



Universidad de Oviedo

Programa de Doctorado en Física de la Materia Condensada,  
Nanociencia y Biofísica

---

Mejoras en la descripción  
teórica de problemas en nanoelectrónica

---

Tesis Doctoral

Saúl Sánchez González

Julio 2024



Universidad de Oviedo

Programa de Doctorado en Física de la Materia Condensada,  
Nanociencia y Biofísica

---

Mejoras en la descripción  
teórica de problemas en nanoelectrónica

---

Tesis Doctoral

Saúl Sánchez González

Tutores:

Jaime Ferrer Rodríguez  
Amador García Fuente

Julio 2024



A mis padres y hermanos  
A Miriam, Cristian y Gerard





Universidad de Oviedo

FOR-MAT-VOA-010 (Reg.2018)

## RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

<b>1.- Título de la Tesis</b>	
Español/Otro Idioma: Mejoras en la descripción teórica de problemas en nanoelectrónica	Inglés: Improvement in the theoretical description of problems in nanoelectronics
<b>2.- Autor</b>	
Nombre: Saúl Sánchez González	
Programa de Doctorado: Física de la Materia Condensada, Nanociencia y Biofísica	
Organo responsable: Centro Internacional de Postgrado	

### RESUMEN (en español)

En esta tesis se estudian las propiedades electrónicas y de transporte de uniones moleculares basadas en oro utilizando el formalismo de funciones de Green en equilibrio y la teoría del funcional de la densidad (DFT). Las limitaciones de esta última para calcular correctamente el gap electrónico del sistema son explicadas en detalle y se introduce la corrección  $DFT+\Sigma$  para superarlas. Tras esto, demostramos que los estados que se encuentran en las superficies (111) de los electrodos de oro, normalmente conocidos como estados Shockley, tienen un gran impacto en la función de transmisión cerca del nivel de Fermi, controlando de esta forma las propiedades termoeléctricas de la unión. Estos estados solo son descritos de manera correcta si los orbitales 5d del oro se introducen explícitamente en la capa de valencia, lo que había sido ignorado hasta ahora, explicando de esta forma la enorme diferencia entre los valores de conductancia experimentales y teóricos que encontramos en la literatura. Por último, se estudia la influencia de la forma del electrodo en la existencia y posición en energía de los estados Shockley, obteniendo resultados en concordancia con los experimentos cuando estos son introducidos en la simulación junto con la corrección  $DFT+\Sigma$ .

### RESUMEN (en Inglés)

In this thesis, we study the electronic and transportation properties of gold based molecular junctions using the equilibrium, Green's function formalism and density functional theory (DFT). The limitations of the last to correctly ascertain the electronic gap of the system are explained in detail, and the  $DFT+\Sigma$  correction is introduced to overcome them as such. Thereon, we reveal that the states located at the surface (111) of gold electrodes, referred to and known as Shockley states have a huge impact in the transmission function approximating the Fermi level, controlling the thermo-electrical properties of the junction. These conditions are only correctly described if the 5d orbitals of gold are explicitly introduced in the valence shell, which until now, has been neglected, explaining the sizeable difference between the experimental and theoretical conductance values we encounter in the literature. Lastly, we examine the influence of the electrode shape on the position and existence of the Shockley state, obtaining results in accordance with experiments when they are introduced into the simulation together with the  $DFT+\Sigma$  correction.

SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO  
EN Gijón, 1 de Abril de 2024

## Agradecimientos

Al finalizar un capítulo tan importante de la vida como lo es la tesis doctoral, es imposible no echar la vista atrás para recordar a toda la gente que te ha acompañado en este largo camino y sin la cual no estarías aquí. Espero que estas líneas sirvan para rendirles un merecido tributo.

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mis tutores, Jaime Ferrer y Amador García, por iniciarme y guiar mis primeros pasos en el mundo de la ciencia. Su paciencia y entusiasmo me han ayudado a desarrollar los diversos proyectos que se plasman en este escrito. He aprendido mucho con vosotros en estos años y espero seguir aprendiendo. Gracias también por hacerme sentir siempre como un compañero, un igual, algo que pocos doctorandos llegan a experimentar.

En segundo lugar, agradecer a todos aquellos que empezaron siendo compañeros de trabajo y han terminado siendo grandes amigos, Bruno Cosío, Diego Noriega y Elisa Pis. Vosotros sois lo mejor que me llevo de esta tesis. Muchas gracias por estar en todo momento a mi lado a lo largo de estos años, por darme ánimos en los momentos más duros, tanto profesional como personalmente, y, sobre todo, por ser siempre capaces de hacerme llorar de risa. Mi vida es mucho mejor con vosotros en ella.

En tercer lugar, me gustaría dar las gracias a la profesora Marta Vigil, por descubrirme el mundo de la física y animarme a estudiar el grado hace ya casi 10 años. A día de hoy puedo decir que fue una de las mejores decisiones que he tomado. Agradecer también a mis tutores Juan Jesús Alonso y Manuel Jesús Álvarez, su confianza en mí, su cariño y la disposición siempre a ayudarme en todo momento. Con vosotros he aprendido mucho más que filosofía e historia, he aprendido muchas lecciones de vida que me acompañarán siempre. Por último, no podría olvidarme de mis compañeros de clase con los que compartí algunos de los mejores momentos de mi vida: Álvaro, Ángel, Jorge, Sergio y Viti. Me hace enormemente feliz haberos conocido y que a día de hoy sigamos reuniéndonos, aunque estemos esparcidos por toda España.

Tampoco querría olvidarme de toda la gente maravillosa que conocí durante mi etapa en Madrid. Gracias Guillén, Javier, Pablo y Nauzet por todos los buenos momentos que hemos vivido juntos, porque siempre sois capaces de hacerme feliz incluso en los momentos más duros y por todo lo que me habéis enseñado de la vida a pesar de ser yo el más viejo de todos vosotros. Estoy enormemente orgulloso de los hombres en los que os habéis convertido y aún más orgulloso de poder decir que soy vuestro amigo. Gracias por hacer de mi estancia en Madrid un año inolvidable.

Volviendo a Asturias, me gustaría agradecer a todas aquellas personas que aparecieron en mi vida a lo largo de estos cuatro años para aportar y mejorarla en todos los sentidos. En primer lugar, querría dar las gracias a Paloma por toda la ayuda y apoyo que me ha brindado a lo largo del final de esta tesis. Gracias por celebrar siempre mis triunfos como si fuesen

tuyos, por ayudarme a entender muchas cosas sobre mí que yo no era capaz, por haberme consolado en los momentos más difíciles y por ser además de una gran profesional una gran persona. Te estaré siempre agradecido. Gracias también a Omar y Agustín por todos los momentos de desconexión que me daba tocar el saxofón junto a ellos y que me mantuvieron cuerdo (más o menos) en los momentos de mayor estrés. Gracias por las palabras de ánimo, por siempre tener un chiste o una anécdota graciosa que contar y por confiar en mí más de lo que yo lo hago en muchos casos. Aunque nos conozcamos de hace poco, significais mucho para mí. Querría acabar este apartado dando las gracias a Fran, David, Gonzalo, Marcos y Virginia (Los patrones pelufllos) por todo el cariño que me han dado este último año, porque a pesar de conocernos hace poco han sido un apoyo enorme para la recta final de la tesis. Gracias por hacerme sentir tan querido, por lo bien que lo hemos pasado juntos navegando y comiendo pizza, por todas las risas que nos hemos echado juntos y por las aventuras que están por llegar.

Por supuesto, no podría olvidarme de mi familia. Gracias a mis padres por su amor y apoyo incondicional, por el enorme esfuerzo personal y económico que ha supuesto para ellos que yo pudiese realizar esta tesis y por ser el mejor ejemplo que he tenido en mi vida. A vosotros os lo debo todo y espero ser capaz de devolvéroslo algún día. Por supuesto, dar las gracias también a mis hermanos Omar y Álvaro por haberme llevado en brazos desde el momento en el que nací (ahora ya hacerlo físicamente está difícil), por haberme dado la mejor infancia que uno puede soñar, por ser un ejemplo para mí y por haberme hecho tan feliz. Nunca habrá suficientes tesis para agradecerlos tanto. Dar las gracias también a mis tíos Begoña y Salvador, a mis primas Beatriz y Lucía y a mis abuelas Maruja y Josefina, por el enorme cariño que he recibido siempre por su parte, la ayuda incondicional en los momentos difíciles y la confianza que siempre habéis depositado en mí. Esta tesis también habría sido imposible sin vosotros. No podría olvidarme tampoco de mi madrina Blanca y su hermana Mercedes. Gracias por haberme tratado siempre como un hijo, por estar pendientes de mí, por todo el cariño que me habéis dado y por el orgullo con el que siempre habláis de mí. Espero que esta tesis os de una gran alegría. Me gustaría dar también las gracias a mi cuñada Cristina por todo el cariño que me ha brindado durante estos años, por lo bien que lo pasamos juntos en el crucero por Italia y por hacer de mi cumpleaños del año 2023 (un año muy duro para mí) un día muy especial que jamás olvidaré. Gracias por formar parte de mi familia. Para acabar este apartado, querría dar las gracias a Esther y Pedro por su cariño a lo largo de diez años, por el apoyo incondicional, por haberme tratado como a un hijo, por creer que no había otro hombre mejor que yo en el mundo y por haberme dado alguno de los mejores momentos de mi vida. Aunque nuestros caminos se hayan separado, siempre ocuparéis un lugar muy especial en mi corazón.

Por último, querría dedicarle el final de estos agradecimientos a las tres personas que más me han influenciado en mi vida, a las que les debo la mayoría de lo que soy y a las que va dedicada esta tesis. Gracias Gerard por todos los momentos maravillosos que hemos pasado juntos, por ser capaz de entenderme con una sola mirada, por estar siempre dispuesto

a ayudarme y por haberme hecho mejorar infinitamente como persona. Nunca seré capaz de devolverte todo lo que has hecho por mí, pero ten por seguro que lo intentaré. Gracias Cristian por ser siempre capaz de sacarme una sonrisa, por saber tratar los temas más difíciles con delicadeza (aunque luego tengamos un humor que nos lleva de cabeza al infierno), por estar siempre dispuesto a echarme una mano y por saber tirar de mí en los momentos más difíciles. Espero poder ser algún día tan buen amigo como tú lo eres. Gracias Miriam, por haberme hecho el hombre más feliz del mundo, por estar en los momentos buenos y sobre todo en los malos (cuando era un poco *drama queen*), por hacerme sentir que era suficiente en los momentos en los que yo no era capaz de verlo. Al fin y al cabo, gracias por enseñarme lo que es el amor. Te estaré eternamente agradecido.

GRACIAS A TODOS



# Índice general

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>2</b>
1.1	Estructura de la tesis . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Fundamento teórico</b>	<b>6</b>
2.1	Introducción . . . . .	6
2.2	Estructura electrónica de un sistema . . . . .	6
2.2.1	Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) . . . . .	8
2.2.2	Potencial de intercambio-correlación . . . . .	11
2.2.3	El método SIESTA . . . . .	12
2.3	Transporte electrónico . . . . .	16
2.3.1	Formalismo de Landauer en electrónica . . . . .	17
2.3.2	Formalismo de funciones de Green para transporte . . . . .	19
2.3.3	Código de transporte GOLLUM . . . . .	22
2.4	El problema de las correlaciones electrónicas . . . . .	23
2.4.1	Energías de adición y substracción . . . . .	23
2.4.2	Corrección DFT+ $\Sigma$ sencilla . . . . .	26
2.4.3	Corrección DFT+ $\Sigma$ realista . . . . .	28
2.4.4	Comparativa de la corrección DFT+ $\Sigma$ sencilla y realista . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Estados Shockley en electrónica molecular</b>	<b>35</b>
3.1	Introducción . . . . .	35
3.2	Estados Shockley en uniones de Au (111) . . . . .	37
3.2.1	Detalles del cálculo . . . . .	37
3.2.2	Posición del estado Shockley . . . . .	37
3.2.3	Longitud de decaimiento del estado Shockley . . . . .	38

---

3.2.4	Influencia de los orbitales $5d$ del oro en la existencia del estado Shockley . . . . .	41
3.2.5	Estructura electrónica de BDA aislada . . . . .	42
3.2.6	Estructura geométrica del sistema oro-BDA . . . . .	44
3.2.7	Estructura electrónica del sistema oro-BDA . . . . .	46
3.2.8	Estados Shockley en uniones de oro (111) . . . . .	47
3.3	Influencia del estado Shockley en transporte . . . . .	50
3.3.1	Función de transmisión . . . . .	50
3.3.2	Conductancia frente a distancia entre electrodos . . . . .	54
3.3.3	Curvas $I$ - $V$ del sistema . . . . .	58
3.4	Robustez del estado Shockley: Pirámides . . . . .	60
3.4.1	Función de transmisión . . . . .	65
3.4.2	Conductancia frente a distancia entre electrodos . . . . .	67
3.4.3	Curvas $I$ - $V$ del sistema . . . . .	70
3.5	Conclusiones . . . . .	71
<b>4</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>73</b>

# Acrónimos y abreviaturas

Abreviación	Significado
AFM	Microscopio de fuerza atómica
CMOS	Semiconductor complementario de óxido metálico
DFT	Teoría del funcional de la densidad
DOS	Densidad de estados
DZP	Doble- $\zeta$ polarizada
FET	Transistor de efecto campo
GGA	Aproximación de gradiente generalizado
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado
KS	Kohn-Sham
LDA	Aproximación de la densidad local
LDOS	Densidad de estados local
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado
MCBJ	Rotura mecánicamente controlada de uniones
NEGF	Funciones de Green de no equilibrio
PDOS	Densidad de estados proyectada
SS	Estado Shockley
STM	Microscopía de efecto túnel
XC	Intercambio-correlación



# Índice de figuras

2.1	Esquema del procedimiento autoconsistente de DFT. Empezamos con una densidad electrónica propuesta por el usuario, dado que es necesaria para el cálculo de $V_{KS}$ . Tras ello diagonalizamos el Hamiltoniano KS y calculamos la nueva densidad electrónica y la energía total correspondiente. Este proceso se repite hasta que se alcance un criterio de convergencia. . . . .	11
2.2	Esquema del pseudopotencial $V$ y su correspondiente pseudoorbital $R_{pseudo}$ , donde este último no tiene nodos y coincide con la función de onda <i>all-electron</i> para distancias mayores al radio de corte $r_c$ . . . . .	14
2.3	Esquema de un problema de transporte. Los electrodos actúan como reservorios de electrones y están en equilibrio termodinámico. La región S es la región de scattering. En la parte inferior vemos como la función de onda incidente se refleja o transmite al llegar a la región S que actúa como barrera. Imagen obtenida de la tesis doctoral de David Jacob. <sup>38</sup> . . . . .	18
2.4	(Arriba) Esquema de un dispositivo donde los electrones fluyen de izquierda a derecha a través de la molécula extendida (EM). Los potenciales químicos de los reservorios son $\mu_{R,L} = \pm eV/2$ donde $V$ es el voltaje aplicado. (Abajo) Cada reservorio está compuesto por una cadena infinita de PLs idénticas con Hamiltoniano $H_0$ conectadas entre ellas por $H_1$ . La molécula extendida consta de la molécula y varias PLs a cada lado hasta la TPL que conecta EM a los reservorios. . . . .	20
2.5	(Izquierda) Diferencia entre la posición correcta de los niveles energéticos y la obtenida por DFT cuando introducimos un electrón en el sistema. El subíndice denota el número total de electrones del sistema mientras que el número entre paréntesis es el nivel energético. En la parte inferior se muestra la corrección de fase gas (Derecha) Esquema de la función de transmisión para DFT (azul) y el resultado correcto (rojo). La conductancia se denota con un punto negro. . . . .	25

2.6	(Arriba) Representación del potencial de ionización (I), afinidad electrónica (A) y energías DFT $\epsilon_{HOMO}$ y $\epsilon_{LUMO}$ (Abajo) Función espectral para el caso DFT, representada en rojo y para la solución exacta, representada en azul. En ambos casos la columna de la izquierda representa el sistema débilmente correlacionado, mientras que el de la derecha el fuertemente correlacionado. Imagen modificada del artículo original de D. Carrascal et al. <sup>42</sup> . . . . .	26
2.7	(Arriba) Reducción en el <i>gap</i> de una molécula cuando esta se aproxima a una superficie polarizable. (Abajo) <i>gap</i> GW para la molécula de benceno sobre superficies de NaCl, TiO <sub>2</sub> y Ti como función de la distancia a la superficie (círculos) y ajuste al modelo de cargas imagen clásico (líneas sólidas). Imagen obtenida del artículo original de A.Rubio. <sup>43</sup> . . . . .	27
2.8	Molécula BDT conectada a electrodos de oro (001). Las esferas negras, rojas, blancas y amarillas representan los átomos de carbono, azufre, hidrógeno y oro respectivamente. Las etiquetas numéricas se utilizan para identificar cada uno de los átomos de la molécula. . . . .	30
2.9	Función de transmisión para (Arriba) DFT+ $\Sigma$ sencilla con distancias $a = 2.05 \text{ \AA}$ , $a = 3.05 \text{ \AA}$ y $a = 5.34 \text{ \AA}$ (Abajo) DFT+ $\Sigma$ realista con $L = 9.7 \text{ \AA}$ , $L = 10.7 \text{ \AA}$ y $L = 11.7 \text{ \AA}$ . Los puntos negros representan la conductancia obtenida y la línea discontinua vertical la posición del nivel de Fermi. . . . .	33
2.10	(Arriba) Conductancia frente a distancia $a$ para la corrección sencilla (Abajo) Conductancia frente a distancia $L$ para la corrección realista. . . . .	34
3.1	(Izquierda) Factor de potencia en materiales termoeléctricos 2D y 3D. Para el Sn-BSTS, la línea roja punteada representa el factor de potencia del estado de superficie <sup>18</sup> (Derecha) Dispersión del estado de superficie de Au(111) medido con ARPES. Podemos ver el estado Shockley aproximadamente 0.5 eV por debajo del nivel de Fermi. <sup>45</sup> . . . . .	36
3.2	Energía total del sistema frente a constante de red. El mínimo de esta curva denota la posición de equilibrio $a = 4.21 \text{ \AA}$ . La línea punteada roja muestra la constante de red experimental. . . . .	38
3.3	(Arriba) Estructura de bandas a lo largo del camino MK $\Gamma$ M proyectada sobre el átomo de superficie del <i>slab</i> para distintas constantes de red $a$ . En todos los casos el SS se observa como el fondo de una parábola en el punto $\Gamma$ (Abajo) Posición del estado Shockley frente a la constante de red del oro. Observamos que para el valor experimental $a = 4.07 \text{ \AA}$ , marcado con una línea roja punteada, el SS se encuentra en el valor obtenido con ARPES (-0.47 eV). . . . .	39

3.4	(Arriba) Estructura de bandas a lo largo del camino MKTM proyectada sobre el átomo de superficie de un <i>slab</i> con distinto números de capas. En todos los casos observamos un <i>splitting</i> en el fondo de la parábola que caracteriza al SS (Abajo Izquierda) Peso del SS normalizado frente a la distancia a la superficie del <i>slab</i> . El ajuste exponencial nos da una longitud de decaimiento de $\xi = 2.43 \text{ \AA}$ . (Abajo Derecha) <i>Splitting</i> del SS frente al número de capas del <i>slab</i> . . . . .	40
3.5	Estructura de bandas de una superficie de Au (111) proyectada en el átomo de superficie a lo largo del camino MKTM para el sistema en que los orbitales 5d están incluidos en core (izquierda) o en valencia (centro izquierda). Observamos como solo para el caso en que los electrones 5d estén en valencia el SS aparece como el fondo de una parábola en el punto $\Gamma$ . Densidad de estados correspondiente a la estructura de bandas con los orbitales 5d en core (centro derecha) y en valencia (derecha). . . . .	42
3.6	Densidad de estados de una molécula BDA aislada a una temperatura de electrónica de 10 K. A la izquierda de cada pico podemos observar su LDOS correspondiente para un valor de isosuperficie de $0.001 \text{ eV/\AA}^3$ . Las esferas de color negro, azul y blanco se corresponden con los átomos de carbono, nitrógeno e hidrógeno respectivamente. . . . .	43
3.7	(Arriba) Energía total del sistema mostrado en la parte superior de la figura frente a la distancia oro-nitrógeno $d$ . El mínimo de esta curva denota la posición de equilibrio $d = 2 \text{ \AA}$ . (Abajo) Energía total del sistema frente a la posición de la molécula en la unión, donde la posición cero es la mostrada en la gráfica superior y $\Delta z$ denota el desplazamiento de la molécula respecto a esta. Los dos mínimos de los extremos se corresponden con la unión de la molécula con el átomo de oro de la izquierda o derecha respectivamente. . . . .	44
3.8	Configuración final del sistema mostrado en la gráfica 3.7 después de los 500 pasos de dinámica molecular para las distancias iniciales $d = 2 \text{ \AA}$ , $d = 2.4 \text{ \AA}$ y $d = 2.8 \text{ \AA}$ . Observamos para todos los casos la distancia de equilibrio Au-Nitrógeno de aproximadamente $2 \text{ \AA}$ . . . . .	45
3.9	(Arriba) Densidad de estados del sistema proyectada sobre los átomos de oro para distintas distancias oro-nitrógeno, siendo $d = 2 \text{ \AA}$ la distancia de equilibrio. (Centro) Densidad de estados del sistema proyectada sobre los átomos de la molécula BDA para distintas distancias oro-nitrógeno. En la parte superior se representa un esquema del sistema bajo estudio. (Abajo) Gap electrónico de la molécula en función de la distancia oro-nitrógeno. . . . .	47

