

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



TRABAJO DE FIN DE GRADO

Código de TFG: FM58

Excitones y triones en materiales bidimensionales.

Excitons and trions in two-dimensional materials.

Supervisor/es: Elena Díaz García y Francisco Domínguez-Adame Acosta

Gracián Pérez Dewey

Grado en Física

Curso académico 2020/21

Convocatoria de junio

Resumen:

En este trabajo se introduce el concepto de excitón y trión y se habla de su importancia en materiales bidimensionales, en particular en monocapas de dicalcogenúros de metales de transición (TMDC), que muestran un cambio importante en sus propiedades al pasar a la forma bidimensional. Se presenta un modelo hidrogenoide el cual falla a energías bajas. A continuación se presenta un modelo más acorde a estos materiales que se resolverá numéricamente.

Abstract:

In this project, we introduce the concept of excitons and trions and discusses their importance in two-dimensional materials. More specifically, we study these quasiparticles in transition metal dichalcogenides (TMDC), which show a significant change in properties when we they take two-dimensional form. To describe these materials we present a hydrogen-like model which fails at low energies. We then present a bettersuited model for these materials which and solve it numerically.

Índice

1. Introducción	3
1.1. Excitones	3
1.2. Triones	4
1.3. Materiales TMDC	4
2. Modelo Matemático	6
2.1. Tratamiento Hidrogenoide:	6
2.2. Potencial de Keldysh	7
3. Resolución numérica y resultados	10
3.1. Medida Experimental de Energías	10
3.2. Resolución numérica	11
3.2.1. Ajuste Excitón B	12
3.2.2. Ajuste Excitón A	13
3.3. Discusión	14
4. Conclusión	14
5. Referencias	15

1. Introducción

1.1. Excitones

Un excitón es una cuasipartícula constituida por un electrón y un hueco en un estado ligado debido a la interacción de Coulomb. Su principal mecanismo de formación es la fotoexcitación de un electrón de la banda de valencia. Un fotón con suficiente energía para saltar el gap es absorbido por el electrón haciendo que pase a la banda de conducción dejando atrás un hueco. La atracción de Coulomb entre este electrón y hueco crea un estado ligado y confinado espacialmente con función de onda hidrogenoide. Su energía de ligadura varía entre materiales, desde valores como 4 eV para aislantes de ancho de banda grande (Ne) a valores del orden de meV para semiconductores de ancho de banda pequeño (GaAs) [1]. Su existencia fue propuesta por primera vez por Yakov Frenkel en 1931 [2].

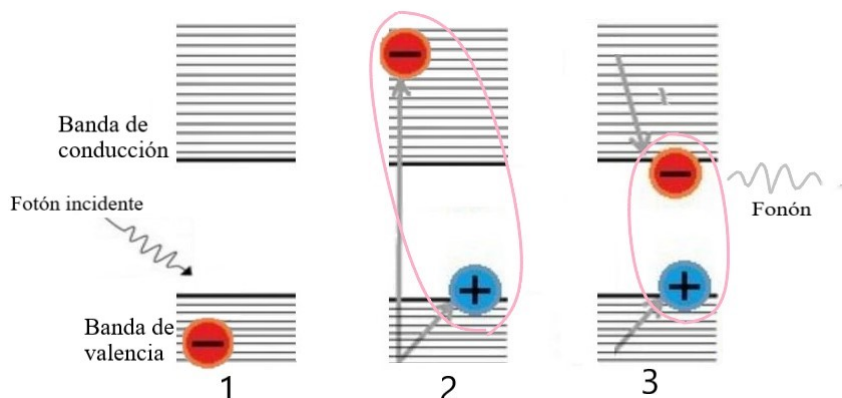


Figura 1: Proceso de formación de excitones **1.** Un fotón incidente excita un electrón en la capa de valencia. **2.** La interacción de Coulomb liga el electrón en un estado excitado de la banda de conducción y el hueco que deja el electrón. **3.** El electrón pierde su energía cinética y cae en cascada emitiendo fonones hasta llegar al estado 1s del excitón. Elaboración propia.

Su estudio es sumamente interesante en la física de materia condensada por dos motivos. En primer lugar, juegan un papel importante en la dinámica del material que los contiene y consecuentemente en sus propiedades como la fotoluminiscencia [3]. En segundo lugar, los excitones presentan una oportunidad de proponer un modelo teórico sencillo que por otra parte puede ser ampliado. Este modelo puede ser comprobado con gran precisión gracias a técnicas experimentales muy avanzadas de la física de materia condensada: medida de fotoluminiscencia, espectroscopía de absorción, espectroscopía de electroluminiscencia, uso de microscópios de efecto túnel [4].

Históricamente se distinguen dos modelos extremos dependiendo del radio del excitón. Se denomina excitón de Wannier–Mott a uno con radio característico mucho más grande que el tamaño de un átomo o molécula de la red –típicamente cientos de miles de Åmstrong–. Tienen energías de ligadura del orden de 1 meV [5]. Otro excitón de radio característico del orden de la celda unidad se denomina de Frenkel, con energía de ligadura del orden de 1 eV [5], mucho mayor a la de Wannier–Mott. Algunos materiales que responden al primer modelo son los hielos moleculares como el CO, y al segundo los sólidos de Van der Waals o cristales de haluros alcalinos

La diferencia física entre los dos modelos se debe a la importancia de la energía de ligadura y la velocidad de “hopping”. Cuando la interacción de Coulomb es pequeña e incluso despreciable, el electrón en la capa de conducción no está ligado y puede moverse libremente conduciendo electricidad. Si la interacción de Coulomb crece y reduce el efecto “hopping” del material, el electrón y hueco no podrán separarse y se encontrarán en la misma celda unidad dando lugar al límite de

Frenkel. A pesar de la ausencia de “hopping”, el excitón podrá moverse como una cuasipartícula debido a otros mecanismos, principalmente transiciones dipolares [6].

