

# Pokretni dvočestični kompleksi s efektivnim masama u dvodimenzionalnim izolatorima

Krešimir Cindrić

21. siječnja 2018.

PMF, Fizički odsjek; Bijenička 32, 10 000 Zagreb

## SAŽETAK

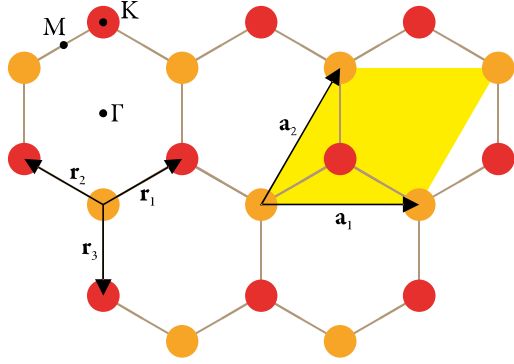
Iako je struktura dvodimenzionalnoga heksagonalnog bor nitrida (hBN) vrlo jednostavna, postoji svejedno nekoliko osnovnih neriješenih problema u vezi tog materijala, od kojih valja istaknuti: teorijski tretman ekscitona (te ostalih višestetičnih poretnih kompleksa), te nemogućnost točnog teorijskog određivanja širine jednočestičnog procijepa. Ovaj seminar napravljen je u sklopu teorijskih istraživanja dr. Zorana Rukelja i doc. Vite Despoje, koja nastoje odgovoriti na ta pitanja, na Zavodu za teorijsku fiziku kondenzirane tvari Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. U sklopu seminara, izračunate su energije i valne funkcije ekscitona u hBN-u, rješavanjem Schrödingerove jednadžbe. Ostatak vremena potrošen je pokušavajući pronaći sličan postupak proračuna energija triona (tročestičnih vezanih kompleksa) u hBN-u, no zbog izuzetne složenosti proračuna, nije napravljen značajan napredak u vezi tog dodatnog zadatka.

## UVOD

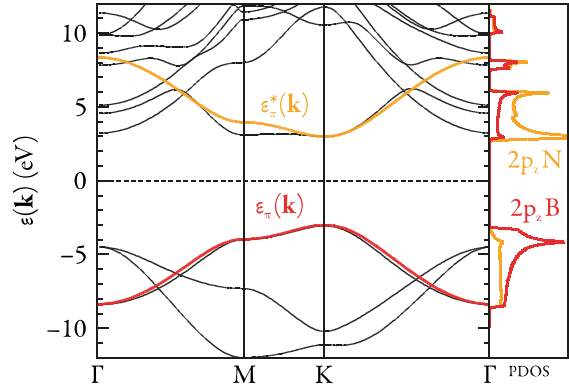
U zadnjih dvadesetak godina, dvodimenzionalni materijali predmet su intenzivnog teorijskog i eksperimentalnog proučavanja u fizici čvrstog stanja. Od posebnog interesa su dvodimenzionalni izolatori poput heksagonalnog bor nitrida, molibden disulfida, itd..., koji se sastoje od tankih ploha (*nanosheets*) debljine od jednog do nekoliko atoma. Riječ je o kovalentnim kristalima, direktnim (K) izolatorima u kojima je širina procijepa od otprilike 1 od 9 eV.

Dvodimenzionalni heksagonalni bor nitrid (hBN) najjednostavniji je od takvih izolatora. Struktura hBN-a prikazana je na slici 1, a struktura vrpce na slici 2 [3]. Jedinичna ćelija hBN-a sastoji se od jednog atoma bora i jednog atoma dušika, koji imaju hibridne  $sp^2$  orbitale, između kojih postoje čvrste  $\sigma$  kovalentne veze, zbog kojih je materijal prilično kemijski inertan i mehanički čvrst.