- 3.10 Vista lateral de la unión molecular de BDA entre electrodos de oro para distintas distancias entre electrodos  $l$ . Las esferas negras, azules, blancas y amarillas representan los átomos de C, N, H y Au, respectivamente. Las distancias oro-nitrógeno se muestran en la figura y la dirección  $z$  representa la de transporte. . . . . 48
- 3.11 Estructura de bandas proyectada en un átomo de la superficie más alejada de la molécula a lo largo del camino MKTM para distintas distancias entre electrodos  $l$ . El plegamiento proviene de que la celda unidad contiene  $4 \times 4$  átomos. El círculo negro marca el desdoblamiento del SS para el caso  $l = 9 \text{ \AA}$  y  $l = 10 \text{ \AA}$ . . . . . 49
- 3.12 Función de transmisión para la unión molecular de la figura 3.10 para el Hamiltoniano DFT con (arriba) los orbitales  $5d$  en el core (centro) los orbitales  $5d$  en valencia y (abajo) los orbitales  $5d$  en valencia con la corrección DFT+ $\Sigma$ . La línea punteada vertical denota la posición del nivel de Fermi. . . . . 51
- 3.13 LDOS de los *dangling bonds* obtenidos para los Hamiltonianos  $5d_{core}$  y  $5d_{val}$  para una distancia entre electrodos  $l = 12 \text{ \AA}$  y un valor de isosuperficie de  $0.001 \text{ eV/\AA}^3$ . Para este último, debido al *splitting* de dicho estado denotamos con I el pico izquierdo y con D el derecho. . . . . 53
- 3.14 LDOS del pico observado  $0.25 \text{ eV}$  por debajo del nivel de Fermi en la función de transmisión de la figura 3.12. En la columna izquierda se muestran los resultados obtenidos con el Hamiltoniano con los orbitales  $5d$  en el core, mientras que en la derecha los tenemos en valencia. . . . . 54
- 3.15 (Arriba) Valores de conductancia obtenidos en función de la distancia entre electrodos  $l$  para el Hamiltoniano DFT, en negro, y DFT+ $\Sigma$ , en rojo, con los orbitales  $5d$  en valencia y para el Hamiltoniano DFT con los orbitales  $5d$  en core, en azul (Abajo) Histograma con los valores de conductancia para los tres Hamiltonianos. Los colores de las barras coinciden con los de la leyenda de la gráfica superior. . . . . 55
- 3.16 Valor absoluto de la intensidad obtenido en función del voltaje *bias* introducido en la simulación para el Hamiltoniano DFT (negro) y DFT+ $\Sigma$  (rojo) con los orbitales  $5d$  en valencia y para el Hamiltoniano DFT con los orbitales  $5d$  en core (azul). Las siglas DB y SS denotan la contribución de los *dangling bond* y los estados Shockley a la intensidad respectivamente. . . . . 59
- 3.17 Vista lateral de la unión molecular de BDA entre electrodos de oro terminados en pirámides para distintas distancias entre electrodos  $l$ . Las esferas negras, azules, blancas y amarillas representan los átomos de C, N, H y Au, respectivamente. Las distancias oro-nitrógeno se muestran en la figura y la dirección  $z$  representa la de transporte. . . . . 61

3.18	Estructura de bandas proyectada en un átomo de la superficie más alejada de la molécula a lo largo del camino MKTM para distintas distancias entre electrodos $l$ . . . . .	62
3.19	Estructura de bandas proyectada en el ápice de la pirámide más alejada de la molécula a lo largo del camino MKTM para distintas distancias entre electrodos $l$ . Las dos filas superiores muestran los resultados para el Hamiltoniano con los orbitales $5d$ en la valencia y la fila inferior con esos orbitales en el core. . . . .	63
3.20	LDOS del estado observado 0.2 eV por debajo del nivel de Fermi en el punto $\Gamma$ de la estructura de bandas de la figura 3.19. Para el caso $l = 10 \text{ \AA}$ denotamos con T ese estado y con B el que se encuentra entre él y el SS ( $\sim 0.25 \text{ eV}$ por debajo del nivel de Fermi). La fila superior muestra los resultados para el Hamiltoniano con los orbitales $5d$ en valencia y la inferior con estos en el core. . . . .	64
3.21	Función de transmisión para la unión molecular de la figura 3.17 para el Hamiltoniano DFT con (arriba) los orbitales $5d$ en el core (centro) los orbitales $5d$ en valencia y (abajo) los orbitales $5d$ en valencia con la corrección DFT+ $\Sigma$ . La línea punteada vertical denota la posición del nivel de Fermi. . . . .	66
3.22	(Arriba) Valores de conductancia obtenidos en función de la distancia entre electrodos $l$ para el Hamiltoniano DFT, en negro, y DFT+ $\Sigma$ , en rojo, con los orbitales $5d$ en valencia y para el Hamiltoniano DFT con los orbitales $5d$ en core, en azul (Abajo) Histograma con los valores de conductancia para los tres Hamiltonianos. Los colores de las barras coinciden con los de la leyenda. . . . .	68
3.23	Valor absoluto de la intensidad obtenido en función del voltaje <i>bias</i> introducido en la simulación para el Hamiltoniano DFT (negro) y DFT+ $\Sigma$ (rojo) con los orbitales $5d$ en valencia y para el Hamiltoniano DFT con los orbitales $5d$ en core (azul). Todos los resultados han sido calculados para una distancia entre electrodos $l = 9 \text{ \AA}$ . . . . .	70



# Índice de tablas

2.1	Poblaciones de Mulliken del HOMO y el LUMO en unidades de la carga del electrón para los átomos etiquetados en la figura 2.8. Solo se muestran los átomos cuyo valor es distinto de cero. . . . .	30
2.2	Desplazamientos en energía del HOMO y el LUMO para la corrección DFT+ $\Sigma$ sencilla (arriba) y realista (abajo). . . . .	32
2.3	Cálculos de conductancia para los modelos sin corrección de carga imagen y para la corrección sencilla (izquierda) y realista (derecha). . . . .	32
3.1	Valores de conductancia y potencia termoeléctrica calculados para las funciones de transmisión mostradas en la figura 3.12 . . . . .	52
3.2	(Izquierda) Pendiente de la curva conductancia frente a distancia entre electrodos de la figura 3.15. Los valores entre corchetes delimitan la región bajo estudio. (Derecha) Valor de conductancia y longitud de la meseta para los tres Hamiltonianos. . . . .	57
3.3	Valores de conductancia y potencia termoeléctrica calculados para las funciones de transmisión mostradas en la figura 3.21 . . . . .	67
3.4	(Izquierda) Pendiente de la curva conductancia frente a distancia entre electrodos de la figura 3.22. Los valores entre corchetes delimitan la región bajo estudio. La cruz denota que para esa región no hay un decaimiento medible de la conductancia. (Derecha) Valor de conductancia y longitud de la meseta para los tres Hamiltonianos. . . . .	69



# Capítulo 1

## Introducción

En el último siglo, el campo de la nanoelectrónica se ha convertido en una de las ramas de la física que atrae más interés. Esto se debe fundamentalmente a dos razones: desde el punto de vista teórico, representa un fascinante campo de pruebas para entender fenómenos cuánticos como el transporte de carga o calor en la escala de tamaños más pequeña posible; e.g. una molécula de agua está en el orden de 0.3 nm. Desde el punto de vista tecnológico, los enormes avances que hemos experimentado a lo largo del siglo XX se deben en gran medida a la miniaturización de transistores CMOS (Semiconductor Complementario de Óxido Metálico) basados en silicio, llegando a fabricarlos de tan solo 5 nm en la actualidad.<sup>1</sup>

Esta reducción de tamaño ha seguido desde el año 1965 hasta la última década la conocida como ley de Moore, que establece que la densidad de transistores en un chip integrado se dobla cada dos años.<sup>2</sup> Desgraciadamente, desde el año 2010, la industria de componentes electrónicos no ha sido capaz de mantener esta tendencia y muchos expertos empiezan a preguntarse cuando será su final. Por un lado, el presidente de la compañía Nvidia, Jensen Huang, da a la ley de Moore por completamente muerta,<sup>3</sup> mientras que por el contrario, Pat Gelsinger, director de investigación de Intel, dice que esta ley se mantendrá, ligeramente ralentizada, al menos hasta el año 2029.<sup>4</sup> Incluso para el caso más optimista, el final de las tecnologías CMOS tal y como las conocemos hoy en día se encuentra muy cerca y es necesaria una alternativa a medio plazo.

Una de estas primeras alternativas apareció ya en el año 1974 de la mano de Arie Aviram y Mark Ratner, investigadores de IBM y de la universidad de Nueva York, en el artículo “*Molecular Rectifiers*”.<sup>5</sup> En él, propusieron por primera vez la utilización de una molécula orgánica sencilla como componente electrónico de un circuito, sustituyendo así alguno de los componentes más difíciles de miniaturizar en las tecnologías CMOS. En concreto, en este caso la molécula actuaba como un rectificador de corriente. A pesar del enorme avance conceptual que este resultado supuso, no es hasta la invención en los años 1980 de los microscopios de efecto túnel (STM)<sup>6</sup> y de fuerza atómica (AFM),<sup>7</sup> que estas ideas, reciente-

mente bautizadas con el nombre de electrónica molecular, empezaron a cobrar importancia. En particular, destacó en esta década el trabajo de Paul Weiss *et al* titulado “*Are Single Molecular Wires Conducting?*” en el que se utilizó por primera vez un STM para medir las propiedades de transporte de un cable de la molécula *4,4'-di(fenileno-etinileno)-bencenotiol* entre dos electrodos de oro (111).<sup>8</sup> Este resultado atrajo enormemente el interés de la comunidad científica, ya que ideas como las de Aviram y Ratner podían ser ahora contrastadas experimentalmente, abriendo así un gran abanico de posibilidades.

Debido a ello, a lo largo de los años 1990, la cantidad de trabajos experimentales publicados en el campo de la electrónica molecular creció de forma exponencial, consolidándola como una de las ramas de la física que atraía más interés. Este impulso se acentuó aún más en el año 1992 gracias al desarrollo por parte del grupo de John Moreland de otra técnica de medida: la ruptura de uniones mecánicamente controlada (MCBJ).<sup>9</sup> Gracias a ella, en el año 1997 Mark Reed *et al* midieron el transporte electrónico a través de una sola molécula de benceno-1,4-ditioil (BDT), observando en las curvas I-V una resistencia diferencial negativa (NDR), característica de los diodos.<sup>10</sup> Este resultado fue la confirmación definitiva de que podíamos utilizar moléculas como componentes electrónicos como habían propuesto Aviram y Ratner 20 años antes. Tanto es así, que a lo largo de esa década se descubrieron moléculas que se comportaban como rectificadores, interruptores irreversibles<sup>11</sup> o incluso interruptores reversibles,<sup>12</sup> permitiéndonos construir circuitos sencillos.

Las principales ventajas de esta tecnología respecto a las CMOS basadas en silicio son: (1) la reducción del tamaño de los componentes electrónicos, lo que permite una mayor densidad de ellos en el mismo dispositivo (2) la posibilidad de sintetizar una gran cantidad de moléculas con precisión para formar estructuras complejas, prácticamente imposible con métodos top-down (3) la posibilidad de diseñar moléculas con unas propiedades electrónicas y ópticas planificadas de antemano (4) el menor precio de sintetizar moléculas sencillas comparado con la fabricación de semiconductores cristalinos. A pesar de ello, la electrónica molecular todavía tiene una serie de limitaciones que deben solucionarse antes de convertirse en una tecnología viable en nuestro día a día.

Desde el punto de vista experimental, la principal y probablemente más estudiada, es la enorme variabilidad observada en los coeficientes de transporte medidos en uniones de una sola molécula; e.g. la conductancia obtenida para la molécula *1,8-octanodiol* entre dos electrodos de oro difiere un orden de magnitud entre dos experimentos diferentes.<sup>13,14</sup> Algunas de las fuentes de esa variabilidad ya se conocen: la geometría de los electrodos, la configuración espacial de la molécula en la unión o la dependencia exponencial de las propiedades eléctricas de la unión con los detalles químicos de los contactos molécula-electrodo.<sup>15-17</sup> Sin embargo, otras siguen siendo un misterio. En los últimos años, el estudio de los estados de superficie en diversos materiales, motivado en gran medida por el floreciente campo de la materia topológica, ha mostrado una nueva fuente de variabilidad que hasta ahora no había sido estudiada. En particular, diversos estudios teóricos parecen indicar que es-

tos estados tendrán un impacto considerable en la potencia termoeléctrica medida en los experimentos.<sup>18</sup> Este resultado es de gran importancia para la comunidad de electrónica molecular, ya que desde los años 1950 sabemos que materiales como el oro o el platino, comúnmente utilizados para construir los electrodos, presentan estos estados, denominados estados Shockley (SS), en sus superficies (111). Sorprendentemente, el análisis de la relevancia de estos estados en cálculos de transporte *ab initio* sigue siendo un problema sin abordar, por lo que dedicaremos una gran parte de este escrito a ello.

Desde el punto de vista teórico, la mayoría de nuestro conocimiento actual sobre el alineamiento entre los niveles moleculares y los de los electrodos proviene de la teoría del funcional de la densidad (DFT) Kohn-Sham (KS).<sup>19</sup> En ella, los niveles energéticos de la molécula cerca de la superficie quedan determinados por interacciones de Coulomb. Desgraciadamente, la descripción KS de los estados excitados es muy imprecisa, especialmente para sistemas en la nanoescala.<sup>20</sup> Además, sabemos que cuando colocamos nuestra molécula entre dos contactos metálicos, los efectos de apantallamiento, que no se tienen en cuenta en estos métodos, aparecen, haciéndolos aún más imprecisos. Para solucionar ambos problemas, se han desarrollado dos extensiones de KS DFT. La primera de ellas es la aproximación GW<sup>21</sup> que es mucho más precisa tratando las interacciones de Coulomb y los efectos del apantallamiento para los estados excitados, pero es muy exigente computacionalmente, por lo que solo permite estudiar moléculas muy pequeñas y aproximaciones muy burdas a los electrodos. La segunda, es la corrección DFT+ $\Sigma$  que requiere muy poco esfuerzo computacional permitiéndonos estudiar moléculas más grandes entre electrodos realistas de una forma más sencilla, pero limitada.<sup>22,23</sup> Esta última no está implementada de manera correcta en la mayoría de códigos para el cálculo de transporte en nanoestructuras, por lo que los resultados obtenidos con estos no son precisos. En particular, para nuestra herramienta computacional GOLLUM,<sup>24</sup> los efectos de apantallamiento habían sido introducidos con un modelo excesivamente simple que no capturaba toda la física detrás de la simulación; solo dependía de una distancia efectiva que no tenía un criterio físico claro para ser escogida. De esta forma, los resultados obtenidos tenían cierto grado de arbitrariedad, llegando a diferir para diversas distancias entre electrodos hasta tres órdenes de magnitud de los experimentales. Por el contrario, la corrección explicada en esta tesis solo depende de parámetros físicos que se conocen a priori como la posición de los átomos introducidos en la simulación y sus poblaciones de Mulliken y no de parámetros ajustables. De esta forma eliminamos la arbitrariedad de la corrección previa y obtenemos una herramienta de simulación mucho más precisa que nos permite trabajar con una gran cantidad de problemas complejos en el mundo de la nanoelectrónica. Los resultados mostrados en esta tesis son muy prometedores ya que, además de no depender de parámetros *ad hoc*, parecen ajustar a los experimentos mucho mejor que las aproximaciones previas.

## 1.1 Estructura de la tesis

En el capítulo 2 presentamos una introducción teórica al tratamiento de sistemas cuánticos, centrándonos especialmente en la obtención de sus propiedades estructurales y electrónicas. Para ello, describimos los métodos basados en teoría del funcional de la densidad (DFT) y estudiamos algunas de las características principales del código computacional que los usa: SIESTA. Tras esto, nos centraremos en el problema del transporte electrónico a través de nanoestructuras. En particular, repasaremos los formalismos de Landauer y de funciones de Green y veremos como estos se implementan en la herramienta computacional GOLLUM. Por último, explicaremos las limitaciones que tiene DFT para predecir de manera correcta las propiedades de transporte de la unión molecular e introduciremos en detalle la corrección DFT+ $\Sigma$  para superarlas.

En el capítulo 3 investigamos la influencia de los estados Shockley en las propiedades eléctricas y termoeléctricas de uniones moleculares basadas en oro. Para ello, realizamos simulaciones *ab initio* de una de estas uniones con la molécula *bencenodiamina* (BDA) haciendo de puente entre los electrodos. Con ellas, demostramos la necesidad de introducir los orbitales *5d* en la valencia, lo que había sido ignorado hasta ahora, para capturar de forma correcta toda la física del sistema. Además, discutimos brevemente algunas estrategias para desplazar la posición de este estado en energía, consiguiendo así tunear las propiedades eléctricas y termoeléctricas de la unión molecular. Por último, estudiamos la influencia de la geometría del electrodo en la posición y existencia del estado Shockley y comparamos los resultados obtenidos con los experimentos, obteniendo una mayor concordancia que para el caso en el que estos estados no son introducidos.

En el capítulo 4 se resumen los principales resultados obtenidos durante esta tesis y se discuten sus perspectivas de futuro.

# Capítulo 2

## Fundamento teórico

### 2.1 Introducción

El objetivo de este capítulo es estudiar los métodos teóricos que serán utilizados a lo largo de esta tesis. Así, en la sección 2.2 se describe el problema general del cálculo de la estructura electrónica de un sistema. Para ello, presentamos de manera detallada la teoría del funcional de la densidad (DFT) y sus principales ventajas. Además, repasamos las características del código con el que hemos realizado todos los cálculos basados en esta teoría: SIESTA

En la sección 2.3, se muestra el problema del cálculo de transporte electrónico a través de un determinado sistema. En él, describimos brevemente el formalismo de Landauer, además del formalismo de funciones de Green, ambos pilares fundamentales de esta tesis. Tras esto, presentamos nuestra herramienta de transporte GOLLUM y estudiamos sus características fundamentales, necesarias para entender algunos de los resultados presentes en esta memoria. Por último, comentamos algunas de las limitaciones de DFT a la hora de realizar cálculos de transporte electrónico y proponemos un método para superar esa limitación.

### 2.2 Estructura electrónica de un sistema

En la naturaleza, toda la materia que conocemos está compuesta por dos ingredientes básicos: electrones y núcleos (a su vez compuestos por protones y neutrones). Por esta razón, la interacción entre estas dos partículas es fundamental para nuestra comprensión de todos los objetos que nos rodean, desde las moléculas hasta las estrellas. En particular, las excitaciones de los electrones son las responsables en gran medida de las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de los sólidos. Debido al carácter claramente cuántico de estas partículas, su comportamiento debe obedecer la ecuación de Schrödinger. En particu-

lar, la dinámica de un sistema no relativista independiente del tiempo de  $N_e$  electrones y  $N_N$  núcleos está gobernada por:

$$H\Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_N}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E\Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_N}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (2.1)$$

donde  $\Psi$  es la función de onda *many-body* y  $\{\vec{R}\}$  y  $\{\vec{r}\}$  denotan los vectores posición de los núcleos y electrones respectivamente. Considerando un sistema aislado y utilizando unidades atómicas ( $\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ ) el Hamiltoniano viene dado por:

$$H = - \sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.2)$$

en el que los dos primeros términos de la ecuación 2.2 representan la energía cinética de los núcleos y electrones respectivamente, mientras que los siguientes tres describen la interacción núcleo-núcleo, electrón-electrón y electrón-núcleo ( $M_A$  es la masa del núcleo  $A$  y  $Z_A$  su número atómico).

Esta ecuación es extremadamente compleja de resolver tanto de manera analítica como computacional incluso para moléculas sencillas. Por poner un ejemplo, el súper ordenador Hitachi T2K, que se encuentra entre los 50 más potentes del mundo, tardó 20 días en resolverla para un átomo de oxígeno. Para que esta ecuación sea aplicable a casos más realistas, que envuelven sistemas complejos con muchas partículas, necesitamos utilizar algún tipo de aproximación que simplifique el problema. La primera, común a todos los métodos de resolución de la ecuación de Schrödinger es la aproximación de Born-Oppenheimer (BO).<sup>25</sup>

Esta se basa en que la masa del núcleo es mil veces mayor que la masa del electrón, por lo que en cálculos de estructura electrónica podemos considerar los núcleos fijos en sus posiciones (los electrones son mucho más rápidos que los núcleos). De esta manera, separaremos la función de onda de la siguiente forma:

$$\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \Psi^e(\vec{R}, \{\vec{r}\}) \Psi^N(\{\vec{R}\}) \quad (2.3)$$

pudiendo resolver entonces la parte electrónica del problema de manera separada:

$$H^e \Psi^e(\vec{R}, \{\vec{r}\}) = E^e(\vec{R}) \Psi^e(\vec{R}, \{\vec{r}\}) \quad (2.4)$$

donde  $H^e$  es de la forma:

$$H^e = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.5)$$

Para cada configuración nuclear podemos obtener la energía electrónica  $E^e$  resolviendo la ecuación 2.4 donde los parámetros  $\vec{R}$  entran como constantes. Tras obtener dicha energía, resolvemos la parte nuclear del Hamiltoniano para obtener las fuerzas que actúan sobre cada átomo:

$$H^N \Psi^N(\{\vec{R}\}) = E(\{\vec{R}\}) \Psi^N(\{\vec{R}\}) \quad (2.6)$$

siendo el Hamiltoniano de los núcleos:

$$H^N = - \sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + E^e(\{\vec{R}\}) \quad (2.7)$$

A pesar de haber desacoplado los grados de libertad nucleares y electrónicos, este problema sigue siendo extremadamente complejo de resolver debido fundamentalmente a tres razones: (1) se vuelve intratable computacionalmente debido a los  $3N$  grados de libertad de  $\Psi$  siendo  $N$  es el número de electrones del sistema (2) la interacción de Coulomb hace que los movimientos de los electrones estén correlacionados, lo que evita que podamos separarlos en  $N$  problemas de un solo cuerpo (3) esa interacción es tan fuerte que no permite que la tratemos como una perturbación. Por todas estas razones, necesitamos nuevas herramientas teóricas para atacar este problema.

Los métodos semiempíricos, como el de ligaduras fuertes (*Tight-Binding*) resuelven el Hamiltoniano del sistema, pero introducen parámetros que se obtienen a partir de experimentos o métodos más complejos. Estos nos permiten resolver sistemas con un gran número de grados de libertad (incluso decenas de miles de átomos) y entender de forma cualitativa los resultados, pero están muy limitados desde el punto de vista cuantitativo

Por esta razón, siempre que el número de átomos del sistema lo permita, acudiremos a los métodos de primeros principios (*ab initio*). La primera aproximación histórica a la resolución de problemas *many-body* desde primeros principios es el método de Hartree-Fock.<sup>26</sup> Este se basaba en la expansión de la función de onda en términos de determinantes de Slater de una función de onda de un solo electrón. Esta aproximación incorporaba las interacciones electron-electron mediante un potencial de campo medio por lo que ignoraba la correlación entre electrones, haciendo así que sus aplicaciones estén muy limitadas.

