



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

*Excitones en fosforeno con acoplamiento
espín-órbita de Rashba*

Tesis

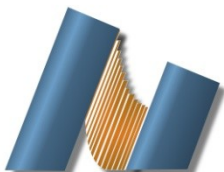
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

Andrés Téllez Mora

TUTOR DE TESIS

Dr. Francisco Mireles Higuera



Ensenada Baja California a agosto de 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

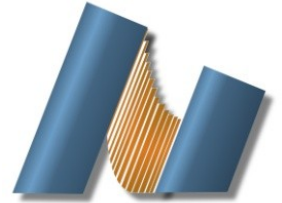
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA
Nanoestructuras

Excitones en fosforeno con acoplamiento espín-órbita de Rashba

Tesis
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:
Andrés Téllez Mora

DIRECTOR DE TESIS
Dr. Francisco Mireles Higuera

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA a agosto de 2020

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

A handwritten signature in black ink, enclosed in an oval shape. The signature appears to be 'Atelley' or similar, with a horizontal line underneath it.

Andrés Téllez Mora

Dedicatoria
A Victoria, Óscar, Aurora y Sofía.

Agradecimientos

Al Dr. Francisco Mireles Higuera por contribuir significativamente en mi formación al realizar este trabajo.

Al Dr. Jonathan Guerrero Sánchez por permitirme trabajar en su grupo en donde pude desarrollar diversas habilidades.

El desarrollo de esta tesis formó parte del proyecto de investigación “*Propiedades electrónicas y de espín en materiales bidimensionales basados en cristales de Van der Waals*”, Papiit-UNAM IN113920.

Agradecemos también a los proyectos IN101019 e IA100920 de DGAPA-UNAM así como al apoyo CONACYT A1-S-9070 por permitirnos realizar los cálculos de primeros principios que presentamos en esta tesis. Dichos cálculos fueron implementados en el centro de supercómputo DGCTIC-UNAM con los proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-051 y LANCAD-UNAM-DGTIC-368.

Resumen

El fosforeno negro es un material bidimensional (2D) con propiedades electrónicas y optoelectrónicas muy interesantes, entre ellas destacan, una alta movilidad de cargas, una estructura de bandas electrónica fuertemente anisotrópica, absorción óptica grande y una banda prohibida directa. Como consecuencia el fosforeno presenta una alta energía de amarre de excitones comparado con otros materiales 2D. Debido a lo anterior, el fosforeno se considera un material con potenciales aplicaciones optoelectrónicas. En este trabajo realizamos un estudio teórico y numérico del espectro de energías de excitones en fosforeno tomando en cuenta el efecto espín-órbita de Rashba. En primera instancia realizamos cálculos de primeros principios basados en la teoría funcional de la densidad (DFT) -a través de VASP- (*Vienna ab initio Simulation Package*) de la estructura de bandas del fosforeno, lo que nos permitió extraer las masas efectivas del fosforeno para las bandas interés alrededor del punto de simetría Γ ; nuestros resultados concuerdan en buena medida a los reportados en la literatura. Para la determinación de la energía de amarre y primeros estados excitados para un excitón en fosforeno resolvemos la ecuación de Wannier a través de un método lineal variacional. Este incorpora la interacción electrón-hueco del excitón a través de un potencial *ad hoc* para materiales 2D de Rytova-Keldysh además del acoplamiento espín-órbita de Rashba. Nuestros resultados arrojan valores de energías de amarre de excitones (sin efecto Rashba) de -737, -392 y -213 meV, considerando al fosforeno estando en vacío, crecido sobre SiO_2 y encapsulado con hBN, respectivamente. El mismo cálculo pero con efecto Rashba muestra corrimientos en energías en el rango de μeVs . Asimismo investigamos como los estados de excitones se modifican a medida que el efecto Rashba aumenta arrojando resultados de posible interés en espintrónica.

Abstract

Black phosphorene is a two-dimensional (2D) material with very interesting electronic and optoelectronic properties, such as a high charge mobility, anisotropic bandstructure, large optical absorption, and a direct bandgap, among others. As a consequence, compared with other 2D materials, phosphorene have large exciton binding energies. Because of this, phosphorene has potential applications in optoelectronic devices. In this work we carried out a theoretical and numerical study of the energy spectrum of excitons in phosphorene taking into account the Rashba spin-orbit interaction. Firstly, we performed first principles calculations of the electronic bandstructure of phosphorene based in the density functional theory DFT -through VASP- (*Vienna ab initio Simulation Package*). This allow us to estimate the effective masses of the bands of interest near the Γ -point; our results are in good agreement with those reported in the literature. For the calculation of the binding energies and first excited states of excitons in phosphorene we solve the Wannier equation through a linear variational method. This incorporates the electron-hole interaction of the exciton through an *ad hoc* Rytova-Keldysh potential for 2D materials, in addition to the Rashba spin-orbit interaction. Our results shows binding energy values (in the absence of Rashba coupling) of 737, -392, and -213 meV, considering phosphorene being in a vacuum, grown on SiO₂, and encapsulated with hBN, respectively. The same calculation performed in the presence of Rashba coupling shows an energy shift of the spectrum in the range of μ eVs. Furthermore we investigate how the exciton states are modified as the Rashba effect increases, behavior of possible interest in the realm of spintronics.

Índice general

1. Introducción	10
2. Antecedentes	14
3. Marco Teórico	16
3.1. Excitones	16
3.1.1. Excitón de Wannier	16
3.1.2. Potencial de Rytova-Keldysh	19
3.2. Acoplamiento Espín-Órbita	22
3.2.1. Interacción espín-órbita de tipo Rashba	23
3.3. Método Variacional Lineal	25
3.3.1. Combinación lineal de funciones	26
3.3.2. Generalización del método para un Hamiltoniano matricial de 4×4	27
4. Hipótesis y Objetivos	30
4.1. Hipótesis	30
4.2. Objetivos	30
4.2.1. Objetivo General	30
4.2.2. Objetivos Específicos	30
5. Excitones en fosforeno	32
5.1. Estructura de bandas y masas efectivas	32
5.2. Ecuación de Wannier anisotrópica	36

5.3. Estados de excitones	38
6. Excitones con Acoplamiento Espín-Órbita	44
6.1. Espín de excitones	44
6.2. Hamiltoniano efectivo	46
6.3. Función prueba de excitones con espín	49
6.4. Estados de excitones con efecto Rashba	51
7. Conclusiones	58
A.	66
A.1. Ecuación de Dirac	66
A.2. Relación de Dispersión de Kane	68

Índice de figuras

1.1. Representación gráfica de la estructura cristalina del fosforeno desde diferentes perspectivas. La celda unitaria se muestra como un rectángulo amarillo.	11
1.2. Estructuras de bandas de fosforeno obtenida mediante cálculos de primeros principios por Paulo E. Faria[1]. Aquí se asocia a las direcciones de brazo de silla y de zig-zag con los ejes x y y , respectivamente, la cual será la convención para el resto del trabajo.	12
3.1. Esquematización de un excitón visto como el estado acoplado entre un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia	17
3.2. Diagrama de un material bidimensional entre dos medios con diferentes constantes dieléctricas. El material reside en el plano xy	19
3.3. a) Separación de las bandas en fosforeno a consecuencia del efecto Rashba alrededor del punto Γ . Las gráficas superiores muestran las bandas de valencia, mientras que las inferiores muestran a las bandas de conducción. El lado izquierdo denota a la trayectoria Γ - X y el lado derecho a Γ - Y . b) Separación de Rashba correspondiente a la figura a para las direcciones k_x y k_y . Ambas figuras fueron obtenidas por Popović et. al. [2].	24

5.1.	<p>a) Estructura de bandas de una monocapa de fosforeno donde se proyectan las contribuciones de los orbitales s y p. La banda de valencia se conforma casi en su totalidad por orbitales p_z, mientras que en la banda de conducción existe una mayor influencia de los orbitales p_x y p_y. Los puntos de simetría en la zona de Brilluoin son: $Y = (1/2, 0)$, $\Gamma = (0, 0)$, $X = (0, 1/2)$ y $S = (1/2, 1/2)$. Esta estructura de bandas es muy parecida a la que obtienen Popović et. al.[2], donde implementan la misma teoría con pseudopotenciales similares. b) Banda prohibida directa de 1.59 eV en el punto Γ.</p>	33
5.2.	<p>Las energías de las bandas de valencia y de conducción obtenidas mediante cálculos de primeros principios (DFT) para las trayectorias $Y-\Gamma$ y $\Gamma-X$. Se muestran un ajuste parabólico de mínimos cuadrados y la dispersión casi lineal de Kane. Los puntos que se muestran son cercanos al punto Γ, donde los valores de energía son menores que $0.30eV$. También se muestran los parámetros α obtenidos que fueron utilizados para clacular las masas efectivas m_i ($i = ex, ey, hx, hy$) de la tabla 5.1</p>	34
5.3.	<p>Espectros de energía de los estados de excitones en distintos medios ópticos denotados por el valor de κ correspondiente. Cada columna de líneas corresponde a un valor de m y cada nivel de energía tiene un color característico.</p>	40
5.4.	<p>Energías de amarre de excitones en fosforeno estando en el vacío correspondientes al estado base. Éstas se muestran en función del grosor del material.</p>	41
5.5.	<p>a) y b) Densidad de probabilidad de las funciones pruebas optimizadas correspondientes a los estados $(1, 0)$ y $(2, 0)$. c) y d) Orbitales $2p_x$ y $2p_y$ correspondientes a las combinaciones lineales de los estados $(2, 1)$ y $(2, -1)$.</p>	42

6.1. Niveles de energía de los estados de excitones con acoplamiento espín-órbita para diferentes coeficientes de Rashba. La dependencia de las energías a los coeficientes de Rashba se describe mediante el parámetro γ (ver texto). 55

Capítulo 1

Introducción

El fósforo negro es el alótropo más estable del fósforo bajo condiciones normales de temperatura[3]. Al igual que el grafito, el fósforo negro se compone de monocapas enlazadas entre sí por interacciones de van der Waals. Cada monocapa corresponde a un sistema cristalino bidimensional con una estructura de panal arrugada que en el plano comparte la simetría traslacional de su contraparte en el bulto cuyo grupo espacial es ortorrómbico centrado en la base $Cmca$ [4]. Con el descubrimiento del grafeno hubo un amplio desarrollo en técnicas de exfoliación que permitieron aislar las monocapas de fósforo negro[5, 6]; esto es el fosforeno.

A diferencia del grafeno y otros materiales bidimensionales, el fosforeno tiene una estructura cristalina rectangular con cuatro átomos en su celda unitaria (Figura 1.1). La estructura del fosforeno también se caracteriza por tener una alta anisotropía; en una dirección del plano presenta una estructura de tipo silla, mientras que en otra presenta una estructura de zig-zag como se esquematiza en la Figura 1.1. Además, la estructura del fosforeno presenta un arrugamiento que resulta en propiedades mecánicas interesantes como una razón de Poisson negativa[7].

El fosforeno presenta una banda prohibida directa para diferente número de capas, cuyos valores van desde 0.3 eV (fósforo negro en bulto) a 2 eV (monocapa de fosforeno)[8]. Lo anterior difiere con lo que ocurre en otros materiales bidimensionales, donde la banda prohibida se vuelve indirecta con el aumento de capas[9]. Aunado a esto, debido a que pocas capas de fosforeno son más fáciles de sintetizar a compara-

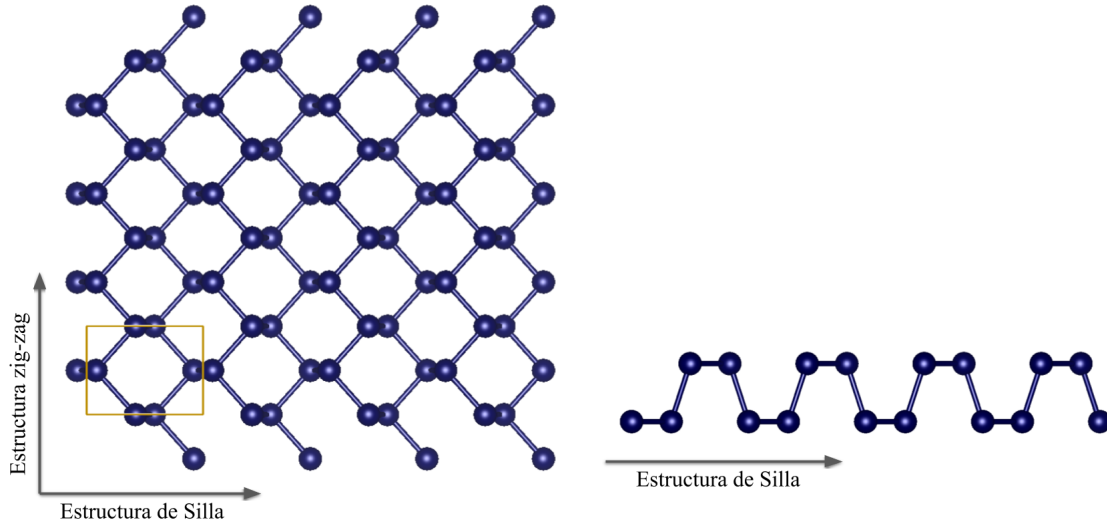


Figura 1.1: Representación gráfica de la estructura cristalina del fosforeno desde diferentes perspectivas. La celda unitaria se muestra como un rectángulo amarillo.

ción de una monocapa, esto significa una ventaja para el uso de fosforeno multicapa (inclusive) en aplicaciones electrónicas que requieren tener una banda prohibida directa[10, 11]. En la figura 1.2 se muestra la estructura de bandas de fosforeno obtenida mediante cálculos de primeros principios por Paulo E. Faria Junior et. al.[1].

Como sucede en otros materiales bidimensionales, los excitones¹ en fosforeno desempeñan un papel fundamental en la descripción de propiedades ópticas. Esto se debe a que la energía de unión de los excitones aumenta considerablemente al reducir la dimensionalidad del material[12]. Trabajos experimentales reportan excitones anisotrópicos con energías cercanas a 900 meV[8, 13] estando en el vacío. Una alta energía de unión hace que los excitones se vuelvan más estables y aumenta su duración, por lo que se espera que el fosforeno tenga múltiples aplicaciones en la optoelectrónica y en la computación cuántica controlada mediante óptica[14]. Adicionalmente, se ha observado que la energía de excitones en fosforeno depende significativamente de las propiedades dieléctricas del ambiente externo donde ésta se reduce a 400 meV[15] en

¹La noción clásica de excitón establece que este corresponde a la correlación entre un electrón excitado en la banda de conducción con el hueco que deja en la banda de valencia de un material semiconductor. En tiempos recientes esta noción ha sido extendida para describir el sistema ligado electrón-hueco en sistemas metálicos inclusive, vía algún tipo de interacción, típicamente electromagnética. El concepto de excitón permite describir diversas propiedades ópticas en los materiales. Esto se tratará en más detalle en la sección 3.1.

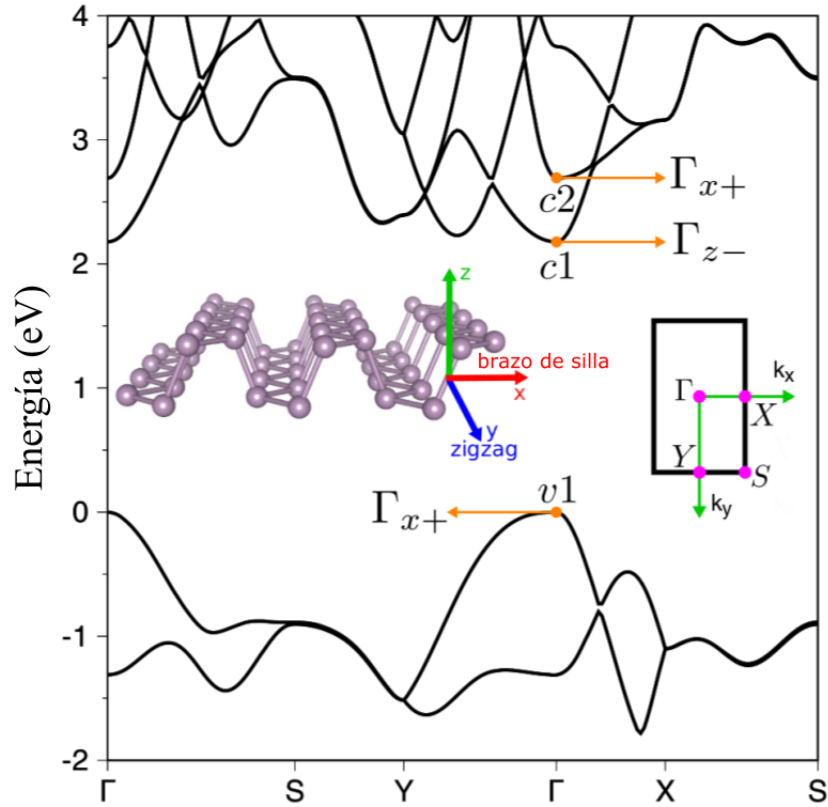


Figura 1.2: Estructuras de bandas de fosforeno obtenida mediante cálculos de primeros principios por Paulo E. Faria[1]. Aquí se asocia a las direcciones de brazo de silla y de zig-zag con los ejes x y y , respectivamente, la cual será la convención para el resto del trabajo.

la presencia de un sustrato de SiO_2 .

Los átomos en el fosforeno tienen un número atómico pequeño, por lo que los efectos del acoplamiento espín-órbita (SO por sus siglas en inglés) intrínseco no son muy significativos. No obstante, en un material bidimensional el efecto SO puede ser incrementado considerablemente si el material se deposita sobre un sustrato que presente un acoplamiento SO importante o si se expone a un campo eléctrico externo. Lo anterior se observó en el caso de grafeno[16], donde el efecto espín-órbita fue incrementado varias ordenes de magnitud después de ser depositado sobre un sustrato de Au. Debido a que el fósforo es un elemento más pesado que el carbono, se espera que el acoplamiento SO tenga un mayor efecto en las propiedades del fosforeno en comparación con el grafeno. Existen trabajos que predicen acoplamiento SO extrínseco

en fosforeno[17, 2, 18]. Además, se ha demostrado teóricamente que existe un acoplamiento SO en sistemas de excitones bidimensionales, donde se predice un efecto Hall de espín[19]. Esto hace surgir cierto interés en las propiedades optoelectrónicas de fosforeno en relación a la espintrónica. Teniendo en cuenta lo anterior, este trabajo tiene el objetivo de estudiar el efecto que tiene el acoplamiento SO en el espectro de los estados excitónicos en fosforeno.