Eksciton je vezano stanje elektrona i šupljine, uslijed kulonske interakcije koja postoji među njima. Razlikuju se dvije vrste takvih dvočestičnih kompleksa. Frenkelove ekscitone nalazimo u ionskim kristalima (npr. LiF) i velikim organskim molekulama (npr. fuleren). Zbog male dielektrične konstante u tim materijalima, elektron i šupljina čvrsto su vezani (tipična energija veze je između 0.1 i 1 eV) i udaljenost među njima je mala, reda veličine jedinične ćelije te je eksciton lokaliziran u kristalnoj strukturi. Drugu vrstu, tzv. Wannierove ekscitone nalazimo u materijalima s puno većom dielektričnom konstantom, što su prije svega kovalentni kristali i poluvodiči. Zbog male dielektrične konstante kulonska je interakcija između elektrona i šupljine zasjenjena te je njihova veza puno slabija (energija veze je reda veličine 0.01 eV). Zbog toga je Wannierov eksciton puno veći od veličine jedinične ćelije, te je pokretan. Ovaj seminar bavi se isključivo Wannierovim ekscitonima.



Slika 1: Kristalna struktura dvodimenzionalnoga heksagonalnog bor nitrida.



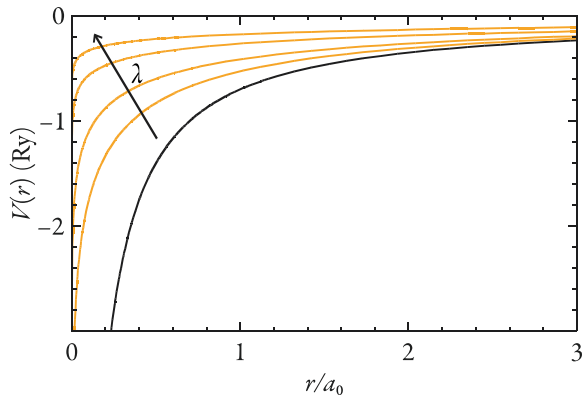
Slika 2: Struktura vrpce u hBN-u dobivena *ab initio* računom (crno) i TBA (crveno i narančasto). Sa strane je nacrtana parcijalna gustoća stanja (doprinosi B i N).

## PRORAČUN ENERGIJA I VALNIH FUNKCIJA EKSCITONA

Wannierov eksciton u dvodimenzionalnom izolatoru možemo modelirati kao dvodimenzionalni problem dvaju tijela koji međudjeluju zasjenjenim Keldyshevim potencijalom [2], prikazanim na slici 3:

$$V(r) = \frac{e^2 \pi}{2\lambda(\omega)} \left( H_0(r/\lambda(\omega)) - N_0(r/\lambda(\omega)) \right),$$

gdje su  $H_0$  i  $N_0$  tzv. Struveova i Neumannova specijalna funkcija, a  $\lambda(\omega) = 2\pi\alpha(\omega)$  tzv. dinamička duljina zasjenjenja, koja ovisi o funkciji polarizabilnosti (koja se može dobiti npr. iz aproksimacije čvrste veze [3] i prikazana je na slici 4).



Slika 3: Kulonski potencijal (crno) i zasijenjeniji potencijal (narančasto) za  $\lambda = 1, 2, 5, 10$ .

Granično ponašanje potencijala je

$$\lim_{r \rightarrow 0} V(r) = (e^2/\lambda) \ln(re^\gamma/2\lambda),$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = -e^2/r,$$

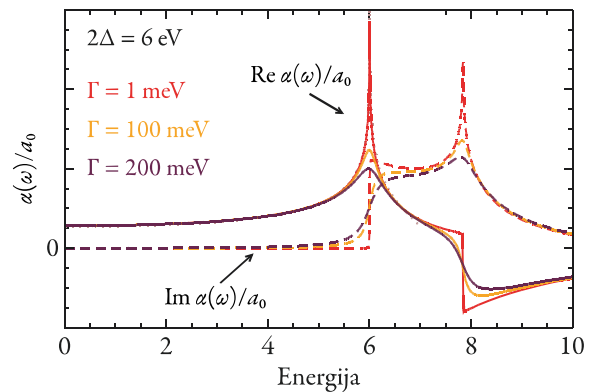
gdje je  $\gamma$  Euler-Mascherionijeva konstanta. Rješavamo Schrödingerovu jednadžbu:

$$E \psi(r, \phi) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(r, \phi) + V(r) \psi(r, \phi).$$