## 2.2.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Una aproximación mucho más completa a los problemas *many-body* llega en el año 1964 con la publicación del artículo "*Inhomogeneous electron gas*" de Walter Kohn y Pierre Hohenberg.<sup>27</sup> En él, se propone utilizar la densidad electrónica como variable central del problema en lugar de la función de onda. Esta diferencia conceptual reduce significativamente la dificultad del problema: pasamos de  $3N$  variables a tan solo 3 i.e. las tres

coordenadas cartesianas. Podemos obtener la densidad electrónica como:

$$n(\vec{r}) = N_e \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{N_e} \quad (2.8)$$

donde la función de onda se obtiene a partir de:

$$H\Psi(\{\vec{r}\}) = \left( - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V_{ext}[n(\vec{r})] \right) \Psi(\{\vec{r}\}) = E\Psi(\{\vec{r}\}) \quad (2.9)$$

siendo el primer término el que representa la energía cinética de los electrones del sistema, el segundo la interacción de Coulomb entre electrones y el tercero incluye todas las interacciones de electrones con núcleos atómicos, así como el efecto de cualquier potencial externo (este último sería el que define el sistema). DFT está basada en los teoremas de Hohenberg-Kohn.<sup>27</sup>

**Teorema 1** *El potencial externo es un funcional único de la densidad electrónica solamente. De este modo el Hamiltoniano, y por tanto todas las propiedades del estado fundamental, quedan determinadas por la densidad electrónica del sistema.*

**Teorema 2** *La densidad electrónica que minimice la energía total del sistema es la densidad exacta del estado fundamental.*

A pesar de que estos dos teoremas demuestran la existencia de un funcional universal, no nos dan ninguna idea de su naturaleza o de como calcular la densidad del estado fundamental. Para ello, tenemos que recurrir a la formulación de Kohn-Sham (KS).<sup>28</sup> En ella, mapeamos un sistema de  $N$  electrones interactuantes a un sistema auxiliar ficticio de  $N$  electrones no interactuantes ( $H_{KS}$ ) sometidos a un potencial externo ficticio  $V_{ext} = V_{KS}$ . La condición de que la minimización del Hamiltoniano interactuante y  $H_{KS}$  respecto a la densidad electrónica den la misma energía del estado fundamental implica que para cada Hamiltoniano interactuante habrá un  $H_{KS}$  único. De esta forma, si conocemos el potencial  $V_{KS}$  exacto podemos resolver el Hamiltoniano no interactuante y obtener las  $n_0[\vec{r}]$  y  $E_0[n_0[\vec{r}]]$  del interactuante de manera mucho más sencilla. Resumimos de manera esquemática:

$$H_{interactuante} \longrightarrow H_{KS}[n(r)] = T[n(r)] + \sum V_{KS}[n(r)] \quad (2.10)$$

$$\downarrow \quad (2.11)$$

$$n_{0,interactuante} \longleftarrow n_{KS,0}$$

$$E_{0,interactuante} \longleftarrow E_{KS,0}$$

donde el subíndice 0 representa las propiedades del estado fundamental. En este esquema podemos escribir el funcional de la energía como:

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{Hartree}[n] + E_{xc}[n] \quad (2.12)$$

siendo  $T_s[n]$  el funcional de la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes:

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_{KS,i} | \nabla^2 | \psi_{KS,i} \rangle \quad (2.13)$$

$E_{Hartree}$  es el término Hartree que representa la energía clásica electrostática de un sistema de partículas cargadas:

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.14)$$

y  $E_{xc}$  contiene información acerca de la energía de intercambio y de correlación, además de la diferencia entre la energía cinética del sistema interactuante y el no interactuante. Como ya sabemos por los teoremas de Hohenberg-Kohn, podemos obtener el estado fundamental del sistema minimizando el funcional de la energía de la ecuación 2.12 con respecto a la densidad electrónica utilizando la regla de la cadena:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_{KS,i}(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_{KS,i}(\vec{r})} + \left[ \frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \right] \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \psi_{KS,i}(\vec{r})} = 0 \quad (2.15)$$

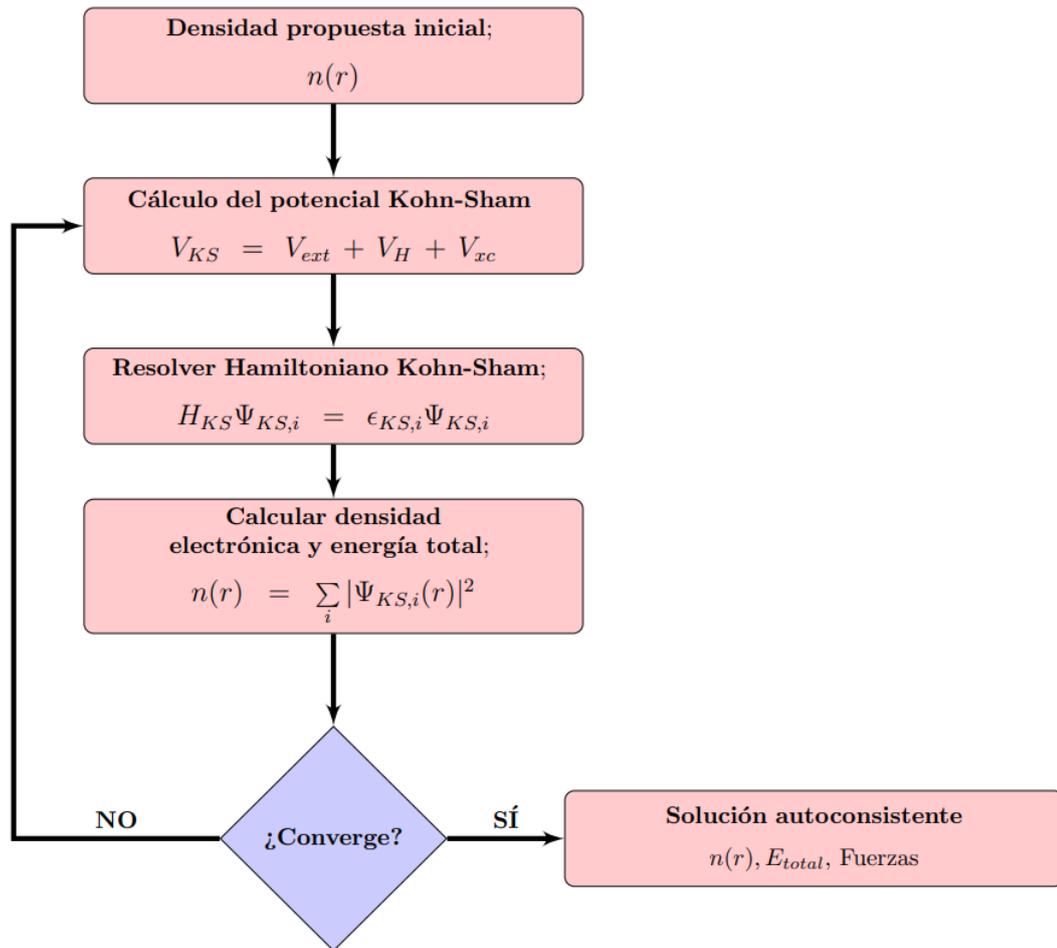
en la que tenemos la condición de normalización  $\langle \psi_{KS,i} | \psi_{KS,j} \rangle = \delta_{i,j}$ . Utilizando las expresiones para la energía cinética y la densidad electrónica descritas anteriormente, junto con el método de multiplicadores de Lagrange para tener en cuenta las restricciones sobre las variables, llegamos a la ecuación de Schrödinger en la formulación Kohn-Sham:

$$H_{KS} \psi_{KS,i}(\vec{r}) = \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{KS}(\vec{r}) \right) \psi_{KS,i}(\vec{r}) = \epsilon_{KS,i} \psi_{KS,i}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

donde  $\epsilon_{KS,i}$  y  $\psi_{KS,i}$  corresponden a las energías y funciones de onda propias del Hamiltoniano no interactuante ( $H_{KS}$ ) y el potencial  $V_{KS}$  es de la forma:

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

Es muy importante para el desarrollo de esta tesis tener en cuenta que las energías y orbitales KS no tienen una interpretación física en general: son artefactos matemáticos que nos permiten determinar la densidad electrónica del estado fundamental del sistema.



**Figura 2.1:** Esquema del procedimiento autoconsistente de DFT. Empezamos con una densidad electrónica propuesta por el usuario, dado que es necesaria para el cálculo de  $V_{KS}$ . Tras ello diagonalizamos el Hamiltoniano KS y calculamos la nueva densidad electrónica y la energía total correspondiente. Este proceso se repite hasta que se alcance un criterio de convergencia.

Gracias a este desarrollo, la formulación Kohn-Sham consigue transformar un problema de  $N$  electrones interactuantes en un problema de  $N$  electrones no interactuantes sometidos todos ellos al mismo potencial  $V_{KS}$ . Resumimos en la figura 2.1 como DFT obtendría las diferentes magnitudes físicas de manera autoconsistente. Desgraciadamente, la forma exacta del potencial de intercambio-correlación ( $V_{xc}$ ) solo se conoce para algunos casos muy sencillos y en general es necesario realizar aproximaciones.

## 2.2.2 Potencial de intercambio-correlación

Como hemos descrito anteriormente, los electrones no son partículas independientes debido principalmente a dos razones (1) el principio de exclusión de Pauli, que mantiene a dos electrones con los mismos números cuánticos alejados (2) la repulsión de Coulomb. Por esta razón, introducimos el concepto de hueco de intercambio-correlación  $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$  como la reducción en la probabilidad de encontrar un electrón en la posición  $\vec{r}'$ , teniendo en cuenta

que existe uno en  $\vec{r}$ . Este hueco tiene que verificar:

$$\int n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = -1 \quad (2.18)$$

lo que quiere decir que si hay un electrón en  $\vec{r}'$  falta del resto del sistema. Esta condición también nos sirve para comprobar que las aproximaciones que estamos haciendo tienen sentido y funciona como una regla de selección. Con esta definición podemos reescribir la energía de intercambio-correlación como:

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.19)$$

La primera aproximación al cálculo del hueco de intercambio-correlación aparece ya en el artículo original de Kohn y Sham.<sup>27</sup> En ella, partimos del gas uniforme de electrones y asumimos que el hueco depende solo de la densidad electrónica local en cada punto  $\vec{r}$ . Debido a ello, la denominamos aproximación de la densidad local (LDA). Podemos escribir entonces la energía como:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \frac{1}{2} \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.20)$$

A pesar de su sencillez, esta aproximación es muy útil para describir una gran cantidad de sistemas, especialmente aquellos donde la densidad electrónica varíe lentamente como en los metales nobles o los elementos ligeros (la sobreestimación del intercambio compensa la subestimación de la correlación).<sup>29,30</sup>

Por el contrario, en aquellos sistemas donde la densidad varía de forma abrupta debido a la alta localización de los electrones (e.g. orbitales d en metales de transición), LDA falla de manera notable. Parece lógico por tanto introducir algún término que de cuenta de las variaciones de la densidad en la forma del hueco de intercambio-correlación. Esto es precisamente lo que hace la aproximación del gradiente generalizado (GGA):

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \frac{1}{2} \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.21)$$

Debido a esa dependencia con las variaciones en la densidad electrónica, hay diversas formas de describir  $\epsilon_{xc}$ , aunque en esta tesis solo utilizaremos la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).<sup>31</sup>

### 2.2.3 El método SIESTA

La iniciativa española para la simulación electrónica de miles de átomos (SIESTA), es un método basado en DFT para el cálculo de la estructura electrónica de sistemas tanto

periódicos como aislados.<sup>32</sup> La principal ventaja de este código frente a otros es que el tiempo de computación escala linealmente con el número de átomos en el sistema (orden  $N$ ). Algunas de las características fundamentales de SIESTA, que explicaremos a lo largo de las siguientes secciones, es el uso de pseudopotenciales que conservan la norma, así como el uso de combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO).

## Pseudopotenciales

Incluir todos los electrones (core y valencia) en el cálculo de la estructura electrónica de un sistema es muy demandante desde el punto de vista computacional, especialmente cuando trabajamos con átomos pesados. En la mayoría de sistemas, los electrones del core se encuentran muy separados en energía de los electrones de valencia y no solapan con las nubes electrónicas de otros átomos, por lo que su única influencia es una modificación indirecta de las funciones de onda de la valencia para el mismo átomo. Los electrones del core pueden ser por tanto desacoplados del resto del sistema y sustituidos por un potencial efectivo, el pseudopotencial, que reproduzca los mismos estados de valencia y, por tanto, las mismas propiedades físicas.

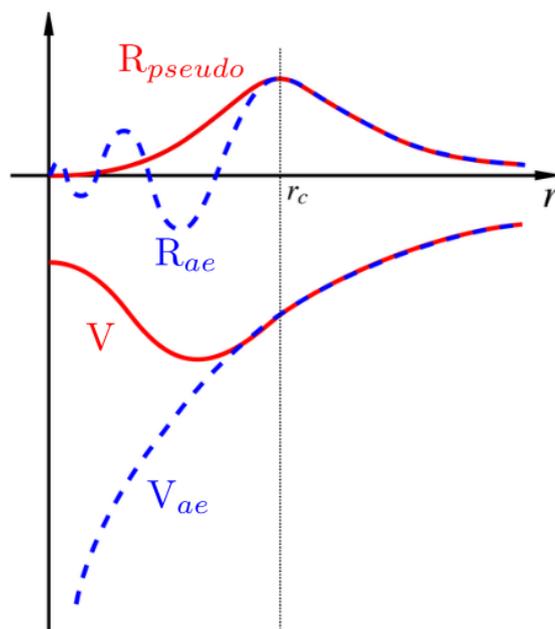
Como comentamos anteriormente, SIESTA utiliza pseudopotenciales que conservan la norma de la función de onda orbital  $\phi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r})$ . Para generar este tipo de pseudopotenciales, construimos un pseudoorbital tomando la parte radial de  $R_{nl}$  de cada orbital y eliminando todos sus nodos, definiendo así un radio de corte  $r_l^c$  a partir del cual la función *all electron*  $R_{nl}^{ae}$  y la del pseudoorbital  $R_{nl}^{ps}$  son iguales y ajustando el tramo de 0 a  $r_l^c$  con, en nuestro caso, la parametrización de Troullier-Martins.<sup>33</sup> Estos pseudoorbitales tienen por tanto las siguientes características (Figura 2.2):

1. Los valores propios *all-electron* y los del pseudoorbital tienen que ser los mismos para una configuración dada  $\epsilon_{ae,nl} = \epsilon_{pseudo,nl}$ .
2. La densidad de carga en la región de core para los pseudoorbitales tiene que ser igual a la del sistema *all-electron*:

$$\int_0^{r_{cut}} |R_{ae,nl}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cut}} |R_{pseudo,nl}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.22)$$

A partir del pseudoorbital con todas estas características, calculamos el pseudopotencial apantallado para un conjunto de números cuánticos a partir de:

$$V_{ae,nl}(r) = \epsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{pseudo,nl}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_{pseudo,nl}(r)] \quad (2.23)$$



**Figura 2.2:** Esquema del pseudopotencial  $V$  y su correspondiente pseudoorbital  $R_{pseudo}$ , donde este último no tiene nodos y coincide con la función de onda *all-electron* para distancias mayores al radio de corte  $r_c$ .

Tras esto, podemos obtener el pseudopotencial que utilizará SIESTA restando el apantallamiento de los electrones de valencia (val) con:

$$V_{nl}(r) = V_{ae,nl}(r) - V_{Hartree}[n_{val}(r)] - V_{xc}[n_{val}(r), \nabla n_{val}(r)...] \quad (2.24)$$

Como vemos en la anterior ecuación, la construcción del pseudopotencial correcto depende del potencial de intercambio-correlación, por lo que todos los cálculos posteriores de estructura electrónica deberán ser coherentes con el utilizado aquí. Para concluir, cabe destacar que podemos introducir en el pseudopotencial correcciones no lineales para átomos con fuerte solapamiento entre core y valencia (e.g. metales de transición)<sup>34</sup> o correcciones relativistas para átomos muy pesados.<sup>35,36</sup>

## Base de estados

Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham planteadas en los apartados anteriores, necesitamos conocer los valores de  $\psi_{KS,i}(\vec{r})$  en todos los puntos del espacio. Desde el punto de vista numérico este tratamiento es extremadamente ineficiente e impediría que el tiempo de cálculo escalase linealmente con el número de átomos del sistema (principal ventaja de SIESTA). Por esta razón, tenemos que buscar un enfoque distinto al problema. Para ello, expandimos las funciones de onda en términos de funciones más sencillas con un determi-

nado peso:

$$\psi_{KS,i} = \sum_{\alpha} c_{i\alpha} \varphi_{\alpha} \quad (2.25)$$

donde  $\{\varphi_{\alpha}\}$  es un conjunto finito de funciones. En particular, SIESTA expande  $\Psi_{KS,i}$  como combinación lineal de las funciones de onda de cada estado electrónico de cada átomo individual (LCAO). Con ello podemos escribir:

$$\varphi_{\alpha}(\vec{r}) \equiv \varphi_{i,nlmz}(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.26)$$

donde el índice  $i$  recorre todos los átomos,  $nlm$  se refieren a los números cuánticos de los orbitales de valencia y  $z$  permite introducir más funciones de onda para cada orbital, aumentando así la precisión del cálculo (SZ, DZ...). Además, con la polarización orbital del momento angular  $l$  podemos obtener nuevos orbitales con momento angular  $l + 1$  (polarizada P, doble polarizada DP...).

La principal ventaja de LCAO frente a otros métodos (e.g. ondas planas) es que incluye mucha información atómica del sistema. Además, como las bases de estados están localizadas, la mayoría de términos del Hamiltoniano son cero, haciendo más fácil su tratamiento. Por el contrario, la elección de la base requiere una intuición de lo que sucede en el sistema (no podríamos introducir más funciones como harías en el caso de ondas planas para obtener resultados más precisos) haciendo que el análisis de sistemas no conocidos sea más complejo.

Por último, cabe resaltar que los cálculos en el espacio real se realizan sobre un mallado homogéneo que se define a través de un criterio energético que se conoce como *mesh-cutoff* ( $E_c$ ) y se expresa en Rydberg. Para el caso más sencillo que es el de una celda cúbica de lado  $L$  y  $N$  puntos en el mallado en cada dirección, tenemos:

$$E = \frac{\pi^2 N^2}{L^2} > E_c \quad (2.27)$$

## Teorema de las fuerzas y relajación estructural

Antes de realizar todos los cálculos correspondientes al transporte y la estructura electrónica, debemos realizar una optimización geométrica, i.e. buscar la configuración espacial de los átomos del sistema en equilibrio. Para ello SIESTA utiliza el teorema de Hellman-Feynman, en el que escribimos la fuerza que sufre un átomo debido a un desplazamiento como:

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial R_i} \quad (2.28)$$

donde  $E$  es la energía total del sistema descrita por:

$$E = \frac{\langle \Psi_{KS} | H | \Psi_{KS} \rangle}{\langle \Psi_{KS} | \Psi_{KS} \rangle} \quad (2.29)$$

utilizando estas dos ecuaciones juntas tenemos:

$$F_i = -\langle \Psi_{KS} | \frac{\partial H}{\partial R_i} | \Psi_{KS} \rangle - \langle \frac{\partial \Psi_{KS}}{\partial R_i} | H | \Psi_{KS} \rangle - \langle \Psi_{KS} | H | \frac{\partial \Psi_{KS}}{\partial R_i} \rangle \quad (2.30)$$

como comentamos anteriormente, para el estado fundamental la energía es un extremo para todas las posibles variaciones de la función de onda, por lo que los dos últimos términos de la ecuación 2.30 se anulan. Por ello, las fuerzas quedarán determinadas por los términos que incluyen explícitamente la dependencia del Hamiltoniano con la posición:

$$F_i = -\langle \Psi_{KS} | \frac{\partial H}{\partial R_i} | \Psi_{KS} \rangle \quad (2.31)$$

Debemos tener en cuenta entonces que el cálculo de las fuerzas dependerá de la base escogida y por tanto esta tendrá que ser lo más completa posible. Al igual que para el caso de la densidad electrónica, tendríamos un valor inicial de la fuerza. Tras esto, los átomos se moverían resolviendo las ecuaciones de Newton y el procedimiento se repetiría de manera autoconsistente hasta alcanzar una tolerancia de fuerzas (mismo diagrama que en la figura 2.1).

## 2.3 Transporte electrónico

El estudio de como una corriente electrónica fluye a través de un material ha sido uno de los campos de mayor interés de la física desde que en 1827 se publicase la ley de Ohm. En ella se introducía por primera vez el concepto de resistencia como el cociente entre la diferencia de voltaje aplicada a una muestra y la intensidad de corriente que circula por ella:

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.32)$$

A pesar de ser una de las magnitudes más utilizadas en el mundo de la electrónica, incluso a día de hoy, la resistencia no es una propiedad intrínseca del material; es una magnitud extensiva. Por dicha razón, se introduce el concepto de resistividad, que en el caso de una muestra homogénea será:

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (2.33)$$

donde  $l$  representa la longitud de la muestra y  $S$  su sección transversal. Durante muchos años el origen de esa resistividad no se conocía y su estudio se limitaba a la medición de sus valores para distintos materiales. Todo esto cambia cuando en el año 1900 Paul Drude aplica la teoría cinética de los gases de Boltzmann al recién descubierto electrón para entender como este se mueve en un metal. El mayor avance que supuso este estudio, fue la capacidad de explicar propiedades macroscópicas a través de otras microscópicas. En el caso de la resistividad tenemos:

$$\rho = \frac{m}{e^2 \tau n} \quad (2.34)$$

donde  $m$  y  $e$  representan la masa y la carga del electrón respectivamente,  $n$  denota la densidad electrónica del material y  $\tau$  es el tiempo medio entre choques de electrones con otros electrones, fonones, impurezas etc.

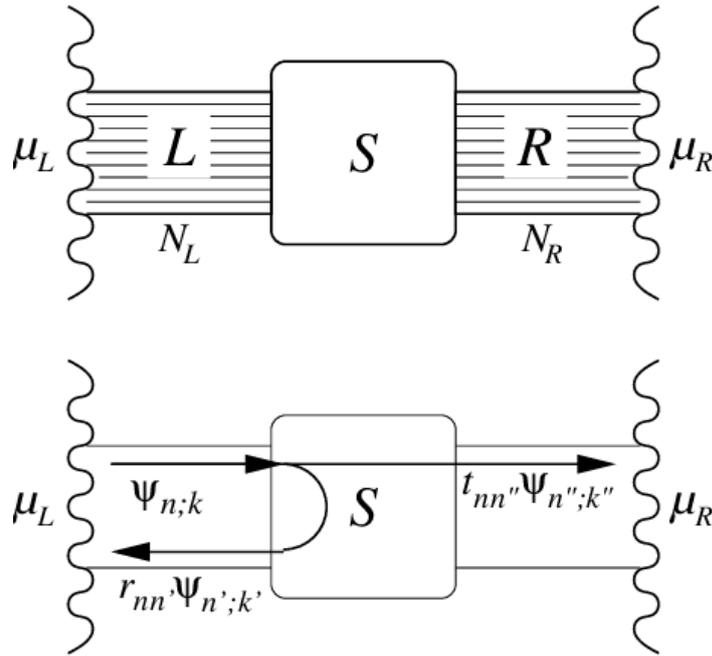
Este resultado tiene dos implicaciones muy importantes (1) la resistividad proviene de los choques de los electrones con otros elementos del sistema lo que hace que no puedan fluir libremente (2) estos choques tienen un tiempo característico  $\tau$  y por tanto una longitud característica que solemos denominar recorrido libre medio  $l_e$  ( en metales está en el orden de decenas de nanómetros). Este segundo resultado nos separa el problema de transporte de electrones en dos casos claramente diferentes:

1. Cuando  $l > l_e$  que sería el que observamos en el día a día y fue estudiado por Ohm, donde la resistividad proviene de fenómenos de *scattering* de electrones. A este régimen de transporte lo denominamos difusivo.
2. Cuando  $l < l_e$  donde la resistividad no proviene de fenómenos de *scattering* de electrones, sino que es un fenómeno puramente cuántico. La resistencia aparece debido al número limitado de estados electrónicos en los contactos. A este régimen de transporte se le denomina balístico.

