



UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL NORTE

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Física

**Propiedades termoeléctricas en juntas moleculares en
presencia de efectos de interferencia**

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias mención Física

Oscar Ávalos Ovando

Profesores Guías: Dra. María Loreto Ladrón de Guevara

Dr. Pedro Orellana Dinamarca

Antofagasta, Chile

2012

A mis padres.

Agradecimientos

Primero, agradezco a mi familia por todo el apoyo y ayuda que me han dado a lo largo de mis estudios. En esta nueva etapa que termina, agradezco especialmente a mis padres por el esfuerzo y apoyo que me han brindado siempre. Nunca hubiera logrado nada sin ustedes. Los amo mucho.

Agradezco también a todos mis amigos por el apoyo y los buenos momentos que me han brindado a lo largo de los años. Gracias por haber hecho el estudio siempre más entretenido y haberme brindado un muy grato ambiente de desarrollo intelectual y amistad.

Agradezco al Departamento de Física de la UCN y todos sus funcionarios. Agradezco el conocimiento entregado por todos mis profesores, especialmente el apoyo de mis profesores, Maria Loreto y Pedro. Les agradezco haber confiado en mis capacidades, así como también toda la ayuda, apoyo y amistad que me han brindado. Agradezco también la oportuna ayuda otorgada por el profesor Alejandro León, que me permitió entender en mayor profundidad los temas desarrollados en esta tesis. Sinceramente gracias a todos.

Además agradezco el apoyo financiero aportado por CONICYT mediante la Beca Magíster en Chile número 22110538, entre los años 2011-2012.

Resumen

En el presente trabajo se estudian las propiedades termoeléctricas de juntas moleculares a base de cadenas de carbono con moléculas acopladas lateralmente, mediante un modelo de junta molecular en forma de “T”. Esta configuración molecular presenta efectos de interferencia cuántica en la transmisión, como resonancias del tipo Fano, las que pueden ser utilizadas para mejorar la eficiencia termoeléctrica de la junta, incrementando un parámetro llamado cifra de mérito adimensional ZT . Este parámetro mide la eficiencia de conversión energética, y depende de la potencia termoeléctrica S , la conductancia eléctrica G , la conductividad térmica κ y la temperatura absoluta T . Un sistema se considera un buen material termoeléctrico cuando $ZT \approx 1$, como es el caso de la mayoría de los materiales macroscópicos, pero para que sea capaz de competir con equipos generadores de energía convencionales se requieren valores de $ZT > 3$. Se estudia el sistema numéricamente y analíticamente mediante un modelo de ligaduras fuertes para dos sitios, el que considera los sitios como orbitales moleculares. Los resultados muestran que algunas configuraciones moleculares presentan una muy buena eficiencia termoeléctrica, incluso a temperatura ambiente, y de esta forma podrían ser muy buenos candidatos para el desarrollo de materiales que conviertan gradientes de temperatura en corrientes eléctricas. Además se muestra que la fórmula de Mott, que relaciona la potencia termoeléctrica con la transmisión τ del sistema, no es válida para describir fenómenos termoeléctricos en los sistemas en forma de “T”, siendo necesario corregirla.

Abstract

We study the thermoelectric properties of molecular junctions consisting in chains of carbon atoms with side attached molecules, by means of a T-shaped molecular junction model. This molecular configuration presents quantum interference effects in transmission, such as Fano resonances, which can be used to enhance the thermoelectric efficiency of the junction, increasing a parameter called dimensionless figure of merit ZT . This parameter measures the efficiency for energy conversion, and depends on the thermopower S , the electronic conductance G , the thermal conductivity κ and the temperature T . A system is considered a good thermoelectric converter when $ZT \approx 1$, as it occurs with most of the bulk materials, but for being able to compete with conventional energy generators it is required $ZT > 3$. We study the system both numerical and analytically by means of a tight binding model of two sites, which considers the sites as molecular orbitals. Our results show that some configurations have a very good thermoelectric efficiency, even at room temperatures, and they might be very good candidates for the development of materials capable to convert temperature gradients into electrical currents. We also show that the Mott's formula, which relates the transmission τ with the thermopower S , is not valid to describe thermoelectric phenomena for T-shaped systems, and it is necessary to correct it.

Índice general

Introducción	1
1. Junturas moleculares	5
1.1. Orbitales moleculares	6
1.1.1. El método de Hartree-Fock	6
1.1.2. La teoría del funcional densidad.	7
2. Formalismo	9
2.1. Transporte en nanoestructuras	9
2.2. Funciones de Green	10
2.2.1. Ecuación de Dyson	11
2.2.2. Función transmisión	12
2.2.3. Efectos de interferencia	12
2.3. Cantidades termoeléctricas	14
2.3.1. Cifra de mérito	15
2.3.2. Conductancia electrónica y conductividad térmica	16
2.3.3. Potencia termoeléctrica	16
2.3.4. Aproximaciones de más alto orden	18
3. Modelos de junturas moleculares	19
3.1. Modelo de ligaduras fuertes de 2 sitios	19
3.1.1. Modelo de ligaduras fuertes para orbitales moleculares	21
3.2. Modelo de ligaduras fuertes de 2 sitios y un contacto lateral	24
4. Propiedades termoeléctricas	25

4.1. Modelo de dos sitios	25
4.2. Modelo de dos sitios con contacto lateral	31
Conclusiones	35

Índice de figuras

1.1.	<i>Esquema de una juntura molecular: una molécula se acopla a dos contactos o electrodos. El transporte de electrones a través de la molécula puede ser controlado y se pueden desarrollar aplicaciones tecnológicas para este tipo de dispositivos [1].</i>	6
1.2.	<i>Esquema de hibridación realizado mediante DFT, entre un átomo de carbono C (columna de color verde) y un átomo de hidrógeno H (columna de color amarillo). Las flechas verdes indican los nuevos orbitales moleculares LUMO (orbital molecular desocupado más bajo) y HOMO (orbital molecular ocupado más alto) de la hibridación [29].</i>	8
2.1.	<i>Esquema de dos contactos metálicos unidos por un conductor central.</i>	10
2.2.	<i>Cuando en una juntura molecular, ambos extremos están inicialmente en equilibrio y luego se calientan a diferentes temperaturas T_L y T_R, fluirá una corriente. Si el circuito es abierto y pasa largo tiempo, la corriente se desvanece y se genera un voltaje termoeléctrico ΔV_{th} [32].</i>	17
3.1.	<i>Esquema de un modelo de 2 sitios, donde sólo un sitio está acoplado a los contactos (electrodos) izquierdo (L) y derecho (R). Los sitios 1 y 2 tienen sólo un nivel de energía, dados por ε_1 para el sitio central y por ε_2 para el sitio lateral. El acoplamiento entre el sitio 1 y los contactos es γ y el acoplamiento entre los sitios es t.</i>	20
3.2.	<i>Distintas junturas moleculares consideradas a) C9-CH₂-5, b) C9-NO₂-5, c) C9-O-5, y d) C8-NO₂-4 [21]. Los átomos verdes representan carbono (C), los átomos blancos representan hidrógeno (H), los átomos rojos representan oxígeno (O), los átomos azules representan nitrógeno (N) y los átomos amarillos representan la unión de la molécula central a los contactos.</i>	22

3.3. a) Modelo con un tercer contacto metálico conectado al sitio lateral. b) Modelo efectivo de ligaduras fuertes. 24

4.1. Coeficientes de transmisión τ (línea roja) y $\log(\tau)$ (línea negra), para las cuatro juntas moleculares descritas en la (tabla 3.2). El valor de γ se calculó en 0,07 eV. 26

4.2. Coeficientes de transmisión $\log(\tau)$ (paneles superiores) y potencia termoeléctrica S (paneles inferiores) para las juntas C9-CH₂-5 (izquierda) y C8-NO₂-4 (derecha). Existe una antiresonancia en la brecha HOMO-LUMO. La potencia termoeléctrica S está calculada para tres temperaturas distintas dadas por $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$ (línea punteada azul), $k_B T = 1,2 \times 10^{-1} \gamma$ (línea segmentada salmón) y $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$ (línea continua roja). 27

4.3. Coeficientes de la potencia termoeléctrica S para C9-CH₂-5 (izquierda) y C8-NO₂-4 (derecha), obtenidas mediante cálculos numéricos (círculos negros), cálculos analíticos de orden $(k_B T)^4$ (línea verde) y cálculos analíticos con la fórmula de Mott (línea roja), para $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$. La línea vertical punteada representa la energía de antiresonancia $E_0 = \varepsilon_2$, dadas por 0,26 eV y por 1,61 eV respectivamente. 28

4.4. Coeficientes de la potencia termoeléctrica S para C9-CH₂-5 (izquierda) y C9-O-5 (derecha), obtenidas mediante cálculos numéricos (círculos negros), cálculos analíticos de orden $(k_B T)^4$ (línea verde) y cálculos analíticos con la fórmula de Mott (línea roja), para $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$. La línea vertical punteada representa la energía de antiresonancia $E_0 = \varepsilon_2$, dadas por 0,26 eV y por -1,44 eV respectivamente. 29

4.5. Cifra de mérito ZT para C9-CH₂-5, obtenidas mediante cálculos numéricos (línea negra), cálculos analíticos de orden $(k_B T)^4$ (línea verde) y cálculos analíticos con la fórmula de Mott (línea roja), para a) $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$, b) $k_B T = 1,2 \times 10^{-1} \gamma$ y c) $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$. La línea vertical punteada representa la energía de antiresonancia $E_0 = \varepsilon_2$, dada por 0,26 eV. 30

- 4.6. *Cifra de mérito ZT para $C8-NO_2-4$, obtenidas mediante cálculos numéricos (línea negra), cálculos analíticos de orden $(k_B T)^4$ (línea verde) y cálculos analíticos con la fórmula de Mott (línea roja), para a) $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$, b) $k_B T = 1,2 \times 10^{-1} \gamma$ y c) $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$. La línea vertical punteada representa la energía de antiresonancia $E_0 = \varepsilon_2$, dada por 1,61 eV. 30*
- 4.7. *Coefficientes de transmisión τ (línea roja) y $\log(\tau)$ (línea negra), para las cuatro juntas moleculares descritas en la tabla (3.2), pero con la molécula lateral conectada a un contacto lateral, para $\gamma = \eta = 0,07$ eV. 32*
- 4.8. *Coefficientes de la potencia termoeléctrica S para $C9-CH_2-5$ (izquierda) y $C8-NO_2-4$ (derecha) para la junta conectada a un contacto lateral, obtenidas mediante cálculos numéricos (círculos negros), cálculos analíticos de orden $(k_B T)^4$ (círculos verdes) y cálculos analíticos con la fórmula de Mott (línea roja), para $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$. La línea vertical punteada representa la energía de antiresonancia $E_0 = \varepsilon_2$ sin contacto lateral, dadas por 0,26 eV y por 1,61 eV respectivamente. 33*
- 4.9. *Cifras de mérito adimensional ZT para $C9-CH_2-5$ para la junta conectada a un contacto lateral, obtenidas mediante cálculos numéricos (línea negra) y cálculos analíticos de orden $(k_B T)^4$ (línea verde), para a) $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$, b) $k_B T = 1,2 \times 10^{-1} \gamma$ y c) $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$. La línea vertical punteada representa la energía de antiresonancia sin contacto lateral, dada por $E_0 = \varepsilon_2$, dada por 0,26 eV. 33*
- 4.10. *Cifras de mérito adimensional ZT para $C8-NO_2-4$ para la junta conectada a un contacto lateral, obtenidas mediante cálculos numéricos (línea negra) y cálculos analíticos de orden $(k_B T)^4$ (línea verde), para a) $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$, b) $k_B T = 1,2 \times 10^{-1} \gamma$ y c) $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$. La línea vertical punteada representa la energía de antiresonancia sin contacto lateral, dada por $E_0 = \varepsilon_2$, dada por 1,61 eV. 34*

Introducción

En los últimos años la electrónica molecular es un campo que ha estado en creciente desarrollo debido a los avances en la construcción y manipulación de nanoestructuras, tales como puntos cuánticos, grafeno, nanotubos de carbono, moléculas orgánicas y juntas moleculares, entre otras. Estos sistemas presentan propiedades diferentes a las de los sistemas macroscópicos convencionales utilizados en los dispositivos electrónicos existentes, además de ser de menor tamaño y de bajo costo, lo que los hace sumamente atractivos para la creación de nueva tecnología. En la presente tesis nos concentraremos en las juntas moleculares [1], y en particular en las propiedades termoeléctricas de cierto tipo de juntas. Una junta molecular es un sistema en el cual una molécula individual une a dos electrodos, permitiendo que la molécula actúe como un conductor central. Las propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y termoeléctricas de estos sistemas dependen del tipo de molécula conectora que se utilice. En los últimos años, las capacidades termoeléctricas de las juntas moleculares han atraído gran atención [1–12], gracias a que éstas han mostrado que pueden presentar una alta eficiencia de conversión energética, tanto térmica como eléctrica. La eficiencia de un material para convertir energía calórica en eléctrica se describe por la cifra de mérito adimensional ZT , definida como $ZT = S^2GT/\kappa$, donde S es la potencia termoeléctrica (también llamada el coeficiente de Seebeck), G es la conductancia electrónica, κ es la conductividad térmica y T es la temperatura. La conductividad térmica κ está dada por $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$, donde κ_e es la contribución de electrones y κ_{ph} es la contribución de fonones. Un material se considera un buen material termoeléctrico cuando $ZT \approx 1$, como es el caso de la mayoría de los materiales macroscópicos, pero para que sea capaz de competir con equipos generadores de energía convencionales se requieren valores de $ZT > 3$ [5]. Este es el caso de algunos materiales nanoestructurados, donde el aumento de la eficiencia termoeléctrica ocurre gracias a la existencia de mecanismos como el confinamiento cuántico, las correlaciones electrónicas, la interferencia cuántica y otros [2, 13, 14].

