



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

OPTOELECTRÓNICA DE MOIRÉ PARA ESTADOS DE BAJA
DIMENSIONALIDAD EN SEMICONDUCTORES
BIDIMENSIONALES ANISOTRÓPICOS

T E S I S

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

PRESENTA:
ISAAC SOLTERO OCHOA

TUTOR PRINCIPAL:
DR. DAVID ÁNGEL RUIZ TIJERINA
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

COMITÉ TUTOR:
DR. ANDRÉS RAFAEL BOTELLO MÉNDEZ
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM
DR. FRANCISCO MIRELES HIGUERA
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, 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.

Resumen

Se presenta un estudio teórico de las propiedades electrónicas y ópticas de bicapas de fosforeno rotadas que presentan la formación de superredes aproximadas conocidas como patrones de moiré. El Hamiltoniano que describe a los electrones y huecos en la vecindad del punto Γ de la zona de Brillouin se modeló con base en una aproximación continua para el potencial de superred de la superestructura. Dicho modelo se parametrizó a partir de cálculos de primeros principios para las energías de las bandas de conducción y valencia para distintos apilamientos presentes a lo largo de la supercelda de moiré. La diagonalización numérica de este Hamiltoniano permitió identificar dos regímenes a distintos rangos del ángulo de rotación entre las capas: un régimen de Hubbard a ángulos $\theta < 2.5^\circ$, en donde los electrones de conducción y valencia se organizan en un arreglo de estados localizados de tipo punto cuántico; y un régimen de Tomonaga-Luttinger para $\theta > 3^\circ$, en donde los estados forman arreglos de estados cuasi-unidimensionales.

El modelo desarrollado se extendió para describir la formación de excitones en bicapas rotadas de fosforeno, suplementado por un método semi-analítico de solución para el problema de movimiento relativo electrón-hueco con interacción electrostática apantallada, el cual explota la simetría rotacional discreta de la superred. Se estudiaron las propiedades ópticas de la superestructura mediante el cálculo del espectro excitónico a distintos ángulos de rotación, revelando dos regímenes análogos al caso de los portadores de carga: para $\theta < 4^\circ$ se obtiene un arreglo de estados excitónicos localizados, y para $\theta > 4^\circ$ un arreglo de estados excitónicos unidimensionales. Se predice que esta reducción dimensional de los estados de baja energía es observable mediante técnicas ópticas, y se describen sus signaturas en el espectro de absorción de la bicapa rotada de fosforeno.

Lista de publicaciones

1. **Moiré band structures of twisted phosphorene bilayers**

Isaac Soltero, Jonathan Guerrero-Sánchez, Francisco Mireles, David A. Ruiz-Tijerina
Physical Review B **105**, 235421 (2022)

Índice general

| | |
|---|------------|
| Resumen | III |
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Fosforeno | 5 |
| 2.1. Estructura electrónica | 5 |
| 2.2. Propiedades de simetría | 7 |
| 2.3. Propiedades ópticas | 8 |
| 2.4. Bicapa de fosforeno rotada | 9 |
| 3. Excitones en fosforeno | 13 |
| 3.1. Interacción efectiva | 14 |
| 3.2. Ecuación de Wannier | 16 |
| 3.3. Eigenestados excitónicos | 17 |
| 4. Modelo efectivo | 23 |
| 4.1. Hibridación electrónica | 25 |
| 4.1.1. Constricciones de simetría | 29 |
| 4.2. Hamiltoniano continuo | 32 |
| 4.2.1. Potencial de norma efectivo | 33 |
| 4.3. Minibandas de moiré | 34 |
| 4.3.1. Resultados | 38 |
| 4.3.2. Cruce entre regímenes de dimensionalidad | 40 |
| 5. Excitones de moiré | 43 |
| 5.1. Hamiltoniano de moiré excitónico | 43 |
| 5.1.1. Problema de movimiento relativo | 47 |
| 5.1.2. Estructura de bandas | 50 |
| 5.1.3. Efectos de un campo eléctrico | 53 |
| 5.2. Resonancias ópticas de moiré | 54 |
| 5.2.1. Absorción óptica | 55 |
| 5.2.2. Fotoluminiscencia | 59 |

| | |
|--|-----------|
| 6. Conclusiones | 61 |
| A. Elementos de matriz del potencial | 63 |
| B. Correcciones de tunelamiento virtual | 67 |
| C. Estados excitónicos | 71 |
| D. Hamiltoniano de interacción luz-materia | 73 |
| D.1. Cuantización del campo electromagnético | 73 |
| D.2. Transiciones interbanda | 75 |
| Bibliografía | 77 |

Capítulo 1

Introducción

La importancia del aislamiento de una monocapa de grafeno [1] no solo ha sido la prueba de la existencia de cristales bidimensionales (2D) termodinámicamente estables, sino que también abrió un camino hacia la exploración de toda una familia de materiales laminares con potenciales aplicaciones en múltiples áreas tecnológicas. Dentro de las múltiples propiedades de interés del grafeno, la que más destaca es la alta movilidad de los electrones en el material, viajando miles de distancias interatómicas sin dispersión [2]. Esto posicionó rápidamente al grafeno como un material fácilmente exfoliable en el que se puede explorar nueva física de bajas dimensionalidades. Uno de los aspectos que limita severamente las posibles aplicaciones del grafeno en la electrónica es su falta de brecha de energía, lo cual ha motivado múltiples métodos de funcionalización para generarla, los cuales desafortunadamente son un detrimento de sus propiedades de transporte [3]. Como alternativa, se han estudiado otros semiconductores 2D con una brecha intrínseca, como lo son los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs¹). La alta respuesta óptica en el rango del visible [4] y la potencial aplicación como transistores de efecto campo [5] de los TMDs ha direccionado la exploración de semiconductores 2D hacia la búsqueda de materiales con alta movilidad de portadores de carga y una brecha de energía sintonizable. Uno de los candidatos prometedores para lograr esto es el *fósforo negro*, o fosforeno, que presenta una brecha estrecha de 0.3 eV en su forma en bulto y 1.5-2 eV como monocapa, además de mostrar propiedades altamente anisotrópicas en el plano [6, 7]. El aislamiento de este material y el control de la brecha de energía a través del número de capas establecieron nuevos alcances experimentales de los cristales 2D, propiciando nuevos estudios de transporte en estos sistemas [7].

Mientras que los materiales 2D ya exhiben propiedades únicas, la posibilidad de apilarlos artificialmente en una secuencia controlada extiende las posibilidades de exploración de nuevos fenómenos [8]. En particular, dos monocapas se pueden apilar con ángulo de rotación relativo entre las dos orientaciones cristalográficas, que da lugar a una nueva periodicidad aproximada, conocida como *patrón de moiré*. Estas superredes han demostrado tener un impacto profundo en la estructura electrónica y atómica del material, dando lugar a la formación de minibandas y propiedades topológicas no-triviales. Dentro de las bicapas rotadas

¹TMD corresponde a las siglas en inglés *Transition Metal Dichalcogenide*

más estudiadas se encuentran las de grafeno, en donde se ha observado superconductividad no-convencional [9], fenómenos magnéticos [10, 11] y fases aislantes de Mott [12] cuando la rotación relativa corresponde a los llamados *ángulos mágicos*. Por otra parte, para las bicapas rotadas de TMDs se han estudiado efectos como el confinamiento de excitones [13, 14], física de Hubbard [15] y reconstrucción atómica [16]. Detrás de estos fenómenos se encuentra la formación de bandas ultraplanas que promueven efectos de fuerte correlación electrónica, las cuales son resultado del acoplamiento introducido por los patrones de moiré de larga periodicidad.

El estudio de las superredes de moiré en bicapas rotadas de materiales de van der Waals se ha orientado mayoritariamente a redes con una zona de Brillouin (ZB) hexagonal (como el grafeno y los TMDs). En contraste, la física de moiré relacionada a redes con diversas geometrías sigue siendo en gran parte inexplorada. Trabajos recientes han propuesto vías para realizar ingeniería de bandas en bicapas rotadas a partir de redes de Bravais genéricas, en los que se plantea la posibilidad de un aplanamiento de bandas anisotrópico [17]. Esto se ha confirmado experimentalmente para WTe_2 [18], y teóricamente para $GeSe$ [19, 20] y fosforeno [21–23], en donde la ZB rectangular de los materiales da lugar a la formación de bandas planas unidimensionales.

Una de las principales limitantes en el estudio de las bicapas rotadas de materiales 2D es que la formación de bandas planas tiene lugar a ángulos de rotación muy pequeños, para los cuales la celda unitaria de la superred de moiré contiene un gran número de átomos, incrementando severamente el costo computacional de los cálculos de primeros principios. Una alternativa para superar esto es la formulación de modelos efectivos, que capturan los elementos de simetría de los sistemas constituyentes y a su vez describen los efectos del patrón de moiré.

Esta tesis tiene como objetivo la descripción de las propiedades electrónicas y ópticas de las bicapas de fosforeno rotadas con patrones de moiré de larga periodicidad a través de un modelo efectivo para la hibridación entre capas. La organización de contenido es la siguiente:

- En el Capítulo 2 se presenta un panorama general y revisión de literatura de las propiedades del fosforeno.
- El Capítulo 3 muestra una breve introducción al estudio de excitones en materiales 2D y su importancia en la descripción de las propiedades ópticas. Se implementa un método semi-analítico para la obtención de energías de enlace y funciones de onda de excitones en monocapas de fosforeno.
- En el Capítulo 4 se presenta la formulación de un Hamiltoniano efectivo para la hibridación electrónica en bicapas de fosforeno rotadas. Se exploran los efectos del patrón de moiré en estos materiales para distintos regímenes de ángulos de rotación entre capas a través del cálculo de la estructura de minibandas. Se muestra además una caracterización cuantitativa del cruce entre las distintas fases de dimensionalidad electrónica encontradas.
- El Capítulo 5 trata el problema de excitones en superredes de moiré formadas en las bicapas de fosforeno rotadas. Se calcula la estructura de bandas excitónica para distintos

ángulos de rotación. Se presenta el espectro de absorción y de fotoluminiscencia, a partir de los cuales se identifican los regímenes de confinamiento debidos a la superred.

- Finalmente, en el Capítulo 6 se presentan las conclusiones.

Capítulo 2

Fosforeno

Similar al grafito, el *fósforo negro* es un material en capas con átomos fuertemente enlazados en el plano, mientras que las capas adyacentes interactúan débilmente entre sí a través de fuerzas de van der Waals. Sin embargo, a diferencia del grafito, donde se tienen orbitales hibridizados sp^2 formados con los tres primeros vecinos de cada átomo, en el fósforo negro los átomos cuentan con cinco electrones de valencia ($3s^23p^3$) disponibles para enlaces. Cada átomo de fósforo se enlaza a tres átomos vecinos a través de orbitales hibridizados sp^3 , haciendo que los átomos de fósforo formen una red de panal corrugada (Fig. 2.1(a-c)).

La monocapa de fósforo negro, conocida como fosforeno, tiene una estructura ortorrómbica, lo cual, en conjunto con el corrugamiento característico, resulta en una fuerte anisotropía estructural. Esto se refleja en una variedad de propiedades eléctricas y ópticas anisotrópicas en el plano del material [24]. Los vectores primitivos de la red bidimensional están dados por $\mathbf{a}_1 = a_x(1, 0)$ y $\mathbf{a}_2 = a_y(0, 1)$, con $a_x = 3.296 \text{ \AA}$ y $a_y = 4.590 \text{ \AA}$ [25]. Los vectores base de la red recíproca son $\mathbf{G}_1 = \frac{2\pi}{a_x}(1, 0)$ y $\mathbf{G}_2 = \frac{2\pi}{a_y}(0, 1)$, lo cual resulta en una zona de Brillouin (ZB) rectangular. En la Fig. 2.1(d) se etiquetan los puntos de alta simetría $\Gamma = (0, 0)$, $X = \frac{1}{2}\mathbf{G}_1$, $Y = \frac{1}{2}\mathbf{G}_2$ y $S = \frac{1}{2}(\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2)$. En analogía con el grafito, a la dirección \hat{x} se le conoce como *zigzag* y a la dirección \hat{y} como *armchair*.

2.1. Estructura electrónica

A diferencia de otros semiconductores bidimensionales como los TMDs, que presentan una transición de brecha de energía indirecta a directa en el límite monocapa, el fósforo negro es un material que exhibe una brecha directa en el punto Γ en su forma en bulto, pocas capas y en monocapa, variando desde $\sim 0.3 \text{ eV}$ (bulto) hasta $\sim 2 \text{ eV}$ (monocapa) [27]. La comparación de la estructura de bandas de la monocapa, bicapa y tricapa (Fig. 2.2) revela una reducción progresiva de la brecha con respecto al número de capas n de acuerdo a la expresión $E_{\text{BE}} = Ae^{-Bn}/n^C + D$, donde $A = 1.71 \text{ eV}$, $B = 0.17$, $C = 0.73$, y $D = 0.4 \text{ eV}$ [28]. Utilizando esta expresión, en el límite del caso en bulto $n \rightarrow \infty$ se tiene que $E_{\text{BE}} \rightarrow 0.4 \text{ eV}$, muy cercano al valor conocido de 0.3 eV para el fósforo negro [29]. Cabe destacar que, para el fosforeno, la banda de valencia de mayor energía es casi plana en la dirección \hat{x} , con una

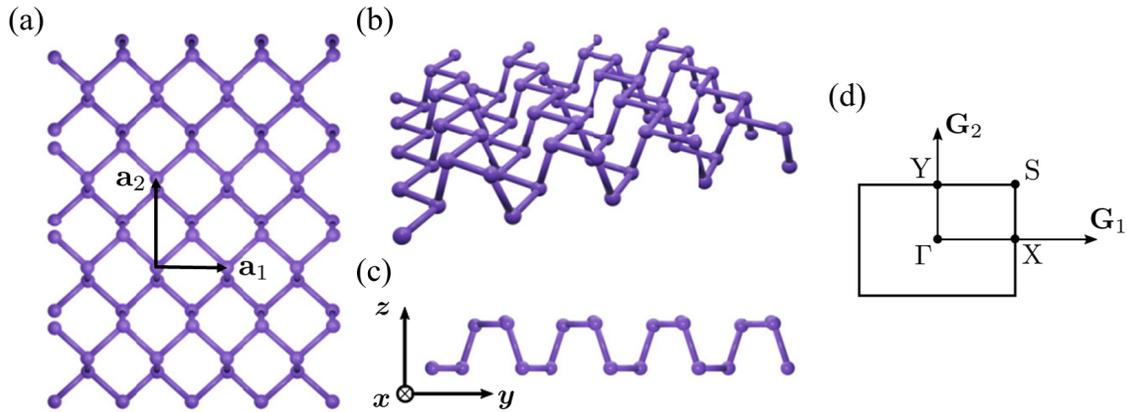


Figura 2.1: (a) Vista superior y (b,c) vista lateral de la estructura cristalina de la monocapa de fosforeno. Se muestran los vectores primitivos de la red \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 . (d) Zona de Brillouin rectangular incluyendo los puntos de alta simetría Γ , X, Y, S y los vectores de la red recíproca \mathbf{G}_1 y \mathbf{G}_2 . Paneles (a)-(c) reproducidos con permiso de [26].

masa efectiva de $m_{v,x} = 1.61m_0$ [30] (con m_0 la masa del electrón libre), por lo que existe la posibilidad de que el máximo esté ligeramente desviado del punto Γ , pero probablemente este desplazamiento sea tan pequeño que no se pueda medir a temperatura ambiente [31,32].

La evolución de la brecha de energía es de particular interés debido a que el fósforo negro es el material 2D en el cual esta cantidad varía más drásticamente con el número de capas. El acoplamiento intercapa juega un papel central en la evolución de la brecha de energía electrónica. A partir de cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT¹), es posible identificar la densidad de carga diferencial para sistema de varias capas, en donde se muestra explícitamente un comportamiento tipo covalente en la región intercapa y una reducción de carga entre átomos de la misma capa [33]. Este fenómeno se debe a la formación de enlaces covalentes de cada átomo con sus tres primeros vecinos en el plano, dejando un par de electrones apuntando en la dirección perpendicular. La fuerza de van der Waals es tan intensa que atrae las capas de fosforeno lo suficientemente cerca para que los pares de electrones de cada átomo se hibridicen entre sí, mostrando un par de estados de enlace (*bonding*) y anti-enlace (*anti-bonding*). Esta fuerte hibridación electrónica intercapa es uno de los aspectos distintivos del fósforo negro en comparación con otros materiales 2D.

Además de la hibridación intercapa, la brecha electrónica en el fósforo negro de pocas capas también es afectada por parámetros adicionales como la distancia y el orden de apilamiento entre capas. Existen al menos cuatro tipos de apilamiento, los cuales se etiquetan como AA, HA, BA y HH (Fig. 2.3). La caracterización de los apilamientos se realiza a través de un vector de desplazamiento \mathbf{r}_0 , que representa la posición relativa entre dos átomos de referencia en cada capa. El fósforo negro con apilamiento HA es la configuración más estable, reduciendo la energía de cohesión con respecto a AA, BA y HH por 0.075 eV, 0.133 eV y

¹DFT corresponde a las siglas en inglés *Density Functional Theory*.

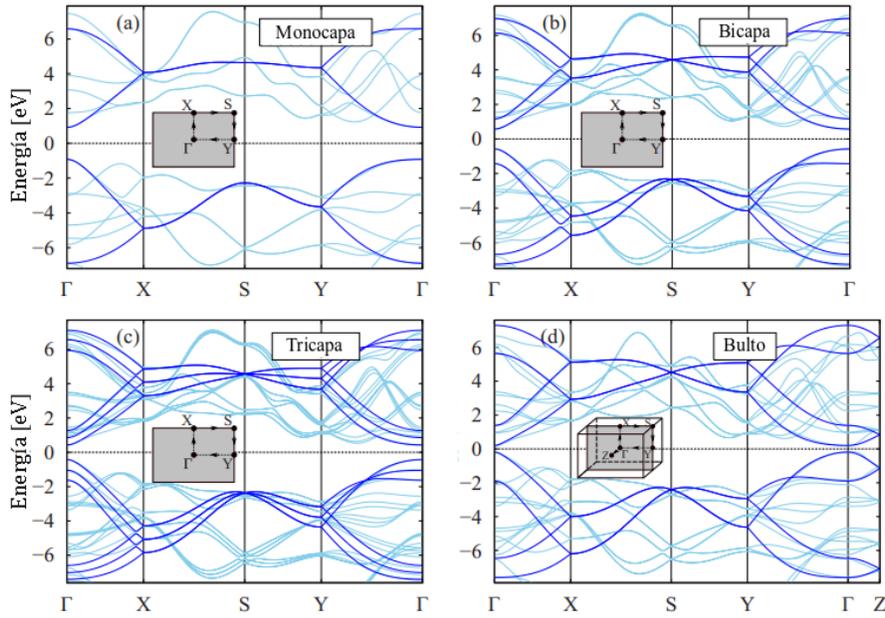


Figura 2.2: Estructura de bandas y primera zona de Brillouin (recuadros) para fósforo negro en capas ($n = 1, 2, 3$) y en bulto, obtenidas a partir de cálculos GW (líneas claras) y de amarre fuerte (líneas oscuras). Figura reproducida con permiso de [28].

0.069 eV, respectivamente [25].

2.2. Propiedades de simetría

El análisis de simetría es de gran importancia para la descripción de los eigenestados del Hamiltoniano del material. El fosforeno tiene las mismas propiedades de simetría en el plano que el fósforo negro en bulto, cuyo grupo espacial es ortorrómbico centrado en la base. Este grupo espacial es no-simórfico y es isomorfo al grupo puntual D_{2h} [32, 34]. Los ocho elementos son: rotación pura con respecto al eje \hat{x} , C_{2x} ; inversión espacial \mathcal{I} ; reflexión con respecto al plano yz , σ_{yz} ; dos rotaciones con respecto a \hat{y} y \hat{z} seguidas de una traslación τ relacionada al vector $\mathbf{r}_\tau = \frac{1}{2}(a_x, a_y)$, τC_{2y} y τC_{2z} ; y dos reflexiones con respecto a los planos xy y zx seguidas de la traslación τ , $\tau\sigma_{xy}$ y $\tau\sigma_{zx}$. Ya que el grupo D_{2h} es abeliano (sus elementos conmutan), cada elemento forma una clase y sus representaciones irreducibles (RIs) son unidimensionales. En la Tabla 2.1 se muestra la tabla de caracteres del grupo D_{2h} .

De la teoría de grupos [34], se tiene que el punto Γ de la ZB hereda el grupo de simetría del cristal, por lo que los estados electrónicos en este punto se pueden clasificar de acuerdo a las RIs de D_{2h} según sus propiedades de transformación ante las operaciones de simetría. Los estados que pertenecen a la misma RI se pueden relacionar entre sí a través de las operaciones de simetría, por lo que tienen la misma energía. Debido a que las RIs de D_{2h} son unidimensionales, los estados en el punto Γ son no-degenerados y se pueden elegir como

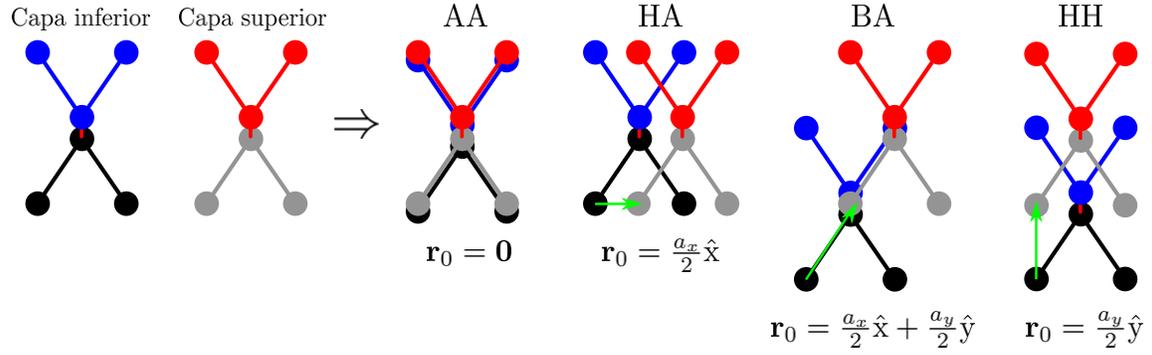


Figura 2.3: Esquema con los tipos de apilamiento en las bicapas de fosforeno ilustrados a partir del desplazamiento relativo de dos celdas unitarias. Se muestra con flechas color verde el vector \mathbf{r}_0 que caracteriza la posición relativa de dos átomos de referencia.

Tabla 2.1: Tabla de caracteres del grupo D_{2h} que describe las propiedades de las bandas electrónicas del fosforeno en el punto Γ [32].

| D_{2h} | E | C_{2x} | τC_{2y} | τC_{2z} | \mathcal{I} | $\tau\sigma_{xy}$ | σ_{yz} | $\tau\sigma_{zx}$ |
|----------|-----|----------|---------------|---------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|
| A_g | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 |
| B_{1g} | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 |
| B_{2g} | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 |
| B_{3g} | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 |
| A_u | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| B_{1u} | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 |
| B_{2u} | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 |
| B_{3u} | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | -1 | +1 |

eigenestados de los elementos de D_{2h} . Cálculos DFT muestran que la banda de conducción de menor energía (c) y la banda de valencia de mayor energía (v) se transforman de acuerdo a las RIs B_{1u} y B_{3g} , respectivamente. Las siguientes bandas de conducción (c') y valencia (v') se transforman de acuerdo a B_{3g} y A_u , respectivamente [32].

2.3. Propiedades ópticas

Como se ha discutido hasta el momento, la corrugación de la estructura cristalina en el fosforeno en la dirección *armchair* tiene importantes efectos en múltiples propiedades del material, siendo una de ellas la variación de las propiedades ópticas con respecto a los dos ejes cristalográficos. El efecto característico en el espectro óptico del fosforeno es el dicroísmo lineal para energías cercanas a la brecha de energía, lo cual representa una diferencia en la absorción de luz con polarización lineal en \hat{x} en contraste con la luz con polarización en \hat{y} [35]. Para comprender este fenómeno es necesario tomar en cuenta que la cantidad

que caracteriza la fuerza de oscilador para las transiciones interbanda inducidas por luz con polarización lineal a lo largo de un vector \hat{u} es el elemento de matriz $\langle \psi_f | p_u | \psi_i \rangle$, donde ψ_i y ψ_f son estados de Bloch en el punto Γ y $p_u \equiv \mathbf{p} \cdot \hat{u}$ es la proyección del operador de momento. Ya que $\langle \psi_f | p_u | \psi_i \rangle$ es un escalar, es invariante ante las transformaciones del grupo D_{2h} , o equivalentemente, se transforma de acuerdo a la representación totalmente simétrica A_g . De acuerdo a teoría de grupos, para que esto suceda el producto directo de las RIs que conforman el elemento de matriz, $\Gamma(\psi_f) \otimes \Gamma(p_u) \otimes \Gamma(\psi_i)$, debe contener la RI A_g [36]. Para las transiciones de la bandas de valencia a la banda de conducción de menor energía se tiene $\Gamma(\psi_i) = B_{3g}$ y $\Gamma(\psi_f) = B_{1u}$, mientras que para luz polarizada a lo largo del eje \hat{y} se tiene $\Gamma(p_y) = B_{2u}$, tal que $B_{1u} \otimes B_{2u} \otimes B_{3g} = A_g$, por lo que esta transición óptica está permitida. Por otra parte, para la luz polarizada a lo largo de \hat{x} la RI es $\Gamma(p_x) = B_{3u}$, donde $B_{1u} \otimes B_{3u} \otimes B_{3g} = B_{1g}$, por lo tanto esta transición es prohibida por argumentos de simetría. La transición de menor energía permitida para la luz con polarización lineal \hat{x} es entre las bandas v' y c' , cuya separación de energía es ~ 5 eV, que corresponde al régimen ultravioleta. Esta alta sensibilidad del espectro de absorción a la orientación del campo eléctrico posiciona al fosforeno como un candidato ideal para ser un polarímetro fotoconductor a frecuencias del infrarrojo cercano [37].

Adicionalmente a la absorción dependiente de la polarización, el espectro de absorción del fósforo negro varía drásticamente con el número de capas y con el dopaje. Como se discutió anteriormente, la brecha de energía disminuye al aumentar el grosor de la muestra y, naturalmente, el espectro de absorción se recorre a energías menores hasta eventualmente alcanzar 0.3 eV (muestra en bulto). Otra característica que se observa en la absorción es el aumento en el número de picos al incrementar el número de capas. Esto se asocia al aumento de subbandas de valencia y conducción, introduciendo nuevas transiciones en el régimen de bajas energías en la vecindad del punto Γ [38].

2.4. Bicapa de fosforeno rotada

Cuando dos monocapas de un material 2D se apilan con un pequeño desalineamiento, como lo es un ángulo de rotación entre sí, se rompe la simetría traslacional discreta de los constituyentes y se genera una nueva periodicidad aproximada en la superestructura resultante. Al diseño geométrico de esta nueva periodicidad se le conoce como *patrón de moiré*, el cual tiene asociada una escala de longitud mucho mayor a los parámetros de red de los materiales que la componen. La descripción apropiada de estos patrones es de gran relevancia ya que tiene efectos importantes en las propiedades electrónicas, ópticas y térmicas del sistema.

La rotación de un material 2D con respecto a otro produce un efecto análogo al fenómeno de batimiento (o pulsación), en donde dos ondas con frecuencias distintas interfieren en un punto del espacio, produciendo una interferencia alternante constructiva o destructiva cuya frecuencia es igual al valor absoluto de la diferencia de las frecuencias originales. Así, el patrón de moiré 2D resulta de la interferencia entre las periodicidades individuales de las dos capas. Para ciertos ángulos particulares se obtiene una simetría traslacional exacta, con una periodicidad mayor a la de los cristales individuales. Este caso se le conoce como un ángulo

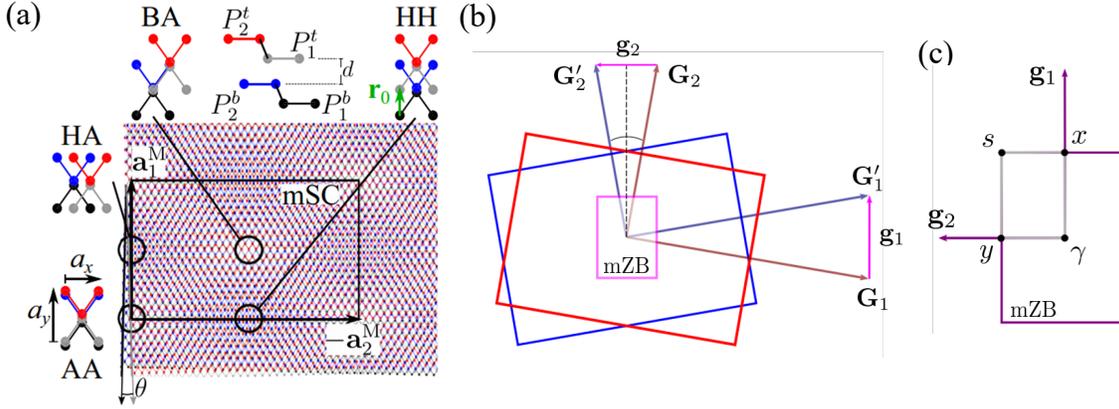


Figura 2.4: (a) Esquema del patrón de moiré en la bicapa de fosforeno rotada con un ángulo θ . Se ilustra la supercelda de moiré y se identifican las cuatro regiones de alta simetría. (b) Rotación concéntrica de las zonas de Brillouin con sus vectores principales \mathbf{G}_i y \mathbf{G}'_i . Se muestra la construcción de la zona de Brillouin relacionada a la supercelda de moiré (mZB) y se etiquetan sus puntos de alta simetría γ , x , s y y .

commensurable, y la simetría particular define la supercelda de moiré *commensurable*. En el caso opuesto en el que no emerge una simetría traslacional exacta, se dice que el sistema es *incommensurable*.

A través del ángulo de rotación, el desplazamiento local entre las celdas unitarias de cada monocapa varía a lo largo del espacio, lo cual es equivalente a una modulación del apilamiento local en diferentes puntos del plano. La elección del eje de rotación es equivalente a elegir un desplazamiento relativo particular de referencia entre capas. Para un sistema *commensurable*, solo un conjunto finito de apilamientos locales ocurren, mientras que para un sistema *incommensurable*, todos los apilamientos posibles están presentes [39] y cada uno tiene una correspondencia particular con un punto en el espacio. Los apilamientos que tienen asociado un grupo de simetría puntual frecuentemente corresponden a puntos críticos en la estructura electrónica y se les conoce como puntos de alta simetría. La caracterización de los apilamientos presentes, incluyendo a los puntos de alta simetría, se realiza a través del vector \mathbf{r}_0 (ver Fig. 2.3) y una distancia intercapa local $d(\mathbf{r}_0)$. En la Fig. 2.4(a) se muestra el patrón de moiré formado en la bicapa de fosforeno rotada, en donde se identifican los puntos de alta simetría identificados como los apilamientos discutidos en la Sección 2.1. Los valores de \mathbf{r}_0 en los cuatro puntos de alta simetría se incluyen en la Fig. 2.3.

Aún en el caso de un sistema *incommensurable*, existe una escala de longitud de moiré bien definida para las bicapas rotadas. Para determinar esta cantidad primero es necesario describir la geometría del patrón de moiré en espacio recíproco para un ángulo de rotación arbitrario θ . Considere a la monocapa inferior (superior) rotada por $-\theta/2$ ($\theta/2$) y descrita por los vectores de la red recíproca $\tilde{\mathbf{G}}_i$ ($\tilde{\mathbf{G}}'_i$). En términos de los vectores recíprocos \mathbf{G}_i de las monocapas sin rotar, se tiene

$$\tilde{\mathbf{G}}_i = \mathcal{R}_{-\theta/2} \mathbf{G}_i, \quad \tilde{\mathbf{G}}'_i = \mathcal{R}_{\theta/2} \mathbf{G}_i, \quad (2.1)$$

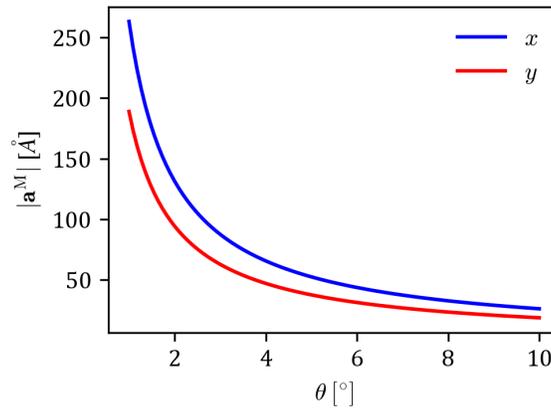


Figura 2.5: Magnitudes de los dos vectores de la superred de moiré en función del ángulo de rotación θ para la bicapa de fosforeno rotada.

donde \mathcal{R}_φ representa una rotación antihoraria por un ángulo φ con respecto al eje \hat{z} . Los vectores de la red recíproca asociada al patrón de moiré \mathbf{g}_i se escriben directamente como

$$\mathbf{g}_i = \tilde{\mathbf{G}}'_i - \tilde{\mathbf{G}}_i. \quad (2.2)$$

Esta construcción se ilustra en la Fig. 2.4(b). Para ángulos de rotación θ suficientemente pequeños se tiene

$$\mathcal{R}_{\pm\theta/2} \mathbf{G}_i = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & \mp \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ \pm \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{i,x} \\ G_{i,y} \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} G_{i,x} \mp \frac{\theta}{2} G_{i,y} \\ \pm \frac{\theta}{2} G_{i,x} + G_{i,y} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

por lo que

$$\mathbf{g}_i \approx \theta \begin{pmatrix} -G_{i,y} \\ G_{i,x} \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

o bien,

$$\mathbf{g}_i \approx \theta \hat{z} \times \mathbf{G}_i. \quad (2.5)$$

Los vectores base de moiré son

$$\mathbf{g}_1 \approx \theta \frac{2\pi}{a_x} \hat{y}, \quad \mathbf{g}_2 \approx -\theta \frac{2\pi}{a_y} \hat{x}. \quad (2.6)$$

En la Fig. 2.4(c) se muestra la zona de Brillouin de moiré (mZB) definida por los vectores (2.6). Para encontrar los vectores primitivos de la superred de moiré \mathbf{a}_i^M se utiliza la definición $\mathbf{a}_i^M \cdot \mathbf{g}_j = 2\pi\delta_{i,j}$, resultando en

$$\mathbf{a}_1^M \approx a_x \theta^{-1} \hat{y}, \quad \mathbf{a}_2^M \approx -a_y \theta^{-1} \hat{x}. \quad (2.7)$$

En la Fig. 2.4(a) se ilustra la supercelda de moiré (mSC) definida por los vectores (2.7). Es importante destacar que, en general, la red asociada al patrón de moiré no es la misma

a la red cristalográfica de las dos capas que componen al sistema. La red cristalográfica está definida en términos de una simetría traslacional perfecta que solo se conserva en los ángulos conmensurables. En cambio, los vectores de la superred de moiré (2.7) siempre están definidos. Mas aún, cuando la periodicidad en cada dirección satisface $|\mathbf{a}_i^M| \gg |\mathbf{a}_i|$, es natural esperar que sea la periodicidad de moiré la que determine las propiedades físicas del sistema a bajas energías, en lugar de las periodicidades cristalográficas. En la Fig. 2.5 se muestra la magnitud de los dos vectores de red de moiré en función del ángulo de rotación θ .