A lo largo de esta tesis nosotros estamos interesados en el estudio del régimen balístico que es el dominante en el mundo de la nanoelectrónica. Pese a ser un problema extremadamente complejo en el que muchos factores juegan un papel fundamental, la primera aproximación a este problema aparece ya en el año 1957 de la mano de Rolf Landauer en el artículo "*Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction*".<sup>37</sup>

### 2.3.1 Formalismo de Landauer en electrónica

Se trata el transporte como un problema de *scattering* en el que una onda incidente (electrón) se propaga a lo largo de un sistema siendo una parte reflejada y otra transmitida. Para entenderlo mejor, separamos el sistema en tres regiones: la región de *scattering*



**Figura 2.3:** Esquema de un problema de transporte. Los electrodos actúan como reservorios de electrones y están en equilibrio termodinámico. La región S es la región de scattering. En la parte inferior vemos como la función de onda incidente se refleja o transmite al llegar a la región S que actúa como barrera. Imagen obtenida de la tesis doctoral de David Jacob.<sup>38</sup>

(S) y los dos reservorios de electrones L y R (Figura 2.3). Sin voltaje externo, el potencial químico de los dos reservorios es igual  $\mu_L = \mu_R$  por lo que la corriente no fluye a través del sistema. Por el contrario, si aplicamos una diferencia de potencial entre los reservorios, los potenciales químicos de estos se desplazarán en sentido contrario, haciendo que empiecen a fluir electrones.

Teniendo esto en cuenta, vemos que la corriente será proporcional a la posibilidad de que un electrón se transmita de un reservorio al otro a través de S que actúa como barrera. Para ejemplificar, analizamos ahora el caso más sencillo, que consiste de un sistema unidimensional ideal de longitud  $L$ . La densidad electrónica, teniendo en cuenta el spin será:

$$n(k) dk = \frac{1}{\pi} f(k) dk \quad (2.35)$$

donde  $f(k)$  representa la función de Fermi que será diferente para los dos electrodos al aplicar un voltaje externo. Podemos escribir ahora la corriente que fluye a través del sistema como:

$$I = 2 \int e v(k) n(k) dk = 2 \int e \frac{\hbar k}{2\pi m_e^*} (f_L(k) - f_R(k)) dk \quad (2.36)$$

donde  $v(k)$  es la velocidad de los electrones en la que hemos asumido una relación de dispersión parabólica y  $m_e^*$  es la masa efectiva del electrón. Este resultado se podría interpretar

como que la corriente que fluye a través del sistema será la que fluya de L a R, menos la que fluya en sentido contrario. En el límite de bajas temperaturas, donde la función de Fermi se transforma en la función escalón podríamos reescribir:

$$I = 2 \int_{\sqrt{2m_e^* \mu_R / \hbar}}^{\sqrt{2m_e^* \mu_L / \hbar}} e \frac{\hbar k}{2\pi m_e^*} dk = 2 \frac{e}{\hbar} (\mu_L - \mu_R) = 2 \frac{e^2}{\hbar} V \quad (2.37)$$

siendo  $V$  la diferencia de potencial entre los reservorios. Se deduce también de esta ecuación que el máximo de un canal de conductancia con dos spines es  $G_0 = 2e^2/\hbar$ . Este valor es denominado cuanto de conductancia. Para este cálculo estaríamos suponiendo que todos los electrodos que salen de un reservorio llegan al otro siendo la conexión entre reservorios y región de *scattering* ideal, lo cual no sucede en un sistema real. Para este último caso podríamos generalizar el resultado a:

$$G = 2 \frac{e^2}{\hbar} \tau(E_F) \quad (2.38)$$

donde  $\tau(E_F)$  representa la función de transmisión al nivel de Fermi. Escribimos entonces la intensidad de corriente que fluye en un sistema al aplicar un voltaje  $V$  como:

$$I = \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \tau(E, V) \left( f(E, \mu_L) - f(E, \mu_R) \right) dE \quad (2.39)$$

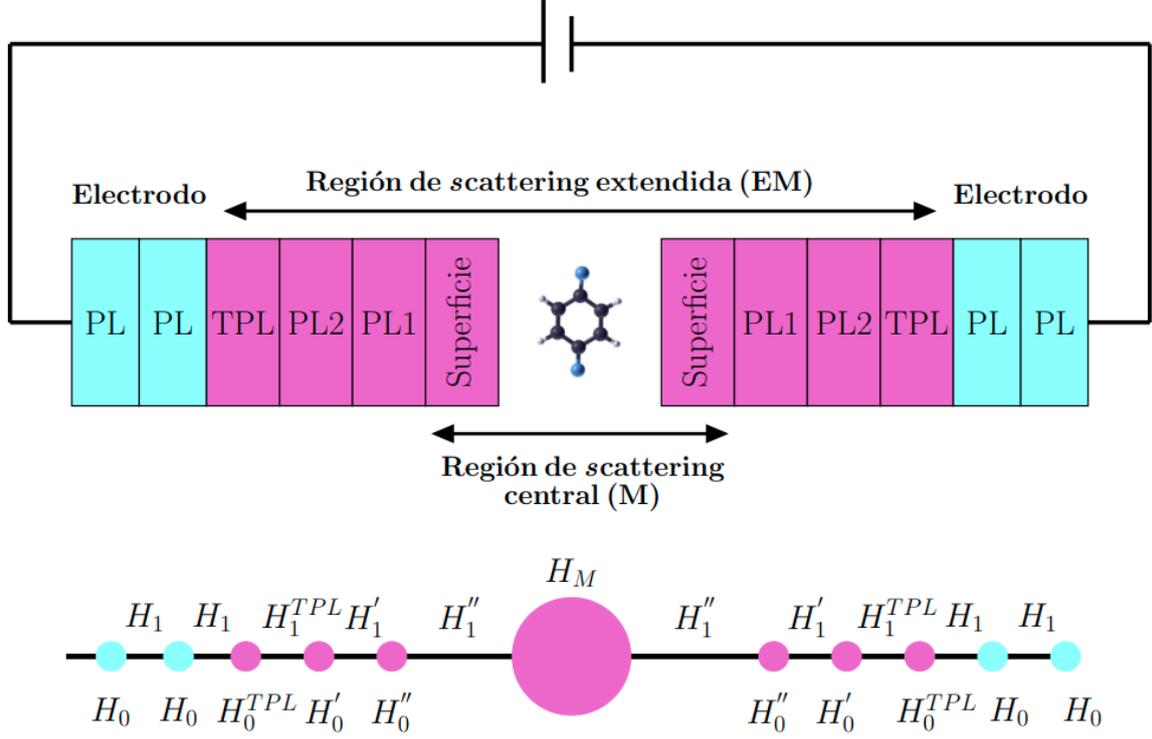
Esta ecuación se conoce como la fórmula de Landauer y nos dice que la magnitud fundamental en transporte es la función de transmisión. Para calcularla introducimos en la siguiente sección el formalismo de funciones de Green.

### 2.3.2 Formalismo de funciones de Green para transporte

Este formalismo es la base del código de transporte GOLLUM<sup>24</sup> que utilizaremos a lo largo de toda esta tesis. Gracias a él somos capaces de calcular propiedades de transporte como la transmisión o la conductancia en sistemas abiertos.

Para entender este método, lo primero que debemos hacer es explicar como se construye el sistema bajo estudio (Figura 2.4). Definimos también el concepto de capa principal (PL) como la celda más pequeña que se repite de manera periódica en la dirección de transporte y que solo interacciona con sus PLs primeras vecinas.

Construimos con esa configuración, dos matrices  $H_0$  y  $H_1$  de dimensión  $N \times N$ , siendo  $N$  el número de orbitales en la PL, que describen la interacción dentro de una PL y de esta con su vecina respectivamente. Habiendo descrito ya los reservorios, pasamos a estudiar la región de *scattering*. Para ello, construimos tres Hamiltonianos  $H_M$ ,  $H_{LM}$  y  $H_{RM}$  de dimensiones  $M \times M$ ,  $N \times M$  y  $N \times M$  respectivamente, donde  $M$  es el número de orbitales en la región



**Figura 2.4:** (Arriba) Esquema de un dispositivo donde los electrones fluyen de izquierda a derecha a través de la molécula extendida (EM). Los potenciales químicos de los reservorios son  $\mu_{R,L} = \pm eV/2$  donde  $V$  es el voltaje aplicado. (Abajo) Cada reservorio está compuesto por una cadena infinita de PLs idénticas con Hamiltoniano  $H_0$  conectadas entre ellas por  $H_1$ . La molécula extendida consta de la molécula y varias PLs a cada lado hasta la TPL que conecta EM a los reservorios.

de *scattering*. Estos tres términos describen la interacción dentro de la región de *scattering* y de esta con la capa terminal del reservorio (TPL) de la izquierda y derecha, respectivamente (Figura 2.4). Con todos estos resultados, podemos construir el Hamiltoniano total del sistema:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot \\ \cdot & 0 & H_{-1} & H_0 & H_1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 0 & H_{-1} & H_0 & H_{LM} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & H_{ML} & H_M & H_{MR} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & H_{RM} & H_0 & H_1 & 0 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & H_{-1} & H_0 & H_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

Cabe destacar que la matriz de solape  $\mathcal{S}$  tiene exactamente la misma estructura de  $\mathcal{H}$  por lo que no la escribimos explícitamente. Para calcular las propiedades de transporte del sistema debemos calcular su función de Green retardada ( $\mathcal{G}^R$ ), que se obtiene a partir de la

ecuación:

$$[\epsilon^+ \mathcal{S} - \mathcal{H}] \mathcal{G}^R = \mathcal{J} \quad (2.41)$$

siendo  $\epsilon^+ = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} (E + i\delta)$  y las variables con letra caligráfica denotan que la matriz tienen dimensión infinita. Reescribiendo el Hamiltoniano por bloques que correspondan al reservorio izquierdo ( $\mathcal{H}_L$ ), derecho ( $\mathcal{H}_R$ ) y a la región de *scattering* ( $\mathcal{H}_M$ ) tenemos:

$$\left[ \epsilon^+ \begin{pmatrix} \mathcal{S}_L & \mathcal{S}_{LM} & 0 \\ \mathcal{S}_{ML} & \mathcal{S}_M & \mathcal{S}_{MR} \\ 0 & \mathcal{S}_{RM} & \mathcal{S}_R \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \mathcal{H}_L & \mathcal{H}_{LM} & 0 \\ \mathcal{H}_{ML} & \mathcal{H}_M & \mathcal{H}_{MR} \\ 0 & \mathcal{H}_{RM} & \mathcal{H}_R \end{pmatrix} \right] \cdot \begin{pmatrix} \mathcal{G}_L^R & \mathcal{G}_{LM}^R & 0 \\ \mathcal{G}_{ML}^R & \mathcal{G}_M^R & \mathcal{G}_{MR}^R \\ 0 & \mathcal{G}_{RM}^R & \mathcal{G}_R^R \end{pmatrix} = \mathcal{J} \quad (2.42)$$

donde el superíndice  $R$  denota la función de Green retardada (no confundir con el subíndice  $R$  que denota al reservorio derecho). Resolviendo este sistema de ecuaciones matriciales tenemos:

$$\mathcal{G}_M^R(E) = [\epsilon^+ \mathcal{S}_M - \mathcal{H}_M - \Sigma_L^R(E) - \Sigma_R^R(E)]^{-1} \quad (2.43)$$

donde introducimos el efecto de los reservorios en la molécula con las energías propias retardadas  $\Sigma_R^R$  y  $\Sigma_L^R$  que se calculan a partir de:

$$\begin{aligned} \Sigma_L^R(E) &= (\epsilon^+ \mathcal{S}_{ML} - \mathcal{H}_{ML}) \mathcal{G}_L^{0,R}(E) (\epsilon^+ \mathcal{S}_{LM} - \mathcal{H}_{LM}) \\ \Sigma_R^R(E) &= (\epsilon^+ \mathcal{S}_{MR} - \mathcal{H}_{MR}) \mathcal{G}_R^{0,R}(E) (\epsilon^+ \mathcal{S}_{RM} - \mathcal{H}_{RM}) \end{aligned} \quad (2.44)$$

siendo  $\mathcal{G}_L^{0,R}$  y  $\mathcal{G}_R^{0,R}$  las funciones de Green retardadas de superficie de los reservorios (funciones de Green retardadas evaluadas en la PL que interacciona con la TPL). Cabe destacar que las matrices  $\Sigma$  tienen una parte real, que provoca un desplazamiento rígido en los niveles energéticos de la molécula y una parte imaginaria que provoca un ensanchamiento de estos (corresponde a la hibridación de los estados de la molécula y los reservorios). Para tener en cuenta estos efectos en el transporte es muy útil definir la cantidad:

$$\Gamma_\alpha(E) = i [\Sigma_\alpha^R(E) - \Sigma_\alpha^{R\dagger}(E)] \quad (2.45)$$

en el que  $\alpha$  denota el reservorio izquierdo o derecho. Esta magnitud es inversamente proporcional al tiempo que un electrón inyectado desde los reservorios vive en la región de *scattering* antes de irse otra vez a los reservorios y nos da una idea de lo fuerte que es la interacción reservorio-EM. Escribimos ahora la función de transmisión como:

$$\tau(E) = \text{Traza} \left[ \Gamma_L G_M^{R\dagger} \Gamma_R G_M^{R\dagger} \right] \quad (2.46)$$

Con este breve desarrollo tenemos una idea básica de como calcular las propiedades de transporte de un sistema a partir de su Hamiltoniano y matriz de solape con el formalismo de funciones de Green. Para concluir este capítulo, describiremos de manera muy breve las peculiaridades de nuestro código para cálculos de transporte GOLLUM.

### 2.3.3 Código de transporte GOLLUM

GOLLUM es una herramienta computacional desarrollada en la última década para el cálculo de propiedades de transporte de carga, calor y spin en nanoestructuras complejas.<sup>24</sup> Cabe destacar que GOLLUM, a diferencia de otros programas basados en funciones de Green de no equilibrio (NEGF) como TranSIESTA<sup>39</sup> o SMEAGOL<sup>40</sup>, está basado en teoría de transporte en equilibrio. En ella, se reemplaza la función de distribución de no equilibrio que caracteriza la ocupación de la molécula por la función de distribución de Fermi-Dirac ( $f_{FD}$ ). Esto permite realizar cálculos de estructuras más grandes, debido a su reducido consumo de memoria y su alta velocidad.

El sistema se describe igual que en la figura 2.4 (reservorio izquierdo L, reservorio derecho R y región de *scattering* EM). La única diferencia con todo el desarrollo hasta ahora es en la forma de construir el Hamiltoniano que nos permite generalizar los cálculos de manera sencilla a un número arbitrario de reservorios. De esta forma tenemos:

$$\left[ \epsilon^+ \begin{pmatrix} \mathcal{S}_L & 0 & \mathcal{S}_{LM} \\ 0 & \mathcal{S}_R & \mathcal{S}_{RM} \\ \mathcal{S}_{ML} & \mathcal{S}_{MR} & \mathcal{S}_M \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \mathcal{H}_L & 0 & \mathcal{H}_{LM} \\ 0 & \mathcal{H}_R & \mathcal{H}_{RM} \\ \mathcal{H}_{ML} & \mathcal{H}_{MR} & \mathcal{H}_M \end{pmatrix} \right] \cdot \begin{pmatrix} \mathcal{G}_L^R & \mathcal{G}_{LR}^R & \mathcal{G}_{LM}^R \\ \mathcal{G}_{RL}^R & \mathcal{G}_R^R & \mathcal{G}_{RM}^R \\ \mathcal{G}_{ML}^R & \mathcal{G}_{MR}^R & \mathcal{G}_M^R \end{pmatrix} = \mathcal{F} \quad (2.47)$$

Los Hamiltonianos de entrada de SIESTA (el de los reservorios y la molécula extendida por separado) son reordenados para ajustarse a esta forma. A partir de ese cambio inicial, el procedimiento para obtener la función de transmisión sería exactamente el mismo que el descrito en los apartados anteriores. Para concluir este apartado, comentamos de manera breve como obtener las propiedades termoeléctricas de la unión a partir de GOLLUM.

Cuando sometemos a la unión a una diferencia de potencial y temperatura, la corriente térmica y electrónica fluyen de un reservorio al otro. Para describir este proceso de manera precisa, es necesario conocer la estructura electrónica de la unión y en especial la función de transmisión de la que ya hemos hablado anteriormente. Para un sistema sin polarización de spin, esto se puede resumir en las siguientes ecuaciones:

$$\begin{pmatrix} I \\ \frac{\delta Q}{\delta t} \end{pmatrix} = \frac{1}{\hbar} \begin{pmatrix} e^2 L_0 & \frac{e}{T} L_1 \\ e L_1 & \frac{1}{T} L_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta V \\ \Delta T \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

donde los coeficientes  $L_n$  se obtienen a partir de:

$$L_n = \int_{-\infty}^{\infty} (E - E_F)^n \tau(E) \frac{\partial f(E, V, T)}{\partial E} dE \quad (2.49)$$

siendo  $f$  la función de distribución de Fermi que dependerá de la diferencia de voltaje y temperatura aplicada. Podemos a partir de estos coeficientes obtener los valores de magnitudes termoeléctricas medibles experimentalmente como la conductancia electrónica  $G$ , la potencia termoeléctrica  $S$  y la figura de mérito  $ZT$ :

$$G = \frac{e^2}{\hbar} L_0 \quad S = -\frac{1}{eT} \frac{L_1}{L_0} \quad ZT = \frac{1}{\frac{L_0 L_2}{L_1} - 1} \quad (2.50)$$

## 2.4 El problema de las correlaciones electrónicas

### 2.4.1 Energías de adición y substración

Como explicamos en la sección anterior, es muy importante destacar que no existe una interpretación física formal de los valores propios y funciones de onda KS. La excepción es el estado molecular de más alta energía ocupado, cuya energía coincide con el potencial de ionización del sistema calculado para el potencial KS exacto (teorema de Janak).<sup>41</sup> Desafortunadamente, conocer este potencial exacto es prácticamente imposible por lo que introducimos funcionales aproximados basados en la densidad electrónica del sistema como LDA o GGA, descritos brevemente en las secciones anteriores. En estas aproximaciones, el estado molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el desocupado de menor energía (LUMO) no son calculados de manera perfecta debido a que GGA no estima de manera exacta la interacción de Coulomb entre electrones. Existen tres factores en esta limitación: (1) GGA no es el potencial KS exacto, solo una aproximación a él, por lo que la posición del HOMO y el LUMO no es calculada correctamente para la molécula aislada (2) incluso para el potencial KS exacto, DFT no calcula de manera correcta la posición del HOMO y el LUMO de la molécula aislada cuando un electrón entra o sale de esta hacia los electrodos (precisamente lo que queremos calcular en simulaciones de transporte). Para entender esta diferencia mejor, comparamos los resultados obtenidos para la función de Green retardada para el Hamiltoniano KS y el Hamiltoniano exacto:<sup>42</sup>

$$G^{exacto}(\omega) = \sum_{\alpha} \frac{\langle \Psi_{\alpha}^{N+1} | c^{\dagger} | \Psi_0^N \rangle \langle \Psi_0^N | c | \Psi_{\alpha}^{N+1} \rangle}{\omega + E^N - E_{\alpha}^{N+1} + i\delta} + \sum_{\alpha} \frac{\langle \Psi_{\alpha}^{N-1} | c | \Psi_0^N \rangle \langle \Psi_0^N | c^{\dagger} | \Psi_{\alpha}^{N-1} \rangle}{\omega - E^N + E_{\alpha}^{N-1} + i\delta} \quad (2.51)$$

donde  $\alpha$  recorre todos los estados de los sistemas con  $N \pm 1$  electrones,  $\delta$  es un infinitesimal positivo,  $c$  y  $c^\dagger$  representan los operadores de destrucción y creación de partículas y el subíndice cero denota el estado fundamental. Si pasamos ahora al caso DFT, sabemos que los electrones se encuentran sometidos al potencial efectivo KS sin interactuar entre ellos, por lo que los numeradores se anulan excepto para las excitaciones de una sola partícula (DFT es una teoría de un solo cuerpo) y las diferencias de energías en el denominador se convierten en las energías de los orbitales ocupados y desocupados, dejándonos con el resultado:

$$G^{DFT} = \sum_{\alpha} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\alpha,KS}^N + i\delta} \quad (2.52)$$

siendo  $\epsilon_{KS}$  los valores propios del Hamiltoniano KS. Discutiremos estos resultados en detalle más adelante (3) DFT no tiene en cuenta el apantallamiento que sufre la molécula cuando se encuentra en las proximidades de los electrodos metálicos, lo que produce un desplazamiento en los niveles energéticos de esta. Estos tres resultados implican que los valores de los coeficientes de transporte obtenidos con GGA son incorrectos, lo que representa un problema enorme para el campo de la nanoelectrónica.