En materiales macroscópicos una forma de incrementar ZT es usar semiconductores con un alto peso atómico, como el Telurio de Bismuto (Bi_2Te_3), ya que así se reduce la velocidad del sonido en el material y con ello K . Sin embargo, estos materiales no alcanzan valores de ZT superiores a 1 [5]. En los años 90 se mostró teóricamente que el confinamiento en un alambre cuántico podía producir un aumento de la eficiencia termoeléctrica del sistema [15, 16]. Este trabajo incentivó a los científicos en el área de nanotecnología a la búsqueda de nanoestructuras con altos valores de ZT . Es así como se encontró que superredes delgadas nanoestructuradas de Bi_2Te_3 y de Sb_2Te_3 alcanzan valores de $ZT \approx 2,4$ a temperatura ambiente [6], mientras que superredes de puntos cuánticos de $\text{PbSeTe}/\text{PbTe}$ obtienen cifras de mérito de hasta 1,6 [7]. Un resumen de los avances logrados en la construcción de materiales nanoestructurados con alta eficiencia termoeléctrica se encuentra en la ref. [12].

En la mayor parte de los materiales antes mencionados el aumento de ZT se debe a la disminución de la conductividad térmica, sin embargo, se ha encontrado que en algunas nanoestructuras este aumento también se consigue por mecanismos que incrementan GS^2 . Nuestro trabajo está enfocado en mejorar este producto en el sistema estudiado, y para ello buscaremos perfiles de transmisión $\tau(E)$ que permitan optimizarlo. Cabe mencionar que en materiales convencionales la conductancia electrónica G y la potencia termoeléctrica S están ligadas a través de la relación de Mott [17], $S \propto \partial \ln(\tau(E))/\partial E$, donde $G \propto \tau$, de manera que no es posible manipular ambas cantidades por separado. De la relación de Mott se desprende que si $\tau(E)$ crece rápidamente en función de la energía, también crecerá S , por lo que el problema se reduce a buscar perfiles de transmisión que sean empinados en función de la energía. Éste es el principal objetivo del presente trabajo. En este contexto, existe un efecto que se manifiesta a través de perfiles asimétricos en la transmisión, el cual se conoce como efecto Fano [18]. Éste es un fenómeno de interferencia cuántica que nace entre la interacción de un canal resonante y uno no resonante [19, 20]. En las refs. [13, 21] se muestra cómo la manipulación de la transmisión permite incrementar la cifra de mérito en algunas juntas moleculares que presentan efectos de interferencia. En la ref. [10] se estudia la potencia termoeléctrica de una junta molecular específica bajo efectos de coherencia y de interacciones térmicas.

Algunas de las juntas moleculares que presentan efectos de interferencia son las que tienen moléculas o grupos lateralmente acoplados, o simplemente juntas en forma de “T”. En estas se han realizado estudios de transporte electrónico [22–24]. Rosales et ál. estudiaron moléculas

las orgánicas acopladas lateralmente a nanocintas de grafeno, observando en la conductancia una serie de antiresonancias Fano y un comportamiento par-impar dependiente de la longitud de la molécula acoplada [22]. Papadopoulos et ál. estudiaron, mediante cálculos de primeros principios *ab initio*, cadenas de fluorenas con acoples laterales de moléculas de oxígeno y de bipyridina. Observaron la aparición de resonancias Fano cercanas a la energía de Fermi para ambas moléculas, concluyendo que el transporte puede ser controlado mediante la manipulación química del grupo lateral [23]. Por otra parte, en las refs. [21, 25] se ha abordado el transporte termoeléctrico en este tipo de juntas, mostrando que la manipulación de τ y S puede llevar a la obtención de propiedades termoeléctricas favorables. Específicamente, Finch et ál. estudiaron, mediante teoría del funcional densidad y formalismo de funciones de Green fuera de equilibrio (NEGF), las propiedades termoeléctricas de las moléculas BPDT (1,4-bifeniloditiol) y CSW-479 (CSW-470-bipyridina) [25], encontrando valores mucho más grandes de S que en la ref. [26], en que se consideró el sistema pero sin acople lateral. La molécula BPDT presenta sólo resonancias Breit-Wigner en la transmisión cercanas al nivel de Fermi, correspondientes a los orbitales llamados HOMO y LUMO, pero la CSW-479 presenta además una resonancia de tipo Fano, debido al acoplamiento lateral de la bipyridina, la cual puede ser sintonizada para producir así grandes valores de S y de ZT . A su vez, en el trabajo de Stadler et ál. se diseñaron juntas moleculares consistentes en cadenas de carbono con diferentes moléculas lateralmente acopladas. Al cambiar el tipo de molécula lateral o el largo de la cadena, se puede controlar el ancho y la posición de las resonancias de tipo Fano presentes en las juntas, y por lo tanto afectar sus propiedades termoeléctricas e incrementar los valores de S y de ZT .

En el presente trabajo se estudian las propiedades termoeléctricas de juntas moleculares a base de cadenas de carbono, a las cuales se les unen moléculas, formando así una junta molecular en forma de “T”. Estas juntas fueron abordadas por Stadler et ál. [21], quienes se preocupan principalmente de construir los perfiles de transmisión del tipo Fano para cuatro juntas diferentes usando teoría del funcional densidad [27] y un modelo de ligaduras fuertes [28]. Ellos además calculan S y ZT para algunos valores muy específicos de la energía de Fermi. En esta tesis se amplía el trabajo de la ref. [21] mediante un análisis completo de las propiedades termoeléctricas de las juntas, usando el modelo de ligaduras fuertes propuesto por los autores. Este modelo considera los sitios como orbitales moleculares de la cadena y de la molécula. Los resultados muestran que algunas de esas configuraciones moleculares presentan una alta

eficiencia termoeléctrica incluso a temperatura ambiente, y de esta forma podrían ser muy buenos candidatos para el desarrollo de dispositivos que conviertan gradientes de temperatura en voltajes. Además, se muestra que la fórmula de Mott pierde validez en estos sistemas. Adicionalmente, se verifica en este tipo de sistemas la validez de expresiones analíticas de cantidades termoeléctricas encontradas para el caso de conexiones en paralelo en la ref. [14].

Este trabajo está organizado como sigue: en el capítulo 1 se explican los conceptos juntas moleculares y orbitales moleculares. En el capítulo 2 se desarrollan las herramientas matemáticas necesarias para el cálculo de las propiedades eléctricas y termoeléctricas en sistemas de juntas moleculares. En el capítulo 3 se presentan los modelos teóricos de las juntas moleculares a estudiar. En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos para las propiedades termoeléctricas de las juntas estudiadas, para finalmente exponer las conclusiones.

Capítulo 1

Junturas moleculares

Últimamente los dispositivos electrónicos se han miniaturizado hasta el punto de llegar a escalas atómicas, como es el caso del grafeno, los puntos cuánticos, los nanotubos de carbonos y las junturas moleculares, entre otros. El estudio del transporte electrónico en estos dispositivos da paso a la electrónica molecular, la que se caracteriza en diseñar moléculas de tal forma que puedan ser componentes activos de circuitos electrónicos. Este es el caso de las junturas moleculares, las que son un elemento básico de la electrónica molecular y que consisten en dos electrodos de metal unidos por una molécula (fig. (1.1)). Estos sistemas son interesantes de estudiar debido a características controlables como sintetización mecánica, magnética u óptica, además de flexibilidad, sintonización de sus propiedades químicas, entre otras. Si bien, los estudios electrónicos son muy importantes para el desarrollo de nanoelectrónica, últimamente también se han descubierto importantes funcionalidades de las propiedades térmicas de estas junturas moleculares, sobre lo cual se basa el presente trabajo [1, 4].

Para poder construir dispositivos moleculares y desarrollar aplicaciones tecnológicas exitosas, se deben complementar dos cosas: *a)* técnicas experimentales capaces de fabricar junturas moleculares del tipo electrodo-molécula-electrodo [3, 4, 26], y *b)* modelos teóricos capaces de describir las propiedades del transporte en estas junturas. La base de estos modelos teóricos es considerar la composición y la estructura electrónica de la molécula, estructura que se basa en los llamados niveles u orbitales moleculares. La importancia de conocer los orbitales moleculares de la juntura radica en que el transporte de electrones ocurre a través de la brecha de energía ubicado entre dos orbitales en particular, llamados HOMO y LUMO (acrónimos para orbital molecular ocupado más alto y orbital molecular desocupado más bajo, respectivamente). Los

conceptos y métodos para determinar los orbitales moleculares se explican detalladamente en las siguientes subsecciones.

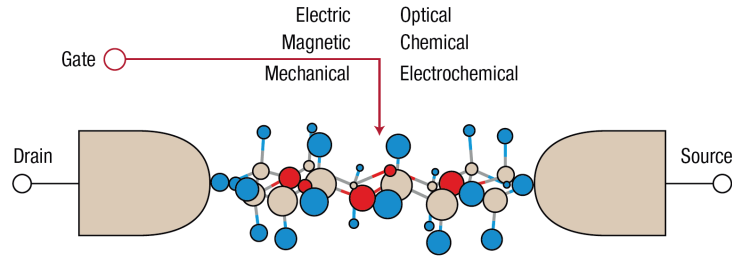


Figura 1.1: Esquema de una juntura molecular: una molécula se acopla a dos contactos o electrodos. El transporte de electrones a través de la molécula puede ser controlado y se pueden desarrollar aplicaciones tecnológicas para este tipo de dispositivos [1].

1.1. Orbitales moleculares

Los orbitales moleculares son soluciones a aproximaciones que se utilizan en problemas donde se estudia el transporte de muchos electrones, y sobre las cuales se basan los parámetros utilizados en el presente trabajo. Entre estas aproximaciones destacan la teoría de Hartree-Fock (HF) y la teoría del funcional densidad (DFT), las cuales son simplificaciones del problema de muchos electrones moviéndose dentro de un potencial [27], y que se explican brevemente en las siguientes subsecciones.

1.1.1. El método de Hartree-Fock

La teoría de Hartree-Fock (HF) toma en cuenta la antisimetría de la función de onda de muchos electrones, en la cual un electrón “siente” a los otros electrones y a los núcleos mediante un potencial efectivo, llamado potencial de Hartree. Al considerar este potencial en la función de onda, aparece el problema de la autoconsistencia: la ecuación de Schrödinger está determinada por la misma solución de esta, y está dada por

$$\left[\hat{K} + \hat{E}_{e-n} + \hat{E}_{\text{electros}} + V_x \right] \Psi_k(r) = \varepsilon_k \Psi_k(r), \quad (1.1)$$

donde los tres primeros términos son conocidos: la energía cinética, la interacción electrostática entre electrones y núcleos, y la energía electrostática del electrón en un campo generado por la densidad total de electrones $n(r)$, respectivamente. El cuarto término, que depende de $\Psi_k(r)$, contiene el término de intercambio introducido por Fock al potencial de Hartree. Las soluciones $\Psi_k(r)$ son los llamados orbitales moleculares, escritos en forma de combinaciones lineales de orbitales atómicos, y son dependientes de las coordenadas espaciales y de espín de un electrón; ε_k son las energías de los orbitales. Los únicos orbitales analíticamente conocidos son los del hidrógeno. Para el resto de las moléculas y sistemas se deben utilizar funciones bases, las cuales llevarán a una aproximación de los orbitales moleculares.

La teoría de HF se basa en que cada electrón está rodeado de una “nube de intercambio”, en donde no se encuentran electrones del mismo espín, introduciendo así efectos de intercambio, en donde electrones con espín opuesto no sienten este término, y así además los electrones de igual espín se mantienen separados. La teoría de HF se utiliza en cálculos de estructura electrónica para átomos y moléculas; en física de estado sólido se utiliza DFT, ya que es más fácil de implementar.

1.1.2. La teoría del funcional densidad.

En DFT, los orbitales electrónicos son soluciones a la ecuación de Schrödinger que depende de la densidad del electrón en vez de los orbitales individuales del electrón. A diferencia de HF, que solo incluye la interacción de intercambio, DFT incluye además la correlación. Para DFT, la ecuación para los orbitales es

$$\left[\hat{K} + \hat{E}_{e-n} + \hat{E}_{\text{electros}} + V_{\text{xc}}[n(r)] \right] \Psi_k(r) = \varepsilon_k \Psi_k(r), \quad (1.2)$$

donde los tres primeros términos son los mismos que en HF. El cuarto término contiene los efectos de muchos cuerpos, mezclados juntos en un potencial de intercambio-correlación. Existe una forma de este potencial, dependiente solo de la densidad $n(r)$, que lleva a la energía y densidad exactas del estado fundamental. La forma de este potencial es desconocida, pero se puede aproximar mediante muchos métodos. La ec.(1.2) y $n(r)$ se resuelven iterativamente y son autoconsistentes, es decir, se parte con una densidad inicial, se resuelve la ecuación y se calcula una nueva densidad, y así hasta que la densidad no cambie apreciablemente. Este bucle

autoconsistente está dado por

$$n(r) = \sum |\Psi_k(r)|^2. \quad (1.3)$$

En la fig. (1.2) se puede apreciar las soluciones mediante DFT de los orbitales moleculares $\Psi_k(r)$, para una molécula compuesta por átomos de carbono y átomos de hidrógeno. En el centro, se aprecian gráficamente los orbitales moleculares formados mediante la ec. (1.2), donde se pueden apreciar que los orbitales inferiores están llenos de electrones y los orbitales superiores están vacíos. El último orbital lleno se llama HOMO (orbital molecular ocupado más alto) y el siguiente orbital hacia arriba, es decir, el primer orbital desocupado se llama LUMO (orbital molecular desocupado más bajo). Además, si en la juntura molecular no hay aplicada una diferencia de potencial, ésta permanece en equilibrio a una energía $\mu = E_F$, llamada energía de Fermi. La posición de esta energía está determinada de forma tal que el número de estados por debajo de ella deben ser igual al número de electrones en la molécula conectora, por lo que la energía de Fermi de la juntura está localizada entre el HOMO y el LUMO.