La estructura de esta tesis tiene la siguiente forma: En el capítulo 2, se mencionan los estudios previos de mayor relevancia en esta investigación. Con esto, se procede a especificar el propósito del trabajo. Después, en el capítulo 3, se hace una descripción concisa del formalismo que trata a los excitones en fosforeno que incluye: la ecuación de Wannier en dos dimensiones y el potencial de Rytova-Keldysh. En seguida, se hace una breve descripción del acoplamiento espín-órbita de tipo Rashba, el cual domina en materiales bidimensionales. En el capítulo 5, calculamos la energía de amarre de excitones en fosforeno usando el método lineal variacional y describimos el papel que tiene la anisotropía. Finalmente, en el capítulo 6, describimos el efecto que tiene el acoplamiento espín-órbita en la energía de los excitones en fosforeno.

Capítulo 2

Antecedentes

El fósforo negro fue sintetizado por primera vez en 1914 por P.W. Bridgman al aplicar una alta presión al fósforo blanco[20]. Un siglo después- en 2014- Li Likai[5] y Steven Koenig[6] publicaron diferentes trabajos experimentales describiendo las propiedades de pocas capas o monocapas de fosforeno. Sus investigaciones revelaron una banda prohibida directa y una alta movilidad de portadores de carga. Esto propició un gran interés por estudiar este material y en tan solo seis años se han publicado cientos de trabajos enfocados en describir las propiedades y aplicaciones del fosforeno[21].

En 2015, Xiaomu Wang et. al. revelaron excitones altamente anisotrópicos y con energías de enlace de 900 ± 100 meV en una monocapa de fosforeno mediante fotoluminiscencia resuelta por polarización[13]. En el mismo año, Jiong Yang et. al. observaron una energía de enlace cercana a 300 meV de excitones en fosforeno depositado sobre un sustrato de SiO_2 [22], lo que concuerda con trabajos teóricos previos. Motivados por las posibles aplicaciones que otorgan las altas energías de excitones en fosforeno, J. C. G. Henriques y N. M. R. Peres implementaron un método semi-analítico para calcular los niveles de energía y las funciones de onda de los excitones en fosforeno, donde introdujeron la anisotropía del material como una perturbación[23]. Sus resultados coinciden con otras investigaciones y el método que ellos describen sirvió de inspiración en el desarrollo de esta tesis.

En años recientes (2015-2020) distintos trabajos han estudiado la presencia del acoplamiento SO de tipo Rashba en las bandas de valencia y de conducción del fos-

foreno. Marcin Kurpas et. al. implementaron cálculos de primeros principios para describir el acoplamiento SO extrínseco e intrínseco en fosforeno, donde reportan tiempos de relajación de espín que llegan hasta los nanosegundos[24]. Por otra parte, Z. S. Popović et. al. utilizaron la teoría del funcional de la densidad para estudiar la estructura electrónica del fosforeno sometido a un campo eléctrico externo. Ellos describen un efecto Rashba anisotrópico (del orden de μeV) y reportan distintos valores de los coeficientes de Rashba para diferentes direcciones de la zona de Brilluoin[25]. Dichos valores son $\beta_x = 10.9$, $\beta_y = 3.6$ para la vanda de valencia y $\alpha_x = 14.0$, $\alpha_y = 1.7$ para la banda de conducción, todos en unidades de $\text{meV}\cdot\text{\AA}$. Adicionalmente, S. M. Farzaneh y Shaloo Rakheja construyen un Hamiltoniano efectivo que describe el acoplamiento SO extrínseco en la banda de conducción del fosforeno, donde también mencionan un efecto Rashba anisotrópico[26].

Existen algunos trabajos donde analizan el efecto que tiene el acoplamiento SO en sistemas bidimensionales de excitones[27, 28, 29, 30]. No obstante, al momento de escribir este trabajo, no existen estudios acerca del acoplamiento SO en excitones anisotrópicos presentes en fosforeno. Lo anterior corresponde al principal enfoque de esta tesis donde tomamos como base los trabajos mencionados anteriormente.

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1. Excitones

En 1931, Yakov Frenkel introdujo el concepto de excitones para describir estados excitados localizados en un material cristalino. Sus ideas permitieron explicar distintos procesos de foto-absorción en un cristal. La teoría de excitones fue desarrollada posteriormente por Gregory Wannier (1937) para estudiar fenómenos en los materiales no metálicos¹. La descripción de Wannier es adecuada en el caso de los semiconductores con una alta movilidad de portadores de carga y con una constante dieléctrica grande. El fosforeno cumple con dichas características y por ende el formalismo de Wannier será utilizado en este trabajo.

3.1.1. Excitón de Wannier

Si un electrón de la banda de valencia de un semiconductor recibe la suficiente energía, éste tendrá una transición hacia la banda de conducción. La ausencia del electrón genera una carga positiva neta en la banda de valencia de la misma magnitud que la carga del electrón; a esto se le denomina hueco. Wannier demostró que el estado de excitación en el semiconductor puede considerarse como el acoplamiento entre un

¹Actualmente, se sabe que los excitones no son exclusivos de los materiales no metálicos[31] y por tanto la definición de excitones se ha vuelto más amplia. De cualquier forma, en nuestro trabajo nos apegamos a la definición convencional para semiconductores ya que es suficiente para nuestro análisis.

electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia ocasionado por la absorción de energía en el material. La interacción entre el electrón y el hueco se describe mediante un potencial eléctrico y el acoplamiento resultante es análogo al que existe entre el electrón y el protón de un átomo de hidrógeno (figura 3.1).

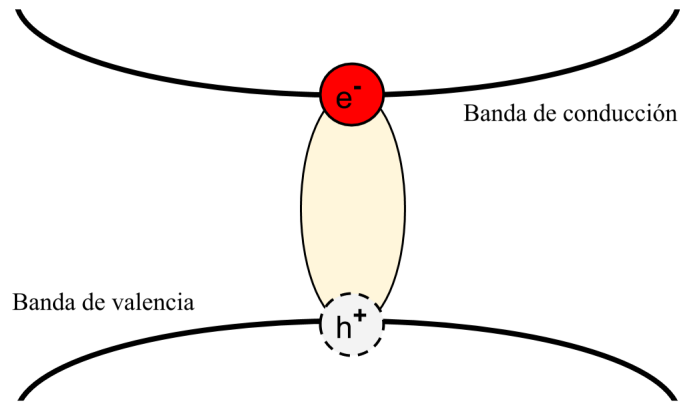


Figura 3.1: Esquematación de un excitón visto como el estado acoplado entre un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia

Para realizar una descripción completa del sistema electrón-hueco en un semiconductor se tiene que tomar en cuenta el potencial asociado al cristal. Una forma práctica de hacerlo es utilizar la aproximación de masas efectivas² En vez de describir detalladamente el potencial del cristal, se le asigna una masa efectiva al electrón (o hueco) en función de cómo éste responde a un potencial diferente al del cristal. En este sentido, el electrón y el hueco adquieren una masa aparente que permite describirlos como si fueran partículas libres. De esta forma, el potencial del cristal entra de manera implícita en el modelo y solo se detalla la interacción entre el electrón y el hueco.

En el modelo de Wannier, las interacciones entre el electrón y el hueco con el resto de las partículas en el material determinan las masas efectivas. A partir de esto, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que describe al excitón se escribe como

²El concepto de masas efectivas surge en el marco de la teoría $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ en conjunto con el teorema de Bloch aplicables a materiales cristalinos. Dentro de este esquema, la masa de los electrones libres en el material se ve renormalizada por efectos del potencial cristalino.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2 + V(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) \right] \psi = E\psi, \quad (3.1)$$

donde V es el potencial de interacción entre el electrón y el hueco, \mathbf{r}_e y \mathbf{r}_h son los vectores de posición del electrón y del hueco, $\nabla_{e,h}^2$ denota el Laplaciano con respecto a las coordenadas de cada partícula y m_e y m_h son las respectivas masas efectivas del electrón y del hueco. La forma del potencial V permite introducir las coordenadas de centro de masa $\mathbf{R} = \frac{m_e\mathbf{r}_e + m_h\mathbf{r}_h}{m_e + m_h}$ y las coordenadas de posición relativa $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$. Con estas coordenadas, la ecuación 3.1 se convierte en

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi = E\psi, \quad (3.2)$$

donde $M = m_e + m_h$ y $\mu = \frac{m_em_h}{m_e + m_h}$. Esto permite separar la interacción entre el electrón y el hueco del movimiento del centro de masa; entonces, escribimos que $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = g(\mathbf{R})f(\mathbf{r})$. Es evidente que $g(\mathbf{R})$ debe satisfacer la ecuación de la partícula libre; es decir, $g(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$. Esto implica que $\nabla_{\mathbf{R}}^2\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = -k^2g(\mathbf{R})f(\mathbf{r})$. Así que la ecuación 3.2 puede escribirse como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \right] f(\mathbf{r}) = \left[E - \frac{\hbar^2k^2}{2M} \right] f(\mathbf{r}). \quad (3.3)$$

Para las transiciones ópticas se puede tomar en cuenta la aproximación del dipolo eléctrico³ donde $k \approx 0$. En este caso, la ecuación 3.3 se convierte en la ecuación de Schrödinger con un potencial de campo central, la cual será utilizada para describir a los excitones en fosforeno.

³En el límite en que el vector de onda de la radiación electromagnética es pequeño la aproximación de dipolo eléctrico corresponde a tomar la energía de interacción electrón-radiación como $-\mathbf{e}\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$, con \mathbf{E} el campo eléctrico de la radiación. Por otro lado, generalmente, la longitud de onda de la radiación electromagnética involucrada en la generación (o recombinación) del par electrón-hueco es mucho mayor que las distancias interatómicas en un cristal. Es por esto que $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots$ puede ser aproximado al primer término exclusivamente; es decir, $k \approx 0$.

3.1.2. Potencial de Rytova-Keldysh

El término potencial V de la ecuación 3.3 debe ser el adecuado para representar la interacción entre un hueco y un electrón en fosforeno. Usualmente, la interacción entre dos cargas puntuales dentro de un material en bulto se describe mediante un potencial de Coulomb apantallado por la constante dieléctrica del material. No obstante, en los materiales bidimensionales existe una gran disparidad espacial que ocasiona variaciones significativas al potencial de Coulomb. El potencial resultante fue desarrollado por Rytova y Keldysh (1967) [32] y se describe a continuación.

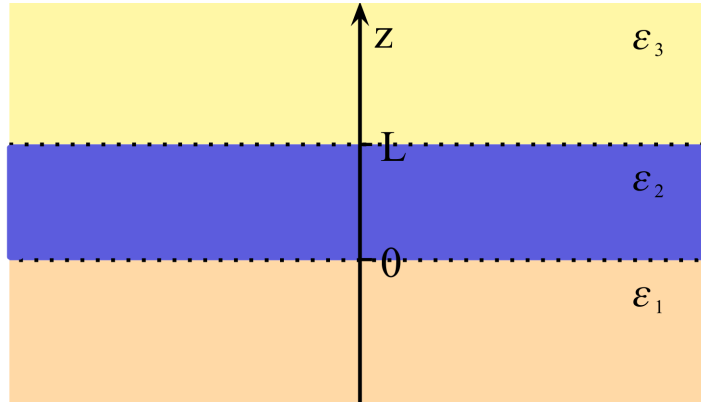


Figura 3.2: Diagrama de un material bidimensional entre dos medios con diferentes constantes dieléctricas. El material reside en el plano xy .

Consideremos a una película delgada infinita de grosor L y situada en el plano xy (figura 3.2). La película tiene una constante dieléctrica ε_2 y se encuentra entre dos medios con constantes dieléctricas ε_1 y ε_2 . Sea $\Phi(z, z', \mathbf{r})$ el potencial eléctrico generado en la posición (x, y, z) por una carga puntual con valor q dentro del material, ubicada en el eje z y desplazada del origen por un valor de z' , donde $\mathbf{r} = (x, y)$. En las regiones 1, 2 y 3, el potencial satisface las siguientes ecuaciones de Laplace y Poisson:

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{r}}^2 \Phi_1(z, z', \mathbf{r}) &= 0 \\ \nabla_{\mathbf{r}}^2 \Phi_2(z, z', \mathbf{r}) &= -\frac{q}{\varepsilon_2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ \nabla_{\mathbf{r}}^2 \Phi_3(z, z', \mathbf{r}) &= 0,\end{aligned}\tag{3.4}$$

donde \mathbf{r}' indica la posición de la carga puntual. El potencial también satisface las

condiciones de frontera

$$\begin{aligned}
 \Phi_1 &= \Phi_2, & \varepsilon_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial z} &= \varepsilon_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial z}, & z &= 0 \\
 \Phi_2 &= \Phi_3, & \varepsilon_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial z} &= \varepsilon_3 \frac{\partial \Phi_3}{\partial z}, & z &= L \\
 \Phi(z, z', \mathbf{r}) &\rightarrow 0, & & & \text{cuando } r &\rightarrow \infty.
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Debido a la simetría en el plano xy del problema, es conveniente representar a Φ por medio de una integral de Fourier con respecto a las coordenadas x y y :

$$\Phi(z, z', \mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi^2} \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \Phi(k, z, z') d\mathbf{k}, \tag{3.6}$$

donde \mathbf{k} es el vector recíproco a \mathbf{r} y $\Phi(k, z, z')$ representa los componentes de Fourier de $\Phi(z', \mathbf{r})$.

Al introducir la expresión 3.6 en las ecuaciones 3.4, se obtiene que

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 \Phi_1(k, z, z')}{\partial z^2} - k^2 \Phi_1(k, z, z') &= 0 \\
 \frac{\partial^2 \Phi_2(k, z, z')}{\partial z^2} - k^2 \Phi_2(k, z, z') &= -\frac{q}{\varepsilon_2} \delta(z - z') \\
 \frac{\partial^2 \Phi_3(k, z, z')}{\partial z^2} - k^2 \Phi_3(k, z, z') &= 0.
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Para resolver las ecuaciones 3.7 primero se define a $f(z) = e^{-k|z-z'|}$ y se obtiene que $f''(z) = k^2 e^{-k|z-z'|} - 2k e^{k|z-z'|} \delta(z - z') = k^2 e^{-k|z-z'|} - 2k \delta(z - z')$. Entonces, $\frac{q}{2k\varepsilon_2} e^{-k|z-z'|}$ es una solución particular de 3.7 para la región 2. Esto nos dice que las soluciones del potencial Φ para cada región están dadas por

$$\begin{aligned}
 \Phi_1(k, z, z') &= A_1 e^{kz} + B_1 e^{-kz} \\
 \Phi_2(k, z, z') &= A_2 e^{kz} + B_2 e^{-kz} + \frac{q}{2k\varepsilon_2} e^{-k|z-z'|} \\
 \Phi_3(k, z, z') &= A_3 e^{kz} + B_3 e^{-kz}.
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

Al aplicar las condiciones de frontera 3.5 en 3.8, se pueden encontrar los coeficientes A_2 y B_2 lo que resulta en la expresión

$$\Phi_2(k, z, z') = \frac{q}{2k\varepsilon_2} \left(e^{-k|z-z'|} + \frac{\delta_1\delta_3}{e^{2kL} - \delta_1\delta_3} \cosh[k(z-z')] \right. \\ \left. + \frac{e^{kL}}{e^{2kL} - \delta_1\delta_3} \left[\delta_3 e^{k(z+z'-L)} + \delta_1 e^{-k(z+z'-L)} \right] \right), \quad (3.9)$$

donde $\delta_j = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_j}{\varepsilon_2 + \varepsilon_j}$, para $j = 1, 3$.

Cuando el valor de L es muy pequeño en comparación con la longitud de onda de un electrón libre (como es el caso de un material bidimensional), el potencial será evaluado prácticamente para valores de $r \gg L$; es decir, $kL \ll 1$. En este caso, todo lo que sea más pequeño que kL se considera como cero y la ecuación 3.9 se convierte en

$$\Phi_2(k) = \frac{q}{2k\varepsilon_2} \frac{(e^{kL} + \delta_1)(e^{kL} + \delta_3)}{e^{2kL} - \delta_1\delta_3}. \quad (3.10)$$

De esta forma, el potencial pierde su dependencia con respecto a z y adquiere un carácter bidimensional.

Si la densidad óptica del material bidimensional es mayor que la del medio en donde se encuentra (i.e. $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_{1,3}$), entonces $\delta_j \approx 1 - \frac{2\varepsilon_j}{\varepsilon_2}$. Para este caso, se tiene que

$$\Phi_2(k) = \frac{q}{k\varepsilon_2} \frac{1}{kL + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{\varepsilon_2}}. \quad (3.11)$$

Ahora se puede utilizar la expresión 3.11 en la ecuación 3.6 para encontrar que

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \Phi(k) dk_x dk_y \\ = \frac{q}{\varepsilon_2 L} \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{1}{k + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{\varepsilon_2 L}} \left(\int_0^{2\pi} e^{ikr\cos\theta} d\theta \right) dk \\ = \frac{q}{2\pi\varepsilon_2 L} \int_0^{\infty} \frac{J_0(kr)}{k + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{\varepsilon_2 L}} dk \\ = \frac{q}{4\varepsilon_2 L} \left[\mathbf{H}_0\left(\frac{r}{\varepsilon L}\right) - Y_0\left(\frac{r}{\varepsilon L}\right) \right], \quad (3.12)$$

donde $\varepsilon = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}$. Además, J_0 , \mathbf{H}_0 y Y_0 son las funciones de Bessel, Struve y Neumann de orden cero, respectivamente. Si definimos que $r_0 = \frac{\varepsilon_2 L}{2}$ y $\kappa = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{2}$, entonces tenemos que $\rho \gg r_0$ y la expresión 3.12 se puede expresar convenientemente como

$$\Phi(\rho) = \frac{q}{8r_0} \left[\mathbf{H}_0 \left(\frac{\kappa\rho}{r_0} \right) - Y_0 \left(\frac{\kappa\rho}{r_0} \right) \right]. \quad (3.13)$$

Para valores muy grandes de ρ ó cuando la densidad óptica del material es similar a la del ambiente, en la expresión 3.12 se recupera el potencial de Coulomb para un ambiente dieléctrico homogéneo. Esta expresión ha sido utilizada en trabajos pasados para describir excitones en distintos materiales bidimensionales[33, 34, 23, 35, 36], donde obtuvieron resultados congruentes con otros trabajos experimentales. Particularmente, fue utilizado por David Ruiz Tijerina et. al. [37] para estudiar estados localizados de excitones de moiré en dicalcogenuros de metales de transición. Por consiguiente, en nuestro análisis se incluye el potencial Rytova-Keldysh.