Para corregir los niveles DFT de la molécula aislada, se introduce la corrección de fase gas.<sup>22,23</sup> Esta requiere que calculemos la energía total de la molécula aislada con un electrón de más o de menos. Las denotamos como  $E(N+1)$  y  $E(N-1)$  respectivamente. Después, habiendo calculado la energía total del sistema neutro  $E(N)$ , podemos obtener el potencial de ionización (IP) y la afinidad electrónica (EA) como:

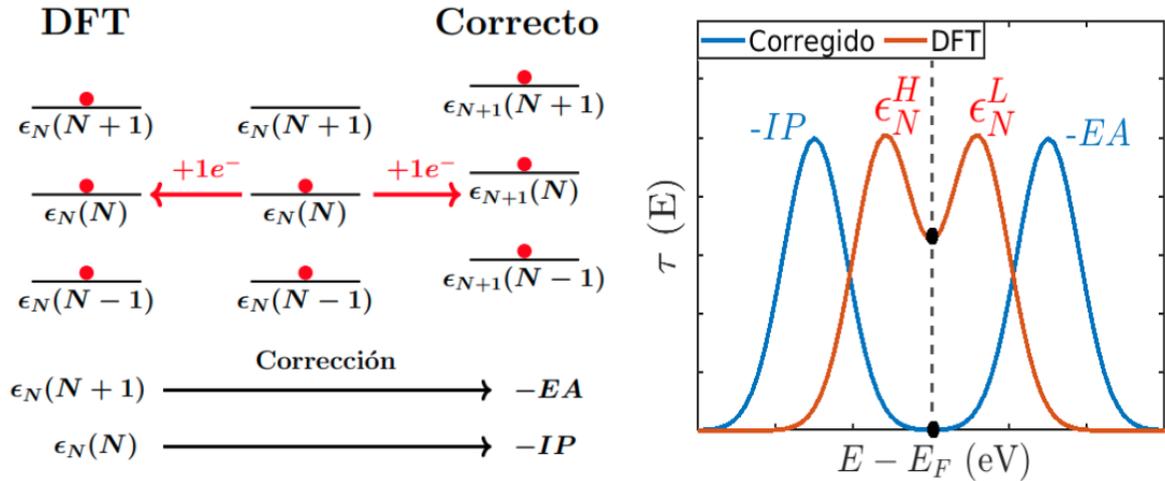
$$\begin{aligned} IP &= E(N-1) - E(N) \\ EA &= E(N) - E(N+1) \end{aligned} \quad (2.53)$$

Tras esto, la corrección de fase gas consistirá en un desplazamiento uniforme de los estados DFT ocupados y otro para los desocupados de la molécula aislada neutra, de tal forma que el HOMO y el LUMO coinciden con  $-IP$  y  $-EA$  respectivamente (Figura 2.5).

Para comprobar la validez de esta corrección, recurrimos a los resultados obtenidos por D. Carrascal et al para el dímero de Hubbard:<sup>42</sup>

$$H = -t \sum_{\sigma} (c_{1\sigma}^{\dagger} c_{2\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_i v_i n_i \quad (2.54)$$

donde  $v_i$  son las energías *on site*,  $t$  las integrales de salto,  $U$  las energías de Coulomb,  $c_i^{\dagger}$  y  $c_i$  los operadores de creación y aniquilación en el sitio  $i$  y  $n_{i\uparrow}$  y  $n_{i\downarrow}$  son los operadores densidad de spin arriba y abajo respectivamente. Debido a que el Hamiltoniano de Hubbard es el modelo más simple de un sistema de electrones interactuantes, podemos resolverlo de manera analítica y ver las diferencias con los resultados obtenidos con DFT e.g. en semi-

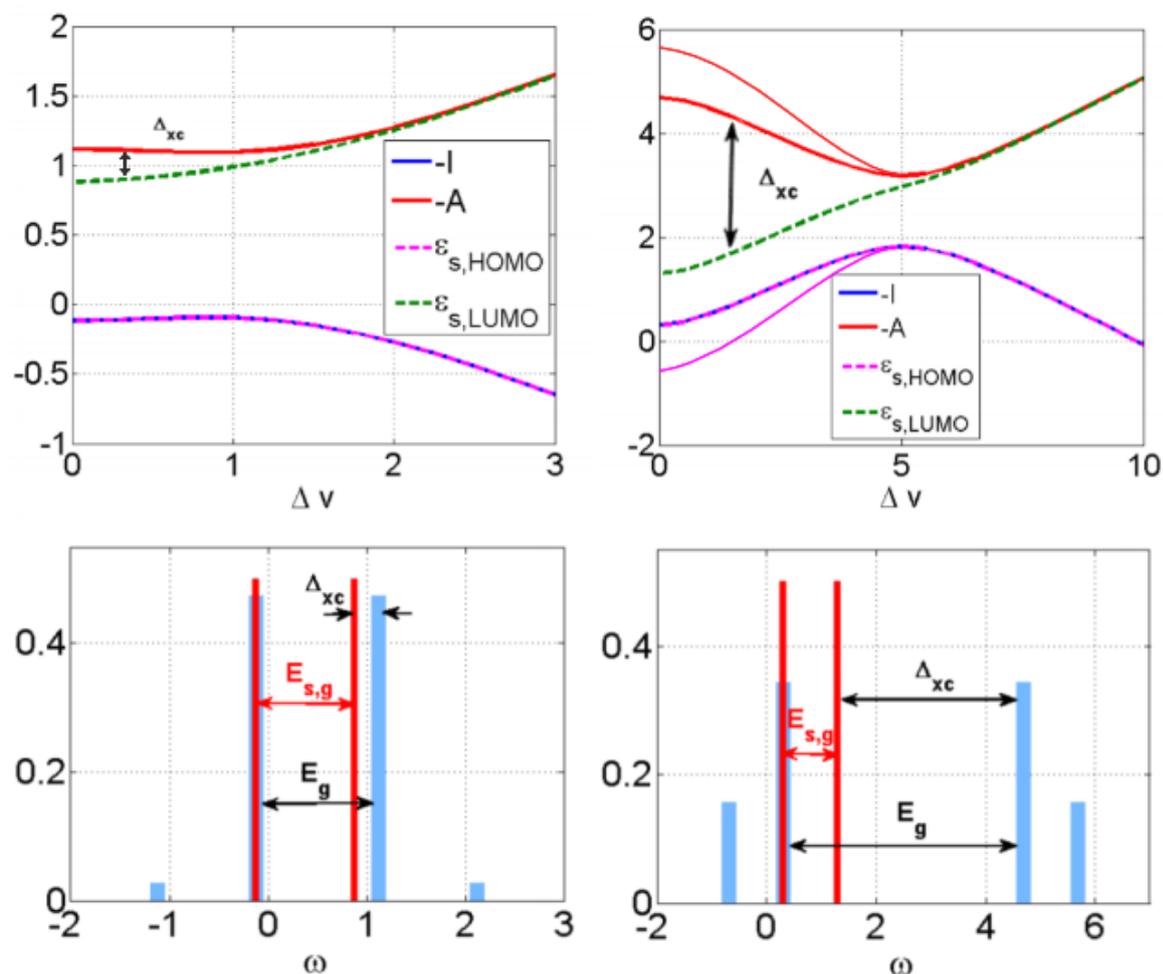


**Figura 2.5:** (Izquierda) Diferencia entre la posición correcta de los niveles energéticos y la obtenida por DFT cuando introducimos un electrón en el sistema. El subíndice denota el número total de electrones del sistema mientras que el número entre paréntesis es el nivel energético. En la parte inferior se muestra la corrección de fase gas (Derecha) Esquema de la función de transmisión para DFT (azul) y el resultado correcto (rojo). La conductancia se denota con un punto negro.

conductores con *gaps* muy pequeños como el germanio, DFT predice un comportamiento metálico. Para estudiarlo, se analizan dos casos distintos:  $U = 1$  y  $2t = 1$ , sistema débilmente correlacionado y  $U = 5$  y  $2t = 1$ , sistema fuertemente correlacionado (Figura 2.6).

Observamos que el HOMO DFT siempre coincide con  $-IP$ , mientras que la separación entre el LUMO DFT y  $-EA$  se vuelve clara para una correlación fuerte. Para recalcar la diferencia entre la solución DFT y la exacta, mostramos sus funciones espectrales y los polos de estas con líneas cuya altura es proporcional a su peso mediante una regla de suma simple (Figura 2.6). En la figura,  $E_g = IP - EA$  es el gap real del sistema que puede ser utilizado para determinar si es metálico ( $E_g = 0$ ) o aislante ( $E_g > 0$ ) y  $E_{g,s} = \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}$  es el gap DFT. Para cuantificar las diferencias entre ellos definimos también la variable  $\Delta_{xc} = E_g - E_{g,s}$ .

Si analizamos primero el caso débilmente correlacionado, observamos que la función espectral DFT siempre tiene un pico en  $-IP$ , cuyo peso y posición coinciden con el obtenido para la solución exacta. Por otro lado, tenemos que el otro pico, correspondiente al LUMO, se encuentra ligeramente desplazado respecto al obtenido para el caso exacto. Esto se debe a que DFT solo reproduce de manera correcta la ocupación del estado fundamental, ninguno más. Igualmente, podemos concluir que para un sistema débilmente correlacionado, la función espectral DFT puede ser una estimación de la exacta. Por el contrario, cuando la correlación es muy fuerte, la función espectral DFT no se parece en absolutamente nada a la exacta. Para esta última, los dos picos situados a una frecuencia menor se acercan entre sí, al igual que lo hacen los situados a una frecuencia mayor, haciendo que el gap del sistema aumente y dándonos un resultado incorrecto para las propiedades de transporte de la molécula calculadas con DFT como explicamos anteriormente (la diferencia de un

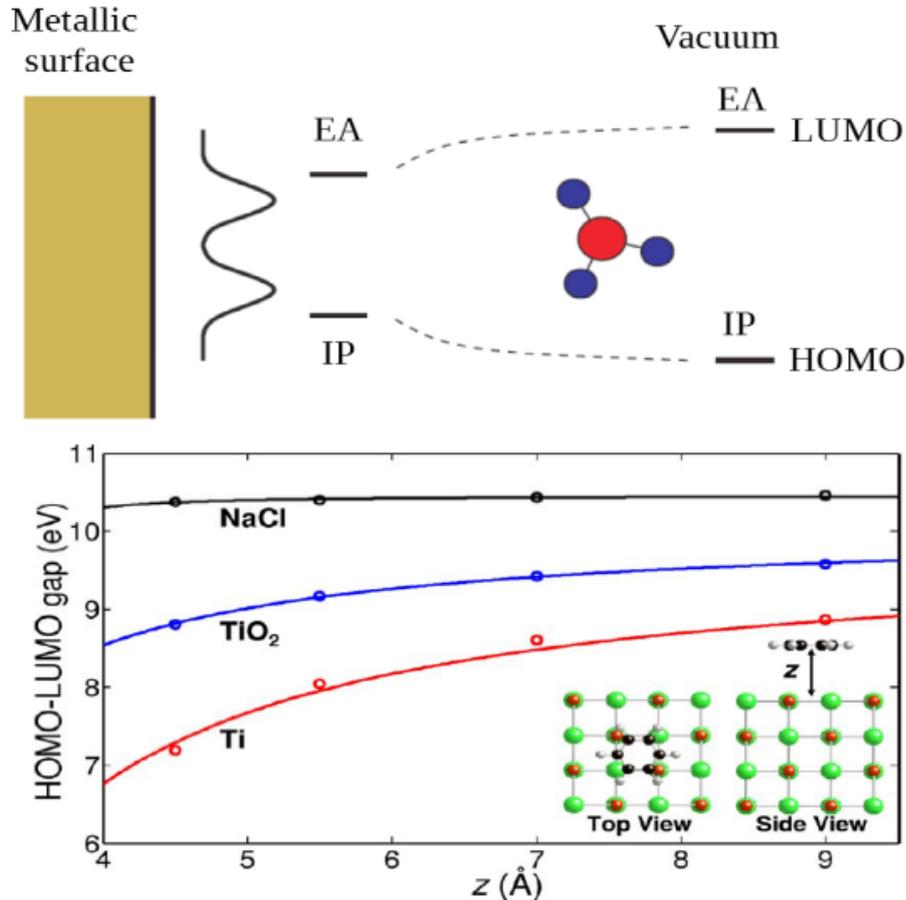


**Figura 2.6:** (Arriba) Representación del potencial de ionización ( $I$ ), afinidad electrónica ( $A$ ) y energías DFT  $\epsilon_{HOMO}$  y  $\epsilon_{LUMO}$  (Abajo) Función espectral para el caso DFT, representada en rojo y para la solución exacta, representada en azul. En ambos casos la columna de la izquierda representa el sistema débilmente correlacionado, mientras que el de la derecha el fuertemente correlacionado. Imagen modificada del artículo original de D. Carrascal et al.<sup>42</sup>

orden de magnitud entre la conductancia DFT y la exacta es muy común en los cálculos de nanoelectrónica).

## 2.4.2 Corrección DFT+ $\Sigma$ sencilla

Ahora que ya conocemos la posición correcta del HOMO y el LUMO de la molécula aislada, podemos pasar a estudiarla cuando esta se introduce en la unión molecular. Es importante destacar aquí que no podemos calcular los valores de EA e IP con la molécula directamente en la unión debido fundamentalmente a dos razones: (1) es demasiado demandante desde el punto de vista computacional (2) si añadimos un electrón al sistema, una fracción de este no se quedará en la molécula, sino que se extenderá hacia los electrodos. Por ello, la corrección DFT+ $\Sigma$  se hace en dos pasos: en el primero de ellos, obtenemos los valores de IP y EA en el vacío. Posteriormente, corregimos la posición de estos debido a



**Figura 2.7:** (Arriba) Reducción en el *gap* de una molécula cuando esta se aproxima a una superficie polarizable. (Abajo) *gap* GW para la molécula de benceno sobre superficies de NaCl,  $\text{TiO}_2$  y Ti como función de la distancia a la superficie (círculos) y ajuste al modelo de cargas imagen clásico (líneas sólidas). Imagen obtenida del artículo original de A.Rubio.<sup>43</sup>

la presencia de los electrodos (Figura 2.7). Para este segundo paso, recurriremos al método de cargas imagen,<sup>44</sup> muy utilizado en problemas de electromagnetismo clásico.

La energía electrostática de una carga puntual  $q$  en el vacío situada en  $(0,0,z)$  sobre un medio polarizable  $z < z_0$  viene dada por:

$$V = \frac{qq'}{4(z - z_0)} \quad (2.55)$$

siendo la carga imagen  $q'$ . Khom demostró que la energía de una carga puntual clásica sobre una superficie *jellium* cuántica sigue esta ecuación con  $q' = -q$  ( $\epsilon = \infty$ ) con el plano imagen  $z_0$  aproximadamente 0.5-0.9 Å hacia afuera de la superficie dependiendo de su densidad electrónica. En los últimos años, cálculos GW *ab initio* han encontrado el mismo comportamiento asintótico del potencial sentido por un electrón en las proximidades de una superficie metálica (Figura 2.7),<sup>43</sup> por lo que parece lógico asumir que la posición de los niveles electrónicos de la molécula en las proximidades de una superficie siga el potencial imagen de la ecuación (los niveles ocupados se desplazan hacia arriba en energía y los

desocupados hacia abajo).

En versiones anteriores de GOLLUM este desplazamiento se obtenía partir de una modelo muy sencillo, donde la molécula se reemplazaba por una carga puntual localizada en su centro y donde los planos imagen se situaban 1 Å hacia afuera de la superficie de los electrodos. Con ellos se obtenía:

$$\Delta_{HOMO}^{Imagen} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{\ln 2}{a} \quad \Delta_{LUMO}^{Imagen} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{\ln 2}{a}$$

siendo  $a$  la distancia entre el plano y la carga imagen. Este método tiene dos limitaciones muy importantes que tenemos que solventar (1) no presenta ninguna dependencia con la forma o material del electrodo ni con la geometría de la molécula (2) el parámetro  $a$  introduce *ad-hoc* y no tiene ningún criterio físico claro para ser escogido por lo que los resultados de nuestras simulaciones pueden ser totalmente arbitrarios.

### 2.4.3 Corrección DFT+ $\Sigma$ realista

Por ello, el primer proyecto de esta tesis consistió en estudiar una corrección de carga imagen basada tan solo en cantidades con un claro significado físico: las posiciones de los átomos de la molécula y sus poblaciones de Mulliken.

En esta nueva corrección estimamos el desplazamiento producido por las interacciones de carga imagen en varios pasos: (1) Obtenemos de SIESTA el Hamiltoniano  $H$  y la matriz de solape  $S$  para la molécula conectada a los electrodos (2) de estas matrices recortamos las submatrices  $H_{mol}$  y  $S_{mol}$  generadas solo por las funciones de la base en los átomos de la molécula (3) obtenemos las energías y vectores propios de la molécula en la unión a partir de  $H_{mol} |\psi_\alpha\rangle = \epsilon_\alpha S_{mol} |\psi_\alpha\rangle$ . Tras esto, reescribimos los vectores propios en una base de  $N$  orbitales localizados  $|\phi_\mu\rangle$  como:

$$|\psi_\alpha\rangle = \sum_{\mu=1}^N c_\alpha^\mu |\phi_\mu\rangle \quad (2.56)$$

estos orbitales localizados se pueden asociar a un átomo  $a$ , por lo que identificamos como  $a_1, a_2, \dots, a_{N_a}$  los  $N_a$  orbitales centrados en el átomo  $a$ . De esta forma, podemos definir la matriz densidad de un estado  $\alpha$  entre dos átomos  $a$  y  $b$  como:

$$\rho_\alpha^{ab} = \begin{pmatrix} c_\alpha^{a_1} \\ c_\alpha^{a_2} \\ \vdots \\ c_\alpha^{a_{N_a}} \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{K_B T}\right) + 1} \cdot \begin{pmatrix} b_1 & b_2 & \dots & b_{N_b} \\ c_\alpha & c_\alpha & \dots & c_\alpha \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

La distribución de carga para un estado será entonces:

$$Q_\alpha(\vec{r}) = \sum_a \sum_b \rho_\alpha^{ab} S_{mol}^{ba} \delta(r - \vec{R}_a) \quad (2.58)$$

La energías de carga imagen para una distribución puntual de carga  $Q_\alpha(\vec{r})$  entre dos planos imagen localizados en  $z = 0$  y  $z = L$  será:

$$\Delta_\alpha^{Imagen} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{a,b} Q_\alpha(r_a) Q_\alpha(r_b) \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{(z_a + z_b - 2nL)^2 + r_{ab}^2}} + \frac{1}{\sqrt{(z_a + z_b + 2(n-1)L)^2 + r_{ab}^2}} - \frac{1}{\sqrt{(z_a - z_b + 2nL)^2 + r_{ab}^2}} - \frac{1}{\sqrt{(z_a - z_b - 2nL)^2 + r_{ab}^2}} \right) \quad (2.59)$$

donde  $x_a, y_a, z_a$  son las coordenadas cartesianas del átomo  $a$ , siendo  $z$  la dirección de transporte y  $r_{ab} = \sqrt{(y_a - y_b)^2 + (x_a - x_b)^2}$ . Al igual que para el caso de la corrección de fase gas, desplazamos todos los niveles ocupados (desocupados) con los valores  $\Delta_\alpha$  ( $\Delta_\beta$ ) correspondientes a la distribución de carga del HOMO (LUMO). Incluyendo las dos correcciones, obtenemos el espectro de energía correcto de los estados ocupados ( $\epsilon_\alpha^c$ ) y desocupados ( $\epsilon_\beta^c$ ) a partir de:

$$\begin{aligned} \epsilon_\alpha^c &= \epsilon_\alpha - \epsilon_{HOMO} - IP + \Delta_\alpha^{Imagen} = \epsilon_\alpha + \Sigma_\alpha \\ \epsilon_\beta^c &= \epsilon_\beta - \epsilon_{LUMO} - EA - \Delta_\beta^{Imagen} = \epsilon_\beta + \Sigma_\beta \end{aligned} \quad (2.60)$$

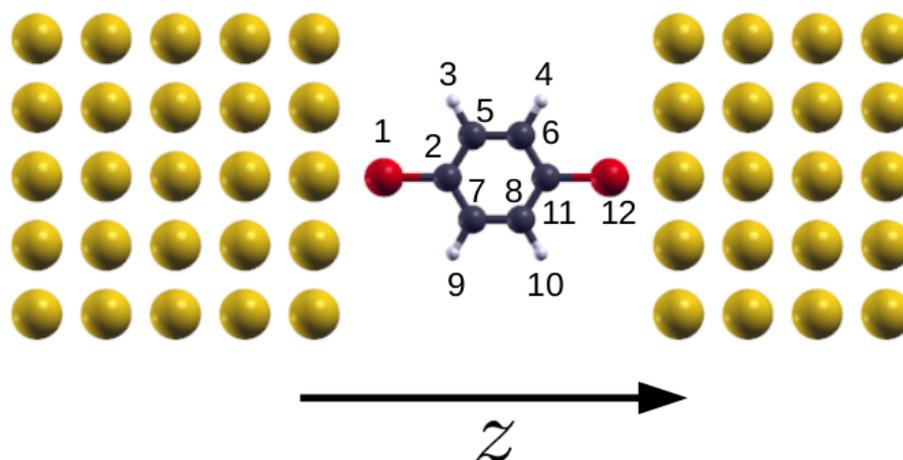
y el Hamiltoniano molecular correcto  $H_{mol}^c$ :

$$H_{mol}^c = \sum_\alpha \epsilon_\alpha^c |\psi_\alpha\rangle \langle \psi_\alpha| + \sum_\beta \epsilon_\beta^c |\psi_\beta\rangle \langle \psi_\beta| \quad (2.61)$$

este Hamiltoniano corregido sustituye al obtenido por SIESTA en los cálculos de las propiedades de transporte de la unión. Para comprender mejor las diferencias entre ambas correcciones las aplicamos a un caso muy sencillo: la molécula *bencenoditiolato* (BDT) entre dos electrodos de oro (001).

## 2.4.4 Comparativa de la corrección DFT+ $\Sigma$ sencilla y realista

Un ejemplo característico que ha sido estudiado de manera intensiva tanto experimental como teóricamente es el de la molécula BDT acoplada a electrodos de oro. De hecho, este es uno de los ejemplos que utiliza GOLLUM para explicar el método de carga imagen



**Figura 2.8:** Molécula BDT conectada a electrodos de oro (001). Las esferas negras, rojas, blancas y amarillas representan los átomos de carbono, azufre, hidrógeno y oro respectivamente. Las etiquetas numéricas se utilizan para identificar cada uno de los átomos de la molécula.

en su manual de uso. En este caso escogemos electrodos de oro (001) con 9 átomos por capa, dos capas a cada lado de la molécula extendida y tres capas adicionales a la izquierda y dos a la derecha para describir de manera precisa los electrodos (Figura 2.8).

