



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)
INSTITUTO DE FÍSICA
(MATERIA CONDENSADA Y NANOCIENCIAS)

ESTUDIO DE BICAPAS ROTADAS DE NITRURO DE BORO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
ESTEFANÍA OBREGÓN CASTILLO

DIRECTOR DE TESIS
DR. ANDRÉS R. BOTELLO MÉNDEZ
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTORAL
DRA. ANA CECILIA NOGUEZ GARRIDO
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM
DR. ROBERTO DE JESÚS LEÓN MONTIEL
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX, ENERO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

A mis padres, mi hermano y Kali

Agradecimientos

Agradezco infinitamente a mis padres por su amor, paciencia y apoyo, llegar a este punto es gracias a ellos. Agradezco a mi hermano por su guía en mi vida. A Kali por ayudarme a vivir, ya no soy sin Kali. A mis amigas, Marissa y Carla por ser pilares en un mundo convulso. A MariJo por responder a mi solicitud de ayuda. A Pedro por su paciencia, explicaciones, curiosidad, compañerismo y tutoría. A la UNAM por darme un espacio en donde equivocarme, aprender y crecer, un lugar donde conocí personas extraordinarias que forman a la Universidad de la Nación y de la cual estoy orgullosa de decir que formé parte de. A mis amigos y profesores que compartieron estos espacios conmigo, que sepan que valoro a cada momento su amistad y enseñanza.

Resumen

Los sistemas bidimensionales (2D) han acaparado la atención de la comunidad científica en los últimos años debido a sus sorprendentes y novedosas propiedades físicas. En estos materiales, el confinamiento 2D de los electrones y la reducción del apantallamiento dieléctrico da lugar a interacciones fuertes entre electrones y huecos. En el caso particular de semiconductores 2D, sus propiedades ópticas están controladas mayormente por estos estados ligados de electrón-hueco, conocidos como excitones. El ejemplo prototípico de semiconductor 2D es el nitruro de boro hexagonal (hBN) en sus versiones de monocapa y bicapa, que se caracterizan por la aparición de fuertes efectos excitónicos y su luminiscencia en el ultravioleta (UV). Estas características vuelven al hBN un candidato ideal para su aplicación en dispositivos opto-electrónicos.

Por otro lado, las bicapas de hBN pueden ser rotadas una respecto a la otra para formar los llamados patrones de moiré. Al variar el ángulo de rotación, las propiedades electrónicas y ópticas del hBN cambian drásticamente. Uno de los efectos más sorprendentes en bicapas rotadas de hBN es la aparición de bandas planas sin la necesidad de ángulos mágicos. Esto podría aumentar los efectos de correlación y, por lo tanto, mejorar las propiedades excitónicas de dicho sistema. Por estas razones es que en esta tesis se estudian las propiedades excitónicas de bicapas rotadas de hBN. Para ello, los excitones son descritos por medio de la ecuación de Bethe-Salpeter en su versión de ‘segundos principios’, la cual provee un Hamiltoniano efectivo para los pares electrón-hueco. El modelo desarrollado es una extensión del método usado en la referencia (1). Por medio de este modelo fue posible estudiar las energías y las funciones de onda excitónicas de bicapas rotadas de hBN a un ángulo de 21.78° .

A pesar de que en esta tesis sólo se ha estudiado un único ángulo de rotación, el formalismo aquí desarrollado puede aplicarse a un sin fin de ángulos (para patrones de moiré commensurables o no), si los recursos computacionales lo permiten.

Abstract

Two-dimensional materials (2D) have drawn the attention of the science community in the last years because of their novelty physical properties. In these materials the 2D electronic confinement and the reduction of dielectric screening creates strong interactions between electrons and holes. In the particular case of 2D semiconductors, their optical properties are mainly controlled by these paired electron-hole states called excitons. The main example of 2D semiconductor is the hexagonal boron nitride (hBN) in monolayer and bilayer versions that are characterized by strong exciton effects and their ultraviolet luminescence. These features make of the hBN a perfect candidate for opto-electronic devices.

Moreover, the hBN bilayers can be twisted to make a moiré pattern. By changing the rotation angle between layers, the electronic and optic properties of the material change. One of the most surprising effects in twisted bilayers of hBN is the presence of flat bands in their electronic structure without the need of a magic angle. This could increase correlation effects and hence excitonic properties of the system. Because of it, twisted bilayers of hBN were studied in this work. For this purpose, the excitons were described by means of the Bethe-Salpeter Equation (BSE) on its second principles version, which provides an effective Hamiltonian for the electron-hole pairs. The model developed is an addition to the method used in (1). With this model we were able to study the excitonic energies and wave functions of bilayer hBN twisted at 21.78° . Even though in this work only one rotation angle was studied, the developed formalism can be applied to an endless group of rotated systems (even if they are commensurate or not), as long as computational resources allow it.

Índice general

1. Introducción	1
2. Hipótesis y objetivos	6
2.1. Hipótesis	6
2.2. Objetivos	6
2.2.1. Objetivo general	6
2.2.2. Objetivos específicos	7
3. Nitruro de boro hexagonal	8
4. Marco Teórico	11
4.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	12
4.2. Teoría de muchos cuerpos y GW	15
4.3. Ecuación de Bethe-Salpeter	19
4.4. Ecuación de Bethe-Salpeter a partir de teoría de respuesta lineal . . .	22
4.4.1. La ecuación de Bethe-Salpeter como un problema de eigenvalores	29
4.4.2. Ecuación de Bethe-Salpeter en el espacio de momentos	32
4.4.3. Aproximación del Kernel. Potencial de Keldysh	32
5. Metodología	34
5.1. Modelo Tight-Binding (Partícula Independiente)	34
5.2. Modelo de dos partículas interactuantes	36
5.2.1. Ecuación de Bethe-Salpeter	36
5.2.2. Espacio excitónico directo	38

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	8
6. Análisis y discusión de resultados	48
6.1. Modelo de enlace fuerte de partícula independiente	48
6.1.1. Resultados del modelo de enlace fuerte	48
6.1.2. Resultado del hamiltoniano de dos partículas	50
6.1.3. Resultados para la bicapa rotada de hBN	57
7. Conclusiones	73
Bibliografía	74

Índice de figuras

1.1. Los materiales bidimensionales se pueden apilar como bloques de legos para dar lugar a un material con características únicas de él mismo. Fig. de Geim, A.K., et al. (2)	1
1.2. Patrones de moiré para bicapas rotadas con 8.8 y 4.4 grados (3) . . .	2
1.3. Patrones de moiré para bicapas rotadas con 8.8 y 4.4 grados (3) . . .	2
1.4. Patrones de moiré formados por bicapas rotadas de redes hexagonales	2
1.5. superred de moiré para grafeno	3
1.6. patrón de moire en una bicapa rotada de grafeno	3
1.7. Representación ilustrativa de un electrón y un agujero unidos por una interacción que forman una cuasipartícula llamada excitón	4
1.8. A la izquierda, líneas de campo que salen del material. A la derecha cambio en la energía de enlace Ref.(4)	5
3.1. Espectro de PL de una monocapa de hBN. Gráfica tomada de la referencia (5)	9
3.2. Apilamiento AA'	9
3.3. Apilamiento AB	9
3.4. Ilustraciones de los posibles tipos de apilamiento en capas de hBN (6)	9
3.5. Estructura de bandas y el band gap acorde al tipo de stacking de hBN en configuraciones AA, AA', AB, AB1', y AB2' de izquierda a derecha. De (7)	10

4.1. Comparación del espectro de absorción de LiF calculado con RPA, BSE con los datos experimentales Ref.(8)	20
4.2. Espectro de absorción calculado con dos niveles de teoría para hBN	21
4.3. Apantallamiento en nitruro de boro	22
5.1. Densidad de estados para el caso de una monocapa de hBN De. (9)	37
6.1. Densidad de estados de la bicapa en 0°	49
6.2. Cambio del gap acorde al ángulo de rotación	49
6.3. Densidad de estados de la bicapa rotada a 2.64° comparada con la de la bicapa sin rotar.	50
6.4. Modulo cuadrado de la función de onda de una partícula para los primeros 32 valores degenerados en una bicapa rotada a 2.64°	50
6.5. Identificación de las áreas de apilamiento donde se localiza la función de onda de una partícula para los primeros 32 valores degenerados en una bicapa rotada a 2.64°	51
6.6. Radio en el plano 0.46952393nm	52
6.7. Energías calculadas en una bicapa a 0 grados de rotación	53
6.8. Comparación de la binding energy calculada por métodos ab initio con el resultado del modelo	53
6.9. Intensidad del estado completo con el modelo TB de (1) y cálculo ab initio	54
6.10. Intensidad del estado completo calculada con el modelo propuesto	54
6.11. Componente de la capa 1 del modelo TB(1)	55
6.12. Componente de la capa 1 para el modelo propuesto	55
6.13. Componente de la capa 2 del modelo TB(1)	55
6.14. Componente de la capa 2 para el modelo propuesto	55
6.15. Excitón S1	55
6.16. Vista lateral en el plano xz de la distribución em ambas capas intensidad del estado en 0 grados, primer par degenerado para el agujero 1	56

6.17. Vista lateral en el plano xz de la distribución em ambas capas intensidad del estado en 0 grados, primer par degenerado para el agujero 2	56
6.18. Componente de la capa 1 del modelo TB(1)	56
6.19. Componente de la capa 1 para el modelo propuesto	56
6.20. Componente de la capa 2 del modelo TB(1)	56
6.21. Componente de la capa 2 para el modelo propuesto	56
6.22. Distribucion agujeros	56
6.23. Resta de la proyección sobre cada capa para el agujero 1	57
6.24. Resta de la proyección sobre cada capa para el agujero 2	57
6.25. Carácter interlayer o inplane de los excitones en la bicapa AA'	57
6.26. Intensidad del estado completo con el modelo TB de (1) y cálculo ab initio	58
6.27. Intensidad calculada con el modelo propuesto	58
6.28. Componente de la capa 1 del modelo TB(1)	58
6.29. Componente de la capa 1 para el modelo propuesto	58
6.30. Componente de la capa 2 del modelo TB(1)	58
6.31. Componente de la capa 2 para el modelo propuesto	58
6.32. Excitón S3	58
6.33. Densidad de estados de la bicapa en 21.78°	59
6.34. Vista superior de la capa inferior sin rotar del sistema	65
6.35. Capa 2 rodada a 21.8°	65
6.36. Radio 2.84 nm	65
6.37. Posiciones no equivalentes en la 1ra celda de Wigner-Seitz	66
6.38. Energías calculadas con el modelo para una bicapa de 21.78 grados	66
6.39. Comparacion entre energías calculadas con el modelo para una bicapa rotada a 21.78 grados y otra no rotada	66
6.40. Longitud de onda para los estados calculados de la bicapa rotada a 21 grados	67
6.41. Energías calculadas con el modelo para una bicapa de 21.78 grados	67

6.42. agujero 1	67
6.43. agujero 2	67
6.44. agujero 3	67
6.45. Valor Inplane o Interlayer para los estados de la bicapa rotada	67
6.46. Vista lateral en el plano xz de la distribución em ambas capas intensi- dad del estado en theta 0 primer par degenerado para el agujero 1 . .	68
6.47. Componente de la capa 1 para el modelo propuesto	68
6.48. Componente de la capa 1 para el modelo propuesto	68
6.49. Vista lateral, agujero 1	69
6.50. Vista lateral, agujero 2	69
6.51. Vista lateral, agujero 3	69
6.52. Intensidad excitón 1 con la posición de agujero 1	70
6.53. Intensidad excitón 1 con la posición de agujero 2	70
6.54. Intensidad excitón 1 con la posición de agujero 3	70
6.55. Vista lateral, agujero 1	71
6.56. Vista lateral, agujero 2	71
6.57. Vista lateral, agujero 3	71
6.58. Componente de la capa 1	71
6.59. Componente de la capa 2	71
6.60. Función de onda para el sistema rotado a 21 grados	71
6.61. Componente de la capa 1	72
6.62. Componente de la capa 1	72
6.63. Componente de la capa 2	72
6.64. Componente de la capa 2	72
6.65. Excitón S4 bicapa rotada a 21.78 grados	72

Capítulo 1

Introducción

La ingeniería de los materiales es el área que estudia cómo cambian las propiedades magnéticas, eléctricas y/u ópticas de los materiales al ser deformados, dopados o al incluirles vacancias (10; 11; 12). Este campo se vio ampliamente enriquecido con el descubrimiento de la familia de los materiales bidimensionales (2D), pues además de las modificaciones anteriores, las propiedades físicas de estos pueden modificarse al apilar monocapas de ellos, ya sea del mismo tipo o no, ver figura 1.1. Estos nuevos materiales se conocen como heteroestructuras de van der Waals debido a que las diversas capas apiladas se mantienen unidas gracias a interacciones de esta naturaleza (2).

El caso más simple de heteroestructuras de van der Waals es el correspondiente al

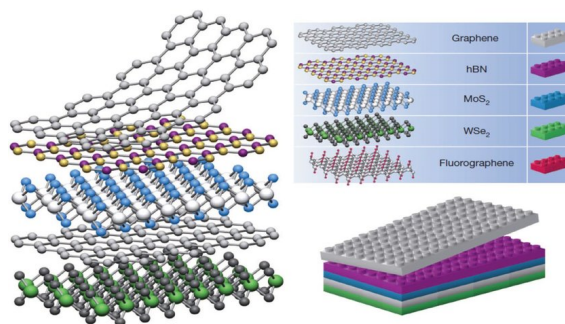


Figura 1.1: Los materiales bidimensionales se pueden apilar como bloques de legos para dar lugar a un material con características únicas de él mismo. Fig. de Geim, A.K., et al. (2)

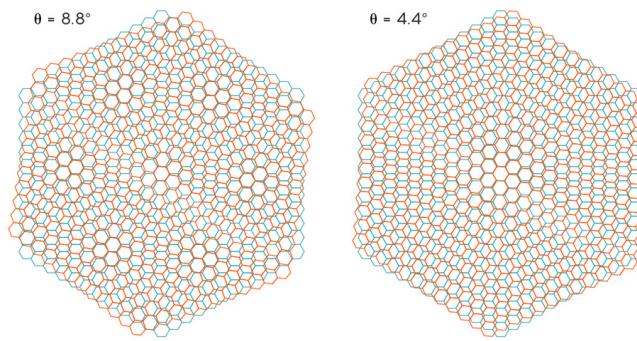


Figura 1.2: Patrones de moiré para bicapas rotadas con 8.8 y 4.4 grados (3)

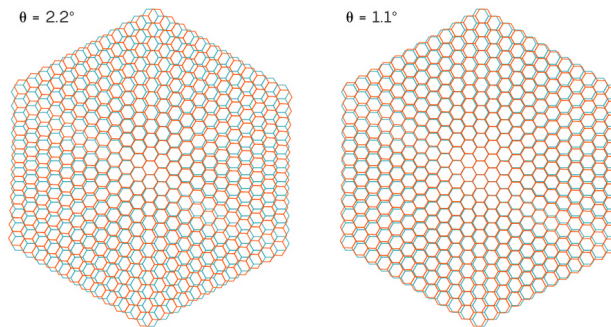


Figura 1.3: Patrones de moiré para bicapas rotadas con 8.8 y 4.4 grados (3)

Figura 1.4: Patrones de moiré formados por bicapas rotadas de redes hexagonales

apilamiento de únicamente dos monocapas de materiales 2D, conocidas como bicapas. A pesar de la sencillez de este tipo de sistemas, sus propiedades físicas pueden ser completamente diferentes a las de sus contrapartes de una sola capa o tridimensionales. Por ejemplo, debido al confinamiento cuasi 2D, estos materiales presentan una fuerte interacción luz-materia que da lugar a una amplia variedad de excitaciones de tipo dipolar, como fonones activos en el infrarrojo (13), excitones en semiconductores 2D (14) y plasmones en materiales 2D dopados (15).

Otra de las formas más comunes de modificar las propiedades físicas de las bicapas 2D es por medio de la creación de patrones de moiré, los cuales se consiguen al apilar dos monocapas con parámetros de red distintos o al apilar dos materiales iguales y rotar una de las capas con respecto a la otra. En la figura 1.5, se presen-

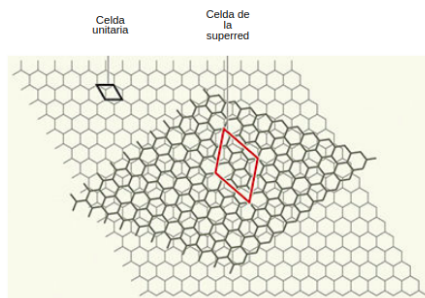


Figura 1.5: superred de moiré para grafeno

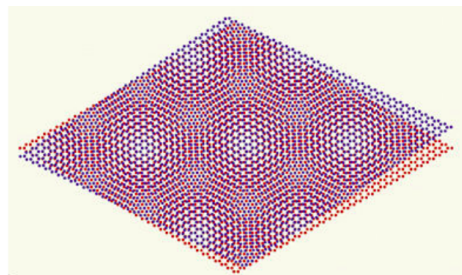


Figura 1.6: patrón de moiré en una bicapa rotada de grafeno

tan algunos ejemplos de patrones de moiré obtenidos por medio de la rotación de dos redes hexagonales 2D idénticas, por ejemplo grafeno o nitruro de boro hexagonal (hBN). Es importante mencionar que las propiedades de los sistemas rotados dependen fuertemente del ángulo de rotación y pueden dar lugar a fenómenos exóticos y novedosos. Por ejemplo, las bicapas de grafeno rotado cerca del ángulo mágico dan lugar a estados superconductores y a fases aislantes correlacionadas (16; 17). Esto es una consecuencia de la aparición de bandas planas en la estructura de bandas (18). Dado que estas bandas casi no dispersan, dan lugar a densidades de estado altas, lo que induce fuertes interacciones de Coulomb entre los electrones del sistema. Esta fuerte correlación da lugar a las fases cuánticas exóticas observadas en bicapas de grafeno rotadas (19).

A pesar del interés en las bicapas de grafeno rotadas, el problema con este sistema es que los fenómenos mencionados se observan en su ángulo mágico el cual es muy pequeño, aproximadamente 1.1° , lo que hace muy difícil su producción en masa y además complica su descripción teórica pues la super red de moiré correspondiente es extremadamente grande, ver figuras 1.5 y 1.6. Afortunadamente, existen sistemas rotados que exhiben bandas planas sin la necesidad de ángulos mágicos. De estos materiales, quizás el más conocido y estudiado sean las bicapas rotadas de hBN (20). Las monocapas y bicapas normales de hBN son sistemas semiconductores con brecha energética grande (alrededor de 5.5 eV) cuyas propiedades ópticas están dominados por estados ligados de pares electrón-hueco (también conocidos como excitones) (21).

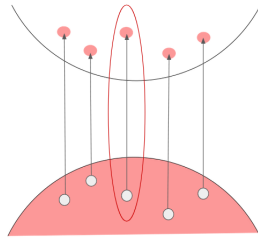


Figura 1.7: Representación ilustrativa de un electrón y un agujero unidos por una interacción que forman una cuasipartícula llamada excitón

Debido a esto, son excelentes candidatos para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, como celdas fotovoltaicas (22) o sensado de luz en el ultravioleta (23). Es evidente que con la aparición de bandas planas en bicapas rotadas de hBN, sus propiedades excitónicas serán más fuertes y podrían dar lugar a estados cuánticos exóticos de forma similar a lo que ocurre en bicapas de grafeno rotadas.

Por todos los motivos anteriores, en esta tesis se estudian las propiedades excitónicas de bicapas de hBN rotadas. El objetivo principal es desarrollar un modelo teórico de segundos principios que permita la descripción de las propiedades excitónicas del sistema antes mencionado, al menos a un nivel cualitativo. Para este fin se estudia un único ángulo de rotación, a saber, $\theta = 21.78^\circ$. Los detalles del modelo y las aproximaciones usadas para construirlo se detallan más adelante.

Una de las principales diferencias entre los materiales bidimensionales y tridimensionales son las llamadas propiedades excitónicas. Un excitón es una cuasipartícula compuesta por una interacción electrón-agujero, este fenómeno se da al promover un electrón de la banda de valencia a una banda de conducción, dejando como resultado un hueco en la banda de valencia, ver figura 1.7. Estas dos partículas no son independientes una de la otra ya que interactúan por medio de una interacción de Coulomb atractiva, tal que ambas están correlacionadas por lo que es útil considerarlas juntas como una cuasipartícula.

Los materiales bidimensionales semiconductores presentan un apantallamiento dieléctrico menor al de su contraparte tridimensional, pues las líneas de campo salen fuera del plano del material en vez de apantallar la interacción eléctrica, ver figura

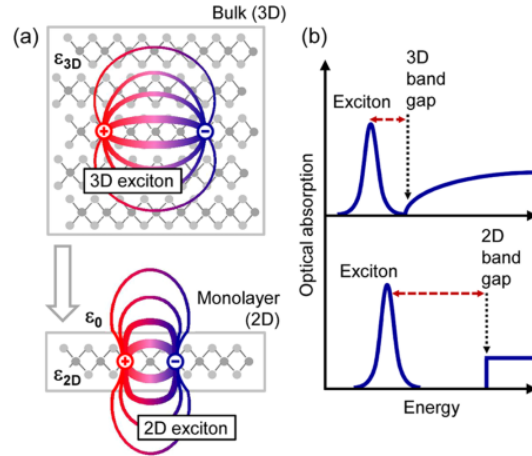


Figura 1.8: A la izquierda, líneas de campo que salen del material. A la derecha cambio en la energía de enlace Ref.(4)

1.8. Por lo tanto se espera que los excitones dominen las propiedades ópticas de dichos materiales.

Para finalizar, la presente tesis se organiza como sigue: después de esta breve introducción, en el capítulo 2 se presentan explícitamente las hipótesis centrales y los objetivos de este trabajo, en el capítulo 3 se da una breve reseña de las propiedades electrónicas de las bicapas de hBN descritas por medio de un Hamiltoniano de amarre fuerte de una partícula. En el capítulo 4, a manera de marco teórico, se da un breve resumen sobre la teoría del densidad de la funcional y se deduce la ecuación de Bethe-Salpeter en la aproximación de GW. La aplicación de la ecuación de Bethe-Salpeter a bicapas normales y rotadas de hBN se realiza en el capítulo 5. Ahí mismo se detallan las aproximaciones usadas y se obtiene la forma explícita de la ecuación de Bethe-Salpeter como un problema efectivo de amarre fuerte en el espacio real. Los resultados obtenidos son discutidos en el capítulo 6. Finalmente, las conclusiones se presentan en el capítulo 7.