Para patrones de moiré inconmensurables de larga periodicidad ($\theta \ll 1$), el apilamiento atómico varía lentamente a lo largo de la supercelda de moiré, en donde es posible aplicar la llamada *aproximación continua* para describir las propiedades electrónicas de bajas energías. La aproximación consiste en tratar a \mathbf{r}_0 como un campo vectorial dependiente de la posición \mathbf{r} en el plano. En este caso, esta función se puede aproximar por

$$\mathbf{r}_0(\mathbf{r}) \approx \theta \hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{r}. \quad (2.8)$$

Para modelar las bicapas rotadas se buscará interpolar los distintos parámetros dependientes de \mathbf{r}_0 a partir de valores conocidos en un número finito de apilamientos atómicos.

Capítulo 3

Excitones en fosforeno

La brecha de energía en semiconductores puede ser determinada experimentalmente por distintos métodos, entre los cuales están los métodos eléctricos y los ópticos. Por una parte, los métodos eléctricos caracterizan la energía necesaria para introducir por tunelamiento un electrón a la banda de conducción y un hueco a la banda de valencia, lo cual está asociado a la energía de excitación individual de las cuasipartículas. Por otro lado, en los experimentos de absorción de luz, los fotones crean simultáneamente un par electrón-hueco, los cuales pueden formar un estado ligado a través de la interacción electrostática. La brecha de energía medida por experimentos ópticos corresponde entonces a la suma entre la brecha de cuasipartícula y la energía de enlace del estado ligado. A esta cuasipartícula compuesta por un par electrón-hueco ligado se le denomina *excitón*. Particularmente, los excitones con grandes energías de enlace ($\sim 0.1 - 1$ eV) son típicos en los semiconductores 2D, incluyendo a los TMDs, hBN y al fosforeno [40–42]. Este incremento en las energías de enlace se debe al hecho de que, a diferencia de los semiconductores en bulto, la interacción electrostática electrón-hueco experimenta un apantallamiento mucho menor, el cual está asociado únicamente al vacío o al medio dieléctrico que rodea al material. Este escenario se ilustra en la Fig. 3.1(a). Estas altas energías de enlace se manifiestan en un fuerte contraste entre la brecha de energía eléctrica y la óptica, además de mostrar un aumento en la amplitud relativa de las líneas de absorción debidas a los excitones en comparación con las excitaciones individuales de cuasipartícula (Fig. 3.1(b)). Note que, para los excitones 2D, el rol de la susceptibilidad eléctrica en el plano solo tiene relevancia a distancias cortas, que es cuando existe mayor densidad de líneas de campo en el material. Cuando se incrementa la distancia electrón-hueco, la mayor parte de la interacción sucede a través del medio que rodea al material, por lo que se espera que en este caso se recupere la interacción de Coulomb. A continuación se presentará una descripción detallada de la interacción electrostática electrón-hueco en materiales 2D y del cálculo de energías de enlace de excitones en fosforeno.

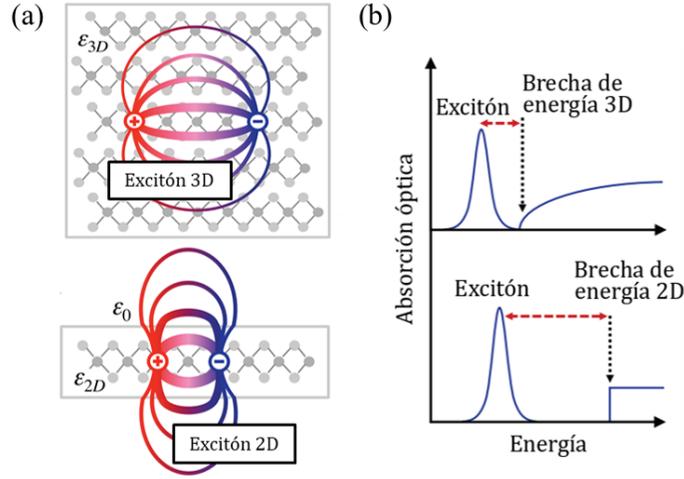


Figura 3.1: (a) Diagrama del excitón para semiconductores en bulto y 2D. Se ilustran los cambios en el ambiente dieléctrico a través de las líneas de campo. (b) Ilustración del impacto de la dimensionalidad en las propiedades excitónicas y ópticas. Se omiten los estados excitados del excitón por claridad. Figura reproducida con permiso de [43].

3.1. Interacción efectiva entre portadores de carga en semiconductores 2D

La modificación del ambiente dieléctrico, en conjunto con la reducción de la dimensionalidad, resulta en una modificación de la interacción electrostática entre portadores de carga en estructuras de van der Waals. La construcción del potencial de interacción corresponde a la presentada en la Ref. [44], en donde se considera un sistema de N capas paralelas, cada una con una susceptibilidad eléctrica en el plano κ_j y posición en z dada por d_j . Supóngase que el sistema está inmerso en un medio con tensor dieléctrico

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

donde ε_{\parallel} y ε_{\perp} son las constantes dieléctricas en el plano xy y en la dirección \hat{z} , respectivamente. Considerando una densidad de carga de prueba en la j -ésima capa,

$$\rho_j(\mathbf{r}, z) = \rho_j(\mathbf{r})\delta(z - d_j), \quad (3.2)$$

la ley de Gauss establece la siguiente ecuación para el potencial electrostático $\phi(\mathbf{r}, z)$ [45]

$$\rho_j(\mathbf{r})\delta(z - d_j) = -\frac{\epsilon_i}{4\pi}\partial_i^2\phi(\mathbf{r}, z) - \sum_{\ell=1}^N \kappa_{\ell} [(\partial_x^2 + \partial_y^2)\phi(\mathbf{r}, d_{\ell})]\delta(z - d_{\ell}), \quad (3.3)$$

en donde se asume convención de suma para el primer término del lado derecho. Tomando la transformada de Fourier tridimensional,

$$\rho_j(\mathbf{q})e^{-ikd_j} = \frac{1}{4\pi}(\varepsilon_{\parallel}q^2 + \varepsilon_{\perp}k^2)\phi(\mathbf{q}, k) + q^2 \sum_{\ell=1}^N \kappa_{\ell}\phi(\mathbf{q}, d_{\ell})e^{-ikd_{\ell}}. \quad (3.4)$$

Ya que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{e^{ikz}}{a^2 + k^2} = \frac{e^{-a|z|}}{2a}, \quad (3.5)$$

al tomar la transformada de Fourier inversa exclusivamente sobre la variable k en (3.4), se obtiene

$$\rho_j(\mathbf{q})e^{-q|\tilde{z}-\tilde{d}_j|} = \frac{\tilde{\varepsilon}}{2\pi}q\phi(\mathbf{q}, z) + q^2 \sum_{\ell=1}^N \kappa_{\ell}\phi(\mathbf{q}, d_{\ell})e^{-q|\tilde{z}-\tilde{d}_{\ell}|}, \quad (3.6)$$

en donde se han definido $\tilde{d}_j = \sqrt{\varepsilon_{\parallel}/\varepsilon_{\perp}}d_j$ y $\tilde{\varepsilon} = \sqrt{\varepsilon_{\perp}\varepsilon_{\parallel}}$. Evaluando la ecuación anterior para cada capa ($z = d_i$) resulta en

$$\rho_j(\mathbf{q})e^{-q|\tilde{d}_i-\tilde{d}_j|} = q\left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{2\pi} + \kappa_i q\right)\phi(\mathbf{q}, d_i) + q^2 \sum_{\ell \neq i} \kappa_{\ell}\phi(\mathbf{q}, d_{\ell})e^{-q|\tilde{d}_i-\tilde{d}_{\ell}|}, \quad (3.7)$$

que se traduce en la ecuación matricial

$$\rho_j^i = \sum_{\ell=1}^N \mathcal{M}_{i\ell}(\mathbf{q})\phi_{\ell}(\mathbf{q}), \quad (3.8)$$

donde

$$\rho_j^i(\mathbf{q}) \equiv \rho_j(\mathbf{q})e^{-q|\tilde{d}_i-\tilde{d}_j|}, \quad (3.9a)$$

$$\phi_{\ell}(\mathbf{q}) = \phi(\mathbf{q}, d_{\ell}), \quad (3.9b)$$

y

$$\mathcal{M}_{i\ell} = \begin{cases} q\left[\frac{\tilde{\varepsilon}}{2\pi} + \kappa_i q\right], & \ell = i \\ q^2 \kappa_{\ell} e^{-q|\tilde{d}_i-\tilde{d}_{\ell}|}, & \ell \neq i \end{cases}. \quad (3.10)$$

Resolviendo el sistema (3.8) para los potenciales resulta en un conjunto de ecuaciones de la forma $\phi_{\ell}(\mathbf{q}) = \rho_j(\mathbf{q})V_{j\ell}(\mathbf{q})$, donde $V_{j\ell}(\mathbf{q})$ son los componentes de Fourier de la interacción entre portadores en las capas j y ℓ . En el caso particular en que solo se tiene una monocapa localizada en $d = 0$ con susceptibilidad eléctrica en el plano κ , la interacción en espacio de momentos es

$$V_K(\mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\tilde{\varepsilon}q(1 + r_*q)}, \quad (3.11)$$

donde se ha definido la distancia de apantallamiento $r_* = 2\pi\kappa/\tilde{\varepsilon}$. El potencial $V_K(\mathbf{q})$ entre portadores en el plano del material se identifica como el potencial de Coulomb con

una constante dieléctrica dependiente de \mathbf{q} dada por $\varepsilon(\mathbf{q}) = \tilde{\varepsilon}(1 + r_*q)$. Aplicando una transformada de Fourier 2D a espacio real, se obtiene

$$\begin{aligned} V_K(r) &= \frac{2\pi}{\tilde{\varepsilon}} \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{q(1 + r_*q)} = \frac{1}{2\pi\tilde{\varepsilon}} \int_0^\infty \frac{dq}{1 + r_*q} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{iqr \cos \varphi} \\ &= \frac{1}{\tilde{\varepsilon}} \int_0^\infty dq \frac{J_0(qr)}{1 + r_*q}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

donde $J_0(r)$ es la función de Bessel. Resolviendo la última integral se llega a la expresión del potencial en espacio real

$$V_K(r) = \frac{\pi}{2\tilde{\varepsilon}r_*} \left[H_0\left(\frac{r}{r_*}\right) - Y_0\left(\frac{r}{r_*}\right) \right], \quad (3.13)$$

donde $H_0(r)$ es la función de Struve y $Y_0(r)$ es la función de Bessel de segunda clase. Al resultado (3.13) se le conoce como potencial de Rytova-Keldysh, el cual fue obtenido originalmente para describir la interacción electrostática entre portadores de carga en películas delgadas [46, 47]. La distancia de apantallamiento r_* separa los dos regímenes del potencial: para $r \gg r_*$, el potencial de Rytova-Keldysh toma la forma del potencial de Coulomb $\sim 1/\tilde{\varepsilon}r$, mientras que a distancias cortas $r \ll r_*$ adquiere un comportamiento logarítmico $\sim \frac{1}{\tilde{\varepsilon}r_*} \ln(r_*/r)$ [48], lo cual es consistente con el escenario planteado a través de la Fig. 3.1(a).

3.2. Ecuación de Wannier

Para la descripción de las propiedades electrónicas de baja energía en el fosforeno es posible tratar a los electrones y huecos de forma efectiva como cuasipartículas libres con masas efectivas anisotrópicas determinadas por la dispersión en la vecindad del punto Γ . Al incluir la interacción electrostática electrón-hueco descrita por (3.13), el Hamiltoniano excitónico es

$$H_{e-h} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=e,h} \left(\frac{1}{m_{\alpha,x}} \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} + \frac{1}{m_{\alpha,y}} \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2} \right) + V_K(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|), \quad (3.14)$$

donde $m_{e,x/y}$ y $m_{h,x/y}$ son las masas efectivas para los electrones y huecos, respectivamente. Introduciendo las coordenadas del centro de masa y de movimiento relativo

$$\mathbf{R} = (X, Y) = \left(\frac{m_{e,x}x_e + m_{h,x}x_h}{M_x}, \frac{m_{e,y}y_e + m_{h,y}y_h}{M_y} \right), \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h, \quad (3.15)$$

donde $M_{x/y} = m_{e,x/y} + m_{h,x/y}$, el Hamiltoniano (3.14) plantea la ecuación de Schrödinger estacionaria

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V_K(r) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (3.16)$$

donde $\mu_{x/y} = m_{e,x/y}m_{h,x/y}/M_{x/y}$ es la masa reducida. Se ha omitido la parte del Hamiltoniano asociada al centro de masa debido a que esta energía permanece como una constante

de movimiento. A (3.16) se le conoce como la ecuación de Wannier [49] y es la primera aproximación al problema excitónico, la cual captura la naturaleza hidrogenoide del sistema. Desde esta perspectiva, la red cristalina en la que está inmerso el par electrón-hueco se aproxima por un medio cuasi-macroscópico polarizable, lo cual está justificado para excitones con radio de Bohr a_B mucho mayor a los parámetros de red a_x y a_y . A estas cuasipartículas se les denomina excitones de Wannier-Mott [50].

Las energías de enlace obtenidas a partir de la ecuación (3.16) dependen de tres cantidades que están presentes en el potencial de interacción: las masas efectivas de los electrones y huecos, la susceptibilidad eléctrica en el plano y el tensor dieléctrico del medio que rodea al material. Naturalmente, la interacción electrón-hueco en este sistema también adquiere un carácter anisotrópico a través de las polarizabilidades en las direcciones \hat{x} y \hat{y} , κ_x y κ_y . De acuerdo a la Ref. [51], $\kappa_x = 3.97 \text{ \AA}$ y $\kappa_y = 4.20 \text{ \AA}$ para el fosforeno. Ya que estos valores son muy similares, se puede aproximar la susceptibilidad como isotrópica a través del promedio $\kappa = (\kappa_x + \kappa_y)/2$ sin modificar sustancialmente las energías de enlace. En esta aproximación, la cual se utilizará en lo siguiente, los efectos anisotrópicos del modelo provienen exclusivamente de la diferencia en las masas efectivas a lo largo de \hat{x} y \hat{y} .

3.3. Eigenestados excitónicos

Para la solución del problema de eigenvalores (3.16) se han empleado múltiples métodos, cubriendo desde *ansatz* variacionales [43, 52, 53] hasta enfoques completamente numéricos. A continuación se describe un método introducido por Griffin y Wheeler que consiste en expresar las eigenfunciones del Hamiltoniano en términos de una base finita apropiada que permite diagonalizar el problema numéricamente [54]. Este método ha permitido evaluar satisfactoriamente energías de enlace y funciones de onda de excitones en semiconductores 2D [26, 55–57]. En analogía con la solución analítica del átomo de hidrógeno 2D, se expresan las eigenfunciones en términos de las funciones base

$$\phi_{jm}(r, \varphi) = r^{|m|} e^{-\beta_j r} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (3.17)$$

donde $\mathbf{r} = (r, \varphi)$ se ha escrito en coordenadas polares y $m \in \mathbb{Z}$ es el número cuántico magnético. Dado que el análisis asintótico para la ecuación hidrogenoide es idéntico para el potencial de Coulomb y para el potencial de Rytova-Keldysh, para $r \rightarrow \infty$ se tiene $\psi(\mathbf{r}) \sim e^{-\beta r}$, y para $r \rightarrow 0$ resulta $\psi(\mathbf{r}) \sim r^{|m|}$. El conjunto de valores β_j considerados, que describen la extensión de cada función base, se elige de tal manera que se cubran los posibles valores del radio de Bohr del excitón. Para lograr esto se propone la distribución logarítmica

$$\beta_j = \beta_1 e^{\eta(j-1)}, \quad (3.18)$$

donde $\eta = (N-1)^{-1} \ln(\beta_N/\beta_1)$ y $\beta_N^{-1} < r_* \ll \beta_1^{-1}$. Esta elección permite incluir un mayor número de funciones que decaen rápidamente antes de la distancia de apantallamiento, que es donde se espera que el problema planteado por el potencial de Rytova-Keldysh difiera

en mayor medida con la solución conocida del átomo de hidrógeno. El tercer elemento de las funciones base (3.17) corresponde a las eigenfunciones de la proyección en el eje \hat{z} del operador de momento angular, L_z . Dado que el sistema no presenta simetría angular en el plano, m no es un buen número cuántico. En cambio, el Hamiltoniano tiene una simetría rotacional C_2 , por lo que se tiene un acoplamiento entre funciones base cuyos números m y m' satisfacen $(m - m') \bmod 2 = 0$. Los números cuánticos apropiados son entonces $\bar{m} = m \bmod 2 = 0, 1$. La solución aproximada se escribe como una superposición finita de funciones,

$$\psi_{\bar{m}}(r, \varphi) = \sum_m \sum_{j=1}^N a_{jm} \phi_{jm}(r, \varphi), \quad (3.19)$$

en donde la suma está restringida a los valores de m que satisfacen $\bar{m} = m \bmod 2$. Utilizando la solución propuesta (3.19) en (3.16) se obtiene el problema de eigenvalores generalizado

$$[\mathbf{H}_{\bar{m}} - E\mathbf{S}_{\bar{m}}] \mathbf{A}_{\bar{m}} = 0, \quad (3.20)$$

donde $\mathbf{H}_{\bar{m}}$ es el kernel del Hamiltoniano, cuyos elementos de matriz son

$$H_{jj'}^{mm'} = K_{x,jj'}^{mm'} + K_{y,jj'}^{mm'} + V_{jj'}^{mm'}, \quad (3.21)$$

donde

$$\begin{aligned} K_{x,jj'}^{mm'} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_x} \int d^2r \phi_{jm}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 \phi_{j'm'}(\mathbf{r})}{\partial x^2} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_x} \left[\left\{ \frac{1}{2}(m^2 - |m|)\delta_{|m-m'|,2} + \frac{1}{4}m(|m| - 1)(\delta_{m',m+2} - \delta_{m',m-2}) \right\} \right. \\ &\quad \times \frac{\Gamma(|m| + |m'|)}{(\beta_j + \beta_{j'})^{|m|+|m'|}} + \left\{ -\frac{1}{2}(2|m| + 1)\delta_{m,m'} - \frac{1}{4}(2|m| - 1)\delta_{|m-m'|,2} \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2}m(\delta_{m',m-2} - \delta_{m',m+2}) \right\} \frac{\beta_{j'}\Gamma(|m| + |m'| + 1)}{(\beta_j + \beta_{j'})^{|m|+|m'|+1}} + \left\{ \frac{1}{2}\delta_{m,m'} + \frac{1}{4}\delta_{|m-m'|,2} \right\} \right. \\ &\quad \left. \times \frac{\beta_{j'}^2\Gamma(|m| + |m'| + 2)}{(\beta_j + \beta_{j'})^{|m|+|m'|+2}} \right], \end{aligned} \quad (3.22a)$$

$$\begin{aligned} K_{y,jj'}^{mm'} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_y} \int d^2r \phi_{jm}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 \phi_{j'm'}(\mathbf{r})}{\partial y^2} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_y} \left[\left\{ -\frac{1}{2}(m^2 - |m|)\delta_{|m-m'|,2} - \frac{1}{4}m(|m| - 1)(\delta_{m',m+2} - \delta_{m',m-2}) \right\} \right. \\ &\quad \times \frac{\Gamma(|m| + |m'|)}{(\beta_j + \beta_{j'})^{|m|+|m'|}} + \left\{ -\frac{1}{2}(2|m| + 1)\delta_{m,m'} + \frac{1}{4}(2|m| - 1)\delta_{|m-m'|,2} \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{2}m(\delta_{m',m-2} - \delta_{m',m+2}) \right\} \frac{\beta_{j'}\Gamma(|m| + |m'| + 1)}{(\beta_j + \beta_{j'})^{|m|+|m'|+1}} + \left\{ \frac{1}{2}\delta_{m,m'} - \frac{1}{4}\delta_{|m-m'|,2} \right\} \right] \end{aligned}$$

$$\times \frac{\beta_j^2 \Gamma(|m| + |m'| + 2)}{(\beta_j + \beta_{j'})^{|m| + |m'| + 2}} \Big], \quad (3.22b)$$

$$\begin{aligned} V_{jj'}^{mm'} &= \delta_{m,m'} \frac{\pi e^2}{2\tilde{\epsilon}r_*} \int_0^\infty dr r^{2|m|+1} e^{-(\beta_j + \beta_{j'})r} \left[H_0\left(\frac{r}{r_*}\right) - Y_0\left(\frac{r}{r_*}\right) \right] \\ &= \delta_{m,m'} \frac{e^2}{\tilde{\epsilon}r_*^2} \left[\frac{\Gamma(2|m| + 3)}{(\beta_j + \beta_{j'})^{2|m|+3}} {}_3F_2\left(1, |m| + \frac{3}{2}, |m| + 2; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}; -\frac{1}{(\beta_j + \beta_{j'})^2 r_*^2}\right) \right. \\ &\quad \left. + (-4)^{|m|} r_*^{2|m|+3} \Gamma(|m| + 1)^2 {}_2F_1\left(|m| + 1, |m| + 1; \frac{1}{2}; -(\beta_j + \beta_{j'})^2 r_*^2\right) \right], \end{aligned} \quad (3.22c)$$

con $\Gamma(x)$ la función gamma y ${}_pF_q(a_1, \dots, a_p; b_1, \dots, b_q; x)$ funciones hipergeométricas generalizadas. La matriz $S_{\bar{m}}$ corresponde al kernel de traslape, cuyos elementos son

$$\begin{aligned} S_{jj'}^{mm'} &= \int d^2r \phi_{jm}^*(\mathbf{r}) \phi_{j'm'}(\mathbf{r}) \\ &= \delta_{m,m'} \frac{\Gamma(2|m| + 2)}{(\beta_j + \beta_{j'})^{2|m|+2}}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

También se definieron los vectores columna $\mathbf{A}_{\bar{m}}$, compuestos por los coeficientes $\{a_{jm}\}$.

La solución del problema (3.20) se logra al definir un rango de valores m para cada \bar{m} , i.e. $-m_{\max} \leq m \leq m_{\max}$, y para cada m se definen N funciones para construir las representaciones matriciales. La convergencia de los niveles de menor energía en el espectro excitónico se logra al considerar valores suficientemente grandes de m_{\max} y N . Se encontró buena convergencia en los 5 primeros niveles con $m_{\max} = 10$ y $N = 30$. Las masas efectivas consideradas fueron $m_{e,x} = 1.12m_0$, $m_{e,y} = 0.46m_0$, $m_{h,x} = 1.61m_0$ y $m_{h,y} = 0.23m_0$ [30], donde m_0 es la masa del electrón libre, mientras que para la distancia de apantallamiento se utilizó $r_* = 25 \text{ \AA}$ (valor en vacío) [58]. Para considerar el efecto del ambiente dieléctrico en el que se encuentra la monocapa se toma el promedio de $\tilde{\epsilon}$ del medio inferior y superior de la monocapa. Los casos considerados fueron los de la monocapa en vacío ($\epsilon_{\parallel} = \epsilon_{\perp} = 1$), sobre un sustrato de SiO_2 ($\epsilon_{\parallel} = \epsilon_{\perp} = 3.8$ [44]) y encapsulada en hBN ($\epsilon_{\parallel} = 6.9$, $\epsilon_{\perp} = 3.7$ [59, 60]).

En la Fig. 3.2 se muestran los espectros excitónicos para una monocapa de fosforeno en los tres ambientes dieléctricos descritos. El espectro se etiqueta en analogía con los eigenestados hidrogenoides, asociando las letras código s y p a $\bar{m} = 0$ y $\bar{m} = 1$, respectivamente. Las energías de enlace obtenidas son 839 meV para el caso de vacío, 466 meV sobre SiO_2 y 233 meV para el encapsulamiento en hBN. Note que, debido a la reducción de apantallamiento, la interacción electrostática permite mayores energías de enlace en vacío, mientras que en el caso de hBN el ambiente dieléctrico no solo reduce sustancialmente las energías de enlace, sino también aumenta la separación relativa entre el estado base y el resto de niveles.

En la Fig. 3.3 se muestra el módulo al cuadrado de las funciones de onda correspondientes a los estados $1s$, $2p$, $2s$ y $3p$ para fosforeno encapsulado en hBN. La anisotropía en las masas se manifiesta como una elongación de los estados en la dirección \hat{y} . Se calcularon adicionalmente las cantidades $L_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle}$ y $L_y = \sqrt{\langle y^2 \rangle}$ para el excitón de menor energía

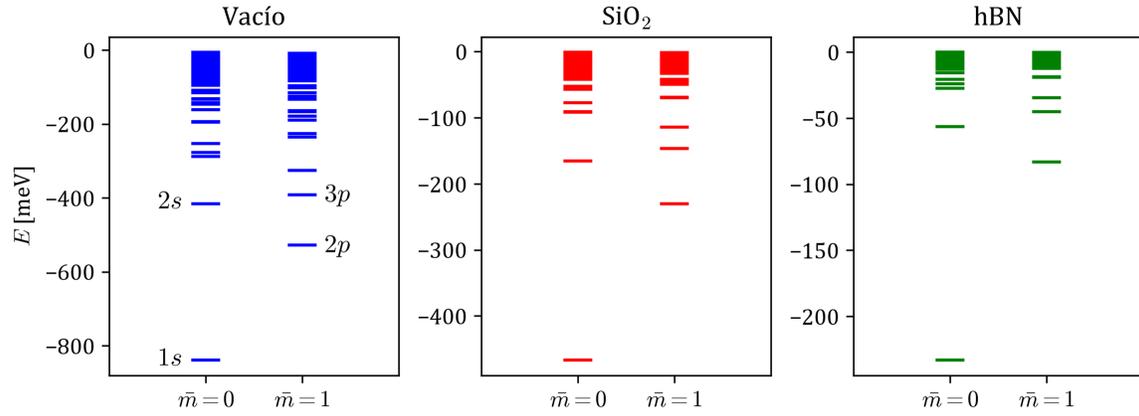


Figura 3.2: Niveles de energía de excitones calculados para fosforeno en tres distintos ambientes dieléctricos: en vacío, sobre SiO_2 y encapsulado en hBN.

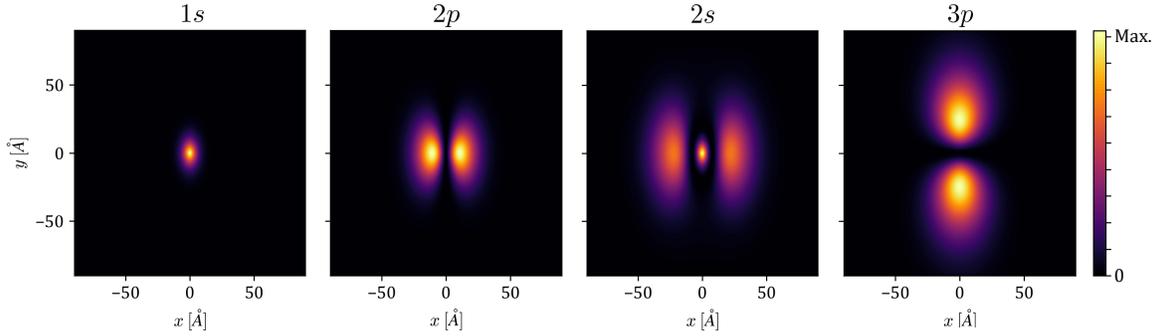


Figura 3.3: Densidad de probabilidad (módulo cuadrado de la función de onda) para los 4 primeros niveles de energía de excitones en fosforeno encapsulado en hBN.

en cada escenario, lo cual permite caracterizar su extensión espacial. Las expresiones se pueden obtener directamente de la expansión (3.19),

$$\begin{aligned}
 \langle x^2 \rangle_{1s} &= \sum_{m,m'} \sum_{j,j'=1}^N a_{jm}^* a_{j'm'} \int d^2r r^2 \cos^2 \theta r^{|m|+|m'|} e^{-(\beta_j + \beta_{j'})r} \frac{e^{i(m'-m)\theta}}{2\pi} \\
 &= \sum_{m,m'} \sum_{j,j'=1}^N a_{jm}^* a_{j'm'} \left(\frac{1}{2} \delta_{m,m'} + \frac{1}{4} \delta_{|m-m'|,2} \right) \frac{\Gamma(|m| + |m'| + 4)}{(\beta_j + \beta_{j'})^{|m|+|m'|+4}},
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

y

$$\langle y^2 \rangle_{1s} = \sum_{m,m'} \sum_{j,j'=1}^N a_{jm}^* a_{j'm'} \int d^2r r^2 \sin^2 \theta r^{|m|+|m'|} e^{-(\beta_j + \beta_{j'})r} \frac{e^{i(m'-m)\theta}}{2\pi}$$

Tabla 3.1: Valores calculados para $L_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle_{1s}}$ y $L_y = \sqrt{\langle y^2 \rangle_{1s}}$ a través de la eigenfunción del estado base del excitón.

| | L_x [Å] | L_y [Å] |
|------------------------|-----------|-----------|
| Vacío | 4.16 | 7.00 |
| Sobre SiO ₂ | 4.71 | 8.07 |
| En hBN | 5.76 | 10.12 |

$$= \sum_{m,m'} \sum_{j,j'=1}^N a_{jm}^* a_{j'm'} \left(\frac{1}{2} \delta_{m,m'} - \frac{1}{4} \delta_{|m-m'|,2} \right) \frac{\Gamma(|m| + |m'| + 4)}{(\beta_j + \beta_{j'})^{|m|+|m'|+4}}. \quad (3.25)$$

Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.1. En concordancia con la Fig. 3.3, $L_x < L_y$, y contrario a las energías de enlace, se muestra un aumento de L_x y L_y al aumentar el apantallamiento dieléctrico.

Capítulo 4

Modelo efectivo para la bicapa de fosforeno rotada

La exploración de la estructuras de materiales 2D que forman patrones de moiré requiere la formulación de una teoría capaz de realizar predicciones precisas y robustas. Dentro de los métodos de mayor precisión se encuentran los que mantienen una perspectiva atomista, los cuales incluyen a los cálculos DFT [21, 61–64] y los Hamiltonianos de amarre fuerte [65, 66], que describen exclusivamente propiedades de patrones de moiré conmensurables. Estas formas de abordar al sistema permiten incluir naturalmente la escala de longitud pequeña de las celdas unitarias y la escala de longitud grande del patrón de moiré. Sin embargo, este nivel de detalle se refleja en un alto costo computacional, ya que este escala rápidamente al incrementar el número de átomos y el volumen de la celda unitaria, siendo un reto la descripción de los patrones de larga periodicidad ($\theta \ll 1$). Una alternativa computacionalmente menos demandante son los llamados *modelos continuos* [67–70], los cuales integran la escala de longitud atómica y capturan únicamente la física emergente de la escala de longitud de moiré.

La aproximación continua busca calcular la estructura electrónica de la bicapa rotada en una base de estados de Bloch de ambas capas. Debido al ángulo de rotación, los estados de Bloch de una capa se acoplan a estados en la capa opuesta con distintos vectores de onda. Los estados se acoplan entre sí de acuerdo a la condición de dispersión de Bragg establecida por el patrón de moiré, i.e. cuando dos estados difieren por un vector de la red recíproca de moiré. Esto lleva a la formación de una red uniforme de acoplamientos generada por un conjunto de estados de Bloch relacionados a un punto en la ZB. Esta técnica es particularmente apropiada cuando los estados de las monocapas son altamente dispersivos en la región de interés del espacio recíproco, tal que los estados de Bloch asociados a vectores de onda mayores se incorporan en la teoría de baja energía de forma perturbativa. La red de momentos se puede truncar eficientemente después de encontrar convergencia en la región de interés del espectro, permitiendo hacer cálculos simultáneamente rápidos y precisos.

En esta sección se formulará un modelo continuo para las propiedades electrónicas de la bicapa de fosforeno rotada en la vecindad del punto Γ . Este modelo considera la hibridación intercapa entre los estados de las monocapas asociadas a las mismas bandas (conducción-conducción y valencia-valencia), mientras que el acoplamiento intercapa con-

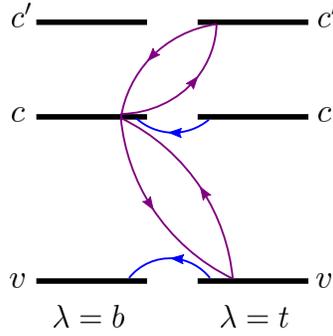


Figura 4.1: Esquema de acoplamiento entre bandas para la bicapa de fosforeno. Se muestra con líneas azules el acoplamiento intercapa y con líneas moradas las correcciones perturbativas de tunelamiento virtual.

ducción-valencia se trata como una corrección perturbativa de segundo orden debido a la gran diferencia de energía asociada a la brecha de energía (~ 2 eV). El Hamiltoniano para cada banda toma la forma

$$H_{\alpha}(\mathbf{r}_0) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\alpha}^b(\mathbf{r}_0) & T_{\alpha}(\mathbf{r}_0) \\ T_{\alpha}^{*}(\mathbf{r}_0) & \varepsilon_{\alpha}^t(\mathbf{r}_0) \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

donde los índices $\alpha = c, v$ etiquetan las bandas de conducción y valencia, mientras que b y t la monocapa inferior y superior, respectivamente. Este Hamiltoniano de hibridación depende explícitamente del apilamiento entre capas a través del vector de desplazamiento en el plano \mathbf{r}_0 . El término de acoplamiento intercapa $T(\mathbf{r}_0)$ corresponde a los elementos de matriz

$$T_{\alpha}(\mathbf{r}_0) \equiv {}_b\langle \alpha, \mathbf{k} | H_{\text{eff}}(\mathbf{r}_0) | \alpha, \mathbf{k} \rangle_t, \quad (4.2)$$

donde $|\alpha, \mathbf{k}\rangle_{\lambda}$ son los estados de Bloch de la banda α , vector de onda \mathbf{k} y capa $\lambda = b, t$. El Hamiltoniano microscópico efectivo del sistema H_{eff} se formulará en la siguiente sección. Se ha omitido el índice de espín debido a que la presencia simultánea de simetría de inversión espacial y simetría ante inversión temporal en el punto Γ garantizan la degeneración con respecto a este número cuántico. Por otra parte, las energías de cada monocapa $\varepsilon_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{r}_0)$ son

$$\varepsilon_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{r}_0) \equiv \varepsilon_{\alpha}^{(0)} + {}_{\lambda}\langle \alpha, \mathbf{k} | V_{\bar{\lambda}} | \alpha, \mathbf{k} \rangle_{\lambda} + \delta\varepsilon_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{r}_0). \quad (4.3)$$

En este caso $\varepsilon_{\alpha}^{(0)}$ es la energía de referencia de los estados de la banda α de cada monocapa en el punto Γ , $V_{\bar{\lambda}}$ es el potencial debido a la presencia de la capa opuesta a λ que acopla estados de la misma capa y $\delta\varepsilon_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{r}_0)$ es un término de corrección relacionado al tunelamiento virtual de los electrones de la banda α en la capa λ a las bandas $\beta \neq \alpha$ en la capa opuesta $\bar{\lambda}$. En el modelo que se presenta a continuación, para $\alpha = v$ se considera $\beta = c$, mientras que para $\alpha = c$ se toman $\beta = v, c'$, siendo c' la segunda banda de conducción de menor energía en las monocapas (Fig. 4.1).