Para las simulaciones se utiliza una base SZ con los orbitales  $s$  para el oro y el hidrógeno y los orbitales  $s$  y  $p$  para el azufre y el carbono. Esta base es demasiado simple para entender el problema en profundidad o para comparar con los experimentos, pero es suficiente para ver las diferencias entre la corrección DFT+ $\Sigma$  sencilla y la realista. Para el potencial de intercambio correlación usamos una implementación GGA con la parametrización PBE. Las integrales en el espacio real han sido calculadas en un mallado definido con un *cutoff* de 200 Ry. Para el cálculo de los coeficientes de transporte se han tomado 90 puntos  $k$  a lo largo de la dirección de transporte y 1 punto  $k$  en las direcciones perpendiculares. Con todos estos parámetros corremos SIESTA y obtenemos los niveles energéticos del sistema sin ninguna de las correcciones mencionadas anteriormente. Tras esto, realizamos la correc-

Posición	$Q_{HOMO} (q_{electron})$	$Q_{LUMO} (q_{electron})$
1	0.3833	0.3826
2	0.0535	0.0532
5	0.0382	0.0382
6	0.0382	0.0382
7	0.0358	0.0356
8	0.0355	0.0356
11	0.0566	0.0565
12	0.3576	0.3572

**Tabla 2.1:** Poblaciones de Mulliken del HOMO y el LUMO en unidades de la carga del electrón para los átomos etiquetados en la figura 2.8. Solo se muestran los átomos cuyo valor es distinto de cero.

ción de fase gas que no ha cambiado desde la corrección sencilla a la realista; calculamos la energía de la molécula aislada con un electrón más y menos lo que nos permite calcular el potencial de ionización y la afinidad electrónica para desplazar el HOMO y el LUMO de acuerdo a estos valores. Obtenemos por tanto que el HOMO DFT, LUMO DFT,  $IP$  y  $EA$  son, respectivamente,  $-4.68$  eV,  $-1.38$  eV,  $7.19$  eV y  $-1.22$  eV, por lo que las correcciones de fase gas serán  $-2.51$  eV y  $2.60$  eV, para los niveles ocupados y desocupados, respectivamente.

Por otro lado, para aplicar la corrección DFT+ $\Sigma$  realista, necesitamos calcular las posiciones de todos los átomos de la molécula y sus respectivas poblaciones de Mulliken; específicamente las del HOMO y el LUMO que son las utilizadas para desplazar los niveles energéticos hacia arriba o hacia abajo (Tabla 2.1). Para probar la corrección de carga imagen sencilla trabajaremos con dos casos diferentes:

1. Asumimos que el plano imagen se sitúa en la superficie y que la carga imagen se encuentra en el centro de la molécula, de tal forma que  $a = d/2$  siendo  $d$  la distancia entre superficies ( $a = 5.34$  Å, arbitrario).
2. Tomamos  $a$  como la distancia entre el último átomo de oro del electrodo y el azufre de la molécula más cercano ( $a = 2.05$  Å). Esta distancia tiene mucho más sentido desde el punto de vista físico porque como vemos en la tabla 2.1, casi toda la carga de la molécula está situada en el átomo de azufre por lo que el peso de esta interacción contribuye mucho a la total.

Para la corrección de carga imagen realista la posición del plano imagen puede ser calculada para una superficie plana utilizando DFT, dando valores de  $1$  Å hacia afuera de la última capa metálica.<sup>23</sup> Por ello, tomamos la distancia entre planos imagen como la distancia entre los electrodos  $L = 10.7$  Å y esta distancia  $\pm 1$  Å (Tabla 2.2).

El primer resultado llamativo es que para  $a = 2.05$  Å, la distancia que tiene más sentido físico, los desplazamientos de niveles se hacen en la dirección opuesta al resto de los cálculos; desplaza el HOMO hacia arriba y el LUMO hacia abajo en energía. La corrección de carga imagen es mayor que la de fase gas lo que denota que las cargas están sobreapantallando la interacción entre la superficie y la molécula. Podemos escribir una expresión analítica para la distancia por debajo de la cual se da este fenómeno:

$$a < \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{\ln(2)}{(IP + \epsilon_{HOMO})} \quad (2.62)$$

De manera rigurosa no existe una razón para que esto no suceda, pero en este caso solo depende de la decisión del usuario haciendo el resultado completamente arbitrario, como discutimos anteriormente. Para demostrar como la corrección sencilla no predice de manera correcta las propiedades físicas del sistema dibujamos la función de transmisión a

$a$ (Å)	$\Delta_{\alpha}^{imagen}$ (eV)	$\Delta_{\beta}^{imagen}$ (eV)	$\Sigma_{\alpha}$ (eV)	$\Sigma_{\beta}$ (eV)
2.05	4.6140	4.7040	2.1004	-2.0040
5.34	1.7761	1.8661	-0.7339	0.8339

L (Å)	$\Delta_{\alpha}^{imagen}$ (eV)	$\Delta_{\beta}^{imagen}$ (eV)	$\Sigma_{\alpha}$ (eV)	$\Sigma_{\beta}$ (eV)
9.70	0.3752	0.3069	-2.1348	2.2931
10.70	0.3646	0.3009	-2.1454	2.2991
11.70	0.3555	0.2958	-2.1545	2.3042

**Tabla 2.2:** Desplazamientos en energía del HOMO y el LUMO para la corrección DFT+ $\Sigma$  sencilla (arriba) y realista (abajo).

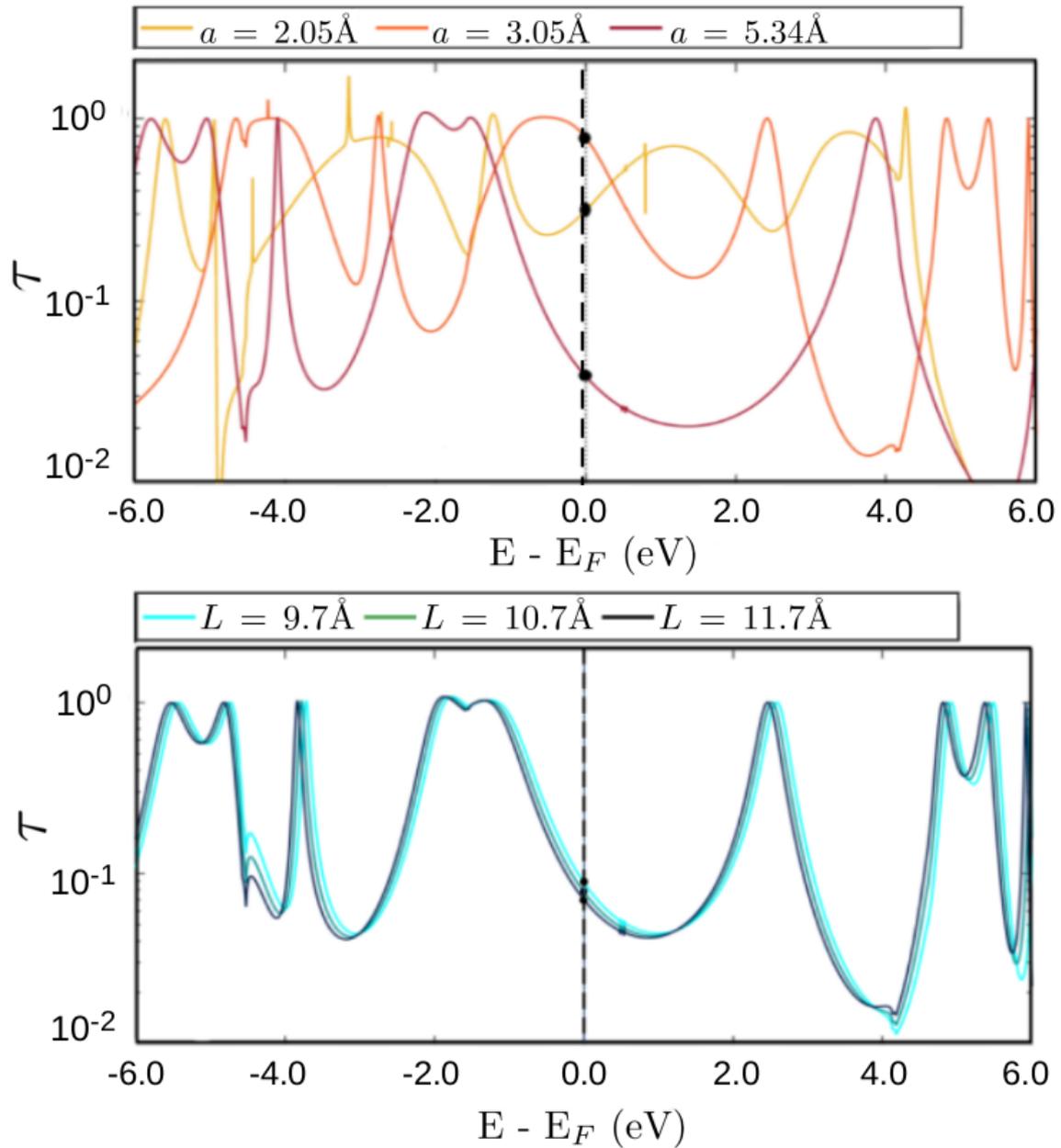
través de la molécula para  $a = 2.05$  Å,  $a = 3.05$  Å y  $a = 5.34$  Å por las razones explicadas anteriormente (Figura 2.9).

Para  $a = 2.05$  Å y  $a = 3.05$  Å el HOMO y el LUMO se desplazan en direcciones opuestas a lo esperado y no existe un *gap* electrónico. Este resultado no cuadra con la predicción hecha con la corrección DFT+ $\Sigma$  realista, lo que nos demuestra una vez más que con la corrección sencilla solo obtendremos resultados correctos para unos valores de  $a$  que no conocemos *a priori*. Este hecho hace que la corrección sencilla no sea fiable para analizar sistemas complejos o que no conocemos en detalle de antemano. Por el contrario, para la nueva corrección un *gap* aparece para todas las distancias posibles y los desplazamientos del HOMO y el LUMO se hacen en la dirección esperada. Probablemente en algún punto nuestra corrección también tenga el problema de sobrecorrección del que hablamos anteriormente, pero en este caso tendrá un significado físico y no dependerá de la elección de parámetros del usuario. Para concluir con este apartado, mostramos los valores de conductancia obtenidos para los dos métodos (Tabla 2.3).

Observamos que para la corrección previa la conductancia se duplica desde  $a = 2.05$  Å hasta  $a = 3.05$  Å, mientras que luego decae dos órdenes de magnitud para  $a = 5.34$  Å. Este resultado recalca aún más que la decisión del usuario sobre los parámetros de la simulación puede cambiar completamente el resultado obtenido haciendo casi imposible comparar con los experimentos. Para concluir este capítulo, mostramos una comparación

$a$ (Å)	G ( $G_0$ )	L (Å)	G ( $G_0$ )
DFT+Fase Gas	0.0046		
2.05	0.3254	9.7	0.0891
3.05	0.7902	10.7	0.0790
5.34	0.0380	11.7	0.0707

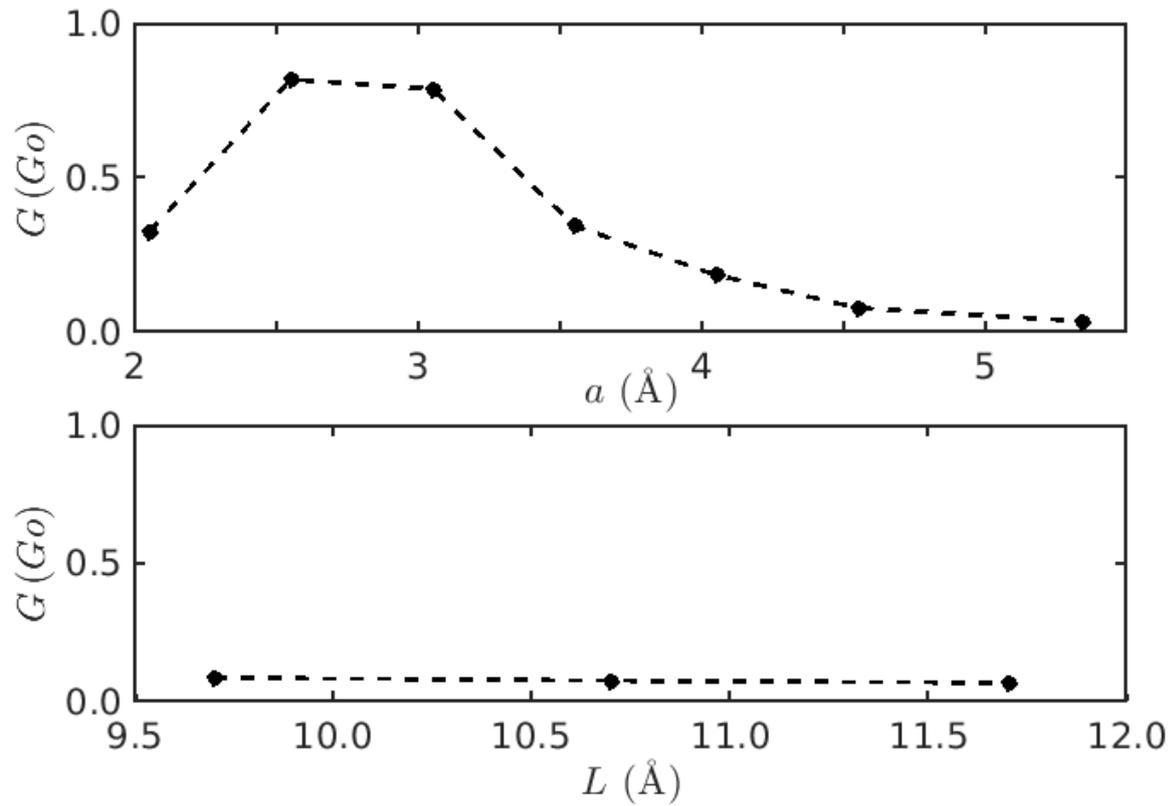
**Tabla 2.3:** Cálculos de conductancia para los modelos sin corrección de carga imagen y para la corrección sencilla (izquierda) y realista (derecha).



**Figura 2.9:** Función de transmisión para (Arriba) DFT+ $\Sigma$  sencilla con distancias  $a = 2.05 \text{ \AA}$ ,  $a = 3.05 \text{ \AA}$  y  $a = 5.34 \text{ \AA}$  (Abajo) DFT+ $\Sigma$  realista con  $L = 9.7 \text{ \AA}$ ,  $L = 10.7 \text{ \AA}$  y  $L = 11.7 \text{ \AA}$ . Los puntos negros representan la conductancia obtenida y la línea discontinua vertical la posición del nivel de Fermi.

entre la conductancia obtenida como función de  $a$  (donde hemos añadido algunos puntos más) y  $L$  para la corrección sencilla y la realista (Figura 2.10).

Podemos concluir con ello que no solo el parámetro  $a$  es escogido de manera arbitraria en la simulación, sino que también los resultados de nuestros cálculos tienen una fuerte dependencia con él. Por el contrario, pequeños cambios en la distancia entre planos imagen en la corrección realista no afectan en gran medida a la conductancia (recordemos que los valores de  $L$  vienen dados por cálculos de DFT y no podemos escoger los que queramos).



**Figura 2.10:** (Arriba) Conductancia frente a distancia  $a$  para la corrección sencilla (Abajo) Conductancia frente a distancia  $L$  para la corrección realista.

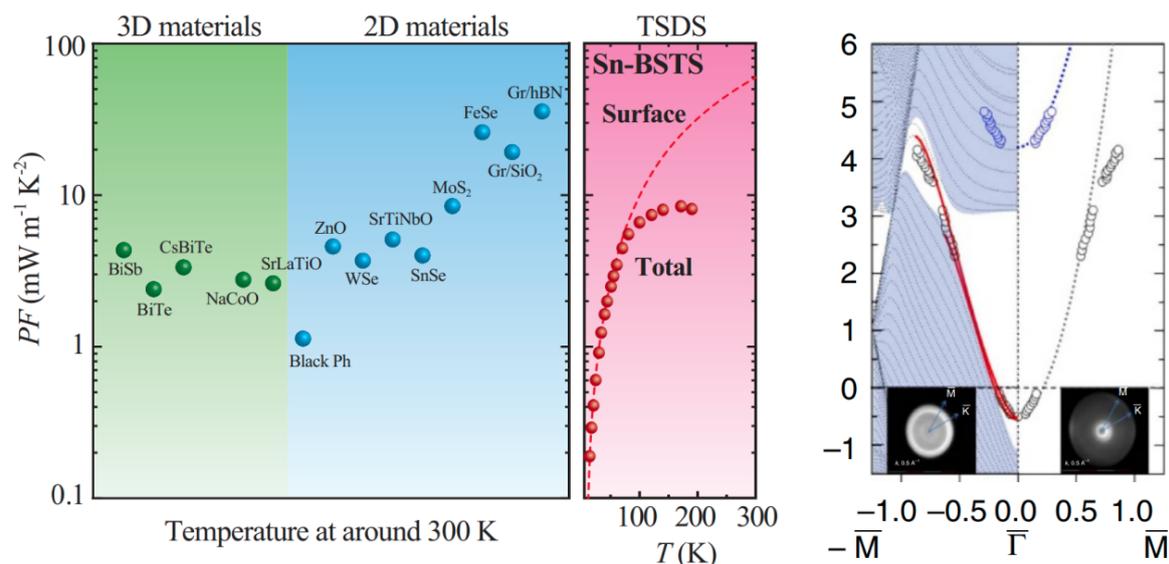
De este forma, el problema de arbitrariedad, que era el talón de Aquiles de la corrección previa introducida en GOLLUM desaparece, dejándonos con una herramienta precisa que utilizaremos a lo largo de los siguientes capítulos

# Capítulo 3

## Estados Shockley en electrónica molecular

### 3.1 Introducción

Los estados de superficie electrónicos han jugado un papel fundamental en el desarrollo de la física desde que su existencia fuese propuesta en el año 1932 por Igor Tamm y William Shockley como solución a la ecuación de Schrödinger en la interacción de un material con el vacío. Estos estados, usualmente conocidos como estados Shockley (SS), aparecen en las superficies (111) de metales nobles como el oro o el platino, ampliamente utilizados en el mundo de la electrónica molecular para construir electrodos, por lo que su impacto en las propiedades termoeléctricas de una unión puede ser considerable. Los primeros estudios teóricos, realizados por el grupo de Katsumi Tanigaki, calculan que dichos estados pueden aumentar de manera considerable el factor de potencia ( $PF = \sigma S^2$ , donde  $\sigma$  es la conductancia y  $S$  la potencia termoeléctrica) en materiales como Sn-Bi<sub>1.1</sub>Sb<sub>0.9</sub>TeS<sub>2</sub> (Sn-BSTS).<sup>18</sup> Por otro lado, el grupo de Claudia Felser, comprueba experimentalmente que los SS del oro se comportan como los descritos en Sn-BSTS (Figura 3.1).<sup>45</sup> Ambos resultados nos indican que los SS pueden influir drásticamente en las propiedades termoeléctricas de una unión molecular, pudiendo ser responsables en gran medida de la variabilidad y la diferencia entre teoría y experimento. Tanto es así, que diversas mediciones de transporte en estos sistemas muestran que están implicados en procesos químicos en las superficies como la adsorción.<sup>46</sup> También, la manipulación de estos estados puede influenciar la interacción de la molécula con los electrodos, alterando la temperatura de Kondo.<sup>47</sup> Por último, el efecto túnel entre los orbitales moleculares y el SS produce una conductancia diferencial negativa en uniones de Cu (111) con un STM cuya punta está terminada en un fullereno, contrario a las expectativas.<sup>48</sup> Esta propiedad es de gran interés para el mundo de la electrónica y hoy en día es explotada en dispositivos MOS (semiconductor de óxido metálico) para memorias de bajo consumo e interruptores rápidos. Con todos estos resultados experimentales sabemos que los SS juegan un papel fundamental en el transporte electrónico.



**Figura 3.1:** (Izquierda) Factor de potencia en materiales termoeléctricos 2D y 3D. Para el Sn-BSTS, la línea roja punteada representa el factor de potencia del estado de superficie<sup>18</sup> (Derecha) Dispersión del estado de superficie de Au(111) medido con ARPES. Podemos ver el estado Shockley aproximadamente 0.5 eV por debajo del nivel de Fermi.<sup>45</sup>

Los dispositivos experimentales en nanoelectrónica utilizan electrodos de oro casi siempre, o si no, de platino. Desgraciadamente, los cálculos y simulaciones no han incorporado hasta la fecha los estados SS, por lo que se desconoce su relevancia en las propiedades de transporte. El objetivo de este capítulo es estudiar las condiciones que necesitamos introducir en la simulación para capturar estos estados de manera precisa, además de comprobar su impacto en las propiedades termoeléctricas de uniones moleculares de oro (111). Para ello, lo primero que queremos destacar es que la mayoría de simulaciones en el pasado se han realizado sin introducir los orbitales  $5d$  del oro en la capa de valencia para mantenerlas manejables desde el punto de vista computacional como explicaremos más adelante. Sin embargo, nosotros encontramos que los SS solo aparecen en las superficies (111) del oro cuando estos orbitales son incluidos explícitamente en la valencia. Tras esto, demostramos que los SS son fundamentales para determinar de manera correcta la conductancia y potencia termoeléctrica de uniones moleculares de oro, ya que estos aparecen como un pico muy fino justo debajo del nivel de Fermi tanto en la densidad de estados como en la función de transmisión. Estos estados sobreviven a la adsorción de diferentes átomos como metales alcalinos o  $\text{CO}_2$  simplemente desplazándose en energía.<sup>49,50</sup> En otras palabras, estos átomos juegan el papel de dopantes para el SS del oro. El papel fundamental del SS en la función de transmisión de la unión molecular, junto con la naturaleza dopante de estos átomos puede ser la responsable de la larga variabilidad observada en el campo de la electrónica molecular. Sin embargo, la identificación de este estado y los factores principales en su posición pueden permitirnos controlarlo a voluntad, tuneando de esta forma las propiedades termoeléctricas de la unión y convirtiendo un problema en una ventana de oportunidades. Por último, surge la

gran pregunta ¿puede ser el SS la fuente de la enorme divergencia que observamos entre teoría y experimento en la literatura? Responderla será el objetivo de este capítulo. Para ello, presentamos ahora simulaciones de transporte *ab initio* en uniones de oro (111) para ilustrar la relevancia de los SS. Hemos escogido la molécula bencenodiamina (BDA) como barrera, ya que ha sido estudiada en profundidad en el pasado, tanto experimental como teóricamente.<sup>51</sup>

## 3.2 Estados Shockley en uniones de Au (111)

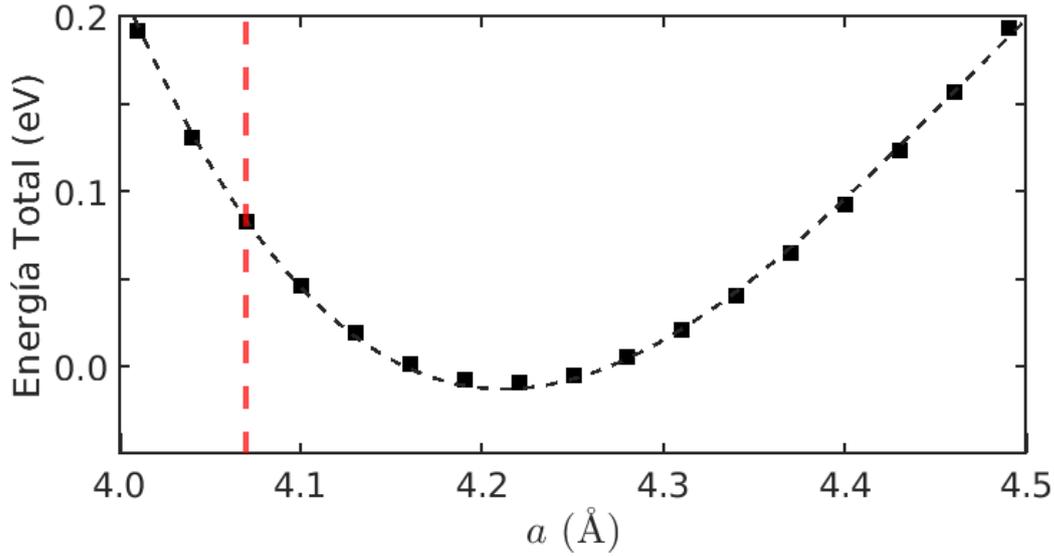
### 3.2.1 Detalles del cálculo

Hemos realizado simulaciones DFT de la molécula BDA entre electrodos de oro crecidos en la dirección (111) con el programa SIESTA<sup>32</sup>. Usamos una implementación GGA con la parametrización PBE para el potencial de intercambio-correlación.<sup>31</sup> Incluimos una base de estados doble  $\zeta$  polarizada optimizada en nuestro cálculo, con los siguientes orbitales en valencia y sus correspondientes radios de corte  $r_c$  en unidades del radio de Bohr para cada átomo: Oro: 8.009, 6.008 (6s), 9.075 (6p) y 4.078, 2.946 (5d). Hidrógeno: 7.026, 4.104 (1s). Carbono: 7.086, 3.519 (2s), 7.086, 3.793 (2p). Nitrógeno: 7.057, 2.942 (2s) y 7.057, 3.171 (2p). Para los cálculos en los que los orbitales 5d están en el core dejamos los radios de los orbitales 6s y 6p intactos. La interacción de los estados de valencia con los electrones del core se incluye mediante pseudopotenciales obtenidos del trabajo de Rivero et al.<sup>52</sup> Las integrales en el espacio real han sido calculadas en un mallado definido con un *cutoff* de 400 Ry.