3.2. Acoplamiento Espín-Órbita

Considérese un electrón con velocidad v en presencia de un potencial eléctrico V . Para este caso podemos desarrollar la ecuación de Dirac a orden $(\frac{v}{c})^2$ (donde c es la velocidad de la luz en el vacío) y obtener el término

$$H_{SO} = -\frac{i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{P} \times [\mathbf{P}, V]}{4m^2c^4}. \quad (3.14)$$

Aquí, $\boldsymbol{\sigma}$ representa al vector de las matrices de Pauli y \mathbf{P} es el operador de momento. Éste es conocido como el acoplamiento espín-órbita debido a que involucra operadores de espín y de momento en el mismo término. En el apéndice A.1 se muestran los detalles del desarrollo con el cual se obtiene 3.14. Este efecto causa la remoción de la degeneración de estados con diferentes configuraciones de espín en la ausencia de un campo magnético. Esto resulta en fenómenos interesantes que motivan su inclusión en este trabajo.

3.2.1. Interacción espín-órbita de tipo Rashba

Cuando la parte potencial V en la ecuación 3.14 solo depende de las coordenadas espaciales, entonces se tiene que

$$[\mathbf{P}, V] = [-i\hbar\nabla, V(r)] = -i\hbar\nabla [V(r)]. \quad (3.15)$$

En seguida, considérese a un electrón restringido al plano xy (donde $P_z = 0$) y sujeto a un potencial eléctrico. Para este caso, se puede utilizar la ecuación 3.15 y el término del acoplamiento espín-órbita de la ecuación 3.14 se puede desarrollar como

$$\begin{aligned} H_{SO} &= -\frac{\hbar\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{P} \times \nabla V}{4m^2c^4} \\ &= -\frac{\hbar}{4m^2c^4} (\sigma_x P_y - \sigma_y P_x) \frac{\partial V}{\partial z}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

En algunos materiales bidimensionales existe una asimetría de inversión estructural en la dirección ortogonal al plano cristalino. Bychkov y Rashba [38] argumentaron que dicha asimetría se traduce en un campo eléctrico $E_z = -\frac{\partial V}{\partial z}$ que resulta en un acoplamiento espín-órbita, en vista de la ecuación 3.16. A este fenómeno se le conoce como efecto Rashba y se describe mediante la expresión

$$H_R = \frac{\alpha_R}{\hbar} (\sigma_x P_y - \sigma_y P_x), \quad (3.17)$$

donde α_R es el coeficiente de Rashba.

La expresión 3.17 es una descripción compacta de lo que en realidad ocurre y en este sentido establece un acoplamiento espín-órbita efectivo. En sistemas realistas, se ha demostrado que la asimetría de inversión no solo ocasiona un campo eléctrico E_z , sino que ocasiona una distorsión en la función de onda de los electrones cerca de los núcleos[39]. Es por esto que típicamente⁴ se obtiene que $\frac{\alpha_R}{\hbar} \gg \frac{\hbar E_z}{4m^2c^4}$.

El coeficiente de Rashba generalmente aumenta con el número atómico y tiene valores pequeños para materiales con un número atómico chico. No obstante, el valor

⁴El desarrollo completo para derivar el término del efecto Rashba puede llevarse a cabo usando la teoría $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ dentro de la aproximación de función envolvente o a través de teoría de invariantes. Éste excede el enfoque de este trabajo y para encontrar los detalles del mismo nos referimos al libro de Roland Winkler[40].

de α_R aumenta considerablemente si se aplica un campo eléctrico externo o el material se crece sobre un sustrato con efecto espín-órbita grande. En presencia de un campo eléctrico externo, se dice que existe un acoplamiento espín-órbita de Rashba extrínseco; de lo contrario, se dice que el efecto es intrínseco. Para el caso de fosforeno, el coeficiente de Rashba ha sido calculado por medio de diferentes métodos [25, 26] en presencia de un campo eléctrico constante con distintos valores (2.6, 0.36 V/Å).

Una peculiaridad del fosforeno es que el efecto Rashba es distinto para diferentes direcciones en la zona de Brilluoin. Esto se muestra en la figura 3.3, donde se observa que la separación de bandas (como consecuencia del efecto Rashba) es diferente para las trayectorias Γ - X y Γ - Y . Lo anterior se traduce en distintos valores de los coeficientes de Rashba asociados a los operadores de momento en las direcciones x y y .

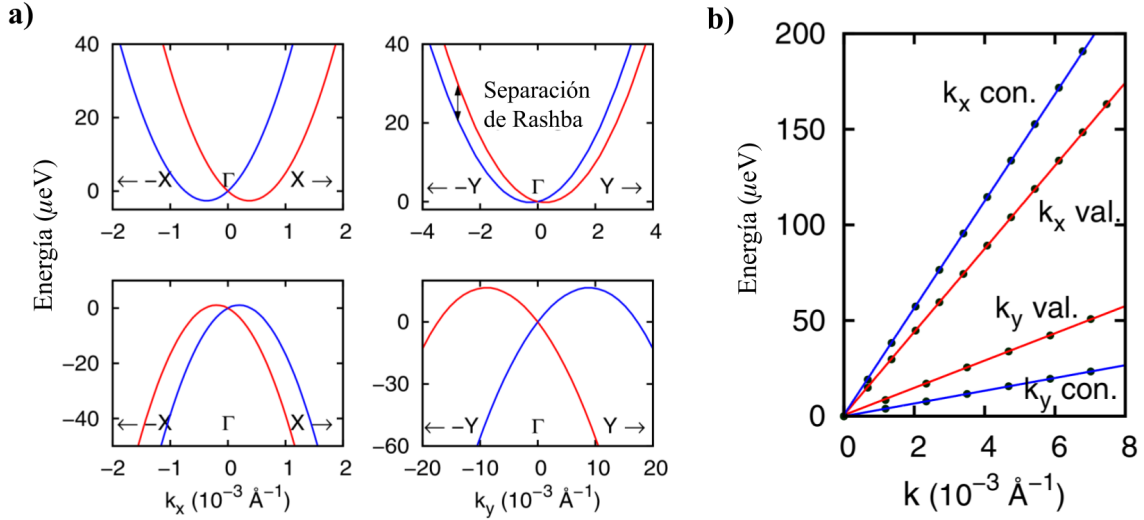


Figura 3.3: a) Separación de las bandas en fosforeno a consecuencia del efecto Rashba alrededor del punto Γ . Las gráficas superiores muestran las bandas de valencia, mientras que las inferiores muestran a las bandas de conducción. El lado izquierdo denota a la trayectoria Γ - X y el lado derecho a Γ - Y . b) Separación de Rashba correspondiente a la figura a para las direcciones k_x y k_y . Ambas figuras fueron obtenidas por Popović et. al. [2].

En la figura 3.3 vemos que la separación de las bandas (tanto las de conducción como las de valencia) tiene una dependencia lineal con k_x y k_y (momento). Si tomamos en cuenta el análisis anterior, entonces los Hamiltonianos que describe a los electrones

y huecos en las bandas de conducción y de valencia en fosforeno con acoplamiento espín-órbita de Rashba, tiene la forma

$$H = \frac{P^2}{2m} + V + \frac{1}{\hbar} (\alpha_{Ry} \sigma_x P_y - \alpha_{Rx} \sigma_y P_x). \quad (3.18)$$

Los Hamiltonianos correspondientes a los electrones y huecos difieren en el valor del coeficiente de Rashba pero mantienen la misma forma de los operadores de momento y espín.

3.3. Método Variacional Lineal

En la mayoría de los casos, los métodos matemáticos actuales no son suficientes para encontrar una solución exacta al problema de eigenvalores de un Hamiltoniano. Por consiguiente, resulta indispensable el uso de métodos aproximados. El problema de resolver la ecuación de Wannier con el potencial de Rytova-Keldysh no es la excepción. Debido a esto, utilizamos el método variacional para describir a los excitones en fosforeno y en esta sección mencionamos sus características más importantes.

En su forma más simple, el método variacional consiste en definir una función arbitraria $|\psi(a)\rangle$ (llamada función prueba) la cuál depende de un parámetro a . Si E_0 es la energía correspondiente al estado base del Hamiltoniano H , entonces se satisfará la siguiente desigualdad:

$$E(a) := \frac{\langle \psi(a) | H | \psi(a) \rangle}{\langle \psi(a) | \psi(a) \rangle} \geq E_0. \quad (3.19)$$

Esto apunta a que E_0 es un límite inferior para el funcional $E(a)$. En esencia, al tener $|\psi(a)\rangle$ dada, se trata de encontrar el valor de a para el cual $E(a)$ sea mínimo. De esta forma, $E(a)$ y $|\psi(a)\rangle$ se parecerán más a la energía y a la eigenfunción del estado base.

La eficacia del método depende de la elección de la función prueba. Ésta se elije según las características que debe tener para poder describir el sistema físico. Adicionalmente, la ecuación 3.19 puede ser generalizada para incluir más parámetros, lo

que permite obtener mejores resultados para una función prueba dada.

3.3.1. Combinación lineal de funciones

En vez de hacer que $|\psi\rangle$ dependa de un parámetro como en la ecuación 3.19, definimos a la función prueba como una combinación lineal de funciones:

$$|\psi\rangle := \sum_{j=0}^N c_j |\phi_j\rangle, \quad (3.20)$$

Las funciones $|\phi_j\rangle$ son linealmente independientes (no necesariamente ortogonales) y se denominan como funciones generadoras. La elección de las funciones generadoras al igual que la de los coeficientes c_j es completamente arbitraria.

Al utilizar la función prueba de 3.20 en la ecuación 3.19, se obtiene un nuevo funcional que depende de los coeficientes c_j :

$$\begin{aligned} E_{var} &:= \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ &= \frac{\sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N c_i^* c_j S_{ij}} \geq E_0, \end{aligned} \quad (3.21)$$

donde $H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$ y $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$. Como el Hamiltoniano es un operador Hermitiano, se tiene que $H_{ij} = H_{ji}$; asimismo, en el espacio de Hilbert se cumple la relación $S_{ij} = S_{ji}$.

Para minimizar a E_{var} con respecto a los coeficientes c_i , derivamos a 3.21 con respecto a c_k . Se puede ver que $\frac{\partial c_i}{\partial c_k} = \delta_{ik}$ y si asumimos que $c_i^* = c_i$ (por simplicidad matemática), entonces se obtiene la expresión

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E_{var}}{\partial c_k} &= \frac{\left(\sum_i^N \sum_j^N (c_i^* \delta_{jk} + c_j \delta_{ik}) H_{ij} \right) \left(\sum_i^N \sum_j^N c_i^* c_j S_{ij} \right) - \left(\sum_i^N \sum_j^N c_i^* c_j H_{ij} \right) \left(\sum_i^N \sum_j^N (c_i^* \delta_{jk} + c_j \delta_{ik}) S_{ij} \right)}{\left(\sum_i^N \sum_j^N c_i^* c_j S_{ij} \right)^2} \\
 &= \frac{2 \sum_j^N c_j H_{kj} - 2 E_{var} \sum_j^N c_j S_{kj}}{\sum_i^N \sum_j^N c_i^* c_j S_{ij}}.
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

En el mínimo de E_{var} se tiene que cumplir que $\frac{\partial E_{var}}{\partial c_k} = 0$. Por lo que para cada k se obtiene la ecuación

$$\sum_{j=0}^N c_j (H_{kj} - E_{var} S_{kj}) = 0. \tag{3.23}$$

Si se definen las matrices $\mathbf{H} = [H_{ij}]_{N \times N}$ y $\mathbf{S} = [S_{ij}]_{N \times N}$, entonces las N ecuaciones de la forma 3.23 se pueden expresar en forma matricial:

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{H} - E_{var} \mathbf{S}) \mathbf{c} &= 0 \\
 \mathbf{H} \mathbf{c} &= E_{var} \mathbf{S} \mathbf{c},
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

donde $\mathbf{c} = (c_1, c_2, \dots, c_N)$. La ecuación 3.24 representa al problema generalizado de eigenvalores con eigenvector \mathbf{c} . Este formalismo es llamado el método variacional lineal y permite aproximar a la función del estado base mediante una expansión lineal de funciones arbitrarias, las cuales se escogen con base en argumentos físicos.

3.3.2. Generalización del método para un Hamiltoniano matricial de 4×4

El método variacional lineal se puede aplicar para el Hamiltoniano

$$H = \begin{bmatrix} \hat{h}_{11} & \hat{h}_{12} & \hat{h}_{13} & \hat{h}_{14} \\ \hat{h}_{21} & \hat{h}_{22} & \hat{h}_{23} & \hat{h}_{24} \\ \hat{h}_{31} & \hat{h}_{32} & \hat{h}_{33} & \hat{h}_{34} \\ \hat{h}_{41} & \hat{h}_{42} & \hat{h}_{43} & \hat{h}_{44} \end{bmatrix}. \quad (3.25)$$

En este caso, las funciones prueba tienen la forma

$$|\psi\rangle = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \end{bmatrix}, \quad \text{donde } f_\nu = \sum_{j=0}^N c_j^{(\nu)} |\phi_j^{(\nu)}\rangle. \quad (3.26)$$

Con la función 3.26 podemos calcular a $\langle\psi|H|\psi\rangle$ y $\langle\psi|\psi\rangle$ y vemos que solo los términos que involucran a f_ν dependen de los coeficientes $c_j^{(\nu)}$. Si además se tiene que H es Hermitiano (i. e. $\hat{h}_{\nu l} = \hat{h}_{l\nu}^\dagger$), entonces se obtiene que

$$\frac{\partial}{\partial c_k^{(\nu)}} \langle\psi|H|\psi\rangle = 2 \sum_{j=0}^N \left[c_j^{(1)} (\hat{h}_{\nu 1})_{kj} + c_j^{(2)} (\hat{h}_{\nu 2})_{kj} + c_j^{(3)} (\hat{h}_{\nu 3})_{kj} + c_j^{(4)} (\hat{h}_{\nu 4})_{kj} \right], \quad (3.27)$$

para $\nu = 1, \dots, 4$ y donde $(\hat{h}_{\nu l})_{ij} = \langle\phi_i^{(\nu)}|\hat{h}_{\nu l}|\phi_j^{(l)}\rangle$; similarmente,

$$\frac{\partial}{\partial c_k^{(\nu)}} \langle\psi|\psi\rangle = 2 \sum_{j=0}^N c_j^{(\nu)} S_{kj}^\nu, \quad (3.28)$$

donde $S_{ij}^\nu = \langle\phi_i^{(\nu)}|\phi_j^{(l)}\rangle$.

Al igual que en la sección anterior, calculamos que

$$\frac{\partial E_{var}}{\partial c_k^{(\nu)}} = \frac{\partial}{\partial c_k^{(\nu)}} \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} \left(\frac{\partial}{\partial c_k^{(\nu)}} \langle\psi|H|\psi\rangle - E_{var} \frac{\partial}{\partial c_k^{(\nu)}} \langle\psi|\psi\rangle \right). \quad (3.29)$$

Aquí también se busca el valor de los coeficientes $c_k^{(\nu)}$ tal que $\frac{\partial E_{var}}{\partial c_k^{(\nu)}} = 0$. Si usamos lo anterior en conjunto con las ecuaciones 3.27 y 3.28 llegamos a las expresiones que

nos dan los valores de $c_k^{(\nu)}$. Éstas son:

$$\sum_{j=0}^N \left[c_j^{(1)} \left(\hat{h}_{\nu 1} \right)_{kj} + c_j^{(2)} \left(\hat{h}_{\nu 2} \right)_{kj} + c_j^{(3)} \left(\hat{h}_{\nu 3} \right)_{kj} + c_j^{(4)} \left(\hat{h}_{\nu 4} \right)_{kj} - E_{var} c_j^{(\nu)} S_{kj}^{\nu} \right] = 0. \quad (3.30)$$

Las cuatro ecuaciones de la forma 3.30 se pueden representar en forma matricial como

$$\begin{pmatrix} \left[\left(\hat{h}_{11} \right)_{ij} \right] & \left[\left(\hat{h}_{12} \right)_{ij} \right] & \left[\left(\hat{h}_{13} \right)_{ij} \right] & \left[\left(\hat{h}_{14} \right)_{ij} \right] \\ \left[\left(\hat{h}_{21} \right)_{ij} \right] & \left[\left(\hat{h}_{22} \right)_{ij} \right] & \left[\left(\hat{h}_{23} \right)_{ij} \right] & \left[\left(\hat{h}_{24} \right)_{ij} \right] \\ \left[\left(\hat{h}_{31} \right)_{ij} \right] & \left[\left(\hat{h}_{32} \right)_{ij} \right] & \left[\left(\hat{h}_{33} \right)_{ij} \right] & \left[\left(\hat{h}_{34} \right)_{ij} \right] \\ \left[\left(\hat{h}_{41} \right)_{ij} \right] & \left[\left(\hat{h}_{42} \right)_{ij} \right] & \left[\left(\hat{h}_{43} \right)_{ij} \right] & \left[\left(\hat{h}_{44} \right)_{ij} \right] \end{pmatrix} \mathbf{C} = \begin{pmatrix} [S_{ij}^1] & 0 & 0 & 0 \\ 0 & [S_{ij}^2] & 0 & 0 \\ 0 & 0 & [S_{ij}^3] & 0 \\ 0 & 0 & 0 & [S_{ij}^4] \end{pmatrix} \mathbf{C}, \quad (3.31)$$

donde $\left[\left(\hat{h}_{\nu l} \right)_{ij} \right]$ y $[S_{ij}^{\nu}]$ son a su vez matrices de $N \times N$ y $\mathbf{C} = \left(c_1^{(1)}, \dots, c_N^{(1)}, c_1^{(2)}, \dots, c_N^{(2)}, c_1^{(3)}, \dots, c_N^{(3)}, c_1^{(4)}, \dots, c_N^{(4)} \right)$. Esta ecuación es análoga a 3.24 y será útil cuando analicemos los estados de espín en excitones.