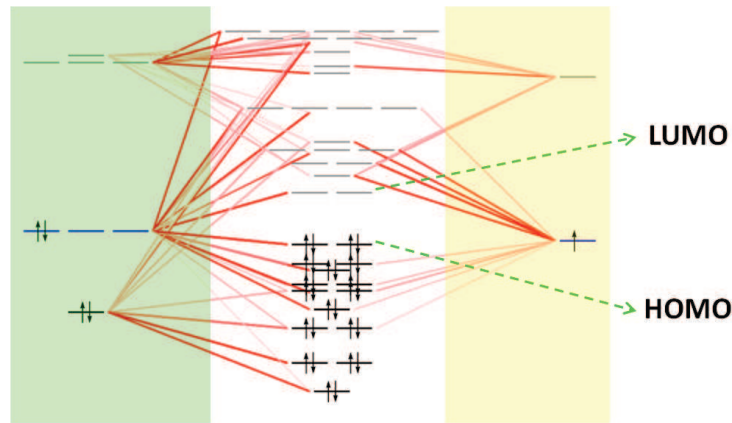


Figura 1.2: Esquema de hibridación realizado mediante DFT, entre un átomo de carbono C (columna de color verde) y un átomo de hidrógeno H (columna de color amarillo). Las flechas verdes indican los nuevos orbitales moleculares LUMO (orbital molecular desocupado más bajo) y HOMO (orbital molecular ocupado más alto) de la hibridación [29].

Capítulo 2

Formalismo

En el presente capítulo se presentan las características del transporte electrónico en sistemas nanoestructurados, junto con los métodos y el formalismo para el cálculo de las propiedades electrónicas y termoeléctricas de los sistemas. En la sección (2.1) se presentan las principales características del transporte electrónico. En la sección (2.2) se presentan las herramientas para calcular las funciones de Green de un sistema, mediante la ecuación de Dyson, para luego poder obtener la función transmisión a través del sistema. En la sección (2.3) se desarrollan las cantidades termoeléctricas a calcular para un sistema dado, cantidades como la cifra de mérito, la potencia termoeléctrica, y las conductancias electrónica y térmica, las cuales se pueden calcular, para una temperatura dada, a partir de la función transmisión encontrada según la sección (2.2).

2.1. Transporte en nanoestructuras

Para caracterizar el transporte electrónico en sistemas nanoestructurados, como en el caso de las juntas moleculares, se deben definir primero las características del movimiento de electrones a través de un sistema balístico. Los electrones moviéndose a través de un sistema balístico deben cumplir que [30]:

1. las densidades electrónicas sean bajas, para que así la longitud de onda de de Broglie característica sea grande;
2. los caminos libres medios sean grandes, para que así los electrones no intercambien energía con el sistema (el camino libre medio es la longitud que recorre el electrón sin chocar);

3. la longitud de la fase de relajación sea grande (esto es, la distancia que un electrón viaja antes que su fase inicial sea destruida).

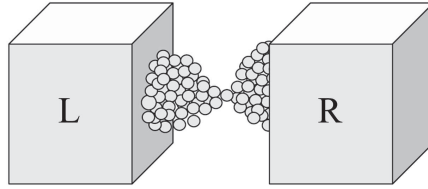


Figura 2.1: *Esquema de dos contactos metálicos unidos por un conductor central.*

En la fig. (2.1) se muestra el esquema de un sistema balístico con dos contactos, uno izquierdo L y uno derecho R , unidos por un conductor central. En el conductor los niveles de energía disponibles para el transporte se pueden cuantizar gracias al confinamiento cuántico de los electrones. El transporte se estudia haciendo que los electrones entren y salgan del conductor central, lo que se conoce como efecto túnel, lo que permite conocer los niveles cuantizados de energía presentes en el conductor. En el efecto túnel, el conductor central actúa como una barrera de potencial, la que clásicamente estaría prohibida, pero cuánticamente los electrones sí la pueden atravesar. Al ingresar al conductor central, los electrones inhiben la entrada de otros electrones, lo que se conoce como bloqueo de Coulomb. Para lograr un movimiento constante de electrones a través de la juntura, es decir, que exista un flujo de corriente eléctrica, se requiere de una energía extra para lograr añadir electrones al conductor. Esta energía es proporcionada por un voltaje de compuerta aplicado a la juntura. Por otro lado, debido a la dualidad onda-partícula de los electrones, éstos también se pueden comportar como ondas. Si se consideran como ondas, los electrones tendrán una frecuencia y una fase constante definida, lo que permite definir la coherencia de estas ondas. La coherencia es muy importante para determinar los efectos de la interferencia cuántica, la que se explicará en mayor detalle en la subsección (2.2.3).

2.2. Funciones de Green

En diversos campos de la física, como en teoría de campos, en electrodinámica y en física de estado sólido, una amplia gama de problemas se pueden reducir a soluciones de ecuaciones diferenciales con condiciones de borde definidas. En muchos de estos problemas las funciones

de Green se utilizan para resolver las ecuaciones. En el contexto de transporte electrónico, las funciones de Green entregan información sobre la respuesta del sistema en cualquier punto, debido a una perturbación externa aplicada en cualquier otro punto. Para definir una función de Green se considera la ecuación de Schrödinger para perturbaciones provenientes de los contactos a los que está acoplado el sistema nanoestructurado, y no las de las interacciones entre los electrones del sistema. Luego, la ecuación de Schrödinger está dada por [30]

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle + |\nu\rangle, \quad (2.1)$$

donde $|\Psi\rangle$ es la función de onda proveniente del contacto y $|\nu\rangle$ es la perturbación. Para la perturbación $|\nu\rangle$, existe una respuesta del sistema dada por

$$(E - H) |\Psi\rangle = -|\nu\rangle. \quad (2.2)$$

La función de Green \mathcal{G} se relaciona con la respuesta de la forma

$$|\Psi\rangle = -\mathcal{G} |\nu\rangle. \quad (2.3)$$

Como en el sistema existen dos condiciones de borde, se deben considerar dos funciones de Green, las cuales son la función de Green retardada \mathcal{G}^r y la avanzada \mathcal{G}^a . Para las ondas que se alejan del punto de aplicación de la perturbación, la información la contiene la función de Green retardada \mathcal{G}^r , dada por

$$\mathcal{G}^r = [E - H + i\eta]^{-1}.$$

Para las ondas que se acercan al punto de aplicación de la perturbación, la información la contiene la función de Green avanzada \mathcal{G}^a , dada por

$$\mathcal{G}^a = [E - H - i\eta]^{-1}.$$

Las dos funciones de Green se relacionan por [30]

$$\mathcal{G}^a = [\mathcal{G}^r]^*. \quad (2.4)$$

2.2.1. Ecuación de Dyson

Para encontrar las funciones de Green asociadas a un sistema, se pueden utilizar diversos enfoques, entre los que destacan el método de la ecuación de movimiento y el método de la

ecuación de Dyson [31, 32]. En el presente trabajo se utiliza el método de la ecuación de Dyson, la cual permite encontrar la función de Green \mathcal{G} de un sistema, junto con la autoenergía Σ y la función g . La autoenergía Σ representa a las autoenergías de todas las contribuciones de las partes conectadas al sistema, y la función g representa la función de Green de cada uno de los sitios conectados al sistema. Finalmente la ecuación de Dyson está dada por

$$\mathcal{G} = g + g\Sigma\mathcal{G}, \quad (2.5)$$

la que es una función dependiente de las dimensiones del sistema en estudio, ya que la autoenergía Σ depende de cuantos sitios contenga el sistema en estudio.

2.2.2. Función transmisión

Para obtener la función transmisión a través de un sistema, se debe suponer un sistema nanoestructurado balístico con dos contactos, uno izquierdo L y uno derecho R , unidos por un conductor central. La función transmisión de un sistema conectado a los dos contactos, y sin considerar las interacciones entre los electrones, está definida según el formalismo de Landauer de régimen lineal. Este formalismo permite determinar la relación de Fischer-Lee, dada por [30]

$$\tau(E) = \text{Tr} [G^r \Gamma_L G^a \Gamma_R], \quad (2.6)$$

donde E es la energía del electrón que está siendo transportado, G^r y G^a son las funciones de Green retardada y avanzada respectivamente del conductor central, y Γ_L y Γ_R son las matrices de acoplamiento del conductor central a los contactos izquierdo y derecho respectivamente. Las funciones de Green G^r y G^a describen la dinámica del electrón dentro del conductor proveniente de los contactos. Los acoplamientos Γ_L y Γ_R son matrices definidas según las autoenergías $\Sigma_{L,R}$ de los contactos.

2.2.3. Efectos de interferencia

Los efectos de la interferencia cuántica aparecen debido a la naturaleza ondulatoria de los electrones. Como se explicó en la sección (2.1), los electrones también pueden comportarse como ondas, por lo que poseen una frecuencia y una fase dada. Si dos o más electrones tienen la misma frecuencia y una relación de fase constante, se dice que son coherentes. En general, cuando los electrones llegan en fase a un punto de la trayectoria, la amplitud de la onda resultante es la

suma de las amplitudes de las ondas individuales asociadas a cada electrón. Esto se conoce como interferencia constructiva. Si los electrones llegan en desfase y las amplitudes de las ondas individuales de cada electrón resultan opuestas, la amplitud de la onda resultante es igual a cero. Esto se conoce como interferencia destructiva.

Para un dispositivo electrónico dado, los electrones se pueden interferir destructivamente, mostrando probabilidades $\tau = 0$. Si este mínimo de transmisión tiene un máximo cercano, se crea una curva de forma asimétrica, lo que se conoce como efecto Fano.

Efecto Fano

El efecto Fano es un fenómeno que nace de la interferencia cuántica de los electrones y que se puede apreciar en estructuras en las que existen múltiples canales posibles de transmisión, los que permiten un efecto túnel coherente del transporte electrónico [20]. Fue primeramente observado en la dispersión inelástica de electrones por átomos de helio [18]. La interferencia se puede apreciar en el espectro de transmisión $\tau(E)$ como líneas de forma asimétrica, y surge cuando la trayectoria está conectada tanto a un continuo de estados de energías como también a estados discretos de energía. En el contexto de transporte electrónico, el continuo de estados equivale a los estados disponibles en los contactos metálicos y los estados discretos equivalen a los estados disponibles en el conductor central, por lo que las curvas de forma asimétrica nacen por la interferencia entre un canal resonante y uno no resonante [19]. En general, para múltiples canales resonantes y otros no resonantes, los electrones presentarán interferencia cuántica, causando diferentes tipos de resonancias en la transmisión, las cuales pueden ser resonancias del tipo Breit-Wigner o resonancias Fano. Éstas están descritas por [18]

$$\tau(E) \propto \frac{(q + E)^2}{1 + E^2}, \quad (2.7)$$

donde

$$E = \frac{\varepsilon - E_{\text{res}}}{\Gamma/2}.$$

Los parámetros E_{res} y Γ , son la energía del canal resonante y el ancho de la resonancia respectivamente, y q es el factor de simetría del perfil Fano. Si q tiene un valor finito y real, se observará un perfil de tipo Fano en la $\tau(E)$ con una antiresonancia en $E = -q$; si $q = 0$, se observará un perfil Fano simétrico centrado en una antiresonancia en $E = 0$; y si $q \rightarrow \infty$ se obtienen resonancias del tipo Breit-Wigner, las cuales son curvas lorentzianas del tipo $\tau(E) \propto (1 + E^2)^{-1}$ [33].

2.3. Cantidades termoeléctricas

Las cantidades termoeléctricas que se estudian en el presente trabajo son la conductancia electrónica G , la potencia termoeléctrica S , la conductividad térmica κ y la cifra de mérito adimensional ZT . Con el fin de encontrar expresiones para estas cantidades, se debe entender que en dispositivos moleculares las propiedades eléctricas y térmicas presentes en ellos pueden ser estudiadas relacionando la corriente de carga I y la corriente de calor \dot{Q} , a las diferencias de potencial ΔV y de temperatura ΔT a través del sistema. La ecuación constitutiva [34]

$$\begin{pmatrix} I \\ \dot{Q} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G & L \\ M & K \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta V \\ \Delta T \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

describe la relación entre las corrientes I y \dot{Q} con los coeficientes termoeléctricos G , L , M y K . En este contexto se asume que sólo hay presentes dos depósitos de carga y que en equilibrio están a un potencial químico μ ($\mu = E_F$) y a una temperatura T . Luego las ecuaciones (2.8), pueden ser escritas en términos de coeficientes termoeléctricos medibles, los cuales son la resistencia R , la potencia termoeléctrica S , el coeficiente de Peltier Π y la conductividad térmica κ de la forma [25]

$$\begin{pmatrix} \Delta V \\ \dot{Q} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R & S \\ \Pi & \kappa \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I \\ \Delta T \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

donde la corriente de carga I se expresa como variable independiente, en vez de ΔV (la resistencia R es el recíproco de la conductancia G). Finalmente los tres coeficientes termoeléctricos requeridos S , G y K , pueden ser calculados con el formalismo extendido de Landauer-Büttiker, el cual en el régimen lineal de temperatura y voltaje, están definidos en términos de los coeficientes cinéticos o coeficientes de respuesta L_n , los cuales están dados por

$$L_n(\mu, T) = \frac{2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f(E - \mu)}{\partial E} \right) (E - \mu)^n \tau(E) dE, \quad (2.10)$$

donde h es la constante de Planck, μ es la energía de Fermi y $f(E - \mu) = \{\exp[\beta(E - \mu)] + 1\}^{-1}$ es la función distribución de Fermi, con $\beta = 1/k_B T$, y k_B es la constante de Boltzmann. La probabilidad de transmisión a través del sistema es $\tau(E)$. Estos coeficientes relacionan el hecho de que una diferencia de temperatura puede inducir un flujo de partículas y un flujo de energía al mismo tiempo.

