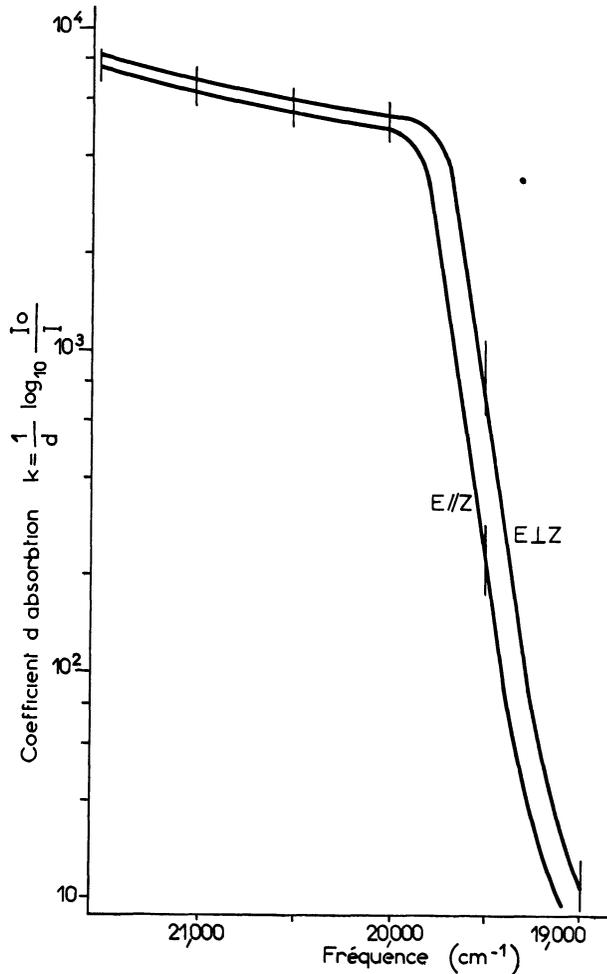


Fig. 5. — Limite d'absorption à température ordinaire dans le CdS pour de la lumière polarisée ayant $\vec{\epsilon} // c$ et $\vec{\epsilon} \perp c$ (résultats non publiés de M. Balkanski et R. Waldron).

Des courbes analogues ont été obtenues par Dutton [16] à des températures descendant jusqu'à 77 °K. La séparation en énergie entre les deux limites d'absorption correspond à la séparation entre les deux bandes de valence supérieures, cette séparation à température ordinaire est de l'ordre de 0,02 eV et serait de 0,016 eV à 4,3 °K si l'on se base sur les spectres d'absorption de Gross et Jacobson. Le spectre d'absorption étudié par ces

auteurs au voisinage de la limite d'absorption à 4,3 °K possède une structure complexe (voir fig. 6). En partant d'une série de raies fines du côté des basses énergies, on aboutit à une première limite d'absorption à $E_g^I = 2,54$ eV (20 546 cm^{-1}) immédiatement précédée par deux raies relativement plus intenses que les autres. Cette limite est suivie par un autre couple de raies intenses et de nouveau une bande large commençant à $E_g^{II} = 2,56$ eV (20 679 cm^{-1}). Cette bande est suivie d'une autre bande qui débute à $E_g^{III} = 2,57$ eV (20 793 cm^{-1}). Le spectre se termine par une raie élargie et encore une bande dont le front est à $E_g^{IV} = 2,58$ eV (20 875 cm^{-1}).

Il est possible de donner d'autres interprétations de ces bandes multiples : admettre qu'elles soient exclusivement dues à des excitons par exemple. Une telle interprétation souffre cependant des objections car les transitions à partir de Γ_9 sont interdites pour la formation d'excitons directs. Par contre, il peut y avoir formation d'excitons indirects, mais la probabilité de transition devrait être faible, car d'une part, dans ce processus il doit y avoir absorption ou émission de phonons et d'autre part, la transition reste presque interdite. Cette transition n'est pas permise pour de la lumière polarisée avec $E // c$ et d'autre part la discussion que nous proposons ici ne doit être considérée que comme une interprétation possible. Elle ne s'imposerait que dans la mesure où le travail expérimental cité (réf. 6) est bon et à condition que la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et sa position à $k = 0$ est supérieure à 1×10^{-3} eV.