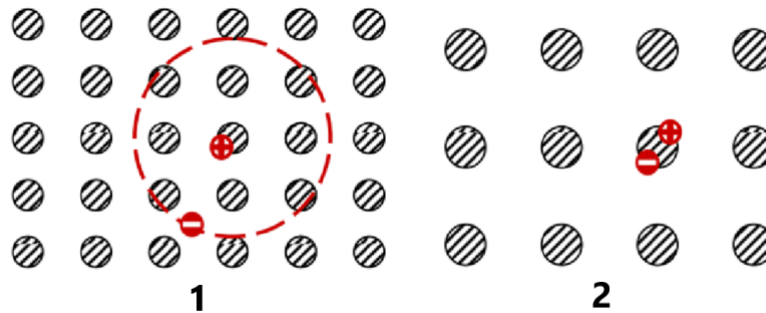


Figura 2: **1.** Excitón de Wannier–Mott. No se encuentra restringido a un punto de la red. **2.** Excitón de Frenkel. Figura obtenida de [30].

Ambos modelos son extremos y en la práctica encontramos excitones en un estado intermedio. Un modelo más moderno es el “Charge-Transfer Exciton” (CET) cuyo excitón menos energético tiene la separación de una celda unidad, dando lugar a un sistema de donante y aceptor.

1.2. Triones

Un trión es una cuasipartícula cargada que está formada por dos electrones y un hueco (triión negativo X^-) o un electrón y dos huecos (triión positivo X^+). Sus energías de ligadura son muy dependientes de condiciones externas, como tamaño del material o campos externos aplicados [7]. El triión es producido cuando un excitón logra ligar un portador residual en sus alrededores. Han sido estudiados teórica y experimentalmente menos que los excitones, por lo que no hay un modelo sólido de su formación. Para producir un triión se necesita una alta densidad de portadores libres alrededor de un excitón, por lo que se piensa que esta puede estar ligada a pozos cuánticos o puntos cuánticos. Su existencia ha sido comprobada en materiales como CdTe [8], distintos tipos de nanotubos [9] y en monocapas de dicalcogenúros de metales de transición (TMDC) como el WSe₂ [10].

Los triones juegan un papel importante en el estudio de sólidos que los contienen. Al estar cargados se moverán bajo un campo eléctrico externo, influenciando directamente la fotoconducción y el transporte de energía del sólido. El ritmo de formación conlleva la desaparición de excitones, además de presentar posibles nuevos procesos como la recombinación triión–excitón o triión–triión que no se abordará en este trabajo.

1.3. Materiales TMDC

Un TMDC es un material compuesto con una estructura MX_2 , donde M un metal de transición (Mo, W, Ti, Nb...) y X un calcógeno (S, Se, Te) o un compuesto como InSe, GaSe, SnSe. Los primeros, presentan estructura de tipo X–M–X con enlaces covalentes dentro de las capas que están unidas por la interacción de Van der Waals, ver Figura 3. Debido a que estos enlaces son más fuertes que la interacción entre capas, estos materiales presentan un comportamiento altamente anisótropo, con propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas que son más importantes en los planos de las capas que fuera de ellas. Esta anisotropía permite la exfoliación del material volumétrico facilitando la producción de capas bidimensionales.

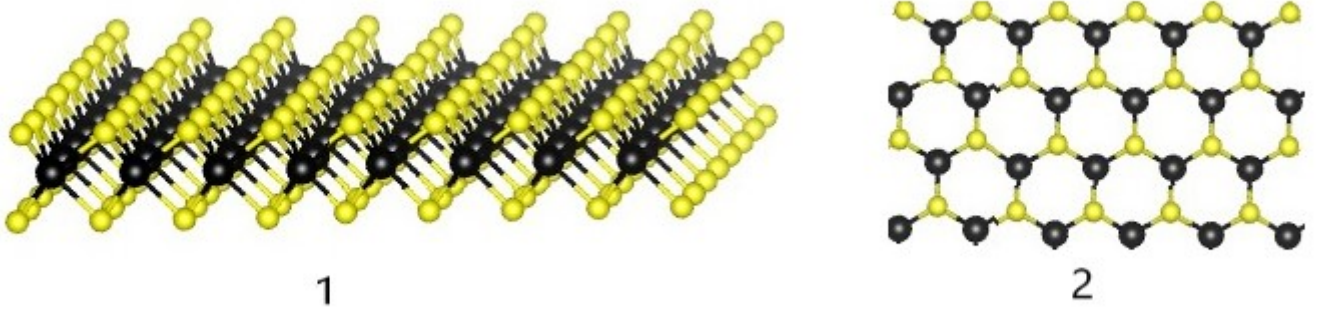


Figura 3: **1.** Vista lateral del TMDC. Capa intermedia (negro) de metal y capas superior e inferior unidas por energía de Wan der Wals (amarillo). Figura [11] **2.** Vista vertical del TMDC con estructura hexagonal. Figura [12]

En particular, se estudiará el MoS_2 que presenta una estructura prismática trigonal como la mayoría de los TMDC con base Mo, W [13]. Este TMDC presenta un ancho de banda indirecto en su forma volumétrica y uno directo en su forma bidimensional con mayor energía de gap E_g , Figura 4. Además presentan dos valles en las esquinas de la zona de Brillouin que restringen el estado de spin del excitón [14]. Estas propiedades permiten aplicaciones muy interesantes en electrónica, fotónica, espintrónica y valletrónica [29] [15]