De la misma forma que los modelos de amarre fuerte semi-empíricos, el modelo continuo que se plantea parte de cálculos DFT de celdas unitarias perfectamente alineadas. Conociendo

la estructura de bandas para distintos apilamientos locales es posible aproximar el acoplamiento de los estados de Bloch $T(\mathbf{r}_0)$ y los términos adicionales en (4.3) a lo largo de la supercelda de moiré a través del estudio de las brechas de energía y del desdoblamiento de bandas. Así, es posible extraer las componentes de Fourier de los acoplamientos intracapa e intercapa, permitiendo aplicar estos directamente en una base de eigenestados del momento.

4.1. Hibridación electrónica en bicapas de fosforeno

Para derivar el Hamiltoniano efectivo H_{eff} que describe la hibridación intercapa en bicapas de fosforeno rotadas se sigue la técnica establecida por Ferreira *et al.* [71] y Magorrian *et al.* [72], en la cual se considera el acoplamiento entre estados de dos capas con un apilamiento caracterizado por \mathbf{r}_0 y se asume que el potencial de la bicapa se puede escribir como la suma de los potenciales de las monocapas constituyentes, $V_b(\mathbf{r}, z) + V_t(\mathbf{r}, z)$. Los estados electrónicos satisfacen la ecuación $H_M \Psi = E \Psi$, donde

$$H_M = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V_b(\mathbf{r}, z) + V_t(\mathbf{r}, z). \quad (4.4)$$

En este Hamiltoniano, $\mathbf{p} = -i\hbar(\nabla_{\mathbf{r}}, \partial_z)$ es el operador de momento 3D y m_0 es la masa de electrón libre. Se asume que para cada capa λ se tiene una posición centrada en $(\mathbf{r}_\lambda, z_\lambda)$. En términos de \mathbf{r}_0 se tiene $\mathbf{r}_{t/b} = \pm\mathbf{r}_0/2$, mientras que para la coordenada z se considera el origen en el punto medio entre las capas, i.e. $z_{t/b} = \pm d(\mathbf{r}_0)/2$, con d la distancia intercapa dependiente del apilamiento.

La hibridación de estados en cada punto de la zona de Brillouin se puede describir de forma independiente. Entonces, para el valle en el punto Γ se emplea una base de Kohn-Luttinger [73] para expandir el estado Ψ ,

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha, \mathbf{k}} \left(A_{\alpha\mathbf{k}} |\alpha, \mathbf{k}\rangle_b + B_{\alpha\mathbf{k}} |\alpha, \mathbf{k}\rangle_t \right), \quad (4.5)$$

donde los estados de Bloch electrónicos $|\alpha, \mathbf{k}\rangle_\lambda$ satisfacen

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V_\lambda \right] |\alpha, \mathbf{k}\rangle_\lambda = \varepsilon_\alpha(\mathbf{k}) |\alpha, \mathbf{k}\rangle_\lambda, \quad (4.6)$$

con $\varepsilon_\alpha(\mathbf{k})$ la dispersión de la banda. Los elementos de matriz de H_M entre dos estados base correspondientes a la misma capa están dados por

$$\begin{aligned} {}_\lambda \langle \alpha', \mathbf{k}' | H_M | \alpha, \mathbf{k} \rangle_\lambda &= {}_\lambda \langle \alpha', \mathbf{k}' | \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V_\lambda \right] | \alpha, \mathbf{k} \rangle_\lambda + {}_\lambda \langle \alpha', \mathbf{k}' | V_\lambda | \alpha, \mathbf{k} \rangle_\lambda \\ &= \delta_{\alpha, \alpha'} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \varepsilon_\alpha(\mathbf{k}) + {}_\lambda \langle \alpha', \mathbf{k}' | V_\lambda | \alpha, \mathbf{k} \rangle_\lambda, \end{aligned} \quad (4.7)$$

mientras que los elementos de matriz entre estados en capas opuestas son

$$\begin{aligned}
{}_t\langle\alpha', \mathbf{k}'|H_M|\alpha, \mathbf{k}\rangle_b &= {}_t\langle\alpha', \mathbf{k}'|\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V_t + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V_b\right]|\alpha, \mathbf{k}\rangle_b - {}_t\langle\alpha', \mathbf{k}'|\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0}|\alpha, \mathbf{k}\rangle_b \\
&= [\varepsilon_{\alpha'}(\mathbf{k}') + \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k})]{}_t\langle\alpha', \mathbf{k}'|\alpha, \mathbf{k}\rangle_b - {}_t\langle\alpha', \mathbf{k}'|\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0}|\alpha, \mathbf{k}\rangle_b \\
&= [\varepsilon_{\alpha'}(\mathbf{k}') + \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k})]S_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\alpha'\alpha} - K_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\alpha'\alpha},
\end{aligned} \tag{4.8}$$

en donde se han definido los elementos de matriz de traslape y de energía cinética intercapa como

$$S_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\alpha'\alpha} \equiv {}_t\langle\alpha', \mathbf{k}'|\alpha, \mathbf{k}\rangle_b, \tag{4.9a}$$

y

$$K_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\alpha'\alpha} \equiv {}_t\langle\alpha', \mathbf{k}'|\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0}|\alpha, \mathbf{k}\rangle_b, \tag{4.9b}$$

respectivamente. Entonces, sustituyendo la forma general del eigenestado Ψ en la ecuación de Schrödinger se llega al siguiente problema de eigenvalores generalizado

$$\mathbf{H}_M\Psi = E(\mathbb{1} + \mathbf{S})\Psi, \tag{4.10}$$

donde \mathbf{S} corresponde únicamente al traslape de estados de Bloch en capas distintas. El eigenvector Ψ se ha escrito como vector columna con los coeficientes de la expansión

$$\Psi = \begin{pmatrix} \{A_{\alpha\mathbf{k}}\} \\ \{B_{\alpha\mathbf{k}}\} \end{pmatrix}. \tag{4.11}$$

Para reducir (4.10) a un problema de eigenvalores convencional se introduce la transformación unitaria $\mathcal{U} = (\mathbb{1} + S)^{-1/2}$ y se define $\Psi' = \mathcal{U}^{-1}\Psi$. Sustituyendo $\Psi = \mathcal{U}\Psi'$ en (4.10) y multiplicando por \mathcal{U}^{-1} por la izquierda se tiene

$$(\mathcal{U}^{-1}\mathbf{H}_M\mathcal{U})\Psi' = E\mathcal{U}^{-1}(\mathbb{1} + \mathbf{S})\mathcal{U}\Psi'. \tag{4.12}$$

Ya que S es una matriz hermitiana, \mathcal{U} también lo es, por lo que $\mathcal{U}^{-1} = \mathcal{U}^\dagger = \mathcal{U}$, entonces $\mathcal{U}^{-1}(\mathbb{1} + S)\mathcal{U} = \mathbb{1}$. Así, definiendo

$$H_{\text{eff}} = \mathcal{U}^{-1}H_M\mathcal{U} \tag{4.13}$$

se obtiene

$$\mathbf{H}_{\text{eff}}\Psi' = E\Psi'. \tag{4.14}$$

Dado que los estados de Bloch $|\alpha, \mathbf{k}\rangle_\lambda$ decaen exponencialmente en la dirección z , se espera que los elementos de la matriz S sean mucho menores a la unidad, por lo que es posible expandir \mathcal{U} a primer orden en S , i.e. $(\mathbb{1} + S)^{-1/2} \approx \mathbb{1} - \frac{1}{2}S$, tal que

$$H_{\text{eff}} \approx \left(\mathbb{1} - \frac{1}{2}S\right)H_M\left(\mathbb{1} - \frac{1}{2}S\right) = H_M - \frac{1}{2}\{S, H_M\} + \mathcal{O}(S^2). \tag{4.15}$$

A primer orden en S , los elementos de matriz de H_{eff} entre estados de la misma capa son

$${}_{\lambda}\langle\alpha', \mathbf{k}'|H_{\text{eff}}|\alpha, \mathbf{k}\rangle_{\lambda} = {}_{\lambda}\langle\alpha', \mathbf{k}'|V_{\lambda}|\alpha, \mathbf{k}\rangle_{\lambda}, \quad (4.16)$$

y entre estados de capas distintas

$${}_t\langle\alpha', \mathbf{k}'|H_{\text{eff}}|\alpha, \mathbf{k}\rangle_b = \frac{1}{2}[\varepsilon_{\alpha'}(\mathbf{k}') + \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k})]S_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\alpha'\alpha} - K_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\alpha'\alpha}. \quad (4.17)$$

Para la formulación explícita de los elementos de matriz en (4.17) se hará uso de las funciones de onda asociadas a cada monocapa en espacio real. Del teorema de Bloch, se tiene que $\psi_{\alpha\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r}, z) = \langle\mathbf{r}, z|\alpha, \mathbf{k}\rangle_{\lambda} = f_{\alpha\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r}, z)e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\lambda})}$, donde $f(\mathbf{r}, z)$ tiene la misma periodicidad en el plano que el cristal y presenta un decaimiento exponencial con respecto a $|z - z_{\lambda}|$. Dada la periodicidad de las funciones f , es posible expresarlas utilizando los vectores \mathbf{G} de la red recíproca

$$f_{\alpha\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r}, z) = \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{G}} u_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z)e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\lambda})}, \quad (4.18)$$

en donde S es la superficie de la muestra y el decaimiento exponencial en z está implícito en los coeficientes u_{α}^{λ} . Las funciones de onda se escriben entonces como

$$\psi_{\alpha\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r}, z) = \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{G}} u_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z)e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\lambda})}. \quad (4.19)$$

Los elementos de matriz de traslape intercapa toman la forma

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\alpha'\alpha} &= \int d^2r dz \psi_{\alpha'\mathbf{k}'}^{t*}(\mathbf{r}, z)\psi_{\alpha\mathbf{k}}^b(\mathbf{r}, z) \\ &= \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \int d^2r dz u_{\alpha'}^{t*}(\mathbf{k}' + \mathbf{G}', z)e^{-i(\mathbf{k}'+\mathbf{G}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_t)} u_{\alpha}^b(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z)e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_b)} \\ &= \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{k}'+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}_t} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}_b} \left[\int d^2r e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}-\mathbf{k}'-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \right] \int dz u_{\alpha'}^{t*}(\mathbf{k}' + \mathbf{G}', z)u_{\alpha}^b(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z) \\ &= \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}'+\mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}_0} \int dz u_{\alpha'}^{t*}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z)u_{\alpha}^b(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z), \end{aligned} \quad (4.20)$$

y los de energía cinética

$$\begin{aligned}
K_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\alpha'\alpha} &= \int d^2r dz \psi_{\alpha'\mathbf{k}'}^{t*}(\mathbf{r}, z) \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} \psi_{\alpha\mathbf{k}}^b(\mathbf{r}, z) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m_0\mathcal{S}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \int d^2r dz u_{\alpha'}^{t*}(\mathbf{k}' + \mathbf{G}', z) e^{-i(\mathbf{k}'+\mathbf{G}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_t)} (\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \partial_z^2) u_{\alpha}^b(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_b)} \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m_0\mathcal{S}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \int d^2r dz u_{\alpha'}^{t*}(\mathbf{k}' + \mathbf{G}', z) e^{-i(\mathbf{k}'+\mathbf{G}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_t)} \\
&\quad \times \left[-|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 u_{\alpha}^b(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z) + \partial_z^2 u_{\alpha}^b(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z) \right] e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_b)} \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[-\frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{\mathcal{S}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \int d^2r dz u_{\alpha'}^{t*}(\mathbf{k}' + \mathbf{G}', z) e^{-i(\mathbf{k}'+\mathbf{G}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_t)} u_{\alpha}^b(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_b)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{\mathcal{S}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{k}'+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}_t} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}_b} \left\{ \int d^2r e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}-\mathbf{k}'-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \int dz u_{\alpha'}^{t*}(\mathbf{k}' + \mathbf{G}', z) \partial_z^2 u_{\alpha}^b(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z) \right\} \right] \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[-|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 S_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\alpha'\alpha} + \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}'+\mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}_0} \left\{ u_{\alpha'}^{t*}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z) \partial_z u_{\alpha}^b(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z) \right\} \Big|_{-\infty}^{\infty} \right. \\
&\quad \left. - \int dz [\partial_z u_{\alpha'}^{t*}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z)] [\partial_z u_{\alpha}^b(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z)] \right] \\
&= \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 S_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\alpha'\alpha} - \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}'+\mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}_0} \int dz [\partial_z u_{\alpha'}^{t*}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z)] [\partial_z u_{\alpha}^b(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z)] \right].
\end{aligned} \tag{4.21}$$

Más aún, se trunca la serie de Fourier de los vectores \mathbf{G} sobre sus términos dominantes, que aquí se asumirá que son las tres primeras estrellas de Bragg

$$\begin{aligned}
\mathbf{G}_0 &= \mathbf{0}, \quad \mathbf{G}_{\pm 1} = \pm \frac{2\pi}{a_x} \hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{G}_{\pm 2} = \pm \frac{2\pi}{a_y} \hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{G}_{\pm 3} = \pm(\mathbf{G}_1 - \mathbf{G}_2) \\
\mathbf{G}_{\pm 4} &= \pm(\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2), \quad \mathbf{G}_{\pm 5} = \pm 2\mathbf{G}_1, \quad \mathbf{G}_{\pm 6} = \pm 2\mathbf{G}_2.
\end{aligned} \tag{4.22}$$

También, ya que la región de interés es la vecindad del punto Γ , entonces $|\mathbf{k}| \ll |\mathbf{G}|$, de forma que es posible aproximar

$$\delta_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}'+\mathbf{G}'} \approx \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}, \tag{4.23}$$

y asumiendo que las funciones u_{α}^{λ} varían lentamente con el vector de onda, $u_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, z) \approx u_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{G}, z)$, se llega a la siguiente simplificación:

$$S_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\alpha'\alpha} \approx \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{n=-6}^6 e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0} S_{nn}^{\alpha'\alpha}, \tag{4.24a}$$

$$K_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\alpha'\alpha} \approx \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_{n=-6}^6 e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0} \left(|\mathbf{G}_n|^2 S_{nn}^{\alpha'\alpha} - D_{nn}^{\alpha'\alpha} \right), \quad (4.24b)$$

en donde se han definido

$$S_{n'n}^{\alpha'\alpha} \equiv \int dz u_{\alpha'}^{t*}(\mathbf{G}_{n'}, z) u_{\alpha}^b(\mathbf{G}_n, z), \quad (4.25a)$$

$$D_{n'n}^{\alpha'\alpha} \equiv \int dz [\partial_z u_{\alpha'}^{t*}(\mathbf{G}_{n'}, z)] [\partial_z u_{\alpha}^b(\mathbf{G}_n, z)]. \quad (4.25b)$$

4.1.1. Constricciones de simetría

Como se discutió en la Sección 2.2, los estados de Bloch en el punto Γ de la monocapa de fosforeno $\psi_{\alpha 0}^{\lambda}$ están descritos por el grupo puntual D_{2h} , por lo que sus propiedades de transformación están descritas por una de las RIs. Más aún, ya que D_{2h} es un grupo abeliano, las propiedades de transformación de los estados ante las operaciones del grupo son particularmente simples. Sea \mathcal{G} un elemento del grupo, entonces

$$\mathcal{G}\psi_{\alpha 0}^{\lambda}(\mathbf{r}, z) = \phi(I_{\alpha}, \mathcal{G})\psi_{\alpha 0}^{\lambda}(\mathbf{r}, z), \quad (4.26)$$

donde $\phi(I_{\alpha}, \mathcal{G})$ es el caracter de la RI I_{α} que describe a la banda α bajo la operación \mathcal{G} . Tomando la expresión para los coeficientes u_{α}^{λ} de la expansión de Fourier de los estados,

$$u_{\alpha}(\mathbf{G}, z) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{S}}} \int d^2r e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \psi_{\alpha 0}(\mathbf{r}, z), \quad (4.27)$$

y la operación $\mathcal{G} = \tau C_{2z}$, se tiene por (4.26) que

$$\begin{aligned} u_{\alpha}(\mathbf{G}, z) &= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{S}}} \int d^2r e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \frac{(\tau C_{2z})\psi_{\alpha 0}(\mathbf{r}, z)}{\phi(I_{\alpha}, \tau C_{2z})} \\ &= \frac{1}{\phi(I_{\alpha}, \tau C_{2z})\sqrt{\mathcal{S}}} \int d^2r e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \psi_{\alpha 0}(C_{2z}^{-1}\tau^{-1}\mathbf{r}, z); \quad \mathbf{r}' = \tau^{-1}\mathbf{r} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_{\tau} \\ &= \frac{1}{\phi(I_{\alpha}, \tau C_{2z})\sqrt{\mathcal{S}}} \int d^2r' e^{-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}' + \mathbf{r}_{\tau})} \psi_{\alpha 0}(C_{2z}^{-1}\mathbf{r}', z); \quad \tilde{\mathbf{r}} = C_{2z}^{-1}\mathbf{r}' \\ &= \frac{e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{\tau}}}{\phi(I_{\alpha}, \tau C_{2z})\sqrt{\mathcal{S}}} \int d^2\tilde{\mathbf{r}} e^{-iC_{2z}^{-1}\mathbf{G} \cdot \tilde{\mathbf{r}}} \psi_{\alpha 0}(\tilde{\mathbf{r}}, z) \\ &= \frac{e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{\tau}}}{\phi(I_{\alpha}, \tau C_{2z})} u_{\alpha}(C_{2z}^{-1}\mathbf{G}, z), \end{aligned} \quad (4.28)$$

o bien,

$$u_{\alpha}(-\mathbf{G}, z) = \phi(I_{\alpha}, \tau C_{2z}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{\tau}} u_{\alpha}(\mathbf{G}, z). \quad (4.29)$$

Análogamente, para las operaciones τC_{2y} , C_{2y} e \mathcal{I} se tienen las relaciones

$$u_{\alpha}(\sigma_{yz}\mathbf{G}, -z) = \phi(I_{\alpha}, \tau C_{2y}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{\tau}} u_{\alpha}(\mathbf{G}, z), \quad (4.30a)$$

$$u_\alpha(\sigma_{xz}\mathbf{G}, -z) = \phi(I_\alpha, C_{2x})u_\alpha(\mathbf{G}, z), \quad (4.30b)$$

$$u_\alpha(-\mathbf{G}, -z) = \phi(I_\alpha, \mathcal{I})u_\alpha(\mathbf{G}, z). \quad (4.30c)$$

Las ecuaciones (4.29) y (4.30) imponen constricciones entre los distintos coeficientes de Fourier de las funciones base. En particular, para la banda de valencia de mayor energía en las monocapas se tiene que $I_v = B_{3g}$. Considerando

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{\pm 1} \cdot \mathbf{r}_\tau = \mathbf{G}_{\pm 2} \cdot \mathbf{r}_\tau = \pm\pi, \quad \mathbf{G}_{\pm 3} \cdot \mathbf{r}_\tau = 0, \\ \mathbf{G}_{\pm 4} \cdot \mathbf{r}_\tau = \mathbf{G}_{\pm 5} \cdot \mathbf{r}_\tau = \mathbf{G}_{\pm 6} \cdot \mathbf{r}_\tau = \pm 2\pi, \end{aligned} \quad (4.31)$$

tal que

$$e^{i\mathbf{G}_{\pm n} \cdot \mathbf{r}_\tau} = \begin{cases} -1, & n = 1, 2 \\ +1, & n = 3, 4, 5, 6 \end{cases}, \quad (4.32)$$

y de la Tabla de caracteres 2.1, se tienen las siguientes relaciones para los coeficientes de los estados de valencia

$$u_v(\mathbf{0}, z) = -u_v(\mathbf{0}, z) \quad \Rightarrow \quad u_v(\mathbf{0}, z) = 0 \quad (4.33a)$$

$$u_v(\mathbf{G}_{\pm 1}, z) = u_v(-\mathbf{G}_{\pm 1}, z) = u_v(-\mathbf{G}_{\pm 1}, -z) = u_v(\mathbf{G}_{\pm 1}, -z) \quad (4.33b)$$

$$u_v(\mathbf{G}_{\pm 2}, z) = u_v(-\mathbf{G}_{\pm 2}, z) = u_v(\mathbf{G}_{\pm 2}, -z) = u_v(-\mathbf{G}_{\pm 2}, -z) \quad (4.33c)$$

$$u_v(\mathbf{G}_{\pm 3}, z) = -u_v(-\mathbf{G}_{\pm 3}, z) = -u_v(-\mathbf{G}_{\pm 4}, -z) = u_v(\mathbf{G}_{\pm 4}, -z) = u_v(-\mathbf{G}_{\pm 3}, -z) \quad (4.33d)$$

$$u_v(\mathbf{G}_{\pm 4}, z) = -u_v(-\mathbf{G}_{\pm 4}, z) = -u_v(-\mathbf{G}_{\pm 3}, -z) = -u_v(\mathbf{G}_{\pm 3}, z) \quad (4.33e)$$

$$u_v(\mathbf{G}_{\pm 5}, z) = -u_v(-\mathbf{G}_{\pm 5}, -z) = u_v(-\mathbf{G}_{\pm 5}, -z) \quad \Rightarrow \quad u_v(\mathbf{G}_5, z) = 0 \quad (4.33f)$$

$$u_v(\mathbf{G}_{\pm 6}, z) = -u_v(-\mathbf{G}_{\pm 6}, z) = -u_v(\mathbf{G}_{\pm 6}, -z) = u_v(-\mathbf{G}_{\pm 6}, -z) \quad (4.33g)$$

De igual manera, a la banda de conducción de menor energía le corresponde la RI $I_c = B_{1u}$, por lo que se tiene

$$u_c(\mathbf{0}, z) = -u_c(\mathbf{0}, -z) \quad (4.34a)$$

$$u_c(\mathbf{G}_1, z) = u_c(-\mathbf{G}_1, -z) = -u_c(-\mathbf{G}_1, -z) \quad \Rightarrow \quad u_c(\mathbf{G}_1, z) = 0 \quad (4.34b)$$

$$u_c(\mathbf{G}_2, z) = -u_c(-\mathbf{G}_2, z) = u_c(\mathbf{G}_2, -z) = -u_c(-\mathbf{G}_2, -z) \quad (4.34c)$$

$$u_c(\mathbf{G}_3, z) = u_c(-\mathbf{G}_3, z) = -u_c(-\mathbf{G}_4, -z) = -u_c(\mathbf{G}_4, -z) = -u_c(-\mathbf{G}_3, -z) \quad (4.34d)$$

$$u_c(\mathbf{G}_4, z) = u_c(-\mathbf{G}_4, z) = -u_c(-\mathbf{G}_3, -z) = u_c(\mathbf{G}_3, z) \quad (4.34e)$$

$$u_c(\mathbf{G}_5, z) = u_c(-\mathbf{G}_5, z) = -u_c(-\mathbf{G}_5, -z) = -u_c(\mathbf{G}_5, -z) \quad (4.34f)$$

$$u_c(\mathbf{G}_6, z) = u_c(-\mathbf{G}_6, z) = -u_c(\mathbf{G}_6, -z) = -u_c(-\mathbf{G}_6, -z). \quad (4.34g)$$

Una consecuencia inmediata de las restricciones (4.33) y (4.34) es

$$S_{n,n}^{\alpha,\alpha} = \int dz u_{\alpha'}^{t*}(\mathbf{G}_n, z) u_\alpha^b(\mathbf{G}_n, z) = \int dz u_{\alpha'}^{t*}(-\mathbf{G}_n, z) u_\alpha^b(-\mathbf{G}_n, z) = S_{-n,-n}^{\alpha,\alpha}, \quad (4.35)$$

lo cual se cumple también para $K_{n,n}^{\alpha,\alpha} = K_{-n,-n}^{\alpha,\alpha}$. Entonces, por (4.17) y (4.24), los elementos de matriz intercapa se escriben como

$$T_{\alpha}^*(\mathbf{r}_0) \equiv t \langle \alpha, \Gamma | H_{\text{eff}} | \alpha, \Gamma \rangle_b = \sum_{n=0}^6 t_{\alpha}^{(n)} \cos(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0), \quad (4.36)$$

donde

$$t_{\alpha}^{(n)} \equiv 2 \left\{ \frac{1}{2} [\varepsilon_{\alpha}(\Gamma) + \varepsilon_{\alpha}(\Gamma)] - \frac{\hbar^2 |\mathbf{G}_n|^2}{2m_0} \right\} S_{n,n}^{\alpha,\alpha} + \frac{\hbar^2 D_{n,n}^{\alpha,\alpha}}{m_0}. \quad (4.37)$$

Además, de las ecuaciones (4.33a), (4.33f) y (4.34b) se tiene $t_v^{(0)} = t_v^{(5)} = t_c^{(1)} = 0$, mientras que por (4.33d), (4.33e), (4.34d) y (4.34e) se obtiene $t_{\alpha}^{(3)} = t_{\alpha}^{(4)}$ para $\alpha = c, v$.

Un análisis similar permite escribir los elementos de matriz intracapa debidos a la presencia de la capa opuesta como (Apéndice A)

$${}_b \langle \alpha, \Gamma | V_t | \alpha, \Gamma \rangle_b = v_{\alpha}^{(0)} - v_2^{(0)} \text{sen}(\mathbf{G}_2 \cdot \mathbf{r}_0) + \sum_{n=3}^6 v_{\alpha}^{(n)} \cos(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0), \quad (4.38a)$$

$${}_t \langle \alpha, \Gamma | V_b | \alpha, \Gamma \rangle_t = v_{\alpha}^{(0)} + v_2^{(0)} \text{sen}(\mathbf{G}_2 \cdot \mathbf{r}_0) + \sum_{n=3}^6 v_{\alpha}^{(n)} \cos(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0), \quad (4.38b)$$

tal que $v_{\alpha}^{(3)} = v_{\alpha}^{(4)}$. Finalmente, se incorporan las correcciones $\delta\varepsilon_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{r}_0)$ debidas al tunelamiento virtual intercapa entre la banda α y las bandas β mas próximas. A través de la partición de Löwdin [74], se proyectan las bandas β hasta segundo orden en teoría de perturbaciones (Apéndice B), obteniendo

$$\delta\varepsilon_{\alpha}^b(\mathbf{r}_0) = \delta\varepsilon_{\alpha}^t(\mathbf{r}_0) = w_{\alpha}^{(0)} + \sum_{n=1}^6 w_{\alpha}^{(n)} \cos(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0), \quad (4.39)$$

con $w_{\alpha}^{(5)} = 0$ y $w_{\alpha}^{(3)} = w_{\alpha}^{(4)}$. Combinando (4.38) y (4.39) con (4.3) resulta en

$$\varepsilon_{\alpha}^{t/b}(\mathbf{r}_0) = \varepsilon_{\alpha}^{(0)} \mp \phi_{\alpha}^{(2)} \text{sen}(\mathbf{G}_2 \cdot \mathbf{r}_0) + \sum_{n=1}^6 \varepsilon_{\alpha}^{(n)} \cos(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0), \quad (4.40a)$$

$$\varepsilon_{\alpha}^{(n)} = v_{\alpha}^{(n)} + w_{\alpha}^{(n)}, \quad \varepsilon_{\alpha}^{(5)} = 0, \quad \varepsilon_{\alpha}^{(3)} = \varepsilon_{\alpha}^{(4)}. \quad (4.40b)$$

La determinación de los parámetros $\{t_{\alpha}^{(n)}\}$, $\{\varepsilon_{\alpha}^{(n)}\}$ y $\phi_{\alpha}^{(2)}$ completan la formulación del Hamiltoniano dependiente del apilamiento (4.1). A pesar de que estos parámetros tienen un origen microscópico y se pueden estimar, la estrategia en este trabajo consiste en ajustarlos directamente a cálculos computacionales de primeros principios. Dichos cálculos ofrecen aproximaciones sofisticadas a los potenciales V_{λ} , los cuales serán heredadas por el modelo continuo.

Los coeficientes en (4.36) y (4.40) se ajustaron para reproducir las dos subbandas de conducción y de valencia de menor y mayor energía, respectivamente, obtenidas a partir de

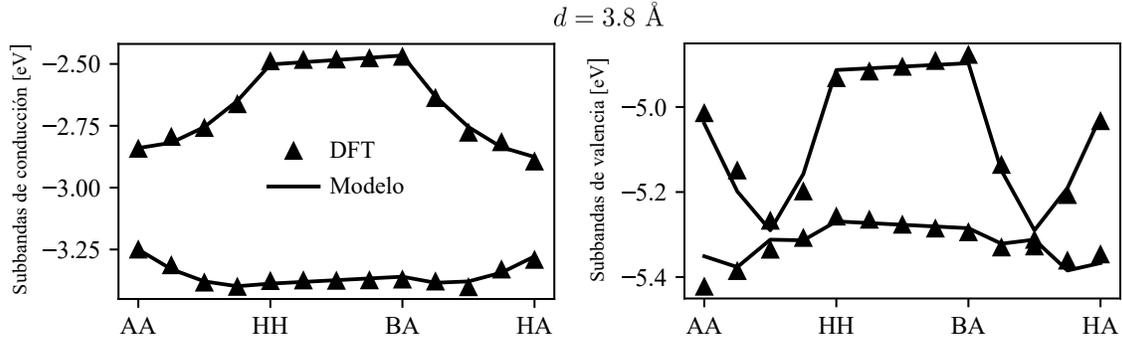


Figura 4.2: Subbandas de conducción (panel izquierdo) y de valencia (panel derecho) en el punto Γ para distintos apilamientos a lo largo de la supercelda de moiré y con una distancia intercapa fija de $d = 3.8 \text{ \AA}$. Se indica con triángulos los valores obtenidos con cálculos DFT y con líneas sólidas el ajuste del modelo continuo efectivo (4.1).

cálculos DFT con corrección tipo *tijera* a la brecha de energía. Mientras los cálculos DFT describen correctamente la topología de la estructura de bandas, estos fallan al reproducir la brecha de energía experimental. Para corregir este problema se emplea el llamado operador *tijera*, que consiste en una traslación rígida de todas las bandas de conducción para ajustar la brecha de energía. Siguiendo estudios previos en semiconductores [75–77] y valores reportados para bicapas de fosforeno con apilamiento HA [78], se sumó el término $\delta E_{ct} = 1.31 \text{ eV}$ a todas las bandas de conducción para reproducir la brecha reportada.

El ajuste se realizó con respecto a 13 configuraciones distintas de \mathbf{r}_0 uniformemente distribuidas a lo largo de la trayectoria $\overline{AA-HH-BA-HA}$ para una distancia intercapa d fija. En la Fig. 4.2 se muestra el ajuste del modelo (4.1) a cálculos DFT a una distancia intercapa $d = 3.8 \text{ \AA}$. Con el objetivo de incluir la dependencia de los parámetros de acoplamiento con respecto a la distancia intercapa d , se repitió el ajuste para $d = 3.6$ y 3.7 \AA , para posteriormente realizar un ajuste de la forma $A(d) = A_0 e^{-q(d-d_0)}$ para cada parámetro, tomando $d_0 = 3.49 \text{ \AA}$ como una distancia de referencia. Esto permite capturar el hecho de que en el límite $d \rightarrow \infty$ el modelo describe dos monocapas independientes descritas por las energías de dispersión $\varepsilon_\alpha^{(0)}$. La energía de referencia de cada banda se escribe como

$$\varepsilon_\alpha^{(0)} = \varepsilon_\alpha^{\text{MC}} + \delta\varepsilon_\alpha(d), \quad (4.41)$$

donde se tienen las energías de referencia extraídas de DFT $\varepsilon_v^{\text{MC}} = -5.012 \text{ eV}$ y $\varepsilon_c^{\text{MC}} = \varepsilon_v^{\text{MC}} + \delta E_{ct} = -3.702 \text{ eV}$. Los valores de los parámetros ajustados dependientes de la distancia intercapa d se muestran en la Tabla 4.1. Además de las constricciones de simetría, se obtuvo $\phi_\alpha^{(2)} = \varepsilon_\alpha^{(1)} = t_c^{(5)} = \varepsilon_v^{(3)} = 0$ a partir del ajuste a cálculos DFT.