Capítulo 2

Hipótesis y objetivos

2.1. Hipótesis

Las hipótesis centrales de este documento son las siguientes:

- i) Las propiedades excitónicas de bicapas rotadas de hBN pueden ser descritas, cualitativamente, por un modelo efectivo de segundos principios. El modelo consiste en escribir la ecuación de Bethe-Salpeter como un Hamiltoniano efectivo de amarre fuerte para pares ligados electrón-hueco.
- ii) La interacción directa de Coulomb y los efectos de intercambio de los pares electrón-hueco están bien descritos por un potencial modelo del tipo Keldysh en bicapas rotadas de hBN.

Con el fin de comprobar o rechazar dicha hipótesis se propusieron diversos objetivos, los cuales están detallados en la siguiente sección.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo general

El objetivo principal de esta tesis es el siguiente:

Desarrollar un modelo efectivo de segundos principios, basado en la ecuación de Bethe-Salpeter en espacio real, que permita describir las propiedades excitónicas de bicapas rotadas de hBN.

2.2.2. Objetivos específicos

Para llegar al objetivo general es necesario cumplir una serie de objetivos particulares:

- i) Construir un modelo de amarre fuerte con orbitales tipo p_z para describir las propiedades electrónicas de una partícula de bicapas normales y rotadas de hBN, ajustando sus parámetros a cálculos *ab initio* que incluyan correcciones de cuasipartícula.
- ii) Construir la representación matricial de la ecuación de Bethe-Salpeter en espacio real, usando como entrada las funciones de onda y energías de una partícula obtenidas del Hamiltoniano de amarre fuerte con orbitales p_z . Esto incluye: a) calcular la parte cinética y la parte de interacción del kernel de la ecuación de Bethe-Salpeter.
- iii) Ajustar los parámetros de la representación matricial de la ecuación de Bethe-Salpeter de modo que esta describa de la mejor manera posible los resultados previos obtenidos de primeros principios para bicapas normales de hBN.
- iv) Aplicar el modelo a una bicapa rotada de hBN.

Capítulo 3

Nitruro de boro hexagonal

El nitruro de boro hexagonal (hBN) es un material bidimensional compuesto por dos subredes triangulares compenetradas, una de átomos de nitrógeno y otra de átomos de boro que juntas forman una red hexagonal con simetría $P6mm$. Puede existir como monocapa, multicapas con distintos tipos de apilamientos o en bulto.

El hBN es un semiconductor con un band gap grande, de 5 a 7 eV dependiendo de la configuración. Por ejemplo, la monocapa de hBN tiene un band gap directo cercano a 7 eV en el punto \mathbf{K} . Y en cambio, existe una diferencia notable entre la monocapa de hBN y las multicapas, debido a que al pasar de la monocapa a la bicapa, el band gap pasa a ser indirecto (24) con un valor aproximado de 7.8 eV.

Debido al valor de su band gap este material ha traído interés en ser usado como emisor en el ultravioleta. Estas características convierten al nitruro de boro en un candidato interesante para ser usado en dispositivos optoelectrónicos como detectores o celdas solares en la región del UV lejano. En la figura 3.1 se muestra en espectro de fotoluminiscencia (PL) de una monocapa de hBN (5).

Cabe mencionar que existen distintos tipos de apilamientos para multicapas de hBN. En el caso de la bicapa, los más estables son el AA' y el AB. En el apilamiento AA' los anillos hexagonales están apilados uno directamente encima del otro con los átomos B y N alternándose en el eje de apilamiento. En cambio en la configuración AB, un anillo hexagonal está recorrido con respecto al otro, tal que solo la mitad de los átomos están apilados uno encima de otro, en este caso N y B

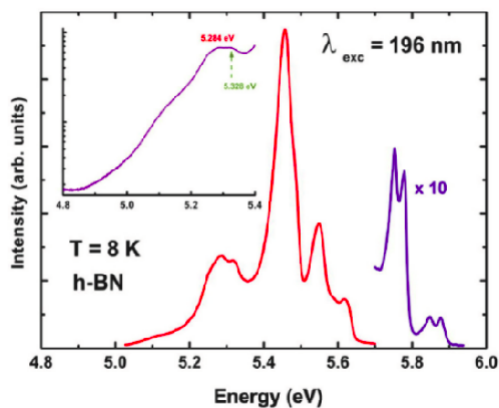


Figura 3.1: Espectro de PL de una monocapa de hBN. Gráfica tomada de la referencia (5)

alternados, y cada átomo de la otra mitad está en el centro de un anillo hexagonal. Ver figura. 3.4

El cambio en el acomodo de los átomos tiene un gran efecto sobre el traslapamiento de los orbitales atómicos entre los planos adyacentes y por consiguiente, tiene un gran impacto en su estructura electrónica como se muestra en fig.3.5.

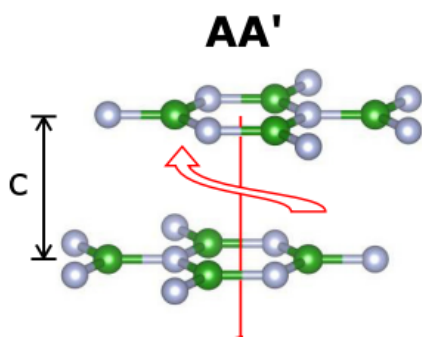


Figura 3.2: Apilamiento AA'

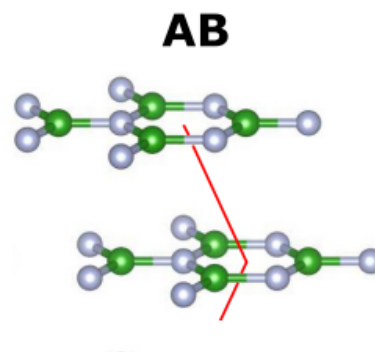


Figura 3.3: Apilamiento AB

Figura 3.4: Ilustraciones de los posibles tipos de apilamiento en capas de hBN (6)

Se hace énfasis en la configuración AA' de apilamiento de capas de hBN ya que esta es la configuración que se usa como base para las bicapas rotadas de hBN al insertar un ángulo de rotación θ entre las capas. Si se tienen los vectores base de red \mathbf{v}_1 y \mathbf{v}_2 , en este caso

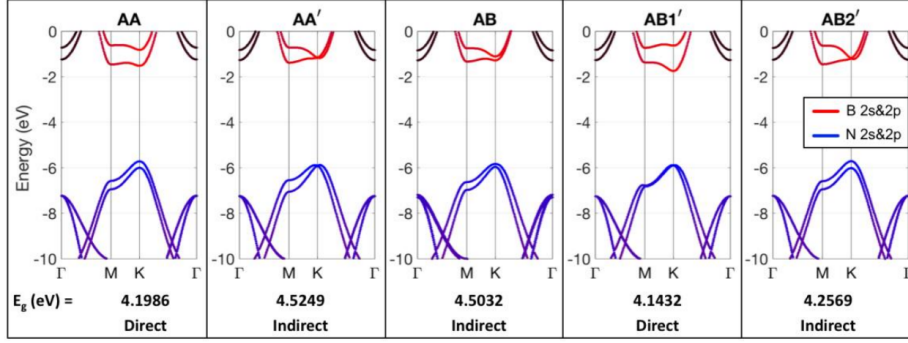


Figura 3.5: Estructura de bandas y el band gap acorde al tipo de stacking de hBN en configuraciones AA, AA', AB, AB1', y AB2' de izquierda a derecha. De (7)

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1 &= a(1, 0) \\ \mathbf{v}_2 &= a(\sqrt{3}, 1)/2. \end{aligned} \quad (3.1)$$

entonces los vectores de la superred de moiré \mathbf{L}_1 y \mathbf{L}_2 están dados por

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_1 &= m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 \\ \mathbf{L}_2 &= -m_2 \mathbf{v}_1 + (m_1 + m_2) \mathbf{v}_2. \end{aligned} \quad (3.2)$$

El ángulo de rotación θ entre capas puede ser expresado en términos de los coeficientes m_1 y m_2

$$\cos(\theta) = \frac{m_1^2 + 4m_1 m_2 + m_2^2}{2(m_1^2 + m_2 + m_2^2)}. \quad (3.3)$$

El ángulo más grande correspondiente a los coeficientes $m_1 = 2$ y $m_2 = 1$ es de $\theta = 21.79^\circ$.

Capítulo 4

Marco Teórico

La descripción teórica de las propiedades electrónicas y ópticas de los diferentes materiales puede abordarse desde diferentes esquemas. Sin embargo, experimentalmente lo usual es caracterizar a estos sistemas por medio de su interacción con la luz, es decir, lo que se observa en el laboratorio son los espectros de emisión y absorción de los materiales. El enfoque teórico para entender estos espectros consiste de un modelo que describe al material y su interacción con la luz y es conocido como espectroscopia teórica. La idea general es sencilla, partiendo de un modelo dado se busca predecir los resultados observados experimentalmente. Al comparar con la evidencia experimental es cuando se decide si el modelo aplicado es válido o no. Es este tipo de comparaciones lo que nos permite mejorar nuestro entendimiento de la física subyacente a los datos experimentales.

Puede decirse que la espectroscopia óptica puede realizarse desde dos enfoques distintos. El método *ab initio* y los métodos semi empíricos o semi analíticos. El primer método, como su nombre lo indica, busca describir las propiedades físicas de un sistema dado desde primeros principios, esto es, el modelo *ab initio* no tiene parámetros que deban ajustarse a datos experimentales. La principal ventaja de este método es su generalidad, pues siempre se busca incluir todos los posibles, al menos hasta donde la complejidad del modelo lo permite. Desafortunadamente, la complejidad de estos modelos hace que los resultados sean difíciles de entender, sin mencionar la enorme cantidad de recursos computacionales que necesitan. Por otro lado, los métodos semi

empíricos se basan modelos mucho más simples que son construidos bajo ciertas simplificaciones y aproximaciones, haciendo que su rango de validez sea muy limitado, si bien es cierto que con una demanda computacional mucho más baja. Debido a su simplicidad, los modelos semi empíricos o también llamados de ‘segundos principios’ no son tan generales como los métodos *ab initio* y generalmente requieren parámetros que son específicos del sistema bajo estudio. Además, estos parámetros tienen que ser obtenidos de datos experimentales o de cálculos de primeros principios, de aquí el sobrenombre ‘segundos principios’. La fortaleza de estos modelos es su capacidad para poder tratar sistemas mucho más complejos que los que pueden estudiarse por primeros principios e, incluso frecuentemente, con un mejor entendimiento de los principales fenómenos físicos implicados en el sistema, pues uno es capaz de aislar la contribución de diferentes fenómenos.

Ya se ha mencionado que el objetivo de esta tesis es desarrollar un modelo de segundos principios que nos permita describir y entender las propiedades ópticas de bicapas rotadas de hBN, sin embargo resulta ilustrativo bosquejar como funcionan los métodos de primeros principios que fueron usados para ajustar los parámetros de nuestro modelo. Por tal motivo, en lo que sigue se describirá primeramente el formalismo de la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) y en segundo lugar la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos en la aproximación de GW.

4.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Para calcular las propiedades electrónicas y ópticas de los materiales, una parte del estudio de un sistema de N electrones en presencia de un potencial externo V_{ext} . Usando la teoría cuántica uno podría obtener toda la física del sistema al resolver la ecuación de Schroedinger del Hamiltoniano de muchos cuerpos de este sistema, en unidades atómicas donde $\hbar = m = 1$

$$\begin{aligned}
H &= \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ext} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\
&= T + V_{ext} + V_{e-e}
\end{aligned} \tag{4.1}$$

Donde el término T corresponde a la energía cinética de los electrones, el término V_{ext} corresponde al potencial externo al cual están sometidos los electrones del sistema y V_{e-e} la interacción entre electrones.

Sin embargo no es trivial solucionar esta ecuación para más de dos partículas, por lo que en principio su dificultad crece al aumentar el número de partículas. Es en este punto donde se han propuesto diferentes acercamientos para abordar este problema, en particular, la teoría del funcional de la densidad (DFT) le da la vuelta al problema de resolver la complicada ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos de una forma sencilla y elegante.

La teoría del funcional de la densidad se basa en el planteamiento de Hohenberg y Kohn (25) de que todas las propiedades de estado base del sistema interactuante de muchos cuerpos pueden ser expresadas como funcionales de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, por lo que en principio bastaría encontrar el mínimo del funcional de la energía $E[n]$ que corresponde a la densidad electrónica de estado base. Aunque los teoremas de Hohenberg-Kohn demuestran que dicho funcional debe existir (25), no nos dicen nada acerca de su forma explícita. Afortunadamente, Kohn y Sham propusieron una forma de separar los términos en la expresión del funcional de la energía al tomar como referencia un sistema no interactuante (26). Esta separación consiste en una parte de energía cinética del sistema no interactuante T_0 , en un término de interacción de Hartree E_H , una parte del potencial externo $\int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ y, finalmente, todos los demás efectos importantes son incluidos en un funcional de intercambio-correlación, E_{xc} , el cual incluye la diferencia entre la energía cinética del sistema interactuante y el no interactuante y la contribución de los efectos de intercambio-correlación. De tal suerte, en lugar de resolver la ecuación (4.1), únicamente se tiene que minimizar el siguiente funcional de la energía $E[n]$ con respecto a la densidad, el cual es la suma

los términos descritos,

$$E[n] = T_0[n] + E_H[n] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n]. \quad (4.2)$$

Hay que mencionar que esto debe hacerse de manera autoconsistente. Para esto, primero se calculan las funciones de onda, ϕ_i , del sistema no interactuante con ecuaciones de Schroedinger con el siguiente Hamiltoniano,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + V_{Hartree} + V_{xc} \right] \cdot \phi_i(\mathbf{r}) = \phi_i(\mathbf{r})\epsilon_i \quad (4.3)$$

donde el Hamiltoniano incluye un término de energía cinética, el potencial externo, el potencial de Hartree y el potencial de intercambio-correlación. La suposición básica es que este sistema de referencia, el cual no contiene interacciones por construcción, tiene la misma densidad electrónica de estado base que el sistema interactuante dada por,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (4.4)$$

con f_i la ocupación del i -ésimo estado. Sin embargo, la solución a esta ecuación está condicionada a la elección de la forma del funcional de intercambio correlación $E_{xc}[n]$. Existen distintas aproximaciones a este término, siendo la más común de ellas la aproximación de densidad local o LDA por sus siglas en inglés (27). En esta aproximación, el funcional de intercambio correlación toma la siguiente forma,

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^e[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (4.5)$$

donde $\varepsilon_{xc}^e(n(\mathbf{r}))$ es la energía de intercambio-correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo. Existen otras aproximaciones al funcional de intercambio-correlación como la aproximación GGA por sus siglas en inglés de Aproximación de Gradiente Generalizado (28), en la cual para corregir la aproximación LDA se añadió una expansión trunca en términos de los gradientes del funcional $E_{xc}[n]$, con la precaución de añadir funciones que modifiquen el comportamiento de los grandes

gradientes, tal que el funcional de intercambio correlación en general es de la forma,

$$E_{xc}^{GGA}[n] = E_{xc}^{LDA}[n] + \int d^3r e_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) \quad (4.6)$$

tal que existen múltiples formas para la función $e_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$

La teoría DFT es una herramienta muy útil en cuanto al cálculo de las propiedades del estado base de un sistema dado. Sin embargo, su validez es limitada a la hora de obtener formalmente las energías de excitación, aunque en repetidas ocasiones los cálculos DFT dan una muy buena aproximación a ellas (29),(30), (31).

4.2. Teoría de muchos cuerpos y GW

Para tener excitaciones en la descripción de un sistema tomamos como referencia el experimento de fotoemisión. Se tiene un sistema de N electrones, si se retira uno entonces se tiene fotoemisión directa, en cambio, si se añade uno se tiene fotoemisión inversa. (32) Al tener éstos cambios se inserta el concepto de cuasipartícula. Una cuasipartícula se puede visualizar como el electrón o agujero adicional en el sistema que interactúa con sus alrededores con una nube de polarización. Entonces es conveniente pensar en una función de Green de un cuerpo, ya que ésta describe la probabilidad de que el electrón (agujero) se propague de \mathbf{r}_1 a \mathbf{r}_2 en el intervalo de tiempo $(t_2 - t_1)$, por ello también se puede ver a la función de Green como un propagador (33).

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_s \phi_s(\mathbf{r}) \phi_s^*(\mathbf{r}') \left[\frac{\Theta(\epsilon_s - E_F)}{\omega - (\epsilon - i\eta)} + \frac{\Theta(\epsilon_s - E_F)}{\omega - (\epsilon + i\eta)} \right] \quad (4.7)$$

Así, si se calculan los polos de G en la ec.4.7, su parte real corresponde a las energías de excitación del sistema y su parte compleja da información del tiempo de vida de las cuasipartículas, es decir, la parte real corresponde a su energía y la parte imaginaria al inverso de su tiempo de vida. (32)

La ecuación de movimiento para la función de Green está dada por una ecuación de Dyson.

Una ecuación de Dyson es una forma general para ir de una función G_0 del siste-

ma no interactuante a la función de Green G del sistema interactuante debido a la presencia de un potencial adicional \hat{V} (34). Donde la coordenada 1 contiene tanto la coordenada espacial \mathbf{r}_1 como su etiqueta temporal t_1 , de la forma $\mathbf{1} = \mathbf{r}_1 t_1$.

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + G_0(1, 3)\hat{V}(3)G(3, 2) \quad (4.8)$$

Aun cuando el campo es espacialmente no local y no instantáneo, podemos escribir la siguiente ecuación de Dyson.

$$\left[\frac{\partial}{\partial t_1} - h(\mathbf{r}_1) \right] G(1, 2) - \int d^3\Sigma(1, 3)G(3, 2) = \delta(1, 2) \quad (4.9)$$

Con G_0 la función de Green no interactuante y Σ la auto-energía, la cual incluye dentro de si todas las interacciones posibles.

Dentro de la teoría de varios cuerpos, se tienen las ecuaciones de Heidin (35) las cuales son un conjunto de ecuaciones autoconsistentes. Estas se construyen usando una teoría de perturbaciones siguiendo el camino de respuesta lineal considerando la variación de G con respecto a una perturbación externa (35).

$$G = G_0 + G_0\Sigma G \quad (4.10)$$

$$\Sigma = \Sigma_H + iGWT \quad (4.11)$$

$$P = iGG\Gamma \quad (4.12)$$

$$W = v + vPW \quad (4.13)$$

$$\Gamma = \delta + \frac{\delta\Sigma_{xc}}{\delta G}GG\Gamma \quad (4.14)$$

con Γ la función vértice, P el operador de polarización y W el potencial dinámicamente apantallado, $W = \varepsilon^{-1}v$, de la cual se hablará más a fondo en la siguiente

sección.

Las ecuaciones de Hedin pueden ser resueltas autoconsistentemente por medio de varias iteraciones, sin embargo no se asegura que una mayor iteración lleve a un mejor resultado por lo que para sistemas reales nunca se obtiene esta autoconsistencia. Para simplificar el problema se pueden ignorar las correcciones del vértice, se toma la forma más simple de la función vértice como, $\Gamma(42, 3) = \delta(23)\delta(24)$, (33) insertando la aproximación de fase aleatoria, RPA por sus siglas en inglés, a la polarizabilidad,

$$P(1, 2) \approx P_0(1, 2) \equiv -iG(1, 2^+)G(2, 1^+) \quad (4.15)$$

Teniendo el vértice de esta forma se tiene un apantallamiento basado en la creación de pares electrón-hueco no interactuantes. Cuando P se evalúa con funciones de Green de partícula independiente, P es la respuesta al potencial total de partícula independiente.

Como segunda consecuencia se simplifica la expresión de la autoenergía.

$$\Sigma^{GW}(1, 2) = iG(1, 2)W(2, 1^+) \quad (4.16)$$

que puede ser vista como la perturbación a primer orden en W, ya que las contribuciones de mayor orden están contenidas en las correcciones al vértice. A esta aproximación se le conoce como aproximación GW.

Cabe recalcar que en GW las energías de un electrón son las energías de adición o remoción, ya que este formalismo contiene la respuesta del sistema de N electrones al añadir o remover un electrón a cualquier orbital molecular virtual o desocupado, por lo que el cálculo de la estructura de bandas con GW es uno de los métodos más refinados. Sin embargo, el cálculo de las energías GW necesita de un poder computacional considerable, además de requerir un largo tiempo de computo por lo que, esta metodología esta prácticamente descartada para sistemas grandes de más de 100 átomos.