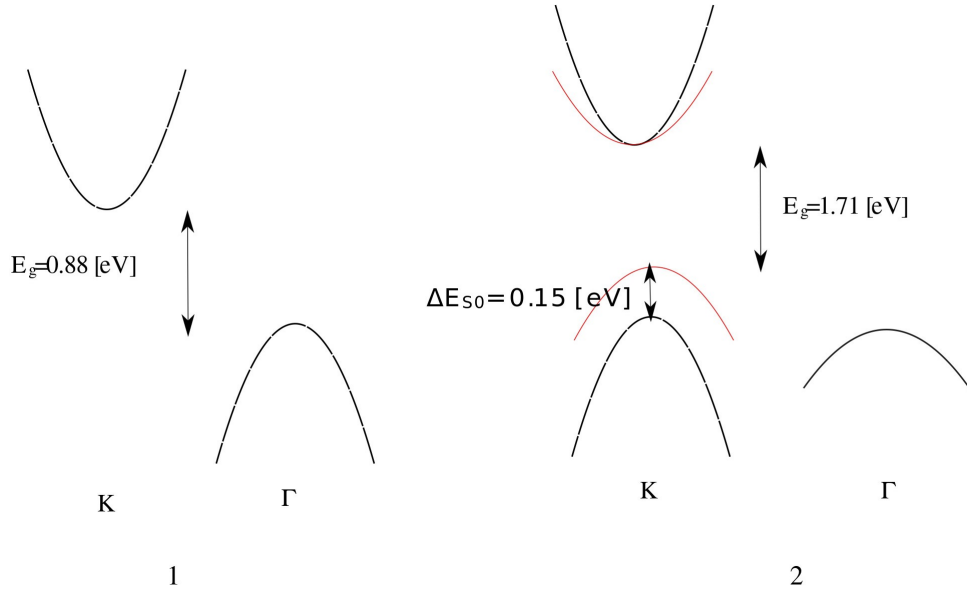


Figura 4: **1.** Diagrama E-k para MoS_2 volumétrico. **2.** Diagrama E-k para MoS_2 bidimensional. Se observa un pequeño desdoblamiento en los niveles de energía de la capa de valencia y conducción debido a interacción spin-órbita. Figura copiada de [16]

Los excitones y triones hallados en estos materiales presentan energías de ligadura muy grandes debido a masas reducidas de portadores pequeñas y constantes dieléctricas grandes, ver Tabla 1. Este factor hace que los excitones influyan en las propiedades del material en todo rango de temperaturas, por lo que sus propiedades deben ser estudiadas para aplicaciones tecnológicas comunes.

Material	E_b Excitón	E_b trión negativo
MoS ₂	221	32,8
MoSe ₂	231	27,6
WSe ₂	167	33,1
WS ₂	180	28,3

Tabla 1: Energías de ligadura para excitones (obtenidas de [17]) y triones (obtenidas de [18]) medidas en meV

2. Modelo Matemático

2.1. Tratamiento Hidrogenoide:

Debido al parecido fundamental del excitón con el átomo de hidrógeno se puede establecer una primera aproximación con el bien conocido modelo de Ryberg. Para un sistema simple electrón–hueco en 2D, los niveles de energía del primero son iguales a los del segundo cambiando la masa reducida (μ) por los portadores en el material y usando una constante dieléctrica propia del problema (κ):

$$\epsilon_n^H = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \kappa^2 (n - 1/2)^2} \quad (1)$$

Debe tenerse en cuenta que al medir la energía de ligadura no se obtiene este resultado, sino que se mide $\epsilon_n^H + E_g$ donde ahora E_g es la ancho de banda de la cuasipartícula.

Esta aproximación resulta útil pues permite obtener una solución analítica al problema de autovalores. La Figura 5 muestra el ajuste a los niveles 3 y 4 de energía, usando los datos que serán presentados en la sección 3. Este ajuste permite comprobar donde es correcta nuestra aproximación –niveles superiores– y estimar un primer ancho de banda a partir del ajuste de la curva estos niveles: $E_g = 2,33$.

Este resultado se interpreta físicamente teniendo en cuenta que un excitón con mayor energía de ligadura tiene un radio característico menor. Consecuentemente, el apantallamiento de los otros electrones y huecos juega un papel menor en el potencial que afecta a dicho excitón aproximandose cada vez más al potencial de Coulomb.

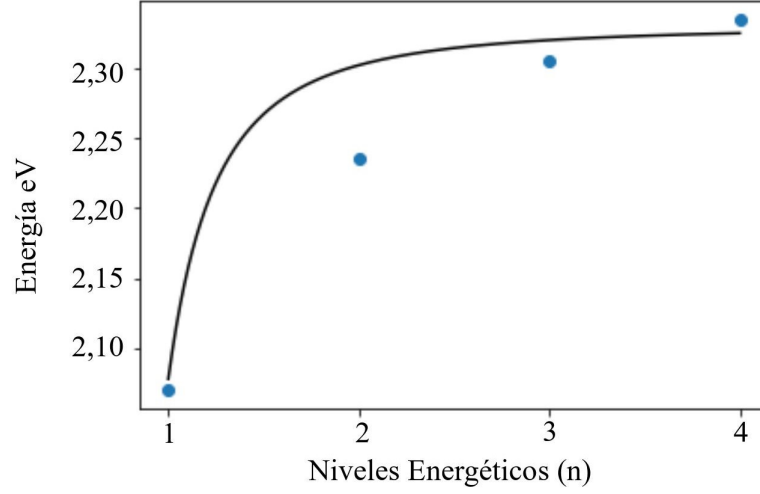


Figura 5: Ajuste a niveles 3, 4 de energía del excitón (línea negra) para MoS_2 ($\kappa = 4,4$) con una masa reducida del excitón $\mu = 0,28m_e$ y valores medidos de energías de ligadura de excitones (puntos azules). Elaboración propia.

2.2. Potencial de Keldysh

Para obtener un potencial adecuado al problema, se utiliza un modelo correspondiente a un capa bidimensional de TMDC rodeada por otro material con constante dieléctrica pequeña comparada con la del TMDC.

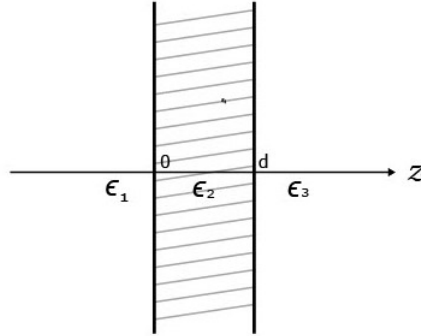


Figura 6: Vista lateral de la lámina bidimensional TMDC. Elaboración propia.