4.2. Hamiltoniano continuo para la superred de moiré

Como se discutió en la Sección 2.4, la aproximación continua consiste en promover \mathbf{r}_0 a un campo vectorial dependiente de la posición en el plano \mathbf{r} . Para incorporar esto en el

Tabla 4.1: Parámetros del modelo efectivo y de la interpolación para la distancia intercapa d . Cada valor A del modelo se ajustó a los cálculos DFT como $A(d) = A_0^{-q(d-d_0)}$.

| A | A_0 [eV] | q [Å ⁻¹] | A | A_0 [eV] | q [Å ⁻¹] | [Å] | |
|-------------|------------|------------------------|-----------------------------|------------|------------------------|---------|--------|
| $t_c^{(0)}$ | 0.384 | 0.61 | $\delta\varepsilon_c^{(0)}$ | 0.753 | 0.37 | d_1^s | -0.016 |
| $t_c^{(2)}$ | -0.185 | 1.37 | $\varepsilon_c^{(2)}$ | -0.094 | 1.17 | d_2^s | -0.124 |
| $t_c^{(3)}$ | 0.003 | 2.72 | $\varepsilon_c^{(3)}$ | -0.011 | 1.11 | d_3^s | 0.088 |
| $t_c^{(6)}$ | 0.013 | 2.50 | $\varepsilon_c^{(6)}$ | 0.058 | 1.49 | d_4^s | 0.088 |
| $t_v^{(1)}$ | 0.023 | 1.11 | $\delta\varepsilon_v^{(0)}$ | -0.209 | 0.00 | d_1^a | -0.072 |
| $t_v^{(2)}$ | 0.266 | 1.34 | $\varepsilon_v^{(2)}$ | -0.068 | 0.89 | d_2^a | -0.150 |
| $t_v^{(3)}$ | -0.010 | 2.90 | $\varepsilon_v^{(6)}$ | 0.136 | 2.08 | d_3^a | -0.021 |
| $t_v^{(6)}$ | -0.022 | 2.25 | | | | d_4^a | -0.062 |

modelo es necesario considerar la relajación intercapa como una función del apilamiento, lo cual se logra partiendo de cálculos DFT para la distancia d en las 13 configuraciones de \mathbf{r}_0 e interpolando a través de la siguiente serie de Fourier

$$d(\mathbf{r}_0) = d_0 + \sum_{n=1}^N [d_n^s \cos(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0) + d_n^a \sin(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0)]. \quad (4.42)$$

En la Fig. 4.3(a) se muestra la comparación de los datos extraídos de cálculos DFT con el ajuste (4.42). Se encontró buena concordancia en el ajuste al truncar la serie en $N = 4$. Los parámetros se muestran en la Tabla 4.1. De esta forma, todos los parámetros del sistema cuentan con la dependencia de \mathbf{r}_0 . Note que, dado que para ángulos de rotación entre capas $\theta \ll 1$ es válido $\mathbf{r}_0 \approx \theta \hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{r}$, por (2.5) se tiene

$$\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0 \approx \mathbf{G}_n \cdot (\theta \hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{r}) = (\mathbf{G}_n \times \theta \hat{\mathbf{z}}) \cdot \mathbf{r} \approx -\mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}. \quad (4.43)$$

Sustituyendo (4.43) en (4.42), se obtiene la distancia intercapa en función de \mathbf{r} , la cual se muestra para $\theta = 2^\circ$ en la Fig. 4.3(b). La dependencia espacial de los parámetros A del modelo resulta

$$A(\mathbf{r}) = A_0 e^{-q[d(\mathbf{r})-d_0]} \approx A_0 \exp \left\{ -q \sum_{n=1}^N [d_n^s \cos(\mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}) - d_n^a \sin(\mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r})] \right\}. \quad (4.44)$$

A través de esta sustitución, el Hamiltoniano (4.1) depende ahora explícitamente de la variable espacial en el plano \mathbf{r} y de los vectores \mathbf{g}_n de la red recíproca asociada al patrón moiré.

4.2.1. Potencial de norma efectivo

En la aproximación de ángulos pequeños considerada, se tiene una separación de escalas entre la variación del apilamiento atómico y la periodicidad del patrón de moiré. Este hecho

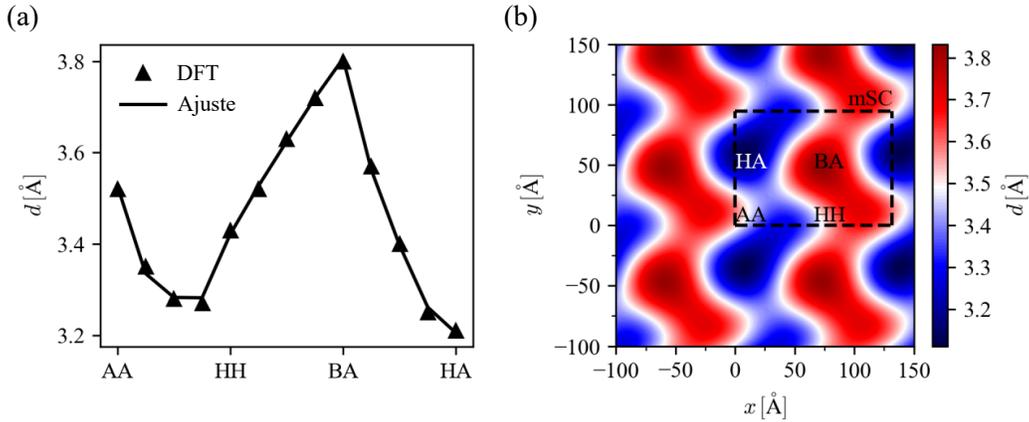


Figura 4.3: (a) Distancia intercapa d en función del apilamiento. Los valores de DFT se muestran con triángulos y el ajuste (4.42) con líneas sólidas. (b) Distancia intercapa en función de \mathbf{r} para la bicapa de fosforeno rotada con un ángulo de $\theta = 2^\circ$. El color blanco corresponde a la distancia intercapa de referencia $d_0 = 3.49$ Å. Se indica la supercelda de moiré y se etiquetan las regiones de alta simetría.

permite concebir a la posición \mathbf{r} como un parámetro adiabático que modula la energía de los electrones y huecos en el punto Γ en distintas regiones de la bicapa de fosforeno rotada. En particular, este punto de vista permite interpretar los eigenvalores $E_\alpha(\mathbf{r})$ de $H_\alpha(\mathbf{r})$ como potenciales de norma efectivos para los portadores de carga en el material. La modulación espacial del borde las bandas de conducción y de valencia se expresa como

$$E_{v/c}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{v/c}(\mathbf{r}) \pm |T_{v/c}(\mathbf{r})|. \quad (4.45)$$

Las energías (4.45) representan el potencial de moiré que experimentan los portadores de baja energía y se muestran en la Fig. 4.4 para $\theta = 2^\circ$.

Los huecos en el perfil de potencial $E_v(\mathbf{r})$ tienden a concentrarse en las regiones rojas de la Fig. 4.4(a). En este caso existe un máximo global del potencial en las regiones con apilamiento HH y un máximo local en el apilamiento HA. Por otra parte, los electrones tienden a localizarse en los mínimos de $E_c(\mathbf{r})$, que son las regiones azules en la Fig. 4.4(b). Estas zonas corresponden a la vecindad del apilamiento HH. El comportamiento que se espera obtener de los estados resultantes de la diagonalización del Hamiltoniano (4.1) es que, para ángulos θ suficientemente pequeños, los pozos del perfil de potencial sean capaces de localizar a los portadores de carga. A medida que se aumente θ , se reducirá la capacidad de confinamiento al disminuir la dimensión de los pozos, hasta eventualmente obtener estados que se extienden en el material.

4.3. Minibandas de moiré

Para la diagonalización del Hamiltoniano (4.1) primero es necesario destacar su estructura en términos de series de Fourier con los vectores \mathbf{g}_n de la red recíproca de moiré, lo cual

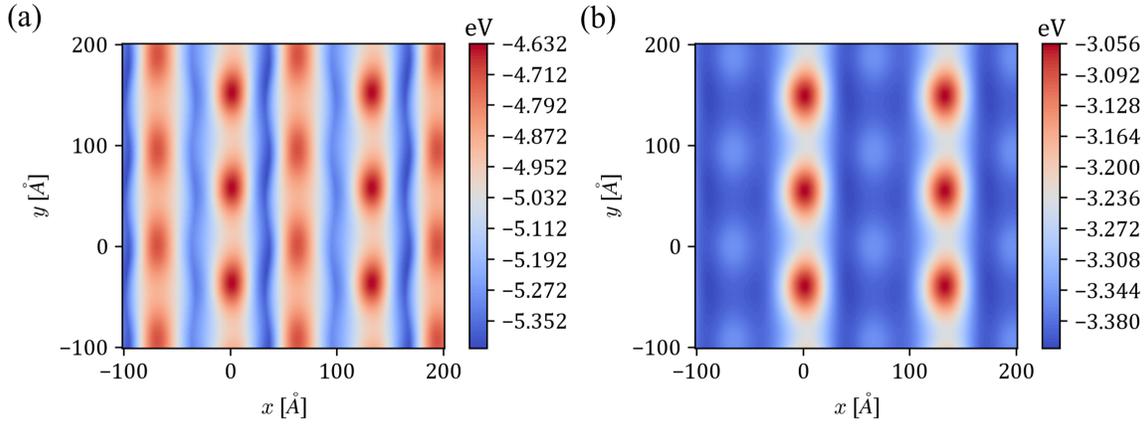


Figura 4.4: Perfil de potencial de moiré para estados de (a) valencia y (b) conducción en bicapa de fosforeno rotada por $\theta = 2^\circ$.

garantiza que, en una base de ondas planas caracterizadas por un vector de onda \mathbf{k} , el acoplamiento está restringido a estados cuyos vectores de onda difieren por un vector \mathbf{g} . Así, para obtener la estructura de bandas de bajas energías se emplea un esquema de doblado de bandas [79]: considere un vector \mathbf{k} en la mZB, entonces el conjunto de ondas planas conectadas a través de $H_\alpha(\mathbf{r})$ se escribe como

$$\langle \mathbf{r} | \phi_{mn}^{\mathbf{k}} \rangle_b = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{S}}} \begin{pmatrix} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_{mn}) \cdot \mathbf{r}} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.46a)$$

$$\langle \mathbf{r} | \phi_{mn}^{\mathbf{k}} \rangle_t = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{S}}} \begin{pmatrix} 0 \\ e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_{mn}) \cdot \mathbf{r}} \end{pmatrix}, \quad (4.46b)$$

donde $\mathbf{g}_{mn} \equiv m\mathbf{g}_1 + n\mathbf{g}_2$ y $m, n \in \mathbb{Z}$. Aproximando las exponenciales en (4.44) a segundo orden en serie de Taylor y reescribiendo las funciones trigonométricas en su representación exponencial se tiene

$$\begin{aligned} A(\mathbf{r}) &\approx A_0 \left\{ 1 - q \sum_{n=1}^4 [d_n^s \cos(\mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}) - d_n^a \sin(\mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r})] + \frac{q^2}{2} \sum_{n,m=1}^4 [d_n^s d_m^s \cos(\mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}) \cos(\mathbf{g}_m \cdot \mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. - 2d_n^s d_m^a \cos(\mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}) \sin(\mathbf{g}_m \cdot \mathbf{r}) + d_n^a d_m^a \sin(\mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}) \sin(\mathbf{g}_m \cdot \mathbf{r})] \right\} \\ &= A_0 \left\{ 1 - \frac{q}{2} \sum_{n=1}^4 [d_n^s (e^{i\mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}} + e^{-i\mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}}) + i d_n^a (e^{i\mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}} - e^{-i\mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}})] \right. \\ &\quad + \frac{q^2}{8} \sum_{n,m=1}^4 [d_n^s d_m^s (e^{i(\mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}} + e^{i(\mathbf{g}_n - \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}} + e^{i(\mathbf{g}_m + \mathbf{g}_n) \cdot \mathbf{r}} + e^{-i(\mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}}) \\ &\quad \left. + 2i d_n^s d_m^a (e^{i(\mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}} - e^{i(\mathbf{g}_n - \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}} + e^{i(\mathbf{g}_m + \mathbf{g}_n) \cdot \mathbf{r}} - e^{-i(\mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}}) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - d_n^a d_m^a \left(e^{i(\mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}} - e^{i(\mathbf{g}_n - \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}} - e^{i(\mathbf{g}_m + \mathbf{g}_n) \cdot \mathbf{r}} + e^{-i(\mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}} \right) \Bigg\} \\
= & A_0 \left\{ 1 - \frac{q}{2} \sum_{n=1}^4 \left[(d_n^s + i d_n^a) e^{i \mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}} + (d_n^s - i d_n^a) e^{-i \mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}} \right] \right. \\
& + \frac{q^2}{8} \sum_{n,m=1}^4 \left[(d_n^s d_m^s + 2i d_n^s d_m^a - d_n^a d_m^a) e^{i(\mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}} + (d_n^s d_m^s - 2i d_n^s d_m^a + d_n^a d_m^a) e^{i(\mathbf{g}_n - \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}} \right. \\
& \left. \left. + (d_n^s d_m^s + 2i d_n^s d_m^a + d_n^a d_m^a) e^{i(\mathbf{g}_m - \mathbf{g}_n) \cdot \mathbf{r}} + (d_n^s d_m^s - 2i d_n^s d_m^a - d_n^a d_m^a) e^{-i(\mathbf{g}_m + \mathbf{g}_n) \cdot \mathbf{r}} \right] \right\},
\end{aligned}$$

por lo que, en esta aproximación, la serie de Fourier de tunelamiento (4.36) es

$$\begin{aligned}
T_\alpha(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \sum_{n=0}^6 t_\alpha^{(n)} e^{-q_n[d(\mathbf{r}) - d_0]} \left(e^{i \mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}} + e^{-i \mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}} \right) \\
&\approx \sum_{n=0}^6 \frac{t_\alpha^{(n)}}{2} \left\{ e^{i \mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}} + e^{-i \mathbf{g}_n \cdot \mathbf{r}} - \frac{q_n}{2} \sum_{m=1}^4 \left[(d_m^s + i d_m^a) \left(e^{i(\mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}} + e^{i(\mathbf{g}_m - \mathbf{g}_n) \cdot \mathbf{r}} \right) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + (d_m^s - i d_m^a) \left(e^{i(\mathbf{g}_n - \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}} + e^{-i(\mathbf{g}_m + \mathbf{g}_n) \cdot \mathbf{r}} \right) \right] \right. \\
&\quad + \frac{q_n^2}{8} \sum_{m,\ell=1}^4 \left[(d_m^s d_\ell^s + 2i d_m^s d_\ell^a - d_m^a d_\ell^a) \left(e^{i(\mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m + \mathbf{g}_\ell) \cdot \mathbf{r}} + e^{i(\mathbf{g}_m + \mathbf{g}_\ell - \mathbf{g}_n) \cdot \mathbf{r}} \right) \right. \\
&\quad + (d_m^s d_\ell^s - 2i d_m^s d_\ell^a + d_m^a d_\ell^a) \left(e^{i(\mathbf{g}_m - \mathbf{g}_\ell + \mathbf{g}_n) \cdot \mathbf{r}} + e^{i(\mathbf{g}_m - \mathbf{g}_\ell - \mathbf{g}_n) \cdot \mathbf{r}} \right) \\
&\quad + (d_m^s d_\ell^s + 2i d_m^s d_\ell^a + d_m^a d_\ell^a) \left(e^{i(\mathbf{g}_\ell - \mathbf{g}_m + \mathbf{g}_n) \cdot \mathbf{r}} + e^{i(\mathbf{g}_\ell - \mathbf{g}_m - \mathbf{g}_n) \cdot \mathbf{r}} \right) \\
&\quad \left. \left. + (d_m^s d_\ell^s - 2i d_m^s d_\ell^a - d_m^a d_\ell^a) \left(e^{i(\mathbf{g}_n - \mathbf{g}_m - \mathbf{g}_\ell) \cdot \mathbf{r}} + e^{-i(\mathbf{g}_m + \mathbf{g}_\ell + \mathbf{g}_n) \cdot \mathbf{r}} \right) \right] \right\}.
\end{aligned}$$

Los elementos de matriz del Hamiltoniano entre dos ondas planas (4.46) en capas distintas resultan

$$\begin{aligned}
{}_b \langle \phi_{ij}^{\mathbf{k}} | H_\alpha | \phi_{rs}^{\mathbf{k}} \rangle_t &= {}_b \langle \phi_{ij}^{\mathbf{k}} | T_\alpha | \phi_{rs}^{\mathbf{k}} \rangle_t \\
&\approx \sum_{n=0}^6 \frac{t_\alpha^{(n)}}{2} \left\{ \delta_{\mathbf{g}_{ij}, \mathbf{g}_{rs} + \mathbf{g}_n} + \delta_{\mathbf{g}_{ij}, \mathbf{g}_{rs} - \mathbf{g}_n} - \frac{q_n}{2} \sum_{m=1}^4 \left[(d_m^s + i d_m^a) (\delta_{\mathbf{g}_{ij}, \mathbf{g}_{rs} + \mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \delta_{\mathbf{g}_{ij}, \mathbf{g}_{rs} - \mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m}) + (d_m^s - i d_m^a) (\delta_{\mathbf{g}_{ij}, \mathbf{g}_{rs} + \mathbf{g}_n - \mathbf{g}_m} + \delta_{\mathbf{g}_{ij}, \mathbf{g}_{rs} - \mathbf{g}_n - \mathbf{g}_m}) \right] \right. \\
&\quad + \frac{q_n^2}{8} \sum_{m,\ell=1}^4 \left[(d_m^s d_\ell^s + 2i d_m^s d_\ell^a - d_m^a d_\ell^a) (\delta_{\mathbf{g}_{ij}, \mathbf{g}_{rs} + \mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m + \mathbf{g}_\ell} + \delta_{\mathbf{g}_{ij}, \mathbf{g}_{rs} - \mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m + \mathbf{g}_\ell}) \right. \\
&\quad \left. + (d_m^s d_\ell^s - 2i d_m^s d_\ell^a + d_m^a d_\ell^a) (\delta_{\mathbf{g}_{ij}, \mathbf{g}_{rs} + \mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m - \mathbf{g}_\ell} + \delta_{\mathbf{g}_{ij}, \mathbf{g}_{rs} - \mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m - \mathbf{g}_\ell}) \right] \Bigg\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (d_m^s d_\ell^s + 2i d_m^s d_\ell^a + d_m^a d_\ell^a) (\delta_{\mathbf{g}_{ij}, \mathbf{g}_{rs} + \mathbf{g}_n - \mathbf{g}_m + \mathbf{g}_\ell} + \delta_{\mathbf{g}_{ij}, \mathbf{g}_{rs} - \mathbf{g}_n - \mathbf{g}_m + \mathbf{g}_\ell}) \\
& + (d_m^s d_\ell^s - 2i d_m^s d_\ell^a - d_m^a d_\ell^a) (\delta_{\mathbf{g}_{ij}, \mathbf{g}_{rs} + \mathbf{g}_n - \mathbf{g}_m - \mathbf{g}_\ell} + \delta_{\mathbf{g}_{ij}, \mathbf{g}_{rs} - \mathbf{g}_n - \mathbf{g}_m - \mathbf{g}_\ell}) \Big] \Big\}.
\end{aligned} \tag{4.47}$$

Note que en esta expresión se tiene explícitamente la condición de dispersión de Bragg establecida por la cuasi-periodicidad del patrón de moiré, en donde se puede tener conservación de momento $\mathbf{g}_{ij} = \mathbf{g}_{rs}$, o una diferencia dada por un vector \mathbf{g}_n de la red recíproca, que en este caso se trunca hasta la sexta estrella de Bragg. De forma similar, los elementos de matriz entre dos ondas planas en la misma capa son

$$\begin{aligned}
\lambda \langle \phi_{ij}^{\mathbf{k}} | H_\alpha | \phi_{rs}^{\mathbf{k}} \rangle_\lambda &= \lambda \langle \phi_{ij}^{\mathbf{k}} | \varepsilon_\alpha^\lambda | \phi_{rs}^{\mathbf{k}} \rangle_\lambda \\
&= \varepsilon_\alpha^{\lambda(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{g}_{ij}) \delta_{\mathbf{g}_{ij}, \mathbf{g}_{rs}} + \lambda \langle \phi_{ij}^{\mathbf{k}} | \delta \varepsilon_\alpha^\lambda | \phi_{rs}^{\mathbf{k}} \rangle_\lambda,
\end{aligned} \tag{4.48}$$

donde el primer término es la energía del estado en la monocapa λ y el segundo término $\lambda \langle \phi_{ij}^{\mathbf{k}} | \delta \varepsilon_\alpha^\lambda | \phi_{rs}^{\mathbf{k}} \rangle_\lambda$ tiene la misma estructura que (4.47) con los parámetros del panel central en la Tabla 4.1. En la energía de estado se incorpora la energía de referencia (4.41) y la energía cinética en la vecindad de Γ para la capa correspondiente, en la cual se incluye el ángulo θ a través de una rotación pasiva de la relación de dispersión. En la Fig. 4.5(a) se muestran las curvas isoenergéticas de la dispersión de cada monocapa. Explícitamente

$$\varepsilon_\alpha^{b/t(0)}(\mathbf{q}) \equiv \varepsilon_\alpha^{\text{MC}} + \delta \varepsilon_\alpha^{(0)} + \frac{\hbar^2 |(\mathcal{R}_{\mp\theta/2} \mathbf{q}) \cdot \hat{\mathbf{x}}|^2}{2m_{\alpha,x}} + \frac{\hbar^2 |(\mathcal{R}_{\mp\theta/2} \mathbf{q}) \cdot \hat{\mathbf{y}}|^2}{2m_{\alpha,y}}, \tag{4.49}$$

donde las masas efectivas consideradas son idénticas a las utilizadas en la Sección 3.3, que son $m_{c,x} = 1.12m_0$, $m_{c,y} = 0.46m_0$, $m_{v,x} = 1.61m_0$ y $m_{v,y} = 0.23m_0$ [30].

El método consiste en proyectar todas las energías de partícula libre al punto \mathbf{k} dentro de la mZB relacionado a través de un vector \mathbf{g}_{mn} (Fig. 4.5(b)). En este esquema, únicamente están acoplados los estados que coinciden verticalmente a través de los términos (4.47) y (4.48). El mapeo toma la forma

$$\varepsilon_{\alpha,mn}^\lambda(\mathbf{k}) \equiv \varepsilon_\alpha^{\lambda(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{g}_{mn}). \tag{4.50}$$

Así, para cada punto \mathbf{k} se tienen estados de conducción y valencia etiquetados a partir del índice de capa λ y la subbanda proyectada (m, n) . Para resolver el problema de eigenvalores establecido por el Hamiltoniano (4.1) en cada punto \mathbf{k} es necesario truncar los valores máximos de m y n y buscar convergencia de las bandas de menor energía en la mZB. Se encontró que al considerar $-12 \leq m, n \leq 12$ se obtiene convergencia de las primeras 10 bandas de conducción y valencia para ángulos de rotación tan pequeños como $\theta = 1^\circ$. Note que esto implica la diagonalización de matrices que involucran un total de 1250 estados para cada $\mathbf{k} \in \text{mZB}$, lo cual es necesario debido las grandes masas de electrones y huecos en la dirección $\hat{\mathbf{x}}$ de la monocapa de fosforeno, que se manifiesta en una gran cantidad de subbandas proyectadas en la región de baja energía. Los eigenvectores resultantes de la diagonalización

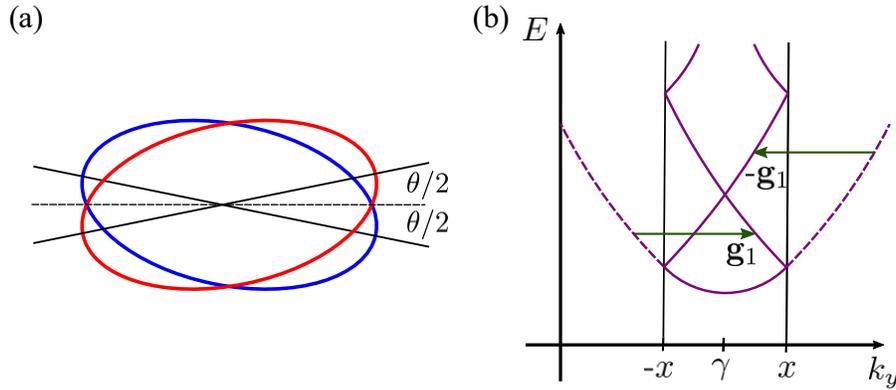


Figura 4.5: (a) Esquema de la curvas isoenergéticas en la relación de dispersión de la monocapa inferior (color azul) y de la monocapa superior (color rojo). (b) Proyección de las bandas a la mZB a través de los vectores de la red recíproca de moiré \mathbf{g} . Los estados que coinciden verticalmente están acoplados por el Hamiltoniano efectivo de la superred.

son superposiciones de estados de partícula libre con vectores de onda $\mathbf{k} + m\mathbf{g}_1 + n\mathbf{g}_2$, que son funciones periódicas con la modulación espacial del patrón moiré. Esto es equivalente al surgimiento de estados tipo onda de Bloch en un sólido. Los eigenvalores correspondientes representan la estructura de *minibandas* de los estados de conducción y valencia en la vecindad del punto Γ .

4.3.1. Resultados

En la Fig. 4.6 se presenta el espectro de minibandas de baja energía para $\theta = 1^\circ$ y 4° . Para $\theta = 1^\circ$, se observa una serie de minibandas planas, las cuales, dado que la velocidad de grupo de los paquetes de onda electrónicos está dada por $\mathbf{v}_{g,\alpha}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_{\alpha}(\mathbf{k})$, corresponden a estados con velocidad de grupo nula. Este hecho se puede verificar al graficar el modulo al cuadrado de las funciones de onda de cada banda plana promediada en toda la mZB, lo cual se muestra en la Fig. 4.7 para los primeros 4 estados de conducción y de valencia. Para los eigenestados de conducción, las primeras dos bandas son completamente planas y aparecen como un arreglo periódico de estados localizados en la vecindad de las regiones con apilamiento HH, mientras que el tercer y cuarto estado presentan un ancho de banda y están deslocalizados en la dirección \hat{y} . Los estados de valencia graficados son de bandas completamente planas, en donde se tiene una localización alternante entre las regiones HA y HH. Para comprender este comportamiento se analizan los perfiles de potencial de moiré de la Fig. 4.4, en donde es posible inferir que los estados confinados son los modos de un oscilador armónico elongado en la dirección \hat{y} . Las funciones de menor energía de conducción y valencia son estados tipo s , mientras que las siguientes funciones los estados tipo p_y ligeramente rotados. Note que para los eigenestados de valencia se tienen los estados tipo s duplicados en dos regiones distintas, lo cual se debe a la competencia de los dos puntos de confinamiento en el potencial de moiré (Fig. 4.4(a)). La verificación experimental de estos

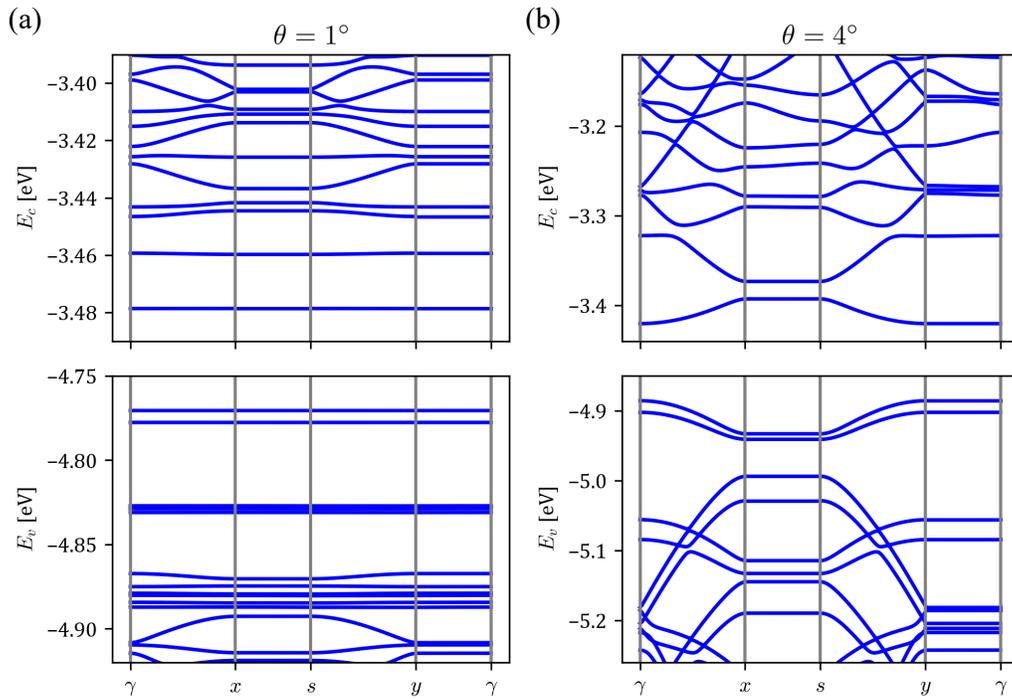


Figura 4.6: Estructura de minibandas de moiré para bicapas de fosforeno rotadas por (a) $\theta = 1^\circ$ y (b) $\theta = 4^\circ$. En ambos casos se presentan las bandas de conducción (panel superior) y de valencia (panel inferior) obtenidas de la diagonalización directa del Hamiltoniano continuo en el esquema de doblado de bandas a lo largo de la trayectoria de alta simetría $\overline{\gamma x s y \gamma}$ (ver Fig. 2.4(c)).

resultados se puede lograr a través de mediciones de microscopía de efecto túnel (STM¹), con la cual es posible medir la densidad de estados local de la muestra, o a través experimentos ópticos, como se discutirá en el Capítulo 5.

Para la bicapa rotada con $\theta = 4^\circ$ se obtiene un régimen electrónico distinto. Los estados de conducción y valencia adquieren un ancho de banda finito, pero el carácter dispersivo aparece exclusivamente en la dirección \hat{y} (segmentos $\overline{\gamma x}$ y $\overline{s y}$), permaneciendo planas en la dirección \hat{x} (segmentos $\overline{x s}$ y $\overline{y \gamma}$). Esto se debe a la anisotropía en la dispersión de las monocapas, fuertemente amplificada por el patrón de moiré. En la Fig. 4.8 se muestra que estas minibandas corresponden a estados cuasi-unidimensionales en la mSC que se propagan en la dirección \hat{y} . Las minibandas de conducción se propagan a lo largo de las regiones que conectan los apilamientos BA y HA, como sugiere el perfil de potencial de moiré. Para el caso de los estados de valencia se observa que se tienen estados de mínima energía casi degenerados, esto como producto de los canales de propagación presentes en el potencial. La de más alta energía se propaga a lo largo del segmento $\overline{HH-BA}$ y la siguiente a lo largo de $\overline{AA-HA}$.

¹STM corresponde a las siglas en inglés *Scanning Tunneling Microscopy*.

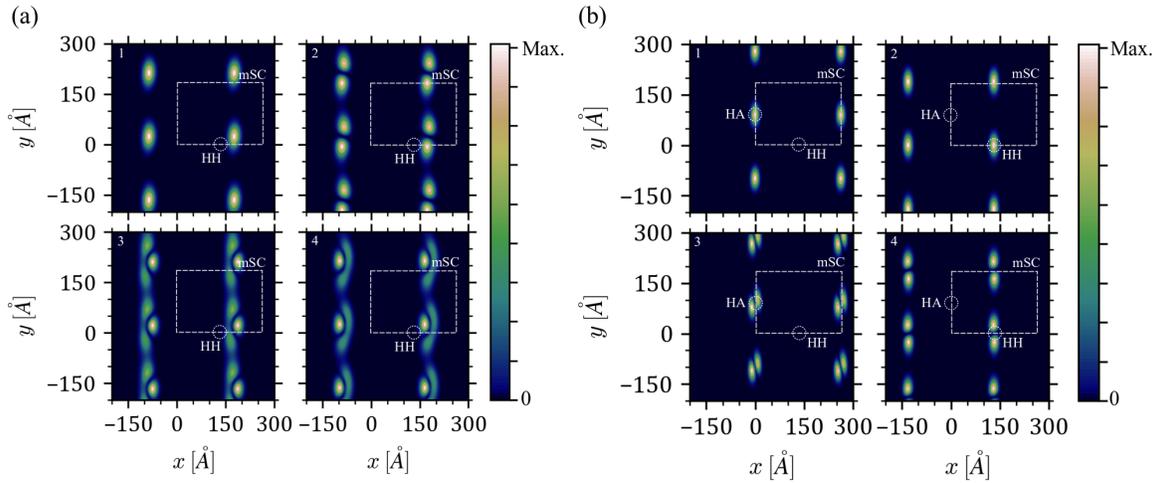


Figura 4.7: Distribución espacial de los primeros 4 eigenestados de (a) conducción y (b) valencia para $\theta = 1^\circ$. Cada panel corresponde al modulo al cuadrado de la función de onda promediada en toda la mZB. Se ilustra la región correspondiente a la mSC y se etiqueta la región del apilamiento en la que se localiza cada estado.

Como se ha discutido, los ángulos de rotación entre capas $\theta = 1^\circ$ y $\theta = 4^\circ$ son representativos de dos regímenes electrónicos distintos, por lo que se espera que al aumentar gradualmente el ángulo entre capas se llegue del régimen de estados localizados a estados cuasi-1D. La transición entre regímenes se describió brevemente en la Sección 4.2.1, en donde el aumento de θ implica una reducción gradual de la dimensión espacial de los pozos de confinamiento del potencial de moiré, hasta eventualmente perder su capacidad de localizar a los estados de menor energía y formar estados confinados en una dimensión. Al considerar interacciones en el régimen de ángulos pequeños, la degeneración de espín en los estados de conducción y valencia sugiere la realización de un modelo de Hubbard SU(2), al igual que ocurre con las bicapas de dicalcogenuros de metales de transición rotadas [15, 72, 80, 81]. Por lo tanto, a este régimen se le asigna el nombre de *régimen de Hubbard*. Por otra parte, las interacciones en el régimen de ángulos grandes inducen un comportamiento de líquidos de Tomonaga-Luttinger acoplados [82–84], por lo que se referirá a este como *régimen de Tomonaga-Luttinger*.

4.3.2. Cruce entre regímenes de dimensionalidad

Ya que el modelo continuo desarrollado es válido mientras se cumpla la condición de ángulos pequeños ($\theta \lesssim 6^\circ$), es posible establecer cuantitativamente el cruce entre el régimen de Hubbard y el régimen de Tomonaga-Luttinger. Como primer indicador, se consideró el ancho de banda del estado de conducción de menor energía y el estado de valencia de mayor energía. Ya que los estados localizados están caracterizados por bandas planas, se utilizará una resolución experimental típica de 10 meV para definir el umbral de ancho de banda para el cruce a una banda dispersiva. En la Fig. 4.9(a) se muestra el ancho de banda de conducción

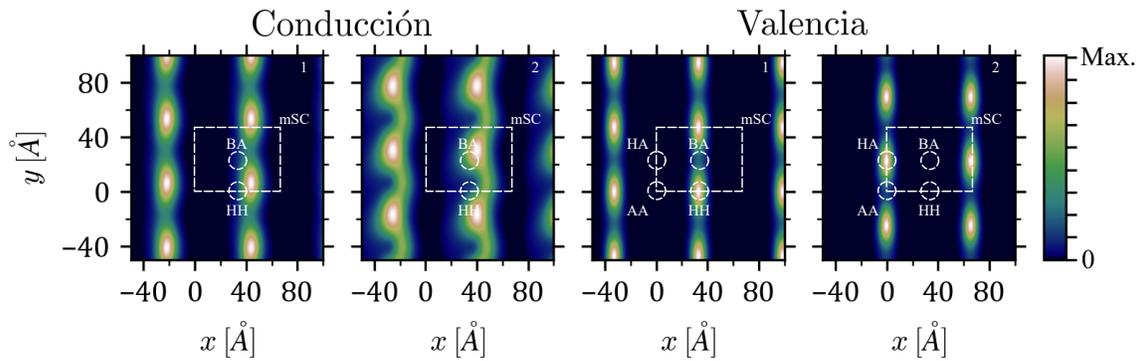


Figura 4.8: Distribución espacial de los primeros dos eigenestados de conducción (izquierda) y valencia (derecha) para $\theta = 4^\circ$. Se muestra el módulo al cuadrado de la función de onda promediado en toda la mZB. Todas las minibandas corresponden a estados cuasi-1D que se propagan en la dirección \hat{y} .

y valencia para distintos valores de θ entre 1° y 5° . El cruce entre regímenes para la banda de conducción ocurre para $\theta = 2.85^\circ$, mientras que para la banda de valencia ocurre en $\theta = 2.6^\circ$.