Capítulo 4

Hipótesis y Objetivos

4.1. Hipótesis

La energía de amarre de los excitones en fosforeno será modificada por la presencia del acoplamiento espín-órbita extrínseco tipo Rashba. Además, se podrá romper la degeneración de estados de excitones con diferentes configuraciones de espín.

4.2. Objetivos

4.2.1. Objetivo General

Observar el efecto que tiene el acoplamiento espín-órbita extrínseco de Rashba en las energías de los estados de excitones en fosforeno.

4.2.2. Objetivos Específicos

Obtener la estructura de bandas del fosforeno mediante cálculos de primeros principios utilizando la paquetería VASP.

Calcular las masas efectivas de los electrones y huecos en las bandas de conducción y de valencia alrededor del punto Γ en la zona de Brilluoin para las direcciones zig-zag y brazo de silla.

4.2. OBJETIVOS

Utilizar el método variacional lineal para encontrar una solución numérica de los primeros estados del excitón de Wannier en fosforeno.

Encontrar una solución de los primeros estados de la ecuación de Wannier con el efecto Rashba extrínseco mediante el método variacional lineal generalizado.

Capítulo 5

Excitones en fosforeno

5.1. Estructura de bandas y masas efectivas

Como primer paso en nuestra metodología, comenzamos encontrando las masas efectivas de los electrones y huecos en fosforeno. Éstas se pueden calcular a partir de la estructura de bandas del material. Para esto, utilizamos la teoría del funcional de la densidad[41] a través de la paquetería *Vienna ab initio Simulation Package* (VASP)[42] en conjunto con los pseudopotenciales contemplados por la aproximación generalizada de gradientes de Perdew-Burke-Ernzerhof[43]. Adicionalmente, se introdujo el funcional híbrido de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)[44] con el objetivo de hacer una corrección a la banda prohibida del material.

En nuestros cálculos utilizamos un radio de corte de 400 eV al igual que un malla de puntos k de $10 \times 10 \times 2$ en la zona de Brillouin. Dichos parámetros fueron optimizados para obtener una precisión del orden de meV en la energía del sistema. Se definió una celda unitaria que, al ser trasladada a lo largo del plano xy , reprodujera una monocapa de fosforeno. Esta celda se construyó de tal forma que se generara un espacio de 20 Å entre cada capa de fosforeno, lo que permite simular la física de un sistema bidimensional. Antes de calcular la estructura de bandas, relajamos la estructura del material y obtuvimos los parámetros de red $a = 3.299$ Å y $b = 4.618$ Å; estos valores concuerdan con otros trabajos computacionales[45]. Adicionalmente, el criterio de convergencia de energía fue de $10^{-4}eV$ para la relajación estructural y

de $10^{-7} eV$ para el cálculo de propiedades electrónicas.

La estructura de bandas resultante de estos cálculos de primeros principios se muestra en la figura 5.1. Debido a que el objetivo principal de realizar estos cálculos es obtener las masas efectivas de fosforeno, definimos la considerable cantidad de 150 puntos k entre cada punto de alta simetría.

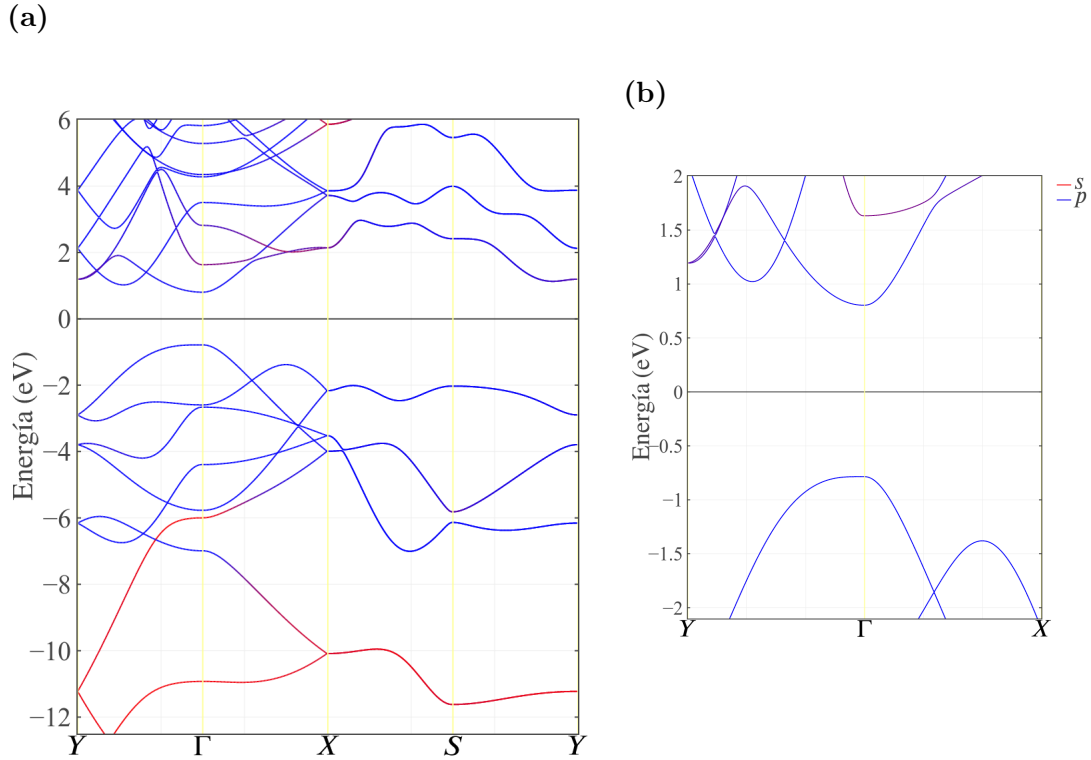


Figura 5.1: **a)** Estructura de bandas de una monocapa de fosforeno donde se proyectan las contribuciones de los orbitales s y p . La banda de valencia se conforma casi en su totalidad por orbitales p_z , mientras que en la banda de conducción existe una mayor influencia de los orbitales p_x y p_y . Los puntos de simetría en la zona de Brilluoin son: $Y = (1/2, 0)$, $\Gamma = (0, 0)$, $X = (0, 1/2)$ y $S = (1/2, 1/2)$. Esta estructura de bandas es muy parecida a la que obtienen Popović et. al.[2], donde implementan la misma teoría con pseudopotenciales similares. **b)** Banda prohibida directa de 1.59 eV en el punto Γ .

Los resultados de la teoría del funcional de la densidad establecen que el fosforeno negro tiene una banda prohibida directa de 1.59 eV, como se observa en la figura 5.1 (b). Este valor es muy parecido al calculado en otros trabajos teóricos[2, 46], lo cual respalda la validez de la estructura de bandas para poder calcular las masas efectivas.

Cada banda de la figura 5.1 representa una relación de dispersión de los electrones

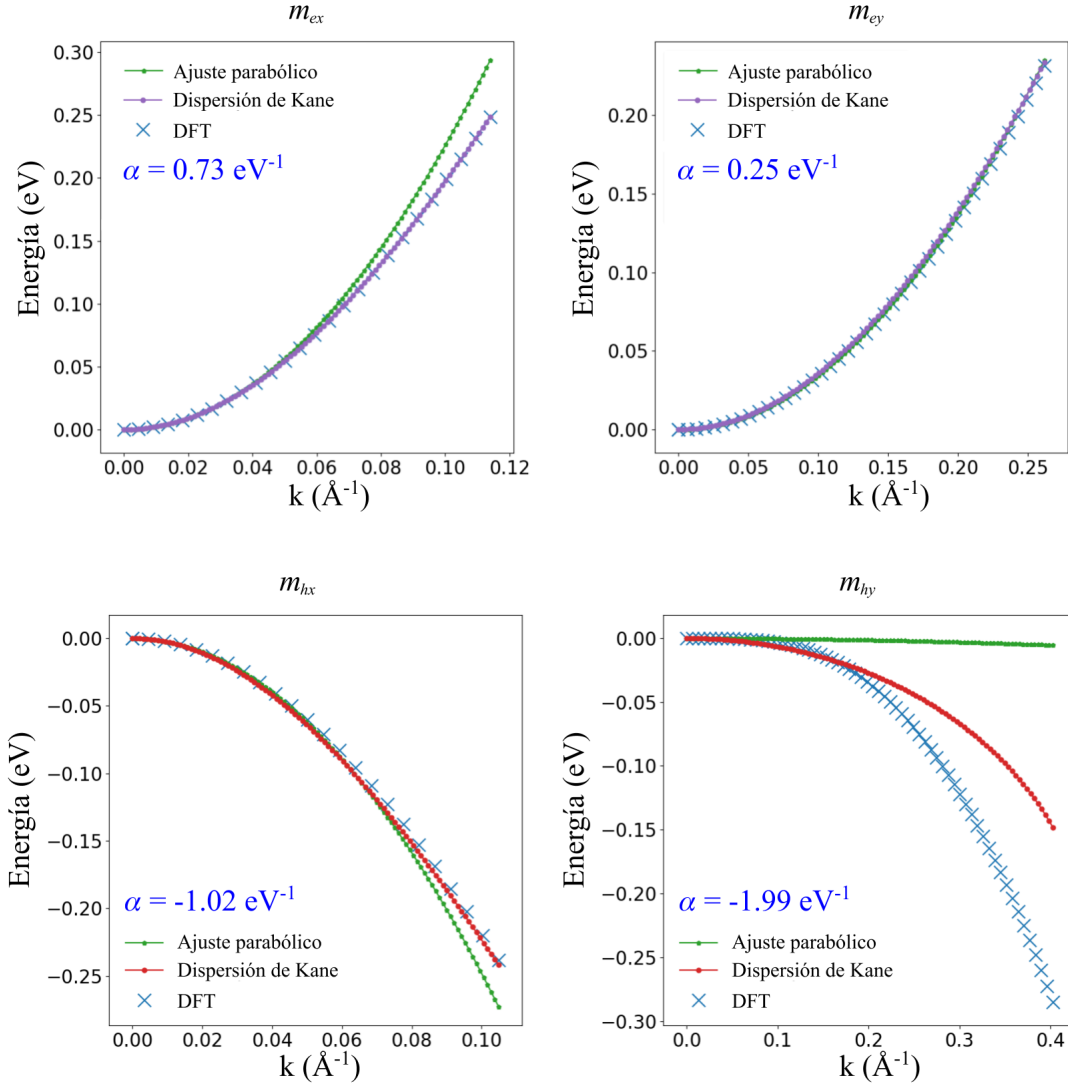


Figura 5.2: Las energías de las bandas de valencia y de conducción obtenidas mediante cálculos de primeros principios (DFT) para las trayectorias $Y-\Gamma$ y $\Gamma-X$. Se muestran un ajuste parabólico de mínimos cuadrados y la dispersión casi lineal de Kane. Los puntos que se muestran son cercanos al punto Γ , donde los valores de energía son menores que 0.30eV . También se muestran los parámetros α obtenidos que fueron utilizados para calcular las masas efectivas m_i ($i = ex, ey, hx, hy$) de la tabla 5.1

en el material. Esto arroja diferentes expresiones algebraicas que pueden usarse para calcular las masas efectivas alrededor de un punto en alguna de las bandas. Para el problema de excitones, nos enfocamos en las bandas de conducción y de valencia en el punto Γ porque es ahí donde ocurren las transiciones ópticas. Nótese que la curvatura de las bandas de valencia y de conducción es diferente para las distintas trayectorias

$Y-\Gamma$ y $\Gamma-X$; este es el origen de las masas efectivas anisotrópicas.

Para el caso de fosforeno, calculamos las masas efectivas usando tanto el ajuste parabólico convencional, como la relación de dispersión de Kane (sección A.2). En la figura 5.2 se muestran ambos ajustes en conjunto con los puntos de las bandas de conducción y de valencia obtenidos mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT). Los valores que se muestran se encuentran alrededor del punto Γ .

En todos los casos vemos que el ajuste de la dispersión de Kane se acerca más a los puntos de la estructura de bandas en comparación con el ajuste parabólico. De hecho en todos los casos (a excepción del caso de m_{hy}) la dispersión de Kane es prácticamente indistinguible de la estructura de bandas. Con base en esto, utilizamos las masas efectivas que se calculan por medio de este método, las cuales se muestran en la siguiente tabla:

	$m_{ex}(m_0)$	$m_{ey}(m_0)$	$m_{hx}(m_0)$	$m_{hy}(m_0)$
Este trabajo	0.17	1.06	0.14	5.95
Ref. [2]	0.17	1.26	0.16	5.50
Ref. [26]	0.16	1.13	–	–
Ref. [46]	0.15	1.24	0.14	5.92
Ref. [47]	0.46	1.12	0.23	1.61

Tabla 5.1: Valores obtenidos de las masas efectivas comparados con los resultados de otros trabajos teóricos. Se muestran las masas efectivas de los electrones (m_e) y huecos (m_h) en las direcciones x y y en términos de la masa del electrón en reposo (m_0).

Se puede observar una gran diferencia en las masas efectivas correspondientes a diferentes direcciones, tanto para el electrón como para el hueco. Estos valores indican que la movilidad de los portadores de carga en la dirección x es considerablemente mayor que la movilidad en la dirección y . Además, las masas efectivas obtenidas son muy parecidas a las de otros trabajos que las calculan utilizando diferentes métodos (tabla 5.1), lo que sustenta el uso de estos valores en nuestro trabajo.

5.2. Ecuación de Wannier anisotrópica

Como se vio en la sección anterior, los portadores de carga en fosforeno tienen masas efectivas diferentes para distintas direcciones (tabla 5.1). Si se toma en cuenta lo anterior en el desarrollo presentado en la sección 3.1.1, entonces se obtiene el Hamiltoniano efectivo que describe a los excitones en fosforeno:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(r). \quad (5.1)$$

Aquí $\mu_i = \frac{m_{ei}m_{hi}}{m_{ei} + m_{hi}}$ ($i = x, y$) representa a las masas reducidas correspondientes a las direcciones de zig-zag (eje x) y de brazo de silla (eje y), donde m_{ei} y m_{hi} son las respectivas masas efectivas del electrón y del hueco en la dirección $i = x, y$. El término $V(r)$ representa el potencial Rytova-Keldysh introducido en la sección 3.1.2.

Debido a la dificultad de encontrar una solución exacta al problema de eigenvalores del Hamiltoniano 5.1, optamos por usar el método variacional lineal (sección 3.3) para encontrar los primeros estados de excitones de forma numérica. En los problemas de excitones, es común que las funciones prueba que se eligen sean las eigenfunciones del átomo de hidrógeno. Sin embargo, la diferencia del momento en distintas direcciones introduce una asimetría rotacional que ocasiona que el Hamiltoniano 5.1 no commute con el operador de momento angular. Por lo tanto, las eigenfunciones del átomo de hidrógeno no son adecuadas para describir la anisotropía del problema.

Para elegir acertadamente la función prueba, primero realizamos el cambio de coordenadas propuesto por Rodin *et. al.* [48]:

$$\tilde{x} = \sqrt{\frac{\mu_x}{2\bar{\mu}m_0}}x, \quad \tilde{y} = \sqrt{\frac{\mu_y}{2\bar{\mu}m_0}}y, \quad \bar{\mu} = \frac{\mu_x\mu_y}{\mu_x + \mu_y} \frac{1}{m_0}. \quad (5.2)$$

En este sistema de coordenadas, el Hamiltoniano efectivo toma la forma

$$H = -\frac{\hbar^2}{4\bar{\mu}m_0} \tilde{\nabla}^2 + V(\tilde{r}\sqrt{1 + \beta\cos(2\theta)}), \quad (5.3)$$

donde $\beta = \frac{\mu_y - \mu_x}{\mu_y + \mu_x}$, m_0 es la masa del electrón en reposo, $\tilde{\nabla} = \hat{i}\frac{\partial}{\partial \tilde{x}} + \hat{j}\frac{\partial}{\partial \tilde{y}}$, $\tilde{r} =$

$\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}$ y θ es el ángulo polar en el nuevo sistema de coordenadas. Adicionalmente, la transformación 5.2 es consistente en cuanto a que $\tilde{x} = x$ y $\tilde{y} = y$ cuando $\mu_x = \mu_y$.

Se puede observar que el parámetro β determina la asimetría rotacional del potencial V en 5.3. Esto, sumado a que β es proporcional a la diferencia de las masas efectivas en distintas direcciones, establece que β caracteriza a la anisotropía en el material. Como las masas reducidas son definidas positivas, en los materiales muy anisotrópicos se tendrán valores de $|\beta|$ muy cercanos a 1.

En el nuevo sistema de coordenadas, el estado base del átomo de hidrógeno bidimensional tiene la forma

$$\psi_{100}^H(\tilde{r}, \theta) \approx e^{-\frac{\tilde{r}}{a_0}} = e^{-\frac{1}{\tilde{a}_0} \cdot \sqrt{\mu_x x^2 + \mu_y y^2}}, \quad (5.4)$$

donde a_0 es el radio de Bohr y $\tilde{a}_0 = a_0 \sqrt{2\bar{\mu}m_0}$. Cuando esta función es evaluada cerca del eje x ($y \approx 0$), la contribución de μ_x adquiere mayor peso. Similarmente, μ_y tiene una mayor contribución cuando $x \approx 0$. Esto indica que una función de la forma 5.4 puede contener la parte anisotrópica de las eigenfunciones de 5.1.