Se considera la lámina de la Figura 6 infinita en el plano $x-y$ con un grosor d muy pequeño. Con la carga de prueba en la lámina, las ecuaciones para los potenciales son:

$$\begin{aligned}
 z < 0 : \quad \Delta\phi_1(\vec{r}, \vec{r}') &= 0 \\
 0 < z < d : \quad \Delta\phi_2(\vec{r}, \vec{r}') &= -\frac{4e\pi}{\epsilon_2} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \\
 z > d : \quad \Delta\phi_3(\vec{r}, \vec{r}') &= 0
 \end{aligned} \tag{2}$$

con las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} z = 0 : \quad \phi_1 &= \phi_2 ; \quad \epsilon_1 \frac{\partial \phi_1(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial z} = \epsilon_2 \frac{\partial \phi_2(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial z} \\ z = d : \quad \phi_2 &= \phi_3 ; \quad \epsilon_2 \frac{\partial \phi_2(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial z} = \epsilon_3 \frac{\partial \phi_3(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial z} \end{aligned} \quad (3)$$

Al tener la lámina un espesor reducido se considera que es isotropa y homogénea, con lo cual se puede tomar la posición de la carga de prueba en $z = 0$. Para resolver se expande el potencial de la segunda (2) mediante Fourier:

$$\phi(\vec{r}, \vec{r}') = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^2} e^{i\vec{k}\vec{\rho}} \phi(k) \quad (4)$$

Resolviendo las ecuaciones (2) y aplicando las condiciones de contorno (3), obtenemos para $\phi_2(\vec{r}, \vec{r}')$ (el que nos interesa realmente) la componente de Fourier:

$$\phi_2(k) = \frac{2\pi e e'}{\epsilon_2 k} \left\{ e^{-k(z-z')} + \frac{2\delta}{e^{2kd} - \delta^2} \left[\delta \cosh k(z-z') + e^{kd} \cosh k(z-z'-d) \right] \right\} \quad (5)$$

siendo:

$$\delta = \frac{1 + \epsilon'_3 + \epsilon'_1}{1 + 2(\epsilon'_3 + \epsilon'_1) + \epsilon'_1 \epsilon'_3} \quad (6)$$

un término adimensional que relaciona las permitividades, ya que se define $\epsilon'_1 = \epsilon_1/\epsilon_2$ y $\epsilon'_3 = \epsilon_3/\epsilon_2$. Además, se ha asumido que la permitividad de la lámina es mucho mayor a la del medio que la rodea, por lo que $\epsilon'_1, \epsilon'_3 \ll 1$.

La ecuación (5) obviamente no es integrable, por lo que trataremos de simplificarla para poder calcular (4). Las distancias en la dimensión z son muy pequeñas comparadas con las de los otros dos ejes, por lo que se estudia el plano $x-y$ con $z \rightarrow 0$. Además las distancias con las que trabajamos en este plano son considerablemente más grandes que el espesor de la lámina, es decir $(x, y) \gg d$. Por ello, para calcular la componente de Fourier solo se deben tener en cuenta aquellas k que cumplan $kd \ll 1$ [19]. Se separan los términos exponenciales de los cosenos hiperbólicos y se expanden los términos e^{kd} . Tomando $e^z \rightarrow 1$, todo a orden $o((kd)^2)$ y simplificando, la nueva expresión para el potencial es:

$$\phi(k) = \frac{2\pi e e'}{\epsilon_2 k} \left[\frac{e^{kd} + \delta}{e^{kd} - \delta} \right] \quad (7)$$

Gracias a estas simplificaciones se ha eliminado toda dependencia en z , lo cual era el objetivo para poder tratar el material de forma bidimensional.

Por ahora no se pueden desarrollar los términos exponenciales ya que el valor de δ puede ser cercano a 1; por lo tanto solo una de las cantidades $\delta-1$ y $\delta+1$ puede ser comparable a kd al expandir la exponencial. Para continuar se simplifica δ buscando fracciones del tipo $\frac{1}{1+x}$ y desarrollando en serie se obtiene:

$$\delta = 1 - \epsilon'_1 - \epsilon'_3 + o\left(\frac{1}{\epsilon_2^2}\right) \quad (8)$$

Introduciendo la expresión (8) en la (7) y despreciando los términos del numerador ya que $2 \gg kd$, $\epsilon'_1 \epsilon'_3$ se obtiene finalmente una expresión integrable para el término de Fourier:

$$\phi(k) = \frac{4\pi e e'}{\epsilon_2 kd \left(k + \frac{1}{\epsilon'_1 d} + \frac{1}{\epsilon'_3 d} \right)} \quad (9)$$

Introduciendo en 4 e integrando en coordenadas esféricas llegamos a:

$$\phi(\rho) = \frac{2ee'}{\epsilon_2 d} \int_0^\infty \frac{J_0(k\rho)}{\left(k + \frac{1}{\epsilon'_1 d} + \frac{1}{\epsilon'_3 d}\right)} d\rho \quad (10)$$

donde $J_0(k\rho)$ es la función de Bessel de orden 0 que aparece al realizar la integral en θ mediante la igualdad:

$$J_m(x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{x \cos \theta - n\theta} d\theta \quad (11)$$

Resolviendo la integral obtenemos el potencial :

$$\phi(\rho) = -\frac{\pi e^2}{\epsilon_2 d} \left[H_0 \left(\frac{\epsilon_1 + \epsilon_3}{\epsilon_2} \frac{\rho}{d} \right) - N_0 \left(\frac{\epsilon_1 + \epsilon_3}{\epsilon_2} \frac{\rho}{d} \right) \right] \quad (12)$$

con H_0 , N_0 las funciones de Struve y Neumann respectivamente, como se puede comprobar en [20]; se ha introducido que en el presente problema la carga del hueco es $e' = -e$.