Un segundo indicador se puede construir directamente de la distribución espacial de los estados, en donde se observa que los estados localizados ocupan progresivamente la región entre sitios de confinamiento. A partir de este hecho, se define el coeficiente de deslocalización

$$R_{\text{loc}} \equiv \frac{|\overline{|\psi(\mathbf{r}_{\text{inter}})|^2}|}{|\overline{|\psi(\mathbf{r}_{\text{max}})|^2}|}, \quad (4.51)$$

en donde $|\overline{|\psi(\mathbf{r})|^2}|$ es el módulo cuadrado de la función de onda en el punto \mathbf{r} promediada en toda la mZB. La posición \mathbf{r}_{max} corresponde a los sitios de localización en el régimen de Hubbard, mientras que $\mathbf{r}_{\text{inter}} \equiv \mathbf{r}_{\text{max}} + \frac{1}{2}\mathbf{a}_1^M$ representa el punto medio con respecto al siguiente sitio de confinamiento en la dirección \hat{y} . Es fácil notar que, en el régimen en Hubbard, $R_{\text{loc}} = 0$, mientras que para una minibanda completamente deslocalizada $R_{\text{loc}} = 1$. Para definir el cruce entre regímenes en términos del coeficiente de deslocalización se estableció el umbral como una diferencia de un orden de magnitud entre $|\overline{|\psi(\mathbf{r}_{\text{inter}})|^2}|$ y $|\overline{|\psi(\mathbf{r}_{\text{max}})|^2}|$, es decir, $R_{\text{loc}} = 0.1$. En la Fig. 4.9(b) se muestra R_{loc} en función de θ . Los cruces encontrados corresponden a $\theta = 2.5^\circ$ y $\theta = 3^\circ$ para las minibandas de conducción y valencia, respectivamente. Los dos indicadores considerados muestran que el rango de ángulos de transición entre regímenes de dimensionalidad electrónica está dado por $2.5^\circ < \theta < 3^\circ$.

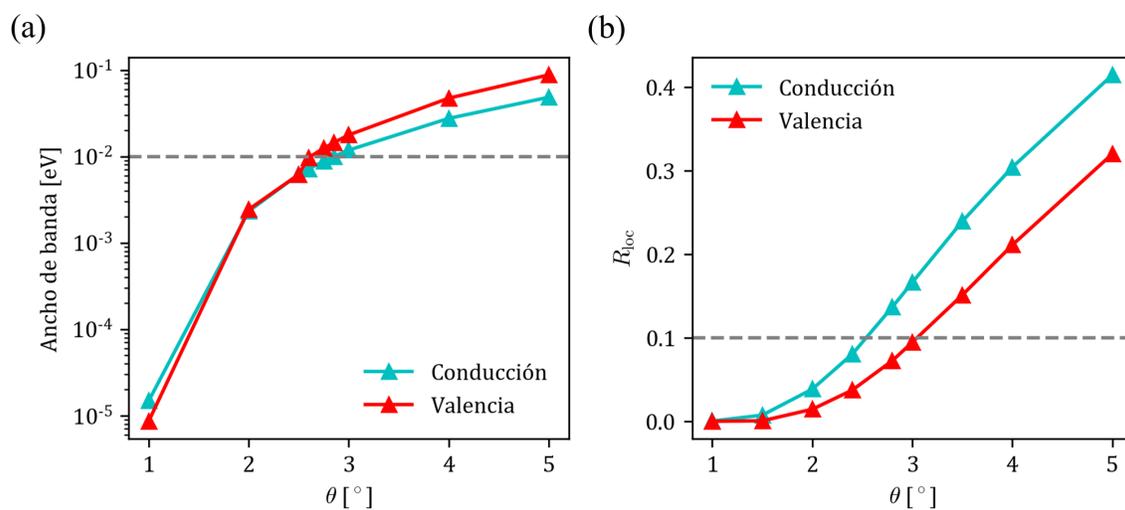


Figura 4.9: (a) Ancho de banda para la banda de conducción de menor energía y la banda de valencia de mayor energía y (b) coeficiente de deslocalización R_{loc} a lo largo de la dirección \hat{y} en función del ángulo de rotación θ entre capas. En ambas gráficas se muestra con línea punteada el umbral de transición entre regímenes.

Capítulo 5

Excitones de moiré en bicapas de fosforeno rotadas

Como se discutió en la Capitulo 3, gran parte del interés en los sistemas basados en fosforeno se debe a sus propiedades ópticas, la cuales son dictadas por las transiciones directas en el punto Γ y dominadas por la formación de excitones 2D. Dado que para la bicapa de fosforeno se mantiene la presencia de una brecha directa, la energía de las excitaciones permanecerá descrita por la brecha de energía y las energías de enlace de los excitones. A diferencia del caso de una monocapa, en donde el sistema electrón-hueco necesariamente se encuentra confinado a una sola capa, la bicapa cuenta con cuatro configuraciones espaciales distintas para los excitones: dos en las que el par electrón-hueco están en la misma capa, conocidos como excitones *intracapa* (X), y dos en las que el electrón y el hueco se localizan en capas distintas, llamados excitones *intercapa* (IX). En la Fig. 5.1 se muestran las configuraciones de excitones descritas. Naturalmente, en ausencia de acoplamiento intercapa, los Xs y los IXs son objetos independientes. Sin embargo, al introducir los efectos de hibridación entre bandas, los estados resultantes son una mezcla de los dos tipos de excitones, por lo que reciben el nombre de excitones *hibridizados* (hX) [13, 79].

El escenario que se busca estudiar es el de excitones en patrones de moiré de larga periodicidad presentes en las bicapas de fosforeno rotadas. Para ángulos de rotación $\theta \ll 1$, es posible establecer una diferencia de escala de longitud entre la dimensión de los excitones y la periodicidad de la superred ($a_B \ll a_i^M$). En este caso es posible considerar a los excitones como partículas puntuales localizadas en su centro de masa. Dentro de esta aproximación, los efectos de moiré se manifestarán únicamente en los estados del centro de masa de los excitones hibridizados [56, 70].

5.1. Hamiltoniano de moiré excitónico

Para describir a los excitones en bicapas de fosforeno rotadas, cuyas propiedades electrónicas se modelan a través del Hamiltoniano continuo del Capítulo 4, es necesario realizar un cambio de la base de estados de conducción y valencia en cada capa a los estados excitónicos

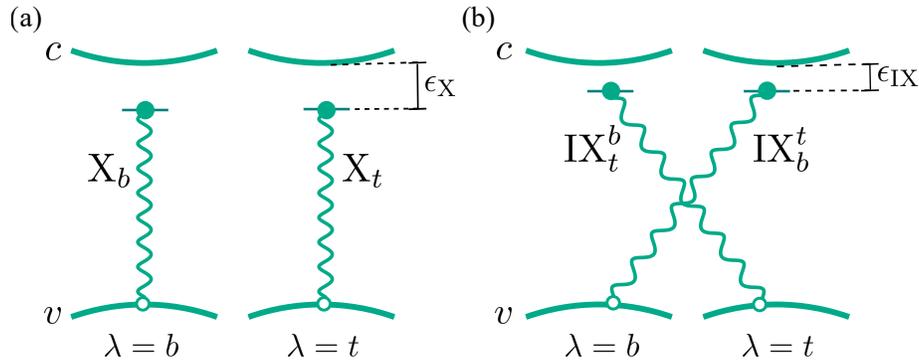


Figura 5.1: Esquema con las configuraciones de excitones (a) intracapa e (b) intercapa, ilustrando la energía del estado que considera la brecha de energía y la energía de enlace ϵ . Las líneas onduladas indican la interacción electrostática electrón-hueco.

con centro de masa (CM) libre. Mientras que, en ausencia de hibridación intercapa, el vector de onda \mathbf{Q} asociado al movimiento del CM es un buen número cuántico, al introducir los efectos del acoplamiento intra- e intercapa se obtiene nuevamente un acoplamiento entre estados cuya diferencia de momento satisface la condición de dispersión de Bragg establecida por el patrón de moiré. Los estados X e IXs posibles están dados en segunda cuantización por (Apéndice C)

$$|\mathbf{X}_\lambda(\mathbf{Q})\rangle_{n\bar{m}} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{S}}} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{X}_{n\bar{m}}(\mathbf{q}) c_{c\lambda}^\dagger(\mathbf{k}_e[\mathbf{q}, \mathbf{Q}]) c_{v\lambda}(\mathbf{k}_h[\mathbf{q}, \mathbf{Q}]) |\Omega\rangle, \quad (5.1a)$$

$$|\mathbf{IX}_\lambda^{\bar{\lambda}}(\mathbf{Q})\rangle_{n\bar{m}} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{S}}} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{Y}_{n\bar{m}}(\mathbf{q}) c_{c\bar{\lambda}}^\dagger(\mathbf{k}_e[\mathbf{q}, \mathbf{Q}]) c_{v\lambda}(\mathbf{k}_h[\mathbf{q}, \mathbf{Q}]) |\Omega\rangle, \quad (5.1b)$$

donde \mathbf{X}_λ denota el estado intracapa en la capa λ e $\mathbf{IX}_\lambda^{\bar{\lambda}}$ es el estado intercapa con hueco en λ y electrón en $\bar{\lambda}$. En estas expresiones $c_{\alpha\lambda}^\dagger(\mathbf{k})$ crea un electrón en la banda $\alpha = c, v$ de la capa λ con vector de onda \mathbf{k} ; \mathbf{q} es el vector de onda asociado al movimiento relativo electrón-hueco, y los vectores de onda del electrón \mathbf{k}_e y del hueco \mathbf{k}_h se expresan en términos de esta cantidad y de \mathbf{Q} ; $\tilde{X}_{n\bar{m}}(\mathbf{q})$ y $\tilde{Y}_{n\bar{m}}(\mathbf{q})$ representan la transformada de Fourier de las funciones de onda de movimiento relativo electrón-hueco con números cuánticos (n, \bar{m}) ; $|\Omega\rangle$ es el estado base neutro del sistema con todos los estados de valencia ocupados y los estados de conducción vacíos; y \mathcal{S} es la superficie de la muestra.

Para la construcción del Hamiltoniano excitónico es necesario calcular sus elementos de matriz utilizando los estados (5.1). La formulación explícita de estas expresiones requiere reescribir el Hamiltoniano (4.1) en segunda cuantización, que toma la forma

$$H = \sum_{\alpha=c,v} \sum_{\lambda=b,t} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \varepsilon_{\alpha, \mathbf{k}\mathbf{k}'}^\lambda c_{\alpha\lambda}^\dagger(\mathbf{k}) c_{\alpha\lambda}(\mathbf{k}') + \sum_{\alpha=c,v} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} [T_{\alpha, \mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\alpha b}^\dagger(\mathbf{k}) c_{\alpha t}(\mathbf{k}') + \text{H.c.}], \quad (5.2)$$

en donde se han abreviado los elementos de matriz $\varepsilon_{\alpha, \mathbf{k}\mathbf{k}'}^\lambda \equiv {}_\lambda \langle \phi_{\mathbf{k}} | \varepsilon_\alpha^\lambda | \phi_{\mathbf{k}'} \rangle_\lambda$ y $T_{\alpha, \mathbf{k}\mathbf{k}'} \equiv {}_b \langle \phi_{\mathbf{k}} | T_\alpha | \phi_{\mathbf{k}'} \rangle_t$, cuyas expresiones están dadas por (4.47) y (4.48), respectivamente. Considere

el elemento de matriz entre un excitón X con vector de onda \mathbf{Q} y un excitón IX con vector de onda \mathbf{Q}'

$$\begin{aligned} n\bar{m} \langle X_b(\mathbf{Q}) | H | IX_b^t(\mathbf{Q}') \rangle_{n'\bar{m}'} &= \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \tilde{X}_{n\bar{m}}^*(\mathbf{q}) \tilde{Y}_{n'\bar{m}'}(\mathbf{q}') T_{c, \mathbf{k}\mathbf{k}'} \\ &\times \langle \Omega | c_{vb}^\dagger(\mathbf{k}_h) c_{cb}(\mathbf{k}_e) c_{cb}^\dagger(\mathbf{k}) c_{ct}(\mathbf{k}') c_{ct}^\dagger(\mathbf{k}'_e) c_{vb}(\mathbf{k}'_h) | \Omega \rangle \quad (5.3) \\ &= \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \tilde{X}_{n\bar{m}}^*(\mathbf{q}) \tilde{Y}_{n'\bar{m}'}(\mathbf{q}') T_{c, \mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}'_e} \delta_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k}_h, \mathbf{k}'_h}. \end{aligned}$$

Resolviendo las ecuaciones planteadas por las deltas de Kronecker, se llega a las siguientes igualdades para cada componente

$$q_\zeta = k_\zeta - \frac{m_{c,\zeta}}{M_\zeta} Q_\zeta, \quad q'_\zeta = k'_\zeta - \frac{m_{c,\zeta}}{M_\zeta} Q'_\zeta, \quad k'_\zeta = k_\zeta + Q'_\zeta - Q_\zeta,$$

con $\zeta = x, y$. Entonces,

$$\begin{aligned} n\bar{m} \langle X_b(\mathbf{Q}) | H | IX_b^t(\mathbf{Q}') \rangle_{n'\bar{m}'} &= \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \tilde{X}_{n\bar{m}}^* \left(k_\zeta - \frac{m_{c,\zeta}}{M_\zeta} Q_\zeta \right) \tilde{Y}_{n'\bar{m}'} \left(k'_\zeta - \frac{m_{c,\zeta}}{M_\zeta} Q'_\zeta \right) T_{c, \mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k} + \mathbf{Q}' - \mathbf{Q}} \\ &= \frac{T_{c, \mathbf{Q}\mathbf{Q}'}}{S} \sum_{\mathbf{k}} \int d^2r d^2r' \exp \left[i \sum_{\zeta=x,y} \left(k_\zeta - \frac{m_{c,\zeta}}{M_\zeta} Q_\zeta \right) \zeta - i \sum_{\zeta'=x',y'} \left(k'_\zeta - \frac{m_{c,\zeta}}{M_\zeta} Q'_\zeta \right) \zeta' \right] \\ &\quad \times X_{n\bar{m}}^*(\mathbf{r}) Y_{n'\bar{m}'}(\mathbf{r}') \\ &= \frac{T_{c, \mathbf{Q}\mathbf{Q}'}}{S} \int d^2r d^2r' \exp \left[-i \sum_{\zeta=x,y} \frac{m_{c,\zeta}}{M_\zeta} Q_\zeta \zeta + i \sum_{\zeta'=x',y'} \left(Q_\zeta - \frac{m_{v,\zeta}}{M_\zeta} Q'_\zeta \right) \zeta' \right] \\ &\quad \times \left[\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \right] X_{n\bar{m}}^*(\mathbf{r}) Y_{n'\bar{m}'}(\mathbf{r}') \\ &= T_{c, \mathbf{Q}\mathbf{Q}'} \int d^2r \exp \left[i \sum_{\zeta=x,y} \frac{m_{v,\zeta}}{M_\zeta} (Q_\zeta - Q'_\zeta) \zeta \right] X_{n\bar{m}}^*(\mathbf{r}) Y_{n'\bar{m}'}(\mathbf{r}). \quad (5.4) \end{aligned}$$

Dado que el término $T_{c, \mathbf{Q}\mathbf{Q}'}$ es distinto de cero únicamente cuando \mathbf{Q} y \mathbf{Q}' satisfacen la condición de dispersión de Bragg asociada al patrón de moiré, entonces la escala de longitud del término $\mathbf{Q}' - \mathbf{Q}$ corresponde al inverso de la periodicidad de la superred. De esta forma, considerando la separación de escalas entre la dimensión de los excitones y la mSC, es posible tomar la aproximación envolvente sobre el término exponencial, obteniendo

$$n\bar{m} \langle X_b(\mathbf{Q}) | H | IX_b^t(\mathbf{Q}') \rangle_{n'\bar{m}'} \approx T_{c, \mathbf{Q}\mathbf{Q}'} \int d^2r X_{n\bar{m}}^*(\mathbf{r}) Y_{n'\bar{m}'}(\mathbf{r}) \equiv T_{c, \mathbf{Q}\mathbf{Q}'} I_{n\bar{m}}^{n'\bar{m}'}, \quad (5.5)$$

en donde se ha definido la integral de traslape intercapa

$$I_{n\bar{m}}^{n'\bar{m}'} \equiv \int d^2r X_{n\bar{m}}^*(\mathbf{r}) Y_{n'\bar{m}'}(\mathbf{r}). \quad (5.6)$$

Siguiendo un procedimiento análogo, el resto de elementos de matriz entre excitones X e IX resulta

$${}_{n\bar{m}}\langle X_t(\mathbf{Q}) | H | IX_t^b(\mathbf{Q}') \rangle_{n'\bar{m}'} \approx T_{c,\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} I_{n\bar{m}}^{n'\bar{m}'}, \quad (5.7a)$$

$${}_{n\bar{m}}\langle X_t(\mathbf{Q}) | H | IX_b^t(\mathbf{Q}') \rangle_{n'\bar{m}'} = {}_{n\bar{m}}\langle X_b(\mathbf{Q}) | H | IX_t^b(\mathbf{Q}') \rangle_{n'\bar{m}'} \approx -T_{v,\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} I_{n\bar{m}}^{n'\bar{m}'}. \quad (5.7b)$$

Por otra parte, bajo las mismas aproximaciones, los elementos de matriz entre excitones X_b en la misma configuración espacial son

$$\begin{aligned} & {}_{n\bar{m}}\langle X_b(\mathbf{Q}) | H | X_b(\mathbf{Q}') \rangle_{n'\bar{m}'} \\ &= \frac{1}{\mathcal{S}} \sum_{\alpha=c,v} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \tilde{X}_{n\bar{m}}^*(\mathbf{q}) \tilde{X}_{n'\bar{m}'}(\mathbf{q}') \varepsilon_{\alpha,\mathbf{k}\mathbf{k}'}^b \langle \Omega | c_{vb}^\dagger(\mathbf{k}_h) c_{cb}(\mathbf{k}_e) c_{\alpha b}^\dagger(\mathbf{k}) c_{\alpha b}(\mathbf{k}') c_{ct}^\dagger(\mathbf{k}'_e) c_{vb}(\mathbf{k}'_h) | \Omega \rangle \\ &= \frac{1}{\mathcal{S}} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \tilde{X}_{n\bar{m}}^*(\mathbf{q}) \tilde{X}_{n'\bar{m}'}(\mathbf{q}') (\varepsilon_{c,\mathbf{k}\mathbf{k}'}^b - \varepsilon_{v,\mathbf{k}\mathbf{k}'}^b) \delta(\mathbf{k}', \mathbf{k}'_e) \delta(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}) \delta(\mathbf{k}_h, \mathbf{k}'_h) \\ &= \frac{1}{\mathcal{S}} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \tilde{X}_{n\bar{m}}^* \left(k_\zeta - \frac{m_{c,\zeta}}{M_\zeta} Q_\zeta \right) \tilde{X}_{n'\bar{m}'} \left(k'_\zeta - \frac{m_{c,\zeta}}{M_\zeta} Q'_\zeta \right) (\varepsilon_{c,\mathbf{k}\mathbf{k}'}^b - \varepsilon_{v,\mathbf{k}\mathbf{k}'}^b) \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k} + \mathbf{Q}' - \mathbf{Q}} \\ &\approx [(\varepsilon_c^{b(0)} - \varepsilon_v^{b(0)}) \delta_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} + \delta\varepsilon_{c,\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} - \delta\varepsilon_{v,\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}] \int d^2r X_{n\bar{m}}^*(\mathbf{r}) X_{n'\bar{m}'}(\mathbf{r}) \\ &\equiv [\mathcal{E}_{X_b}^{(0)}(\mathbf{Q}) \delta_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} + \delta\varepsilon_{c,\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} - \delta\varepsilon_{v,\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}] J_{n\bar{m}}^{n'\bar{m}'}, \end{aligned} \quad (5.8)$$

con la definición del traslape entre funciones intracapa

$$J_{n\bar{m}}^{n'\bar{m}'} \equiv \int d^2r X_{n\bar{m}}^*(\mathbf{r}) X_{n'\bar{m}'}(\mathbf{r}), \quad (5.9)$$

y la energía de excitación electrón-hueco en la vecindad del punto Γ

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{X_{b/t}}^{(0)}(\mathbf{Q}) &= \varepsilon_c^{b(0)} - \varepsilon_v^{b(0)} \\ &= \delta E_{ct} + \delta\varepsilon_c^{(0)} - \delta\varepsilon_v^{(0)} + \frac{\hbar^2 |(\mathcal{R}_{\pm\theta/2}\mathbf{Q}) \cdot \hat{\mathbf{x}}|^2}{2M_x} + \frac{\hbar^2 |(\mathcal{R}_{\pm\theta/2}\mathbf{Q}) \cdot \hat{\mathbf{y}}|^2}{2M_y} + \epsilon_X, \end{aligned} \quad (5.10)$$

la cual se ha expresado en términos del momento del CM y se ha reemplazado la energía cinética del movimiento relativo por la energía ϵ_X del estado ligado electrón-hueco intracapa. De igual manera, los elementos de matriz del resto de excitones con la misma configuración son

$${}_{n\bar{m}}\langle X_t(\mathbf{Q}) | H | X_t(\mathbf{Q}') \rangle_{n'\bar{m}'} = [\mathcal{E}_{X_t}^{(0)}(\mathbf{Q}) \delta_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} + \delta\varepsilon_{c,\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} - \delta\varepsilon_{v,\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}] J_{n\bar{m}}^{n'\bar{m}'}, \quad (5.11a)$$

$${}_{n\bar{m}}\langle \text{IX}_{\lambda}^{\bar{\lambda}}(\mathbf{Q}) | H | \text{IX}_{\lambda}^{\bar{\lambda}}(\mathbf{Q}') \rangle_{n'\bar{m}'} = [\mathcal{E}_{\text{IX}}^{(0)}(\mathbf{Q})\delta_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} + \delta\varepsilon_{c,\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} - \delta\varepsilon_{v,\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}] L_{n\bar{m}}^{n'\bar{m}'}, \quad (5.11b)$$

donde

$$L_{n\bar{m}}^{n'\bar{m}'} \equiv \int d^2r Y_{n\bar{m}}^*(\mathbf{r}) Y_{n'\bar{m}'}(\mathbf{r}), \quad (5.12)$$

y

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{IX}}^{(0)}(\mathbf{Q}) &= \varepsilon_c^{\bar{\lambda}(0)} - \varepsilon_v^{\lambda(0)} \\ &= \delta E_{\text{ct}} + \delta\varepsilon_c^{(0)} - \delta\varepsilon_v^{(0)} + \frac{\hbar^2 Q_x^2}{2M_x} + \frac{\hbar^2 Q_y^2}{2M_y} + \epsilon_{\text{IX}}, \end{aligned} \quad (5.13)$$

con ϵ_{IX} la energía de enlace de los excitones intercapa. Los elementos de matriz descritos permiten la diagonalización del Hamiltoniano (4.1) en la base de excitones.

5.1.1. Problema de movimiento relativo

El cálculo de los elementos de matriz descritos permite el cálculo de la estructura de bandas excitónicas para la bicapa de fosforeno rotada. Sin embargo, las expresiones involucran el espectro de energía y las eigenfunciones de los excitones en sus dos configuraciones espaciales (X e IX), lo cual requiere la solución del problema de movimiento relativo electrón-hueco en ambos casos. A diferencia del problema estudiado en el Capítulo 3, los potenciales de interacción entre portadores de carga corresponden a un sistema de dos capas con susceptibilidad eléctrica en el plano κ y separadas una distancia d , los cuales se obtienen de la ecuación matricial (3.8). Las ecuaciones planteadas son

$$\rho_1(\mathbf{q})e^{-q\bar{d}} = \frac{\tilde{\varepsilon}r_*q^2e^{-q\bar{d}}}{2\pi}\phi_1(\mathbf{q}) + \frac{\tilde{\varepsilon}q}{2\pi}(1+r_*q)\phi_2(\mathbf{q}), \quad (5.14a)$$

$$\rho_2(\mathbf{q}) = \frac{\tilde{\varepsilon}q}{2\pi}(1+r_*q)\phi_1(\mathbf{q}) + \frac{\tilde{\varepsilon}r_*q^2e^{-q\bar{d}}}{2\pi}\phi_2(\mathbf{q}), \quad (5.14b)$$

cuyas soluciones para ϕ_1 y ϕ_2 son

$$\phi_1(\mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\tilde{\varepsilon}q} \frac{1+r_*q - qr_*e^{-2q\bar{d}}}{(1+r_*q)^2 - r_*^2q^2e^{-2q\bar{d}}} \rho_1(\mathbf{q}), \quad (5.15a)$$

$$\phi_2(\mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\tilde{\varepsilon}q} \frac{e^{-q\bar{d}}}{(1+r_*q)^2 - r_*^2q^2e^{-2q\bar{d}}} \rho_1(\mathbf{q}). \quad (5.15b)$$

La interacción resultante \mathcal{V} entre portadores en la misma capa y la interacción intercapa \mathcal{W} tienen las siguientes componentes de Fourier

$$\mathcal{V}(\mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\tilde{\varepsilon}q} \frac{1+r_*q - qr_*e^{-2q\bar{d}}}{(1+r_*q)^2 - r_*^2q^2e^{-2q\bar{d}}}, \quad (5.16a)$$

$$\mathcal{W}(\mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\tilde{\epsilon}q} \frac{e^{-q\tilde{d}}}{(1+r_*q)^2 - r_*^2q^2e^{-2q\tilde{d}}}. \quad (5.16b)$$

Las expresiones anteriores no tienen una forma analítica cerrada al aplicar una transformada de Fourier al espacio real, por lo que se trabajarán en espacio recíproco los términos relacionados a los potenciales.

Para la solución de la ecuación de Wannier (3.16) con las interacciones (5.16) se aplicará el método de diagonalización directa descrito en el Capítulo 3, en el cual se expresa la función de onda de la forma (3.19). Los elementos de matriz asociados a la energía cinética anisotrópica permanecen idénticos, cuyas expresiones son (3.22a) y (3.22b), mientras que los elementos de matriz de la energía potencial son

$$\begin{aligned} U_{jj'}^{mm'} &= \delta_{m,m'} \int_0^\infty dr r^{2|m|+1} e^{-(\beta_j+\beta_{j'})r} U(r) \\ &= \frac{\delta_{m,m'}}{2\pi} \int d^2r f_{jj'}^m(r) U(r), \end{aligned} \quad (5.17)$$

en donde U es cualquiera de los potenciales (5.16) y se ha definido $f_{jj'}^m(r) \equiv r^{2|m|} e^{-(\beta_j+\beta_{j'})r}$. Escribiendo ambas funciones en la integral en términos de sus componentes de Fourier,

$$f_{jj'}^m(r) = \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} f_{jj'}^m(q), \quad U(r) = \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} U(q),$$

con

$$\begin{aligned} f_{jj'}^m(q) &= \int d^2r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} f_{jj'}^m(r) \\ &= \int_0^\infty dr r f_{jj'}^m(r) \int d\varphi e^{-iqr \cos \varphi} \\ &= 2\pi \int_0^\infty dr r f_{jj'}^m(r) J_0(qr) \\ &= \frac{2\pi}{(\beta_j + \beta_{j'})^{2|m|+2}} \Gamma(2|m| + 2) {}_2F_1 \left(|m| + 1, |m| + \frac{3}{2}; 1; -q^2(\beta_j + \beta_{j'})^{-2} \right), \end{aligned} \quad (5.18)$$

se obtiene

$$\begin{aligned} U_{jj'}^{mm'} &= \frac{1}{2\pi} \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \int \frac{d^2q'}{(2\pi)^2} f_{jj'}^m(q') U(q) \int d^2r e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dq q f_{jj'}^m(-q) U(q). \end{aligned} \quad (5.19)$$

La función dentro de la integral tiene un buen comportamiento en todo el dominio, por lo que es posible evaluar numéricamente los elementos de matriz.

Note que, dada la dependencia de los potenciales con respecto a la distancia intercapa d , se tiene un espectro de energía y funciones de onda excitónicas dependientes de la posición en

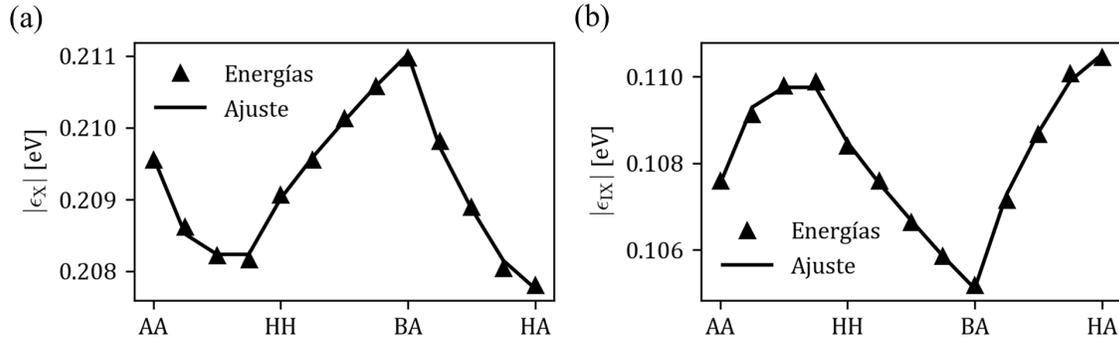


Figura 5.2: Magnitud de energías de enlace en función del apilamiento de excitones (a) intracapa e (b) intercapa para una bicapa de fosforeno encapsulada en hBN. Las energías calculadas a partir del método de diagonalización directa se muestran con triángulos y el ajuste (5.21) con líneas sólidas.

el patrón de moiré. La estrategia adoptada es la misma que se describió en la formulación del Hamiltoniano continuo, que consiste en explotar la separación de escalas entre la dimensión de los excitones y la superred. En esta aproximación, es posible resolver el problema de eigenvalores generalizado para las 13 distancias intercapa representativas mostradas en la Fig. 4.3(a) e interpolar las cantidades de interés.

Se encontró convergencia en los primeros 10 niveles de energía de los excitones X e IX al considerar nuevamente $m_{\max} = 10$ y un total de $N = 30$ funciones para cada valor del número cuántico m . En la Fig. 5.2 se muestran las energías de enlace de los excitones X e IX para los 13 distintos apilamientos representativos. El ambiente dieléctrico considerado fue el de una bicapa de fosforeno encapsulada en hBN. Naturalmente, dada la separación espacial de los portados de carga, las energías de enlace de los excitones IX son menores que las obtenidas para excitones X. Se observa que la modulación de las energías del caso IX muestra un perfil opuesto a la distancia intercapa d (Fig. 4.3(a)), esto debido a que el aumento de la separación entre capas se refleja en una disminución en la fuerza de la interacción electrostática electrón-hueco. En los excitones X se presenta el comportamiento contrario, cuyo perfil tiene la misma forma que d . Esto se debe a que la disminución en la distancia intercapa se traduce en un mayor apantallamiento entre portadores en la misma capa, reduciendo la energía de enlace.

Al igual que en el estudio de excitones en monocapas, se caracterizó la extensión espacial a lo largo de los ejes \hat{x} y \hat{y} a través del cálculo de las cantidades $L_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle}$ y $L_y = \sqrt{\langle y^2 \rangle}$ para el excitón de menor energía. En la Fig. 5.3 se muestran los resultados para los excitones X e IX, calculados a partir de las expresiones (3.24) y (3.25). Se destaca el hecho de que, a pesar de que L_x y L_y muestran un perfil de variación, su fluctuación es relativamente baja. Para los excitones X, la variación de L_x y L_y corresponde a $\pm 0.03 \text{ \AA}$ y $\pm 0.05 \text{ \AA}$, respectivamente, mientras que para excitones IX se tiene $\pm 0.2 \text{ \AA}$ y $\pm 0.3 \text{ \AA}$. Por esto es posible inferir que los excitones mantienen una estructura espacial aproximadamente constante en la mSC. La magnitud de las energías de enlace de los excitones X se refleja en una menor dimensión en comparación con los excitones IX. Así, la condición de separación de escalas entre los

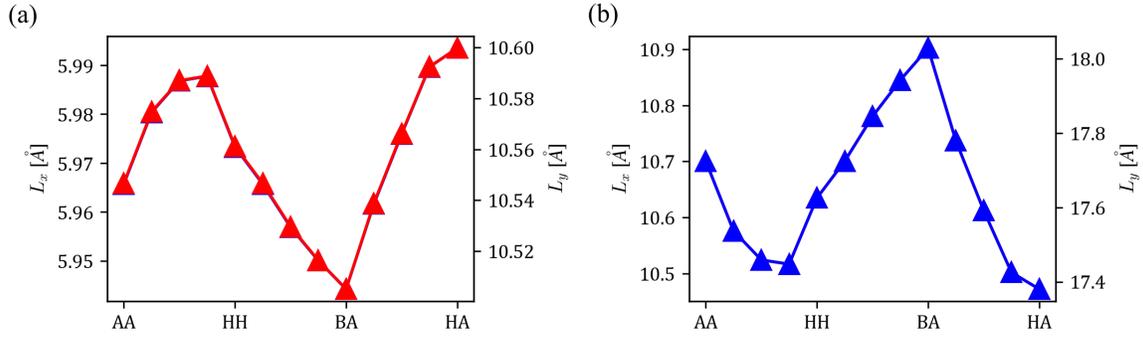


Figura 5.3: Longitudes características $L_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle_{1s}}$ (eje izquierdo) y $L_y = \sqrt{\langle y^2 \rangle_{1s}}$ (eje derecho) en función del apilamiento para excitones (a) intracapa e (b) intercapa a lo largo de la mSC en la bicapa de fosforeno rotada encapsulada en hBN.

excitones y la mSC es determinada por las dimensiones de IX (comparar con Fig. 2.5).