Finalmente, considerando la diferencia de potencial ΔV y la diferencia de temperatura ΔT entre los dos contactos, en el régimen lineal, la corriente de carga I y la corriente de calor \dot{Q} a

través del sistema están dadas por [35]

$$I = -e^2 L_0 \Delta V + \frac{e}{T} L_1 \Delta T, \quad (2.11a)$$

$$\dot{Q} = e L_1 \Delta V - \frac{1}{T} L_2 \Delta T, \quad (2.11b)$$

donde e es la carga del electrón. Por último, se nota que al comparar las ecs. (2.8) y (2.9) se desprende que

$$\kappa = K + S\Pi G. \quad (2.12)$$

Pero, por otro lado, la segunda relación de Thomson (Lord Kelvin)

$$\Pi = ST, \quad (2.13)$$

permite afirmar que

$$\kappa = K \left(1 + \frac{S^2 G T}{\kappa} \right). \quad (2.14)$$

2.3.1. Cifra de mérito

La cifra de mérito (del inglés *figure of merit*) es una cantidad usada para caracterizar el funcionamiento de un dispositivo, sistema o método, con respecto a sus alternativas. La eficiencia termoeléctrica de un sistema está descrita por la cifra de mérito adimensional ZT , dada por

$$ZT = \frac{S^2 G T}{\kappa}, \quad (2.15)$$

donde G es la conductancia electrónica y S es la potencia termoeléctrica. La conductividad térmica, κ , tiene contribución de la conductividad térmica electrónica κ_e y la conductividad térmica fonónica κ_{ph} , y está definida por $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$. Un material termoeléctrico óptimo debe tener un alto valor de potencia termoeléctrica y de conductancia electrónica, pero un bajo valor de conductividad térmica [2]. Si se quiere optimizar ZT se debe encontrar una forma de aumentar S y G , y además disminuir K , lo que resulta difícil, ya que estas cantidades están relacionadas por la ley de Wiedemann-Franz, dada por

$$\frac{\kappa}{GT} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 2,44 \times 10^{-8} \frac{W\Omega}{K^2}. \quad (2.16)$$

Según esta ley, para una temperatura dada, no se pueden variar G ni κ por separado, ya que la razón entre estas cantidades permanecerá constante. Sin embargo, se ha estudiado que

si bien la ley de Wiedemann-Franz permanece constante para materiales macroscópicos, puede ser violada en sistemas de baja dimensionalidad y materiales nanoestructurados, logrando así mejorar la eficiencia termoeléctrica de estos sistemas [36].

2.3.2. Conductancia electrónica y conductividad térmica

Por definición, la conductancia electrónica G es el cociente $I/\Delta V$. Por otro lado, comparando con la ec. (2.11a) cuando $\Delta T = 0$, resulta que

$$G = -e^2 L_0. \quad (2.17)$$

La conductividad térmica del electrón está dada por

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{\text{ph}}, \quad (2.18)$$

donde κ_e y κ_{ph} son las conductividades térmicas electrónica y fonónica respectivamente. La contribución térmica electrónica κ_e se obtiene de las ecs. (2.9) y (2.11), definida como la relación entre corriente de calor y gradiente de temperatura cuando la corriente de carga es cero, dada por

$$\kappa_e = \left(\frac{\dot{Q}}{\Delta T} \right)_{I=0} = -\frac{1}{T} \left[L_2 - e^2 \frac{L_1^2}{L_0} \right]. \quad (2.19)$$

La conductividad térmica fonónica κ_{ph} depende generalmente del tipo de sistema que se esté estudiando. Si se considera en los cálculos, κ_{ph} aumentará el valor total de κ .

2.3.3. Potencia termoeléctrica

La potencia termoeléctrica (coeficiente de Seebeck) es una característica que poseen los materiales y es de gran importancia tecnológica, la cual puede generar mucha información de los mecanismos de transporte de energía y de su relación con el transporte de carga. Se define como la diferencia de potencial producida por una diferencia de temperatura bajo la condición de que la corriente de carga I se desvanezca, como se muestra en la fig. (2.2). La potencia termoeléctrica está dada por

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{1}{eT} \frac{L_1}{L_0}. \quad (2.20)$$

Es claro que las unidades de S son V/K y entonces que el nombre “potencia” termoeléctrica es desafortunado, pues S no mide potencia, lo que mide es la sensibilidad de respuesta de un material sobre el que una diferencia de temperatura induce una diferencia de potencial eléctrico.

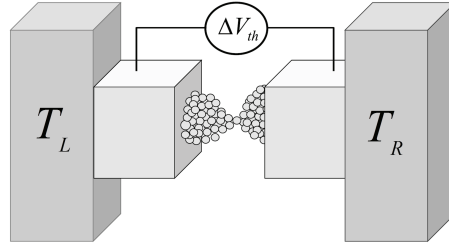


Figura 2.2: Cuando en una junta molecular, ambos extremos están inicialmente en equilibrio y luego se calientan a diferentes temperaturas T_L y T_R , fluirá una corriente. Si el circuito es abierto y pasa largo tiempo, la corriente se desvanece y se genera un voltaje termoeléctrico ΔV_{th} [32].

En la fig. (2.2) se puede apreciar cómo los portadores de carga, que pueden ser electrones o huecos, se mueven desde el contacto de mayor temperatura al de menor temperatura, produciendo así una diferencia de potencial eléctrica generada por una diferencia de temperatura. Si bien en un sistema macroscópico, cuando los portadores son electrones $S < 0$ y si son huecos $S > 0$, en sistemas nanoestructurados el signo de la potencia termoeléctrica varía [4, 32]. En las juntas moleculares, la energía de Fermi E_F de los contactos está ubicada en algún lugar entre los estados HOMO y LUMO, a lo que se le conoce como brecha HOMO-LUMO. El signo de la potencia termoeléctrica indica el mecanismo de conducción o la posición relativa del nivel de Fermi: con $S > 0$ indicando conducción de tipo “p”, lo que significa que la energía de Fermi yace más cerca del nivel HOMO; con $S < 0$ indicando conducción de tipo “n”, lo que significa que la energía de Fermi yace más cerca del nivel LUMO [3, 9, 25, 26].

Fórmula de Mott

Una forma instructiva de analizar [2, 9] el comportamiento de la potencia termoeléctrica es a través de la fórmula de Mott [17], la cual es una fórmula aproximada para la potencia termoeléctrica. Esta fórmula se obtiene haciendo una expansión de los coeficientes L_n respecto a la energía, y luego utilizando la expansión de Sommerfeld para evaluar las integrales [28], pero sólo hasta primer orden de $k_B T$, con lo que la fórmula queda dada por

$$S \approx \frac{T(\pi k_B)^2}{3e} \left. \frac{\partial \ln(\tau(E))}{\partial E} \right|_{E_F}, \quad (2.21)$$

donde $\tau(E)$ es la función transmisión del electrón. Esta fórmula es válida solo a bajas temperaturas y a energías no tan cercanas a las resonancias de la transmisión. Sin embargo es de gran utilidad para percibir que cuando $\tau(E)$ varía lentamente en torno a la energía de Fermi, $S \sim 0$, y cuando $\tau(E)$ varía rápidamente en torno a la energía de Fermi, se pueden obtener grandes valores para S , aumentando así la eficiencia termoeléctrica del material.

2.3.4. Aproximaciones de más alto orden

En la subsección (2.3.3) se presentó una expresión analítica para la potencia termoeléctrica, la cual aproxima los coeficientes cinéticos L_n al primer orden en $k_B T$. Esto se puede lograr sólo cuando la función transmisión $\tau(E)$ varía lentamente en función de la energía E , expandiendo $\tau(E)$ en torno a $E = E_F$. Por otro lado, cuando hay presentes resonancias del tipo Fano, existe un valor $\tau = 0$ y luego $\tau(E)$ varía rápidamente en función de E hasta $\tau = 1$, por lo tanto las cantidades S y ZT divergen, con lo que la fórmula de Mott ya no es válida, al igual que la cantidad ZT definida por la fórmula de Mott según la ec. (2.15). En la ref. [14] se presenta un estudio analítico que permite corregir la fórmula de Mott en energías cercanas al valor de $\tau = 0$, para un rango específico de temperaturas, el cual depende del sistema que se esté considerando. Este análisis presenta términos de más alto orden de $k_B T$ en la expansión de Sommerfeld, con lo que los coeficientes L_n están dados por

$$L_0(\mu, T) = \frac{2}{h} \left[\tau + \frac{\pi^2}{6} \tau^{(2)} (k_B T)^2 + \frac{7\pi^4}{360} \tau^{(4)} (k_B T)^4 + O((k_B T)^6) \right], \quad (2.22a)$$

$$L_1(\mu, T) = \frac{2}{h} \left[\frac{\pi^2}{3} \tau^{(1)} (k_B T)^2 + \frac{7\pi^4}{90} \tau^{(3)} (k_B T)^4 + O((k_B T)^6) \right], \quad (2.22b)$$

$$L_2(\mu, T) = \frac{2}{h} \left[\frac{\pi^2}{3} \tau (k_B T)^2 + \frac{7\pi^4}{30} \tau^{(2)} (k_B T)^4 + O((k_B T)^6) \right], \quad (2.22c)$$

donde $\tau^{(n)} \equiv \tau^{(n)}(\mu) = (d^n \tau / dE^n)(\mu)$. En estas aproximaciones analíticas, se consideran términos hasta $O(k_B T)^4$, ya que en ese orden se aprecia un buen ajuste entre las curvas numéricas de referencia de la ec. (2.10) y las expresiones de la ec. (2.22).

Capítulo 3

Modelos de juntas moleculares

En el presente capítulo se exponen los modelos de juntas moleculares utilizados para el análisis de los efectos termoeléctricos en presencia de interferencia cuántica. Dichos modelos presentan funciones de transmisión que muestran un valor cero y que luego cambian rápidamente hasta 1, lo que las hace muy interesante de estudiar debido al comportamiento de la potencia termoeléctrica explicado en la subsección (2.3.3).

3.1. Modelo de ligaduras fuertes de 2 sitios

Se considera un modelo de 2 sitios, mostrado en la fig. (3.1), en el cual el sitio central se acopla a un electrodo por la izquierda (L) y a otro por la derecha (R), pero el sitio lateral no se acopla directamente a los electrodos. La función transmisión a través del sistema está dada según la ec. (2.6), donde Γ_L y Γ_R son los acoplamientos del sitio 1 a los electrodos izquierdo y derecho respectivamente, y \mathcal{G}^r y \mathcal{G}^a son las funciones de Green retardada y avanzada del sitio 1 respectivamente. Los acoplamientos $\Gamma_{L,R}$ están definidos en función de las autoenergías de ambos electrodos $\Sigma_{L,R}$, de la forma $\Gamma_{L,R} \equiv i [\Sigma_{L,R} - \Sigma_{L,R}^\dagger]$. Las autoenergías de los electrodos se definen como $\Sigma_{L,R} = -i\gamma_{L,R}$, por lo que los acoplamientos están dados por $\Gamma_{L,R} = 2\gamma_{L,R}$. Por simplicidad se asume que ambos acoplamientos a los electrodos tienen el mismo ensanchamiento dado por $\gamma_{L/R} = \gamma$, como se muestra en la fig. (3.1). Además se considera que las autoenergías de los electrodos no dependen de la energía E , en lo que se conoce como el límite de banda ancha.

Por otro lado, las funciones de Green \mathcal{G}^r y \mathcal{G}^a se pueden obtener mediante la ecuación de

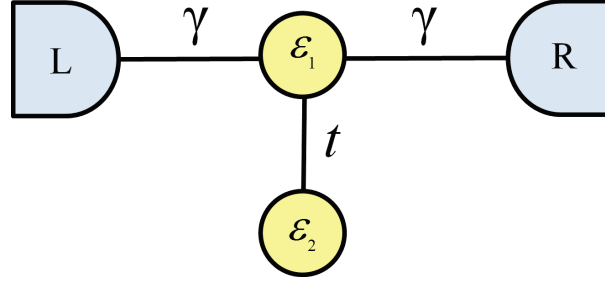


Figura 3.1: Esquema de un modelo de 2 sitios, donde sólo un sitio está acoplado a los contactos (electrodos) izquierdo (L) y derecho (R). Los sitios 1 y 2 tienen sólo un nivel de energía, dados por ε_1 para el sitio central y por ε_2 para el sitio lateral. El acoplamiento entre el sitio 1 y los contactos es γ y el acoplamiento entre los sitios es t .

Dyson [31], encontrando primero las funciones de Green de los sitios aislados. Las funciones de Green de los sitios aislados 1 y 2 son $g_1 = (E - \varepsilon_1)^{-1}$ y $g_2 = (E - \varepsilon_2)^{-1}$ respectivamente. Para calcular la función de Green del sitio 1, se debe considerar su conexión al sitio 2, así como también a los contactos izquierdo y derecho. Entre el sitio 1 y el sitio 2, la ecuación de Dyson es

$$\mathcal{G}_{11}^1 = g_1 + g_1 t \mathcal{G}_{12}, \quad (3.1)$$

donde $\mathcal{G}_{12} = g_2 t \mathcal{G}_{11}^1$. El término \mathcal{G}_{11}^1 considera la interacción del sitio 1 hacia el sitio 2 y el término \mathcal{G}_{12} la interacción inversa. Con esta relación definida, la función de Green de ambos sitios conectados \mathcal{G}_{11}^1 está dada por

$$\mathcal{G}_{11}^1 = \frac{1}{(E - \varepsilon_1) - \frac{t^2}{E - \varepsilon_2}}. \quad (3.2)$$

Luego, con el sitio 2 ya acoplado al sitio 1, se considera su conexión a los contactos izquierdo y derecho. La función de Green del sitio 1 conectado a ambos contactos esta dada por

$$\mathcal{G}_{11} = \mathcal{G}_{11}^1 + \mathcal{G}_{11}^1 V_L \mathcal{G}_{L1} + \mathcal{G}_{11}^1 V_R \mathcal{G}_{R1}, \quad (3.3)$$

donde $\mathcal{G}_{L(R)1} = g_{L(R)} V_{L(R)} \mathcal{G}_{11}^1$ son las funciones de Green entre el sitio 1 y los contactos izquierdo y derecho respectivamente. Con estas relaciones definidas, la función de Green del sitio 1 está dada por

$$\mathcal{G}_{11} = \mathcal{G}_{11}^1 + \mathcal{G}_{11}^1 V_L g_L V_L \mathcal{G}_{11}^1 + \mathcal{G}_{11}^1 V_R g_R V_R \mathcal{G}_{11}^1, \quad (3.4)$$

donde las autoenergías $\Sigma_{L,R} = V_{L,R}g_{L,R}V_{L,R}$ de los contactos izquierdo y derecho están dados por $\Sigma_{L,R} = -i\gamma_{L,R}$. Considerando igual ensanchamiento a ambos contactos, es decir, $\gamma_{L,R} = \gamma$, la función de Green retardada del sitio 1, conectado tanto al sitio 2 como a ambos contactos, está dada por

$$\mathcal{G}_{11}^r = \frac{1}{E - \varepsilon_1 - \frac{t^2}{E - \varepsilon_2} + 2i\gamma}. \quad (3.5)$$

Notar que la ec. (3.5) tiene la forma $\mathcal{G}^r \equiv \mathcal{G}_{11} = [E - \varepsilon_1 - \Sigma]^{-1}$, donde la autoenergía Σ describe las contribuciones de las tres autoenergías a las que está conectado el sitio 1, es decir, la sumatoria de las autoenergías de los electrodos izquierdo y derecho dados por $\Sigma_{L,R} = -i\gamma$, y de la autoenergía del sitio 2 dada por $\Sigma_{12} = t^2/(E - \varepsilon_2)$. Finalmente la función de Green avanzada \mathcal{G}^a está dada por $\mathcal{G}^a = [\mathcal{G}^r]^*$ [30]. Luego, con los acoplamientos $\Gamma_{L,R}$ y las funciones de Green $\mathcal{G}^{r,a}$ definidas, mediante la ec. (2.6) la función transmisión está dada por

$$T(E) = \frac{4\gamma^2}{\left(E - \varepsilon_1 - \frac{t^2}{E - \varepsilon_2}\right)^2 + 4\gamma^2}. \quad (3.6)$$

La ec. (3.6) alcanza su máximo valor cuando $E - \varepsilon_1 - t^2/(E - \varepsilon_2) = 0$ y alcanza su mínimo valor cuando $E = \varepsilon_2$, ya que el denominador en la ec. (3.6) diverge [19, 23], lo que se puede apreciar en la tabla (3.1).