La discusión anterior sugiere que para encontrar los primeros estados de 5.1 se puede utilizar el método variacional lineal con el Hamiltoniano 5.3 usando la función prueba

$$\psi_{n,m}(\tilde{r}, \theta) = A_{n,m} \sum_{i=0}^N c_i^{n,m} \phi_i^{(m)}(\tilde{r}, \theta), \quad (5.5)$$

donde $\phi_i^{(m)}(\tilde{r}, \theta) = e^{im\theta} \tilde{r}^{|m|} e^{-\zeta_i \tilde{r}}$ representa a las funciones generadoras y $A_{n,m}$ es una constante de normalización. La forma de las funciones generadoras $\phi_i^{(m)}$ tiene base en las soluciones al átomo de hidrógeno en dos dimensiones [49] y, en este sentido, n denota el número cuántico principal y m el número cuántico asociado al momento angular. Los parámetros ζ_i se escogen de tal forma que abarquen un gran rango de longitudes y así describan la extensión espacial del excitón. Aquí se elige la progresión $\zeta_i = \zeta_1 \left(\frac{\zeta_N}{\zeta_1} \right)^{\frac{i-1}{N-1}}$, donde se define $\zeta_1 = 1.2 \times 10^{-2} a_0^{-1}$ y $\zeta_N = 3.5 \times 10^2 a_0^{-1}$. Esta secuencia fue definida por Mireles *et. al.*[50] y otorgó ventajas computacionales para

calcular las energías de enlace de aceptores en GaN y AlN. Adicionalmente, en este trabajo usamos un valor de $N = 30$.

Con las funciones generadoras definidas, se procede a calcular los elementos de matriz de la ecuación 3.24 con el Hamiltoniano de la forma 5.3. Éstos son S_{ij} y $H_{ij} = K_{ij} + V_{ij}$, donde K_{ij} contiene la parte cinética y V_{ij} la parte potencial. Dichos elementos se calculan de la siguiente forma

$$\begin{aligned}
 S_{ij} &= \langle \phi_i^{(m)} | \phi_j^{(m)} \rangle = 2\pi \int_0^\infty \tilde{r}^{2|m|+1} e^{-(\zeta_i + \zeta_j)\tilde{r}} d\tilde{r} = \frac{2\pi\Gamma(2|m| + 2)}{(\zeta_i + \zeta_j)^{2|m|+2}}; \\
 K_{ij} &= \left\langle \phi_i^{(m)} \left| -\frac{\hbar^2}{4\tilde{\mu}m_0} \tilde{\nabla}^2 \right| \phi_j^{(m)} \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{4\tilde{\mu}m_0} \int_0^\infty \tilde{r}^{2|m|} [\zeta_j^2 \tilde{r} - \zeta_j(2|m| + 1)] e^{-(\zeta_i + \zeta_j)\tilde{r}} d\tilde{r} \\
 &= \frac{\pi\hbar^2 \zeta_i \zeta_j \Gamma(2|m| + 2)}{2\tilde{\mu}m_0 (\zeta_i + \zeta_j)^{2|m|+2}}, \\
 V_{ij} &= \left\langle \phi_i^{(m)} \left| V\left(\tilde{r}\sqrt{1 + \beta\cos(2\theta)}\right) \right| \phi_j^{(m)} \right\rangle \\
 &= \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \tilde{r}^{2|m|+1} e^{-(\zeta_i + \zeta_j)\tilde{r}} V\left(\tilde{r}\sqrt{1 + \beta\cos(2\theta)}\right) d\tilde{r} d\theta
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

donde Γ denota a la función Gamma, e a la carga del electrón y V es el potencial de Rytova-Keldysh. La integral que corresponde a los elementos V_{ij} es difícil de resolver analíticamente. Debido a esto, optamos por calcular a V_{ij} de forma numérica, a diferencia de K_{ij} y S_{ij} que tienen una expresión analítica. Los detalles computacionales se basan en las aproximaciones desarrolladas por J. N. Newmann [51].

5.3. Estados de excitones

En esta sección se describen los resultados de la solución a la ecuación 3.24 con los elementos de matriz y las masas efectivas presentados en las secciones 5.2 y 5.1. Con base en datos experimentales publicados, calculamos los estados de excitones para tres casos diferentes: fosforeno en el vacío [52], fosforeno depositado sobre un sustrato

de SiO₂ [53] y fosforeno encapsulado por hBN [54]. Cada caso entra en el formalismo por medio del parámetro κ en el potencial de Rytova-Keldysh. Se tienen valores de $\kappa = 1.0, 2.4$ y 4.5 para los casos mencionados, respectivamente. Adicionalmente, se utiliza el valor de $N = 30$ en la ecuación 5.4 y se define que $r_0 = 25.0 \text{ \AA}$ en el potencial de Rytova-Keldysh; r_0 fue calculado en otro trabajo [47] para describir a una monocapa de fosforeno.

	(1, 0)	(2, 0)	(2, 1)	(3, 0)	(3, 1)	(3, 2)
Vacío ($\kappa = 1.0$)	-737	-306	-381	-65	-207	-235
Sustrato de SiO ₂ ($\kappa = 2.4$)	-392	-112	-145	-53	-63	-70
Encapsulado con hBN ($\kappa = 4.5$)	-213	-44	-56	-19	-22	-23

Tabla 5.2: Energías en meV de los estados de excitones de una monocapa de fosforeno en diferentes condiciones. Cada estado se representa con la forma $(n, |m|)$, donde n es el número cuántico principal y m es el número cuántico asociado al momento angular. Los estados con un mismo valor de m pero con signos opuestos se encuentran degenerados.

En la tabla 5.2 se muestran las energías asociadas a diferentes estados de excitones en fosforeno. En general, observamos que las energías de amarre de los excitones dependen considerablemente del ambiente óptico donde se encuentra el fosforeno. Cuando la permitividad del ambiente es mucho menor que la de fosforeno ($\kappa = 1.0$), las energías de excitones son muy grandes; mientras que si el ambiente tiene una permitividad cercana a la del fosforeno, las energías de excitones disminuyen significativamente. Para visualizar las diferencias entre las energías de diferentes estados, graficamos los espectros de energía en la figura 5.3.

Una observación importante es que no hay degeneración en los estados con un mismo valor de n pero diferentes valores de $|m|$, lo cual se opone a lo que ocurre en los estados del átomo de hidrógeno [49]. Esto se debe a que en el potencial de Coulomb existe una simetría inusual que determina la conservación del vector de Runge-Lenz. Esta simetría no está presente en el potencial de Rytova-Keldysh y por ende no existe esta degeneración. Asimismo, la diferencia entre las energías de los

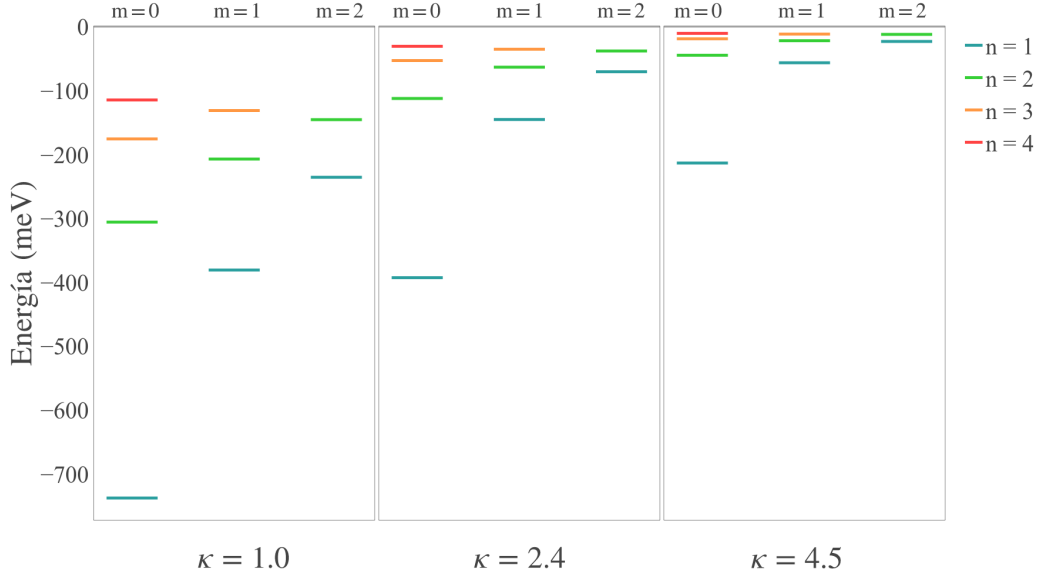


Figura 5.3: Espectros de energía de los estados de excitones en distintos medios ópticos denotados por el valor de κ correspondiente. Cada columna de líneas corresponde a un valor de $|m|$ y cada nivel de energía tiene un color característico.

estados (n, m_1) y (n, m_2) disminuye a medida que κ aumenta (esto se puede ver en la figura 5.3). Si κ aumenta lo suficiente, la degeneración de dichos estados aparece. Lo anterior se explica notando que un valor de κ lo suficientemente grande significa una homogeneidad del espacio; en otras palabras, como si la película delgada no existiera. En este caso, el potencial de Rytova-Keldysh toma la forma del potencial clásico de Coulomb y la degeneración reaparece en el problema.

	Este trabajo	Resultados experimentales
Vacío	-737	-762 [52]
Sustrato de SiO ₂	-392	-300 [53], -316 [52]*
Encapsulado de hBN	-213	-100 [54]

Tabla 5.3: Energías en meV de amarre de excitones en fosforeno calculadas en este trabajo comparadas con las reportadas en otros estudios experimentales. *La referencia [52] reporta un valor de -316 meV para fosforeno sobre un sustrato de polidimetilsiloxano, el cual tiene una constante dieléctrica similar a la de SiO₂.

Con el objetivo de verificar la validez de nuestros resultados, comparamos las energías de amarre obtenidas de los excitones con los valores reportados por trabajos experimentales (tabla 5.3). La energía calculada para el caso de fosforeno en vacío

concuera acertadamente con el valor experimental. En los otros dos casos, también existe concordancia con los datos experimentales aunque hay una mayor discrepancia que en el caso de fosforeno en vacío. Esto puede deberse a que al depositar al fosforeno sobre un sustrato, se genera cierto estrés en su estructura que modifica la estructura de bandas y por consiguiente las masas efectivas. Lo anterior fue estudiado por Baisheng Sa *et. al.* [46], donde encontraron que las masas efectivas cambian significativamente para una deformación mayor o igual al 5%.

Ahora utilizamos nuestro modelo para analizar la relación entre las energías de amarre de excitones con el número de capas de fosforeno. Para esto, se calculan las energías de excitones en el caso de fosforeno en vacío con diferentes valores de r_0 . Con base en la definición de r_0 (ecuación 3.13) podemos relacionar el grosor del material con $\frac{2r_0}{\epsilon}$, donde ϵ es la constante dieléctrica del fósforo negro. En la figura 5.4 se observa que los excitones en fosforeno tienen una alta energía de amarre para valores pequeños de $\frac{2r_0}{\epsilon}$; es decir, los excitones tienen una mayor energía en una película de menor grosor.

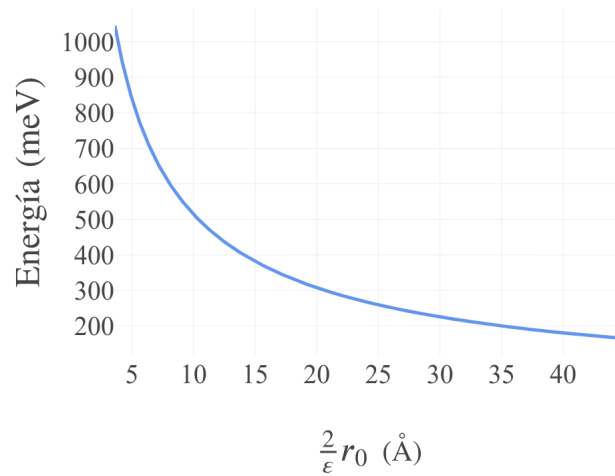


Figura 5.4: Energías de amarre de excitones en fosforeno estando en el vacío correspondientes al estado base. Éstas se muestran en función del grosor del material.

La disminución de la energía a causa del aumento del grosor del material se debe a un incremento en el apantallamiento de las interacciones eléctricas en fosforeno. Esto se traduce en que el potencial efectivo entre dos cargas en el material se ve reducido

por el efecto que tienen el resto de las partículas del material. Dicho efecto se atenúa si las dimensiones del material se reducen. En este sentido, la interacción eléctrica entre un electrón y un hueco en fosforeno es mayor en comparación con el material en bulto y esto resulta en energías de amarre más grandes.

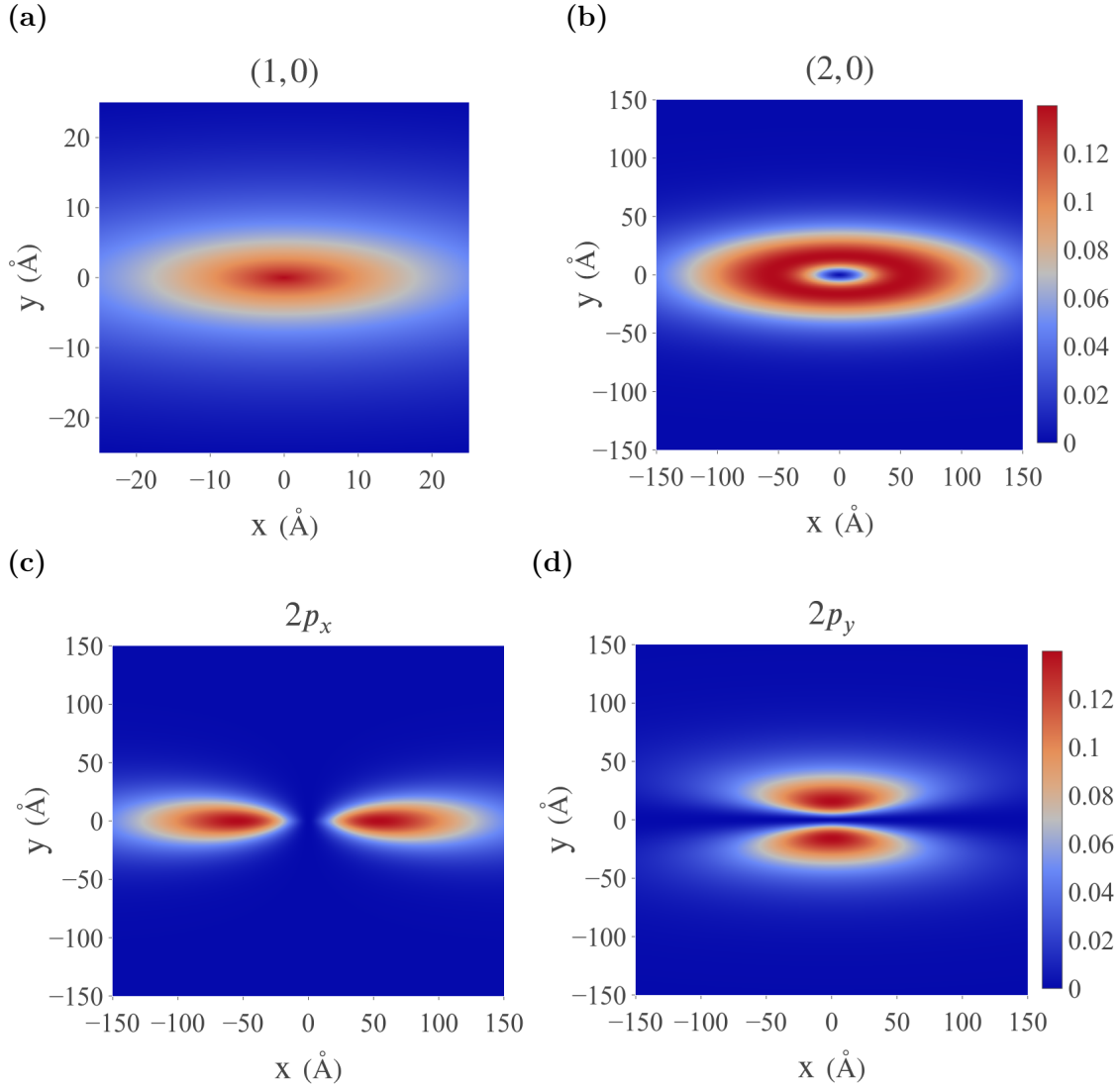


Figura 5.5: *a)* y *b)* Densidad de probabilidad de las funciones pruebas optimizadas correspondientes a los estados $(1, 0)$ y $(2, 0)$. *c)* y *d)* Orbitales $2p_x$ y $2p_y$ correspondientes a las combinaciones lineales de los estados $(2, 1)$ y $(2, -1)$.

Para concluir la discusión de excitones en fosforeno, calculamos la densidad de probabilidad de diferentes estados de excitones en el espacio. Ésta se obtiene mediante el módulo cuadrado de la función 5.4 con los coeficientes optimizados para cada estado.

Las densidades de probabilidad para diferentes puntos del espacio se ilustran en la figura 5.5.

La forma elipsoidal de las densidades de probabilidad en la figura 5.5 se debe a la anisotropía del fosforeno. Aquí, una mayor masa efectiva significa que el orbital estará más localizado. En el caso de fosforeno, μ_x es menor que μ_y , lo que implica que el excitón se extiende más a lo largo de la dirección x y por tanto se obtienen las formas elipsoidales. Más aún, la anisotropía de los estados de excitones se observa predominantemente en la diferencia de la forma de los orbitales $2p_x$ y $2p_y$. Adicionalmente, podemos observar que el radio del excitón abarca a varias celdas unitarias en el material. Lo anterior es consistente con el uso del formalismo del excitón de Wannier para este problema.

Capítulo 6

Excitones con Acoplamiento Espín-Órbita

Hasta el momento, hemos descrito a los excitones en fosforeno sin considerar la contribución del espín al sistema. En este capítulo, presentamos un modelo basado en el formalismo de excitones de Wannier que incluye al efecto Rashba en fosforeno. Antes de introducir el Hamiltoniano efectivo adecuado para el problema, nuestra discusión comienza por describir los estados de espín en los excitones.

En la sección 3.2.1 se estableció la forma del Hamiltoniano que describe tanto a un electrón como a un hueco en fosforeno con acoplamiento espín-órbita de Rashba. No obstante, un excitón corresponde a un sistema de dos partículas y obtener el análogo a la ecuación 3.18 no es trivial. Para resolver esto, en la siguiente sección comenzamos describiendo los estados de espín de un excitón, lo cual será la base del resto del capítulo.