U dvije dimenzije imamo:

$$\nabla^2 \psi(r, \phi) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}.$$

Ukupnu valnu funkciju možemo prikazati kao produkt radialne i angularne valne funkcije (separacija varijabli):  $\psi(r, \phi) = R(r) \Phi(\phi)$ .



Slika 4: Realni (puna linija) i imaginarni dio (isprekidana linija) funkcije polarizabilnosti u heksagonalnom bor nitridu, dobivena TBA računom.

Za angularni dio valne funkcije imamo

$$\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left[ E - V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial R}{\partial r} \right) \right] =$$

$$= -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \equiv l^2,$$

a za radialni dio sljedeću jednadžbu:

$$\frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dt} + \left[ \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l^2}{r^2} \right] R = 0.$$

Radijalni dio sadrži potencijal  $V(r)$  te se može rješavati jedino numerički. U tu svrhu, korisno je supstitucijama  $y(r) \equiv r R(r)$  i  $x \equiv r/a_0$  svesti radijalnu jednadžbu na bezdimenzionalni oblik:

$$y''(x) + \frac{y'(x)}{x} + \left[ c(E - V(x)) + \frac{1-l^2}{x^2} \right] y(x) = 0$$

Numerička rješenja su nađena korištenjem naredbe `NDSolve` programskog paketa *Mathematica*, sistematično pogađajući vrijednosti energije  $E$  za koje valna funkcija iščezava u beskonačnosti. Za reduciranu masu uzeta je vrijednost  $\mu = 0.35 m_e$ .

Angularna jednadžba je jednostavna i može se riješiti analitički:

$$\Phi''(\phi) + l^2 \Phi(\phi) = 0.$$

Angularni dio valne funkcije bit će oblika:

$$\Phi(\phi) = A e^{il\phi} + B e^{-il\phi}.$$

Uz rubni uvjet  $\Phi(0) = \Phi(2\pi) = A + B$  i normiranje:

$$1 = \int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\phi = |A|^2 + |B|^2,$$

dobivamo:  $\Phi(\phi) \sim \cos(l\phi)$ .

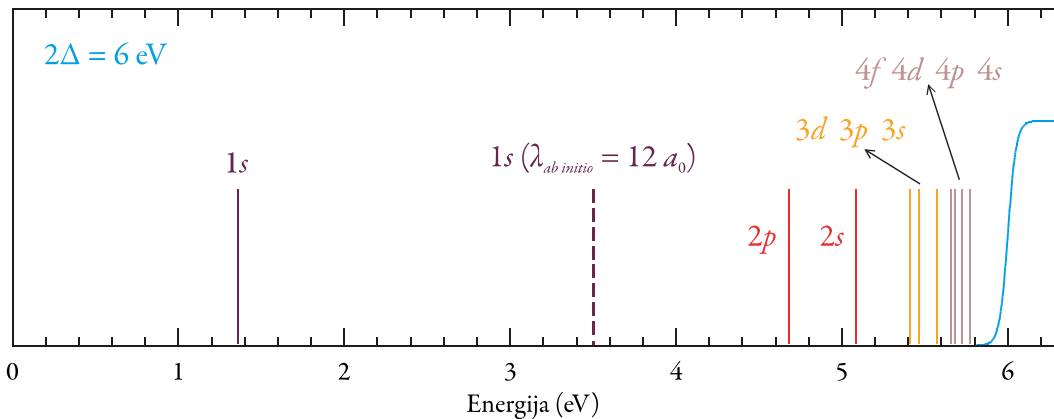
Po analogiji s vodikovim atomom, stanja s vrijednostima angularnog broja  $l=0, 1, 2, \dots$  možemo obilježiti slovima  $s, p, d, \dots$ . Nadalje, po istoj analogiji možemo uvesti glavni kvantni broj  $n$  koji odgovara broju čvorova u angularnom dijelu valne funkcije:  $n = n_r + l$ .