Finalmente, el espectro de energía para excitones X muestra que el espaciamiento entre los estados $1s$ y los estados $2s$ y $2p$ es ~ 150 meV y ~ 125 meV, respectivamente. Por otra parte, para los excitones IX las diferencias de energía son ~ 60 meV y ~ 40 meV. Debido a esta separación de energía, para ángulos de rotación pequeños el traslape entre el excitón de menor energía y los estados excitados es despreciable. Por esta razón, para la discusión de las propiedades excitónicas de baja energía se restringirá la discusión a los estados $1s$. En este caso, $J_{10}^{10} = L_{10}^{10} = 1$, mientras que $I_{10}^{10} = I(\mathbf{r}_0)$ depende del apilamiento. A partir de dos eigenfunciones de la forma (3.19), cuyos coeficientes se denotan por $\{a_{jm}\}$ y $\{b_{jm}\}$, las integrales (5.6) resultan

$$\begin{aligned}
 I_{10}^{10} &= \sum_{m,m'} \sum_{j,j'=1}^N a_{jm}^* b_{j'm'} \int d^2r \phi_{jm}^*(\mathbf{r}) \phi_{j'm'}(\mathbf{r}) \\
 &= \sum_m \sum_{j,j'=1}^N a_{jm}^* b_{j'm} \frac{\Gamma(2|m|+2)}{(\beta_j + \beta_{j'})^{2|m|+2}}.
 \end{aligned} \tag{5.20}$$

5.1.2. Estructura de bandas

Para incorporar al modelo la variación espacial de las energías de enlace, se propone una interpolación análoga a la introducida para la distancia intercapa $d(\mathbf{r}_0)$, i.e.

$$\epsilon(\mathbf{r}_0) = \epsilon_0 + \sum_{n=1}^4 [\epsilon_n^s \cos(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0) + \epsilon_n^a \text{sen}(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0)]. \tag{5.21}$$

Los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 5.1 y se grafican en comparación con las energías calculadas en la Fig. 5.2. Este perfil de potencial adicional acopla estados de

Tabla 5.1: Parámetros de la interpolación (5.21) para la energía de enlace (meV) de los excitones X e IX.

| n | ϵ_X^s | ϵ_X^a | ϵ_{IX}^s | ϵ_{IX}^a |
|-----|-------------------------------|----------------|--------------------------------|-------------------|
| 1 | 0.030 | 0.157 | -0.072 | 0.142 |
| 2 | 0.714 | 0.800 | -1.189 | -1.336 |
| 3 | -0.466 | -0.047 | 0.757 | 0.268 |
| 4 | -0.477 | 0.296 | 0.809 | -0.267 |
| | $\epsilon_0^{(X)} = -209.392$ | | $\epsilon_0^{(IX)} = -107.833$ | |

excitones de la forma

$$\begin{aligned} \langle X_b(\mathbf{Q}) | \epsilon_X | X_b(\mathbf{Q}') \rangle &= \epsilon_0^{(X)} \delta_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^4 \left\{ (\epsilon_{X,n}^s + i\epsilon_{X,n}^a) \delta_{\mathbf{Q},\mathbf{Q}'+\mathbf{g}_n} + (\epsilon_{X,n}^s - i\epsilon_{X,n}^a) \delta_{\mathbf{Q},\mathbf{Q}'-\mathbf{g}_n} \right\} \\ &\equiv \epsilon_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{(X)}, \end{aligned} \quad (5.22)$$

y de igual manera para el resto de configuraciones. En cambio, al calcular $I(\mathbf{r}_0)$ a lo largo de la mSC, se obtienen valores entre 0.8923 y 0.9082, que generan fluctuaciones despreciables al multiplicar a los términos de tunelamiento T_α . Por lo tanto, se considerará el promedio de los 13 valores calculados $\bar{I} = 0.9014$ en los elementos de matriz (5.5) y (5.7). Esto resulta en el siguiente Hamiltoniano:

$$H = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_X & 0 & \tilde{T}_c & -\tilde{T}_v \\ 0 & \mathcal{E}_X & -\tilde{T}_v & \tilde{T}_c \\ \tilde{T}_c & -\tilde{T}_v & \mathcal{E}_{IX} & 0 \\ -\tilde{T}_v & \tilde{T}_c & 0 & \mathcal{E}_{IX} \end{pmatrix}, \quad (5.23)$$

con el ordenamiento de base $\{|X_b\rangle, |X_t\rangle, |IX_b^t\rangle, |IX_t^b\rangle\}$ y los términos de tunelamiento renormalizados $\tilde{T}_\alpha = \bar{I}T_\alpha$. Los términos diagonales corresponden a los elementos de matriz

$$\mathcal{E}_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} \equiv \mathcal{E}^{(0)}(\mathbf{Q}) \delta_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} + \delta\epsilon_{c,\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} - \delta\epsilon_{v,\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} + \epsilon_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}. \quad (5.24)$$

El estado base resultante de la diagonalización de la matriz (5.23) en el punto Γ de la ZB representa un potencial de norma efectivo para los excitones. En la Fig. 5.4 se muestra el perfil de potencial de moiré para $\theta = 1^\circ$. Se espera que, para ángulos suficientemente pequeños, se obtengan estados confinados en las regiones azules del potencial (regiones de apilamiento HH), y a medida que aumenta θ , se llegue a un régimen de estados que se propagan en una dimensión, de forma análoga al caso de los portadores de carga, discutido en la Sección 4.3.1.

Para la diagonalización de (5.23) se emplea de nuevo un esquema de doblado de bandas, en donde se proyectan todos los estados con vector de onda \mathbf{Q}' del CM a un vector \mathbf{Q} en la

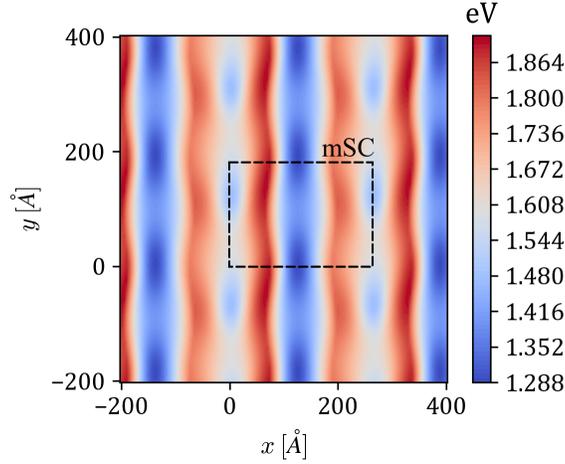


Figura 5.4: Perfil de potencial de moiré para los excitones de baja energía en una bicapa de fosforeno rotada por $\theta = 1^\circ$.

mZB a través de la relación $\mathbf{Q}' = \mathbf{Q} + \mu\mathbf{g}_1 + \nu\mathbf{g}_2 \equiv \mathbf{Q}_{\mu\nu}$, con $\mu, \nu \in \mathbb{Z}$. Para cada vector $\mathbf{Q} \in \text{mZB}$ existe entonces un problema de eigenvalores definido en términos de excitones caracterizados por los índices (μ, ν) . La solución en cada punto resulta en un conjunto de n eigenestados, los cuales se interpretan como excitones hibridizados:

$$|\text{hX}(\mathbf{Q})\rangle_n = \sum_{\mu, \nu} \left[\mathcal{A}_{\mu\nu}^n(\mathbf{Q}) |\text{X}_b(\mathbf{Q}_{\mu\nu})\rangle + \mathcal{B}_{\mu\nu}^n(\mathbf{Q}) |\text{X}_t(\mathbf{Q}_{\mu\nu})\rangle + \mathcal{C}_{\mu\nu}^n(\mathbf{Q}) |\text{IX}_b^t(\mathbf{Q}_{\mu\nu})\rangle + \mathcal{D}_{\mu\nu}^n(\mathbf{Q}) |\text{IX}_t^b(\mathbf{Q}_{\mu\nu})\rangle \right]. \quad (5.25)$$

Para cuantificar el nivel de hibridización de los estados, se introduce la cantidad

$$\Pi_n(\mathbf{Q}) = \sum_{\mu, \nu} \left[|\mathcal{C}_{\mu\nu}^n(\mathbf{Q})|^2 + |\mathcal{D}_{\mu\nu}^n(\mathbf{Q})|^2 - |\mathcal{A}_{\mu\nu}^n(\mathbf{Q})|^2 - |\mathcal{B}_{\mu\nu}^n(\mathbf{Q})|^2 \right], \quad (5.26)$$

tal que $\Pi = +1$ corresponde a un estado puramente intercapa y $\Pi = -1$ a un estado puramente intracapa. Para el caso $-0.5 \leq \Pi \leq 0.5$ se tienen excitones fuertemente hibridizados.

La estructura de bandas excitónicas para bicapas de fosforeno rotadas se muestra en la Fig. 5.5, mostrando los casos $\theta = 1^\circ$ y $\theta = 5^\circ$. Las dispersiones se grafican a lo largo de la trayectoria de alta simetría $\overline{\gamma x s y \gamma}$ en la mZB rectangular (ver Fig. 2.4(c)). A $\theta = 1^\circ$, se obtienen múltiples minibandas excitónicas completamente planas, que indica que los excitones tienen velocidades de grupo nulas y que el salto entre superceldas de moiré vecinas está completamente suprimido. Estas bandas se interpretan como estados cero-dimensionales localizados por el potencial de moiré análogos a un arreglo de puntos cuánticos. En la Fig. 5.6(a) se muestra el módulo cuadrado de la función de onda de los excitones hX para las 4 primeras minibandas. La región de localización de los estados corresponde a los mínimos del potencial (Fig. 5.4). Note que, para este ángulo de rotación, la profundidad y dimensión de los

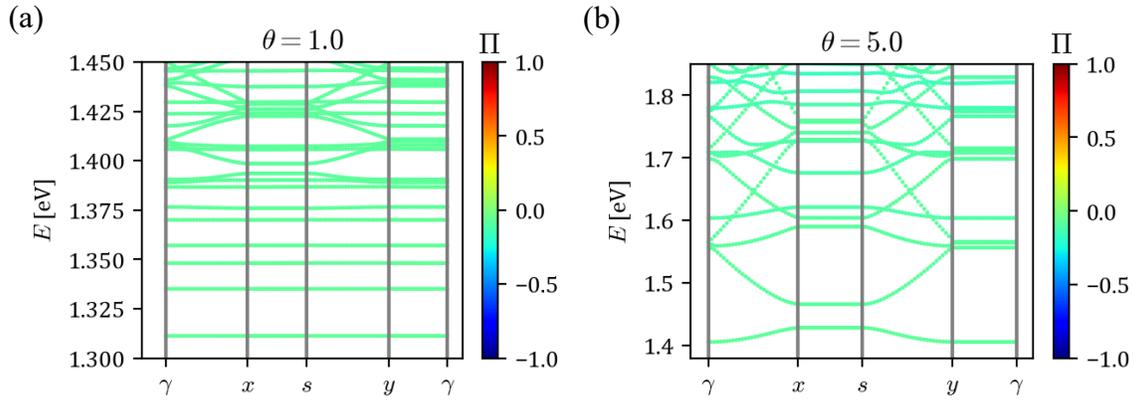


Figura 5.5: Estructura de minibandas de excitones en bicapas de fosforeno rotadas por (a) $\theta = 1^\circ$ y (b) $\theta = 5^\circ$ encapsuladas en hBN. El código de colores en las bandas corresponde al coeficiente de hibridación (5.26).

pozos de potencial son tales que producen 8 estados localizados. Finalmente, la polarización Π de las bandas muestra un comportamiento constante en la mZB dentro del rango de energías de interés, indicando la formación de excitones fuertemente hibridados con $\Pi \sim -0.064$.

Para $\theta = 5^\circ$, se obtienen minibandas que adquieren un carácter dispersivo en la dirección \hat{y} , permaneciendo planas en la dirección \hat{x} . Como es de esperarse de los resultados para estados de electrones y huecos del Capítulo 4, también existe un régimen en el que los excitones forman arreglos de estados cuasi-1D. En la Fig. 5.6(b) se muestra el módulo cuadrado de la función de onda de las primeras dos minibandas promediadas en la mZB. Los estados unidimensionales conectan las regiones de alta simetría HH y BA. La hibridación de los estados se mantiene en un régimen de excitones fuertemente hibridados con $\Pi \sim -0.074$. Se obtuvo una ligera disminución de este coeficiente en comparación con el caso $\theta = 1^\circ$, que es la tendencia esperada ya que un menor número de minibandas en la región de baja energía implica un menor acoplamiento entre excitones X e IX. El aumento de θ incrementa la participación de los excitones X en los estados de menor energía.

Para delimitar los regímenes de dimensionalidad de los excitones en la bicapa de fosforeno rotada, se calculó la evolución del ancho de banda del estado de menor energía en función de θ (Fig. 5.7). Tomando como umbral de transición un ancho de banda de 10 meV para distinguir el régimen de excitones localizados a estados cuasi-1D, se obtuvo que el ángulo en el que se cruza este límite es $\theta = 4^\circ$.

5.1.3. Efectos de un campo eléctrico

Una de las vías para modificar la estructura de bandas excitónicas y sintonizar las propiedades del material es a través de un campo eléctrico fuera del plano $\mathbf{E} = E_z \hat{z}$. En presencia de un campo eléctrico, los excitones experimentan un corrimiento de energía proporcional a su momento dipolar eléctrico proyectado en la dirección del campo. Ya que únicamente los excitones IX tienen un momento dipolar permanente $\ell_z = \mp ed(\mathbf{r}_0)$ ($-$ para IX_b^t y $+$

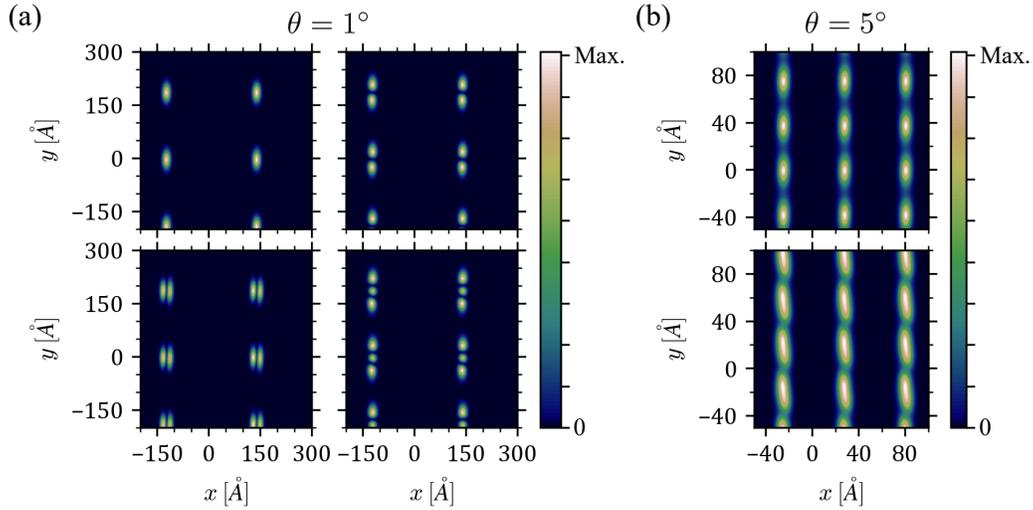


Figura 5.6: Distribución espacial (modulo al cuadrado de la función de onda promediada en la mZB) de los primeros eigenestados excitónicos en la bicapa de fosforeno rotada por (a) $\theta = 1^\circ$ y (b) $\theta = 5^\circ$. Para $\theta = 1^\circ$ se presentan los cuatro estados de menor energía y para $\theta = 5^\circ$ los dos primeros.

para IX_t^b), solo estos tendrán una contribución adicional dependiente del apilamiento en su energía. Considerando la interpolación (4.42) para distancia intercapa, la modulación de energía $\Delta E_z = -\ell_z E_z$ es

$$\Delta E_z(\mathbf{r}_0) = \pm e E_z \left\{ d_0 + \sum_{n=1}^4 [d_n^s \cos(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0) + d_n^a \text{sen}(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0)] \right\}, \quad (5.27)$$

desplazando a energías mayores a los excitones IX_b^t y a energías menores a los excitones IX_t^b . Esta contribución adicional entra en los términos diagonales \mathcal{E}_{IX} en (5.23) a través del acoplamiento

$$\begin{aligned} \langle \text{IX}_b^t(\mathbf{Q}) | \Delta E_z | \text{IX}_b^t(\mathbf{Q}') \rangle &= + e E_z \left\{ d_0 \delta_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^4 [(d_n^s + i d_n^a) \delta_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}' + \mathbf{g}_n} + (d_n^s - i d_n^a) \delta_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}' - \mathbf{g}_n}] \right\} \\ &\equiv \Delta E_{z, \mathbf{Q} \mathbf{Q}'}, \end{aligned} \quad (5.28)$$

y con signo opuesto para los términos IX_t^b .

5.2. Resonancias ópticas de moiré

La modulación del momento del CM de los excitones tiene un impacto directo en las firmas ópticas de las bicapas de fosforeno. Los procesos que involucran la interacción de excitones

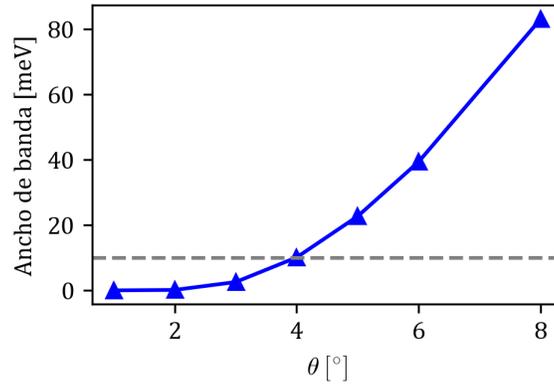


Figura 5.7: Ancho de banda del estado excitónico hX de menor energía en función del ángulo de rotación entre capas θ . Se muestra con línea punteada el umbral de transición (10 meV) entre regímenes de dimensionalidad del movimiento del CM.

con la luz se tratarán a través de un Hamiltoniano que caracteriza las transiciones interbanda en el punto Γ de las monocapas inducidas por el campo de radiación. Este Hamiltoniano de interacción luz-materia está dado en segunda cuantización por (Apéndice D)

$$H_{\text{LM}} = \frac{e\gamma_p}{\hbar c} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sum_{\boldsymbol{\xi}} \sqrt{\frac{8\pi\hbar c}{\mathcal{V}\xi}} [c_{e\lambda}^\dagger(\mathbf{k} + \boldsymbol{\xi}_{\parallel}) c_{v\lambda}(\mathbf{k}) a(\boldsymbol{\xi}) + \text{H.c.}], \quad (5.29)$$

donde H.c. denota el hermítico conjugado. En esta expresión, γ_p está dado por el elemento de matriz del momento p_y entre los estados de conducción y valencia evaluados en el punto Γ de la ZB; el operador $a^\dagger(\boldsymbol{\xi})$ crea un fotón con vector de onda $\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{\xi}_{\parallel} + \boldsymbol{\xi}_{\perp}$, el cual se separa en sus componentes paralela y perpendicular al plano, respectivamente; y $\mathcal{V} = \mathcal{S}\mathcal{L}$, con \mathcal{L} la altura de la cavidad óptica en la que está inmersa la bicapa. Es importante destacar que, debido a la separación espacial de los portadores de carga en los excitones IX, se tiene reducción en la probabilidad de transición óptica dipolar de estas cuasipartículas, resultando despreciable en comparación con la de su contraparte intracapa X. Por lo tanto, en el Hamiltoniano (5.29) solo se considera la creación y recombinación de pares electrón-hueco en la misma capa, lo cual es equivalente a tomar únicamente la interacción de la luz con los excitones X.

5.2.1. Absorción óptica

La estimación de la tasa de absorción de fotones en la bicapa de fosforeno rotada se realiza a través de la regla de oro de Fermi

$$\Gamma_i = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f | H_{\text{LM}} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i), \quad (5.30)$$

la cual caracteriza la probabilidad de transición por unidad de tiempo de un estado inicial $|i\rangle$ a un continuo de estados finales $|f\rangle$. El uso de esta expresión para calcular la absorción de

fotones en semiconductores es cuestionable debido a que el estado final no es un continuo sino un estado discreto, es decir, un excitón. La validez de este método se restringe al llamado *régimen de acoplamiento débil*, en donde se introduce el ancho de línea Lorentziano

$$\delta(E_f - E_i) \rightarrow \frac{\beta/\pi}{(E_f - E_i)^2 + \beta^2},$$

con β un ensanchamiento fenomenológico originado de las impurezas y desorden del sistema, el cual debe satisfacer $|\langle f | H_{LM} | i \rangle| \ll \beta$ [85]. La tasa de decaimiento de un estado de un solo fotón $|\xi\rangle \equiv a^\dagger(\xi) |\Omega\rangle$ en todos los estados de excitones hibridizados posibles es entonces

$$\Gamma(\xi) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{Q} \in \text{mZB}} \sum_n |{}_n \langle hX(\mathbf{Q}) | H_{LM} | \xi \rangle|^2 \frac{\beta/\pi}{(E_n(\mathbf{Q}) - \hbar c \xi)^2 + \beta^2}, \quad (5.31)$$

donde $E_n(\mathbf{Q})$ es la energía de la n -ésima minibanda en el vector de onda \mathbf{Q} . Considere los siguientes elementos de matriz

$$\begin{aligned} \langle X_\lambda(\mathbf{Q}) | H_{LM} | \xi \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{S}}} \frac{e\gamma_p}{\hbar c} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda', \xi'} \sqrt{\frac{8\pi\hbar c}{\mathcal{V}\xi}} \tilde{X}^*(\mathbf{q}) \\ &\quad \times \langle \Omega | c_{v\lambda}^\dagger(\mathbf{k}_h) c_{e\lambda}(\mathbf{k}_e) c_{c\lambda'}^\dagger(\mathbf{k} + \xi'_\parallel) c_{v\lambda'}(\mathbf{k}) a(\xi') a^\dagger(\xi) | \Omega \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{S}}} \frac{e\gamma_p}{\hbar c} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda', \xi'} \sqrt{\frac{8\pi\hbar c}{\mathcal{V}\xi}} \tilde{X}^*(\mathbf{q}) \delta_{\xi, \xi'} \delta_{\lambda, \lambda'} \delta_{q_\zeta - \frac{m_{v,\zeta}}{M_\zeta} Q_\zeta, k_\zeta - \xi'_\parallel, \zeta} \delta_{q_\zeta + \frac{m_{e,\zeta}}{M_\zeta} Q_\zeta, k_\zeta} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{S}}} \frac{e\gamma_p}{\hbar c} \sqrt{\frac{8\pi\hbar c}{\mathcal{V}\xi}} \delta_{\mathbf{Q}, \xi_\parallel} \int d^2r \left[\sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right] X^*(\mathbf{r}) \\ &= \frac{e\gamma_p}{\hbar c} \sqrt{\frac{8\pi\hbar c}{\mathcal{L}\xi}} X^*(0) \delta_{\mathbf{Q}, \xi_\parallel}, \end{aligned} \quad (5.32)$$

donde el término $\delta_{\mathbf{Q}, \xi_\parallel}$ garantiza la conservación del momento en el plano del proceso. Entonces, sustituyendo en (5.31) y realizando la simplificación algebraica correspondiente, se obtiene

$$\begin{aligned} \Gamma(\xi) &= \frac{16\pi^2 \gamma_p^2 e^2}{\hbar \mathcal{L} \xi \hbar c} |X(0)|^2 \sum_{\mathbf{Q} \in \text{mZB}} \sum_n \left| \sum_{\mu, \nu} [\mathcal{A}_{\mu\nu}^n(\mathbf{Q}) + \mathcal{B}_{\mu\nu}^n(\mathbf{Q})] \delta_{\xi_\parallel, \mathbf{Q} + \mu \mathbf{g}_1 + \nu \mathbf{g}_2} \right|^2 \\ &\quad \times \frac{\beta/\pi}{(E_n(\mathbf{Q}) - \hbar c \xi)^2 + \beta^2}. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Dado que el vector de onda de los fotones que está en resonancia con los estados excitónicos hX corresponde al infrarrojo-visible ($\sim 0.01 \text{ nm}^{-1}$) y es despreciable en comparación con la escala de vectores de onda de la mZB ($\sim 1 \text{ nm}^{-1}$), se tiene que las transiciones ocurren

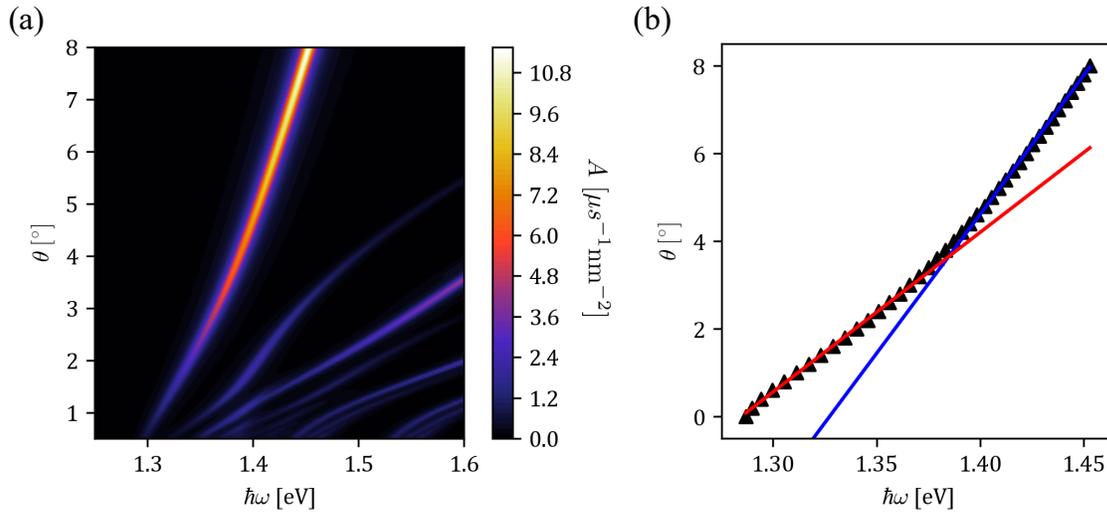


Figura 5.8: (a) Espectro de absorción calculado en función del ángulo θ para la bicapa de fosforeno rotada encapsulada en hBN. (b) Energía de la primera línea de absorción en función de θ . Se muestra el ajuste lineal para el régimen $\theta < 4^\circ$ (color rojo) y para el régimen $\theta > 4^\circ$ (color azul).

esencialmente para las componentes X con $\mathbf{Q}_{\mu\nu} = \mathbf{0}$, que es equivalente a $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ y $\mu = \nu = 0$. En esta aproximación, se tiene que únicamente los estados en el punto γ de la mZB con proyección no-nula al estado X con momento cero son ópticamente activos, i.e.

$$\Gamma(\xi) \approx \frac{16\pi^2\gamma_p^2 e^2}{\hbar\mathcal{L}\xi} |X(0)|^2 \sum_n |\mathcal{A}_{00}^n(\mathbf{0}) + \mathcal{B}_{00}^n(\mathbf{0})|^2 \frac{\beta/\pi}{(E_n(\mathbf{0}) - \hbar c\xi)^2 + \beta^2}. \quad (5.34)$$

El número total de fotones absorbidos se obtiene multiplicando esta expresión por el número de estados de fotones en un rango infinitesimal de energía $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$, que es equivalente al número de fotones con vector de onda cuya magnitud está en el intervalo $(\epsilon/\hbar c, (\epsilon + d\epsilon)/\hbar c)$. Dado que el elemento de volumen en espacio recíproco $4\pi\xi^2 d\xi$ contiene $\mathcal{S}\mathcal{L}/(2\pi)^3$ estados de fotones, el número de fotones resulta $[\mathcal{S}\mathcal{L}/(2\pi^2\hbar^3 c^3)]\epsilon^2 d\epsilon$. La tasa de absorción por unidad de área es

$$A(\epsilon) = \frac{8\gamma_p^2 \epsilon d\epsilon e^2}{\hbar^3 c^2} |X(0)|^2 \sum_n |\mathcal{A}_{00}^n(\mathbf{0}) + \mathcal{B}_{00}^n(\mathbf{0})|^2 \frac{\beta/\pi}{(E_n(\mathbf{0}) - \epsilon)^2 + \beta^2}. \quad (5.35)$$

En un arreglo experimental, el diferencial de energía $d\epsilon$ se identifica como la resolución del detector, a la cual se le da un valor típico de 1 meV.

Dado que se busca explorar los efectos de la periodicidad del patrón de moiré en las propiedades ópticas de la bicapa, en la Fig. 5.8(a) se muestra el espectro de absorción calculado a partir de (5.35) cuando se varía de forma continua el ángulo de rotación entre capas. Se asumió un ancho de línea de $\beta = 5$ meV y se consideró $\gamma_p = 5.323$ eV·Å [58]. Se

obtiene un gran número de resonancias, el cual disminuye al aumentar θ . Para entender este fenómeno de moiré, es necesario hacer referencia a la conservación de momento modificada, impuesta por la superred. Mientras que en semiconductores convencionales únicamente los excitones con un momento del CM aproximadamente cero interactúan con la luz, en presencia de una nueva periodicidad, la reflexión de Bragg puede dispersar los estados con momento distinto de cero al cono de luz [86]. Como resultado, todos los estados de excitones en el centro de la mZB adquieren una fuerza de oscilador. Esto se puede apreciar como una redistribución de la línea espectral original en múltiples picos. La reducción del número de picos al aumentar θ es consecuencia de la disminución de subbandas en la región de baja energía. Esta fuerza de oscilador permanece constante y se distribuye progresivamente entre menos estados.

El entendimiento de la evolución de las líneas espectrales en función de θ requiere hacer referencia a las dos fases de confinamiento espacial de los excitones en la bicapa de fosforeno rotada. En el régimen de ángulos pequeños ($\theta < 4^\circ$), la energía de las primeras líneas de absorción muestran una dependencia $\sim \theta$ (lineal), que corresponde a estados localizados por el potencial de moiré [87]. Al aumentar el ángulo de rotación se reduce la longitud de confinamiento, lo cual aumenta la separación de energía entre los estados en los pozos de moiré. Cuando los estados del CM se acercan a la frontera con los estados deslocalizados 1D, las energías de las resonancias de moiré muestran una dependencia $\sim \theta^{-1/2}$. Note que, en la vecindad de $\theta = 4^\circ$, la primera resonancia de moiré muestra una transición de comportamiento lineal a una extinción con dependencia $\theta^{-1/2}$, indicando un cambio en la dimensionalidad de los estados de baja energía. Esto también se puede distinguir en la primera línea de absorción, en donde existe un cambio de pendiente (Fig. 5.8(b)) debido a que la energía de punto cero de confinamiento pasa de tener una dependencia en \hat{x} y \hat{y} a depender únicamente en \hat{x} . Este resultado está en concordancia con la transición identificada a partir de la evolución del ancho de banda.

Finalmente, un aspecto de particular interés en los excitones fuertemente hibridizados es la sintonización de sus energías de absorción a través de un campo eléctrico fuera del plano. Mientras que las componentes X se acoplan a los fotones, el momento dipolar fuera del plano de las componentes IX permite modificar la energía a través de un mecanismo análogo al efecto Stark descrito en la Sección 5.1.3. Incorporando los términos (5.28) en los elementos de matriz del Hamiltoniano, se obtiene la Fig. 5.9(a,b) donde se muestran los resultados del espectro de absorción en función de la magnitud del campo E_z para $\theta = 1^\circ$ y $\theta = 5^\circ$. A bajas energías en $\theta = 1^\circ$, se observa un gran número de líneas que se desplazan a menores energías de forma uniforme sin perder su peso espectral. Experimentalmente, esto se observaría como una línea ensanchada susceptible al campo externo. Por otra parte, como resultado de la reducción del acoplamiento entre bandas, en $\theta = 5^\circ$ se tiene únicamente un par de resonancias que reducen su energía. En ambos casos se identifican una serie de líneas de absorción en la vecindad de ~ 2 eV que muestran un fuerte carácter intracapa, y por lo tanto conservando su energía ante el campo eléctrico aplicado y con una amplitud contrastante con el resto de las resonancias.

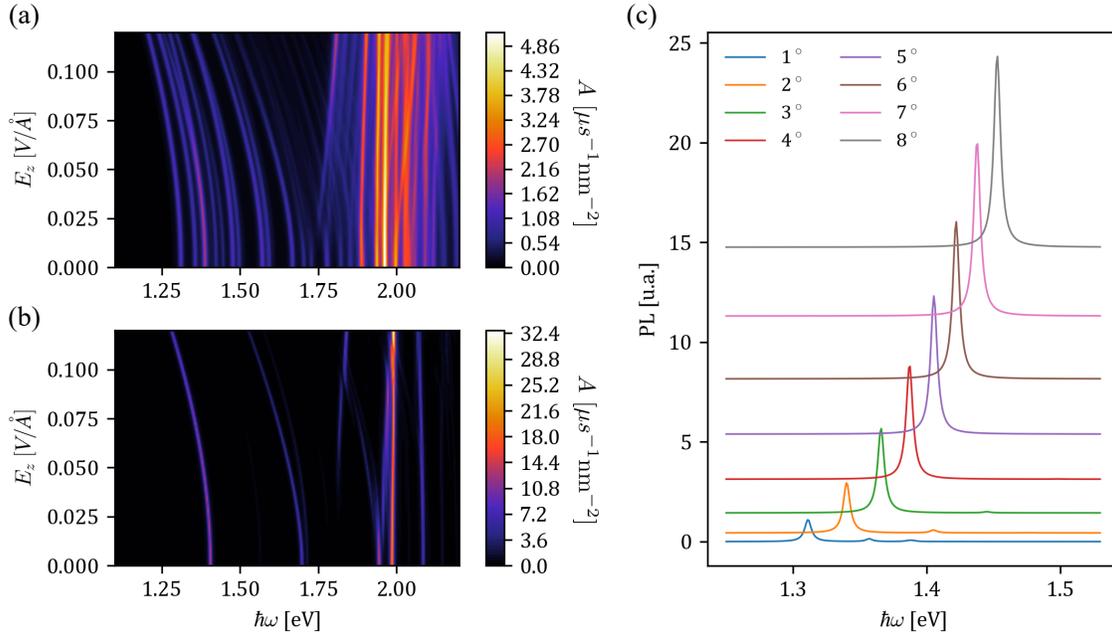


Figura 5.9: Espectro de absorción como función de un campo eléctrico fuera del plano con magnitud E_z para bicapas de fosforeno rotadas por (a) $\theta = 1^\circ$ y (b) $\theta = 5^\circ$ encapsuladas en hBN. (c) Fotoluminiscencia a temperatura ambiente (293 K) en la bicapa de fosforeno para distintos ángulos de rotación.