Cabe destacar que a distancias largas, $\rho \gg \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_3} d$, el comportamiento asintótico de las funciones de Struve y Neumann produce el potencial de Coulomb:

$$\phi(\rho) = \frac{2ee'}{(\epsilon_1 + \epsilon_3)\rho} \quad (13)$$

Sin embargo, a distancias muy cortas el potencial diverge logarítmicamente por el comportamiento de la función de Neumann, como se observa en la Figura 7.

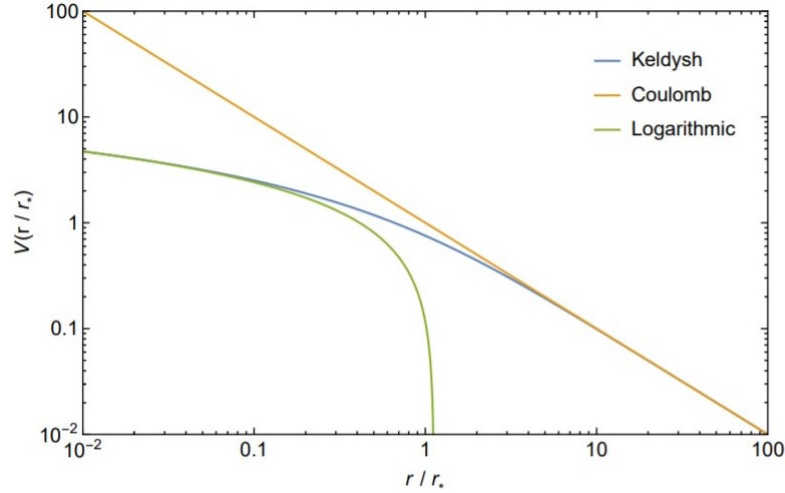


Figura 7: Comparación del potencial de Coulomb, Keldysh y una curva logarítmica con unidades adimensionalizadas. Claramente se observa cómo el potencial de Keldysh tiende a la curva logarítmica a distancias bajas y al potencial de Coulomb a distancias altas. Figura obtenida de [21].

3. Resolución numérica y resultados

3.1. Medida Experimental de Energías

En este trabajo se utilizarán energías obtenidas en el experimento realizado en [22], usando espectroscopía de fotoconducción. Se midieron tanto energías de excitones como triones, pero aquí el desarrollo se centrará en los excitones. La idea general de este método es usar luz monocromática para producir un cambio en la conductividad debido a la absorción de luz (fotoconducción) mediante transiciones ópticas en excitones y triones. Se hace pasar una corriente por el material la cual varía por el cambio de la conductividad. Medir este cambio de corriente permite hallar la energía que provoca la transición en el excitón, a partir de la cual se puede calcular su energía de ligadura.

En un TMDC, un cambio en la fotoconductividad se puede deber a dos principalmente mecanismos. En primer lugar al efecto fotoconductor, en el cual electrones y huecos se encuentran en bandas generadas por defectos del material dentro del “gap” de energía del material. En segundo lugar, al efecto fotovoltaico, en el cual el llenado o vaciado de estados localizados de la red por efecto de luz genera un aumento en la energía de Fermi; este aumento conlleva a un aumento total de la fotoconductividad. En el experimento mencionado se piensa que domina el segundo mecanismo ya que al reducir la tensión por debajo del umbral (anulando la corriente eléctrica) se observa una caída en la fotocorriente.

Se dispone de una muestra de MoS₂ contenida entre dos capas de hBN hexagonal. Los electrodos que generan la diferencia de tensión se componen de una capa de Ti y otra de Au. Todas las medidas fueron tomadas a $T = 5\text{ K}$ y en vacío. Para aumentar el número de portadores y ajustar la intensidad relativa de las transiciones excitónicas se hace pasar una tensión de puerta.

Las medidas de intensidad de corriente se relizan con un amplificador sintonizado –capaz de medir hasta valores de nA– en distintos intervalos de tiempo para reducir el ruido de la medida. Se varía la frecuencia de la luz en intervalos de 0,1 nm, obteniéndose la Figura 8. Las medidas son ajustadas a una curva lorentziana con varios picos que se asocian a las energías de los excitones y un fondo exponencial que tiene en cuenta la cola de Urbach (efectos de desorden).

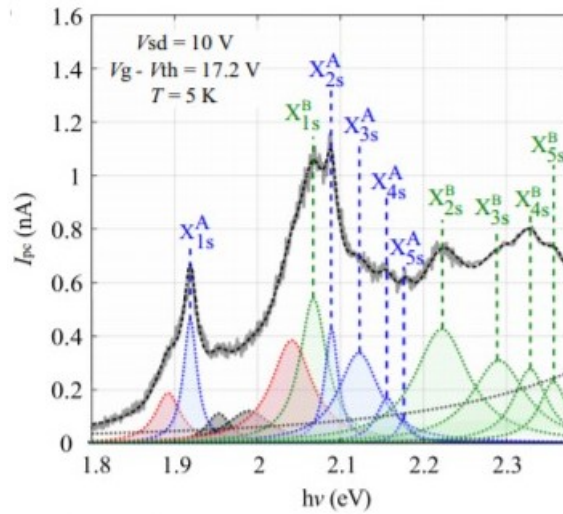


Figura 8: Variación de la intensidad de corriente debida al efecto de fotoconducción frente a la energía de la luz con la que se ilumina el material. Figura obtenida de [22]

Cabe mencionar que este método solo funciona si las transiciones ópticas de los excitones afectan a la fotoconductividad. Esto requiere un mecanismo de disociación con ritmo considerable para los excitones, que en fototransistores TMDC existen gracias a los grandes campos eléctricos generados por los contactos de la tensión. Donde actúen estos campos es donde se espera medir mayor cambio en la intensidad.

El método de fotoconducción presenta ventajas sobre el método de fotoluminiscencia –usado comunmente para obtener estas medidas– ya este último puede encontrar problemas si los excitones presentan procesos de relajación no radiativos. Esta relajación no contribuye a la medida de fotoluminiscencia, pudiendo reducir su intensidad y consecuentemente haciendo el cálculo de la energía incorrecto.