6.1. Espín de excitones

El hueco y el electrón en un excitón tienen valores de espín de $\frac{\hbar}{2}$. El espín de cada partícula tiene dos estados posibles y se representa a través de los eigenestados $|e\rangle$ y $|h\rangle$ pertenecientes a los operadores de espín del electrón y del hueco, respectivamente. Por consiguiente, el espín del excitón tiene cuatro estados posibles descritos como:

$$|e^s h^t\rangle, \quad s, t = \uparrow, \downarrow. \quad (6.1)$$

donde $|e^s h^t\rangle = |e\rangle \otimes |h\rangle$. Estos estados son espinores de cuatro dimensiones que forman una base ortonormal y abarcan las posibles configuraciones de espín del sistema.

Sean \mathbf{S}_e y \mathbf{S}_h los operadores de espín del excitón que actúan sobre la parte del electrón y del hueco, respectivamente. Para estos se tienen las relaciones

$$\begin{aligned} S_{ex} |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle &= \frac{\hbar}{2} |e^{\downarrow,\uparrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle, & S_{ey} |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle &= \pm i \frac{\hbar}{2} |e^{\downarrow,\uparrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle, & S_{ez} |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle &= \frac{\hbar}{2} |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle; \\ S_{hx} |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle &= \frac{\hbar}{2} |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\downarrow,\uparrow}\rangle, & S_{hy} |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle &= \pm i \frac{\hbar}{2} |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\downarrow,\uparrow}\rangle, & S_{hz} |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle &= \frac{\hbar}{2} |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Tomando en cuenta lo anterior, se tiene que $\mathbf{S} = \mathbf{S}_e + \mathbf{S}_h$ es el operador de espín del excitón, puesto que éste es el generador de rotaciones en el sistema entero. Asimismo, la ecuación 6.2 nos dice que los eigenvalores asociados a los operadores S^2 y S_z son respectivamente $s = 1, 0$ y $s_z = 1, 0, -1$. Adicionalmente, S_{ex} , S_{ey} , S_{hx} y S_{hy} son de gran interés para nuestro análisis ya que éstos constituyen a la expresión del acoplamiento espín-órbita de Rashba (sección 3.2.1).

Para establecer una similitud con la ecuación 3.16, definimos a $\boldsymbol{\tau}_{e,h} = \frac{2}{\hbar} \mathbf{S}_{e,h}$. Es conveniente representar a los operadores τ_i en forma matricial en la base 6.1. Si utilizamos las relaciones 6.2 y las propiedades de ortogonalidad de la base 6.1, entonces se obtiene que

$$\begin{aligned}
 \tau_{ex} &= \begin{matrix} & e^\uparrow h^\uparrow & e^\uparrow h^\downarrow & e^\downarrow h^\uparrow & e^\downarrow h^\downarrow \\ \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, & \tau_{ey} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{bmatrix}, \\
 \tau_{hx} &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, & \tau_{hy} &= \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{bmatrix}.
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

Las matrices 6.3 son una generalización de las matrices de Pauli para un sistema acoplado de dos fermiones y desempeñan un papel importante en nuestro análisis.

6.2. Hamiltoniano efectivo

En la sección 5.1 vimos que la estructura de bandas del fosforeno es asimétrica alrededor del punto Γ . Esto no solo ocasiona diferentes masas efectivas para diferentes direcciones en el material, sino también una diferencia en el coeficiente de Rashba para distintas direcciones. Adicionalmente, existe un acoplamiento espín-órbita asociado tanto al electrón como al hueco. Consecuentemente, el Hamiltoniano que describe a los excitones en fosforeno con acoplamiento espín-órbita tiene la forma

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{p_{hx}^2}{2m_{hx}} + \frac{p_{hy}^2}{2m_{hy}} + \frac{p_{ex}^2}{2m_{ex}} + \frac{p_{ey}^2}{2m_{ey}} + V(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|) \\
 &\quad + \frac{1}{\hbar} (\beta_y \tau_{hx} p_{hy} - \beta_x \tau_{hy} p_{hx}) + \frac{1}{\hbar} (\alpha_y \tau_{ex} p_{ey} - \alpha_x \tau_{ey} p_{ex}),
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

el cual tiene base en las ecuaciones 3.1 y 3.16. Aunque la ecuación 6.4 sea muy parecida a 3.18 en principio, éstas dos difieren en cuanto a que los operadores de espín de 3.18 corresponden a un sistema de $\pm \frac{\hbar}{2}$, mientras que los operadores de 6.4 correspon-

den a un sistema de cuatro grados de libertad. Aquí, β_i y α_i son los coeficientes de Rashba de la banda de valencia y la banda de conducción, respectivamente, para la dirección $i = x, y$. Además, τ_i son las matrices de la expresión 6.3 y todos los elementos correspondientes a la parte orbital están multiplicados por la matriz identidad de la base 6.1.

Sea \mathbf{P} el momento del centro de masa y \mathbf{p} el momento de las coordenadas relativas entre el electrón y el hueco. Si se utilizan las coordenadas de centro de masa y se toma en cuenta que $p_{ei} = \frac{m_{ei}}{M_i} P_i - p_i$ y $p_{hi} = \frac{m_{hi}}{M_i} P_i + p_i$ para $i = x, y$, entonces la expresión 6.4 se convierte en

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{P_x^2}{2M_x} + \frac{P_y^2}{2M_y} + \frac{p_x^2}{2\mu_x} + \frac{p_y^2}{2\mu_y} + V(r) \\
 & + \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\beta_y m_{hy}}{M_y} \tau_{hx} P_y - \frac{\beta_x m_{hx}}{M_x} \tau_{hy} P_x \right) + \frac{1}{\hbar} (\beta_y \tau_{hx} p_y - \beta_x \tau_{hy} p_x) \\
 & + \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\alpha_y m_{ey}}{M_y} \tau_{ex} P_y - \frac{\alpha_x m_{ex}}{M_x} \tau_{ey} P_x \right) - \frac{1}{\hbar} (\alpha_y \tau_{ex} p_y - \alpha_x \tau_{ey} p_x).
 \end{aligned} \tag{6.5}$$

La expresión anterior puede separarse en una parte asociada al centro de masa y la otra a las posiciones relativas del electrón y hueco. En tal sentido, una eigenfunción de 6.5 puede ser escrita como $|\psi\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} f(\mathbf{r}) |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle$, en semejanza con la sección 3.1.1. Con esto, la ecuación de Schrödinger derivada del Hamiltoniano 6.5 se escribe como

$$\begin{aligned}
 Ef(\mathbf{r}) |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle = & \left[\frac{\hbar^2 k_x^2}{2M_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2M_y} - \frac{\hbar^2}{2\mu_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(r) \right. \\
 & + \beta_y \tau_{hx} \left(\frac{k_y m_{hy}}{M_y} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) - \beta_x \tau_{hy} \left(\frac{k_x m_{hx}}{M_x} - i \frac{\partial}{\partial x} \right) \\
 & \left. + \alpha_y \tau_{ex} \left(\frac{k_y m_{ey}}{M_y} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) - \alpha_x \tau_{ey} \left(\frac{k_x m_{ex}}{M_x} + i \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] f(\mathbf{r}) |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle.
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

A primera instancia, la ecuación 6.6 establece que hay una dependencia entre la dinámica del centro de masa con el acoplamiento espín-órbita. No obstante, nuestro

interés se centra en las energías de los estados de excitones alrededor del punto Γ . En este sentido, tenemos que $k_x = k_y = 0$ y esto nos lleva a la expresión

$$E f(\mathbf{r}) |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(r) - i\beta_y \tau_{hx} \frac{\partial}{\partial y} + i\beta_x \tau_{hy} \frac{\partial}{\partial x} + i\alpha_y \tau_{ex} \frac{\partial}{\partial y} - i\alpha_x \tau_{ey} \frac{\partial}{\partial x} \right] f(\mathbf{r}) |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle, \quad (6.7)$$

Para tratar la anisotropía del problema, es conveniente utilizar la transformación de coordenadas 5.2. Con lo anterior, la ecuación 6.7 se convierte en

$$E f(\mathbf{r}) |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle = \left[-\frac{\hbar^2}{4\bar{\mu}m_0} \tilde{\nabla}^2 + V\left(\tilde{r}\sqrt{1+\beta\cos(2\theta)}\right) - i\beta'_y \tau_{hx} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} + i\beta'_x \tau_{hy} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} + i\alpha'_y \tau_{ex} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} - i\alpha'_x \tau_{ey} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \right] f(\mathbf{r}) |e^{\uparrow,\downarrow} h^{\uparrow,\downarrow}\rangle. \quad (6.8)$$

Aquí $\alpha'_i = \sqrt{\frac{\mu_i}{\bar{\mu}m_0}} \alpha_i$ y $\beta'_i = \sqrt{\frac{\mu_i}{\bar{\mu}m_0}} \beta_i$, para $i = x, y$.

Finalmente, el Hamiltoniano de la ecuación 6.8 se puede escribir en forma matricial como

$$H = \begin{bmatrix} H_0 & R_h & R_e & 0 \\ R_h^\dagger & H_0 & 0 & R_e \\ R_e^\dagger & 0 & H_0 & R_h \\ 0 & R_e^\dagger & R_h^\dagger & H_0 \end{bmatrix}, \quad (6.9)$$

donde $R_h = \beta'_x \frac{\partial}{\partial x} - i\beta'_y \frac{\partial}{\partial y}$, $R_h^\dagger = -\beta'_x \frac{\partial}{\partial x} - i\beta'_y \frac{\partial}{\partial y}$, $R_e = -\alpha'_x \frac{\partial}{\partial x} + i\alpha'_y \frac{\partial}{\partial y}$, $R_e^\dagger = \alpha'_x \frac{\partial}{\partial x} + i\alpha'_y \frac{\partial}{\partial y}$ y $H_0 = -\frac{\hbar^2}{4\bar{\mu}m_0} \tilde{\nabla}^2 + V\left(\tilde{r}\sqrt{1+\beta\cos(2\theta)}\right)$ denota el Hamiltoniano de Wannier sin acoplamiento espín-órbita (ecuación 5.1). Si el efecto Rashba es nulo (i.e.

$\alpha_i = 0$), el Hamiltoniano 6.8 deja invariantes a los estados de espín del excitón y, en este caso, H es equivalente a H_0 .

6.3. Función prueba de excitones con espín

El método presentado en la sección 3.3.2 permite encontrar las energías y las eigenfunciones del Hamiltoniano efectivo 6.9. La parte más importante del método es definir una función prueba que pueda describir el acoplamiento espín-órbita y la anisotropía de los estados de excitones en fosforeno. Como vimos en el capítulo 5, las funciones del tipo 5.4 describen adecuadamente la parte orbital del problema. Entonces, resta encontrar la parte correspondiente al espín del excitón.

En semejanza con el trabajo de Grimaldi et. al. [27], buscamos que las funciones prueba sean eigenfunciones de la proyección en z del momento angular total: $J_z = L_z + S_z$, donde L_z y S_z corresponden al momento angular orbital y al espín del excitón, respectivamente. Esto corresponde a un problema de adición de momento angular entre \mathbf{L} y \mathbf{S} , para el cual se obtienen los estados de momento angular total de la forma

$$|j, j_z\rangle = a|l, m = j_z - 1; e^\uparrow h^\uparrow\rangle + b|l, m = j_z; e^\uparrow h^\downarrow\rangle + c|l, m = j_z; e^\downarrow h^\uparrow\rangle + d|l, m = j_z + 1; e^\downarrow h^\downarrow\rangle, \quad (6.10)$$

En esta expresión se tiene que $\langle \mathbf{r} | l, m; e^{\uparrow\downarrow} h^{\uparrow\downarrow} \rangle = \Theta_{l,m}(\mathbf{r}) |e^{\uparrow\downarrow} h^{\uparrow\downarrow}\rangle$, donde $\Theta_{l,m}(\mathbf{r})$ y m son la función y el número cuántico correspondientes a la parte orbital. Para el caso del excitón, j puede tomar los valores $l + 1, l$ y $j_z = j, j - 1, \dots, -j$.

La ecuación 6.10 al igual que la forma de la función 5.4 nos llevan a definir a la función prueba

$$|\psi_{j_z}\rangle := \begin{bmatrix} \sum_{\nu=0}^N c_i^{\uparrow\uparrow} \phi_i^{(j_z-1)}(\tilde{r}, \theta) \\ \sum_{\nu=0}^N c_i^{\uparrow\downarrow} \phi_i^{(j_z)}(\tilde{r}, \theta) \\ \sum_{\nu=0}^N c_i^{\downarrow\uparrow} \phi_i^{(j_z)}(\tilde{r}, \theta) \\ \sum_{\nu=0}^N c_i^{\downarrow\downarrow} \phi_i^{(j_z+1)}(\tilde{r}, \theta) \end{bmatrix}; \quad \phi_\nu^{(j_z)}(\tilde{r}, \theta) = e^{ij_z\theta} \tilde{r}^{|j_z|} e^{-\zeta_i \tilde{r}}, \quad (6.11)$$

$$\text{donde } |e^\uparrow h^\uparrow\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |e^\uparrow h^\downarrow\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |e^\downarrow h^\uparrow\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad |e^\downarrow h^\downarrow\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}.$$

Posteriormente, calculamos los elementos de matriz del problema generalizado de eigenvalores (ecuación 3.31). Aquellos elementos correspondientes a H_0 , se calculan mediante las ecuaciones 5.6 para la parte cinética y la parte potencial es evaluada numéricamente, como en el caso anterior. Para encontrar los elementos de matriz correspondientes a R_l^k , primero calculamos que

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_\nu^{(j_z)} \left| \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \right| \phi_\lambda^{(j_z+1)} \right\rangle &= \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \left(e^{i\theta} [(|j_z + 1| - \zeta_\lambda \tilde{r}) \cos\theta - i(j_z + 1)\sin\theta] \right. \\ &\quad \left. \times \tilde{r}^{|j_z|+|j_z+1|} e^{-(\zeta_\lambda + \zeta_\nu)\tilde{r}} d\tilde{r} d\theta \right) \\ &= \pi \frac{\zeta_\lambda (j_z - |j_z|) + \zeta_\nu (1 + j_z + |j_z+1|)}{(\zeta_\nu + \zeta_\lambda)^{|j_z|+|j_z+1|+2}} \Gamma(|j_z| + |j_z+1| + 1) \end{aligned} \quad (6.12)$$

y

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_\nu^{(j_z)} \left| \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \right| \phi_\lambda^{(j_z+1)} \right\rangle &= \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \left(e^{i\theta} [(|j_z + 1| - \zeta_\lambda \tilde{r}) \sin\theta + i(j_z + 1)\cos\theta] \right. \\ &\quad \left. \times \tilde{r}^{|j_z|+|j_z+1|} e^{-(\zeta_\lambda + \zeta_\nu)\tilde{r}} d\tilde{r} d\theta \right) \\ &= i\pi \frac{\zeta_\lambda (j_z - |j_z|) + \zeta_\nu (1 + j_z + |j_z + 1|)}{(\zeta_\nu + \zeta_\lambda)^{|j_z|+|j_z+1|+2}} \Gamma(|j_z| + |j_z + 1| + 1). \end{aligned} \quad (6.13)$$

Similarmente, llegamos a las expresiones

$$\left\langle \phi_\nu^{(j_z)} \left| \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \right| \phi_\lambda^{(j_z+1)} \right\rangle = - \left\langle \phi_\lambda^{(j_z+1)} \left| \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \right| \phi_\nu^{(j_z)} \right\rangle \quad (6.14)$$

y

$$\left\langle \phi_\nu^{(j_z)} \left| \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \right| \phi_\lambda^{(j_z+1)} \right\rangle = \left\langle \phi_\lambda^{(j_z+1)} \left| \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \right| \phi_\nu^{(j_z)} \right\rangle, \quad (6.15)$$

A través de las ecuaciones 6.12 - 6.15, finalmente se obtiene que

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_\nu^{(j_z)} \left| R_h \right| \phi_\lambda^{(j_z+1)} \right\rangle &= \left\langle \phi_\lambda^{(j_z+1)} \left| R_h^\dagger \right| \phi_\nu^{(j_z)} \right\rangle \\ &= (\beta'_x + \beta'_y) \pi \frac{\zeta_\lambda (j_z - |j_z|) + \zeta_\nu (1 + j_z + |j_z + 1|)}{(\zeta_\nu + \zeta_\lambda)^{|j_z| + |j_z + 1| + 2}} \Gamma (|j_z| + |j_z + 1| + 1). \end{aligned} \quad (6.16)$$

Las expresiones para el resto de los elementos de matriz asociados a R_e se calculan usando el mismo procedimiento que para 6.16.

6.4. Estados de excitones con efecto Rashba

En esta sección presentamos las soluciones del problema generalizado de eigenvalores del Hamiltoniano efectivo 6.9, partiendo de la función prueba y las ecuaciones presentadas en la sección anterior. Utilizamos las masas efectivas que fueron calculadas en la sección 5.1. En cuanto a los coeficientes de Rashba, usamos los valores obtenidos por Popović et. al. [2], donde utilizan la teoría del funcional de la densidad para describir el efecto Rashba extrínseco en fosforeno. Ellos obtienen valores de $\beta_x = 10.9$, $\beta_y = 3.6$, $\alpha_x = 14.0$ y $\alpha_y = 1.7$ (todos en unidades de meV) para un campo eléctrico externo de 2.6 V/\AA . También, consideramos al fosforeno estando en vacío ($\kappa = 1.0$ en el potencial de Rytova-Keldysh) y, al igual que en el capítulo anterior, dejamos que $r_0 = 25.0 \text{ \AA}$.

Comenzamos describiendo las eigenfunciones resultantes del estado base. Aquí, todas las funciones obtenidas tienen la forma 6.11. En consecuencia, podemos caracterizar a las funciones de diferentes estados a través de los coeficientes $c_i^{e^{\uparrow\downarrow} h^{\uparrow\downarrow}}$ (ver ecuación 6.11). En este sentido, cada función puede ser representada por un vector de la forma $(\mathbf{c}^{\uparrow\uparrow}, \mathbf{c}^{\uparrow\downarrow}, \mathbf{c}^{\downarrow\uparrow}, \mathbf{c}^{\downarrow\downarrow})_m$, donde $\mathbf{c}^{\uparrow\downarrow} = (c_1^{\uparrow\downarrow}, \dots, c_N^{\uparrow\downarrow})$ es a su vez un vector de N elementos.