5.2.2. Fotoluminiscencia

Como proceso complementario a la absorción de fotones, se presenta una estimación de la intensidad de fotoluminiscencia de la bicapa. Se asume una población térmica fotoexcitada de excitones descrita por la distribución de Boltzmann

$$n_B(\epsilon, T) = e^{-(\epsilon - \epsilon_{\text{gnd}})/k_B T}, \quad (5.36)$$

donde ϵ_{gnd} es el mínimo global de la estructura de bandas de excitones. Se evalúa la tasa de recombinación del n -ésimo estado excitónico hibridizado hX con vector de onda del CM \mathbf{Q} utilizando la regla de oro de Fermi en su forma termodinámica

$$\Gamma_n(\mathbf{Q}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\xi} |\langle \xi | H_{\text{LM}} | \text{hX}(\mathbf{Q}) \rangle_n|^2 n_B(E_n(\mathbf{Q}), T) \delta(\hbar c \xi - E_n(\mathbf{Q})), \quad (5.37)$$

en donde se suma sobre todos los estados finales de un solo fotón. A partir de los elementos de matriz (5.32) y con la aproximación en la que únicamente los excitones X con momento cero se recombinan para emitir radiación, se llega a

$$\begin{aligned} \Gamma_n(\mathbf{Q}) &\approx \frac{16\pi^2 \gamma_p^2 e^2}{\hbar \mathcal{L}} |X(0)|^2 |\mathcal{A}_{00}^n(\mathbf{Q}) + \mathcal{B}_{00}^n(\mathbf{Q})|^2 n_B(E_n(\mathbf{Q}), T) \\ &\times \sum_{\xi_{\perp}} \frac{\delta(\hbar c \sqrt{Q^2 + \xi_{\perp}^2} - E_n(\mathbf{Q}))}{\sqrt{Q^2 + \xi_{\perp}^2}} \end{aligned} \quad (5.38)$$

Tomando el límite continuo sobre la suma de vectores de onda ξ_{\perp} ,

$$\begin{aligned}
\Gamma_n(\mathbf{Q}) &= \frac{32\pi^2\gamma_p^2}{\hbar} \frac{e^2}{\hbar c} |X(0)|^2 |\mathcal{A}_{00}^n(\mathbf{Q}) + \mathcal{B}_{00}^n(\mathbf{Q})|^2 n_B(E_n(\mathbf{Q}), T) \\
&\quad \times \int_0^{\infty} \frac{d\xi_{\perp}}{2\pi} \frac{\delta(\hbar c\sqrt{Q^2 + \xi_{\perp}^2} - E_n(\mathbf{Q}))}{\sqrt{Q^2 + \xi_{\perp}^2}} \\
&= \frac{16\pi\gamma_p^2}{\hbar} \frac{e^2}{\hbar c} \frac{|X(0)|^2 |\mathcal{A}_{00}^n(\mathbf{Q}) + \mathcal{B}_{00}^n(\mathbf{Q})|^2 n_B(E_n(\mathbf{Q}), T)}{\sqrt{(E_n(\mathbf{Q}))^2 - (\hbar cQ)^2}} \\
&\approx \frac{16\pi\gamma_p^2}{\hbar} \frac{e^2}{\hbar c} \frac{|X(0)|^2 |\mathcal{A}_{00}^n(\mathbf{0}) + \mathcal{B}_{00}^n(\mathbf{0})|^2 n_B(E_n(\mathbf{0}), T)}{E_n(\mathbf{0})}.
\end{aligned} \tag{5.39}$$

La intensidad de fotoluminiscencia (fotones por unidad de tiempo por unidad de área) se obtiene integrando sobre los vectores de onda \mathbf{Q} dentro del cono de luz definido por la delta de Dirac en (5.37), resultando

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}^{-1}\Gamma_n &= \int \frac{d^2Q}{(2\pi)^2} \Gamma_n(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\frac{E_n(\mathbf{0})}{\hbar c}} dQ Q \Gamma_n(\mathbf{Q}) \\
&= \frac{4\gamma_p^2 E_n(\mathbf{0})}{\hbar^3 c^2} \frac{e^2}{\hbar c} |X(0)|^2 |\mathcal{A}_{00}^n(\mathbf{0}) + \mathcal{B}_{00}^n(\mathbf{0})|^2 n_B(E_n(\mathbf{0})).
\end{aligned} \tag{5.40}$$

La fotoluminiscencia en función de la energía se grafica multiplicando la intensidad correspondiente a cada estado por una distribución Lorentziana centrada su energía $E_n(\mathbf{0})$, obteniendo la expresión

$$I(\epsilon) = \sum_n \frac{\mathcal{S}^{-1}\Gamma_n \beta / \pi}{(E_n(\mathbf{0}) - \epsilon)^2 + \beta^2}. \tag{5.41}$$

La evaluación del espectro de fotoluminiscencia para distintos ángulos de rotación entre capas se presenta en la Fig. 5.9(c). Para $\theta = 1^\circ$ es posible identificar la activación de dos minibandas resultantes del doblado de bandas a la mZB, las cuales se extinguen rápidamente con el incremento de θ . A partir de $\theta = 3^\circ$, la separación entre subbandas proyectadas al punto γ de la mZB resulta en una única línea de emisión, la cual aumenta progresivamente debido a la reducción del acoplamiento y la acumulación del peso espectral.

Capítulo 6

Conclusiones

Se han presentado Hamiltonianos efectivos para los estados electrónicos y excitónicos de baja energía emergentes en bicapas de fosforeno rotadas ($\theta \ll 1$), y generalizables para otras bicapas semiconductoras bidimensionales que exhiben patrones de moiré de larga periodicidad. Estos modelos se basan en una aproximación continua al potencial de superred de la bicapa rotada, e incluyen detalles microscópicos tales como la variación espacial de las energías de conducción y de valencia, y la relajación de la distancia intercapa a lo largo del de la supercelda. Mediante la diagonalización numérica de los Hamiltonianos en un esquema de doblado de bandas, se encontraron dos regímenes físicos cualitativamente distintos para los estados electrónicos y excitónicos, como función de la rotación entre capas. A ángulos pequeños ($\theta < 2.5^\circ$ para portadores de carga y $\theta < 4^\circ$ para excitones), los estados de baja energía se distribuyen en la superred como un arreglo periódico de estados localizados por pozos de confinamiento del potencial de moiré. Estos estados indican la realización de modelos fermiónicos y bosónicos de Hubbard SU(2) en una red rectangular de escala mesoscópica. Para ángulos relativamente grandes ($\theta > 3^\circ$ para portadores de carga y $\theta > 4^\circ$ para excitones) se predice un régimen cualitativamente distinto, en el cuál los estados de baja energía se organizan en arreglos de cuasi-unidimensionales, estableciendo una posible plataforma para la exploración de líquidos de Luttinger en materiales de moiré. Los resultados obtenidos están en buena concordancia con cálculos de primeros principios de gran escala reportados recientemente [21–23].

Se estudiaron las propiedades ópticas de las bicapas de fosforeno rotadas a través de la descripción del espectro de energía y los eigenestados descritos por el modelo efectivo para excitones. Se predice que los estados excitónicos de moiré emergentes en bicapas de fosforeno rotadas corresponden a excitones fuertemente hibridizados, los cuales son ópticamente activos a través de su componente intracapa, y altamente susceptibles a campos eléctricos fuera del plano por su componente intercapa. El cálculo del espectro de absorción en función del ángulo de rotación muestra dos tipos de resonancias de moiré: las que muestran una dependencia lineal ($\sim \theta$), que corresponden a excitones localizados por el potencial, y las que varían como $\theta^{-1/2}$, que describen excitones que se propagan en el plano del material. Estos resultados sugieren que la reducción dimensional de los estados excitónicos con el régimen de rotación es observable en el espectro de absorción de la superestructura, incluyendo a los experimentos

ópticos como una vía para explorar los regímenes de dimensionalidad de los electrones y huecos en bicapas rotadas de semiconductores anisotrópicos.

Apéndice A

Elementos de matriz del potencial cristalino

Se desarrollarán los elementos de matriz entre estados de Bloch de la misma capa λ acoplados a través del potencial $V_{\bar{\lambda}}$ de la capa opuesta presentes en (4.16). Ya que el potencial tiene una estructura periódica, se puede expandir en términos de los vectores \mathbf{G} de la forma

$$V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\bar{\lambda}}, z) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{S}}} \sum_{\mathbf{G}} V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}, z) e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\bar{\lambda}})}, \quad (\text{A.1})$$

y a través de las expresiones (4.19) y la relación $\mathbf{r}_{\bar{\lambda}} = -\mathbf{r}_{\lambda}$, los elementos de matriz son

$$\begin{aligned} {}_{\lambda} \langle \alpha', \mathbf{k}' | V_{\bar{\lambda}} | \alpha, \mathbf{k} \rangle_{\lambda} &= \frac{1}{\mathcal{S}^{3/2}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}', \mathbf{G}''} \int d^2r dz u_{\alpha'}^{\lambda*}(\mathbf{G}', z) e^{-i(\mathbf{k}' + \mathbf{G}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\lambda})} \\ &\quad \times V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}'', z) e^{i\mathbf{G}'' \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{r}_{\lambda})} u_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{G}, z) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\lambda})} \\ &= \frac{1}{\mathcal{S}^{3/2}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}', \mathbf{G}''} e^{i(\mathbf{k}' + \mathbf{G}' + \mathbf{G}'' - \mathbf{k} - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}_{\lambda}} \left[\int dz u_{\alpha'}^{\lambda*}(\mathbf{G}', z) V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}'', z) u_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{G}, z) \right] \\ &\quad \times \int d^2r e^{i(\mathbf{G}'' - \mathbf{k}' - \mathbf{G}' + \mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{S}}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}', \mathbf{G}''} \delta_{\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{G}' - \mathbf{G}'' - \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}' + \mathbf{G}' + \mathbf{G}'' - \mathbf{k} - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}_{\lambda}} \\ &\quad \times \int dz u_{\alpha'}^{\lambda*}(\mathbf{G}', z) u_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{G}, z) V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}'', z). \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Se consideran vectores \mathbf{k} y \mathbf{k}' en la vecindad del punto Γ , tal que la conservación de momento se simplifica a

$$\delta_{\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{G}' - \mathbf{G}'' - \mathbf{G}} \approx \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{G}', \mathbf{G}'' + \mathbf{G}}, \quad (\text{A.3})$$

de forma que los únicos elementos de matriz distintos de cero son

$${}_{\lambda}\langle\alpha', \mathbf{k}|V_{\bar{\lambda}}|\alpha, \mathbf{k}\rangle_{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{S}}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}', \mathbf{G}''} \delta_{\mathbf{G}', \mathbf{G}'' + \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}'' - \mathbf{G} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}_{\lambda}} \int dz u_{\alpha'}^{\lambda*}(\mathbf{G}', z) u_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{G}, z) V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}'', z). \quad (\text{A.4})$$

En este punto, se aproximan las funciones de Bloch y el potencial considerando únicamente sus primeras tres estrellas de vectores de Bragg. También, se considerará únicamente el caso $\alpha = \alpha'$ ya que las transiciones interbanda intracapa están fuertemente suprimidas por la magnitud de la brecha de energía. Se analizará (A.4) dividiendo sus distintas contribuciones: cuando $\mathbf{G} = \mathbf{G}' = \mathbf{G}'' = \mathbf{0}$ o $\mathbf{G} = \mathbf{G}' \neq \mathbf{0}$ con $\mathbf{G}'' = \mathbf{0}$, se obtiene

$$[V_{\bar{\lambda}}^{(0)}]_{\alpha, \mathbf{k}} = \int dz u_{\alpha}^{\lambda*}(\mathbf{0}, z) u_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{0}, z) V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{0}, z) + \sum_{|n|=1}^6 \int dz u_{\alpha}^{\lambda*}(\mathbf{G}_n, z) u_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{G}_n, z) V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{0}, z), \quad (\text{A.5})$$

que es independiente del apilamiento. Como siguiente caso, se considera $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ con $\mathbf{G}'' = \mathbf{G}' \neq \mathbf{0}$, y $\mathbf{G}' = \mathbf{0}$ con $\mathbf{G}'' = -\mathbf{G} \neq \mathbf{0}$, que resulta en

$$[V_{\bar{\lambda}}^{(1)}]_{\alpha, \mathbf{k}} = 2 \sum_{|n|=1}^6 \int dz \text{Re} \{ u_{\alpha}^{\lambda*}(\mathbf{G}_n, z) u_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{0}, z) e^{2i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_{\lambda}} \} V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_n, z), \quad (\text{A.6})$$

en donde se han utilizado las condiciones $V_{\bar{\lambda}}(-\mathbf{G}, z) = V_{\bar{\lambda}}^*(\mathbf{G}, z)$, que es requerimiento para que el potencial sea real, y $C_{2z}V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}, z) = V_{\bar{\lambda}}(-\mathbf{G}, z) = V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}, z)$, proveniente de la simetría del cristal. Simplificando (A.6) y utilizando las constricciones de simetría (4.34), se obtiene para las bandas de conducción

$$\begin{aligned} [V_{\bar{\lambda}}^{(1)}]_{c, \mathbf{k}} = & 4 \int dz \left\{ [-\text{Re}u_c^{\lambda}(\mathbf{G}_2, z)\text{Im}u_c^{\lambda}(\mathbf{0}, z) + \text{Im}u_c^{\lambda}(\mathbf{G}_2, z)\text{Re}u_c^{\lambda}(\mathbf{0}, z)] V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_2, z) \sin(2\mathbf{G}_2 \cdot \mathbf{r}_{\lambda}) \right. \\ & + [\text{Re}u_c^{\lambda}(\mathbf{G}_3, z)\text{Re}u_c^{\lambda}(\mathbf{0}, z) + \text{Im}u_c^{\lambda}(\mathbf{G}_3, z)\text{Im}u_c^{\lambda}(\mathbf{0}, z)] V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_3, z) [\cos(2\mathbf{G}_3 \cdot \mathbf{r}_{\lambda}) \\ & + \cos(2\mathbf{G}_4 \cdot \mathbf{r}_{\lambda})] + [\text{Re}u_c^{\lambda}(\mathbf{G}_5, z)\text{Re}u_c^{\lambda}(\mathbf{0}, z) + \text{Im}u_c^{\lambda}(\mathbf{G}_5, z)\text{Im}u_c^{\lambda}(\mathbf{0}, z)] \\ & \times V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_5, z) \cos(2\mathbf{G}_5 \cdot \mathbf{r}_{\lambda}) + [\text{Re}u_c^{\lambda}(\mathbf{G}_6, z)\text{Re}u_c^{\lambda}(\mathbf{0}, z) \\ & \left. + \text{Im}u_c^{\lambda}(\mathbf{G}_6, z)\text{Im}u_c^{\lambda}(\mathbf{0}, z)] V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_6, z) \cos(2\mathbf{G}_6 \cdot \mathbf{r}_{\lambda}) \right\}, \quad (\text{A.7}) \end{aligned}$$

en donde se han utilizado las identidades de simetría $\sigma_{zx}V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}, z) = V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}, z)$, que resulta en $V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_4, z) = V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_3, z)$. En cambio, para las bandas de valencia esta contribución se cancela debido a $u_v^{\lambda}(\mathbf{0}, z) = 0$.

Finalmente, se considera el caso $\mathbf{G}' = \mathbf{G}'' + \mathbf{G}$ con $\mathbf{G}, \mathbf{G}', \mathbf{G}'' \neq \mathbf{0}$, obteniendo

$$[V_{\bar{\lambda}}^{(2)}]_{\alpha, \mathbf{k}} = \sum_{n, n'=1}^6 \int dz u_{\alpha}^{\lambda*}(\mathbf{G}_{n'}, z) u_{\alpha}^{\lambda}(\mathbf{G}_n, z) V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n, z) e^{2i(\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n) \cdot \mathbf{r}_{\lambda}}. \quad (\text{A.8})$$

En este caso se va a restringir a las combinaciones de (n, n') tales que $\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n$ pertenezca a una de las tres primeras estrellas de Bragg, ya que de lo contrario el término $V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n, z)$ es despreciable. Las combinaciones de (n, n) cumplen esta condición, pero generan combinaciones independientes del apilamiento que se pueden agrupar en $[V_{\bar{\lambda}}^{(0)}]_{\alpha, \mathbf{k}}$. Las combinaciones posibles restantes se muestran en la Tabla A.1.

Con la Tabla A.1 y las constricciones (4.34), se obtiene para las bandas de conducción

$$\begin{aligned}
 [V_{\bar{\lambda}}^{(2)}]_{c, \mathbf{k}} = \int dz \left\{ -4\text{Im} [u_c^{\lambda*}(\mathbf{G}_6, z)u_c^\lambda(\mathbf{G}_2, z)] V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_2) \text{sen}(2\mathbf{G}_2 \cdot \mathbf{r}_\lambda) \right. \\
 + 4\text{Re} [u_c^{\lambda*}(\mathbf{G}_6, z)u_c^\lambda(\mathbf{G}_3, z) + u_c^{\lambda*}(\mathbf{G}_5)u_c^\lambda(\mathbf{G}_3)] V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_3) [\cos(2\mathbf{G}_3 \cdot \mathbf{r}_\lambda) \\
 + \cos(2\mathbf{G}_4 \cdot \mathbf{r}_\lambda)] + 4|u_c^\lambda(\mathbf{G}_3, z)|^2 V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_5) \cos(2\mathbf{G}_5 \cdot \mathbf{r}_\lambda) + 2[2|u_c^\lambda(\mathbf{G}_3, z)|^2 \\
 \left. - |u_c^\lambda(\mathbf{G}_2, z)|^2] V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_6) \cos(2\mathbf{G}_6 \cdot \mathbf{r}_\lambda) \right\}, \tag{A.9}
 \end{aligned}$$

mientras que para las bandas de valencia se tiene

$$\begin{aligned}
 [V_{\bar{\lambda}}^{(2)}]_{v, \mathbf{k}} = \int dz \left\{ -4(2\text{Im} [u_v^{\lambda*}(\mathbf{G}_1, z)u_v^\lambda(\mathbf{G}_3, z)] + \text{Im} [u_v^{\lambda*}(\mathbf{G}_6, z)u_v^\lambda(\mathbf{G}_2, z)]) \right. \\
 \times V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_2, z) \text{sen}(2\mathbf{G}_2 \cdot \mathbf{r}_\lambda) + 2(\text{Re} [u_v^{\lambda*}(\mathbf{G}_1, z)u_v^\lambda(\mathbf{G}_2, z)] \\
 - \text{Re} [u_v^{\lambda*}(\mathbf{G}_6, z)u_v^\lambda(\mathbf{G}_3, z)]) V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_3, z) [\cos(2\mathbf{G}_3 \cdot \mathbf{r}_\lambda) + \cos(2\mathbf{G}_4 \cdot \mathbf{r}_\lambda)] \\
 + 2(|u_v^{\lambda*}(\mathbf{G}_1, z)|^2 + 2|u_v^{\lambda*}(\mathbf{G}_3, z)|^2) V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_5, z) \cos(2\mathbf{G}_5 \cdot \mathbf{r}_\lambda) \\
 \left. + 2(|u_v^{\lambda*}(\mathbf{G}_2, z)|^2 - 2|u_v^{\lambda*}(\mathbf{G}_3, z)|^2) V_{\bar{\lambda}}(\mathbf{G}_6, z) \cos(2\mathbf{G}_6 \cdot \mathbf{r}_\lambda) \right\}. \tag{A.10}
 \end{aligned}$$

Las ecuaciones (A.5), (A.7), (A.9) y (A.10) se pueden resumir como

$${}_\lambda \langle \alpha, \mathbf{k} | V_{\bar{\lambda}} | \alpha, \mathbf{k} \rangle_\lambda = v_\alpha^{(0)} + v_\alpha^{(2)} \text{sen}(2\mathbf{G}_2 \cdot \mathbf{r}_\lambda) + \sum_{n=3}^6 v_\alpha^{(n)} \cos(2\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_\lambda), \tag{A.11}$$

con $v_\alpha^{(4)} = v_\alpha^{(3)}$.

Tabla A.1: Combinaciones (n', n) que contribuyen en (A.8).

| | (n', n) | | (n', n) |
|---|--|--|--|
| $\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n = \mathbf{G}_1$ | $(4, 2), (3, -2),$ $(5, 1), (2, -3),$ $(-2, -4), (-1, -5)$ | $\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n = -\mathbf{G}_1$ | $(-4, -2), (-3, 2),$ $(-5, -1), (-2, 3),$ $(2, 4), (1, 5)$ |
| $\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n = \mathbf{G}_2$ | $(1, 3), (-1, -4),$ $(4, 1), (-3, -1),$ $(6, 2), (-2, -6)$ | $\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n = -\mathbf{G}_2$ | $(-1, -3), (1, 4),$ $(-4, -1), (3, 1),$ $(-6, -2), (2, 6)$ |
| $\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n = \mathbf{G}_3$ | $(1, 2), (-2, -1),$ $(5, 4), (-6, -4),$ $(4, 6), (-4, -5)$ | $\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n = -\mathbf{G}_3$ | $(-1, -2), (2, 1),$ $(-5, -4), (6, 4),$ $(-4, -6), (4, 5)$ |
| $\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n = \mathbf{G}_4$ | $(1, -2), (2, -1),$ $(5, 3), (3, -6),$ $(6, -3), (-3, -5)$ | $\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n = -\mathbf{G}_4$ | $(-1, 2), (-2, 1),$ $(-5, -3), (-3, 6)$ $(-6, 3), (3, 5)$ |
| $\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n = \mathbf{G}_5$ | $(1, -1), (4, -3),$ $(3, -4)$ | $\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n = -\mathbf{G}_5$ | $(-1, 1), (-4, 3),$ $(-3, 4)$ |
| $\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n = \mathbf{G}_6$ | $(2, -2), (4, 3),$ $(-3, -4)$ | $\mathbf{G}_{n'} - \mathbf{G}_n = -\mathbf{G}_6$ | $(-2, 2), (-4, -3),$ $(3, 4)$ |

Apéndice B

Correcciones de tunelamiento virtual y partición de Löwdin

A continuación se presentarán expresiones para los elementos de matriz entre estados de Bloch en capas opuestas $|\alpha, \Gamma\rangle_\lambda$ y $|\beta, \Gamma\rangle_{\bar{\lambda}}$. Para $\alpha = v$ se considerará $\beta = c$, en donde, a partir de las relaciones (4.33) y (4.34), se tiene en (4.25a)

$$S_{nn}^{cv} = \int dz u_c^{t*}(\mathbf{G}_n, z) u_v^b(\mathbf{G}_n, z) = - \int dz u_c^{t*}(-\mathbf{G}_n, z) u_v^b(-\mathbf{G}_n, z) = -S_{-n, -n}^{cv}. \quad (\text{B.1})$$

y de igual manera para (4.25b). Entonces, se obtiene

$$T_{cv}^*(\mathbf{r}_0) \equiv {}_t\langle c, \Gamma | H_{\text{eff}} | v, \Gamma \rangle_b = \sum_{n=2}^6 t_{cv}^{(n)} \text{sen}(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0), \quad (\text{B.2a})$$

$$T_{vc}^*(\mathbf{r}_0) \equiv {}_t\langle v, \Gamma | H_{\text{eff}} | c, \Gamma \rangle_b = -T_{cv}^*(\mathbf{r}_0), \quad (\text{B.2b})$$

con la definición

$$t_{\beta\alpha}^{(n)} \equiv 2i \left\{ \frac{1}{2} [\varepsilon_\beta(\Gamma) + \varepsilon_\alpha(\Gamma)] - \frac{\hbar^2 |\mathbf{G}_n|^2}{2m_0} \right\} S_{nn}^{\beta\alpha} + \frac{i\hbar^2 D_{nn}^{\beta\alpha}}{m_0}. \quad (\text{B.3})$$

Por las constricciones de simetría se tiene además $t_{cv}^{(5)} = 0$ y $t_{cv}^{(3)} = -t_{cv}^{(4)}$. Por otra parte, para $\alpha = c$ se considera $\beta = v, c'$, obteniendo

$$T_{\beta c}^*(\mathbf{r}_0) \equiv {}_t\langle \beta, \Gamma | H_{\text{eff}} | c, \Gamma \rangle_b = \sum_{n=2}^6 t_{\beta c}^{(n)} \text{sen}(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0), \quad (\text{B.4a})$$

$$T_{c\beta}^*(\mathbf{r}_0) \equiv {}_t\langle c, \Gamma | H_{\text{eff}} | \beta, \Gamma \rangle_b = -T_{\beta c}^*(\mathbf{r}_0), \quad (\text{B.4b})$$

con $t_{\beta c}^{(5)} = 0$ y $t_{\beta c}^{(3)} = -t_{\beta c}^{(4)}$. Para ambos valores de $\beta = v, c'$ se mantiene la misma forma debido a que están descritos por la misma RI B_{3g} .

El Hamiltoniano que involucra las tres bandas en ambas capas toma la forma

$$H_{\text{eff}}^{6 \times 6} = \begin{pmatrix} \varepsilon_c^0 & T_c & 0 & T_{cv} & 0 & T_{cc'} \\ T_c^* & \varepsilon_c^0 & -T_{cv}^* & 0 & -T_{cc'}^* & 0 \\ 0 & -T_{cv} & \varepsilon_v^0 & T_v & 0 & 0 \\ T_{cv}^* & 0 & T_v^* & \varepsilon_v^0 & 0 & 0 \\ 0 & -T_{cc'} & 0 & 0 & \varepsilon_{c'}^0 & T_{c'} \\ T_{cc'}^* & 0 & 0 & 0 & T_{c'}^* & \varepsilon_{c'}^0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.5})$$

con el ordenamiento de base $\{|c\rangle_b, |c\rangle_t, |v\rangle_b, |v\rangle_t, |c'\rangle_b, |c'\rangle_t\}$. Se ha escrito la energía de la monocapa en el punto Γ de la banda c' como $\varepsilon_{c'}^0$ y el término de tunelamiento $T_{c'}$. Se busca obtener un Hamiltoniano efectivo para las bandas de conducción y valencia a través de una corrección perturbativa utilizando la partición de Löwdin [74, 88]. El Hamiltoniano efectivo cuenta con las siguiente

$$H_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\gamma=c'_t/b} H_{\alpha\gamma} H_{\gamma\beta}^* \left[\frac{1}{\varepsilon_\alpha^0 - \varepsilon_\gamma^0} + \frac{1}{\varepsilon_\beta^0 - \varepsilon_\gamma^0} \right], \quad (\text{B.6})$$

para $\alpha, \beta = c, v$. Esto resulta en

$$H_{\text{eff}}^{4 \times 4} = \begin{pmatrix} \varepsilon_c^0 - \frac{|T_{cc'}|^2}{\varepsilon_{c'}^0 - \varepsilon_c^0} & T_c & 0 & T_{cv} \\ T_c^* & \varepsilon_c^0 - \frac{|T_{cc'}|^2}{\varepsilon_{c'}^0 - \varepsilon_c^0} & -T_{cv}^* & 0 \\ 0 & -T_{cv} & \varepsilon_v^0 & T_v \\ T_{cv}^* & 0 & T_v^* & \varepsilon_v^0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.7})$$

Repetiendo el mismo procedimiento para obtener un Hamiltoniano sin acoplamiento entre las bandas de conducción y valencia hasta segundo orden en teoría de perturbaciones, se obtiene

$$H_{\text{eff}}^c \approx \begin{pmatrix} \varepsilon_c^0 - \frac{|T_{cc'}|^2}{\varepsilon_{c'}^0 - \varepsilon_c^0} + \frac{|T_{cv}|^2}{\varepsilon_c^0 - \varepsilon_v^0} & T_c \\ T_c^* & \varepsilon_c^0 - \frac{|T_{cc'}|^2}{\varepsilon_{c'}^0 - \varepsilon_c^0} + \frac{|T_{cv}|^2}{\varepsilon_c^0 - \varepsilon_v^0} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.8a})$$

$$H_{\text{eff}}^v \approx \begin{pmatrix} \varepsilon_v^0 - \frac{|T_{cv}|^2}{\varepsilon_c^0 - \varepsilon_v^0} & T_v \\ T_v^* & \varepsilon_v^0 - \frac{|T_{cv}|^2}{\varepsilon_c^0 - \varepsilon_v^0} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.8b})$$

en donde se ha aproximado

$$\varepsilon_v^0 - \varepsilon_c^0 + \frac{|T_{cc'}|^2}{\varepsilon_{c'}^0 - \varepsilon_c^0} \approx \varepsilon_v^0 - \varepsilon_c^0. \quad (\text{B.9})$$

Note que, expandiendo el término $|T_{cv}|^2$ se obtiene

$$\begin{aligned} |T_{cv}|^2 &= \sum_{n, n'=2}^6 t_{cv}^{(n)} t_{cv}^{(n')*} \text{sen}(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0) \text{sen}(\mathbf{G}_{n'} \cdot \mathbf{r}_0) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n, n'=2}^6 t_{cv}^{(n)} t_{cv}^{(n')*} \{ \cos [(\mathbf{G}_n - \mathbf{G}_{n'}) \cdot \mathbf{r}_0] - \cos [(\mathbf{G}_n + \mathbf{G}_{n'}) \cdot \mathbf{r}_0] \}. \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Considerando únicamente las contribuciones relacionadas a las tres primeras estrellas de Bragg, se tiene

$$\begin{aligned}
 2|T_{cv}|^2 &= \left[|t_{cv}^{(2)}|^2 + 2|t_{cv}^{(3)}|^2 + |t_{cv}^{(6)}|^2 \right] + \left[-t_{cv}^{(2)}t_{cv}^{(3)*} - t_{cv}^{(2)}t_{cv}^{(3)*} - t_{cv}^{(3)}t_{cv}^{(2)*} \right. \\
 &\quad \left. - t_{cv}^{(3)}t_{cv}^{(2)*} \right] \cos(\mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{r}_0) + \left[t_{cv}^{(2)}t_{cv}^{(6)*} + t_{cv}^{(6)}t_{cv}^{(2)*} \right] \cos(\mathbf{G}_2 \cdot \mathbf{r}_0) \\
 &\quad - \left[t_{cv}^{(3)}t_{cv}^{(6)} + t_{cv}^{(6)}t_{cv}^{(3)} \right] \cos(\mathbf{G}_3 \cdot \mathbf{r}_0) - \left[t_{cv}^{(3)}t_{cv}^{(6)} + t_{cv}^{(6)}t_{cv}^{(3)} \right] \cos(\mathbf{G}_4 \cdot \mathbf{r}_0) \\
 &\quad + 2|t_{cv}^{(3)}|^2 \cos(\mathbf{G}_5 \cdot \mathbf{r}_0) - \left[|t_{cv}^{(2)}|^2 + 2|t_{cv}^{(3)}|^2 \right] \cos(\mathbf{G}_6 \cdot \mathbf{r}_0) \\
 &= \left[|t_{cv}^{(2)}|^2 + 2|t_{cv}^{(3)}|^2 + |t_{cv}^{(6)}|^2 \right] - 4\text{Re} \left[t_{cv}^{(2)}t_{cv}^{(3)*} \right] \cos(\mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{r}_0) \\
 &\quad + 2\text{Re} \left[t_{cv}^{(2)}t_{cv}^{(6)*} \right] \cos(\mathbf{G}_2 \cdot \mathbf{r}_0) - 2\text{Re} \left[t_{cv}^{(3)}t_{cv}^{(6)*} \right] \left[\cos(\mathbf{G}_3 \cdot \mathbf{r}_0) + \cos(\mathbf{G}_4 \cdot \mathbf{r}_0) \right] \\
 &\quad - 2|t_{cv}^{(3)}|^2 \cos(\mathbf{G}_5 \cdot \mathbf{r}_0) - \left[|t_{cv}^{(2)}|^2 + 2|t_{cv}^{(3)}|^2 \right] \cos(\mathbf{G}_6 \cdot \mathbf{r}_0). \tag{B.11}
 \end{aligned}$$

Se tiene que $|T_{c'v}|^2$ presenta una expresión idéntica al intercambiar $v \rightarrow c'$ en (B.11).

Estos resultados se resumen en el Hamiltoniano efectivo para cada banda $\alpha = c, v$

$$H_{\text{eff}}^\alpha(\mathbf{r}_0) = \begin{pmatrix} \varepsilon_\alpha^0 + \delta\varepsilon_\alpha(\mathbf{r}_0) & T_\alpha(\mathbf{r}_0) \\ T_\alpha^*(\mathbf{r}_0) & \varepsilon_\alpha^0 + \delta\varepsilon_\alpha(\mathbf{r}_0) \end{pmatrix}, \tag{B.12}$$

con las definiciones

$$\delta\varepsilon_\alpha(\mathbf{r}_0) = w_\alpha^{(0)} + \sum_{n=1}^6 w_\alpha^{(n)} \cos(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}_0), \tag{B.13}$$

y la restricción $w_\alpha^{(3)} = w_\alpha^{(4)}$.

Apéndice C

Estados excitónicos

La construcción del estado excitónico en segunda cuantización se describirá explícitamente para los excitones intracapa X, mientras que los estados intercapa IX se obtienen por analogía directa. Considere el siguiente estado en la capa λ

$$|X_\lambda\rangle = \int d^2r_e d^2r_h \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \varphi_{c\lambda}^\dagger(\mathbf{r}_e) \varphi_{v\lambda}(\mathbf{r}_h) |\Omega\rangle, \quad (\text{C.1})$$

donde $\varphi_{\alpha\lambda}(\mathbf{r})$ son los operadores de campo electrónicos para la banda $\alpha = c, v$ en la capa λ y en la posición \mathbf{r} . $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ es la función de onda en espacio real del par electrón-hueco. Expandiendo en términos de los eigenestados en la vecindad del punto Γ

$$\varphi_{\alpha\lambda}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c_{\alpha\lambda}(\mathbf{k}), \quad (\text{C.2})$$

y sustituyendo en (C.1), se obtiene

$$|X_\lambda\rangle = \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} \int d^2r_e d^2r_h e^{-i(\mathbf{k}_e\cdot\mathbf{r}_e - \mathbf{k}_h\cdot\mathbf{r}_h)} \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) c_{c\lambda}^\dagger(\mathbf{k}_e) c_{v\lambda}(\mathbf{k}_h) |\Omega\rangle. \quad (\text{C.3})$$

Considerando las coordenadas del CM y de movimiento relativo (3.15), con los vectores de onda correspondientes

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h, \quad (\text{C.4a})$$

$$\mathbf{q} \equiv (q_x, q_y) = \left(\frac{m_{v,x}k_{e,x} + m_{c,x}k_{h,x}}{M_x}, \frac{m_{v,y}k_{e,y} + m_{c,y}k_{h,y}}{M_y} \right), \quad (\text{C.4b})$$

se llega a la relación

$$\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_e - \mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r}_h = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}. \quad (\text{C.5})$$

Asumiendo estados de partícula libre para el movimiento del CM, la función de onda se escribe como $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = S^{-1/2} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r})$, por lo que el estado excitónico resulta

$$|X_\lambda(\mathbf{Q})\rangle = \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{q}} \int d^2r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}) c_{c\lambda}^\dagger(\mathbf{k}_e[\mathbf{q}, \mathbf{Q}]) c_{v\lambda}(\mathbf{k}_h[\mathbf{q}, \mathbf{Q}]) |\Omega\rangle, \quad (\text{C.6})$$

donde

$$\mathbf{k}_e[\mathbf{q}, \mathbf{Q}] = \left(q_x + \frac{m_{c,x}}{M_x} Q_x, q_y + \frac{m_{c,y}}{M_y} Q_y \right), \quad (\text{C.7a})$$

$$\mathbf{k}_h[\mathbf{q}, \mathbf{Q}] = \left(q_x - \frac{m_{v,x}}{M_x} Q_x, q_y - \frac{m_{v,y}}{M_y} Q_y \right). \quad (\text{C.7b})$$

Identificando la transformada de Fourier de la función de onda de movimiento relativo

$$\tilde{\psi}(\mathbf{q}) = \int d^2r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}), \quad (\text{C.8})$$

se llega a la expresión

$$|X_\lambda(\mathbf{Q})\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{S}}} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{\psi}(\mathbf{q}) c_{c\lambda}^\dagger(\mathbf{k}_e[\mathbf{q}, \mathbf{Q}]) c_{v\lambda}(\mathbf{k}_h[\mathbf{q}, \mathbf{Q}]) |\Omega\rangle. \quad (\text{C.9})$$

Análogamente, el estado del excitón IX es

$$|IX_\lambda^{\bar{\lambda}}(\mathbf{Q})\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{S}}} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{\psi}(\mathbf{q}) c_{c\bar{\lambda}}^\dagger(\mathbf{k}_e[\mathbf{q}, \mathbf{Q}]) c_{v\lambda}(\mathbf{k}_h[\mathbf{q}, \mathbf{Q}]) |\Omega\rangle. \quad (\text{C.10})$$

Apéndice D

Hamiltoniano de interacción luz-materia

En esta sección se presenta una construcción del Hamiltoniano relacionado a las transiciones interbanda propiciadas por fotones.