## REZULTATI

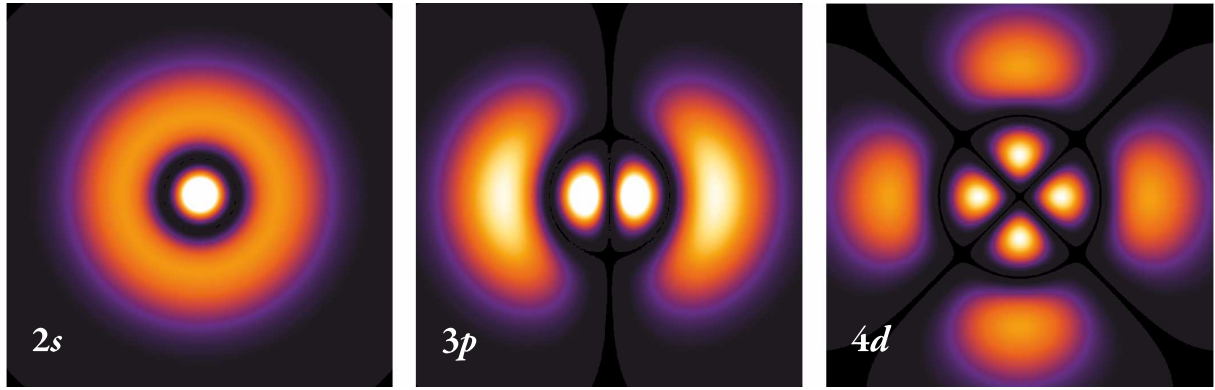
Prvi brojevi u tablici 1 su energije dobivene samosuglasnim rješavanjem Schrödingerove jednadžbe s potencijalom u kojem duljina zasjenjenja ovisi o energiji (dinamičko zasjenjenje). Brojevi u zagradi su rješenja za statično zasjenjenje s duljinom zasjenjenja  $\lambda = 3.5 a_0$ .

$\Omega(n_r, l)$	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$
$n_r=0$	4.64 (4.73)	1.30 (1.57)	0.60 (0.70)	0.34 (0.38)
$n_r=1$	0.95 (1.20)	0.52 (0.64)	0.31 (0.37)	
$n_r=2$	0.42 (0.54)	0.28 (0.37)		
$n_r=3$	0.24 (0.30)			

Tablica 1: Prvih deset nivoa u ekscitonskom spektru hBN-a. Stanja u istoj ljusci (isti glavni kvantni broj) su dana u istoj boji, za  $n = 1, 2, 3$  i 4.



Slika 5: Prvih deset nivoa u ekscitonskom spektru hBN-a. Isprekidana linija je osnovno ekscitonsko stanje *ab initio* izračunato uz statičku polarizabilnost. Prag za stvaranje jednočestičnih pobuđenja je prikazan plavom linijom.



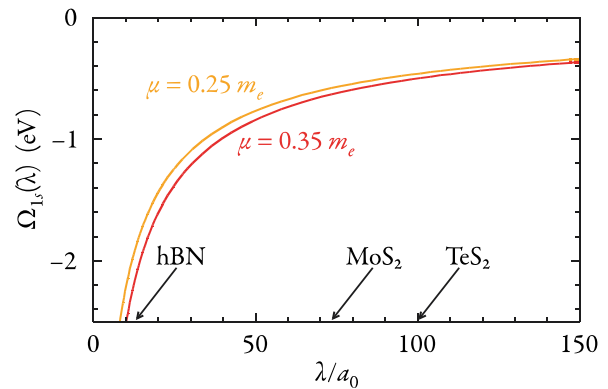
Slika 6: Kvadrati apsolutne vrijednosti valnih funkcija (gustoće vjerojatnosti) ekscitona za stanja  $2s$ ,  $3p$  i  $4d$ .