En el estado base se tiene que $n = 1$, $l = 0$, $s = 1, 0$ y por ende $j = 0, 1$ y $j_z = 1, 0, -1$. Si seguimos la notación del párrafo anterior, las eigenfunciones calculadas

para el estado base en ausencia del efecto Rashba se representan como

$$|\psi_1\rangle = \begin{bmatrix} \mathbf{c} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |\psi_0\rangle_{\text{I}} = \begin{bmatrix} 0 \\ \mathbf{c} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |\psi_0\rangle_{\text{II}} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \mathbf{c} \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad |\psi_{-1}\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \mathbf{c} \end{bmatrix}. \quad (6.17)$$

Estas funciones representan a estados degenerados de energía del Hamiltoniano 6.9 donde cada una corresponde a uno de los estados de la base 6.1.

Si consideramos la contribución del efecto Rashba, entonces las eigenfunciones que se obtienen son las siguientes:

$$|\psi_1\rangle^R = \begin{bmatrix} \mathbf{C}_1 \\ \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_1 \end{bmatrix}, \quad |\psi_0\rangle_{\text{I}}^R = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_\text{I} \\ \mathbf{C}_0 \\ \mathbf{C}_0 \\ \mathbf{a}_\text{I} \end{bmatrix}, \quad |\psi_0\rangle_{\text{II}}^R = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_\text{II} \\ -\mathbf{C}_0 \\ \mathbf{C}_0 \\ \mathbf{a}_\text{II} \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad |\psi_{-1}\rangle^R = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_{-1} \\ \mathbf{a}_{-1} \\ \mathbf{a}_{-1} \\ \mathbf{C}_{-1} \end{bmatrix}, \quad (6.18)$$

donde \mathbf{C}_i y \mathbf{a}_i son vectores de N elementos tal que $\|\mathbf{a}_i\| \ll \|\mathbf{C}_k\|$. Estas funciones se diferencian de las funciones de 6.17 en que las primeras involucran una combinación lineal de los estados 6.1, mientras que las segundas solo tienen la contribución de uno de los estados de espín de 6.1. También podemos observar que las funciones $|\psi_0\rangle_{\text{I}}^R$ y $|\psi_0\rangle_{\text{II}}^R$ se asemejan a los eigenestados simétrico y antisimétrico del operador de espín S^2 del excitón. Es por esto que asociamos a $|\psi_0\rangle_{\text{I}}^R$ y a $|\psi_0\rangle_{\text{II}}^R$ con los valores de $s = 1$ y $s = 0$, respectivamente.

La discusión anterior nos permite etiquetar a los estados de los excitones con acoplamiento espín-órbita de la siguiente manera: para cada valor del número cuántico principal n tenemos los estados (l, s, j_z) , donde $l = 0, \dots, n - 1$, $s = 0, 1$ y j_z se define igual que en la ecuación 6.10. Las energías calculadas para algunos estados se muestran en la siguiente tabla con y sin acoplamiento espín-órbita:

Con efecto Rashba			Sin efecto Rashba		
	n = 1	n = 2		n = 1	n = 2
(0, 0, 0)	-737.414	-305.593	(0, 0, 0)	-737.409	-305.588
(0, 1, 0)	-737.410	-305.588	(0, 1, 0)	-737.409	-305.588
(0, 1, ± 1)	-737.412	-305.591	(0, 1, ± 1)	-737.409	-305.588
(1, 0, 0)	–	-380.686	(1, 0, 0)	–	-380.686
(1, 0, ± 1)	–	-380.690	(1, 0, ± 1)	–	-380.686
(1, 1, 0)	–	-380.686	(1, 1, 0)	–	-380.686
(1, 1, ± 1)	–	-380.686	(1, 1, ± 1)	–	-380.686
(1, 1, ± 2)	–	-380.690	(1, 1, ± 2)	–	-380.686

Tabla 6.1: Energías en meV de distintos estados de excitones con y sin acoplamiento espín-órbita para los primeros niveles de energía. Los estados se representan con la forma (l, s, j_z) .

En general, se obtiene que el efecto Rashba disminuye la energía de los estados de excitones (esto se hace más evidente cuando el valor de los coeficientes de Rashba aumenta [figura 6.1]). Además, se observa que la degeneración para estados con diferentes configuraciones de momento angular se rompe. Este no es el caso para los estados con un mismo valor de $|j_z|$, para los cuales siempre se observa que el espectro de energía queda invariante ante la transformación $j_z \rightarrow -j_z$. Adicionalmente, la diferencia de energía para estos estados es del orden de μeV . Esto concuerda con los resultados de Popović et. al. [2], donde encontraron una separación de bandas del mismo orden.

Para este modelo de excitones con acoplamiento espín-órbita se tiene que desde el estado base se rompe la degeneración de las eigenfunciones del momento angular. Esto se contrapone a lo que ocurre en sistemas de espín con dos grados de libertad, como lo es el átomo de hidrógeno [2]. Esta característica puede ser importante al analizar fenómenos como el efecto Hall óptico de espín.

El efecto Rashba en fosforeno puede amplificarse si el material es crecido sobre un sustrato adecuado o mediante un campo eléctrico externo. Debido a esto, buscamos analizar con mayor detalle el efecto del acoplamiento espín-órbita en los estados de excitones en fosforeno. Esto se logra calculando las energías del sistema para diferentes valores de los coeficientes de Rashba. Por simplicidad, consideramos a los coeficientes

utilizados anteriormente manteniendo constante la razón entre ellos. Esto se traduce en multiplicar a todos los coeficientes α_i y β_i en la ecuación 6.9 por un parámetro γ . Cuando $\gamma = 0$, el problema se reduce a excitones sin efecto Rashba y cuando $\gamma = 1$, se obtienen las energías de la tabla 6.1. En la tabla 6.2 mostramos las energías correspondientes a los estados que aparecen en la tabla 6.1 donde se considera un valor de $\gamma = 50$. En esta tabla se observa que al considerar coeficientes de Rashba 50 veces mayor a los utilizados inicialmente produce diferencias de energía del orden de meV entre los estados de un mismo nivel.

$\gamma = 0$	n = 1	n = 2	$\gamma = 50$	n = 1	n = 2
(0, 0, 0)	-737.409	-305.588	(0, 0, 0)	-748.912	-315.597
(0, 1, 0)	-737.409	-305.588	(0, 1, 0)	-737.483	-305.661
(0, 1, ± 1)	-737.409	-305.588	(0, 1, ± 1)	-743.320	-311.827
(1, 0, 0)	–	-380.686	(1, 0, 0)	–	-381.590
(1, 0, ± 1)	–	-380.686	(1, 0, ± 1)	–	-391.665
(1, 1, 0)	–	-380.686	(1, 1, 0)	–	-380.686
(1, 1, ± 1)	–	-380.686	(1, 1, ± 1)	–	-380.692
(1, 1, ± 2)	–	-380.686	(1, 1, ± 2)	–	-392.394

Tabla 6.2: Energías en meV de distintos estados de excitones considerando un efecto Rashba 50 veces mayor al inicial. Esta tabla es análoga a la tabla 6.1, donde los estados se representan de la misma manera.

En la figura 6.1 se muestran las energías para diferentes estados de excitones en función del parámetro γ . Esta figura nos dice que la energía de distintos estados (l, s, j_z) varía de forma diferente con respecto al aumento de los coeficientes Rashba. Mientras que la energía de los estados donde $s = 0$ disminuye rápidamente en comparación del resto, la energía de casi todos los estados de $s = 1$ se mantiene constante.

También vemos que, para romper la degeneración en unos estados, se necesita un efecto Rashba mayor. Por ejemplo, la diferencia entre la energía de los grupos de estados $(1, 0, \pm 1)$, $(1, 1, \pm 2)$ y $(1, 1, 0)$, $(1, 1, \pm 1)$, $(1, 0, 0)$ se vuelve significativa para valores de $\gamma \approx 10$ y estos grupos se mantienen degenerados hasta que se llega a un valor de $\gamma \approx 30$; por el contrario, la degeneración entre los estados $(1, 1, 0)$ y $(1, 1, \pm 1)$ se conserva para todos los valores de los coeficientes de Rashba considerados. Final-

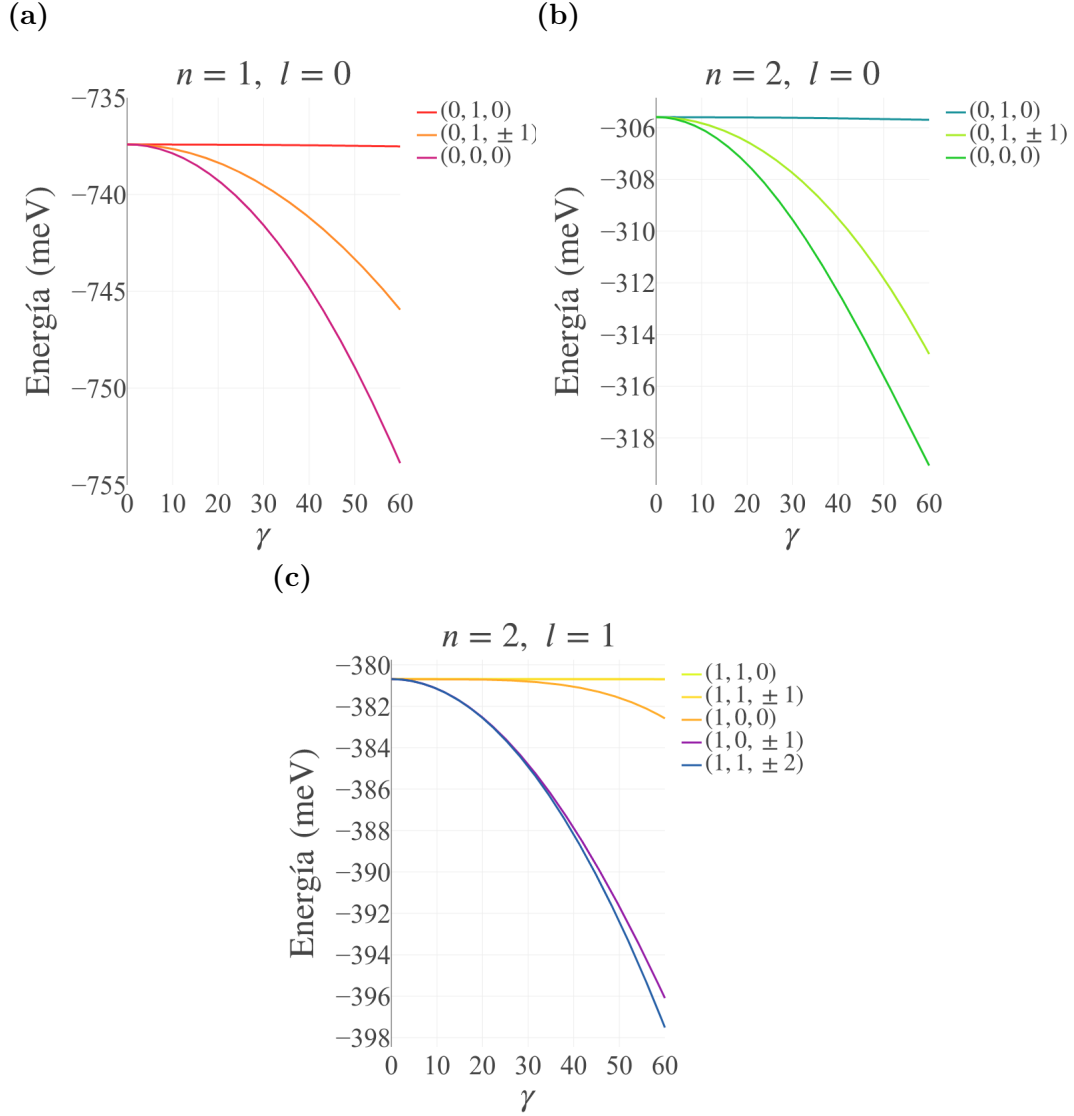


Figura 6.1: Niveles de energía de los estados de excitones con acoplamiento espín-órbita para diferentes coeficientes de Rashba. La dependencia de las energías a los coeficientes de Rashba se describe mediante el parámetro γ (ver texto).

mente, se observa que la separación de las energías para diferentes estados aumenta para valores mayores de l , lo cual concuerda con lo obtenido por Stephanovich et. al. [55] a partir de su modelo de excitones con acoplamiento espín-órbita.

Además de conocer la influencia del efecto Rashba sobre las energías de amarre de los excitones, es importante saber como dicho efecto modifica las funciones de onda de los estados de excitones. Cada estado se caracteriza mediante los vectores $\mathbf{c}^{\uparrow\uparrow}$, $\mathbf{c}^{\uparrow\downarrow}$, $\mathbf{c}^{\downarrow\uparrow}$, $\mathbf{c}^{\downarrow\downarrow}$ (ecuación 6.11). Para visualizar las distinciones entre estados, en la tabla 6.3

se muestran las magnitudes de los vectores $c^{\uparrow\downarrow}$ para los estados correspondientes a $n = 1$ para diferentes valores de γ (vease la semejanza con las funciones de la ecuación 6.18).

Estado	(0, 0, 0)			(0, 1, 0)			
	γ	1	20	50	1	20	50
$c^{\uparrow\uparrow}$		0.0024	0.0483	0.1176	0.0002	0.0038	0.0096
$c^{\uparrow\downarrow}$		0.7071	0.7055	0.6973	0.7071	0.7071	0.7070
$c^{\downarrow\uparrow}$		0.7071	0.7055	0.6973	0.7071	0.7071	0.7070
$c^{\downarrow\downarrow}$		0.0024	0.0483	0.1176	0.0002	0.0038	0.0096
-E (meV)		737.414	739.272	748.912	737.410	737.421	737.483

Estado	(0, 1, +1)			(0, 1, -1)			
	γ	1	20	50	1	20	50
$c^{\uparrow\uparrow}$		0.9999	0.9988	0.9925	0.0000	0.0019	0.0118
$c^{\uparrow\downarrow}$		0.0016	0.0316	0.0791	0.0019	0.0371	0.0922
$c^{\downarrow\uparrow}$		0.0019	0.0371	0.0922	0.0016	0.0316	0.0791
$c^{\downarrow\downarrow}$		0.0000	0.0019	0.0118	0.9999	0.9988	0.9925
-E (meV)		737.412	738.350	743.320	737.412	738.350	743.320

Tabla 6.3: Magnitudes de los vectores $c^{\uparrow\downarrow}$ compuestos por los coeficientes de la expansión lineal de las funciones prueba correspondientes a cada estado de espín $|e^{\uparrow\downarrow}h^{\uparrow\downarrow}\rangle$ (ecuación 6.11). Cada columna de los valores de dichas magnitudes corresponde a un valor diferente de γ (i.e a un efecto Rashba diferente). También se muestran las energías asociadas a cada estado.

Se puede observar que para $\gamma = 1$ los valores de $c^{\uparrow\downarrow}$ y $c^{\downarrow\uparrow}$ son predominantemente mayores que los valores de $c^{\uparrow\uparrow}$ y $c^{\downarrow\downarrow}$ en los estados (0, 0, 0) y (0, 1, 0). Esto significa que cuando el excitón está en alguno de estos estados, es muy probable que se encuentre en una configuración antiparalela de espín. No obstante, esta probabilidad disminuye (la probabilidad de encontrar una configuración paralela de espín aumenta) a medida que el efecto del acoplamiento espín-órbita se hace más importante. Por el contrario, en los estados (0, 1, +1) y (0, 1, -1) las magnitudes $c^{\uparrow\uparrow}$ y $c^{\downarrow\downarrow}$ predominan, respectivamente; por consiguiente, es más probable encontrar una configuración paralela de espín en estos casos e igualmente dicha probabilidad disminuye (en menor medida para estos casos) a medida que γ aumenta.

Además de las diferencias en energía, los estados simétrico (0, 1, 0) y antisimétrico

$(0, 0, 0)$ se distinguen en que los valores de $c^{\uparrow\uparrow}$ y $c^{\downarrow\downarrow}$ difieren por una orden de magnitud. Mientras que la probabilidad de encontrar una configuración paralela de espín en el estado antisimétrico se vuelve significativa cuando $\gamma = 50$, en el estado simétrico esta probabilidad se mantiene insignificante para todos los valores de γ considerados.

La discusión anterior plantea un modelo que describe los cambios en las energías de amarre de los excitones en función de las configuraciones de espín del sistema y de la magnitud del acoplamiento espín-órbita en el material. Esto sugiere que el comportamiento de los excitones en un material en presencia de un campo magnético puede variar dependiendo de las energías de amarre, lo cual estará determinado por la importancia del efecto Rashba en el sistema. Esto concluye la discusión sobre los excitones en fosforeno con efecto Rashba.

Capítulo 7

Conclusiones

Desarrollamos un modelo para describir a los excitones en fosforeno con y sin acoplamiento espín-órbita. Dentro de éste, se calcularon las masas efectivas del fosforeno para las bandas de conducción y de valencia alrededor del punto Γ a través de su estructura de bandas. Los valores de éstas fueron: $m_{ex} = 0.17m_0$, $m_{ey} = 1.06m_0$, $m_{hx} = 0.14m_0$ y $m_{hy} = 5.95m_0$. El fosforeno fue analizado en los tres casos: estando en el vacío, sobre un sustrato de SiO_2 y encapsulado por hBN, para los cuales se obtuvieron los valores -737, -392 y -213 meV de las energías de amarre de excitones, respectivamente. También se estudio la contribución del efecto Rashba extrínseco a los estados de excitones en fosforeno estando en vacío y se encontró una corrección a la energía del orden de μeV , donde los valores de energía de los estados base fueron respectivamente -737.414, -737.410 y -737.412. Finalmente, se obtuvo que el espectro de energía de los estados de excitones varía al aumentar el efecto Rashba y que la diferencia de las energías de los estados de un mismo nivel crece considerablemente para valores significativos de α_R .