Por otra parte, recordamos que la regla de oro de Fermi da la probabilidad por unidad de tiempo para que un electrón inicialmente en el estado ϕ_i sea transferrido

al estado ϕ_j con la absorción de un fotón de energía $\hbar\omega$ de la forma

$$P_{i \rightarrow j} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 |\langle \phi_j | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \phi_i \rangle|^2 \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) \quad (4.17)$$

con \mathbf{p} el operador momento, dado un campo EM entrante de la forma

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 \mathbf{e} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} + c.c. \quad (4.18)$$

Además para un sistema en equilibrio térmico los estados electrónicos se ocupan acorde a la distribución de Fermi-Dirac, y sabemos que la parte imaginaria de la función dieléctrica y la tasa de transición microscópica $W(\mathbf{b}, \omega)$ (Regla de oro de Fermi para absorción y emisión con la ocupación acorde a la regla de Fermi Dirac), esta dada por

$$\epsilon_2(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2\pi\hbar c^2}{\omega^2} \frac{1}{V} \frac{W(\mathbf{q}, \omega)}{A_0^2} \quad (4.19)$$

Entonces la función dieléctrica puede ser escrita de la forma

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \frac{1}{V} \sum_{ij} \frac{|\langle \phi_j | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \phi_i \rangle|^2}{(E_j - E_i)^2 / \hbar^2} \frac{[f(E_i) - f(E_j)]}{E_j - E_i - \hbar\omega - i\eta} \quad (4.20)$$

Así, considerando éstas dos teorías (DFT y GW) con las energías obtenidas por medio de una u otra podemos calcular la función dieléctrica macroscópica. Entonces es posible calcular las propiedades ópticas del sistema dentro de la aproximación dipolar.

Sin embargo, es importante notar que aquí se tiene una aproximación de partícula independiente o (cuasipartícula independiente en el caso GW) dentro de la aproximación RPA, por lo cual ambos métodos están limitados y no incluyen efectos de dos partículas tales como la presencia de excitones. Para incluir estos efectos es necesario usar la ecuación de Bethe-Salpeter (BSE) tema que se aborda en la siguiente sección.

4.3. Ecuación de Bethe-Salpeter

Nos interesa la espectroscopia de excitaciones neutras, es decir, donde no se remueven ni añaden partículas del sistema sino que solamente se busca medir la probabilidad de excitar un electrón de una banda de valencia a una banda de conducción. En general, podemos hacer un cálculo DFT, obtener el band gap y corregir su valor con un cálculo GW pero esto no implica que cuando se realice un experimento de absorción óptica, se mida el band gap de cuasipartícula. En general, en un experimento de absorción se ve el gap óptico, el gap en el semiconductor puede estar a una energía menor que el band gap de cuasipartícula. Esto es debido a que el par electrón excitado-hueco, interactúan uno con el otro a través de la interacción de Coulomb que baja la energía tal que la energía del par ligado es menor con respecto a la de la partícula independiente.

Entonces, es necesario tomar en cuenta la interacción electrónica entre partículas con la ecuación de Bethe-Salpeter (BSE) la cual pretendemos derivar usando un acercamiento de dependencia temporal. Para este fin, nos concentraremos en la función respuesta del sistema electrónico después de que ha sido excitado por un campo electromagnético, por ejemplo, debido a un láser.

Suposición

Tomamos excitaciones neutras donde no se remueven ni añaden partículas al sistema

Empezando de la ecuación de movimiento de la matriz de densidad y luego para la función respuesta podremos cubrir la interacción electrón hueco y excitones.

Sabemos cómo calcular el espectro de absorción óptico de un sistema usando teoría de perturbaciones a primer orden, con la regla de oro de Fermi descrita en la sección anterior y tomando en cuenta que la absorción esta dada por la parte imaginaria de la función dieléctrica, a partir de la cual sabemos que

$$Abs(\omega) \approx \sum_{cvk} D_{cvk}^2 \delta(\omega - (E_{ck} - E_{vk})) \quad (4.21)$$

la cual nos da la probabilidad de que un electrón sea excitado de la banda de valencia a la banda de conducción. Es tal que nos da la fuerza óptica y las excitaciones, las cuales son las energías de transiciones electrónicas de una sola partícula, siendo este el espectro de absorción.

Ahora, tomamos como ejemplo el espectro óptico de LiF que se distingue por estar dominado por un excitón fuertemente ligado, así que una aproximación de partícula independiente no logra describir la forma del espectro observado experimentalmente. Ver figura. 4.1 (8) La curva verde indica el espectro medido experimentalmente, por lo que se aprecia que la curva roja correspondiente a una aproximación de partícula independiente, en este caso RPA, no coincide con los datos de la curva verde. El experimento exhibe un pico grande a energías menores lo que indica una presencia de excitaciones debajo del band-gap. Por otra parte, la curva azul es el resultado de añadir interacción electrón-agujero por medio de BSE.

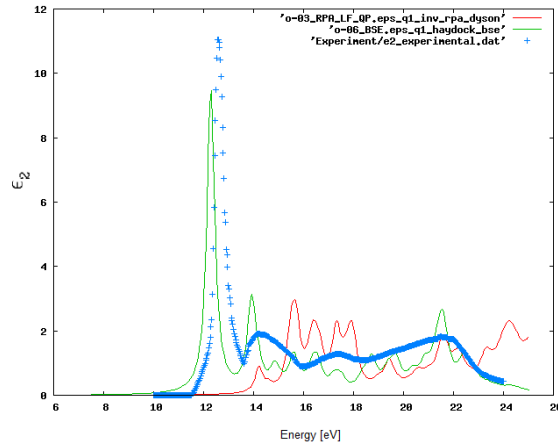


Figura 4.1: Comparación del espectro de absorción de LiF calculado con RPA, BSE con los datos experimentales Ref.(8)

para tener una mejor predicción debemos de modificar la expresión de la ec. 4.21tal que ahora si se tome en cuenta esta interacción electrón agujero.

$$Abs(\omega) \propto \sum_{\lambda} \left| \sum_{cvk} A_{\lambda}^{cvk} D_{cvk}^2 \right|^2 \delta(\omega - E_{\lambda}) \quad (4.22)$$

Aqui estamos sumando sobre un nuevo conjunto de estados λ que ahora corresponden a los excitones, y la fuerza óptica ahora está dada por una combinación lineal

de todas las transiciones de una sola partícula, cada una pesada por sus factores de peso excitónicos A^{ck} . En particular, los picos del espectro de absorción ya no serán energías de excitación de una sola partícula si no que serán las energías de excitón E_λ . El problema en cuestión ahora pasa a ser como encontramos estas cantidades, ya que es necesario resolver la ecuación BSE.

Si aplicamos esta expresión ec.4.22 para la absorción óptica, obtenemos una buena predicción del experimento. De hecho, la interacción electrón-agujero es extremadamente importante en sistemas 2D o laminares. Por ejemplo en una monocapa de hBN, si se observa la absorción de partícula independiente, el inicio del band gap de cuasi-partícula esta en 7.3 eV, pero si se añade BSE es completamente distinta la absorción óptica que se obtiene, en particular la absorción empieza 2 eV debajo del band gap de cuasipartícula. Ver fig.4.2 Así que en sistemas de bajas dimensiones es crucial añadir la interacción electrón-agujero.

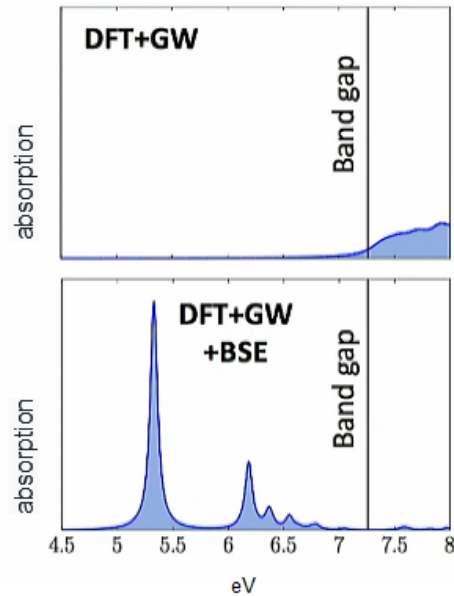


Figura 4.2: Espectro de absorción calculado con dos niveles de teoría para hBN

La razón por la cual sucede esto es porque en sistemas de bajas dimensiones la interacción electrónica está débilmente apantallada como se aprecia en la fig.1.8, aquí las líneas de campo entre electrón y agujero están en su mayor parte en el espacio vacío, así que el apantallamiento es mucho más débil que aquel en el bulto.

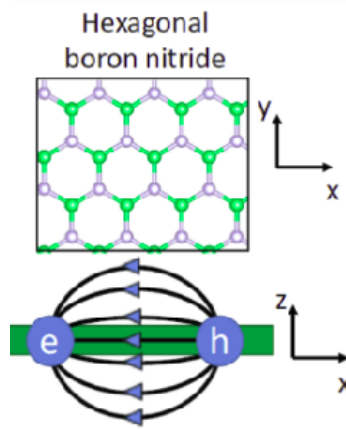


Figura 4.3: Apantallamiento en nitruro de boro

Para derivar la ecuación BSE existen varios acercamientos. Aquí seguimos la vía de respuesta lineal donde se busca llegar a la ecuación de movimiento para la función respuesta $\frac{\delta\chi(12)}{\delta t}$ de la siguiente manera.

4.4. Ecuación de Bethe-Salpeter a partir de teoría de respuesta lineal

Empezamos con la descripción del estado base del sistema electrónico, usamos un Hamiltoniano de Hartree-Fock de una partícula,

$$H^0 = T_e - V_{e-N} + V^H[\rho_0] + \Sigma^x[\rho_0], \quad (4.23)$$

donde T_e es la energía cinética del electrón, V_{e-N} es el potencial de interacción entre el electrón y el núcleo. V^H es el potencial de Hartree, Σ^x es la parte de intercambio y ρ_0 es la matriz de densidad en equilibrio.

Después de diagonalizar H^0 se obtienen las energías y estados de una partícula

$$H^0 |n\rangle = E_n |n\rangle. \quad (4.24)$$

La matriz de densidad de equilibrio puede ser escrita en esta base de la siguiente

manera,

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}_0(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \sum_n |\varphi_n(\mathbf{r})|^2 \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n \right\rangle = \sum_n |\varphi_n(\mathbf{r})|^2 f_n, \quad (4.25)$$

donde f_n son las ocupaciones de los estados y $\varphi_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | n \rangle$ funciones de Bloch. Para el caso de semiconductores a temperatura cero f_n es uno o cero.

Ahora queremos obtener el Hamiltoniano dependiente del tiempo como respuesta a un potencial externo $U(t)$ dependiente del tiempo,

$$H(t) = H^0 + U(t) + \Delta V^H[\rho(t)] + \Delta \Sigma^x[\rho(t)]. \quad (4.26)$$

Los últimos dos términos representan las correcciones a los funcionales de densidad de la densidad de estado base $V^H[\rho^0]$ y $\Sigma^x[\rho^0]$ debido a la aplicación de un campo externo $U(t)$,

$$\Delta V^H[\rho(t)] = V^H[\rho(t)] - V^H[\rho_0] \quad (4.27)$$

$$\Delta \Sigma^x[\rho(t)] = \Sigma^x[\rho(t)] - \Sigma^x[\rho_0] \quad (4.28)$$

La matriz de densidad dependiente del tiempo está dada por

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) = -i \lim_{t' \rightarrow t} \hat{G}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \sum_{n_1, n_2} \varphi_{n_1}(\mathbf{r}) \varphi_{n_2}^*(\mathbf{r}') \hat{\rho}_{n_2 n_1}(t) \quad (4.29)$$

con $\hat{\rho}_{n_2 n_1}(t) = \hat{c}_{n_2}^\dagger(t) \hat{c}_{n_1}(t)$.

De la respuesta lineal, la fórmula de Kubo nos da la variación de la matriz densidad con respecto del campo externo, por lo que la función respuesta puede ser calculada como,

$$\chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \left. \frac{\partial \rho(\mathbf{r}t)}{\partial U(\mathbf{r}'t')} \right|_{U=0}. \quad (4.30)$$

En la base construida con estados de una partícula la función respuesta toma la forma,

$$\chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \sum_{\substack{n_1 n_2 \\ n_3 n_4}} \varphi_{n_1}(\mathbf{r}) \varphi_{n_2}^*(\mathbf{r}) \varphi_{n_3}^*(\mathbf{r}') \varphi_{n_4}(\mathbf{r}') \chi_{n_3 n_4}^{n_1 n_2}(t, t'). \quad (4.31)$$

donde se aprecia en la ecuación 4.31 que depende de cuatro índices. El elemento de matriz de la función respuesta en esta base esta dado por,

$$\chi_{n_3 n_4}^{n_1 n_2}(t, t') = \frac{\partial \rho_{n_1 n_2}(t)}{\partial U_{n_3 n_4}(t')}. \quad (4.32)$$

Ahora necesitamos encontrar la ecuación de movimiento de $\chi_{n_3 n_4}^{n_1 n_2}(t, t')$. Para esto escribimos la ecuación de movimiento de la matriz de densidad,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \rho_{n_1 n_2}(t) = [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)]_{n_1 n_2}. \quad (4.33)$$

ahora aplicamos una derivada funcional a la ecuación anterior con respecto al campo externo para convertirla en una ecuación de movimiento para la función respuesta,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_{n_3 n_4}^{n_1 n_2}(t, t') = \frac{\partial}{\partial U_{n_3 n_4}(t)} [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)]_{n_1 n_2}. \quad (4.34)$$

La solución de esta ecuación dará la ecuación Bethe-Salpeter. El siguiente paso es reescribir los funcionales de la densidad ecs.4.27 y 4.28 en términos del campo externo y usar regla de la cadena como

$$\begin{aligned} \Delta V_{n_1 n_2}^H[\rho(t)] &= \sum_{m_1 m_2} \int dt' \frac{\partial V_{n_1 n_2}^H[\rho(t)]}{\partial U_{m_1 m_2}(t')} \delta U_{m_1 m_2}(t') \\ &= \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_3 m_4}} \int dt' dt'' \frac{\partial V_{n_1 n_2}^H[\rho(t)]}{\delta \rho_{m_3 m_4}(t'')} \frac{\delta \rho_{m_3 m_4}[\rho(t'')]}{\delta U_{m_1 m_2}(t')} \delta U_{m_1 m_2}(t') \\ &= \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_3 m_4}} \int dt' dt'' \frac{\partial V_{n_1 n_2}^H[\rho(t)]}{\delta \rho_{m_3 m_4}(t'')} \chi_{m_1 m_2}^{m_3 m_4}(t'', t') \delta U_{m_1 m_2}(t'). \end{aligned} \quad (4.35)$$

Procedemos de manera análoga para la parte de intercambio y reescribiendo el funcional de densidad tenemos

$$\begin{aligned}
\Delta V^{\text{H}}[\rho(t)] + \Delta \Sigma^{\text{x}}[\rho(t)] &= \\
&= \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_3 m_4}} \int dt' dt'' \left(\frac{\partial V_{n_1 n_2}^{\text{H}}[\rho(t)]}{\delta \rho_{m_3 m_4}(t'')} + \frac{\partial \Sigma_{n_1 n_2}^{\text{x}}[\rho(t)]}{\delta \rho_{m_3 m_4}(t'')} \right) \chi_{m_1 m_2}^{m_3 m_4}(t'', t') \delta U_{m_1 m_2}(t') \\
&= \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_3 m_4}} \int dt' dt'' K_{m_3 m_4}^{n_1 n_2}(t'', t') \chi_{m_1 m_2}^{m_3 m_4}(t'', t') \delta U_{m_1 m_2}(t').
\end{aligned} \tag{4.36}$$

Escribimos explícitamente el potencial de Hartree y la parte de Fock y calculamos sus derivadas para tener una expresión del kernel. Para la parte de Hartree dependiente del tiempo se tiene,

$$V_{n_1 n_2}^{\text{H}}(t) = \int d^3 r d^3 r' \varphi_{n_1}^*(\mathbf{r}) \frac{\rho(\mathbf{r}'t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{n_2}(\mathbf{r}). \tag{4.37}$$

Proyectamos en estados de una partícula y obtenemos para el estado singlete,

$$\begin{aligned}
V_{n_1 n_2}^{\text{H}}(t) &= 2 \sum_{l_1 l_2} \rho_{l_1 l_2}(t) \int d^3 r' d^3 r \varphi_{n_1}^*(\mathbf{r}) \varphi_{l_1}^*(\mathbf{r}') \varphi_{l_2}(\mathbf{r}') \varphi_{n_2}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&\equiv 2 \sum_{l_1 l_2} \rho_{l_1 l_2}(t) V_{l_1 l_2}^{n_1 n_2}
\end{aligned} \tag{4.38}$$

Ahora tomamos la derivada con respecto al potencial externo,

$$\frac{\partial V_{n_1 n_2}^{\text{H}}(t)}{\partial \rho_{m_3 m_4}(t'')} = 2 V_{m_3 m_4}^{n_1 n_2} \delta(t - t''). \tag{4.39}$$

la expresión anterior nos da la parte de Hartree, para la autoenergía de intercambio-correlación tenemos,

$$\begin{aligned}
\Sigma^{\text{x}}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t) &= iG_0(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t)v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\
&= -\rho(\mathbf{r}\mathbf{r}', t)v(\mathbf{r}, \mathbf{r}'),
\end{aligned} \tag{4.40}$$

que proyectado en la base de producto

$$\Sigma_{n_1 n_2}^x(t) = - \sum_{l_1 l_2} \rho_{l_1 l_2}(t) \int d^3 r d^3 r' \varphi_{l_1}^*(\mathbf{r}') \varphi_{l_2}(\mathbf{r}) \varphi_{n_1}^*(\mathbf{r}) \varphi_{n_2}(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (4.41)$$

observamos que los índices n y l están intercambiados respecto al caso de Hartree. Si se toma esta autoenergía de intercambio, Gv la interacción electrón-agujero está menos apantallada debido a que estamos excluyendo el resto del sistema originando que la interacción electrón-agujero sea mayor a lo que debería ser en un sistema con una densidad de carga real. Para corregirlo es necesario reemplazar la interacción v con una interacción apantallada a la que llamamos W , la cual puede ser calculada con un apantallamiento RPA a la interacción de Coulomb, obteniendo una autoenergía de intercambio estáticamente apantallado (SEX) por sus siglas en inglés,

$$\begin{aligned} \Sigma_{n_1 n_2}^{\text{SEX}}(t) &= - \sum_{l_1 l_2} \rho_{l_1 l_2}(t) \int d^3 r d^3 r' \varphi_{l_1}^*(\mathbf{r}') \varphi_{l_2}(\mathbf{r}) \varphi_{n_1}^*(\mathbf{r}) \varphi_{n_2}(\mathbf{r}') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &= - \sum_{l_1 l_2} \rho_{l_1 l_2}(t) W_{n_1 l_2}^{l_1 n_2}. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Tomamos un espacio para hablar de esta aproximación. Si se desprecia la no localidad en el tiempo de W al reemplazarla con una interacción instantánea, la autoenergía se vuelve el operador de Fock estáticamente apantallado. Ésta es la aproximación de intercambio apantallado (SEX por sus siglas en inglés). Este apantallamiento estático contiene la información de que todos los electrones se relajan para minimizar la energía del sistema cuando un electrón o agujero es añadido (33) p.254.

La aproximación de intercambio apantallado contiene solo ciertas contribuciones de los estados ocupados en Σ_{xc} . Para corregir en cierta medida esto, se puede usar la aproximación llamada agujero de Coulomb e intercambio apantallado (Coulomb-hole and screened-exchange, COHSEX) que contiene correlación. Esta aproximación añade un agujero de Coulomb al término de intercambio apantallado, tal que si se tiene un agujero entre un mar de electrones, sabemos que se crea un par electrón-agujero y entonces este par crea una falta de probabilidad de encontrar otra partícula donde sea que se encuentre este par.

Entonces que la aproximación SEX sea estáticamente apantallada significa que cuando se crea una excitación por ejemplo un par electrón agujero, el resto del sistema instantáneamente se ajusta a esta excitación para apantallarla cuando en realidad hay un tiempo de retraso para estos ajustes. Estamos despreciando todos los efectos que podrían venir de la parte dinámica de las interacciones de apantallamiento de su dependencia temporal.

Aproximación

Tomamos la aproximación estáticamente apantallada (SEX) para el kernel de BSE

Aproximación

Tomamos la aproximación estática donde $\omega = 0$

En la parte de la interacción de Coulomb dinámicamente apantallada hacemos $\omega = 0$ tal que la interacción no dependa de la energía.

Otra aproximación común es la aproximación de plasmón-pole. La dependencia en frecuencia del potencial apantallado de Coulomb no se calcula explícitamente si no que debido a que W está compuesto por la integral del potencial desnudo de Coulomb y de la inversa de la función dieléctrica, se pueden tomar distintas formas de aproximación que están motivadas por el hecho de que $\epsilon-1$ es una función con picos en las energías de excitación neutras. La aproximación más simple es tomar la parte imaginaria de $\epsilon-1$ como una sola función Lorentziana, entonces la función dieléctrica también tiene esta forma de un solo pico que se ajusta a la posición del pico que domina el espectro, proveniente de excitaciones plasmónicas. Es común usar esta aproximación de plasmón pole en cálculos con códigos como yambo, sin embargo en el modelo propuesto se usa una aproximación estática. Cabe aclarar que podemos hacer esta aproximación ya que nuestro material es un semiconductor con band gap grande, si tuviéramos un material con gap pequeño o un metal, necesitaríamos una dependencia en energía.

Por otra parte, la diferencia con el caso de Hartree, es que aquí la interacción

apantallada puede llevar su propio momento, entonces hay una integral adicional sobre el momento en el espacio de Fourier.