Le dichroïsme se manifeste par l'existence de deux limites d'absorption E_g^I et E_g^{II} relatives respectivement aux deux polarisations de la lumière $\vec{\epsilon} \perp c$ et $\vec{\epsilon} // c$. Ce phénomène indique tout de suite que nous avons affaire à des transitions provenant des deux bandes de valence supérieures Γ_9 et Γ_7 . Les transitions effectuées avec la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe optique et attribuées à la deuxième bande de valence ont un caractère plus complexe, car dans ce cas on observe trois limites d'absorption, chacune précédée d'un état de base d'exciton. Comme on peut facilement le voir sur la figure 7, il est possible d'envisager 3 transitions à partir de la deuxième bande de valence. La première correspondant à l'énergie la plus basse, désignée par 1 dans notre schéma, est une transition indirecte correspondant au passage d'un électron du maximum de la bande de valence au minimum de la bande de conduction avec émission ou absorption d'un phonon. Les transitions de ce type, bien qu'elles ne soient que partiellement permises peuvent donner lieu à des absorptions assez importantes ; c'est d'ailleurs ce qu'on observe dans le germanium et le silicium.

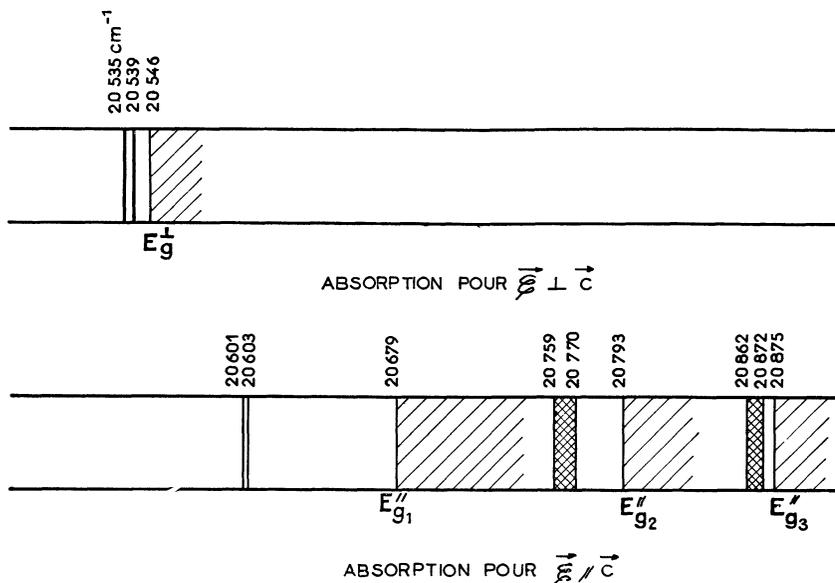


FIG. 6. — Spectre d'absorption dans le CdS (d'après Gross).

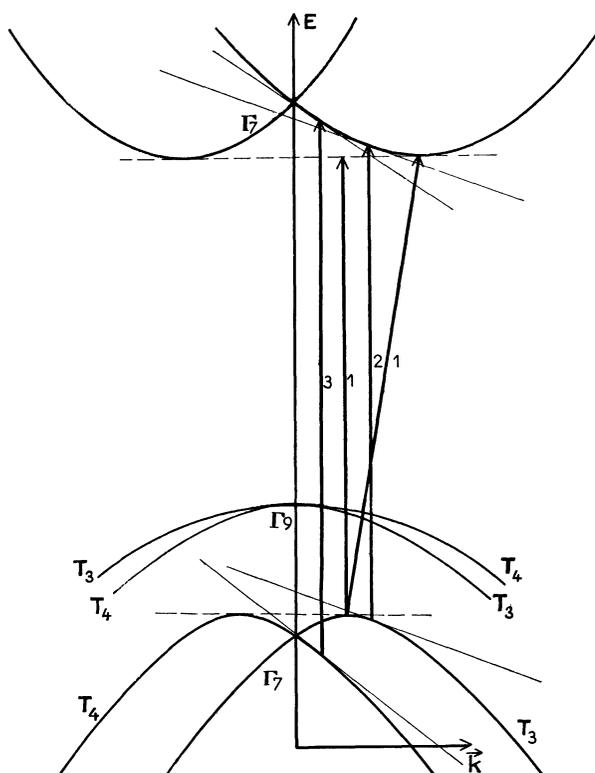


FIG. 7. — Représentation schématique des transitions optiques permises en lumière polarisée $\vec{\epsilon} \parallel \vec{c}$ indirecte (1) et directes (2 et 3)