Bibliografía

- [1] Paulo E. Faria Junior, Marcin Kurpas, Martin Gmitra, and Jaroslav Fabian. $k \cdot p$ theory for phosphorene: Effective g -factors, landau levels, and excitons. *Phys. Rev. B*, 100:115203, Sep 2019.
- [2] Z. S. Popović, Jamshid Moradi Kurdestany, and S. Satpathy. Electronic structure and anisotropic rashba spin-orbit coupling in monolayer black phosphorus. *Phys. Rev. B*, 92:035135, Jul 2015.
- [3] Robert B. Jacobs. Phosphorus at high temperatures and pressures. *The Journal of Chemical Physics*, 5(12):945–953, 1937.
- [4] Ralph Hultgren, N. S. Gingrich, and B. E. Warren. The atomic distribution in red and black phosphorus and the crystal structure of black phosphorus. *The Journal of Chemical Physics*, 3(6):351–355, 1935.
- [5] Likai Li, Yijun Yu, Guo Jun Ye, Qingqin Ge, Xuedong Ou, Hua Wu, Donglai Feng, Xian Hui Chen, and Yuanbo Zhang. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*, 9(5):372–377, Feb 2014.
- [6] Steven P. Koenig, Rostislav A. Doganov, Henrik Schmidt, A. H. Castro Neto, and Barbaros Özyilmaz. Electric field effect in ultrathin black phosphorus. *Applied Physics Letters*, 104(10):103106, 2014.
- [7] Jin-Wu Jiang and Harold S. Park. Negative poisson’s ratio in single-layer black phosphorus. *Nature Communications*, 5(1), 2014.

- [8] Vy Tran, Ryan Soklaski, Yufeng Liang, and Li Yang. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. *Phys. Rev. B*, 89:235319, Jun 2014.
- [9] John Mann, Quan Ma, Patrick M. Odenthal, Miguel Isarraraz, Duy Le, Edwin Preciado, David Barroso, Koichi Yamaguchi, Gretel von Son Palacio, Andrew Nguyen, Tai Tran, Michelle Wurch, Ariana Nguyen, Velveth Klee, Sarah Bobek, Dezheng Sun, Tony. F. Heinz, Talat S. Rahman, Roland Kawakami, and Ludwig Bartels. 2-dimensional transition metal dichalcogenides with tunable direct band gaps: $\text{MoS}_2(1-x)\text{Se}_2x$ monolayers. *Advanced Materials*, 26(9):1399–1404, 2014.
- [10] Jingsi Qiao, Xianghua Kong, Zhi-Xin Hu, Feng Yang, and Wei Ji. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nature Communications*, 5(1), 2014.
- [11] Han Liu, Adam T. Neal, Zhen Zhu, Zhe Luo, Xianfan Xu, David Tománek, and Peide D. Ye. Phosphorene: An unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, 8(4):4033–4041, 2014. PMID: 24655084.
- [12] Gregory D. Scholes and Garry Rumbles. Excitons in nanoscale systems. *Nature Materials*, 5(9):683–696, 2006.
- [13] Xiaomu Wang, Aaron M. Jones, Kyle L. Seyler, Vy Tran, Yichen Jia, Huan Zhao, Han Wang, Li Yang, Xiaodong Xu, Fengnian Xia, and et al. Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus. *Nature Nanotechnology*, 10(6):517–521, 2015.
- [14] Alexandra Carvalho, Min Wang, Xi Zhu, Aleksandr S. Rodin, Haibin Su, and Antonio H. Castro Neto. Phosphorene: from theory to applications. *Nature Reviews Materials*, 1(11):16061, Aug 2016.
- [15] A. S. Rodin, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto. Excitons in anisotropic two-dimensional semiconducting crystals. *Phys. Rev. B*, 90:075429, Aug 2014.

- [16] M. Gmitra, S. Konschuh, C. Ertler, C. Ambrosch-Draxl, and J. Fabian. Band-structure topologies of graphene: Spin-orbit coupling effects from first principles. *Phys. Rev. B*, 80:235431, Dec 2009.
- [17] Marcin Kurpas, Martin Gmitra, and Jaroslav Fabian. Spin-orbit coupling and spin relaxation in phosphorene: Intrinsic versus extrinsic effects. *Phys. Rev. B*, 94:155423, Oct 2016.
- [18] S. M. Farzaneh and Shaloo Rakheja. Extrinsic spin-orbit coupling and spin relaxation in phosphorene. *Phys. Rev. B*, 100:245429, Dec 2019.
- [19] Jian-Wei Wang and Shu-Shen Li. Spin hall effect of excitons with spin-orbit coupling. *Applied Physics Letters*, 91(5):052104, 2007.
- [20] P. W. Bridgman. Two new modifications of phosphorus. *Journal of the American Chemical Society*, 36(7):1344–1363, 1914.
- [21] Alexandra Carvalho, Min Wang, Xi Zhu, Aleksandr S. Rodin, Haibin Su, and Antonio H. Castro Neto. Phosphorene: from theory to applications. *Nature Reviews Materials*, 1(11), 2016.
- [22] Jiong Yang, Renjing Xu, Jiajie Pei, Ye Win Myint, Fan Wang, Zhu Wang, Shuang Zhang, Zongfu Yu, and Yuerui Lu. Optical tuning of exciton and trion emissions in monolayer phosphorene. *Light: Science & Applications*, 4(7), 2015.
- [23] J. C. G. Henriques and N. M. R. Peres. Excitons in phosphorene: A semi-analytical perturbative approach. *Phys. Rev. B*, 101:035406, Jan 2020.
- [24] Marcin Kurpas, Martin Gmitra, and Jaroslav Fabian. Spin-orbit coupling and spin relaxation in phosphorene: Intrinsic versus extrinsic effects. *Phys. Rev. B*, 94:155423, Oct 2016.
- [25] Z. S. Popović, Jamshid Moradi Kurdestany, and S. Satpathy. Electronic structure and anisotropic rashba spin-orbit coupling in monolayer black phosphorus. *Phys. Rev. B*, 92:035135, Jul 2015.

- [26] S. M. Farzaneh and Shaloo Rakheja. Extrinsic spin-orbit coupling and spin relaxation in phosphorene. *Phys. Rev. B*, 100:245429, Dec 2019.
- [27] C. Grimaldi. Energy levels of a two-dimensional hydrogen atom with spin-orbit rashba interaction. *Phys. Rev. B*, 77:113308, Mar 2008.
- [28] V. A. Stephanovich, E. Ya. Sherman, N. T. Zinner, and O. V. Marchukov. Energy-level repulsion by spin-orbit coupling in two-dimensional rydberg excitons. *Phys. Rev. B*, 97:205407, May 2018.
- [29] C. Grimaldi. Energy levels of a two-dimensional hydrogen atom with spin-orbit rashba interaction. *Phys. Rev. B*, 77:113308, Mar 2008.
- [30] M. V. Boev and V. M. Kovalev. Exciton optical transitions in quantum wells with spin-orbit coupling. *JETP Letters*, 97(3):131–136, Apr 2013.
- [31] Xuefeng Cui, Cong Wang, Adam Argondizzo, Sean Garrett-Roe, Branko Gumhalter, and Hrvoje Petek. Transient excitons at metal surfaces. *Nature Physics*, 10(7):505–509, 2014.
- [32] Natalia S. Rytova. Screened potential of a point charge in a thin film, 2018.
- [33] Pierluigi Cudazzo, Ilya V. Tokatly, and Angel Rubio. Dielectric screening in two-dimensional insulators: Implications for excitonic and impurity states in graphene. *Phys. Rev. B*, 84:085406, Aug 2011.
- [34] Timothy C. Berkelbach, Mark S. Hybertsen, and David R. Reichman. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, 88:045318, Jul 2013.
- [35] Matthew N. Brunetti, Oleg L. Berman, and Roman Ya. Kezerashvili. Optical properties of excitons in buckled two-dimensional materials in an external electric field. *Phys. Rev. B*, 98:125406, Sep 2018.

- [36] J C G Henriques, G B Ventura, C D M Fernandes, and N M R Peres. Optical absorption of single-layer hexagonal boron nitride in the ultraviolet. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(2):025304, oct 2019.
- [37] David A. Ruiz-Tijerina, Isaac Soltero, and Francisco Mireles. Theory of moiré localized excitons in transition-metal dichalcogenide heterobilayers, 2020.
- [38] Yu A Bychkov and É I Rashba. Properties of a 2d electron gas with lifted spectral degeneracy. *JETP lett*, 39(2):78, 1984.
- [39] G. Bihlmayer, Yu.M. Koroteev, P.M. Echenique, E.V. Chulkov, and S. Blügel. The rashba-effect at metallic surfaces. *Surface Science*, 600(18):3888 – 3891, 2006. Berlin, Germany: 4–9 September 2005.
- [40] Roland Winkler. *Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems*. Springer, 2003.
- [41] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [42] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, Oct 1996.
- [43] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [44] Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18):8207–8215, 2003.
- [45] Xihong Peng, Qun Wei, and Andrew Copple. Strain-engineered direct-indirect band gap transition and its mechanism in two-dimensional phosphorene. *Phys. Rev. B*, 90:085402, Aug 2014.

- [46] Baisheng Sa, Yanling Li, Zhimei Sun, Jingshan Qi, Cuilian Wen, and Bo Wu. The electronic origin of shear-induced direct to indirect gap transition and anisotropy diminution in phosphorene. *Nanotechnology*, 26:215205, 05 2015.
- [47] Jin-Ho Choi, Ping Cui, Haiping Lan, and Zhenyu Zhang. Linear scaling of the exciton binding energy versus the band gap of two-dimensional materials. *Phys. Rev. Lett.*, 115:066403, Aug 2015.
- [48] A. S. Rodin, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto. Excitons in anisotropic two-dimensional semiconducting crystals. *Phys. Rev. B*, 90:075429, Aug 2014.
- [49] X. L. Yang, S. H. Guo, F. T. Chan, K. W. Wong, and W. Y. Ching. Analytic solution of a two-dimensional hydrogen atom. i. nonrelativistic theory. *Phys. Rev. A*, 43:1186–1196, Feb 1991.
- [50] Francisco Mireles and Sergio E. Ulloa. Acceptor binding energies in gan and aln. *Phys. Rev. B*, 58:3879–3887, Aug 1998.
- [51] J N Newman. Approximations for the bessel and struve functions. *Mathematics of Computation*, 43(168):551–556, Oct 1984.
- [52] Guowei Zhang, Andrey Chaves, Shenyang Huang, Fanjie Wang, Qiaoxia Xing, Tony Low, and Huguen Yan. Determination of layer-dependent exciton binding energies in few-layer black phosphorus. *Science Advances*, 4(3), 2018.
- [53] Jiong Yang, Renjing Xu, Jiajie Pei, Ye Win Myint, Fan Wang, Zhu Wang, Shuang Zhang, Zongfu Yu, and Yuerui Lu. Optical tuning of exciton and trion emissions in monolayer phosphorene. *Light: Science Applications*, 4(7), 2015.
- [54] Likai Li, Jonghwan Kim, Chenhao Jin, Guo Jun Ye, Diana Y. Qiu, Felipe H. Da Jornada, Zhiwen Shi, Long Chen, Zuocheng Zhang, Fangyuan Yang, and et al. Direct observation of the layer-dependent electronic structure in phosphorene. *Nature Nanotechnology*, 12(1):21–25, 2016.

- [55] V. A. Stephanovich, E. Ya. Sherman, N. T. Zinner, and O. V. Marchukov. Energy-level repulsion by spin-orbit coupling in two-dimensional rydberg excitons. *Phys. Rev. B*, 97:205407, May 2018.

Apéndice A

A.1. Ecuación de Dirac

En 1928, Paul Dirac formuló una ecuación de onda tomando en cuenta efectos relativistas, la cual es consistente con los principios de la mecánica cuántica y la relatividad especial. En presencia de un potencial eléctrico Φ , la ecuación de Dirac independiente del tiempo tiene la forma

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{P} + \beta mc^2 + V] |\psi\rangle = E |\psi\rangle; \quad (\text{A.1})$$
$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & \boldsymbol{\tau} \\ \boldsymbol{\tau} & 0 \end{bmatrix}, \quad \beta = \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{bmatrix}$$

donde \mathbf{P} es el operador de momento, $V = q\Phi$, I es la matriz unidad de 2×2 y $\boldsymbol{\tau}$ es el vector de las matrices de Pauli.

La función de onda $|\psi\rangle$ es un espinor de Lorentz, por lo que se puede expresar como $|\psi\rangle = \begin{bmatrix} \chi \\ \phi \end{bmatrix}$, donde χ y ϕ son a su vez espinores de dos dimensiones. Con esta forma de la función $|\psi\rangle$, la ecuación A.1 se puede reescribir como

$$\begin{bmatrix} E - mc^2 & -c\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{P} \\ -c\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{P} & E + mc^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi \\ \phi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.2})$$

La expresión A.2 representa a dos ecuaciones que involucran a χ y ϕ . Al resolver para χ , se obtiene que

$$(E - V - mc^2) \chi = \left[c\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{P} \left(\frac{1}{E - V + mc^2} \right) c\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{P} \right] \chi. \quad (\text{A.3})$$

Aquí, la parte potencial V depende de las coordenadas espaciales del sistema y por tanto no conmuta con la parte $\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{P}$. Para solucionar esto, primero notamos que, en la ecuación de Dirac, E representa la energía total relativista; por el contrario, la energía E_s de la ecuación de Schrödinger no incluye la energía asociada a la masa en reposo. Esto nos lleva a la relación $E = E_s + mc^2$. Además, se tiene que $(E_s - V + a^{-1})^{-1} = a - (E_s - V)a^2 + o(a^3)$, con la condición de que $E_s - V$ no dependa de a . Al dejar que $a^{-1} = 2mc^2$, la ecuación A.3 se convierte en

$$E_s \chi = \left[V + c\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{P} \left(\frac{1}{2mc^2} - \frac{E_s - V}{4m^2c^4} \right) c\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{P} \right] \chi. \quad (\text{A.4})$$

Una manera conveniente de expresar la parte que contiene a $E_s - V$ en la ecuación A.4 es

$$\begin{aligned} (E_s - V) \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{P} &= \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{P} (E_s - V) - \boldsymbol{\tau} \cdot [\mathbf{P}, E_s - V] \\ &= \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{P} (E_s - V) + \boldsymbol{\tau} \cdot [\mathbf{P}, V]. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

También se tiene la identidad

$$(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{A} \times \mathbf{B}, \quad (\text{A.6})$$

donde \mathbf{A} y \mathbf{B} son operadores Hermitianos. Por lo tanto,

$$E_s \chi = \left[V + \frac{P^2}{2m} - \frac{P^2}{4m^2c^2} (E_s - V) - \frac{\mathbf{P} \cdot [\mathbf{P}, V]}{4m^2c^4} - \frac{i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{P} \times [\mathbf{P}, V]}{4m^2c^4} \right] \chi. \quad (\text{A.7})$$

Adicionalmente, la ecuación de Schrödinger plantea que $(E_s - V) \chi = \frac{P^2}{2m} \chi$, por lo que finalmente se llega a la expresión

$$\begin{aligned}
E_s \chi &= \left[\frac{P^2}{2m} + V - \frac{P^4}{8m^3 c^2} - \frac{i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{P} \times [\mathbf{P}, V]}{4m^2 c^4} - \frac{\mathbf{P} \cdot [\mathbf{P}, V]}{4m^2 c^4} \right] \chi \\
&= (H_0 + K_R + H_{SO} + H_D) \chi;
\end{aligned}$$

$$H_0 = \frac{P^2}{2m} + V, \quad K_R = -\frac{P^4}{8m^3 c^2}, \quad H_{SO} = -\frac{i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{P} \times [\mathbf{P}, V]}{4m^2 c^4}, \quad H_D = \frac{\mathbf{P} \cdot [\mathbf{P}, V]}{4m^2 c^4}. \quad (\text{A.8})$$

El término H_0 corresponde al Hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger con un término potencial; K_R , a la corrección relativista de la energía cinética; y H_D , al efecto Darwin que contempla la interacción espín-espín. El término H_{SO} sobresale de los demás porque combina a los operadores de espín con los operadores de las coordenadas espaciales. Se dice que H_{SO} representa el acoplamiento espín-órbita en el sentido en que actúa simultáneamente en la parte de espín y en la parte orbital de una función de onda. La interpretación física de lo anterior se explica de la siguiente manera: La relatividad especial establece que si una carga se desplaza en presencia de un campo eléctrico, ésta sentirá un campo magnético efectivo. En el caso de un electrón en presencia de un campo eléctrico, habrá una interacción entre su espín y el campo magnético resultante. Este campo magnético depende del movimiento del electrón y, por tanto, existe una dependencia entre el espín y la parte orbital del electrón.

A.2. Relación de Dispersión de Kane

La definición más común para las masas efectivas está dada por

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}, \quad (\text{A.9})$$

donde m^* representa la masa efectiva. Esta definición considera que la masa es inversamente proporcional a la curvatura de la relación de dispersión en la red recíproca y que la variación de la energía E en dicha red ocurre a lo largo de una trayectoria

específica.

Si contemplamos la relación entre el momento y la energía, entonces alrededor de un punto en la estructura de bandas la relación de dispersión podrá ser aproximada a una parábola de la forma

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (\text{A.10})$$

donde se considera la masa efectiva para cierto punto en la estructura de bandas. En este sentido, las ecuaciones A.9 y A.10 nos permiten obtener un valor de m^* si ajustamos una banda en particular a una parábola alrededor de un punto en específico, tomando como base la curvatura de la banda.

Sin embargo, en la mayoría de los casos, las bandas de un material no pueden ser ajustadas con exactitud a una parábola. Para resolver esto, se puede hacer una expansión en energía de la ecuación para obtener que

$$E + \alpha E^2 + \beta E^3 + \dots = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (\text{A.11})$$

Si solo consideramos los términos a segundo orden en E , entonces se llega a la expresión

$$E(1 + \alpha E) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (\text{A.12})$$

donde el parámetro α describe qué tanto se aleja de una parábola la relación de dispersión de la estructura de bandas. En otras palabras: si $\alpha = 0$, entonces se tiene una banda parabólica perfecta. Por otra parte, para los electrones en la banda de conducción se tendrá un valor de $\alpha > 0$, mientras que para los huecos en la banda de valencia se tendrá que $\alpha < 0$.