Finalmente si tomamos la derivada funcional de $\Sigma_{n_1 n_2}^{\text{SEX}}$ a primer orden tenemos,

$$\frac{\partial \Sigma_{n_1 n_2}^{\text{SEX}}(t)}{\partial \rho_{m_3 m_4}(t'')} = -W_{\substack{n_1 m_2 \\ m_1 n_2}} \delta(t - t''). \quad (4.43)$$

Estamos en condición de resolver la ecuación de movimiento de la función respuesta. Usando los resultados previos tenemos,

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \chi_{n_3 n_4}^{n_1 n_2}(t, t') &= \frac{\delta}{\delta U_{n_3 n_4}(t')} [\hat{H}^0(t), \hat{\rho}(t)]_{n_1 n_2} \\ &+ \frac{\delta}{\delta U_{n_3 n_4}(t')} [\hat{U}(t), \hat{\rho}(t)]_{n_1 n_2} \\ &+ \frac{\delta}{\delta U_{n_3 n_4}(t')} \left[- \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_3 m_4}} \int dt' (\hat{W} - 2\hat{V}) \chi_{m_1 m_2}^{m_3 m_4} \delta U_{m_1 m_2}(t'), \rho(t) \right]_{n_1 n_2} \end{aligned} \quad (4.44)$$

Calculamos los dos conmutadores de la ecuación 4.44, dados por,

$$[\hat{H}^0(t), \hat{\rho}(t)]_{n_1 n_2} = \langle n_1 | \hat{H}^0 \hat{\rho}(t) | n_2 \rangle - \langle n_1 | \hat{\rho}(t) \hat{H}^0 | n_2 \rangle = (E_{n_1} - E_{n_2}) \rho_{n_1 n_2}(t) \quad (4.45)$$

y

$$[\hat{U}(t), \hat{\rho}(t)]_{n_1 n_2} = (f_{n_2} - f_{n_1}) U_{n_1 n_2}(t). \quad (4.46)$$

Podemos proceder de forma similar para obtener el conmutador de la ec. 4.44. Después de cierta manipulación encontramos,

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \chi_{n_3 n_4}^{n_1 n_2}(t - t') &= (E_{n_1} - E_{n_2}) \chi_{n_3 n_4}^{n_1 n_2}(t - t') \\ &+ i(f_{n_2} - f_{n_1}) \left[-i \delta_{n_1 n_3} \delta_{n_2 n_4} + \sum_{m_3 m_4} K_{n_3 n_4}^{m_3 m_4} \chi_{n_3 n_4}^{n_1 n_2}(t - t') \right], \end{aligned} \quad (4.47)$$

donde K es el kernel de interacción electrón-agujero,

$$-iK_{\substack{m_1 m_2 \\ n_3 n_4}} = W_{\substack{n_1 m_4 \\ m_3 n_2}} - 2V_{\substack{n_1 n_2 \\ m_3 m_4}}. \quad (4.48)$$

Con el fin de simplificar, definimos una base de transiciones electrón-agujero como

$$\langle \mathbf{r} | n_1 n_2 \rangle = \varphi_{n_1}^*(\mathbf{r}) \varphi_{n_2}(\mathbf{r}). \quad (4.49)$$

usamos una etiqueta \mathcal{K} para indicar un elemento de esta base de dos partículas $|n_1 n_2\rangle = |\mathcal{K}\rangle$ o equivalentemente $\mathcal{K} \equiv (n_1 n_2)$. Usando esta notación, la ecuación de movimiento de la función respuesta queda como,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_{\mathcal{K}\mathcal{K}'}(t-t') = \Delta E_{\mathcal{K}} \chi_{\mathcal{K}\mathcal{K}'}(t-t') + i f_{\mathcal{K}} \left[-i \delta_{\mathcal{K}\mathcal{K}'} + \sum_{\bar{\mathcal{K}}} K_{\mathcal{K}\bar{\mathcal{K}}} \chi_{\bar{\mathcal{K}}\mathcal{K}'}(t-t') \right]. \quad (4.50)$$

Al tomar la transformada de Fourier de la ecuación previa tenemos,

$$(\omega - \Delta E_{\mathcal{K}}) \chi_{\mathcal{K}\mathcal{K}'}(\omega) = i f_{\mathcal{K}} \left[-i \delta_{\mathcal{K}\mathcal{K}'} + \sum_{\bar{\mathcal{K}}} K_{\mathcal{K}\bar{\mathcal{K}}} \chi_{\bar{\mathcal{K}}\mathcal{K}'}(\omega) \right]. \quad (4.51)$$

Al poner la ecuación de arriba en una forma de ecuación de Dyson, obtenemos la ecuación de Bethe-Salpeter,

$$\chi_{\mathcal{K}\mathcal{K}'}(\omega) = \chi_{\mathcal{K}}^0(\omega) + \chi_{\mathcal{K}}^0(\omega) \sum_{\bar{\mathcal{K}}} K_{\mathcal{K}\bar{\mathcal{K}}} \chi_{\bar{\mathcal{K}}\mathcal{K}'}(\omega). \quad (4.52)$$

4.4.1. La ecuación de Bethe-Salpeter como un problema de eigenvalores

La ecuación de Bethe Salpeter puede ser vista como un problema efectivo de eigenvalores. Empezamos aislando la función respuesta de término izquierdo de la ec.

4.52

$$\begin{aligned}
\sum_{\bar{\kappa}} [(\omega - \Delta E_{\kappa})\delta_{\kappa\bar{\kappa}} - i\kappa K_{\kappa\bar{\kappa}}] \chi_{\bar{\kappa}\kappa'}(\omega) &= f_{\kappa}\delta_{\kappa\kappa'} \\
\sum_{\bar{\kappa}} [\omega\delta_{\kappa\bar{\kappa}} - (\Delta E\delta_{\kappa\bar{\kappa}} + if_{\kappa}K_{\kappa\bar{\kappa}})] \chi_{\bar{\kappa}\kappa'}(\omega) &= f_{\kappa'} \\
\sum_{\bar{\kappa}} [\omega\delta_{\kappa\bar{\kappa}} - H_{\kappa\bar{\kappa}}^{2P}] \chi_{\bar{\kappa}\kappa'}(\omega) &= f_{\kappa'}.
\end{aligned} \tag{4.53}$$

Pasando a notación matricial,

$$[\mathbf{1}\omega - H^{2P}] \cdot \chi = \mathbf{f}. \tag{4.54}$$

Finalmente a diagonalizar H^{2P} ,

$$H^{2P} |\lambda\rangle = E_{\lambda} |\lambda\rangle, \tag{4.55}$$

donde H^{2P} es el Hamiltoniano de dos-partículas definido como,

$$[H^{2P}]_{n_1 n_3}^{n_4 n_2} = (\epsilon_{n_2} - \epsilon_{n_1})\delta_{n_1 n_4}\delta_{n_2 n_3} + K_{n_1 n_3}^{n_4 n_2} \tag{4.56}$$

con $K_{n_1 n_3}^{n_4 n_2}$ el kernel de la ecuación 4.48 En el caso de excitones, la representación matricial de H^{2P} consiste de cuatro bloques, a saber,

$$H^{2P} = \begin{pmatrix} H^{\text{res}} & H^{\text{coupl}} \\ -[H^{\text{coupl}}]^* & -[H^{\text{res}}]^* \end{pmatrix} \tag{4.57}$$

con la parte resonante definida como

$$H^{\text{res}} = (\epsilon_c - \epsilon_v)\delta_{vv'}\delta_{cc'} + K_{vc}^{v'c'} \tag{4.58}$$

y la parte acoplamiento definida como,

$$H^{\text{coupl}} = K_{vc}^{c'v'} \tag{4.59}$$

El bloque resonante es hermitiano mientras que el bloque de acoplamiento únicamente es simétrico. El bloque de acoplamiento mezcla las transiciones de energía positiva y negativa. El término de acoplamiento puede ignorarse si sus elementos de matriz son pequeños comparados con las diferencias de energías de esas transiciones. La aproximación de Tamm-Dancof consiste en ignorar dichos acoplamientos.

Para entender de mejor manera el kernel de la ecuación de Bethe-Salpeter es útil considerar el caso en el que el sistema bajo estudio únicamente tiene dos bandas, una banda de conducción y una banda de valencia. Bajo este supuesto y en la aproximación de Tamm-Dancof no hay mezclado de transiciones. Por tanto, la interacción electrón-hueco (esto es, el kernel de la ecuación de Bethe-Salpeter) sólo cambia las energías de transición $\epsilon_c - \epsilon_v$ a

$$E = \epsilon_c - \epsilon_v + 2v_{vv}^{cc} - W_{vc}^{vc}. \quad (4.60)$$

El término de Coulomb corresponde a una energía de interacción entre dipolos, es positiva y conduce a un incremento de la energía de transición. Por otro lado, la interacción apantallada de Coulomb aparece con signo opuesto por lo que representa la interacción atractiva entre las densidades de carga de un electrón y un hueco. Dado que este término corresponde a una interacción entre monopolos, puede tener un efecto mayor que la contribución dipolo-dipolo proveniente de la interacción desnuda de Coulomb, aunque está apantallado. Para este caso, las energías de transición aparecerán dentro de la brecha energética de quasi-partícula, $\epsilon_c - \epsilon_v$. La diferencia entre la brecha energética de quasi-partícula y la energía de transición es conocida como *la energía de enlace del excitón*.

Podemos obtener los coeficientes excitónicos $\langle \mathcal{K} | \lambda \rangle = A_\lambda^{\mathcal{K}}$ de la ec. 4.55, los cuales, en la aproximación Tamm-Dancoff, nos permite escribir la función respuesta en la base excitónica como,

$$\chi_{\mathcal{K}\mathcal{K}'}(\omega) = \left[\frac{\delta \rho}{\delta U} \right]_{\mathcal{K}\mathcal{K}'}(\omega) = \sum_{\lambda} \frac{A_\lambda^{\mathcal{K}} (A_\lambda^{\mathcal{K}'})^*}{\omega - E_\lambda}. \quad (4.61)$$

4.4.2. Ecuación de Bethe-Salpeter en el espacio de momentos

Entonces para tener interacciones de dos cuerpos, se tiene la ecuación Bethe-Salpeter@GW

$$(E_{\mathbf{k}c} - E_{\mathbf{k}v})\Psi_{\mathbf{k}vc} + \sum_{\mathbf{k}v'c'} \langle v\mathbf{k} | K_{eh} | v'c'\mathbf{k}' \rangle \Psi_{v'c'\mathbf{k}'} = E\Psi_{v\mathbf{k}c} \quad (4.62)$$

donde $E_{\mathbf{k}c}$, $E_{\mathbf{k}v}$ son las energías de los estados de una partícula de conducción y de valencia respectivamente. $\Psi_{v\mathbf{k}c}$ es la función de onda electrón-agujero en el espacio \mathbf{k} . Aquí solo consideramos excitaciones verticales donde el electrón y el agujero tienen el mismo vector de onda \mathbf{k} , es decir el vector de onda del centro de masa en excitón \mathbf{Q} es nulo.

En este caso para obtener W usamos un potencial modelo. Acorde a los trabajos realizados en materiales bidimensionales (1) (9), es necesario incluir un potencial tipo Keldysh el cual se explica en la siguiente sección.

4.4.3. Aproximación del Kernel. Potencial de Keldysh

Aproximación

Para describir la interacción del kernel se toma un potencial modelo, en este caso un potencial tipo Keldysh, teniendo ahora una dependencia en la diferencia entre distancias $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Tomamos un modelo continuo y uniforme.

Lo que hizo Keldysh fue resolver el problema de un semiconductor cuyo grosor se disminuye hasta formar una película delgada, lo cual incrementa la interacción de Coulomb.

Primero debemos saber qué ocurre en semiconductores de bulto. Los semiconductores tienen una constante dieléctrica ϵ alta, lo cual hace que la interacción de Coulomb entre huecos y electrones esté fuertemente atenuada así, los estados ligados como excitones de Wannier-Mott tienen energías de enlace E_0 pequeñas y radios efectivos grandes.

Sin embargo, en películas delgadas la interacción entre cargas incrementa conforme

se disminuye el grosor d , ya que si las cargas están lo suficientemente separadas, el campo que producen estas cargas en el medio que rodea a la película empieza a jugar un rol significativo.

Incluso la interacción se vuelve significativamente mayor que en un medio homogéneo con constante dieléctrica ϵ .

Para resolver este ejercicio asumimos que la película ocupa un espacio entre $-d/2 \leq z \leq d/2$. En la mitad definida por $z < -d/2$ el material tiene una constante dieléctrica ϵ_1 y en la otra mitad dada por $z > d/2$ tiene una constante ϵ_2 .

La forma de la energía de interacción entre dos cargas e y e' localizadas en (\mathbf{r}, z) y $(\mathbf{0}, z')$. En el caso $\epsilon_1 \ll \epsilon$, $\epsilon_2 \ll \epsilon$ con $d \ll a_0$ V es independiente de z y z' , tomando la forma

$$V(\mathbf{r}) = \frac{\pi e e'}{\epsilon d} \left[H_0 \left(\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2 r}{\epsilon} \frac{r}{d} \right) - N_0 \left(\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2 r}{\epsilon} \frac{r}{d} \right) \right] \quad (4.63)$$

con H_0 la función de Struve y N_0 la función de Neumann de orden cero.

Capítulo 5

Metodología

5.1. Modelo Tight-Binding (Partícula Independiente)

Definimos el Hamiltoniano del modelo Tight-Binding en aproximación de una partícula para describir las propiedades electrónicas de una bicapa de hBN en apilamiento AA', donde asumimos que las propiedades electrónicas del sistema a bajas energías están bien descritas dentro de la aproximación de una partícula. En la construcción del modelo usamos solo orbitales p_z siguiendo la aproximación del trabajo de (9). En el formalismo de segunda cuantización el Hamiltoniano H_{SP} toma la forma.

$$\begin{aligned} H_{SP} = & -t_{\parallel} \sum_{\langle i,j \rangle, \alpha} \left(c_{\alpha,i}^{\dagger} c_{\alpha,j} + \text{c.c.} \right) \\ & - t_{\perp} \sum_{i,j}^M \left(c_{1,i}^{\dagger} c_{2,j} + \text{c.c.} \right) \\ & + \sum_i^{M/2} \left[\Delta_B \left(c_i^B \right)^{\dagger} c_i^B + \Delta_N \left(c_i^N \right)^{\dagger} c_i^N \right], \end{aligned} \quad (5.1)$$

donde los índices $\langle i, j \rangle$ corren sobre los primeros y segundos vecinos más cercanos, $c_{\alpha,i}$ es el operador de aniquilación para un electrón en el sitio i -ésimo dentro de la capa α con α la etiqueta sobre cada capa por lo que aquí por ser una bicapa $\alpha =$

1, 2. El operador c_i^B (c_i^N) aniquila un electrón en el sitio del i -ésimo boro(nitrógeno). Por otra parte, Δ_N y Δ_B son las autoenergías de los átomos de nitrógeno y boro respectivamente. t_{\parallel} es el parámetro de salto para la interacción entre átomos dentro de la misma capa, interacción a la que llamamos *intralayer* y t_{\perp} es el parámetro de salto para la interacción entre átomos de distintas capas, interacción que denominamos a su vez *interlayer*. Por último suponemos que hay M átomos en el sistema.

A continuación se dan los parametros usados en el modelo, los cuales se ajustaron para obtener las energias calculadas con correcciones GW (1). En dicho trabajo, en el caso de la monocapa el gap tiene un valor de 7.25eV y es directo entre las bandas π y π^* en el punto K en la zona de Brillouin, por lo que solo se tomaron en cuenta estados π .

En este modelo se supone que los parámetros de salto *intralayer* (t_{\parallel}) son constantes y se incluye interacción a primeros y segundos vecinos más cercanos entonces, este tipo de interacción puede ser de tres tipos dependiendo del tipo de átomo que participa, siendo estos, a primeros vecinos ($t_{\parallel}^{\text{BN}}$), y a segundos vecinos nitrógeno-nitrógeno ($t_{\parallel}^{\text{NN}}$) y boro-boro ($t_{\parallel}^{\text{BB}}$).

En la interacción entre capas se tomó una interacción dependiente de la distancia con decaimiento exponencial de tipo p_x ,

$$t_{\perp}(r) = n^2 V_{pp\sigma} e^{-\beta_1(r-c_0)/c_0} + (1 - n^2) V_{pp\pi} e^{-\beta_2(r-c_0)/c_0}, \quad (5.2)$$

con $n = \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_z / r$ la dirección del vector dirección coseno \mathbf{r} que une dos átomos de distintas capas y $r = |\mathbf{r}|$. Se ajustaron los parámetros $V_{pp\pi}$, $V_{pp\sigma}$, β_1 y β_2 a los resultados de los cálculos ab initio del equipo de Ducastelle reportados en (1). Además se tomó un radio de corte de 0.7nm a partir del cual para distancias mayores a este valor se tomó una interacción nula. Se tuvieron tres tipo de interacciones t_{\perp}^{BN} , t_{\perp}^{NN} , y t_{\perp}^{BB} . A continuación en la tabla se muestran los valores resultado del ajuste a los valores del cálculo ab initio.

	BN	NN	BB
$V_{pp\pi}$ [eV]	-1.932	-1.162	-1.323
$V_{pp\sigma}$ [eV]	0.398	0.153	0.817
β_1	3.739	11.91	4.156
β_2	6.292	8.317	5.940
t_{\parallel} [eV]	-2.725	0.222	0.019

Tabla 5.1: Valor de los parámetros del modelo TB de una partícula para una bicapa de hBN en apilamiento AA' resultado del ajuste a los valores calculados por primeros principios por (9)

5.2. Modelo de dos partículas interactuantes

5.2.1. Ecuación de Bethe-Salpeter

Para modelar las propiedades excitónicas de una bicapa rotada de hBN se necesitan tener interacciones de dos cuerpos, por lo que fue necesario aplicar la ecuación Bethe-Salpeter. En esta sección se explica el uso de esta ecuación y el acercamiento desarrollado para tratar efectos excitónicos en sistemas periódicos 2D. Iniciamos usualmente presentando la ecuación de Bethe-Salpeter en el espacio \mathbf{k} la cual se escribe como un problema de eigenvalores efectivo para pares electrón-agujero.

$$(E_{\mathbf{k}c} - E_{\mathbf{k}v})\Psi_{\mathbf{k}vc} + \sum_{\mathbf{k}v'c'} \langle v\mathbf{k} | K_{eh} | v'c'\mathbf{k}' \rangle \Psi_{v'c'\mathbf{k}'} = E\Psi_{v\mathbf{k}c} \quad (5.3)$$

donde $E_{\mathbf{k}c}, E_{\mathbf{k}v}$ son las energías de los estados de una partícula de conducción y de valencia respectivamente. $\Psi_{v\mathbf{k}c}$ es la función de onda electrón-agujero en el espacio \mathbf{k} y K_{eh} denota el kernel de interacción electrón-agujero. Aquí solo se consideraron excitaciones verticales donde el electrón y el agujero tienen el mismo vector de onda \mathbf{k} , es decir se tomó como nulo al el vector de onda del centro de masa del excitón \mathbf{Q} es nulo, con $\mathbf{k}_e = \mathbf{k}_h + \mathbf{Q} = \mathbf{k}$.

Por otra parte, tanto en monocapas de hBN, como la bicapa de hBN en configuración AA' los estados de conducción y los estados de valencia cerca del band gap se localizan en distintas subredes, es decir, los estados de conducción se localizan sobre los Boros y los estados de valencia sobre los Nitrógenos como se puede ver en la fig.

5.1 de la DOS.

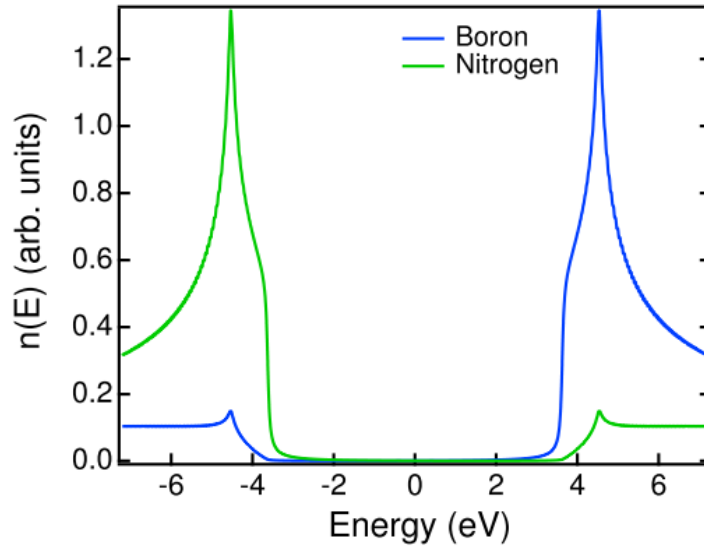


Figura 5.1: Densidad de estados para el caso de una monocapa de hBN De. (9)

Entonces los estados excitónicos $|\mathbf{k}vc\rangle$ se pueden escribir como

$$|\mathbf{k}vc\rangle = a_{\mathbf{c}\mathbf{k}}^\dagger a_{v\mathbf{k}} |\emptyset\rangle \quad (5.4)$$

donde $|\emptyset\rangle$ es el estado donde todos los estados de valencia están llenos y todos los estados de conducción están vacíos a temperatura cero. Un estado excitónico $|\Phi\rangle$ es el resultado de combinar un estado de un electrón con un estado de un agujero.

Se eligió tomaron funciones de Bloch $\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ para construir las funciones de onda excitónicas

$$\Psi_{vc\mathbf{k}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \sum_{\mathbf{k}vc} \psi_{vc\mathbf{k}} \phi_{c\mathbf{k}}(\mathbf{r}_e) \phi_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_h) \quad (5.5)$$

con $\psi_{vc\mathbf{k}}$ los pesos excitónicos, \mathbf{r}_e y \mathbf{r}_h las posiciones de los electrones y de los agujeros respectivamente.