Para obtener las propiedades de transporte, la simulaciones se realizan en dos pasos. En el primero, obtenemos la estructura relajada de la molécula en la unión utilizando el método de gradientes conjugados hasta que las fuerzas son menores que 0.02 eV/Å. Para ello, definimos una celda unidad periódica que incluye dos electrodos de oro formados por 144 átomos cada uno (9 capas de 16 átomos), con la correspondiente molécula entre ellos. En el segundo paso, dedicado a obtener la respuesta termoeléctrica de la unión, la estructura relajada se conecta a otras seis capas ideales de oro a cada lado para obtener el Hamiltoniano electrónico, que es utilizado por GOLLUM para los cálculos de transporte.

### 3.2.2 Posición del estado Shockley

Empezamos nuestra discusión con el análisis de la posición en energía del estado Shockley para una superficie de oro (111). Para ello, nuestro primer paso es construir una superficie periódica en las direcciones perpendiculares a la de transporte y de treinta capas en esta (*slab*) para obtener su constante de red en la implementación GGA (Figura 3.2).



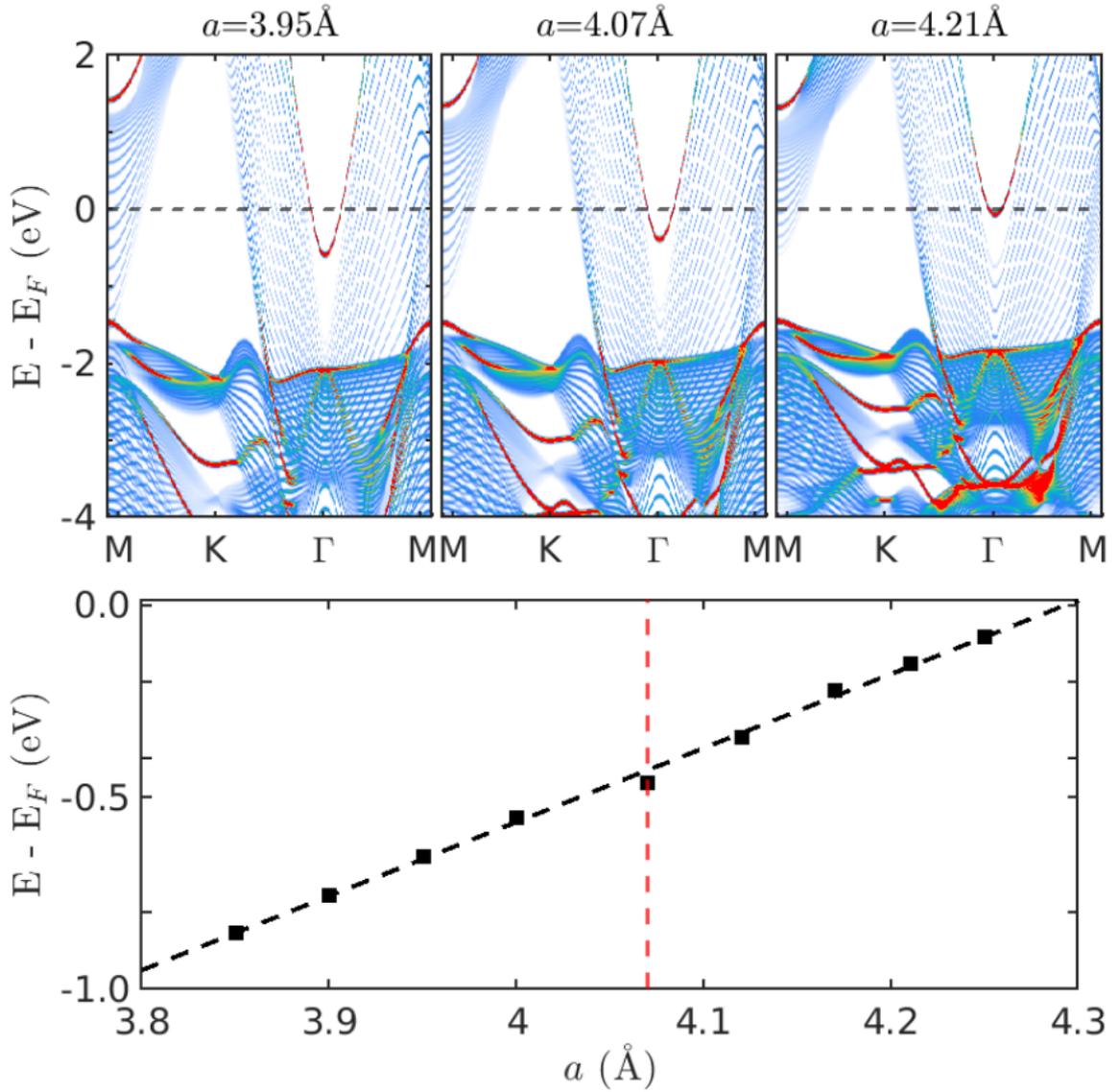
**Figura 3.2:** Energía total del sistema frente a constante de red. El mínimo de esta curva denota la posición de equilibrio  $a = 4.21$  Å. La línea punteada roja muestra la constante de red experimental.

Observamos que dicho valor ( $a = 4.21$  Å), correspondiente al mínimo de energía de la curva, difiere en gran medida del obtenido experimentalmente ( $a = 4.07$  Å), lo que puede tener un gran impacto en la existencia y posición de un estado de superficie. Para determinar ese impacto, calculamos la estructura de bandas a lo largo del camino MKTM proyectada sobre el átomo de superficie del *slab* para las distintas constantes de red del oro (Figura 3.3).

**Resaltamos que la posición correcta del SS, aproximadamente 0.5 eV por debajo del nivel de Fermi, solo se obtiene si introducimos en la simulación el valor experimental de la constante de red.** Además, observamos como al reducir el valor de dicha constante, equivalente a aplicar presión desde el punto de vista experimental, la posición del SS se desplaza hacia energías menores de manera lineal. En particular, obtenemos que la diferencia de energía entre la posición del SS experimental y la obtenida con la constante de red GGA es del orden de 0.3 eV. Este resultado es de gran importancia, ya que si utilizásemos en las simulaciones de transporte la constante obtenida para GGA, el SS se encontraría justo por debajo del nivel de Fermi, pudiendo tener un gran impacto ficticio en las propiedades termoeléctricas del sistema. Desgraciadamente, las presiones necesarias para desplazar el SS una cantidad apreciable se encuentran en el orden de los cientos de GPa, haciendo que sea impracticable experimentalmente, ya que los electrodos se romperían bajo tanto estrés.

### 3.2.3 Longitud de decaimiento del estado Shockley

Además de su posición en energía, otro rasgo característico de un estado de superficie, a diferencia de uno de volumen, es el decaimiento exponencial de su función de onda elec-

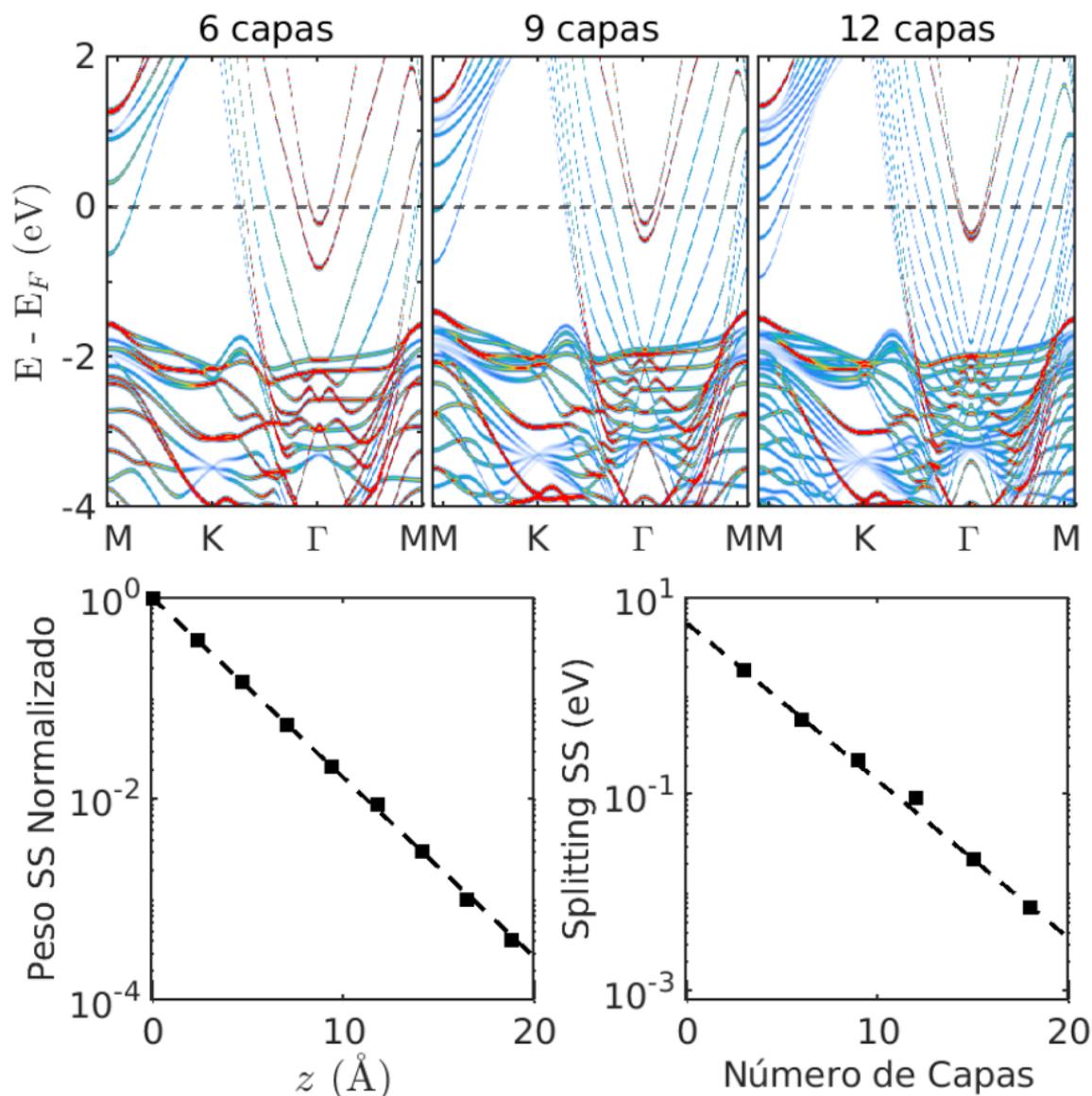


**Figura 3.3:** (Arriba) Estructura de bandas a lo largo del camino MKTM proyectada sobre el átomo de superficie del *slab* para distintas constantes de red  $a$ . En todos los casos el SS se observa como el fondo de una parábola en el punto  $\Gamma$  (Abajo) Posición del estado Shockley frente a la constante de red del oro. Observamos que para el valor experimental  $a = 4.07 \text{ \AA}$ , marcado con una línea roja punteada, el SS se encuentra en el valor obtenido con ARPES ( $-0.47 \text{ eV}$ ).

trónica con la distancia. Este último está caracterizado por una longitud de decaimiento  $\xi$  de la forma:

$$\Psi(z) = A \cdot \exp\left(-\frac{z}{\xi}\right) \quad (3.1)$$

donde  $z$  representa la distancia de un punto a la superficie del *slab*, que hemos tomado como origen ( $z = 0$ ). Para estudiarlo, proyectamos la estructura de bandas a lo largo del camino MKTM sobre cada una de las capas del sistema y obtenemos el peso del estado Shockley para cada caso (Figura 3.4).



**Figura 3.4:** (Arriba) Estructura de bandas a lo largo del camino MKTM proyectada sobre el átomo de superficie de un *slab* con distintos números de capas. En todos los casos observamos un *splitting* en el fondo de la parábola que caracteriza al SS (Abajo Izquierda) Peso del SS normalizado frente a la distancia a la superficie del *slab*. El ajuste exponencial nos da una longitud de decaimiento de  $\xi = 2.43 \text{ \AA}$ . (Abajo Derecha) *Splitting* del SS frente al número de capas del *slab*.

Observamos que debido a la alta longitud de decaimiento  $\xi = 2.43 \text{ \AA}$ , en consonancia con resultados teóricos previos,<sup>53</sup> el peso del SS disminuye lentamente, tomando valores considerables incluso a  $10 \text{ \AA}$  de la superficie. Este resultado es importante, ya que para sistemas con un grosor inferior a esta distancia, los SS de los extremos podrían interactuar entre sí, separándose en un estado *bonding* y otro *antibonding* que se desplazan hacia abajo y hacia arriba en energía respectivamente, lo que tendría un gran impacto en el transporte.

Para estudiar este desplazamiento, al que denominaremos *splitting*, calculamos la estructura de bandas a lo largo del camino MKTM proyectada sobre el átomo de superficie de un *slab* con distinto número de capas (Figura 3.4).

**En los sistemas con un menor número de capas, la banda que anteriormente se correspondía con el SS, ahora se separa en dos que provienen de la interacción de los SS que el *slab* tiene en sus extremos.** Esta separación, al igual que sucedía con el peso del SS, decae de manera exponencial a medida que el tamaño del sistema aumenta, pasando de tomar valores del orden del eV para 6 capas a meV para 20 capas. Por esa razón, todas las simulaciones de ahora en adelante se realizarán con un *slab* de 30 capas, en el que el *splitting* es del orden de  $10^{-5}$  eV, equivalente al ensanchamiento de los niveles electrónicos para una temperatura de 1 K.

Ahora que ya conocemos la constante de red correcta para nuestra simulación y hemos caracterizado brevemente el estado de superficie, el siguiente paso es estudiar la influencia de los distintos orbitales atómicos en la existencia del SS.

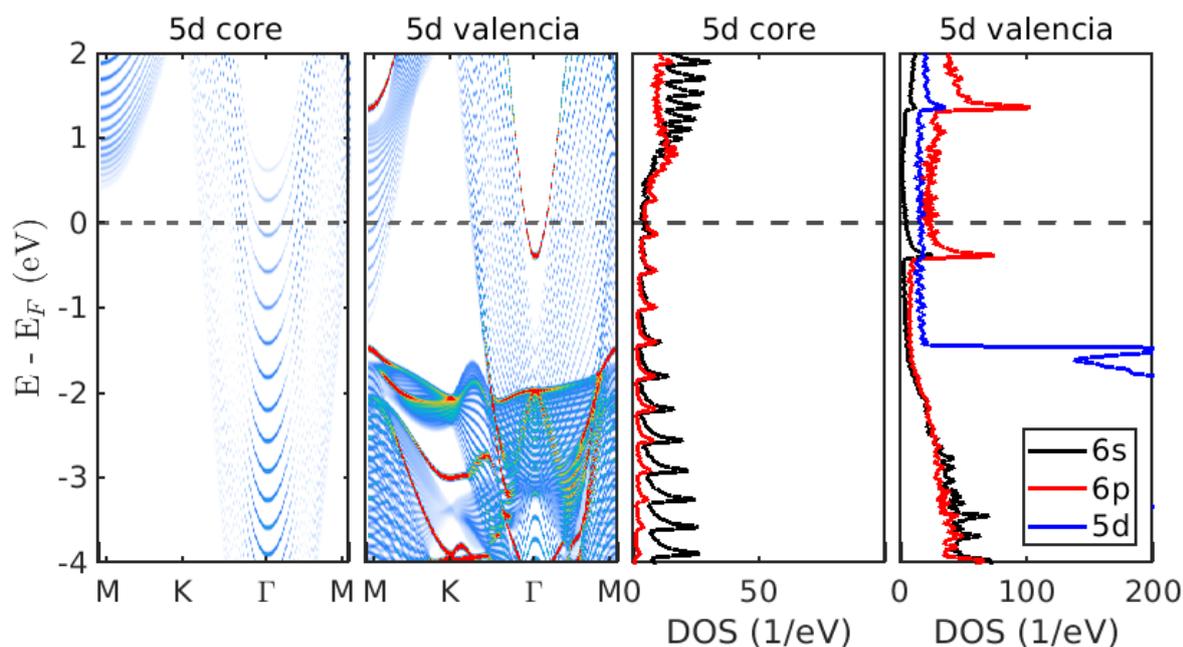
### 3.2.4 Influencia de los orbitales $5d$ del oro en la existencia del estado Shockley

La configuración electrónica de todos los materiales en los que el SS se ha medido experimentalmente (Au, Ag, Cu...) es muy parecida, con capas  $s$  y  $d$  semillenas. Estas últimas, desgraciadamente, han sido ignoradas en las simulaciones *ab initio* de transporte a través de uniones de oro para mantenerlas computacionalmente manejables, lo que puede explicar por qué en ellas no observamos este estado.<sup>51,54</sup> La lógica detrás de esta decisión es que la parte superior de las bandas  $5d$  se encuentra 1-2 eV por debajo del nivel de Fermi, y por tanto su impacto en las propiedades de transporte a bajo voltaje debería ser despreciable. Sin embargo, veremos que esto no siempre es así.

Para demostrarlo, representamos la estructura de bandas a lo largo del camino MKTM del *slab* de oro proyectada en el átomo de superficie para el caso en que los orbitales  $5d$  están en valencia o en core (Figura 3.5).

Lo primero que observamos en la densidad de estados (DOS) es que las bandas situadas 1-2 eV por debajo del nivel de Fermi provienen de los orbitales  $5d$  del oro, por lo que desaparecen cuando introducimos estos orbitales en el core. Pero además también desaparece el SS y el estado situado 2 eV por encima del nivel de Fermi en el punto M. Esto es sorprendente ya que ambos estados provienen mayoritariamente de los orbitales  $6p$  del oro, en consonancia con cálculos teóricos previos.<sup>55</sup>

Este último estado no tiene un gran impacto en las propiedades termoeléctricas de la unión debido a su lejanía con el nivel de Fermi y a que la mayoría de estos cálculos se realizan sobre el punto  $\Gamma$ , por lo que la simplificación de eliminar los orbitales  $5d$  de la valencia en este caso parece razonable. Por el contrario, la presencia del SS tan cerca del nivel de Fermi implica que puede jugar un papel fundamental en las propiedades de transporte del sistema como veremos más adelante. **Concluimos entonces que introducir los estados**



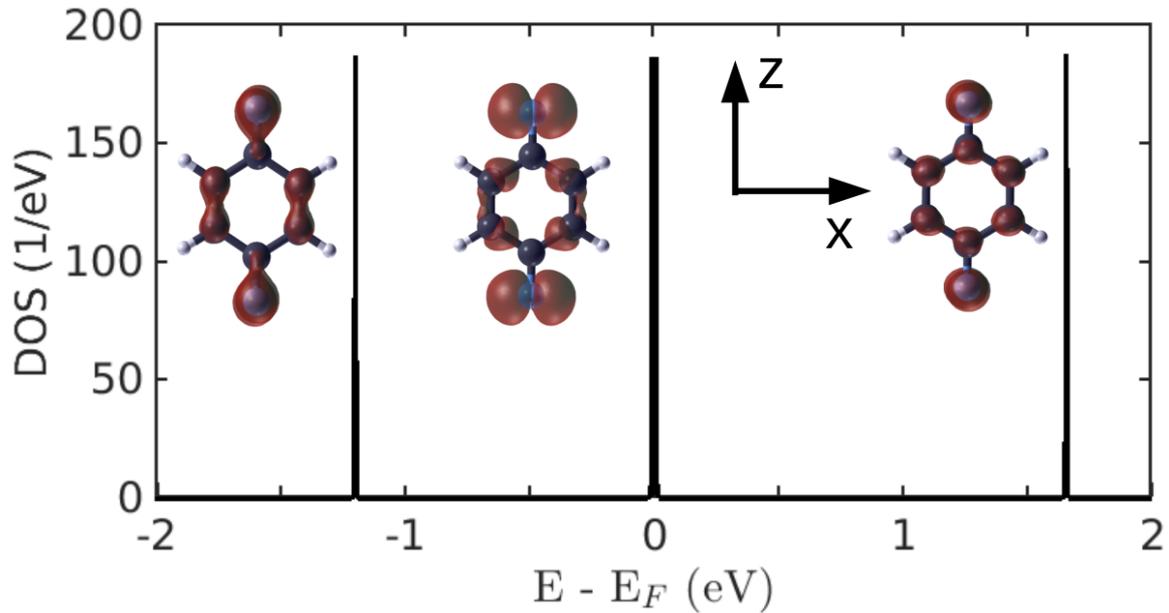
**Figura 3.5:** Estructura de bandas de una superficie de Au (111) proyectada en el átomo de superficie a lo largo del camino MK $\Gamma$ M para el sistema en que los orbitales 5d están incluidos en core (izquierda) o en valencia (centro izquierda). Observamos como solo para el caso en que los electrones 5d estén en valencia el SS aparece como el fondo de una parábola en el punto  $\Gamma$ . Densidad de estados correspondiente a la estructura de bandas con los orbitales 5d en core (centro derecha) y en valencia (derecha).