Valor de energía E	Nombre de la energía	Valor de la transmisión
$E = \varepsilon_2$	E. de antiresonancia (E_0)	$T(E_0) = 0$
$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4t^2}$	E. de ligadura (E_-)	$T(E_-) = 1$
$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4t^2}$	E. de antiligadura (E_+)	$T(E_+) = 1$

Tabla 3.1: Energías y valores de la transmisión para la ec. (3.6).

A partir de este punto, se pueden identificar dos perfiles de la transmisión, los cuales están determinados por la relación $|(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/t|$. Cuando este cociente es pequeño, la transmisión del sistema mostrará un perfil simétrico con una antiresonancia central ubicada en ε_2 y dos picos de resonancia ubicados en E_- y E_+ . Cuando este cociente es grande, la transmisión del sistema mostrará resonancias de tipo Fano, las cuales son curvas de forma asimétrica que nacen por la interferencia entre un canal resonante y uno no resonante, como se explica en la sección (2.2.3).

3.1.1. Modelo de ligaduras fuertes para orbitales moleculares

Para realizar el análisis termodinámico en juntas moleculares, el modelo de ligaduras fuertes de 2 sitios presentado en la sección anterior se lleva a un modelo en que el conductor

central, o sitio 1, es representado por un cadena molecular, al que lateralmente se le acopla un grupo lateral, o sitio 2, representado por una molécula. Además no se considera el espectro electrónico completo de la junta, sino solamente las energías cercanas al nivel de Fermi E_F . Esto se puede lograr considerando sólo relevantes a los electrones π en el transporte, es decir, la molécula lateral tendrá un orbital atómico (AO) p_z disponible para cada átomo de la cadena, el cual se hibridizará sólo con el orbital molecular (MO) de la cadena que tenga la energía más cercana al AO de la molécula lateral. Al no considerar el espectro electrónico completo de la junta, la función transmisión en torno a E_F estará dominada entonces por este MO fronterizo hibridizado con el AO lateral, con lo que el transporte de carga puede ser simplificado mediante la ec. (3.6), donde ε_1 corresponde al MO de la cadena, ε_2 corresponde al AO de la molécula lateral, t corresponde al acoplamiento entre estos orbitales y γ corresponde al acoplamiento con el electrodo.

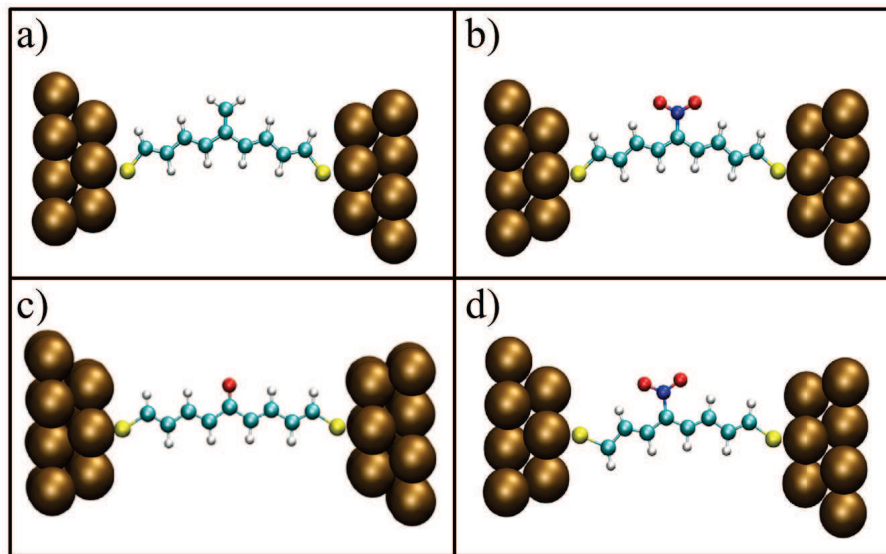


Figura 3.2: Distintas juntas moleculares consideradas a) $C9-CH_2-5$, b) $C9-NO_2-5$, c) $C9-O-5$, y d) $C8-NO_2-4$ [21]. Los átomos verdes representan carbono (C), los átomos blancos representan hidrógeno (H), los átomos rojos representan oxígeno (O), los átomos azules representan nitrógeno (N) y los átomos amarillos representan la unión de la molécula central a los contactos.

Las juntas moleculares consideradas a utilizar para el análisis termoelectrónico, están dadas en la ref. [21]. Principalmente son cadenas de átomos de carbono que conectan dos electrodos, y que tienen acoplada lateralmente una molécula a uno de los átomos de la cadena (fig. (3.2)).

La diferencia entre las juntas son la cantidad de átomos de carbono, diferentes moléculas conectadas a la cadena y diferentes posiciones de conexión, por lo que el nombre de la junta viene dado por la estructura de la cadena, el tipo de grupo lateral y la geometría de unión, como se muestra en la tabla (3.2). Para que el modelo de ligaduras fuertes para orbitales moleculares mencionado anteriormente sea útil, se deben deducir los parámetros t y $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ de la junta molecular. Según la ref. [21], mediante el cálculo con primeros principios, estos parámetros están dados en la tabla (3.2).

Juntura molecular	Descripción de la junta	$ t $ (eV)	$ \Delta\varepsilon $ (eV)	E_0 (eV)
C9-CH ₂ -5	Una cadena de 9 átomos de carbono, a la cual en su 5.º átomo, se acopla una molécula de CH ₂ (Etileno).	1,03	0,4	0,26
C9-NO ₂ -5	Una cadena de 9 átomos de carbono, a la cual en su 5.º átomo, se acopla una molécula de NO ₂ (Dióxido de Nitrógeno).	0,4	1,6	1,72
C9-O-5	Una cadena de 9 átomos de carbono, a la cual en su 5.º átomo, se acopla un átomo de oxígeno.	1,12	0,91	-1,44
C8-NO ₂ -4	Una cadena de 8 átomos de carbono, a la cual en su 4.º átomo, se acopla una molécula de NO ₂ (Dióxido de Nitrógeno).	0,32	0,61	1,61

Tabla 3.2: *Juntas moleculares, descripción de sus geometrías, y energías de acoplamiento $|t|$, de brecha entre orbitales moleculares $|\Delta\varepsilon|$ y de antiresonancia E_0 .*

Para escoger las energías de los orbitales moleculares que interactúan en el modelo de TB, se escoge el MO más cercano en energía al AO del grupo lateral. En el caso de grupos laterales con distintos átomos, CH₂ y NO₂, son orbitales fragmentos. Para las juntas C9-CH₂-5 y C9-NO₂-5, el AO del grupo lateral se hibridiza con el HOMO de la cadena, para C9-O-5 se hibridiza con el HOMO-2 de la cadena y para C8-NO₂-4 se hibridiza con el LUMO de la cadena. Además, todas las juntas son químicamente estables, a excepción de C9-NO₂-5, la cual es un radical y es químicamente inestable [21].

3.2. Modelo de ligaduras fuertes de 2 sitios y un contacto lateral

Con el fin de estudiar cómo se ve afectado el transporte electrónico, se conecta un tercer contacto, pero al grupo lateral, como se puede apreciar en la fig. (3.3-a). La inclusión de un tercer contacto es de suma importancia experimental, debido a que una forma de medir la potencia termoeléctrica es conectar electrodos que se encuentren a diferentes temperaturas que el conductor central [4, 26]. La función transmisión a través del sistema se puede resolver mediante la ec. (2.6), con un modelo efectivo de ligaduras fuertes, como se puede apreciar en la fig. (3.3-b). La contribución del tercer contacto al sitio 2 está dada mediante un parámetro imaginario al nivel de energía del sitio 2, de la forma $\varepsilon_2 \rightarrow \varepsilon_2 + i\eta$, donde η es el acoplamiento del sitio 2 al tercer contacto o simplemente “contacto lateral”. Realizando el proceso análogo al de la sección (3.1), la función de Green retardada del sitio 1 conectada a los contactos izquierdo (L) y derecho (R), y además conectado al sitio 2 el que a su vez está conectado al contacto lateral, está dada por

$$\mathcal{G}_{11}^r = \frac{1}{E - \varepsilon_1 - \frac{t^2}{E - \varepsilon_2 - i\eta} + 2i\gamma}. \quad (3.7)$$

Luego mediante la ec. (2.6), la función transmisión a través de este sistema está dada por

$$T(E) = 4\gamma^2 \frac{(E - \varepsilon_2)^2 + \eta^2}{[(E - \varepsilon_1)(E - \varepsilon_2) - t^2 + 2\gamma\eta]^2 + [\eta(E - \varepsilon_1) - 2\gamma(E - \varepsilon_2)]^2}. \quad (3.8)$$

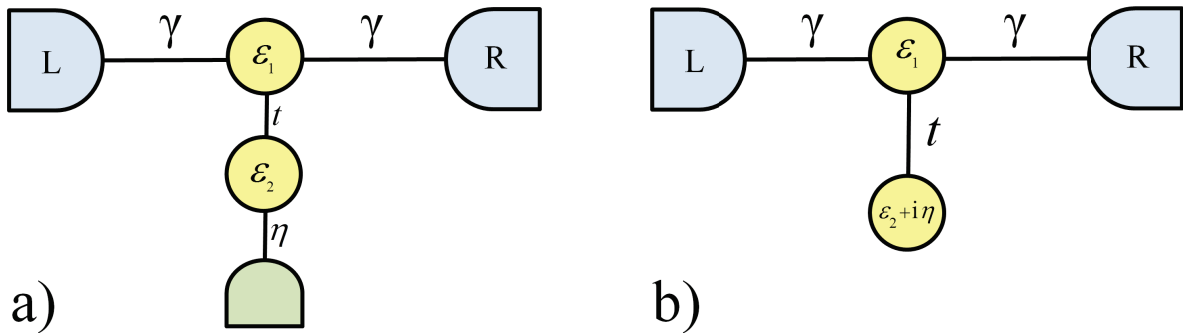


Figura 3.3: a) Modelo con un tercer contacto metálico conectado al sitio lateral. b) Modelo efectivo de ligaduras fuertes.

Capítulo 4

Propiedades termoeléctricas

4.1. Modelo de dos sitios

Una vez definida la función transmisión del sistema, dada por la ec. (3.6), se obtienen los diferentes espectros de transmisión para las cuatro juntas moleculares consideradas. Para esto se utilizan los parámetros de energías ε_1 , ε_2 y t dados en la tabla (3.2), obtenidos en la ref. [21]. Además se debe conocer el parámetro γ de acoplamiento entre los contactos y el sitio central, el que se obtiene numéricamente mediante un ajuste de la ec. (3.6) con los parámetros de la ref. [21], obtenidos mediante teoría del funcional densidad (DFT). En los resultados mostrados en la fig. (4.1) se ven cuatro perfiles de transmisión, obtenidos para un valor de $\gamma = 0,07$ eV. Para efectos de apreciación de los cambios en la transmisión, además se ha graficado la función $\log(\tau)$. Si bien las cuatro juntas presentan efectos de interferencia en sus perfiles de transmisión, sólo se expondrán los resultados obtenidos para C8-NO₂-4 y C9-CH₂-5, representando juntas con un rápido y un lento cambio en τ respectivamente, entre una antiresonancia ($\tau = 0$) y resonancia ($\tau = 1$). Las otras dos juntas son análogas en el espectro de transmisión a las ya mencionadas. Además, tanto C8-NO₂-4 y C9-CH₂-5 son sistemas químicamente estables [21].