Se transformó al espacio real por medio de la transformación al espacio directo de excitaciones usando

$$|kvc\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}vc\rangle \quad (5.6)$$

5.2.2. Espacio excitónico directo

Aproximación

Se tomaron solo las posiciones de la red de hBN como posibles posiciones, \mathbf{r} pasando de ser continuo a posiciones discretas en la red.

Podemos definir estados excitónicos en el espacio real como el producto tensorial de funciones de Wannier de una partícula

$$|\mathbf{R}, \mathbf{Q}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}, \mathbf{m}-\mathbf{n}=\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{n}} a_{\mathbf{m},e}^\dagger a_{\mathbf{n},h} |\emptyset\rangle \quad (5.7)$$

Donde $\mathbf{n} \in N$ son sitios sobre los átomos de Nitrógeno y $\mathbf{m} \in B$ son sitios sobre los átomos de Boro. Ahora, debido a que solo consideramos pares electrón-hueco separados por un vector \mathbf{R} , definimos $\mathbf{R} = \mathbf{n} - \mathbf{m}$ y escribimos nuestra ecuación en términos de los estados $|\mathbf{m}+\mathbf{R}\rangle$ que están localizados en los nitrógenos y $|\mathbf{m}\rangle$ están localizados sobre los sitios de boro.

$$|\mathbf{R}, \mathbf{Q}\rangle = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{m}} |\alpha, \mathbf{m}\rangle_h \otimes |\beta, \mathbf{m} + \mathbf{R}\rangle_e \quad (5.8)$$

Donde dividimos en subredes con α y β etiquetas sobre de la capa, y como se tiene una bicapa toman valores 1 y 2.

Por otra parte, consideramos $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ tomando la aproximación óptica descrita debajo de la ecuación ??

Aproximación

Tomamos $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$

Acorde al hecho que los electrones y huecos se localizan en distintas subredes de

boros o nitrógenos correspondientemente, suponemos que se puede separar el Hamiltoniano H_0^{eh} como $H_0^{eh} \approx 1_h \otimes H_e - H_h \otimes 1_e$

Aproximación

Suponemos que podemos separar el Hamiltoniano $H_0^{eh} = H_0^{eh} \approx 1_h \otimes H_e - H_h \otimes 1_e$

Además suponemos que la base $|vc\rangle$ es completa

$$\sum_{vc} |vc\rangle \langle vc| = 1 \quad (5.9)$$

Aproximación

Suponemos que la base $|vc\rangle$ es completa

En la base de excitaciones $|\mathbf{R}\rangle$ con las suposiciones anteriores se tiene el término de energía cinética es de la forma

$$\langle \mathbf{R} | H_0^{eh} | \mathbf{R}' \rangle = \sum_{v,c,v',c'} \langle \mathbf{R} | \phi_v \phi_c \rangle \langle \phi_v \phi_c | H_0^{eh} | \phi_{v'} \phi_{c'} \rangle \langle \phi_{v'} \phi_{c'} | \mathbf{R}' \rangle \quad (5.10)$$

y el término de interacción es diagonal

$$\langle \mathbf{R}_{\alpha,\beta} | H_0^{eh} | \mathbf{R}'_{\alpha,\beta} \rangle = \delta_{\mathbf{R}_{\alpha,\beta} \mathbf{R}'_{\alpha,\beta}} W_{\mathbf{R}} \quad (5.11)$$

Donde para cada $\mathbf{R}_{\alpha,\beta}$ existe un conjunto de vectores que forma una subred caracterizada por una posición no equivalente del agujero. Es decir, una subred esta compuesta por las posiciones entre la posición no equivalente de n-ésimo hueco y todas las posibles posiciones de los electrones, donde los electrones pueden ocupar cada uno de los puntos de la red. Y entonces, hay tantas subredes como posiciones no equivalentes de huecos por el número de capas, en este caso se tienen dos.

Definidas dichas subredes, la ecuación de Bethe-Salpeter en el espacio real tiene la forma

Subred	Huecos	Electrones
$S_1(S^{11})$	h_1^N	e_1
$S_2(S^{12})$	h_1^N	e_2
$S_3(S^{21})$	h_2^N	e_1
$S_4(S^{22})$	h_2^N	e_2

Tabla 5.2: Notación asignada a las subredes definidas para modelar la bicapa de hBN

$$\langle \mathbf{R} | H_0^{eh} | \mathbf{R}' \rangle = \sum_{v,c,v',c'} \langle \mathbf{R} | \phi_v \phi_c \rangle \langle \phi_v \phi_c | H_0^{eh} | \phi_{v'} \phi_{c'} \rangle \langle \phi_{v'} \phi_{c'} | \mathbf{R}' \rangle + \delta_{\mathbf{R}\alpha,\beta} \mathbf{R}'_{\alpha,\beta} W_{\mathbf{R}} \quad (5.12)$$

Hasta este punto, se siguió el camino marcado por el grupo de (9). Sin embargo, para estudiar las propiedades excitónicas de bicapas rotadas de hBN fue necesario realizar algunos cambios. En vez de limitar que los electrones del sistema solo puedan estar las posiciones de los boros, permitimos que se localizen en cualquier átomo del sistema sin importar si es boro o nitrógeno. La parte cinética de la ecuación BSE en el espacio real es obtenida al realizar teoría de perturbaciones sobre ella y conservando el primer termino, lo que resulta en una aproximación a siguientes vecinos más próximos. Aquí se permiten todos los tipos de interacciones, causando un costo computacional mayor. En vez de expandir el Hamiltoniano BSE con un conjunto de orbitales s de una partícula, usamos un conjunto de orbitales p_z el cual demostró reproducir mejor los resultados de los cálculos de primeros principios para la bicapa sin rotar de hBN.

Debido a la división en subredes, el problema de eigenvalores escala con el número de agujeros. Por simplicidad como ejemplo consideramos el caso de una bicapa de hBN sin rotar. Hay un número de subredes igual al número de posiciones no equivalentes de huecos multiplicado por el número de capas de hBN. Para el caso de la bicapa en apilamiento AA' podemos definir 4 subredes como se propone en (1), formadas de la siguiente manera

En la Tabla 5.2 se describen las subredes para una bicapa, donde solo hay dos posibles posiciones para el hueco. Esto debido a que dentro de una misma capa todas sus posiciones son equivalentes entre si sin embargo, la capa 1 y la capa 2 no son

equivalentes, por lo que se distinguió entre h_1^N que denota el hueco posicionado en el átomo de Nitrógeno central de la capa 1 y h_2^N que denota el hueco ubicado en el átomo central de Nitrógeno de la capa 2.

Respecto a las posiciones que pueden tomar los electrones, éstos pueden estar en cualquier estado atómico de cualquiera de las capas de hBN, sin embargo, ese distinguió entre las posiciones de la capa 1 (e_1) y las de la capa 2 (e_2). Esto resultó en las 4 combinaciones de la tabla 5.2, así, si M es el número total de átomos en el sistema, con ayuda de la tabla 5.2 definimos los estados:

$$|S^{IJ}\rangle = \sum_i^{M/2} \sum_j^{M/2} |h_I^N\rangle_i |e_J\rangle_j \quad (5.13)$$

Los cuales definen una red excitónica. Así, con base en estos estados se definió una nueva base para describir los estados excitónicos. Teniendo el hamiltoniano excitónico dividido en dos términos de la forma:

$$H^{2P} = H_0 + V_K \quad (5.14)$$

La matriz H_0 en esta base es no diagonal, donde sus elementos de matriz son de la forma:

$$\langle S^{11} | H_0 | S^{12} \rangle = \sum_j^{M/2} \langle h_1^N | \langle e_1 |_j H_0 \sum_{j'}^{M/2} |h_1^N\rangle |e_2\rangle_{j'} \quad (5.15)$$

De (1) sabemos que podemos dividir el hamiltoniano H_0 como $H_0 = I_h \otimes H_e - H_h \otimes I_e$

$$\langle S^{11} | H_0 | S^{12} \rangle = \sum_j^{M/2} \langle h_1^N | \langle e_1 |_j (I_h \otimes H_e - H_h \otimes I_e) \sum_{j'}^{M/2} |h_1^N\rangle |e_2\rangle_{j'} \quad (5.16)$$

Para poder operar, insertamos el cambio de base

$$\begin{aligned}
\langle S^{11} | H_0 | S^{12} \rangle &= \sum_{jj'} \langle h_1^N | \langle e_1 |_j \sum_{c,v} |\phi_c \phi_v\rangle \langle \phi_c \phi_v | (I_h \otimes H_e - H_h \otimes I_e) \sum_{c',v'} |\phi_{c'} \phi_{v'}\rangle \langle \phi_{c'} \phi_{v'} | h_1^N \rangle | e_2 \rangle_{j'} \\
&= \sum_{jj'} (\langle h_1^N | \langle e_1 |_j \sum_{c,v} |\phi_c \phi_v\rangle \langle \phi_c \phi_v | (I_h \otimes H_e) \sum_{c',v'} |\phi_{c'} \phi_{v'}\rangle \langle \phi_{c'} \phi_{v'} | h_1^N \rangle | e_2 \rangle_{j'} \\
&\quad - \langle h_1^N | \langle e_1 |_j \sum_{c,v} |\phi_c \phi_v\rangle \langle \phi_c \phi_v | (H_h \otimes I_e) \sum_{c',v'} |\phi_{c'} \phi_{v'}\rangle \langle \phi_{c'} \phi_{v'} | h_1^N \rangle | e_2 \rangle_{j'}) \\
&= \sum_{jj'} \sum_{c,v} (E_e - E_h) \langle h_1^N | \phi_v \rangle \langle e_1 |_j | \phi_c \rangle \langle \phi_v | h_1^N \rangle \langle \phi_c | e_2 \rangle_{j'}
\end{aligned} \tag{5.17}$$

con $j = 1, \dots, M/2$ correspondiente a que la mitad del total de sitios del sistema, que son M, corresponde a Nitrógenos. Así que en general se tiene

$$S_{jj'}^{IJ,KL} = \sum_{cv} \langle h^I | \phi_v \rangle \langle e_J |_j | \phi_c \rangle (E_c - E_v) \langle \phi_v | h^K \rangle \langle \phi_c | e_L \rangle_{j'} \tag{5.18}$$

debido a que dentro de una misma capa todas las posiciones del hueco son equivalentes, solo consideramos un hueco por capa, posicionándolo al centro de la capa, así que $k = l = 1$

En el kernel de interacción agujero K_{e-h} despreciamos las contribuciones de intercambio, por lo que para el caso de los elementos $\langle S^{IJ} | V_k | S^{KL} \rangle$ los elementos son no nulos solo si $I = K$ y $J = L$ En este caso usamos un potencial modelo. Acorde a los trabajos realizados en materiales bidimensionales (1), (9), es necesario incluir un potencial tipo Keldysh de la forma,

$$V(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_0} \frac{\pi}{2} \left[H_0 \left(\frac{r}{r_0} \right) - Y_0 \left(\frac{r}{r_0} \right) \right], \tag{5.19}$$

con H_0 la función de Struve y N_0 la función de Neumann de orden cero y r_0 el radio de apantallamiento. Entonces, solo hace falta distinguir entre interacción dentro del plano o interacción entre planos, dada por un potencial tipo Keldysh con un radio de apantallamiento ajustado.

Aproximación

Tomamos la interacción W y la aproximamos por un potencial tipo Keldysh cuya forma es continua en \mathbf{r} , sin embargo tomamos puntos r y r' sobre la red.

Los elementos de matriz son de la forma

$$\langle S^{IJ} | V | S^{KL} \rangle_{ij} = \begin{cases} V_{IP}(d(h^I, e_j^J)) \sum_{cv} |\langle \phi_c | e_j^J \rangle|^2 |\langle \phi_v | h^I \rangle|^2, & \text{si } I = J \\ V_{IL}(d(h^I, e_j^J)) \sum_{cv} |\langle \phi_c | e_j^J \rangle|^2 |\langle \phi_v | h^I \rangle|^2, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (5.20)$$

Donde $d(a, b)$ corresponde a la distancia entre los sitios a y b , V_{IP} el potencial tipo Keldysh dentro del plano y V_{IL} el potencial tipo Keldysh entre planos.

Una implementación de este modelo se muestra a continuación. Teniendo las funciones de onda y eigenvalores de una sola partícula calculadas con el modelo TB, estas se usan para formar el primer término del Hamiltoniano correspondiente a la ec. 5.18, llenando explícitamente cuadrante por cuadrante de la matriz, con las variables de_{11} , de_{12} , ..., de_{44} cada uno de los cuadrantes de la matriz.

```
def FuncionE(Mh,M,hls , malla , enerSP , wfuncSP , quart , mid , thrquart , dist ):
    a1 = np.argmin(dist [0:quart]) #Agujero en la capa N1
    a2 = np.argmin(dist [thrquart:M])+thrquart #Agujero en la capa N2
    dES = np.zeros((2*M,2*M))
    for i in range(0,mid):
        for j in prange(0,mid):
            de11 =0
            .
            .
            .
        for v in range(0,mid): #valencia
            for c in range(mid,M): #conduccion
                Ev = (enerSP[v])
                Ec = (enerSP[c])
```



```

de11 += (Ec-Ev)*(wfuncSP[S1[i],c])
*(wfuncSP[S1[j],c])* \
wfuncSP[a1,v]*(wfuncSP[a1,v])
.
.
.

de44 += (Ec-Ev)*(wfuncSP[S4[i],c])
*(wfuncSP[S4[j],c])* \
wfuncSP[a2,v]*(wfuncSP[a2,v])
dES[i,j] = de11
dES[i,j+mid] = de12
dES[i,j+M] = de13
dES[i,j+(M+mid)] = de14
.
.
.

return dES

```

De una forma análoga, en el siguiente recuadro se muestra el código con el cual se llena cuadrante por cuadrante de la matriz de interacción, correspondiente a la ecuación 5.20 con la distinción de la interacción en el plano y entre planos.

```

def kpot(r0,v0,r,a0):
    return -a0*v0*(struve(0,r/r0)-yv(0,r/r0))/r0

def OnePkeldysh(rip,ril,dist,a0ip,a0il):
    a1 = np.argmin(dist[0:quart]) #Agujero en la capa N1
    a2 = np.argmin(dist[thrquart:M])+thrquart #Agujero en la capa N2
    VArray = np.zeros((2,M))
    for i in range(int(M/2)):
        j = i+int(M/2)
        VArray[0,i]=kpot(rip,v0,distanciasrpp(a1,i),a0ip)
        VArray[0,j]=kpot(ril,v0,distanciasrpp(a1,j),a0il)
        VArray[1,i]=kpot(ril,v0,distanciasrpp(a2,i),a0il)

```

```

VArray[1, j]=kpot(rip, v0, distanciasrrpp(a2, j), a0ip)
VArray[np.isinf(VArray)] = 0
return VArray

```

```

def FuncionVK(rip, ril, Mh, M, hls, malla, enerSP, wfuncSP, quart, mid, thrquart, dist, VArray):
    a1 = np.argmin(dist[0:quart]) #Agujero en la capa N1
    a2 = np.argmin(dist[thrquart:M])+thrquart #Agujero en la capa N2
    #elementos B1 con B1, N1, B2, N2
    Vk = np.zeros((2*M, 2*M))
    hole = 0
    for l in np.array([a1, a2]): #agujeros
        if l == a1:
            lcont = 0
        else:
            lcont = M
        for i in prange(M): #Sitios electrones
            de11 = 0
            for v in range(0, mid): #valencia
                for c in range(mid, M): #conduccion
                    if abs(malla[2, i]) == abs(malla[2, l]):
                        if i == l+lcont:
                            Vk[lcont+i, lcont+i] += 0
                        else:
                            #inplane
                            Vk[lcont+i, lcont+i] +=
                                VArray[hole, i]*(wfuncSP[i, c])*(wfuncSP[i, c])

                                *(wfuncSP[1, v])*(wfuncSP[1, v])

                    else:
                        if i == l+lcont:
                            Vk[lcont+i, lcont+i] += 0
                        else:
                            #planos distintos
                            Vk[lcont+i, lcont+i] +=
                                VArray[hole, i]*(wfuncSP[i, c])*(wfuncSP[i, c])

```

```

*(wfuncSP[1,v])* (wfuncSP[1,v])
hole += 1
return Vk
%\end{lstlisting}

```

Hasta ahora hemos tratado únicamente con dos huecos sin embargo, en general el número de subredes depende del número de huecos. En este trabajo se usaron solo posiciones inequivalentes para las posiciones de los huecos, esta decisión se puede justificar calculando los resultados de usar todos las posiciones de huecos dentro de la celda de Wigner-Seitz y compararlos con el cálculo únicamente con posiciones inequivalentes.

En la generalización a un número n de huecos, se muestra a continuación el código implementado

```

def FunciondE():
    numh = len(hls)
    dES = np.zeros((numh*M,numh*M))
    counti = 0
    for hli in hls:
        for i in range(0,M):#e1,e2

            countj = 0
            for hlj in hls:
                for j in prange(0,M):

                    de11 =0
                    for v in range(0,mid): #valencia
                        for c in range(mid,M): #conduccion
                            Ev = (enerSP[v])
                            Ec = (enerSP[c])
                            de11 += (Ec-Ev)*wfuncSP[hli,v]*\
                                (wfuncSP[S1[i],c])* (wfuncSP[hlj,v])*

                                (wfuncSP[S1[j],c])
                            dES[i+(counti*M),j+(countj*M)] = de11

```

```
#print ([i+(counti*M), j+(countj*M)])
```

```
countj += 1
```

```
counti += 1
```

```
return dES
```

Capítulo 6

Análisis y discusión de resultados

El presente trabajo tuvo por objetivo averiguar si con el modelo propuesto de enlace fuerte con un potencial tipo Keldysh es posible describir el comportamiento de excitones en un sistema de moiré, en particular en bicapas rotadas de hBN. Para ello se plantearon objetivos secundarios como realizar un modelo de enlace fuerte de partícula independiente. Teniendo dicho modelo se buscó la implementación de un hamiltoniano de dos partículas donde se incluyó el potencial de Keldysh como interacción. Esto con el objetivo de replicar los resultados del grupo de Rubio y del grupo de Ducastelle. A continuación se muestran los resultados de cada modelo.

6.1. Modelo de enlace fuerte de partícula independiente

6.1.1. Resultados del modelo de enlace fuerte

Como se mencionó en la sección 5.1, para calcular las energías y funciones de onda de partícula independiente se usó el modelo de enlace fuerte descrito con los parámetros ajustados. Como resultado de dicho modelo se muestra a continuación la densidad de estados calculada con teoría de partícula independiente Fig. 6.1.

Teniendo el modelo de tight-binding en la aproximación de partícula independiente se calcularon las energías y funciones de onda de la bicapa rotada de hBN a 2.64° .

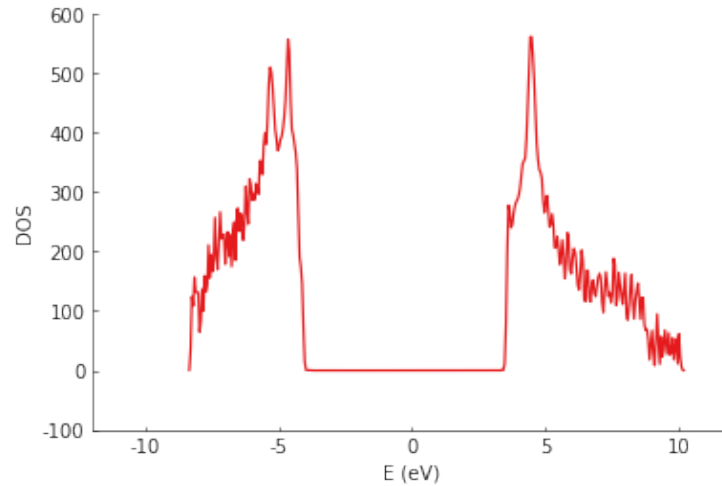


Figura 6.1: Densidad de estados de la bicapa en 0°

Con el fin de comparar el resultado del sistema rotado con el sistema sin rotar, en la fig. 6.2 se compara el cambio del gap acorde al ángulo de rotación, en la fig. 6.3 se muestra el cambio en la densidad de estados al insertar un ángulo de rotación entre capas. En la fig. 6.4 se muestra la función de onda para los primeros 32 valores degenerados y en la fig. 6.5 se muestra la localización de dicha función de onda que coincide con las áreas de apilamiento.

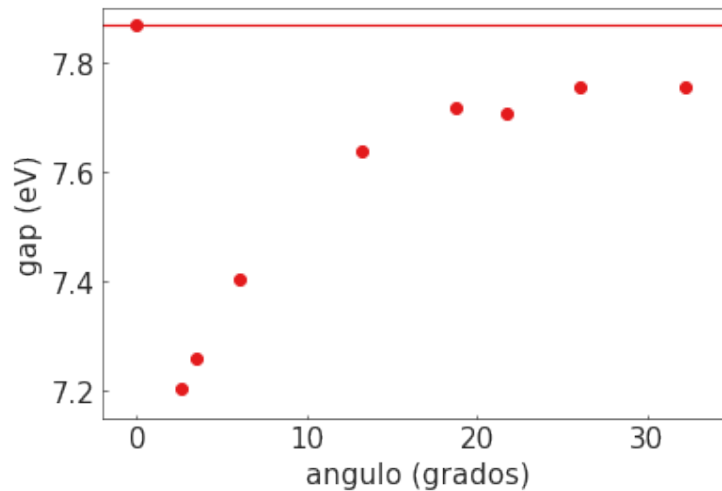


Figura 6.2: Cambio del gap acorde al ángulo de rotación

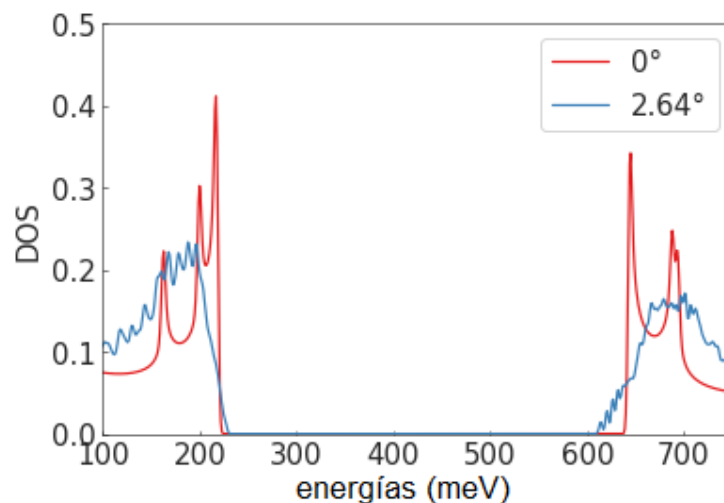


Figura 6.3: Densidad de estados de la bicapa rotada a 2.64° comparada con la de la bicapa sin rotar.