El montaje experimental corresponde al potencial de la ecuación (12) tomando como la permitividad relativa del hBN $\kappa = \epsilon_1 = \epsilon_3$ y definiendo un parámetro de apantallamiento $r_0 = \epsilon_2 d/2$. El potencial correspondiente es:

$$\phi(\rho) = -\frac{\pi e^2}{2r_0} [H_0(\kappa z) - N_0(\kappa z)] = -\frac{\pi e^2}{2r_0} = -\frac{\pi e^2}{2r_0} U(\kappa z) \quad (14)$$

Se miden energías relacionadas con el excitón A de masa reducida $\mu_A = 0,25m_e$ y con el excitón B ($\mu_B = 0,28m_e$) obteniendo:

Excitón	E_1	E_2	E_3	E_4
A	1,926	2,100	2,2127	2,101
B	2,070	2,235	2,305	2,335

Tabla 2: Serie Reyberg excitón A, B eV obtenidas en [22]

3.2. Resolución numérica

Se procede a resolver numéricamente la ecuación de Schrödinger adecuada para este problema. Debido a la isotropía del sólido en el eje $x - y$, el hamiltoniano solo depende de la distancia radial r . Con la aproximación de masa efectiva [23] se tiene:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d}{dr^2} + \phi(r) \quad (15)$$

siendo $r = |r_e - r_h|$ la distancia entre el electrón y hueco.

Para realizar el cálculo se adimensionaliza H usando el radio de Bohr y la energía de Ryberg y definiendo $z = \kappa r/r_0$, $m' = \mu/m_e$. El hamiltoniano adimensional h es:

$$h = -\frac{d}{dz^2} - GU(z) \quad (16)$$

siendo:

$$H = R_y W h \quad (17)$$

con:

$$G = \frac{m' \pi r_0}{\kappa^2 a_0}; \quad W = \frac{\kappa^2 a_0^2}{m' r_0^2}; \quad R_y = 13,6 eV \quad (18)$$

Comparando las ecuaciones de autovalores de (16) y (17) se obtiene una ecuación con tres parámetros libres, κ , r_0 y E_g :

$$\epsilon_n = \frac{E_n - E_g}{R_y W} \quad (19)$$

Para hallar los autovalores de h lo debemos discretizar, y para hacer el paso de continuo a discreto simplemente se redefinen las funciones y el potencial que pasan a ser:

$$\Psi(z) \rightarrow \Psi_n = \Psi(sn); \quad U(z) \rightarrow U_n = U(sn) \quad (20)$$

con s el paso de la discretización. La segunda derivada es:

$$\frac{d^2\Psi}{dz^2}|_{i\pm 1/2} = \frac{\Psi(z)_{i+1} - \Psi(z)_{i-1} - 2\Psi_i}{s^2} \quad (21)$$

Finalmente tenemos la ecuación de autovalores discretizada, la cual puede ser resuelta numéricamente:

$$-\frac{1}{s^2}(\Psi_{n+1} + \Psi_{n-1} - 2\Psi_n) - GU_n\Psi_n = \epsilon\Psi_n \quad (22)$$

Se define s a partir del valor máximo de z que se debe considerar, y se ajustan los parámetros comparando el término del potencial de (16) con la energía esperada de la ecuación (19). Ya que se está estimando z , se toma la media de energías medidas y valores típicos de TMDC; considerando valores del potencial de magnitud $0,65 \text{ eV}$ se obtiene $z_{max} \approx 26$. Siendo N el número de intervalos que tomamos, $s = z_{max}/(N+1)$. La ecuación (22) es una ecuación matricial de la forma $H\vec{\Psi} = E\vec{\Psi}$ con $\vec{\Psi}$ un vector de dimensión N . La matriz H tridiagonal de dimensión $N \times N$ con los elementos diagonales de la forma $-GU_n + 1/s^2$ y los restantes de la forma $-1/s^2$. Así, el problema se ha visto reducido a diagonalizar esta matriz.

3.2.1. Ajuste Excitón B

Para el excitón B se toma la E_g estimada en la sección 2.1 y se ajustarán los parámetros κ , r_0 , variándolos en la ecuación (19). Se buscan los valores que mejor cumplen la igualdad entre los autovalores obtenidos en la resolución numérica y los datos de la segunda fila de la Tabla 2. Con $\kappa = 4,2$, $r_0 = 28,75 \text{ Å}$ se obtiene un error absoluto medio de $9,0 \%$.

Para optimizar este proceso, manteniendo uno de los parámetros constantes se minimiza el error absoluto medio dado por:

$$EAM = \sum_{i=1}^4 \frac{|E_i^{exp} - E_i^{mod}|}{4} \cdot 100 \quad (23)$$

siendo E_i^{exp} las energías experimentales y E_i^{mod} las predichas por el modelo.

Tomando κ constante y variando r_0 se obtiene la Figura 9, cuya curva tiene un mínimo en $r_0 = 28,8$ lo que lleva a un error absoluto medio de $8,6 \%$. Por lo tanto, de los datos del excitón B obtenemos la constante dieléctrica relativa de hBN $\kappa = 4,2$ y el parámetro de apantallamiento $r_0 = 28,8 \text{ Å}$. No se puede repetir el proceso para κ ya que hemos usado su valor para optimizar r_0 .