Il est possible d'envisager deux autres transitions limites 2 et 3, s'effectuant verticalement ($\Delta k = 0$)

Les énergies séparant ces deux dernières limites d'absorption seraient :

$$E_{\sigma_2}'' - E_{\sigma_1}'' = 0,0142 \text{ eV}$$

$$E_{\sigma_3}'' - E_{\sigma_2}'' = 0,0102 \text{ eV.}$$

5. Discussion des résultats. — En résumé, les résultats d'une analyse fondée sur la théorie des groupes et l'examen de certaines données expérimentales, nous conduisent aux conclusions suivantes. Parmi les bandes de valence et de conduction, une seule présente un maximum au centre de la zone de Brillouin. C'est la bande de valence supérieure ; celle-ci correspond à la représentation Γ_9 pour $k = 0$, par contre, nous avons montré que les autres bandes sont associées à des représentations Γ_7 , pour $k = 0$, et présentent des points coniques au centre de la zone de Brillouin. En fait, nous pensons que les maxima des bandes de valence inférieure et les minima de la bande de conduction sont situés au voisinage du centre de la zone de Brillouin. Ceci indique que les transitions optiques d'énergie minimum doivent s'effectuer avec absorption ou émission de phonons quelle que soit la polarisation de la lumière incidente. Cette conclusion doit aussi être valable pour les excitons : cette remarque importante sera développée dans un article suivant.

En conclusion, nous suggérons que les transitions indirectes avec participation des phonons peuvent jouer un rôle important dans l'explication des propriétés optiques du CdS. Ce phénomène déjà bien connu comme dans le cas du silicium et du

germanium est d'ailleurs probablement tout à fait général.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été possible, pour une part, grâce à l'aide du Laboratoire de Recherches Aeronautiques

Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, par l'intermédiaire de European Office, Air Research and Development Command, auquel nous exprimons notre reconnaissance.

Manuscrit reçu le 19 septembre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BIRMAN (J L), *Phys Rev*, Letters, 1959, **2**, 157.
 - [2] HOPFIELD (J J), *Bull Amer Phys Soc*, 1958, **3**, 409
 - [3] THOMAS (D. G), *Bull Amer Phys Soc*, 1959, **4**, 154
 - [4] DUTTON (D), *J Phys Chem Solids*, 1958, **6**, 101.
 - [5] BALKANSKI (M) et WALDRON (R), *Phys Rev*, 1958, **112**, 123
 - [6] GROSS (E F) et JACOBSON (M A), *Dokl Akad Nauk, U S S R*, 1955, **102**, 485.
 - [7] Voir par exemple GRILLOT (E), *J Physique Rad*, 1956, **17**, 822, *J Chem Physics*, 1958, **55**, 642
 - [8] LAMBE (J), KLINK (C C) et DEXTER (D L), *Phys Rev*, 1956, **103**, 1715
 - [9] QUELLE (F. W), M I T Quaterly Progress Report, July 1958.
 - [10] DRESSELHAUS (G), *Phys Rev*, 1957, **105**, 135
 - [11] SCHIFF (L I), *Quantum mechanics*, p 333, McGraw Hill Book Company, Inc, 1955
 - [12] MESSIAH (A), *Mecanique Quantique*, tome II, p. 572, Dunod, Paris, 1960
 - [13] PARMENTER (R N), *Phys Rev*, 1955, **100**, 573
 - [14] DRESSELHAUS (G), *Phys Rev*, 1955, **100**, 580
 - [15] BARDEEN (J), BLATT (F J) et HALL (L H), *Photo conductivity Conference (1954 1956)* J Wiley, New York.
 - [16] DUTTON (D), *Phys, Rev*, 1958, **112**, 785.
-