En los resultados mostrados en la fig. (4.1) se puede apreciar que todas las juntas moleculares presentan una antiresonancia Fano en $E_0 = \varepsilon_2$, para las energías dadas según la tabla (3.2), y resonancias Breit-Wigner en las energías E_- y E_+ , dadas según la tabla (3.1) del modelo de ligaduras fuertes. En juntas moleculares, las energías E_- y E_+ se conocen como HOMO y LUMO respectivamente. Se puede apreciar que las juntas C9-CH₂-5 y C9-0-5 presentan un lento cambio, en función de la energía, entre una antiresonancia ($\tau = 0$) y una resonancia

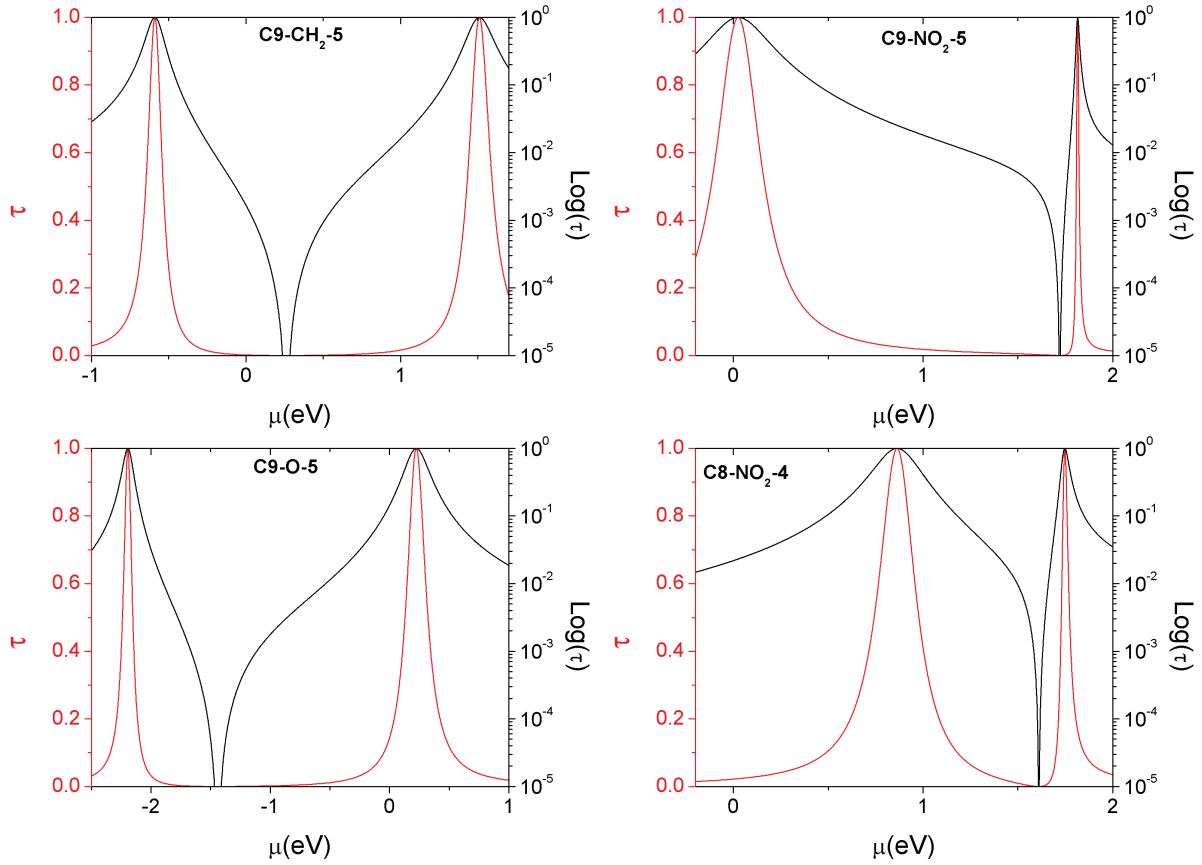


Figura 4.1: Coeficientes de transmisión τ (línea roja) y $\log(\tau)$ (línea negra), para las cuatro juntas moleculares descritas en la (tabla 3.2). El valor de γ se calculó en $0,07$ eV.

($\tau = 1$), dado por 11γ y 6γ respectivamente. Por otro lado, las juntas C9-NO₂-5 y C8-NO₂-4 presentan un rápido cambio entre antiresonancia y resonancia, dado por unos $1,9\gamma$ y $1,5\gamma$ respectivamente. Estos cambios entre energías de antiresonancia y resonancia, consideran la resonancia más cercana al valor de transmisión cero.

Para ver como los efectos de cambio en la transmisión afectan las cantidades termoeléctricas para las juntas C9-CH₂-5 y C8-NO₂-4, en la fig. (4.2) se muestran en los paneles superiores las funciones de transmisión y en los paneles inferiores las potencias termoeléctricas de las juntas, para tres temperaturas dadas por $k_B T = 1,2 \times 10^{-2}\gamma$, $k_B T = 1,2 \times 10^{-1}\gamma$ y $k_B T = 3,6 \times 10^{-1}\gamma$. Los valores de S fueron obtenidos mediante cálculos numéricos, evaluando los coeficientes dados por la ec. (2.10). Se puede apreciar que S cambia de signo en los niveles de energía HOMO y LUMO, pero además lo hace en la energía de antiresonancia $E_0 = \varepsilon_2$. Por otro lado, en los

niveles HOMO y LUMO, la magnitud de S alcanza valores mayores cuando la temperatura es mayor, sin embargo, en la antiresonancia, S alcanza la misma magnitud independientemente de la temperatura. En este contexto, se ha predicho que la magnitud de S alcanza un valor máximo universal de $S_{\max} = \pm\pi k_B/3^{1/2}e$ [11]. Éste es el caso de C9-CH₂-5, para el cual S alcanza el valor de S_{\max} en la vecindad de la energía de antiresonancia $\varepsilon_2 = 0,26$ eV. Por otro lado, para C8-NO₂-4, la potencia termoeléctrica no presenta el mismo comportamiento en la vecindad de la energía de antiresonancia $\varepsilon_2 = 1,61$ eV. Para este caso S alcanza valores más grandes que los propuestos en la ref. [11]. Para $k_B T = 1,2 \times 10^{-2}\gamma$, S alcanza el valor de $S \sim S_{\max}$, para $k_B T = 1,2 \times 10^{-1}\gamma$ alcanza el valor de $S \sim 1,7 S_{\max}$ y $k_B T = 3,6 \times 10^{-1}\gamma$ alcanza el valor de $S \sim 2,2 S_{\max}$. Esto último sugiere que el valor de S_{\max} propuesto en la ref. [11], sólo se cumple para los casos en que $\mu \approx (\varepsilon_{\text{HOMO}} + \varepsilon_{\text{LUMO}})/2$. En cambio cuando los sistemas presentan un rápido cambio en la función transmisión, como es el caso de C8-NO₂-4, los valores máximos de S aumentan con la temperatura.

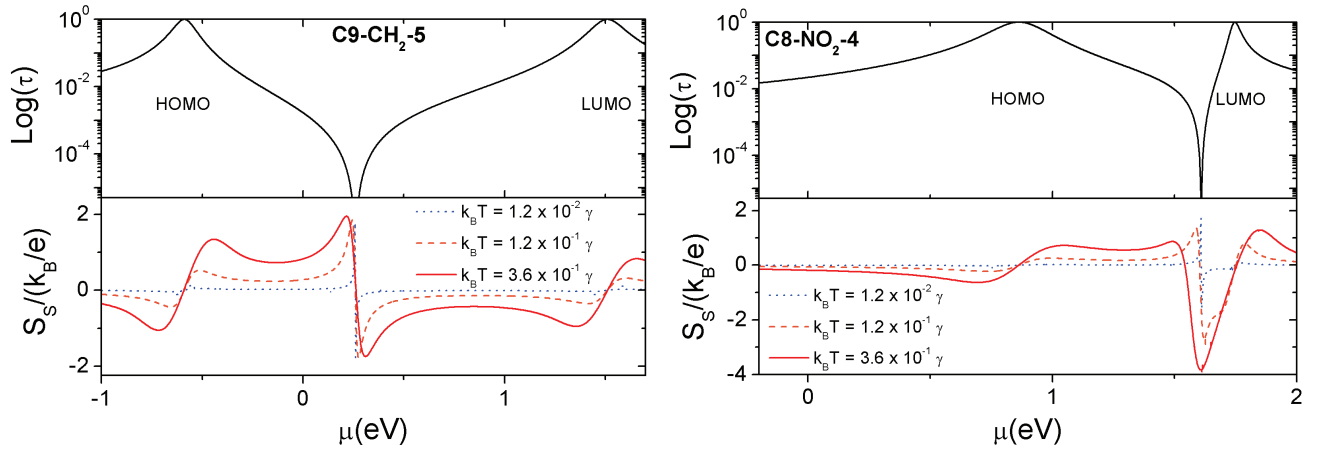


Figura 4.2: Coeficientes de transmisión $\log(\tau)$ (paneles superiores) y potencia termoeléctrica S (paneles inferiores) para las juntas C9-CH₂-5 (izquierda) y C8-NO₂-4 (derecha). Existe una antiresonancia en la brecha HOMO-LUMO. La potencia termoeléctrica S está calculada para tres temperaturas distintas dadas por $k_B T = 1,2 \times 10^{-2}\gamma$ (línea punteada azul), $k_B T = 1,2 \times 10^{-1}\gamma$ (línea segmentada salmón) y $k_B T = 3,6 \times 10^{-1}\gamma$ (línea continua roja).

Si ahora nos centramos en la zona cercana a la antiresonancia, se puede apreciar en mayor detalle como los efectos de cambio en la transmisión afectan las cantidades termoeléctricas. En la fig. (4.3) se muestran las potencias termoeléctricas para las juntas C9-CH₂-5 y C8-NO₂-4,

las que representan juntas que tienen un lento y un rápido cambio en la función transmisión, respectivamente, y que están calculadas para una temperatura baja, de $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$. En la fig. (4.4) se muestran las potencias termoeléctricas para las juntas C9-CH₂-5 y C9-O-5, las que representan juntas que tienen un lento cambio en la función transmisión, las que están calculadas para una temperatura alta, de $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$. Se puede apreciar que la potencia termoeléctrica es positiva para las energías menores a ε_2 y es negativa para las energías mayores a ε_2 .

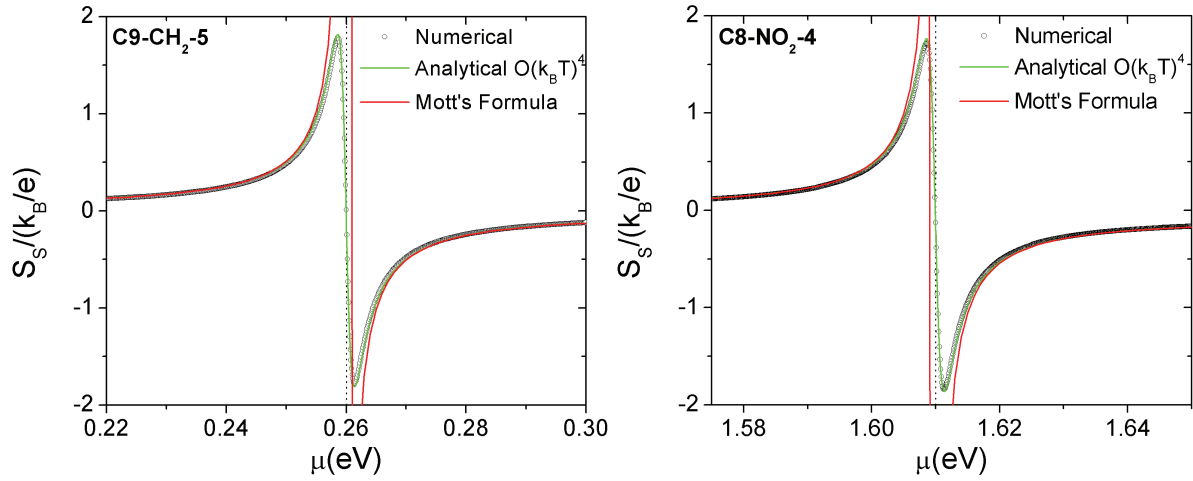


Figura 4.3: Coeficientes de la potencia termoeléctrica S para C9-CH₂-5 (izquierda) y C8-NO₂-4 (derecha), obtenidas mediante cálculos numéricos (círculos negros), cálculos analíticos de orden $(k_B T)^4$ (línea verde) y cálculos analíticos con la fórmula de Mott (línea roja), para $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$. La línea vertical punteada representa la energía de antiresonancia $E_0 = \varepsilon_2$, dadas por 0,26 eV y por 1,61 eV respectivamente.

La potencia termoeléctrica de referencia es calculada mediante los L_n de la ec. (2.10) y es representada mediante círculos negros en las fig. (4.3) y fig. (4.4). Se puede apreciar que la fórmula de Mott (línea continua roja), descrita en la sección (2.3.3), no es válida para energías cercanas a la antiresonancia $E_0 = \varepsilon_2$, pero sí para el rango restante de energías, ni tampoco es válida para temperaturas bajas ni temperaturas altas en la región cercana a la antiresonancia. Por otro lado, las aproximaciones analíticas de $O(k_B T)^4$ presentadas en la sección (2.3.4) reproducen correctamente los resultados numéricos, tanto para temperaturas bajas y altas, incluso en el rango de energías cercanas a la antiresonancia. Cabe destacar que tal ajuste de resultados analíticos

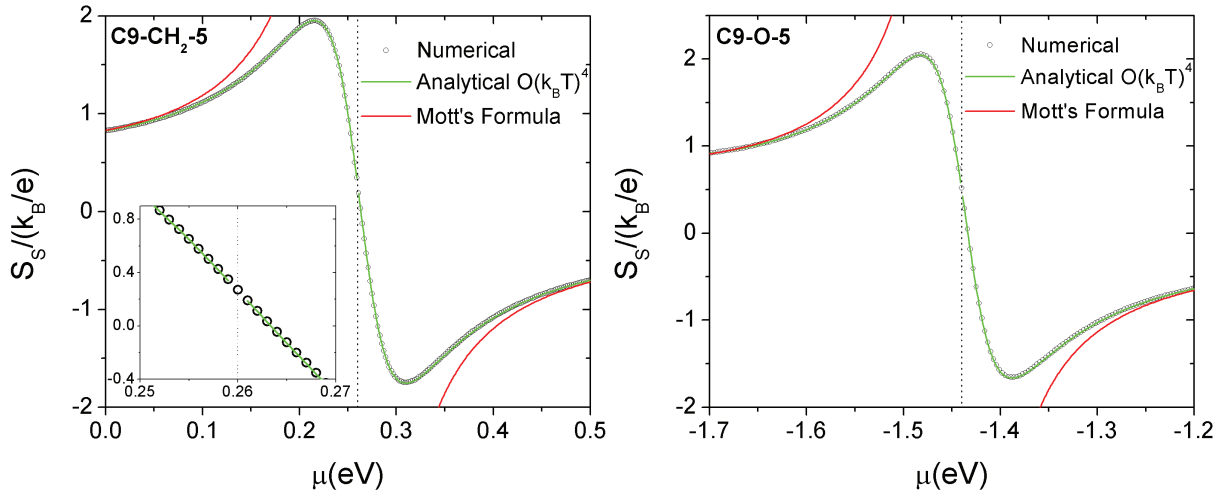


Figura 4.4: Coeficientes de la potencia termoeléctrica S para $C9-CH_2-5$ (izquierda) y $C9-O-5$ (derecha), obtenidas mediante cálculos numéricos (círculos negros), cálculos analíticos de orden $(k_B T)^4$ (línea verde) y cálculos analíticos con la fórmula de Mott (línea roja), para $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$. La línea vertical punteada representa la energía de antiresonancia $E_0 = \varepsilon_2$, dadas por $0,26$ eV y por $-1,44$ eV respectivamente.

y numéricos ocurre tanto para funciones transmisión con un rápido cambio en la energía, como en el caso de $C8-NO_2-4$, y como para funciones con un lento cambio en la energía, como en los casos de $C9-CH_2-5$ y $C9-O-5$, lo que se puede apreciar en mayor detalle en el recuadro de la fig. (4.4).