La energía de ligadura del excitón es la diferencia entre la energía de gap de la cuasipartícula y la del estado fundamental:

$$E_b = E_g - E_1 \quad (24)$$

con lo que se obtiene $E_b^B = 260 \text{ meV}$

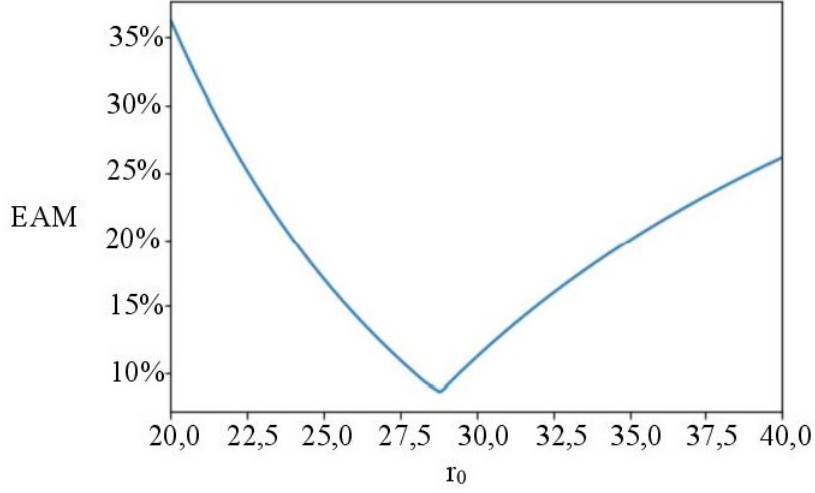


Figura 9: EAM obtenido al variar entre 20 y 40 el posible valor de r_0 en Å. Elaboración propia.

3.2.2. Ajuste Excitón A

A continuación, se pueden usar los datos característicos del MoS_2 obtenidos gracias al excitón B para estimar el ancho de banda E_g del excitón A. Se usa de nuevo la ecuación (19) ahora dejando como parámetro libre E_g . Se realiza un ajuste lineal a:

$$E_n = E_g - R_y W \epsilon_n \quad (25)$$

Usando los datos de la primera fila de la Tabla 2 y calculando los autovalores ϵ_n con κ y r_0 de la sección 3.2.2 se obtiene la Figura 10

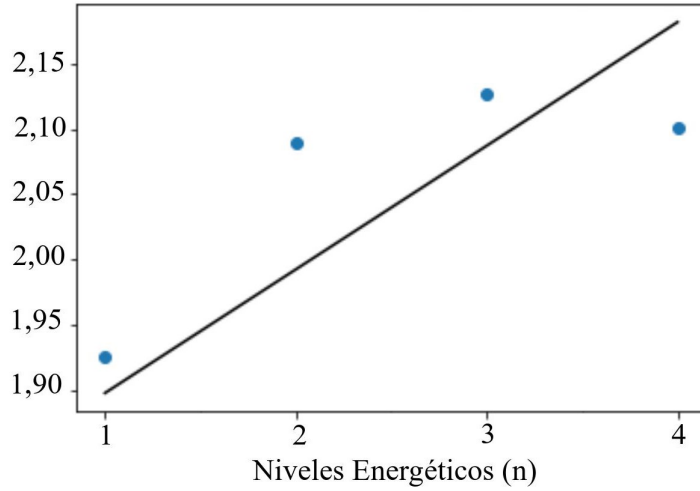


Figura 10: Ajuste a las energías medidas para el excitón A usando la ecuación 25. Elaboración propia.

De este ajuste obtenemos $E_g = 2,15 \text{ eV}$ del cual se calcula la energía de ligadura del excitón dada por la ecuación (24) obteniendo $E_b^A = 241 \text{ meV}$.

3.3. Discusión

Se comparan los resultados anteriores con los obtenidos en [17] para un excitón $m' = 0,275 \pm 0,015$ mediante el uso de espectroscopía óptica bajo campos magnéticos de alta intensidad (91 T) para medir variaciones diamagnéticas de los estados fundamental y los excitados de los excitones. A partir de esas medidas se pueden calcular κ , r_0 y E_b .

	m'	κ	$r_0 \text{ \AA}$	$E_b \text{ meV}$
Medidas fotoluminiscencia	$0,275 \pm 0,015$	4.45	34	221
Medidas fotoconductividad	0.280	4.2	28.8	260

Tabla 3: Tabla de resultados obtenidos en [17] y calculados en este trabajo a partir de datos de [22]

Estos resultados son consistentes entre si, mostrando que el modelo usado predice de forma correcta resultados experimentales. La diferencia puede venir de los distintos métodos experimentales utilizados. Como se ha mencionado en la sección 3.1 el método actual no se ve afectado por transiciones no ópticas en los excitones, lo cual podría mejorar los resultados en este caso. Esta últimas transiciones han sido estudiados menos que las ópticas probablemente debido a la dificultad de obtener medidas.

Finalmente se debe remarcar que los ajustes realizados en las Figuras 5 y 10 no son vistosamente buenos ya que disponemos de un número bajo de puntos para realizarlos. Aún así, los valores obtenidos de ellos otorgan resultados buenos.

4. Conclusión

En este trabajo se ha presentado el concepto de excitón y trión y se ha hablado de sus características e importancia en materiales TMDC. Dentro de estos se ha hablado de los basados en Mo, W cuyas propiedades presentan aplicaciones interesantes e inmediatas en áreas como la optoelectrónica, el almacenamiento de información e incluso la computación cuántica.

Se ha empezado con un modelo hidrogenoide, encontrando en que rango de energía es correcto y obteniendo un dato importante a partir de él: la energía de gap. Para hallar los otros dos parámetros se ha utilizado un modelo que describe mejor al material. Además de encontrar estos parámetros, el modelo ha permitido entender de qué forma funciona el apantallamiento dentro de un material. Aún así, este modelo no es completo, ya que no permite trabajar la dinámica de los excitones.