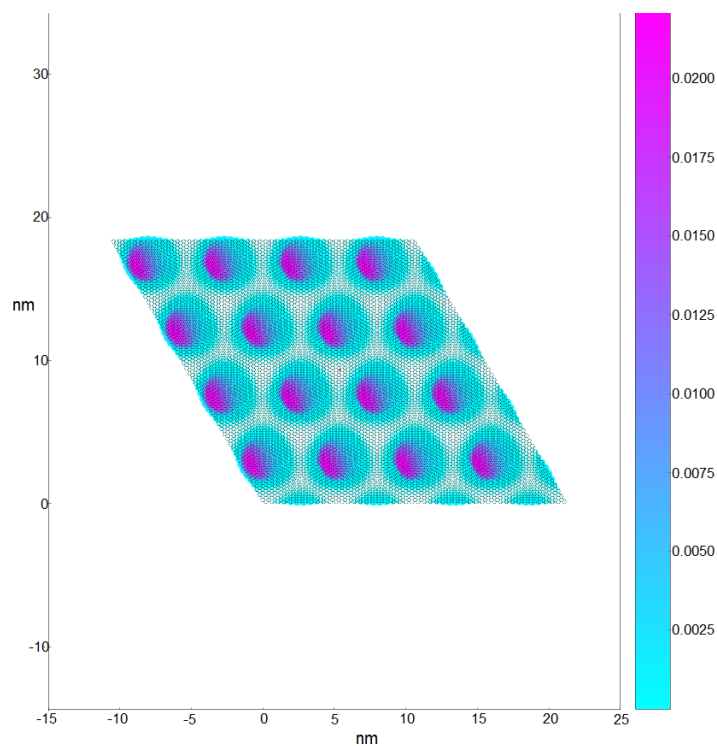


Figura 6.4: Modulo cuadrado de la función de onda de una partícula para los primeros 32 valores degenerados en una bicapa rotada a 2.64°

6.1.2. Resultado del hamiltoniano de dos partículas

Por otra parte, para modelar los valores abinitio de las energías y funciones de onda de los excitones se realizó la optimización de 2 parámetros en el potencial de

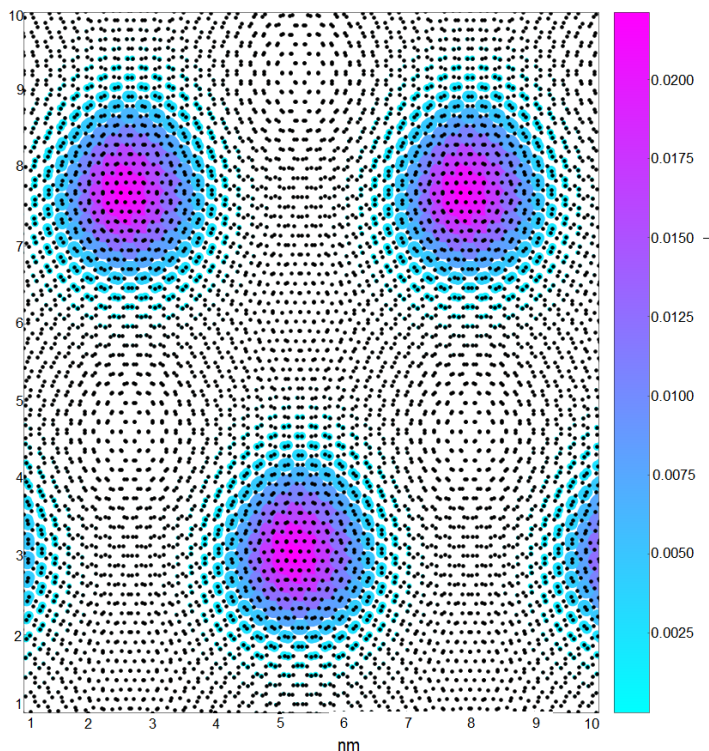


Figura 6.5: Identificación de las áreas de apilamiento donde se localiza la función de onda de una partícula para los primeros 32 valores degenerados en una bicapa rotada a 2.64° .

Keldysh correspondientes a los radios de apantallamiento dentro del plano y para la interacción entre capas para obtener el mejor ajuste en las energías de excitones calculados con métodos *ab initio* (1). La dependencia del potencial de Keldysh con la distancia con los valores de los radios ajustados se muestra en la fig.6.6. Los radios usados fueron 0.469 nm para el radio en el plano, 0.249 nm para el radio entre planos con se muestra en la misma figura. 6.6.

Por otra parte, las energías obtenidas usando estos radios en el modelo se comparan en la tabla 6.1 y en la fig. 6.7

Las energías obtenidas con el modelo propuesto se encuentran dentro de un margen de error del 7% dentro de los primeros seis valores ajustados. Tomando en cuenta los experimentos de caracterización, en la ref. (36) realizaron experimentos de PL con un $\Delta\lambda = 0.33$ nm y una resolución espectral de 4 nm. Entonces se permite un error de 0.04 eV.

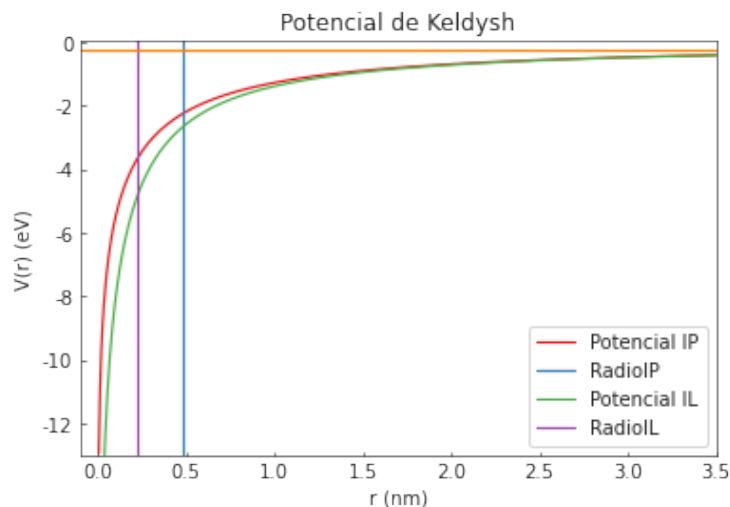


Figura 6.6: Radio en el plano 0.46952393nm

Energías (eV)	I	II	III	IV	V	VI
AbInitio	-1.644	-1.644	-1.614	-1.614	-1.17	-1.162
Modelo	-1.64459177	-1.64220848	-1.64169638	-1.63951487	-1.18475549	-1.17460701
Error porcentual	4.41 %	4.41 %	4.48 %	4.48 %	6.19 %	6.23 %

Tabla 6.1: Comparación entre las energías calculadas con teoría de primeros principios con las obtenidas con el modelo propuesto

A continuación se comparan las funciones de onda calculadas con el modelo propuesto con aquellas obtenidas por el equipo de Ducastelle en (1).

El primer par degenerado corresponde al par (1,2). En el caso de la monocapa (9) se tiene como estado de energía más baja un par degenerado, así que en el caso de la bicapa se tiene una degeneración de cada uno de estos dos estados. Ver Fig.6.7. En la figura 6.1.2 se comparan los resultados de la intensidad del estado completo, la componente de la capa 1 y la componente de la capa 2, por una parte a la izquierda de la figura el cálculo de (1) calculados ab initio y con su modelo tight-binding y por otra parte del lado derecho los resultados del modelo propuesto.

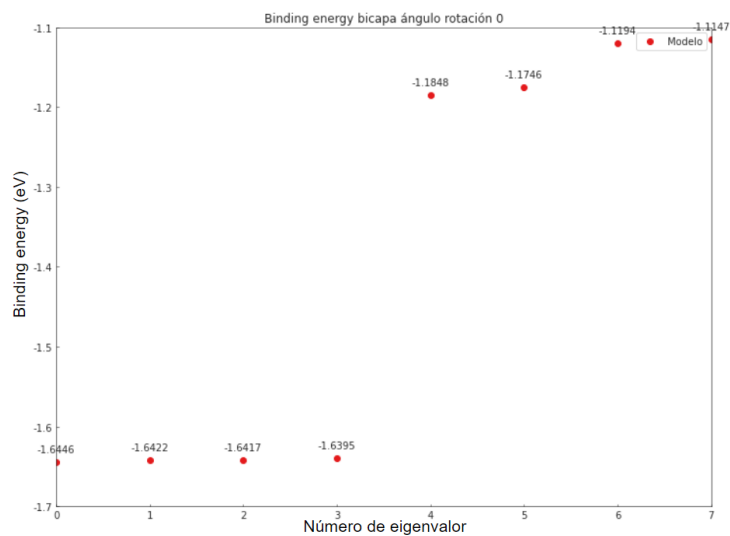


Figura 6.7: Energías calculadas en una bicapa a 0 grados de rotación

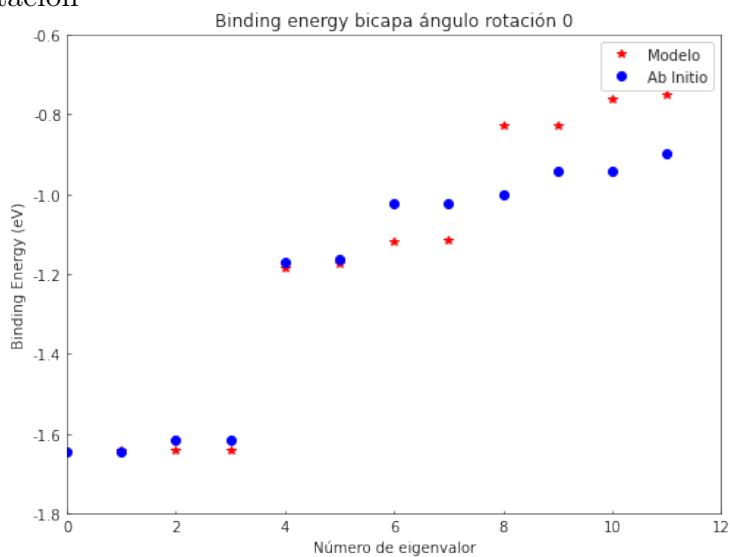


Figura 6.8: Comparación de la binding energy calculada por métodos ab initio con el resultado del modelo

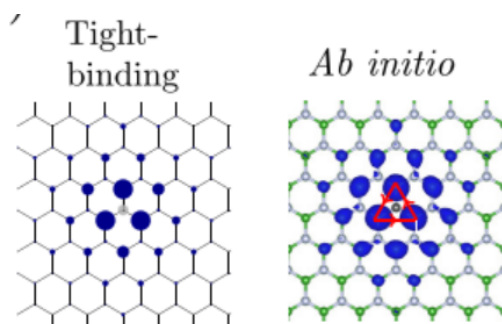


Figura 6.9: Intensidad del estado completo con el modelo TB de (1) y cálculo ab initio

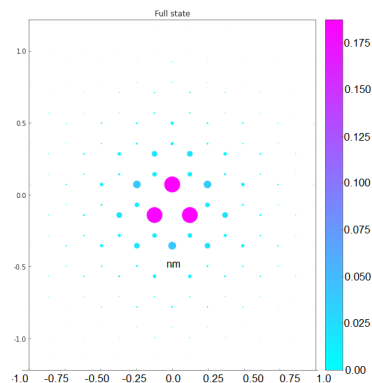


Figura 6.10: Intensidad del estado completo calculada con el modelo propuesto

Resordamos que existen distintos tipos de apilamientos como se muestra en la fig. 3.4

Este cambio en el orden de los átomos tiene un gran efecto sobre el traslapamiento de los orbitales atómicos entre los planos adyacentes y por consiguiente, tiene un gran impacto en su estructura electrónica como se muestra en fig.3.5. Sin embargo el apilamiento tiene un efecto mínimo en la energía total y en el apantallamiento. Por lo que tomamos como suposición que los parámetros ajustados con base en la bicapa AA' de nitruro de boro son válidos para las demás configuraciones, lo cual, nos da pie para usarlas en nuestro modelo de bicapas con un ángulo de rotación entre ellas. Tomamos como principio que, debido a que nuestro potencial 5.19 solo depende de la distancia electrón-agujero, éstas no cambian en gran medida entre las configuraciones AA' y AB.

Además, en los trabajos (6) y (37) comparan el estudio de multicapas de hBN con apilamientos AA' y AB con primeros principios con BSE y su modelo de tight-binding+Wannier validando sus resultados.

Aproximación

En la generalización del modelo se ajustaron los radios de apantallamiento para la interacción dentro de la capa y entre capas.

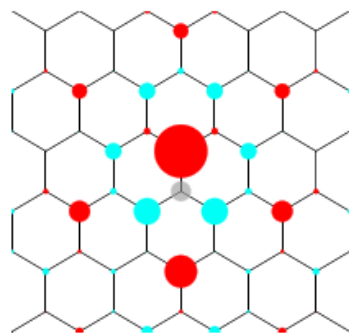


Figura 6.11: Componente de la capa 1 del modelo TB(1)

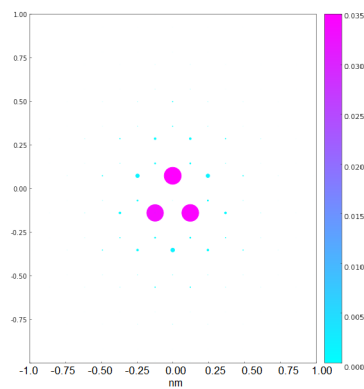


Figura 6.12: Componente de la capa 1 para el modelo propuesto

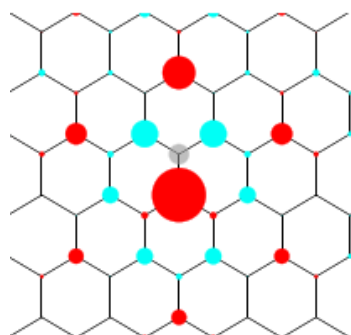


Figura 6.13: Componente de la capa 2 del modelo TB(1)

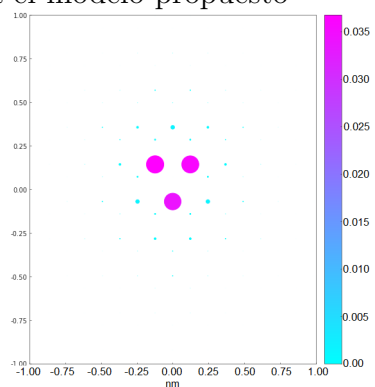


Figura 6.14: Componente de la capa 2 para el modelo propuesto

Figura 6.15: Excitón S1

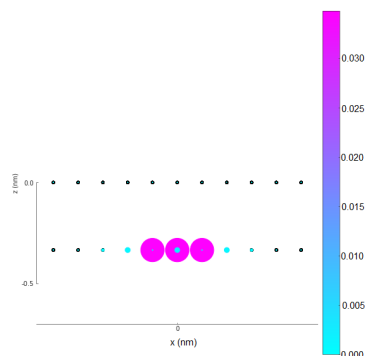


Figura 6.16: Vista lateral en el plano xz de la distribución en ambas capas intensidad del estado en 0 grados, primer par degenerado para el agujero 1

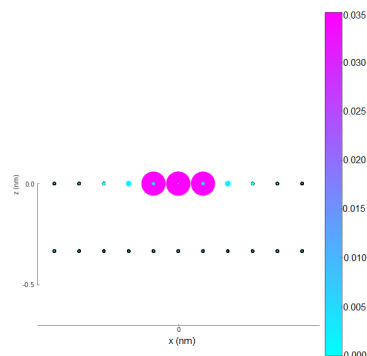


Figura 6.17: Vista lateral en el plano xz de la distribución en ambas capas intensidad del estado en 0 grados, primer par degenerado para el agujero 2

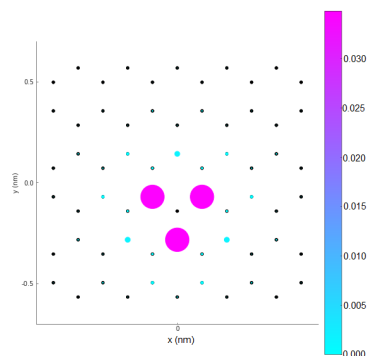


Figura 6.18: Componente de la capa 1 del modelo TB(1)

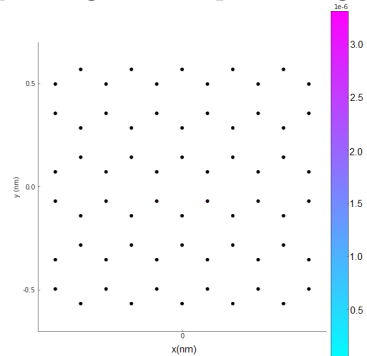


Figura 6.19: Componente de la capa 1 para el modelo propuesto

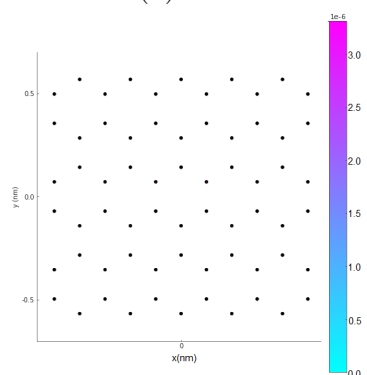


Figura 6.20: Componente de la capa 2 del modelo TB(1)

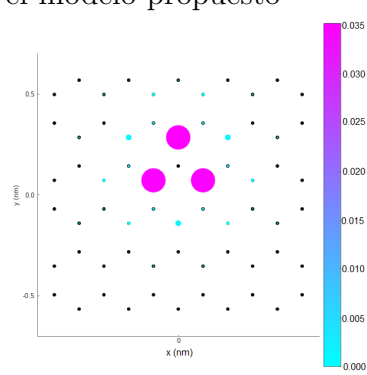


Figura 6.21: Componente de la capa 2 para el modelo propuesto

Figura 6.22: Distribucion agujeros

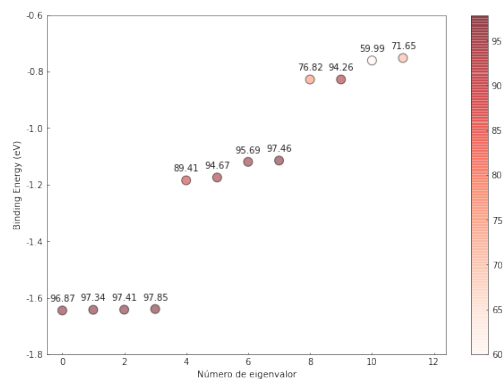


Figura 6.23: Resta de la proyección sobre cada capa para el agujero 1

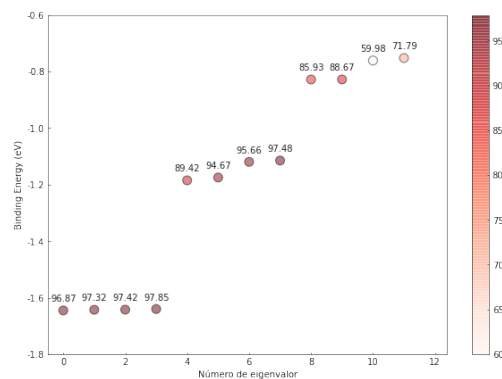


Figura 6.24: Resta de la proyección sobre cada capa para el agujero 2

Figura 6.25: Carácter interlayer o inplane de los excitones en la bicapa AA'

Como parte del análisis se calculó la proyección de los estados en cada capa para saber cuantitativamente cuánto de la función de onda de cada estado se haya en la capa 1 o en la capa 2. Posteriormente se realizó la resta entre ambas proyecciones para saber cuantitativamente el carácter entre capas (interlayer) o en el plano (inplane) de cada función de onda. Ver fig. 6.1.2. Entre mayor sea el valor, el excitón se localiza en mayor porcentaje en una sola capa, y entre más cercano a 50 sea el valor, el excitón se distribuye de forma más uniforme en ambas capas. Así, tomamos una cota a partir de 5%, es decir, a partir de 95 hacia abajo en nuestra escala, para considerar al excitón como interlayer.

En la figura 6.1.2 se recopilan las figuras correspondientes al excitón S3. Este estado corresponde al primer valor no degenerado y es específicamente del apilamiento entre bicapas. Y como se puede apreciar en la fig.6.1.2 tiene una naturaleza cercana al 10% en ambas capas, por lo que es el primer excitón interlayer.