Luego se estudia el comportamiento de las cifras de mérito adimensional ZT , para las juntas $C9-CH_2-5$ y $C8-NO_2-4$. La fig. (4.5) muestra los valores de ZT para $C9-CH_2-5$, para diferentes temperaturas, dadas por $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$, $k_B T = 1,2 \times 10^{-1} \gamma$ y c) $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$. La fig. (4.6) muestra las ZT para $C8-NO_2-4$ para las temperaturas $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$, $k_B T = 1,2 \times 10^{-1} \gamma$ y c) $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$. En la fig. (4.5) se puede apreciar que el máximo valor alcanzado por la cifra de mérito adimensional es $ZT = 0,88$ para la energía $E = 0,196$ eV, y ocurre para la temperatura $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$, mientras que el mínimo valor es $ZT = 0$ para la energía $E = \varepsilon_2 = 0,26$ eV. Por otro lado, en la fig. (4.6) se puede apreciar que el máximo valor alcanzado por las cifras de mérito adimensional son mucho mayores: es $ZT = 0,76$ para la energía $E = 1,61$ eV para la temperatura $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$; es $ZT = 1,18$ para la energía $E = 1,628$ eV para la temperatura $k_B T = 1,2 \times 10^{-1} \gamma$; es $ZT = 5,77$ para la energía $E = 1,647$ eV para la temperatura $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$. El mínimo valor es $ZT = 0$ para la energía $E = \varepsilon_2 = 1,61$

eV. Si bien, C9-CH₂-5 no alcanza altos valores de ZT , debido a que su función transmisión no es empinada respecto a la energía, igualmente presenta una buena eficiencia termoeléctrica, con $ZT \approx 0,8$, comparable al $ZT = 1$ de los materiales macroscópicos [5]. Por otro lado C8-NO₂-4 si es empinada respecto a la energía, alcanzando valores de $ZT \approx 6$ para temperatura ambiente, lo que la posiciona como una juntura molecular con una alta eficiencia termoeléctrica, para un amplio rango de temperaturas.

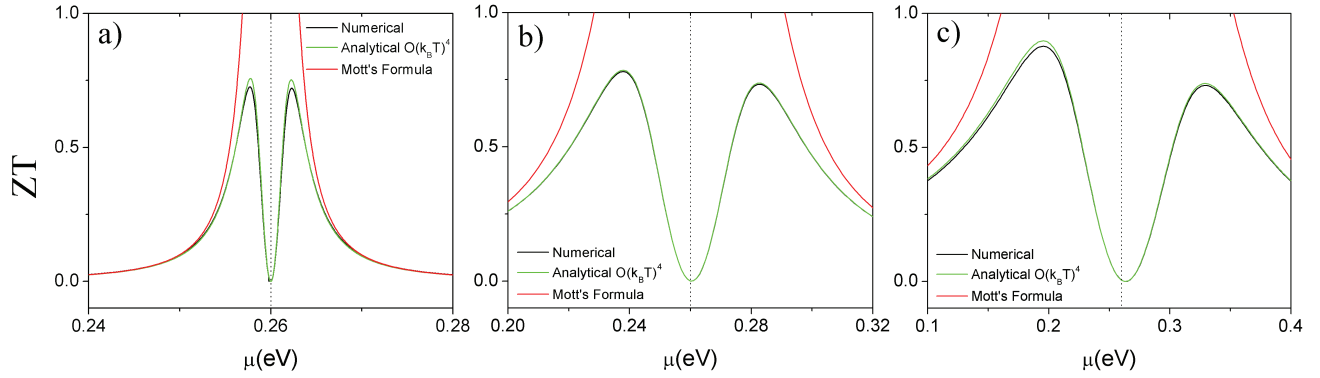


Figura 4.5: Cifra de mérito ZT para C9-CH₂-5, obtenidas mediante cálculos numéricos (línea negra), cálculos analíticos de orden $(k_B T)^4$ (línea verde) y cálculos analíticos con la fórmula de Mott (línea roja), para a) $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$, b) $k_B T = 1,2 \times 10^{-1} \gamma$ y c) $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$. La línea vertical punteada representa la energía de antiresonancia $E_0 = \varepsilon_2$, dada por 0,26 eV.

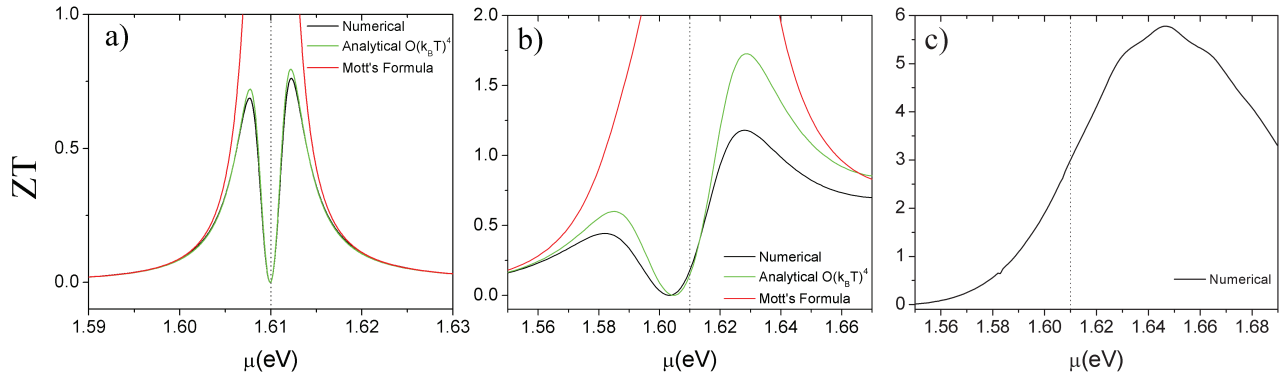


Figura 4.6: Cifra de mérito ZT para C8-NO₂-4, obtenidas mediante cálculos numéricos (línea negra), cálculos analíticos de orden $(k_B T)^4$ (línea verde) y cálculos analíticos con la fórmula de Mott (línea roja), para a) $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$, b) $k_B T = 1,2 \times 10^{-1} \gamma$ y c) $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$. La línea vertical punteada representa la energía de antiresonancia $E_0 = \varepsilon_2$, dada por 1,61 eV.

Por último se puede apreciar que, al igual que con la potencia termoeléctrica, la cifra de mérito adimensional calculada mediante la fórmula de Mott (línea continua roja), diverge en la zona cercana a la antiresonancia, tanto para C9-CH₂-5 como para C8-NO₂-4. En cambio, para C9-CH₂-5, la aproximación analítica de $O(k_B T)^4$ reproduce bastante bien los resultados numéricos, incluso para la temperatura más alta $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$, debido básicamente a la forma de su función transmisión, la cual presenta un lento cambio en la energía. Sin embargo, para la juntura C8-NO₂-4, el ajuste entre ambos métodos sólo ocurre a temperaturas bajas, menores a $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$.

Todos los análisis y aproximaciones expuestos, no consideran la contribución térmica fonónica κ_{ph} , asumiendo contactos de bajo nivel térmico [37] o por mecanismos de confinamiento de fonones [38, 39]. Sin embargo, para moléculas alcano-tiol, se ha calculado la conductividad fonónica $\kappa_{\text{ph}} = 50 \text{ pW/K}$ [40], la que se podría introducir en la ec. (2.15) para determinar el valor de ZT . Si bien no corresponden a las mismas moléculas aquí utilizadas, son bastante similares [21].

4.2. Modelo de dos sitios con contacto lateral

Cuando se conecta un tercer contacto, o “contacto lateral”, a la molécula lateralmente acoplada a la cadena, los electrones pueden fluir ahora hacia y desde ese contacto, por lo que los efectos de interferencia se destruyen. En la fig. (4.7) se puede apreciar que los coeficientes de transmisión ya no presentan el mismo comportamiento que en la sección (4.1), es decir, no tienen un rápido cambio en la energía desde valores mínimos hasta valores máximos, y además los coeficientes de transmisión no alcanzan los valores $\tau = 0$ ni $\tau = 1$, debido a la fuga de electrones hacia el contacto lateral.

El hecho que ya no existan antiresonancias, permite que todas las aproximaciones de la sección (2.3.4), incluyendo la fórmula de Mott, ahora sean válidas, como se puede apreciar en la fig. (4.8), la cual es análoga al caso de la fig. (4.3) pero sin el contacto lateral conectado, en el que había interferencia destructiva y se podían apreciar valores de $\tau = 0$. En la fig. (4.8) se puede apreciar que para una temperatura baja, de $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$, tanto la fórmula de Mott como las aproximaciones analíticas de $O(k_B T)^4$ reproducen las curvas numéricas de la

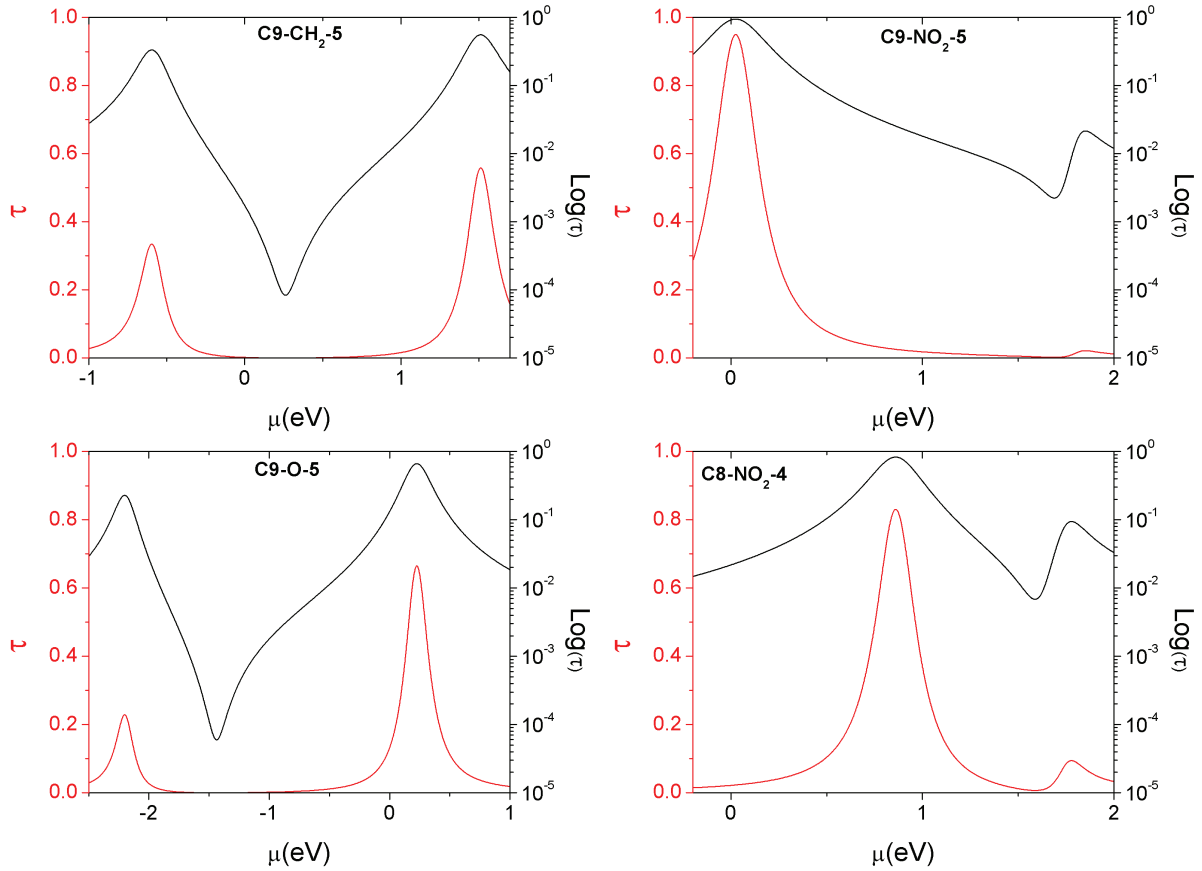


Figura 4.7: Coeficientes de transmisión τ (línea roja) y $\log(\tau)$ (línea negra), para las cuatro juntas moleculares descritas en la tabla (3.2), pero con la molécula lateral conectada a un contacto lateral, para $\gamma = \eta = 0,07$ eV.

potencia termoeléctrica. Para temperaturas más altas, todas las aproximaciones para la potencia termoeléctrica son válidas.