Ako usporedimo energiju osnovnog stanja ekscitona izračunatu za nezasjenjeni kulonski potencijal ( $-1.4$  Ry) vidimo da su čak i male vrijednosti duljine zasjenjenja  $\lambda(\omega)$ , dovoljne da smanje energiju osnovnog stanja ekscitona za otprilike faktor 4.

Stanja s većim angularnim momentom imaju nižu energiju za isti  $n$ , bez obzira je li potencijal dinamički ili statički zasjenjen, što je i eksperimentalno utvrđeno mjerenjem dvofotonskih apsorpcija na dvodimenzionalnom volfram disulfidu [4]. Najveće razlike između statički i dinamički zasjenjenog potencijala su prisutne kod visokih ekscitonskih pobuđenja, blizu ruba procijepa.

Kao što je spomenuto ranije, svi proračuni su napravljeni s odabranom reduciranom masom  $\mu=0.35 m_e$ . Ponovljeni su isti računi s vrijednošću  $\mu=0.25 m_e$ , kako bi se vidjelo koliko odabir reducirane mase utječe na rezultat (sl. 7).

Prosječni radijus ekscitona u osnovnom stanju izračunat je oko  $4 a_0$ , što je usporedivo s veličinom jedinične ćelije koja je otprilike  $5 a_0$ . To je posljedica premale polarizabilnosti dobivene dvovrpčanim TBA računom. Ako uzmemo duljinu zasjenjenja  $\lambda_{DFT}=12 a_0$  dobivenu *ab initio* računom, radijus ekscitona u osnovnom stanju je od otprilike  $10 a_0$ , što je sasvim u skladu s prirodom Wannierovih ekscitona. Prosječni radijus ekscitona raste s energijom: npr. za  $2p$  stanje je dobiven projektni radijus ekscitona oko  $13 a_0$ , za  $2s$  oko  $20 a_0$ , a za najviši izračunati energijski nivo,  $4s$ , iznosi otprilike  $83 a_0$ .



Slika 7: Ovisnost osnovnog stanja ekscitona o duljini zasjenjenja, za dvije vrijednosti reducirane mase.

## ŠTO DALJE?

Osim rješenja energija ekscitona u dvodimenzionalnim izolatorima, jedan od ambicioznijih ciljeva ovog seminara bio je napraviti istu stvar za trione. Trion je vezano stanje elektrona i dviju šupljina, ili dva elektrona i jedne šupljine, analogno ekscitonu, no s tri tijela.

Schrödingerova jednačba za trion u dvije dimenzije je općenito:

$$\begin{aligned}
 E \psi(r_1, r_2, r_3, \phi) = & \\
 & -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2) \psi(r_1, r_2, r_3, \phi) \\
 & + V(r_1 - r_2) \psi(r_1, r_2, r_3, \phi) \\
 & + V(r_2 - r_3) \psi(r_1, r_2, r_3, \phi) \\
 & + V(r_3 - r_1) \psi(r_1, r_2, r_3, \phi).
 \end{aligned}$$

Ta se jednačba može riješiti perturbativno, nakon prelaska na Jacobijeve koordinate, međutim zbog velike složenosti proračuna te ograničenog vremena, to je za sada još neriješeni problem.

## LITERATURA

[1] G. H. Wannier, Phys. Rev. **52** 191 (1937)

[2] L. Keldysh, "Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films", *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **29**, 716 (1979)

[3] V. Despoja, Z. Rukelj, *to be published*

[4] Z. Ye, T. Cao, K. O'Brien, H. Zhu, Y. Wang, X. Yin, S. Louie, X. Zhang, "Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide", *Nature* **513**, 214 (2014)