Referencias

- [1] Grosso, Giuseppe, and Pastori Giuseppe Parravicini. Solid State Physics. Elsevier Science, 2014.
- [2] Frenkel, J. “On the Transformation of Light into Heat in Solids. I.” Physical Review Journals Archive, American Physical Society, 1 Jan. 1931, link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.37.17.
- [3] Chemistry of Solids, Pergamon, 29 Aug. 2002, www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/002236975690 Soga, Tetsuo. Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion. Elsevier, 2006.
- [4] Kimura, Kensuke, et al. “Selective Triplet Exciton Formation in a Single Molecule.” Nature News, Nature Publishing Group, 5 June 2019, www.nature.com/articles/s41586-019-1284-2.
- [5] Kena-Cohen Steephane. Strong Exciton-Photon Coupling in Organic Semiconductor Microcavities. University Microfilms International, 2010.
- [6] Agranovic Vladimir Moiseevic, and G. F. Bassani. Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures. Elsevier, 2003.
- [7] Bracker, A. S., et al. “Binding Energies of Positive and Negative Trions: From Quantum Wells to Quantum Dots.” Physical Review B, American Physical Society, 15 July 2005, link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.035332.
- [8] Lampert, Murray A. “Kheng, K.; Cox, R. T.; d’ Aubigné, Merle Y.; Bassani, Franck; Saminadayar, K.; Tatarenko, S. (1993). ‘Observation of Negatively Charged Excitons in Semiconductor Quantum Wells.’” Physical Review Letters, American Physical Society, 15 Dec. 1958, journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.1.450.
- [9] Jin Sung Park, Yasuhiko Hirana, Shinichiro Mouri, Yuhei Miyauchi†§, Naotoshi Nakashima, and Kazunari Matsuda (August 7, 2012). ‘Observation of Negative and Positive Trions in the Electrochemically Carrier-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes. American Chemical Society
- [10] Zhipeng Li, Tianmeng Wang, Zhengguang Lu, Mandeep Khatoniar, Zhen Lian, Yuze Meng, Mark Blei, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Stephen A. McGill, Sefaattin Tongay, Vinod M. Menon, Dmitry Smirnov, and Su-Fei Shi (2019) “Direct Observation of Gate-Tunable Dark Trions in Monolayer WSe₂.” Nano Letters, pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.9b02132.
- [11] Liu, Yuan, et al. “Two-Dimensional Transistors beyond Graphene and TMDCs.” Chemical Society Reviews, The Royal Society of Chemistry, 6 Aug. 2018, pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/cs/c8cs00318a.
- [12] Wagner, et al. “Wagner, Stefan.” 2D Materials for Piezoresistive Strain Gauges and Membrane Based Nanoelectromechanical Systems - RWTH Publications, ImpressumAachen 2018, 1 Jan. 1970, publications.rwth-aachen.de/record/749012.
- [13] Eric M., and Joshua A. Robinson. “Two-Dimensional Layered Transition-Metal Dichalcogenides for Versatile Properties and Applications.” MRS Bulletin, Springer International Publishing, 13 July 2015, link.springer.com/article/10.1557/mrs.2015.120.
- [14] Yu, Hongyi, et al. “Valley Excitons in Two-Dimensional Semiconductors.” OUP Academic, Oxford University Press, 30 Jan. 2015, academic.oup.com/nsr/article/2/1/57/2606155.
- [15] Xiaodong, et al. “Spin and Pseudospins in Layered Transition Metal Dichalcogenides.” Nature News, Nature Publishing Group, 30 Apr. 2014, www.nature.com/articles/nphys2942.

- [16] Yang, Eui-Hyeok, et al. *Synthesis, Modelling and Characterization of 2d Materials and Their Heterostructures*. Elsevier, 2020
- [17] Goryca, M., et al. “Revealing Exciton Masses and Dielectric Properties of Monolayer Semiconductors with High Magnetic Fields.” *Nature News*, Nature Publishing Group, 13 Sept. 2019, www.nature.com/articles/s41467-019-12180-y.
- [18] Kezerashvili, Roman Ya, and Shalva M. Tsiklauri. “Trion and Biexciton in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides.” *Few-Body Systems*, Springer Vienna, 30 Dec. 2016, link.springer.com/article/10.1007/s00601-016-1186-x.
- [19] Natalia S. “Screened Potential of a Point Charge in a Thin Film.” *ArXiv.org*, 1 Sept. 2020, arxiv.org/abs/1806.00976.
- [20] Keldysh, 1979 “Coulomb Interaction in Thin Semiconductor and Semimetal Films.” *NA-SA/ADS*, ui.adsabs.harvard.edu/abs/1979ZhPmR..29..716K/abstract.
- [21] Marcin Szyniszewski, 2016 “Low-dimensional quantum systems”. University of Lancaster and University of Manchester.
- [22] Vaquero, Daniel, et al. “Excitons, Trions and Rydberg States in Monolayer MoS₂ Revealed by Low-Temperature Photocurrent Spectroscopy.” *Nature News*, Nature Publishing Group, 30 Oct. 2020, www.nature.com/articles/s42005-020-00460-9.
- [23] Dresselhaus, G. , 2002 “Effective Mass Approximation for Excitons.” *Journal of Physics and*
- [24] Chen YJ;Muñoz Caro GM;Aparicio S;Jiménez-Escobar A;Lasne J;Rosu-Finsen A;McCoustra MRS;Cassidy AM;Field D; “Wannier-Mott Excitons in Nanoscale Molecular Ices.” *Physical Review Letters*, U.S. National Library of Medicine, pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29077429/.
- [25] Ishida, K., et al. “One-Dimensional Exciton in a Two-Band Tight-Binding Model with Long-Range Interactions.” *Physical Review B*, vol. 47, no. 12, 1993, pp. 7594–7597., doi:10.1103/physrevb.47.7594.
- [26] Knupfer, M. “Exciton Binding Energies in Organic Semiconductors.” *Applied Physics A*, Springer Berlin Heidelberg, 1 Oct. 2003, link.springer.com/article/10.1007/s00339-003-2182-9.
- [27] Cho, Kikuo. *Excitons*. Springer-Verlag, 1980.
- [28] Muth, J. F., et al. “Absorption Coefficient, Energy Gap, Exciton Binding Energy, and Recombination Lifetime of GaN Obtained from Transmission Measurements.” *AIP Publishing*, American Institute of PhysicsAIP, 3 Nov. 1997, aip.scitation.org/doi/10.1063/1.120191.
- [29] Vazinishayan, Ali, et al. “Effects of Mechanical Strain on Optical Properties of ZnO Nanowire.” *AIP Publishing*, AIP Publishing LLC AIP Publishing, 1 Jan. 1970, aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.5016995.
- [30] John Murphy “Novel Hybrid Perovskite Composites and Microstructures” 18 April, 2018 www.researchgate.net/publication/325101923