Para el caso de las cifras de mérito adimensional de las moléculas C9-CH₂-5 y C8-NO₂-4 conectadas a un contacto lateral, ocurren principalmente dos efectos importantes: el primero es que el valor de ZT aumenta para C9-CH₂-5 y disminuye para C8-NO₂-4, y segundo, que las expresiones analíticas de $O(k_B T)^4$ sólo reproducen las curvas numéricas a temperaturas bajas, menores a $k_B T = 1,2 \times 10^{-1} \gamma$ para C9-CH₂-5 y menores a $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$ para C8-NO₂-4. En la fig. (4.9) se puede apreciar un buen ajuste entre las curvas sólo hasta $k_B T = 1,2 \times 10^{-1} \gamma$, pero no para temperaturas superiores. Por otro lado, es para la temperatura $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$ en que ZT alcanza su máximo valor, dado por $ZT(E = 0,177) = 1,252$. Este valor de ZT es mayor que 1, mejorando así la eficiencia termoeléctrica de esta junta, en comparación al caso

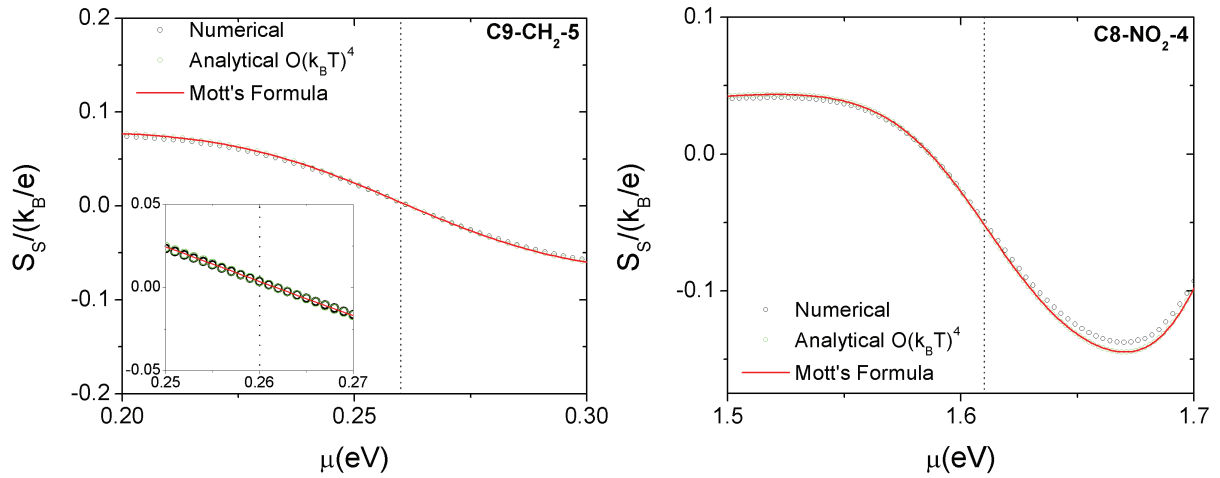


Figura 4.8: Coeficientes de la potencia termoeléctrica S para $C9-CH_2-5$ (izquierda) y $C8-NO_2-4$ (derecha) para la juntura conectada a un contacto lateral, obtenidas mediante cálculos numéricos (círculos negros), cálculos analíticos de orden $(k_B T)^4$ (círculos verdes) y cálculos analíticos con la fórmula de Mott (línea roja), para $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$. La línea vertical punteada representa la energía de antiresonancia $E_0 = \epsilon_2$ sin contacto lateral, dadas por $0,26$ eV y por $1,61$ eV respectivamente.

sin contacto lateral, en que alcanzaba el valor de $ZT \approx 0,8$.

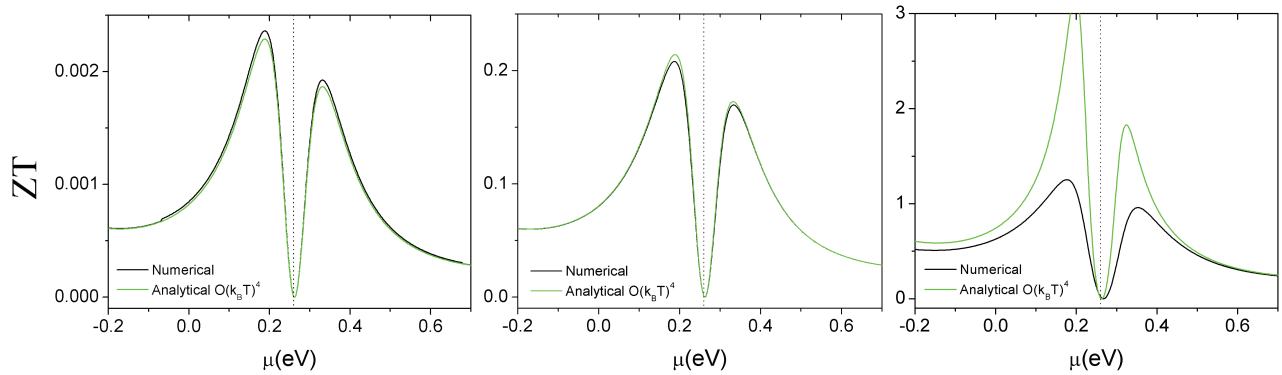


Figura 4.9: Cifras de mérito adimensional ZT para $C9-CH_2-5$ para la juntura conectada a un contacto lateral, obtenidas mediante cálculos numéricos (línea negra) y cálculos analíticos de orden $(k_B T)^4$ (línea verde), para a) $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$, b) $k_B T = 1,2 \times 10^{-1} \gamma$ y c) $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$. La línea vertical punteada representa la energía de antiresonancia sin contacto lateral, dada por $E_0 = \epsilon_2$, dada por $0,26$ eV.

Para C8-NO₂-4, se puede apreciar en la fig. (4.10) que las curvas sólo se ajustan para $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$, pero no para temperaturas superiores, pero al igual que el caso anterior, es para la temperatura $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$ en que ZT alcanza su máximo valor, dado por $ZT(E = 1,636) = 2,703$, cuyo valor evidencia una alta eficiencia termoeléctrica para esta juntura, incluso a temperatura ambiente. En comparación al caso sin contacto lateral, en que alcanzaba el valor de $ZT \approx 6$, la eficiencia se ve evidentemente disminuida, pero sin embargo, es mejor que la de los materiales macroscópicos [5].

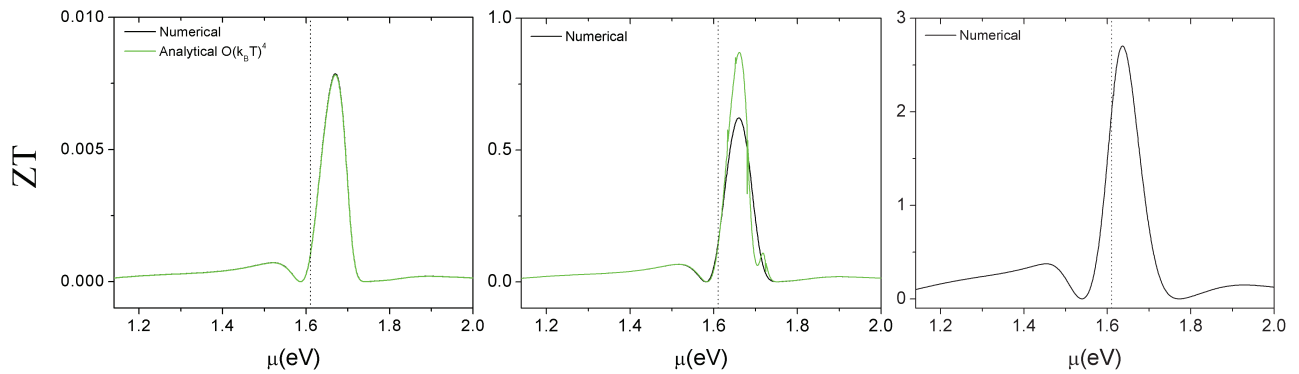


Figura 4.10: Cifras de mérito adimensional ZT para C8-NO₂-4 para la juntura conectada a un contacto lateral, obtenidas mediante cálculos numéricos (línea negra) y cálculos analíticos de orden $(k_B T)^4$ (línea verde), para a) $k_B T = 1,2 \times 10^{-2} \gamma$, b) $k_B T = 1,2 \times 10^{-1} \gamma$ y c) $k_B T = 3,6 \times 10^{-1} \gamma$. La línea vertical punteada representa la energía de antiresonancia sin contacto lateral, dada por $E_0 = \varepsilon_2$, dada por 1,61 eV.

Conclusiones

En conclusión, se estudiaron las propiedades termoeléctricas de junturas moleculares diseñadas a base de carbono, con moléculas lateralmente acopladas, en ausencia y en presencia de un tercer contacto metálico acoplado a las moléculas laterales.

Para la primera configuración de junturas moleculares, i. e. las desacopladas de un contacto lateral, se aprecia la aparición de resonancias de tipo Fano en la transmisión. Las junturas moleculares que presentan resonancias anchas en la transmisión (mayores a 6γ), como C9-CH₂-5 y C9-0-5, aceptan aproximaciones en un amplio rango de $k_B T$, incluso hasta $k_B T = 3,6 \times 10^{-1}\gamma$. Las junturas moleculares que presentan resonancias angostas en la transmisión (menores a 2γ), C9-NO₂-5 y C8-NO₂-4, aceptan aproximaciones en un rango de temperaturas de hasta $k_B T = 6 \times 10^{-2}\gamma$. En la eficiencia termoeléctrica, ambos tipos de junturas son altamente eficientes, alcanzando altos valores de ZT , $ZT \approx 0,9$ y $ZT \approx 6$ respectivamente, lo que las hace comparable e incluso más eficientes en conversión energética que los materiales macroscópicos.

Para la segunda configuración de junturas moleculares, i. e. las acopladas de un contacto lateral, se aprecia que no existen resonancias Fano en la transmisión, lo que tiene diferentes consecuencias comparado con la primera configuración. Primero, las aproximaciones analíticas son válidas sólo hasta $k_B T = 1,2 \times 10^{-2}\gamma$, y segundo, la eficiencia termoeléctrica aumenta levemente para C9-CH₂-5, pero disminuye enormemente para C8-NO₂-4, debido básicamente que la variación entre un mínimo de transmisión y un máximo cercano en función de la energía, continúa siendo rápida. Sin perjuicio de lo anterior, ambos casos siguen siendo altamente eficientes en conversión energética, ya que presentan valores de $ZT > 1$.

En cuanto a la fórmula de Mott, ésta es completamente válida en junturas moleculares con contactos laterales. En cambio, para grupos laterales no acoplados a un tercer contacto, necesariamente se deben considerar aproximaciones analíticas de más alto orden, debido a las antiresonancias presentes en la transmisión.

Bibliografía

- [1] N. J. Tao, *Nature Nanotechnology* **1**, 173–181 (2006).
- [2] J. P. Heremans, *Acta Physica Polonica A* **108**, 609–634 (2005).
- [3] H. Park, *Nature Materials* **6**, 330–331 (2007).
- [4] Y. Dubi and M. Di Ventra, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 131–155 (2011).
- [5] A. Majumdar, *Science* **303**, 777–778 (2004).
- [6] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O’Quinn, *Nature (London)* **413**, 597–602 (2001).
- [7] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. LaForge, *Science* **297**, 2229–2232 (2002).
- [8] Y. Dubi, e-print arXiv:1211.4671v1.
- [9] M. Paulsson and S. Datta, *Phys. Rev. B* **67**, 241403(R) (2003).
- [10] D. Segal, *Phys. Rev. B* **72**, 165426 (2005).
- [11] J. P. Bergfield and C. A. Stafford, *Nano Lett.* **9**, 3072–3076 (2009).
- [12] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, and M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **22**, 3970–3980 (2010).
- [13] O. Karlström, H. Linke, G. Karlström, and A. Wacker, *Phys. Rev. B* **84**, 113415 (2011).
- [14] G. Gómez-Silva, O. Ávalos-Ovando, M. L. Ladrón de Guevara, and P. A. Orellana, *J. Appl. Phys.* **111**, 053704 (2012).

- [15] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12727–12731 (1993).
- [16] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 16631–16634 (1993).
- [17] M. Cutler and N. F. Mott, *Phys. Rev.* **181**, 1336–1340 (1969).
- [18] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866–1878 (1961).
- [19] M. L. Ladrón de Guevara, F. Claro, and Pedro A. Orellana, *Phys. Rev. B* **67**, 195335 (2003).
- [20] A. E. Miroschnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2257–2298 (2010).
- [21] R. Stadler and T. Markussen, *J. Chem. Phys.* **135**, 154109 (2011).
- [22] L. Rosales, M. Pacheco, Z. Barticevic, A. Latgé, and P. A. Orellana, *Nanotechnology* **19**, 065402 (2008).
- [23] T. A. Papadopoulos, I. M. Grace, and C. J. Lambert, *Phys. Rev. B* **74**, 193306 (2006).
- [24] D. Nozaki, H. Sevincli, S. M. Avdoshenko, R. Gutierrez, and G. Cuniberti, e-print arXiv:1203.5269v3.
- [25] C. M. Finch, V. M. García-Suárez, and C. J. Lambert, *Phys. Rev. B* **79**, 033405 (2009).
- [26] P. Reddy, S.-Y. Jang, R. A. Segalman, and A. Majumdar, *Science* **315**, 1568–1571 (2007).
- [27] J. M. Thijssen, *Computational Physics* (Cambridge University Press, New York, 1999).
- [28] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, New York, 1976).
- [29] ADF[®] (Amsterdam Density Functional) *Free 30-day evaluation trial version*, <http://www.scm.com>.
- [30] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995).
- [31] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics* (Springer, Berlin, 2006).
- [32] M. Di Ventra, *Electrical Transport in Nanoscale Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2008).

- [33] A. R. P. Rau, *Phys. Scr.* **69** C10–13 (2004).
- [34] H. van Houten, L. W. Molenkamp, C. W. J. Beenakker, and C. T. Foxon, *Semicond. Sci. Technol.* **7**, B215–221 (1992).
- [35] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Plenum, New York, 2000).
- [36] B. Kubala, J. König, and J. Pekola, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 066801 (2008).
- [37] Y. S. Liu, Y. R. Chen, and Y. C. Chen, *ACS Nano* **3**, 3497–3504 (2009).
- [38] Yu. Boikov, B. M. Goltsman, and V. A. Danilov, *Semiconductors* **29**, 464–470 (1995).
- [39] A. Balandin and K. L. Wang, *Phys. Rev. B* **58**, 1544–1549 (1998).
- [40] Z. Wang, J. A. Carter, A. Lagutchev, Y. Kan Koh, N.-H. Seong, D. G. Cahill, and D. D. Dlott, *Science* **317**, 787–790 (2007).