D.1. Cuantización del campo electromagnético

Se partirá del hecho de que los modos normales de cualquier campo clásico pueden concebirse como una superposición de osciladores armónicos [89]. En el caso de un campo libre, el campo electromagnético esta completamente determinado por el potencial vectorial $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ en una norma dada. Considerando la norma de Coulomb, se tiene

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad (\text{D.1a})$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (\text{D.1b})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0, \quad (\text{D.1c})$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}. \quad (\text{D.1d})$$

Asumiendo condiciones de frontera periódicas para \mathbf{A} dentro de una caja de lados \mathcal{L} y volumen $\mathcal{V} = \mathcal{L}^3$, el potencial se puede expresar en términos de las funciones base

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}, \quad \lambda = 1, 2, \quad (\text{D.2})$$

con

$$k_{\zeta} = \frac{2\pi n_{\zeta}}{\mathcal{L}}, \quad n_{\zeta} \in \mathbb{Z}, \quad \zeta = x, y, z. \quad (\text{D.3})$$

En la expresión anterior se tiene que $\omega_{\mathbf{k}}$ satisface la relación de dispersión $\omega_{\mathbf{k}} = kc$, y se ha tomado en cuenta la polarización del campo a través de los vectores unitarios $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}$, de tal

manera que $\{\epsilon_{\mathbf{k}\lambda}, \epsilon_{\mathbf{k}2}, \mathbf{k}/k\}$ forma una base ortonormal derecha. Ya que \mathbf{A} es puramente real, su expansión resulta

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left(A_{\mathbf{k}\lambda} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)} + A_{\mathbf{k}\lambda}^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)} \right) \epsilon_{\mathbf{k}\lambda}, \quad (\text{D.4})$$

donde $A_{\mathbf{k}\lambda}$ son coeficientes complejos. Por otro lado, el Hamiltoniano del sistema cuenta con las contribuciones del campo eléctrico y magnético,

$$H = \frac{1}{8\pi} \int d^3r \left(|\mathbf{E}|^2 + |\mathbf{B}|^2 \right). \quad (\text{D.5})$$

Sustituyendo las relaciones (D.1) y la expresión (D.4), se obtiene

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{8\pi} \int d^3r \left(\frac{\omega_{\mathbf{k}}^2}{c^2} + k^2 \right) |\mathbf{A}|^2 = \frac{1}{4\pi c^2} \int d^3r \omega_{\mathbf{k}}^2 |\mathbf{A}|^2 = \frac{1}{2\pi c^2} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \omega_{\mathbf{k}}^2 |A_{\mathbf{k}\lambda}|^2 \\ &= \frac{1}{2\pi c^2} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \omega_{\mathbf{k}}^2 \left(|A_{\mathbf{k}\lambda}^R|^2 + |A_{\mathbf{k}\lambda}^I|^2 \right), \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

en donde se ha denotado la parte real e imaginaria de los coeficientes como $A_{\mathbf{k}\lambda}^R$ y $A_{\mathbf{k}\lambda}^I$, respectivamente. Absorbiendo la dependencia temporal en los coeficientes de la forma $A_{\mathbf{k}\lambda}(t) = A_{\mathbf{k}\lambda} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t}$, se obtiene que la dependencia temporal de la parte real e imaginaria es

$$\dot{A}_{\mathbf{k}\lambda}^R = +\omega_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}\lambda}^I, \quad \dot{A}_{\mathbf{k}\lambda}^I = -\omega_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}\lambda}^R. \quad (\text{D.7})$$

De (D.6) y (D.7),

$$\frac{\partial H}{\partial A_{\mathbf{k}\lambda}^R} = -\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{\pi c^2} \dot{A}_{\mathbf{k}\lambda}^I, \quad (\text{D.8a})$$

$$\frac{\partial H}{\partial A_{\mathbf{k}\lambda}^I} = +\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{\pi c^2} \dot{A}_{\mathbf{k}\lambda}^R, \quad (\text{D.8b})$$

se identifica a $A_{\mathbf{k}\lambda}^R$ y $A_{\mathbf{k}\lambda}^I$, salvo una constante, como variables conjugadas. Definiendo las cantidades

$$Q_{\mathbf{k}\lambda} \equiv \frac{1}{\sqrt{\pi c^2}} A_{\mathbf{k}\lambda}^R, \quad P_{\mathbf{k}\lambda} \equiv \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\pi c^2}} A_{\mathbf{k}\lambda}^I, \quad (\text{D.9})$$

se reescribe el Hamiltoniano como

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left(P_{\mathbf{k}\lambda}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 Q_{\mathbf{k}\lambda}^2 \right), \quad (\text{D.10})$$

y se satisfacen las relaciones

$$\dot{Q}_{\mathbf{k}\lambda} = P_{\mathbf{k}\lambda}, \quad \dot{P}_{\mathbf{k}\lambda} = -\omega_{\mathbf{k}}^2 Q_{\mathbf{k}\lambda}, \quad (\text{D.11a})$$

$$\frac{\partial H}{\partial Q_{\mathbf{k}\lambda}} = -\dot{P}_{\mathbf{k}\lambda}, \quad \frac{\partial H}{\partial P_{\mathbf{k}\lambda}} = \dot{Q}_{\mathbf{k}\lambda}. \quad (\text{D.11b})$$

La cuantización se introduce al imponer la condición de conmutación sobre las variables conjugadas,

$$[Q_{\mathbf{k}\lambda}, P_{\mathbf{k}\lambda}] = i\hbar \quad (\text{D.12})$$

e introduciendo los operadores bosónicos $a_{\lambda}^{(\dagger)}(\mathbf{k})$,

$$Q_{\mathbf{k}\lambda} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}} [a_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}) + a_{\lambda}(\mathbf{k})], \quad P_{\mathbf{k}\lambda} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2}} [a_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}) - a_{\lambda}(\mathbf{k})], \quad (\text{D.13})$$

se llega al Hamiltoniano de oscilador armónico

$$H = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left[a_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k})a_{\lambda}(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right], \quad [a_{\lambda}(\mathbf{k}), a_{\lambda'}^{\dagger}(\mathbf{k}')] = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\delta_{\lambda,\lambda'}. \quad (\text{D.14})$$

Reexpresando (D.4) en términos de los nuevos operadores bosónicos resulta

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \sum_{\mathbf{k},\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}}}} \left[e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)} a_{\lambda}(\mathbf{k}) + e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)} a_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}) \right] \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}. \quad (\text{D.15})$$

D.2. Transiciones interbanda

Para describir la interacción de los electrones en un cristal con un campo electromagnético se emplea el llamado *acoplamiento mínimo* a través del cambio

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}$$

en el Hamiltoniano, obteniendo

$$H = \frac{1}{2m_0} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m_0} \left[\mathbf{p}^2 + \frac{e}{c}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2 \right] + V(\mathbf{r}), \quad (\text{D.16})$$

donde $V(\mathbf{r})$ es el potencial periódico debido a los iones en el sólido y m_0 es la masa del electrón. Note que, en la norma de Coulomb,

$$\begin{aligned} (\nabla \cdot \mathbf{A})\psi &= \psi(\nabla \cdot \mathbf{A}) + \mathbf{A} \cdot \nabla\psi = (\mathbf{A} \cdot \nabla)\psi \\ \Rightarrow \quad \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}, \end{aligned} \quad (\text{D.17})$$

por lo que

$$H = H_0 + H', \quad (\text{D.18})$$

en donde se han definido

$$H_0 \equiv \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}), \quad (\text{D.19a})$$

$$H' \equiv \frac{e}{m_0c}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{2m_0c^2}\mathbf{A}^2 \approx \frac{e}{m_0c}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}). \quad (\text{D.19b})$$

En la última expresión se ha despreciado el término cuadrático en \mathbf{A} que está relacionado con la respuesta no-lineal al campo externo. Para introducir el campo cuantizado, se escribe el Hamiltoniano en términos de los operadores de campo electrónicos $\Psi(\mathbf{r})$,

$$H' = \frac{e}{m_0 c} \int d^3 r \Psi^\dagger(\mathbf{r})(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p})\Psi(\mathbf{r}). \quad (\text{D.20})$$

Las eigenfunciones de H_0 corresponden a estados de Bloch caracterizados por un vector de onda \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin (ZB) y un índice de banda n . Expandiendo los operadores de campo en términos de los estados de Bloch

$$\Psi_n^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in \text{ZB}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} c_n^\dagger(\mathbf{k}), \quad (\text{D.21})$$

donde $c_n^\dagger(\mathbf{k})$ crea un electrón en la banda n con vector \mathbf{k} y $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ es una función con la misma periodicidad del cristal, con \mathbf{R} un vector de la red. Se analizará el Hamiltoniano relacionado a la transición de una banda m a una banda n , el cual está dado por

$$H'_{mn} = \frac{e}{m_0 c} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int d^3 r \left[u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} c_n^\dagger(\mathbf{k}) \right] (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) \left[u_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} c_m(\mathbf{k}') \right]. \quad (\text{D.22})$$

Sustituyendo el potencial vectorial cuantizado (D.15)

$$\begin{aligned} H'_{mn} &= \frac{e}{m_0 c} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\xi, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi \hbar c^2}{V \omega_\xi}} \boldsymbol{\epsilon}_{\xi\lambda} \cdot \left\{ \left[\int d^3 r e^{i\xi \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p} (u_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}) \right] c_n^\dagger(\mathbf{k}) a_\lambda(\boldsymbol{\xi}) c_m(\mathbf{k}') \right. \\ &\quad \left. + \left[\int d^3 r e^{-i\xi \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p} (u_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}) \right] c_n^\dagger(\mathbf{k}) a_\lambda^\dagger(\boldsymbol{\xi}) c_m(\mathbf{k}') \right\} \\ &= \frac{e}{m_0 c} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\xi, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi \hbar c^2}{V \omega_\xi}} \boldsymbol{\epsilon}_{\xi\lambda} \cdot \left\{ \left[\int d^3 r e^{i(\mathbf{k}' + \boldsymbol{\xi} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} (u_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r})) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \hbar \mathbf{k}' \int d^3 r e^{i(\mathbf{k}' + \boldsymbol{\xi} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \right] c_n^\dagger(\mathbf{k}) a_\lambda(\boldsymbol{\xi}) c_m(\mathbf{k}') \right. \\ &\quad \left. + \left[\int d^3 r e^{i(\mathbf{k}' - \boldsymbol{\xi} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} (u_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r})) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \hbar \mathbf{k}' \int d^3 r e^{i(\mathbf{k}' - \boldsymbol{\xi} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \right] c_n^\dagger(\mathbf{k}) a_\lambda^\dagger(\boldsymbol{\xi}) c_m(\mathbf{k}') \right\}. \end{aligned} \quad (\text{D.23})$$

Dada la periodicidad de las funciones $u(\mathbf{r})$, se tiene

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3 r e^{i(\mathbf{k}' \pm \boldsymbol{\xi} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} (u_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r})) = \sum_{\mathbf{R}} \int_{\text{CU}} d^3 r e^{i(\mathbf{k}' \pm \boldsymbol{\xi} - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \mathbf{p} (u_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}))$$

$$\begin{aligned}
 &= \left[\sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}' \pm \boldsymbol{\xi} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} \right] \left[\int_{\text{CU}} d^3 r e^{i(\mathbf{k}' \pm \boldsymbol{\xi} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathbf{p}(u_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r})) \right] \\
 &= N \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \pm \boldsymbol{\xi}} \int_{\text{CU}} d^3 r u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathbf{p}(u_{m\mathbf{k} \mp \boldsymbol{\xi}}(\mathbf{r})) \\
 &= \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \pm \boldsymbol{\xi}} \langle n, \mathbf{k} | \mathbf{p} | m, \mathbf{k} \mp \boldsymbol{\xi} \rangle, \tag{D.24}
 \end{aligned}$$

donde N denota el número de celdas unitarias (CU) en el cristal. Por otra parte, se considera la *aproximación de onda larga*, en donde ξ^{-1} es mucho mayor a la escala de longitud en la que varían las eigenfunciones de H_0 , de manera que

$$\begin{aligned}
 \int d^3 r e^{\pm i \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{r}} \left(u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right) \left(u_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \right) &\approx \int d^3 r \left(u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right) \left(u_{m\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \right) \\
 &= \delta_{n,m} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}. \tag{D.25}
 \end{aligned}$$

Sustituyendo (D.24) y (D.25) en (D.23)

$$\begin{aligned}
 H'_{mn} &= \frac{e}{m_0 c} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\boldsymbol{\xi}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi \hbar c^2}{V \omega_{\boldsymbol{\xi}}}} \boldsymbol{\epsilon}_{\boldsymbol{\xi} \lambda} \cdot \left\{ \left[\langle n, \mathbf{k} | \mathbf{p} | m, \mathbf{k} - \boldsymbol{\xi} \rangle + \delta_{n,m} \right] c_n^\dagger(\mathbf{k}) c_m(\mathbf{k} - \boldsymbol{\xi}) a_{\lambda}(\boldsymbol{\xi}) \right. \\
 &\quad \left. + \left[\langle n, \mathbf{k} | \mathbf{p} | m, \mathbf{k} + \boldsymbol{\xi} \rangle + \delta_{n,m} \right] c_n^\dagger(\mathbf{k}) c_m(\mathbf{k} + \boldsymbol{\xi}) a_{\lambda}^\dagger(\boldsymbol{\xi}) \right\}. \tag{D.26}
 \end{aligned}$$

Ya que en este caso son de interés las transiciones ópticas entre la banda de conducción y de valencia en la vecindad del punto Γ de la zona de Brillouin, el Hamiltoniano de interacción luz-materia está compuesto por dos contribuciones: $H_{\text{LM}} = H'_{cv} + H'_{vc}$. Mas aún, no se tomarán en cuenta los procesos que crean estados en la banda de conducción (valencia) y simultáneamente excitan (relajan) el campo de fotones, ya que estos procesos no conservan la energía. Aproximando el elemento de matriz del momento al valor en el punto Γ , $\langle n, \mathbf{k} | \mathbf{p} | m, \mathbf{k} \pm \boldsymbol{\xi} \rangle \approx \langle n, \Gamma | \mathbf{p} | m, \Gamma \rangle$, se obtiene

$$H_{\text{LM}} = \frac{e}{2m_0 c} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\boldsymbol{\xi}, \lambda} \sqrt{\frac{8\pi \hbar c}{V \xi}} \boldsymbol{\epsilon}_{\boldsymbol{\xi} \lambda} \cdot \langle c, \Gamma | \mathbf{p} | v, \Gamma \rangle \left[c_c^\dagger(\mathbf{k} + \boldsymbol{\xi}) c_v(\mathbf{k}) a_{\lambda}(\boldsymbol{\xi}) + c_v^\dagger(\mathbf{k}) c_c(\mathbf{k} + \boldsymbol{\xi}) a_{\lambda}^\dagger(\boldsymbol{\xi}) \right]. \tag{D.27}$$

Finalmente, en la convención utilizada, la monocapa de fosforeno solo absorbe la luz con polarización lineal a lo largo del eje \hat{y} , por lo que, definiendo

$$\gamma_p \equiv \frac{\hbar}{2m_0} \langle c, \Gamma | p_y | v, \Gamma \rangle, \tag{D.28}$$

el Hamiltoniano del sistema resulta

$$H_{\text{LM}} = \frac{e\gamma_p}{\hbar c} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\boldsymbol{\xi}, \lambda} \sqrt{\frac{8\pi \hbar c}{V \xi}} \left[c_c^\dagger(\mathbf{k} + \boldsymbol{\xi}) c_v(\mathbf{k}) a_{\lambda}(\boldsymbol{\xi}) + c_v^\dagger(\mathbf{k}) c_c(\mathbf{k} + \boldsymbol{\xi}) a_{\lambda}^\dagger(\boldsymbol{\xi}) \right]. \tag{D.29}$$

Bibliografía

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D.-e. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [2] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, “Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene,” *nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 201–204, 2005.
- [3] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, “Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors,” *science*, vol. 319, no. 5867, pp. 1229–1232, 2008.
- [4] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, “Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor,” *Physical review letters*, vol. 105, no. 13, p. 136805, 2010.
- [5] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, and M. C. Hersam, “Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *ACS nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1102–1120, 2014.
- [6] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, and P. D. Ye, “Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility,” *ACS nano*, vol. 8, no. 4, pp. 4033–4041, 2014.
- [7] F. Xia, H. Wang, and Y. Jia, “Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics,” *Nature communications*, vol. 5, no. 1, pp. 1–6, 2014.
- [8] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–425, 2013.
- [9] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, “Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices,” *Nature*, vol. 556, no. 7699, pp. 43–50, 2018.
- [10] G. Chen, A. L. Sharpe, E. J. Fox, Y.-H. Zhang, S. Wang, L. Jiang, B. Lyu, H. Li, K. Watanabe, T. Taniguchi, *et al.*, “Tunable correlated Chern insulator and ferromagnetism in a moiré superlattice,” *Nature*, vol. 579, no. 7797, pp. 56–61, 2020.

- [11] A. L. Sharpe, E. J. Fox, A. W. Barnard, J. Finney, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Kastner, and D. Goldhaber-Gordon, “Emergent ferromagnetism near three-quarters filling in twisted bilayer graphene,” *Science*, vol. 365, no. 6453, pp. 605–608, 2019.
- [12] Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S. L. Tomarken, J. Y. Luo, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, *et al.*, “Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices,” *Nature*, vol. 556, no. 7699, pp. 80–84, 2018.
- [13] E. M. Alexeev, D. A. Ruiz-Tijerina, M. Danovich, M. J. Hamer, D. J. Terry, P. K. Nayak, S. Ahn, S. Pak, J. Lee, J. I. Sohn, *et al.*, “Resonantly hybridized excitons in moiré superlattices in van der Waals heterostructures,” *Nature*, vol. 567, no. 7746, pp. 81–86, 2019.
- [14] K. L. Seyler, P. Rivera, H. Yu, N. P. Wilson, E. L. Ray, D. G. Mandrus, J. Yan, W. Yao, and X. Xu, “Signatures of moiré-trapped valley excitons in $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ heterobilayers,” *Nature*, vol. 567, no. 7746, pp. 66–70, 2019.
- [15] Y. Tang, L. Li, T. Li, Y. Xu, S. Liu, K. Barmak, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. H. MacDonald, J. Shan, *et al.*, “Simulation of Hubbard model physics in WSe_2/WS_2 moiré superlattices,” *Nature*, vol. 579, no. 7799, pp. 353–358, 2020.
- [16] A. Weston, Y. Zou, V. Enaldiev, A. Summerfield, N. Clark, V. Zólyomi, A. Graham, C. Yelgel, S. Magorrian, M. Zhou, *et al.*, “Atomic reconstruction in twisted bilayers of transition metal dichalcogenides,” *Nature Nanotechnology*, vol. 15, no. 7, pp. 592–597, 2020.
- [17] T. Kariyado and A. Vishwanath, “Flat band in twisted bilayer Bravais lattices,” *Physical Review Research*, vol. 1, no. 3, p. 033076, 2019.
- [18] P. Wang, G. Yu, Y. H. Kwan, Y. Jia, S. Lei, S. Klemenz, F. A. Cevallos, R. Singha, T. Devakul, K. Watanabe, *et al.*, “One-dimensional Luttinger liquids in a two-dimensional moiré lattice,” *Nature*, vol. 605, no. 7908, pp. 57–62, 2022.
- [19] D. M. Kennes, L. Xian, M. Claassen, and A. Rubio, “One-dimensional flat bands in twisted bilayer germanium selenide,” *Nature communications*, vol. 11, no. 1, pp. 1–8, 2020.
- [20] M. Fujimoto and T. Kariyado, “Effective continuum model of twisted bilayer GeSe and origin of the emerging one-dimensional mode,” *Physical Review B*, vol. 104, no. 12, p. 125427, 2021.
- [21] P. Kang, W.-T. Zhang, V. Michaud-Rioux, X.-H. Kong, C. Hu, G.-H. Yu, and H. Guo, “Moiré impurities in twisted bilayer black phosphorus: Effects on the carrier mobility,” *Physical Review B*, vol. 96, no. 19, p. 195406, 2017.

- [22] J. Brooks, G. Weng, S. Taylor, and V. Vlcek, “Stochastic many-body perturbation theory for moiré states in twisted bilayer phosphorene,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, no. 23, p. 234001, 2020.
- [23] E. Wang and X. Zou, “Moiré bands in twisted trilayer black phosphorene: effects of pressure and electric field,” *Nanoscale*, vol. 14, no. 10, pp. 3758–3767, 2022.
- [24] A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A. S. Rodin, H. Su, and A. H. Castro Neto, “Phosphorene: from theory to applications,” *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 11, pp. 1–16, 2016.
- [25] I. Soltero, J. Guerrero-Sánchez, F. Mireles, and D. A. Ruiz-Tijerina, “Moiré band structures of twisted phosphorene bilayers,” *Physical Review B*, vol. 105, p. 235421, Jun 2022.
- [26] J. Henriques and N. Peres, “Excitons in phosphorene: A semi-analytical perturbative approach,” *Physical Review B*, vol. 101, no. 3, p. 035406, 2020.
- [27] V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, and L. Yang, “Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 23, p. 235319, 2014.
- [28] A. Rudenko, S. Yuan, and M. Katsnelson, “Toward a realistic description of multilayer black phosphorus: From GW approximation to large-scale tight-binding simulations,” *Physical Review B*, vol. 92, no. 8, p. 085419, 2015.
- [29] R. W. Keyes, “The electrical properties of black phosphorus,” *Physical Review*, vol. 92, no. 3, p. 580, 1953.
- [30] J.-H. Choi, P. Cui, H. Lan, and Z. Zhang, “Linear scaling of the exciton binding energy versus the band gap of two-dimensional materials,” *Physical review letters*, vol. 115, no. 6, p. 066403, 2015.
- [31] A. Rodin, A. Carvalho, and A. C. Neto, “Strain-induced gap modification in black phosphorus,” *Physical review letters*, vol. 112, no. 17, p. 176801, 2014.
- [32] P. Li and I. Appelbaum, “Electrons and holes in phosphorene,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 11, p. 115439, 2014.
- [33] Z.-X. Hu, X. Kong, J. Qiao, B. Normand, and W. Ji, “Interlayer electronic hybridization leads to exceptional thickness-dependent vibrational properties in few-layer black phosphorus,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 5, pp. 2740–2750, 2016.
- [34] C. Bradley and A. Cracknell, *The mathematical theory of symmetry in solids: representation theory for point groups and space groups*. Oxford University Press, 2010.
- [35] H. Yuan, X. Liu, F. Afshinmanesh, W. Li, G. Xu, J. Sun, B. Lian, A. G. Curto, G. Ye, Y. Hikita, *et al.*, “Polarization-sensitive broadband photodetector using a black phosphorus vertical p–n junction,” *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 8, pp. 707–713, 2015.

- [36] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, *Group theory: application to the physics of condensed matter*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [37] J. Qiao, X. Kong, Z.-X. Hu, F. Yang, and W. Ji, “High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus,” *Nature communications*, vol. 5, no. 1, pp. 1–7, 2014.
- [38] T. Low, A. Rodin, A. Carvalho, Y. Jiang, H. Wang, F. Xia, and A. C. Neto, “Tunable optical properties of multilayer black phosphorus thin films,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 7, p. 075434, 2014.
- [39] Z. Zhu, P. Cazeaux, M. Luskin, and E. Kaxiras, “Modeling mechanical relaxation in incommensurate trilayer van der Waals heterostructures,” *Physical Review B*, vol. 101, no. 22, p. 224107, 2020.
- [40] T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, and D. R. Reichman, “Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 4, p. 045318, 2013.
- [41] J. Koskelo, G. Fugallo, M. Hakala, M. Gatti, F. Sottile, and P. Cudazzo, “Excitons in van der Waals materials: from monolayer to bulk hexagonal boron nitride,” *Physical Review B*, vol. 95, no. 3, p. 035125, 2017.
- [42] A. Chaves, T. Low, P. Avouris, D. Çakır, and F. Peeters, “Anisotropic exciton Stark shift in black phosphorus,” *Physical Review B*, vol. 91, no. 15, p. 155311, 2015.
- [43] 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.
- [44] M. Danovich, D. A. Ruiz-Tijerina, R. J. Hunt, M. Szyniszewski, N. D. Drummond, and V. I. Fal’ko, “Localized interlayer complexes in heterobilayer transition metal dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 97, no. 19, p. 195452, 2018.
- [45] L. D. Landau, J. Bell, M. Kearsley, L. Pitaevskii, E. Lifshitz, and J. Sykes, *Electrodynamics of continuous media*, vol. 8. elsevier, 2013.
- [46] N. S. Rytova, “Screened potential of a point charge in a thin film,” *Moscow University Physics Bulletin*, vol. 3, no. 30, 1967.
- [47] L. Keldysh, “Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films,” *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 29, p. 658, 1979.
- [48] E. Mostaani, M. Szyniszewski, C. Price, R. Maezono, M. Danovich, R. Hunt, N. Drummond, and V. Fal’ko, “Diffusion quantum Monte Carlo study of excitonic complexes in two-dimensional transition-metal dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 96, no. 7, p. 075431, 2017.

- [49] G. H. Wannier, “The structure of electronic excitation levels in insulating crystals,” *Physical Review*, vol. 52, no. 3, p. 191, 1937.
- [50] M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa, and E. Hanamura, *Excitonic processes in solids*, vol. 60. Springer Science & Business Media, 2012.
- [51] A. Rodin, A. Carvalho, and A. C. Neto, “Excitons in anisotropic two-dimensional semiconducting crystals,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 7, p. 075429, 2014.
- [52] S. Schmitt-Rink and C. Ell, “Excitons and electron-hole plasma in quasi-two-dimensional systems,” *Journal of Luminescence*, vol. 30, no. 1-4, pp. 585–596, 1985.
- [53] F. Grasselli, “Variational approach to the soft-Coulomb potential in low-dimensional quantum systems,” *American Journal of Physics*, vol. 85, no. 11, pp. 834–839, 2017.
- [54] J. J. Griffin and J. A. Wheeler, “Collective motions in nuclei by the method of generator coordinates,” *Physical Review*, vol. 108, no. 2, p. 311, 1957.
- [55] J. Henriques, G. Ventura, C. Fernandes, and N. Peres, “Optical absorption of single-layer hexagonal boron nitride in the ultraviolet,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, no. 2, p. 025304, 2019.
- [56] D. A. Ruiz-Tijerina, I. Soltero, and F. Mireles, “Theory of moiré localized excitons in transition metal dichalcogenide heterobilayers,” *Physical Review B*, vol. 102, no. 19, p. 195403, 2020.
- [57] J. J. Viner, L. P. McDonnell, D. A. Ruiz-Tijerina, P. Rivera, X. Xu, V. I. Fal’ko, and D. C. Smith, “Excited Rydberg states in MoSe₂/WSe₂ heterostructures,” *2D Materials*, vol. 8, no. 3, p. 035047, 2021.
- [58] P. E. F. Junior, M. Kurpas, M. Gmitra, and J. Fabian, “ $k \cdot p$ theory for phosphorene: Effective g-factors, Landau levels, and excitons,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 11, p. 115203, 2019.
- [59] R. Geick, C. Perry, and G. Rupprecht, “Normal modes in hexagonal boron nitride,” *Physical Review*, vol. 146, no. 2, p. 543, 1966.
- [60] A. Laturia, M. L. Van de Put, and W. G. Vandenberghe, “Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: from monolayer to bulk,” *npj 2D Materials and Applications*, vol. 2, no. 1, pp. 1–7, 2018.
- [61] F. Sánchez-Ochoa, A. R. Botello-Méndez, and C. Noguez, “Angle-dependent electron confinement in graphene moiré superlattices,” *Physical Review B*, vol. 104, no. 7, p. 075430, 2021.
- [62] K. Uchida, S. Furuya, J.-I. Iwata, and A. Oshiyama, “Atomic corrugation and electron localization due to moiré patterns in twisted bilayer graphenes,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 15, p. 155451, 2014.

- [63] 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.
- [64] J. Kang, J. Li, S.-S. Li, J.-B. Xia, and L.-W. Wang, “Electronic structural moiré pattern effects on MoS₂/MoSe₂ 2D heterostructures,” *Nano letters*, vol. 13, no. 11, pp. 5485–5490, 2013.
- [65] P. Moon and M. Koshino, “Electronic properties of graphene/hexagonal-boron-nitride moiré superlattice,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 15, p. 155406, 2014.
- [66] Y. Li and M. Koshino, “Twist-angle dependence of the proximity spin-orbit coupling in graphene on transition-metal dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 99, no. 7, p. 075438, 2019.
- [67] R. Bistritzer and A. H. MacDonald, “Moiré bands in twisted double-layer graphene,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 108, no. 30, pp. 12233–12237, 2011.
- [68] K. Kim, A. DaSilva, S. Huang, B. Fallahazad, S. Larentis, T. Taniguchi, K. Watanabe, B. J. LeRoy, A. H. MacDonald, and E. Tutuc, “Tunable moiré bands and strong correlations in small-twist-angle bilayer graphene,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 114, no. 13, pp. 3364–3369, 2017.
- [69] Y. Wang, Z. Wang, W. Yao, G.-B. Liu, and H. Yu, “Interlayer coupling in commensurate and incommensurate bilayer structures of transition-metal dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 95, no. 11, p. 115429, 2017.
- [70] H. Yu, G.-B. Liu, J. Tang, X. Xu, and W. Yao, “Moiré excitons: From programmable quantum emitter arrays to spin-orbit-coupled artificial lattices,” *Science advances*, vol. 3, no. 11, p. e1701696, 2017.
- [71] F. Ferreira, S. Magorrian, V. Enaldiev, D. Ruiz-Tijerina, and V. Fal’ko, “Band energy landscapes in twisted homobilayers of transition metal dichalcogenides,” *Applied Physics Letters*, vol. 118, no. 24, p. 241602, 2021.
- [72] S. Magorrian, V. Enaldiev, V. Zólyomi, F. Ferreira, V. I. Fal’ko, and D. A. Ruiz-Tijerina, “Multifaceted moiré superlattice physics in twisted WSe₂ bilayers,” *Physical Review B*, vol. 104, no. 12, p. 125440, 2021.
- [73] J. M. Luttinger and W. Kohn, “Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields,” *Physical Review*, vol. 97, no. 4, p. 869, 1955.
- [74] R. Winkler, *Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems*, vol. 191. Springer, 2003.

- [75] V. Fiorentini and A. Baldereschi, “Dielectric scaling of the self-energy scissor operator in semiconductors and insulators,” *Physical Review B*, vol. 51, no. 23, p. 17196, 1995.
- [76] K. A. Johnson and N. Ashcroft, “Corrections to density-functional theory band gaps,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 23, p. 15548, 1998.
- [77] N. Bernstein, M. Mehl, and D. Papaconstantopoulos, “Nonorthogonal tight-binding model for germanium,” *Physical Review B*, vol. 66, no. 7, p. 075212, 2002.
- [78] A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J. O. Island, K. Narasimha-Acharya, S. I. Blanter, D. J. Groenendijk, M. Buscema, G. A. Steele, J. Alvarez, *et al.*, “Isolation and characterization of few-layer black phosphorus,” *2D Materials*, vol. 1, no. 2, p. 025001, 2014.
- [79] D. A. Ruiz-Tijerina and V. I. Fal’ko, “Interlayer hybridization and moiré superlattice minibands for electrons and excitons in heterobilayers of transition-metal dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 99, no. 12, p. 125424, 2019.
- [80] F. Wu, T. Lovorn, E. Tutuc, and A. H. MacDonald, “Hubbard model physics in transition metal dichalcogenide moiré bands,” *Physical review letters*, vol. 121, no. 2, p. 026402, 2018.
- [81] L. Wang, E.-M. Shih, A. Ghiotto, L. Xian, D. A. Rhodes, C. Tan, M. Claassen, D. M. Kennes, Y. Bai, B. Kim, *et al.*, “Correlated electronic phases in twisted bilayer transition metal dichalcogenides,” *Nature materials*, vol. 19, no. 8, pp. 861–866, 2020.
- [82] S.-i. Tomonaga, “Remarks on Bloch’s method of sound waves applied to many-fermion problems,” *Progress of Theoretical Physics*, vol. 5, no. 4, pp. 544–569, 1950.
- [83] J. Luttinger, “An exactly soluble model of a many-fermion system,” *Journal of mathematical physics*, vol. 4, no. 9, pp. 1154–1162, 1963.
- [84] A. Vishwanath and D. Carpentier, “Two-dimensional anisotropic non-Fermi-liquid phase of coupled Luttinger liquids,” *Physical review letters*, vol. 86, no. 4, p. 676, 2001.
- [85] M. Combescot and S.-Y. Shiau, *Excitons and Cooper pairs: two composite bosons in many-body physics*. Oxford University Press, 2015.
- [86] H. Yu, Y. Wang, Q. Tong, X. Xu, and W. Yao, “Anomalous light cones and valley optical selection rules of interlayer excitons in twisted heterobilayers,” *Physical review letters*, vol. 115, no. 18, p. 187002, 2015.
- [87] S. Brem, C. Linderaly, P. Erhart, and E. Malic, “Tunable phases of moiré excitons in van der Waals heterostructures,” *Nano letters*, vol. 20, no. 12, pp. 8534–8540, 2020.
- [88] P.-O. Löwdin, “A note on the quantum-mechanical perturbation theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, no. 11, pp. 1396–1401, 1951.

- [89] H. Bruus and K. Flensberg, *Many-body quantum theory in condensed matter physics: an introduction*. OUP Oxford, 2004.