6.1.3. Resultados para la bicapa rotada de hBN

Resultados del modelo de enlace fuerte

Retomando los resultados del hamiltoniano de enlace fuerte de la sección 5.1 se presenta la densidad de estados calculada con las energías resultantes a nivel de

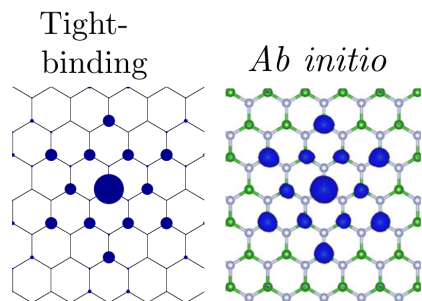


Figura 6.26: Intensidad del estado completo con el modelo TB de (1) y cálculo ab initio

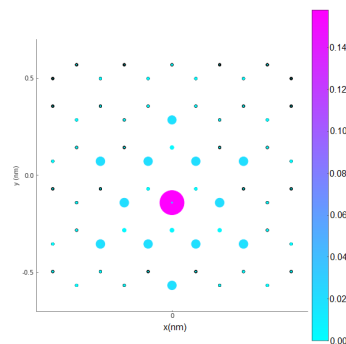


Figura 6.27: Intensidad calculada con el modelo propuesto

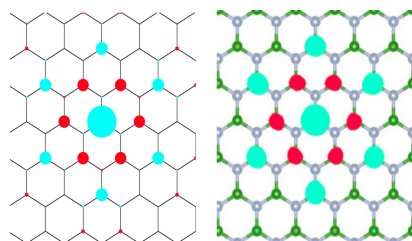


Figura 6.28: Componente de la capa 1 del modelo TB(1)

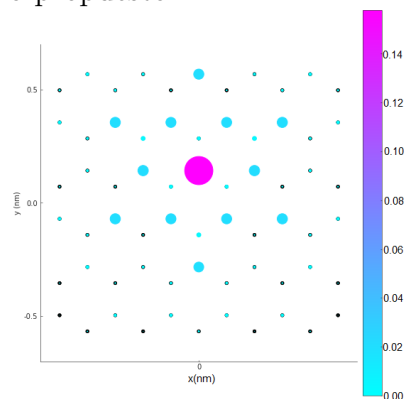


Figura 6.29: Componente de la capa 1 para el modelo propuesto

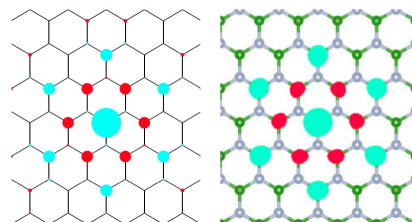


Figura 6.30: Componente de la capa 2 del modelo TB(1)

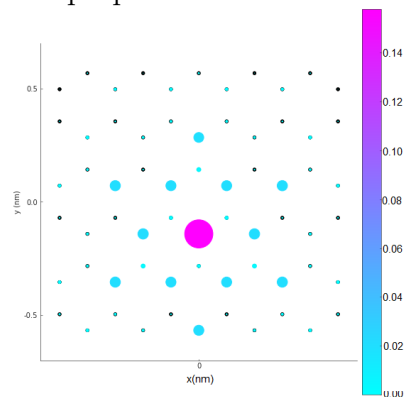


Figura 6.31: Componente de la capa 2 para el modelo propuesto

Figura 6.32: Excitón S3

partícula independiente. Fig.6.1.3.

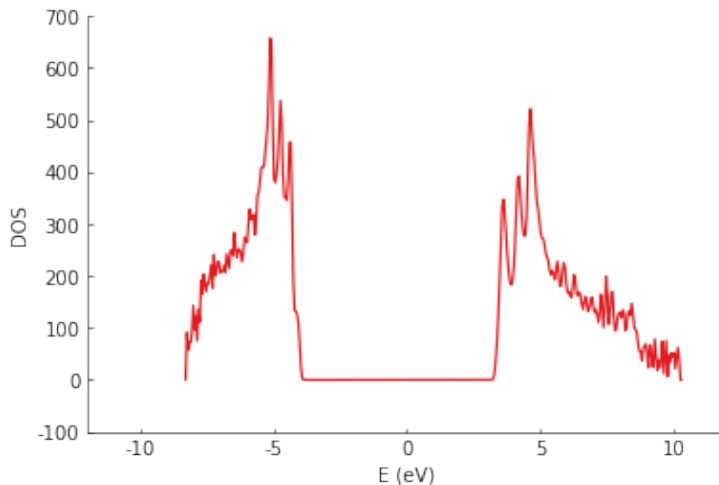


Figura 6.33: Densidad de estados de la bicapa en 21.78°

Comparando las densidades de estados de la bicapa a 0° y la bicapa rotada a 21.78° , figs. 6.1 y 6.1.3 se aprecia que en la densidad de estados de la bicapa rotada aparecen estados dentro del gap de la bicapa apilada. Así se reproducen los resultados del equipo de Rubio y colaboradores (20) donde se muestra este surgimiento de estados.

Resultados del hamiltoniano de dos partículas

El modelo anterior se usó para estudiar una bicapa con un ángulo de rotación entre ambas a partir de la configuración AA' de hBN. Como se muestra en la fig. 6.1.3 se tiene una capa a 0 grados, capa 1 y la capa 2 a 21.786° . Este sistema corresponde al sistema conmensurable de menor número de sitios no equivalentes en redes de moiré de hBN.

Cabe destacar que tan solo en la primera celda de Wigner-Seitz del sistema anterior se tienen 13 sitios que corresponden a los huecos (Nitrógenos) del sistema. Tomando en cuenta que el tiempo de cómputo necesario para calcular este sistema está en función del tamaño del hamiltoniano de dos partículas, ec.5.12 que crece como (número de huecos*número de átomos en el sistema)² es que se buscó reducir este número por medio de operaciones de simetría. Así, podemos fijarnos que en la primera celda de

WS hay 3 posiciones inequivalentes, las cuales se muestran en la fig. 6.37 marcadas en color negro. Entonces, son estas posiciones las que se usaron para realizar los cálculos y así reducir el tamaño del hamiltoniano de dos partículas.

Aproximación

Se tiene como hipótesis que solo es necesario usar las posiciones no equivalentes de los Nitrógenos dentro de la primera celda de Wigner-Seitz.

Estas posiciones son $H1 = [0.23810, 0.19048, 0.83250]$ con degeneración 12, $H2 = [0.09524, 0.47619, 0.83250]$ con degeneración 12 y $H3 = [0.33333, 0.66667, 0.83250]$ con degeneración 4.

Así, las energías de enlace calculadas con el modelo se recopilan en la fig. 6.38 y se comparan con las energías de la bicapa en configuración AA' en la fig.6.39. Notamos que a diferencia de los pares degenerados de la bicapa AA', en la bicapa rotada se rompe esta degeneración.

Por otra parte, es más ilustrativo ver la longitud de onda correspondiente a las energía, por lo que en la fig. 6.40 se muestra la longitud de onda correspondiente a cada estado. En la fig. 6.41 está la comparación de las longitudes de onda de los espectros de la bicapa apilada AA' con las longitudes de onda correspondientes a la bicapa rotada a 21.78° . En ésta se puede ver que el espectro se corre a longitudes de onda mayores comparando con el sistema sin rotar. Esto es conveniente, ya que teniendo un ángulo adecuado se espera que el espectro se recorra lo suficiente lejos del UV lejano para tener menos problemas de detección.

De nuevo se realizó la proyección de los estados sobre cada capa y se restaron estos valores para tener la cuantificación de la característica interlayer de cada excitón, cuyos resultados se muestran en la Fig.6.45. Si nos enfocamos en el primer excitón, su naturaleza es inplane independientemente del hueco que elijamos. Sin embargo si comparamos los doce valores mostrados por figura, en general el carácter de los excitones si depende del agujero. Por ejemplo, observando el cuarto valor para el primer hueco el excitón es completamente inplane, en cambio para el segundo hueco el excitón tiene un carácter 17% en ambas capas por lo que es interlayer, lo mismo para el tercer hueco el excitón es interlayer con una distribución similar entre capas.

Siguiendo la idea anterior visualizamos la función de onda del excitón con el agujero 1. En la fig. 6.1.3

Comprobamos que el primer excitón para las tres posiciones de agujero son inplane.

Y su localización está cerca de la posición del agujero, con un radio aproximado de 0.5nm alrededor de la posición del hueco

Por otra parte por continuidad hacemos el mismo análisis con el cuarto excitón, comparando su vista lateral para ver su distribución en las capas Fig. 6.1.3

Debido a la escala no se aprecia la distribución en la segunda capa, sin embargo si vemos la función de onda en cada capa se aprecia el caracter inplane con el hueco 1 Fig. 6.60 y el caracter interlayer con los huecos 2 y 3 6.65.

En otros trabajo se ha demostrado la existencia de excitones de moiré en Dicalcogenuros de Metales de Transición (TMDs) (38) (39) sin embargo, su posible existencia en sistemas rotados de hBN tendría la ventaja de que debido a su gran bandgap y baja constante dieléctrica, los excitones quedarían atrapados en un potencial de moiré más profundo aumentando la fuerza de las interacciones. En general, los excitones en hBN son de menor radio y mayores energías de enlace que los presentes en TMDs, lo cual los hace mejores candidatos para ser atrapados en puntos de alta simetría en las superredes de moiré.

Actualmente existen limitaciones en la parte experimental, por una parte es difícil tener capas de hBN sin defectos y por otra parte es poco el acceso a mediciones de fotoluminiscencia (PL) ya que es necesario contar con una fuente de sincrotrón como bombeo (36), además de que el espectro de la monocapa y bicapas de hBN están en el lejano UV, siendo difícil la detección de este rango de energías debido a la falta de detectores en este rango. Sin embargo, una alternativa factible son los experimentos de catodoluminiscencia (CL) los cuales necesitan una configuración experimental más accesible. Se inyecta un haz de electrones a la muestra, donde en la interacción de interés, por la relajación de un electrón que fue excitado a la banda de conducción por el haz de electrones, el electrón pasa a un estado desocupado en la banda de valencia del material provocando la salida de un fotón, cuyo espectro es medido. En el trabajo de (40) presentan una bicapa de hBN con un ángulo de rotación entre ellas de 7.96° . En este trabajo muestran que hay un pico de emisión en 260.302 nm y sustentan que proviene del pico de emisión del excitón de moiré. Esta es una prueba experimental de la existencia de excitones de moiré en bicapas de hBN rotadas. Por esto, se propone a futuro calcular este ángulo ya que es posible debido que el modelo es aplicable a ángulos de rotación no conmensurables.

Para ciertas aplicaciones nos interesan excitones con radios pequeños, lo cual cum-

plen nuestros estados con radios cercanos a los 0.5 nm, además los excitones del sistema rotado a 21.78° tienen carácter interlayer como se muestra en la fig.6.45, por lo que posiblemente el sistema estudiado cumple las características para cumplir la hipótesis. Para comprobarlo sería necesario tener un espectro idealmente de fotoluminiscencia con el cual comparar.

En caso de que el sistema estudiado en particular no sea de interés para las aplicaciones buscadas, se destaca que con este modelo es posible estudiar cualquier ángulo sin importar si forma un sistema conmensurable o no. El modelo planteado nos permite visualizar las funciones de onda en el espacio real de manera directa, dándonos acceso al radio del excitón y su localización en la red.

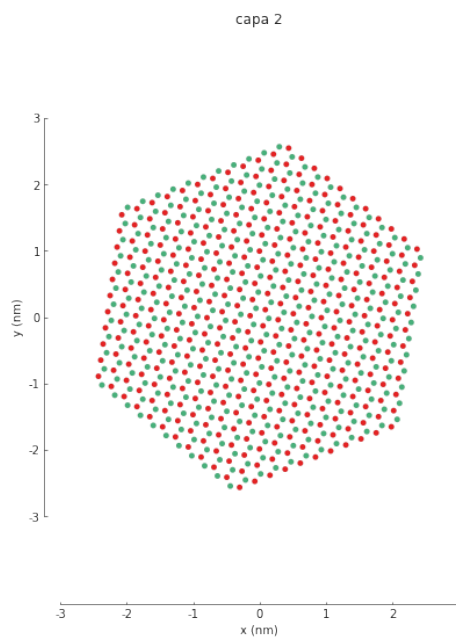
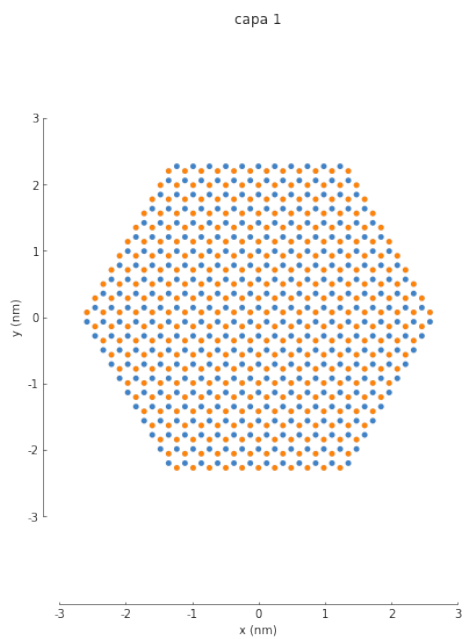


Figura 6.34: Vista superior de la capa inferior sin rotar del sistema

Figura 6.35: Capa 2 rodada a 21.8°

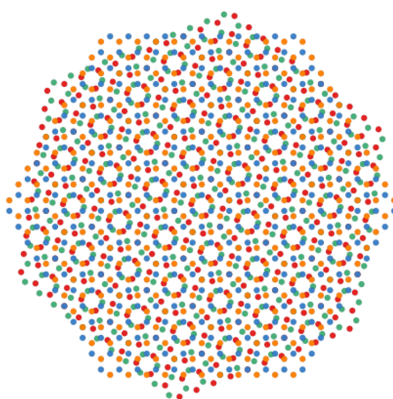


Figura 6.36: Radio 2.84 nm

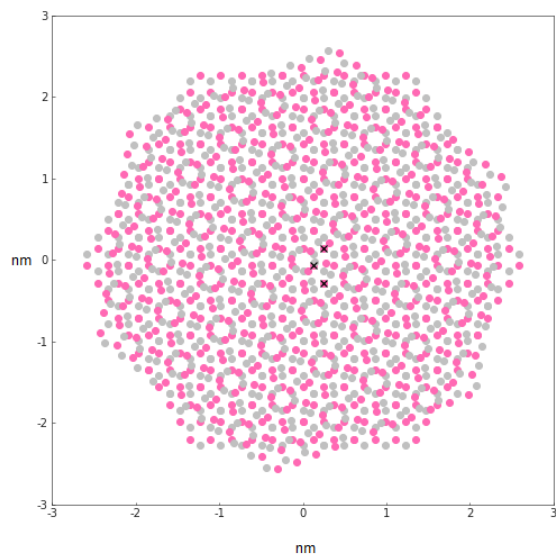


Figura 6.37: Posiciones no equivalentes en la 1ra celda de Wigner-Seitz

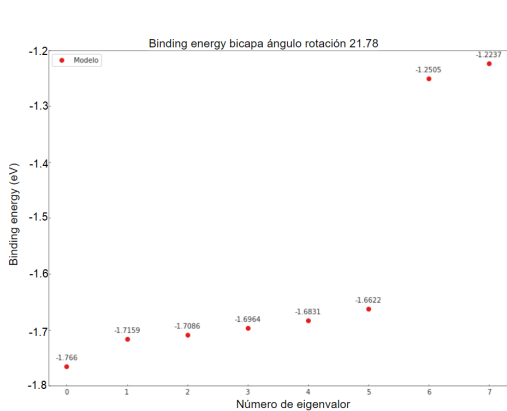


Figura 6.38: Energías calculadas con el modelo para una bicapa de 21.78 grados

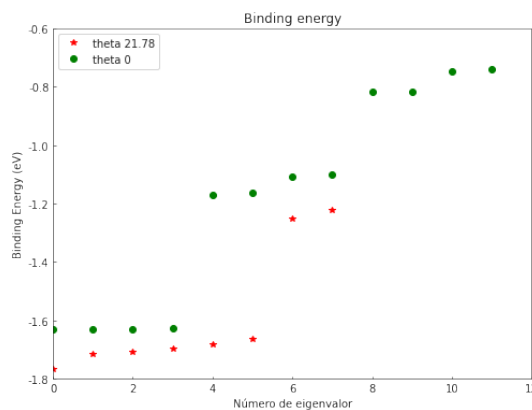


Figura 6.39: Comparación entre energías calculadas con el modelo para una bicapa rotada a 21.78 grados y otra no rotada

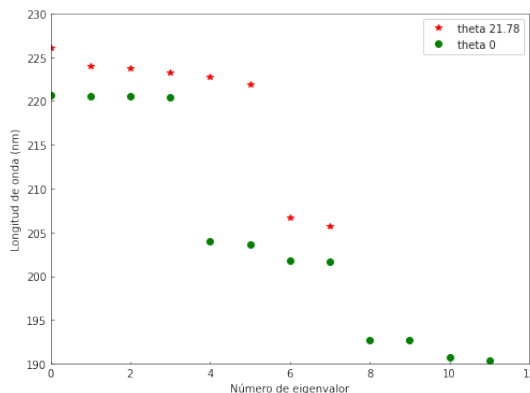
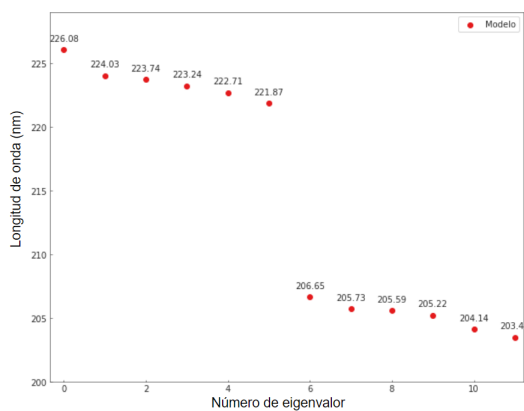


Figura 6.40: Longitud de onda para los estados calculados de la bicapa rotada a 21 grados
 Figura 6.41: Energías calculadas con el modelo para una bicapa de 21.78 grados

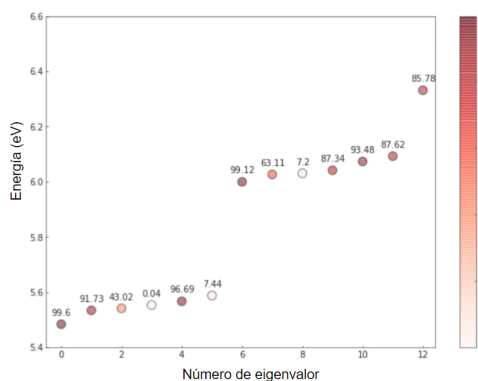


Figura 6.42: agujero 1

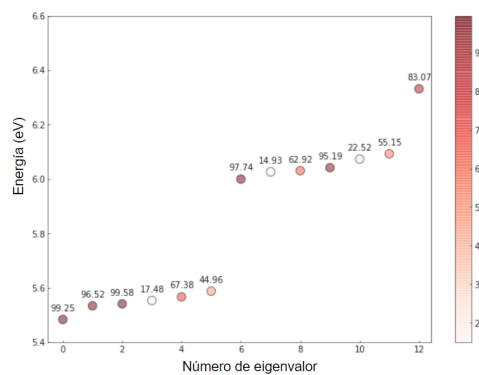


Figura 6.43: agujero 2

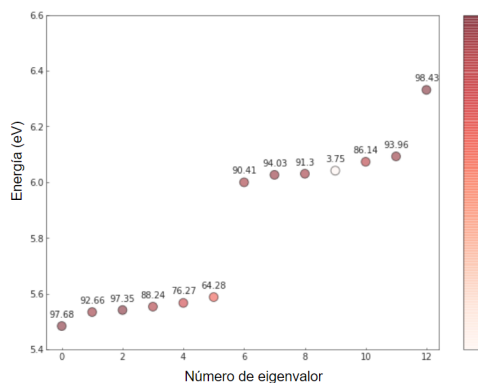


Figura 6.44: agujero 3

Figura 6.45: Valor Inplane o Interlayer para los estados de la bicapa rotada

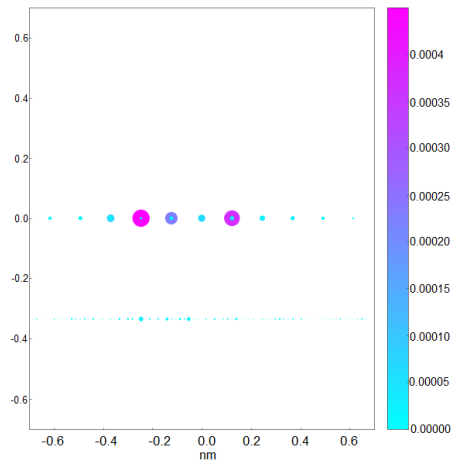


Figura 6.46: Vista lateral en el plano xz de la distribución en ambas capas intensidad del estado en theta 0 primer par degenerado para el agujero 1

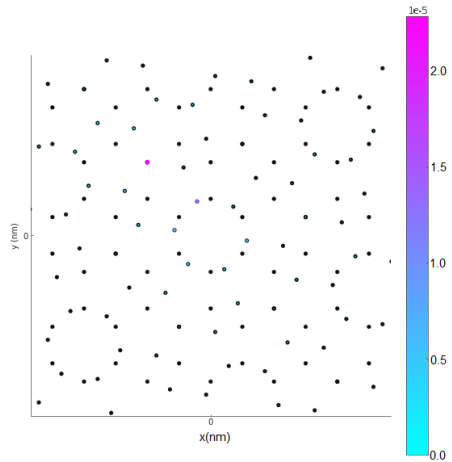


Figura 6.47: Componente de la capa 1 para el modelo propuesto

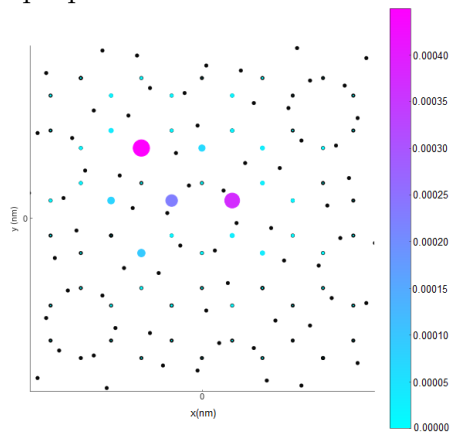


Figura 6.48: Componente de la capa 1 para el modelo propuesto

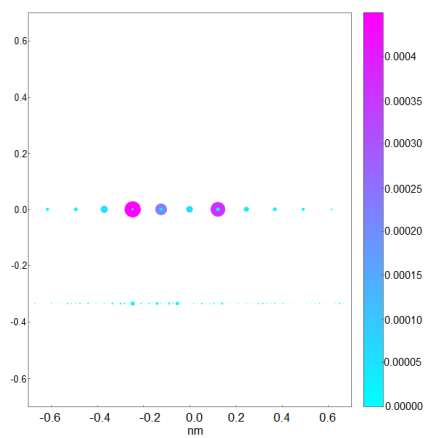


Figura 6.49: Vista lateral, agujero 1

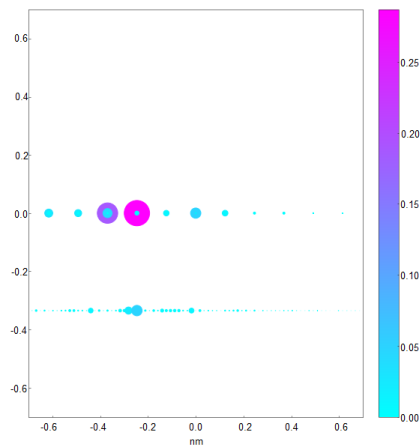


Figura 6.50: Vista lateral, agujero 2

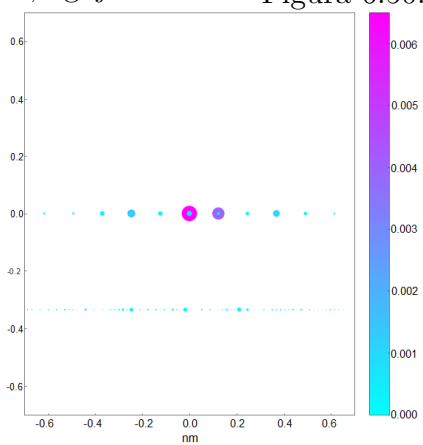


Figura 6.51: Vista lateral, agujero 3

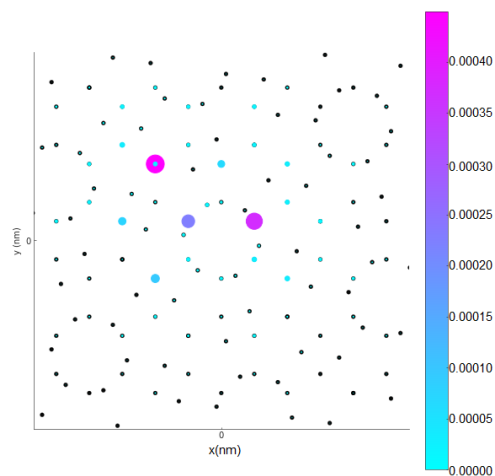


Figura 6.52: Intensidad excitón 1 con la posición de agujero 1

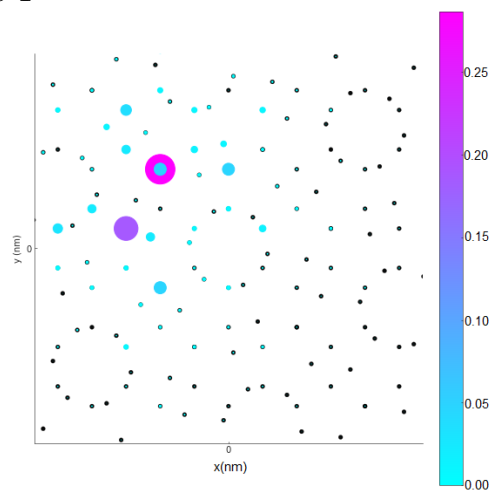


Figura 6.53: Intensidad excitón 1 con la posición de agujero 2

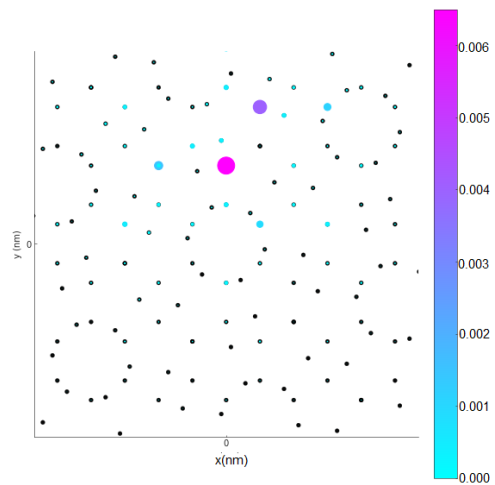


Figura 6.54: Intensidad excitón 1 con la posición de agujero 3

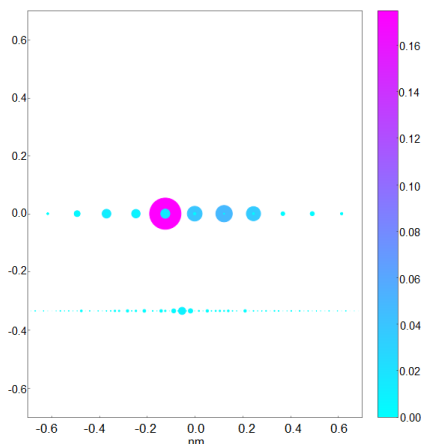


Figura 6.55: Vista lateral, agujero 1

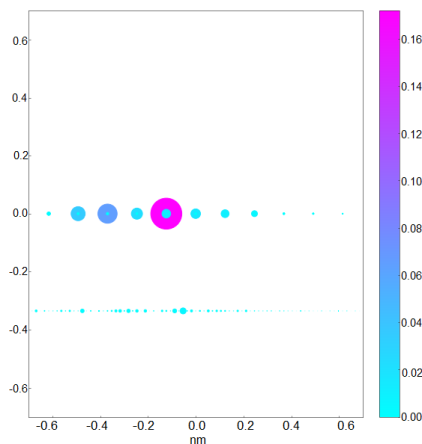


Figura 6.56: Vista lateral, agujero 2

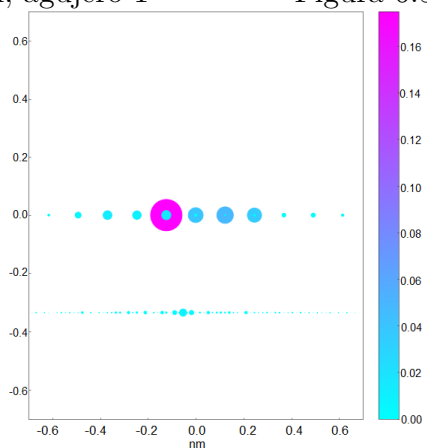


Figura 6.57: Vista lateral, agujero 3

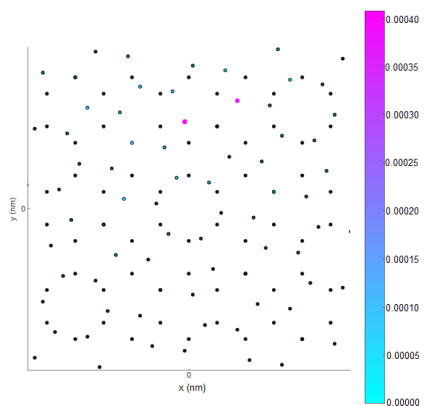


Figura 6.58: Componente de la capa 1

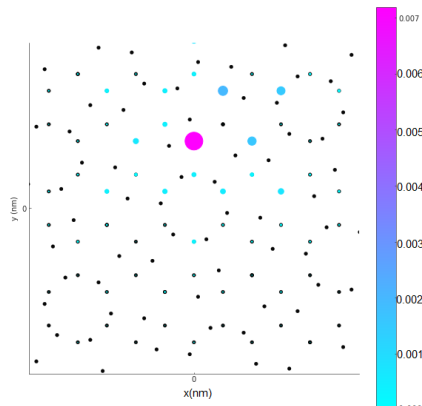


Figura 6.59: Componente de la capa 2

Figura 6.60: Función de onda para el sistema rotado a 21 grados

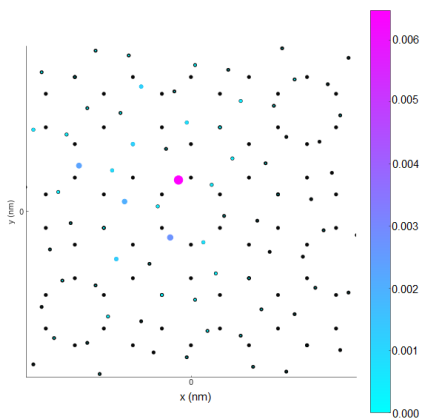


Figura 6.61: Componente de la capa 1

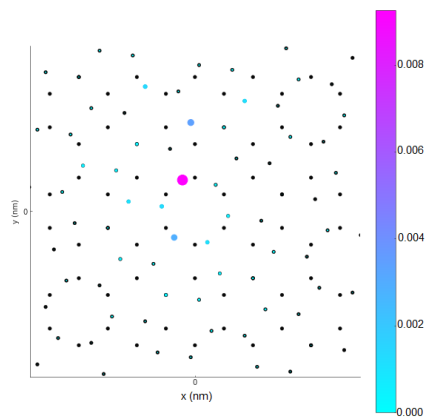


Figura 6.62: Componente de la capa 1

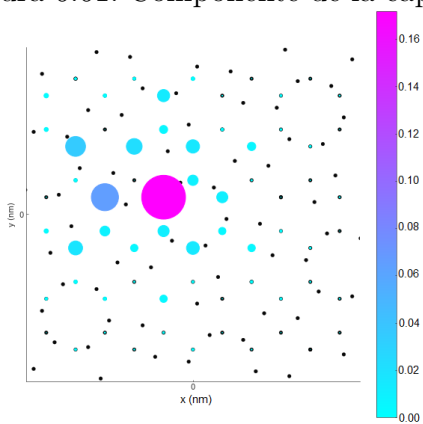


Figura 6.63: Componente de la capa 2

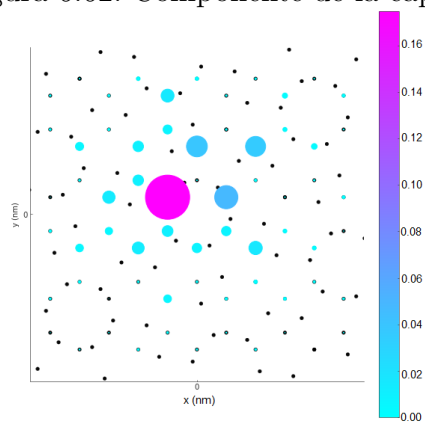


Figura 6.64: Componente de la capa 2

Figura 6.65: Excitón S4 bicapa rotada a 21.78 grados

Capítulo 7

Conclusiones

Se conocía la presencia de excitones en sistemas rotados de TMDs y grafeno, sin embargo debido a las limitaciones experimentales de la caracterización de bicapas de hBN debido a que su espectro se encuentra en el UV lejano y debido a la limitación del cálculo del sistema con teorías de primeros principios como GW debido a su tamaño no se hallaban estudios o cálculos de este sistema. Sin embargo, con el modelo de enlace fuerte con un potencial de tipo Keldysh desarrollado en este trabajo fue posible demostrar y describir al menos de forma cualitativa los excitones presentes en el sistema. Este modelo fue validado al reproducir los resultados de una bicapa en apilamiento AA' de hBN calculados con primeros principios. Se modeló la bicapa sin rotar, y la bicapa rotada a distintos ángulos calculando el espectro de energías y sus funciones de onda correspondientes, y se obtuvo una caracterización dentro del plano y entre planos de las funciones de onda de los excitones. El modelo propuesto es relativamente simple comparado con cálculos de primeros principios como GW o DFT ya que depende del ajuste de los parámetros y la interacción entre partículas esta limitada al potencial modelo por lo que no hay interacción electrón-electrón o agujero-agujero. Sin embargo, para eso fue diseñado, simplificar los cálculos y reducir tiempos de computo. Respecto a las perspectivas de esta línea de investigación se propone que al sintetizar bicapas rotadas de hBN y realizar experimentos de CL o PL sobre ellas se avance en el desarrollo de dispositivos de emisión en el UV lejano y en caso de que el sistema rotado en los ángulos estudiados en este trabajo no sea

de interés para las aplicaciones buscadas, se destaca que con este modelo es posible estudiar cualquier ángulo sin importar si forma un sistema conmensurable o no. Ya que el modelo planteado nos permite visualizar las funciones de onda en el espacio real de manera directa, dándonos acceso al radio del excitón y su localización en la red. Además se pueden incluir más interacciones al usar las funciones de onda de una partícula para construir la interacción W en el hamiltoniano de 2 partículas.

Bibliografía

- [1] F. Paleari, T. Galvani, H. Amara, F. Ducastelle, A. Molina-Sánchez, and L. Wirtz, “Excitons in few-layer hexagonal boron nitride: Davydov splitting and surface localization,” *2D Materials*, vol. 5, no. 4, p. 045017, 2018.
- [2] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der waals heterostructures,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–425, 2013.
- [3] P. Mutalik, “Solution: Magic moiré in twisted graphene,” *Quanta*, Jul 2019.
- [4] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz, “Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer ws 2,” *Physical review letters*, vol. 113, no. 7, p. 076802, 2014.
- [5] F. Paleari, H. P. Miranda, A. Molina-Sánchez, and L. Wirtz, “Exciton-phonon coupling in the ultraviolet absorption and emission spectra of bulk hexagonal boron nitride,” *Physical review letters*, vol. 122, no. 18, p. 187401, 2019.
- [6] L. Sponza, H. Amara, C. Attacalite, S. Latil, T. Galvani, F. Paleari, L. Wirtz, and F. Ducastelle, “Direct and indirect excitons in boron nitride polymorphs: A story of atomic configuration and electronic correlation,” *Physical Review B*, vol. 98, no. 12, p. 125206, 2018.
- [7] S. Gilbert, T. Pham, M. Dogan, S. Oh, B. Shevitski, G. Schumm, S. Liu, P. Ercius, S. Aloni, M. Cohen, *et al.*, “Alternative stacking sequences in hexagonal boron nitride. 2d mater,” 2019.

- [8] T. Y. Project, “LiF.”
- [9] T. Galvani, F. Paleari, H. P. Miranda, A. Molina-Sánchez, L. Wirtz, S. Latil, H. Amara, and F. Ducastelle, “Excitons in boron nitride single layer,” *Physical Review B*, vol. 94, no. 12, p. 125303, 2016.
- [10] D. Giambastiani, F. Colangelo, A. Tredicucci, S. Roddaro, and A. Pitanti, “Electron localization in periodically strained graphene,” *Journal of Applied Physics*, vol. 131, no. 8, p. 085103, 2022.
- [11] Z. Torkashvand, K. Mirabbaszadeh, F. Shayeganfar, and C. Lee, “Magneto-optical kerr effect in surface engineered 2d hexagonal boron nitride,” *Scientific Reports*, vol. 12, no. 1, pp. 1–14, 2022.
- [12] X. Gao, B. Jiang, A. E. Llacsahuanga Alleca, K. Shen, M. A. Sadi, A. B. Solanki, P. Ju, Z. Xu, P. Upadhyaya, Y. P. Chen, *et al.*, “High-contrast plasmonic-enhanced shallow spin defects in hexagonal boron nitride for quantum sensing,” *Nano Letters*, vol. 21, no. 18, pp. 7708–7714, 2021.
- [13] C. R. Gubbin, S. De Liberato, and T. G. Folland, “Surface phonon polaritons for infrared optoelectronics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 131, no. 3, p. 030901, 2022.
- [14] K. Shinokita, Y. Miyauchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, and K. Matsuda, “Resonant coupling of a moiré exciton to a phonon in a wse₂/mose₂ heterobilayer,” *Nano Letters*, vol. 21, no. 14, pp. 5938–5944, 2021.
- [15] F. Caruso, P. Amsalem, J. Ma, A. Aljarb, T. Schultz, M. Zacharias, V. Tung, N. Koch, and C. Draxl, “Two-dimensional plasmonic polarons in n-doped monolayer mos₂,” *Physical Review B*, vol. 103, no. 20, p. 205152, 2021.
- [16] J. M. Park, Y. Cao, K. Watanabe, T. Taniguchi, and P. Jarillo-Herrero, “Tunable phase boundaries and ultra-strong coupling superconductivity in mirror symmetric magic-angle trilayer graphene,” *arXiv preprint arXiv:2012.01434*, 2020.

- [17] S. Wu, Z. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, and E. Y. Andrei, “Chern insulators, van hove singularities and topological flat bands in magic-angle twisted bilayer graphene,” *Nature materials*, vol. 20, no. 4, pp. 488–494, 2021.
- [18] N. R. Chebrolu, B. L. Chittari, and J. Jung, “Flat bands in twisted double bilayer graphene,” *Physical Review B*, vol. 99, no. 23, p. 235417, 2019.
- [19] L. Balents, C. R. Dean, D. K. Efetov, and A. F. Young, “Superconductivity and strong correlations in moiré flat bands,” *Nature Physics*, vol. 16, no. 7, pp. 725–733, 2020.
- [20] L. Xian, D. M. Kennes, N. Tancogne-Dejean, M. Altarelli, and A. Rubio, “Multiflat bands and strong correlations in twisted bilayer boron nitride: Doping-induced correlated insulator and superconductor,” *Nano letters*, vol. 19, no. 8, pp. 4934–4940, 2019.
- [21] T. Mueller and E. Malic, “Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors,” *npj 2D Materials and Applications*, vol. 2, no. 1, pp. 1–12, 2018.
- [22] L. Wang, L. Huang, W. C. Tan, X. Feng, L. Chen, X. Huang, and K.-W. Ang, “2d photovoltaic devices: progress and prospects,” *Small Methods*, vol. 2, no. 3, p. 1700294, 2018.
- [23] Q. Li, Q. Zhang, Y. Bai, H. Zhang, P. Hu, Y. Li, and F. Yun, “Deep-uv hexagonal boron nitride (hbn)/baln distributed bragg reflectors fabricated by rf-sputtering,” *Optical Materials Express*, vol. 11, no. 1, pp. 180–188, 2021.
- [24] D. Wickramaratne, L. Weston, and C. G. Van de Walle, “Monolayer to bulk properties of hexagonal boron nitride,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 44, pp. 25524–25529, 2018.
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.

- [26] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [27] J. Perdew, E. McMullen, and A. Zunger, “Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: a simple analytic model and a challenge,” *Physical Review A*, vol. 23, no. 6, p. 2785, 1981.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [29] C. B. Larsen, J. D. Braun, I. B. Lozada, K. Kunnus, E. Biasin, C. Kolodziej, C. Burda, A. A. Cordones, K. J. Gaffney, and D. E. Herbert, “Reduction of electron repulsion in highly covalent fe-amido complexes counteracts the impact of a weak ligand field on excited-state ordering,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 143, no. 49, pp. 20645–20656, 2021.
- [30] D. Hait and M. Head-Gordon, “Orbital optimized density functional theory for electronic excited states,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, no. 19, pp. 4517–4529, 2021.
- [31] E. Berardo, H.-S. Hu, S. A. Shevlin, S. M. Woodley, K. Kowalski, and M. A. Zwijnenburg, “Modeling excited states in tio2 nanoparticles: on the accuracy of a td-dft based description,” *Journal of chemical theory and computation*, vol. 10, no. 3, pp. 1189–1199, 2014.
- [32] D. Golze, M. Dvorak, and P. Rinke, “The gw compendium: A practical guide to theoretical photoemission spectroscopy,” *Frontiers in chemistry*, vol. 7, p. 377, 2019.
- [33] R. M. Martin, L. Reining, and D. M. Ceperley, *Interacting electrons*. Cambridge University Press, 2016.
- [34] L. Reining, “10 linear response and more: the bethe-salpeter equation,” *Quantum Materials: Experiments and Theory*, 10.

- [35] L. Hedin, “New method for calculating the one-particle green’s function with application to the electron-gas problem,” *Physical Review*, vol. 139, no. 3A, p. A796, 1965.
- [36] L. Museur, G. Brasse, A. Pierret, S. Maine, B. Attal-Tretout, F. Ducastelle, A. Loiseau, J. Barjon, K. Watanabe, T. Taniguchi, *et al.*, “Exciton optical transitions in a hexagonal boron nitride single crystal,” *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 5, no. 5-6, pp. 214–216, 2011.
- [37] K. Mengle and E. Kioupakis, “Impact of the stacking sequence on the bandgap and luminescence properties of bulk, bilayer, and monolayer hexagonal boron nitride,” *APL Materials*, vol. 7, no. 2, p. 021106, 2019.
- [38] K. F. Mak and J. Shan, “Semiconductor moiré materials,” *Nature Nanotechnology*, pp. 1–10, 2022.
- [39] D. Huang, J. Choi, C.-K. Shih, and X. Li, “Excitons in semiconductor moiré superlattices,” *Nature Nanotechnology*, vol. 17, no. 3, pp. 227–238, 2022.
- [40] Y. Li, X. Xie, H. Zeng, B. Li, Z. Zhang, S. Wang, J. Liu, and D. Shen, “Giant moiré trapping of excitons in twisted hbn,” *Optics Express*, vol. 30, no. 7, pp. 10596–10604, 2022.