**5d en valencia es imprescindible para capturar de manera correcta toda la física del sistema, por lo que todos los cálculos de ahora en adelante se realizarán de esta forma.**

### 3.2.5 Estructura electrónica de BDA aislada

Ahora que ya hemos estudiado las propiedades de los electrodos y las condiciones para capturar de manera correcta el SS, es muy importante también conocer las de la molécula aislada. Para ello, representamos su DOS en regiones energéticas próximas al nivel de Fermi y usamos la proyección espacial de la densidad de estados (densidad de estados local, LDOS) para entender donde está localizada espacialmente cada una de las estructuras observadas (Figura 3.6).

Para el caso de BDA, la mayor contribución al HOMO, situado 1.2 eV por debajo del nivel de Fermi, proviene de los orbitales  $2p_z$  del nitrógeno y del carbono, cuya característica forma, i.e. dos lóbulos que se extienden en las dos direcciones del plano  $z$ , se puede observar en la LDOS. Estos lóbulos están orientados uno directamente hacia el otro en los extremos de la molécula, haciendo que la interacción entre el carbono y el nitrógeno sea muy fuerte y provocando que este último atraiga la carga del primero, localizándola entre ambos (enlace de tipo  $\sigma$ ). Esta alta localización tiene un gran impacto en las propiedades de transporte de



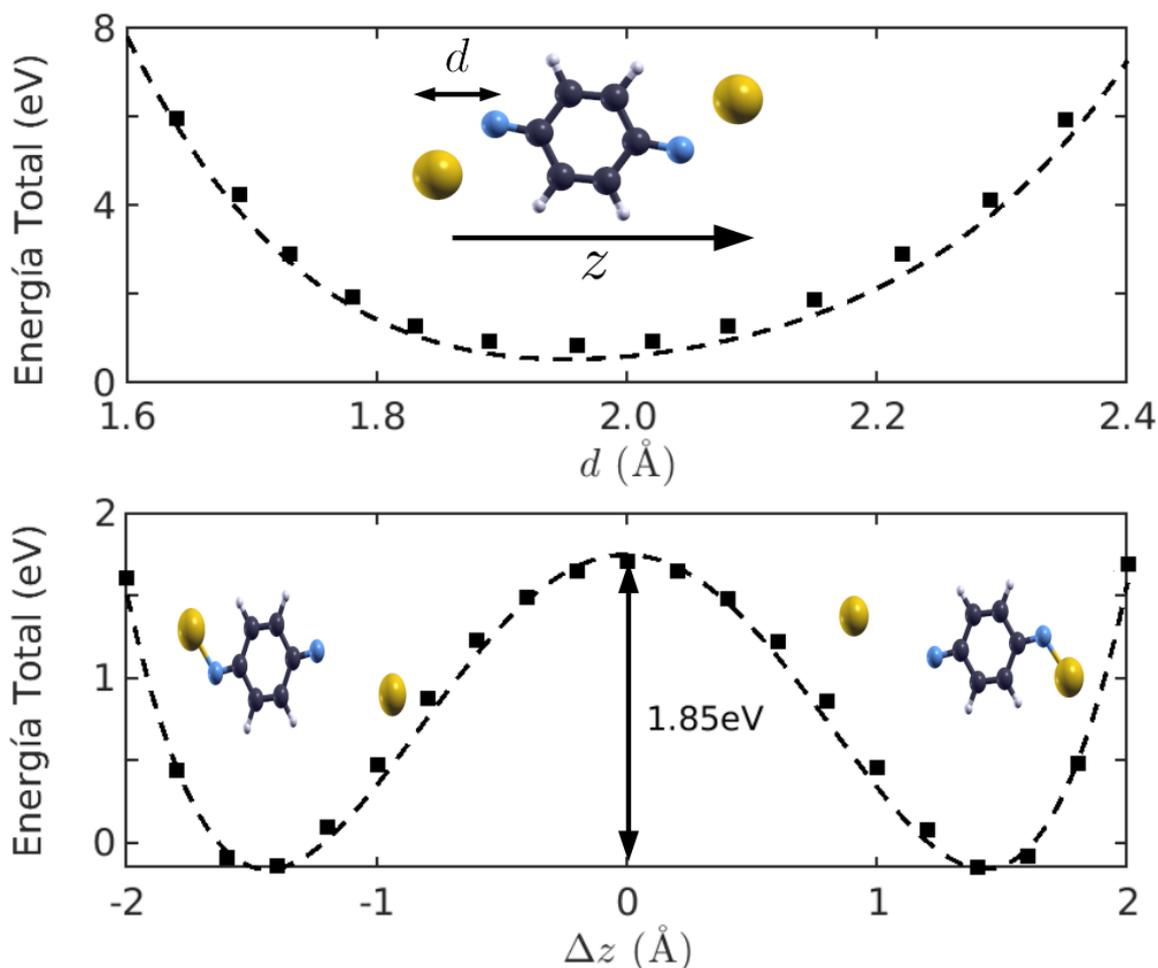
**Figura 3.6:** Densidad de estados de una molécula BDA aislada a una temperatura de electrónica de 10 K. A la izquierda de cada pico podemos observar su LDOS correspondiente para un valor de isosuperficie de  $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ . Las esferas de color negro, azul y blanco se corresponden con los átomos de carbono, nitrógeno e hidrógeno respectivamente.

la unión como veremos más adelante.

Si pasamos ahora al LUMO, situado  $1.8 \text{ eV}$  por encima del nivel de Fermi, esta contribución proviene de los orbitales  $2p_y$  del nitrógeno y el carbono cuya forma característica también observamos en la LDOS. A diferencia del caso anterior, estos lóbulos se orientan de forma paralela entre sí, dando lugar a un enlace de tipo  $\pi$  entre el nitrógeno y el carbono que no produce una fuerte localización de carga entre ambos, sino que la mayoría de esta se queda sobre el primero.

Por último, también destacan dos picos muy próximos entre sí, prácticamente al nivel de Fermi, cuya influencia en las propiedades termoeléctricas de la unión puede ser determinante. La aparición de estos estados, normalmente conocidos como *dangling bonds*, se debe a que los nitrógenos de los extremos de la molécula no se encuentran pasivados, faltándoles para ello dos hidrógenos en cada extremo. Por esta razón, esperamos que cuando la molécula se enlace a los electrodos, la pasivación de los nitrógenos con el oro haga desaparecer estos estados. A diferencia del caso anterior, la mayor contribución a ellos proviene de los orbitales  $2p_x$  del nitrógeno y el carbono, los cuales, al igual que sucedía para el LUMO, también forman un enlace de tipo  $\pi$  donde la mayoría de la carga se queda localizada sobre el primero.

Conociendo ahora la estructura electrónica de la molécula aislada, podemos pasar a estudiarla cuando esta interacciona con los electrodos. Con ese objetivo, nuestro primer paso consistirá en encontrar la distancia de equilibrio (la de mínima energía) entre los átomos de oro de los electrodos y los átomos de nitrógeno en los extremos de la molécula.

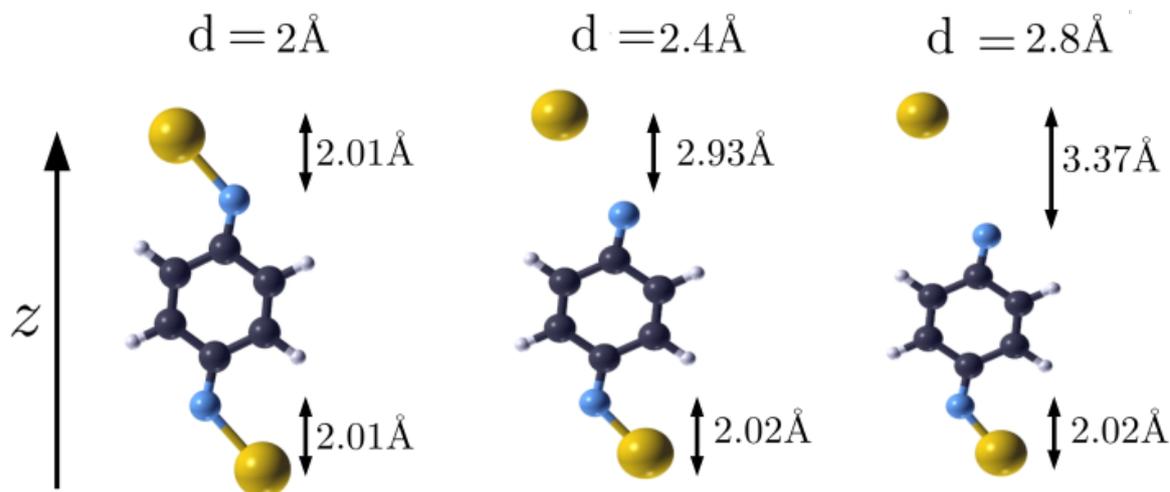


**Figura 3.7:** (Arriba) Energía total del sistema mostrado en la parte superior de la figura frente a la distancia oro-nitrógeno  $d$ . El mínimo de esta curva denota la posición de equilibrio  $d = 2$  Å. (Abajo) Energía total del sistema frente a la posición de la molécula en la unión, donde la posición cero es la mostrada en la gráfica superior y  $\Delta z$  denota el desplazamiento de la molécula respecto a esta. Los dos mínimos de los extremos se corresponden con la unión de la molécula con el átomo de oro de la izquierda o derecha respectivamente.

### 3.2.6 Estructura geométrica del sistema oro-BDA

Para ello, situamos la molécula entre dos átomos de oro que se encuentran separados de los nitrógenos de sus extremos una distancia  $d$  y calculamos la energía total del sistema después de permitir una relajación de fuerzas hasta valores inferiores a  $0.02$  eV/Å (Figura 3.7). Posteriormente, este cálculo se repite mientras los átomos de oro se van separando de la molécula en pasos de  $0.1$  Å en la dirección transversal, extrayendo así una curva de energía total del sistema frente a distancia oro-nitrógeno. De esta forma, obtenemos una distancia de equilibrio de aproximadamente  $2$  Å, en consonancia con resultados teóricos previos.<sup>56</sup>

Cabe destacar que en los experimentos, la configuración simétrica de la figura 3.7, en la que la molécula se queda equidistante a ambos electrodos a medida que los vamos separan-



**Figura 3.8:** Configuración final del sistema mostrado en la gráfica 3.7 después de los 500 pasos de dinámica molecular para las distancias iniciales  $d = 2 \text{ \AA}$ ,  $d = 2.4 \text{ \AA}$  y  $d = 2.8 \text{ \AA}$ . Observamos para todos los casos la distancia de equilibrio Au-Nitrógeno de aproximadamente  $2 \text{ \AA}$ .

do, no ocurre, sino que esta acaba pegándose a uno de ellos. Para entender este resultado, desplazamos la molécula con sus coordenadas relajadas hacia uno u otro de los átomos de oro y calculamos la energía total del sistema para cada configuración espacial (Figura 3.7).

Observamos que el sistema tiene dos mínimos separados por una barrera energética de  $1.85 \text{ eV}$  para ambos casos. Estas posiciones de mínima energía se corresponderán con la unión de la molécula al átomo de oro de la izquierda y la derecha respectivamente, por lo que para distancias oro-nitrógeno pequeñas no aparecerán ya que la molécula se encuentra unida a ambos al mismo tiempo. Es importante notar que debido a la simetría del sistema y a que la relajación de coordenadas se realiza a temperaturas muy próximas al cero absoluto, la posición inicial de la molécula relajada es un punto de equilibrio inestable. Esta posición no se podría dar en el caso de sistemas reales ya que cualquier fluctuación térmica empujaría a la molécula hacia uno de los dos mínimos de energía, uniéndolas a uno de los dos átomos del oro, como vemos en los experimentos.

Para comprobarlo, exploramos tres configuraciones iniciales diferentes utilizando dinámica molecular (DM) *ab initio* con el programa SIESTA y los parámetros descritos al principio de este capítulo. Estas configuraciones iniciales consisten en la molécula relajada en su posición metaestable para tres distancias oro-nitrógeno distintas,  $d = 2.0 \text{ \AA}$ ,  $d = 2.4 \text{ \AA}$  y  $d = 2.8 \text{ \AA}$ , siendo la primera de ellas la distancia de equilibrio calculada anteriormente. Las simulaciones se llevaron a cabo utilizando un termostato Nosé, con una temperatura inicial y final fijada en  $T = 300 \text{ K}$ , y donde la distancia entre los dos átomos de oro se mantiene fija, pero se permite a la molécula moverse libremente para cada paso de la simulación. Para cada configuración se han realizado 500 pasos de dinámica molecular con una longitud de paso temporal de  $1 \text{ fs}$  (Figura 3.8).

En consonancia con los resultados de la figura 3.7, observamos que para distancias iniciales oro-nitrógeno próximas a la de equilibrio, la molécula se encuentra unida a ambos electrodos a la vez, por lo que las fluctuaciones térmicas no lo empujarán hacia uno o el otro (el equilibrio inestable se transformaría en uno estable). Por el contrario, a medida que vamos alejando los átomos de oro, la molécula no puede seguir unida a ambos al mismo tiempo ya que la tensión la rompería. Por esta razón, el sistema evoluciona desde la posición inestable a uno de los equilibrios estables en energía, quedándose pegada solamente a uno de los electrodos mientras se aleja del otro (notar que la distancia al electrodo al que se pega es la de equilibrio calculada anteriormente).

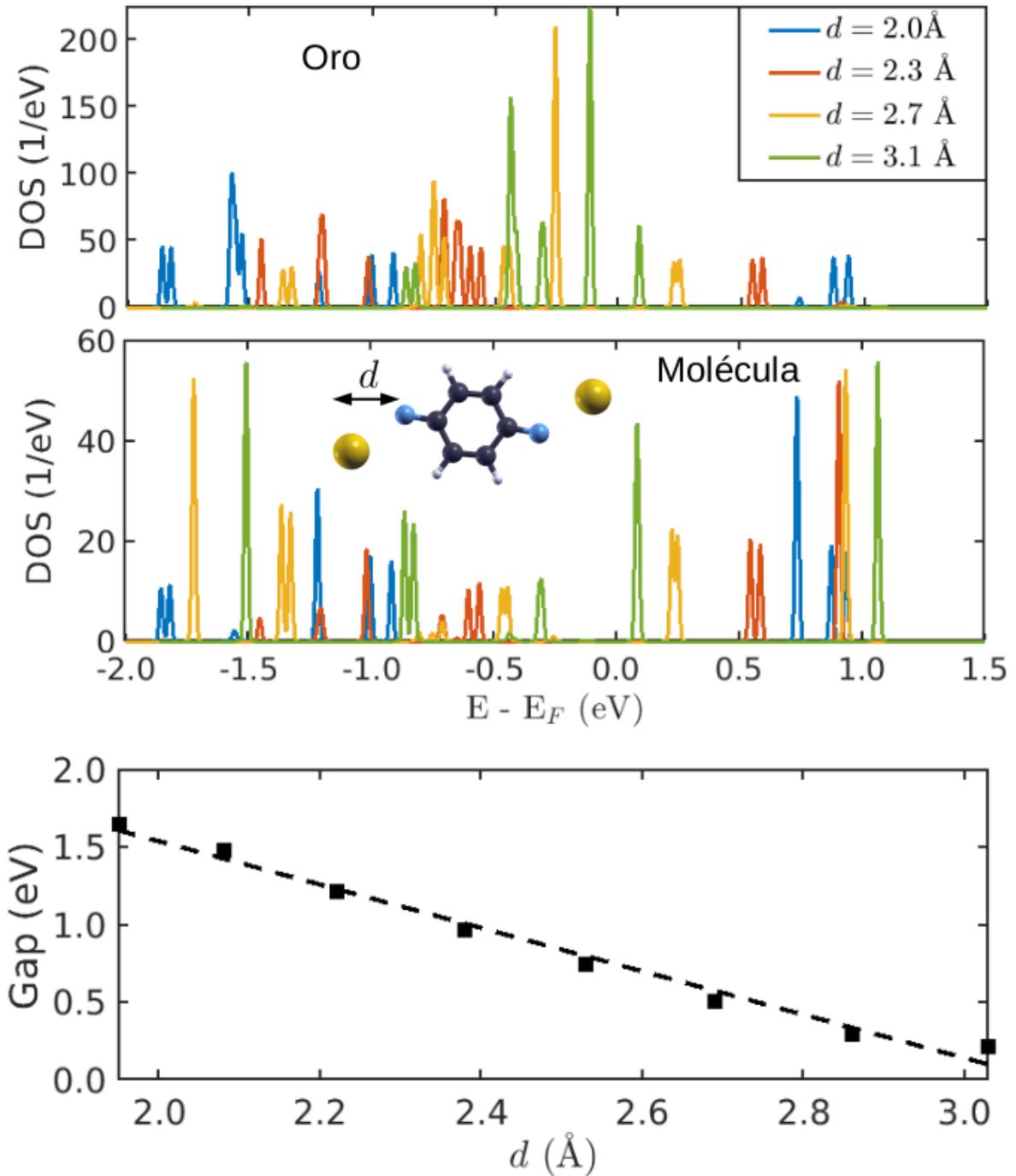
### 3.2.7 Estructura electrónica del sistema oro-BDA

Ahora que ya conocemos la posición de equilibrio de la molécula entre los electrodos y hemos estudiado brevemente el efecto que estos tienen sobre la dinámica del sistema, es muy importante también conocer su impacto en las propiedades electrónicas de este. Para ello, representamos la densidad de estados proyectada (PDOS) sobre los átomos de oro de los extremos y sobre todos los de la molécula BDA para el sistema mostrado en la figura 3.7.

Lo primero que observamos es que para distancias grandes, donde la interacción de la molécula y el oro es pequeña, seguimos encontrando dos picos muy cercanos al nivel de Fermi debido a que los enlaces libres del nitrógeno aún no están pasivados. Por el contrario, para valores próximos a la distancia de equilibrio ( $d \sim 2 \text{ \AA}$ ), la interacción de los orbitales  $2p_x$  del nitrógeno con los  $5d$  del oro hace que uno de estos estados se desplace hacia energías mayores mientras que el otro lo hace hacia más pequeñas, abriendo así un gap. En particular este crece de manera inversamente proporcional a la distancia oro-nitrógeno. Además, esta interacción también produce que los estados que antes se encontraban altamente localizados en el nitrógeno se extiendan hacia el oro.

Si pasamos ahora a analizar el LUMO de la molécula aislada, vemos que este se ha desplazado aproximadamente 0.5 eV hacia abajo en energía debido a la interacción de los orbitales  $2p_y$  del nitrógeno con los  $5d$  del oro. A diferencia del caso anterior, este estado se encuentra altamente localizado en la molécula, como podemos observar en la pequeña contribución a él del oro. Esta alta localización juega un papel fundamental en las propiedades de transporte del sistema como veremos más adelante.

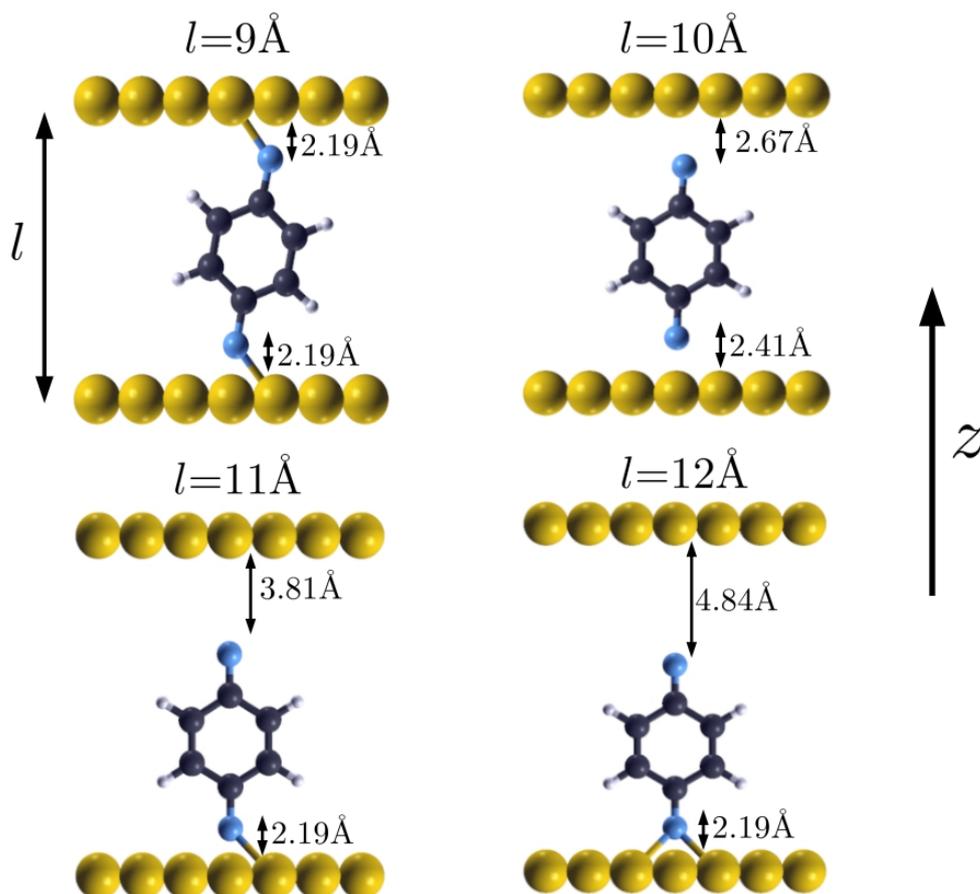
Por último, si estudiamos el HOMO de la molécula aislada, observamos que este se ha desplazado aproximadamente 0.3 eV hacia arriba en energía debido a la interacción de los orbitales  $2p_y$  del nitrógeno con los orbitales  $5d$  del oro. En este caso este desplazamiento es más dependiente de la distancia entre electrodos, ya que la hibridación entre el oro y el nitrógeno es mucho más fuerte, como observamos en la gran contribución que tiene la DOS del oro a este estado.



**Figura 3.9:** (Arriba) Densidad de estados del sistema proyectada sobre los átomos de oro para distintas distancias oro-nitrógeno, siendo  $d = 2$  Å la distancia de equilibrio. (Centro) Densidad de estados del sistema proyectada sobre los átomos de la molécula BDA para distintas distancias oro-nitrógeno. En la parte superior se representa un esquema del sistema bajo estudio. (Abajo) Gap electrónico de la molécula en función de la distancia oro-nitrógeno.

### 3.2.8 Estados Shockley en uniones de oro (111)

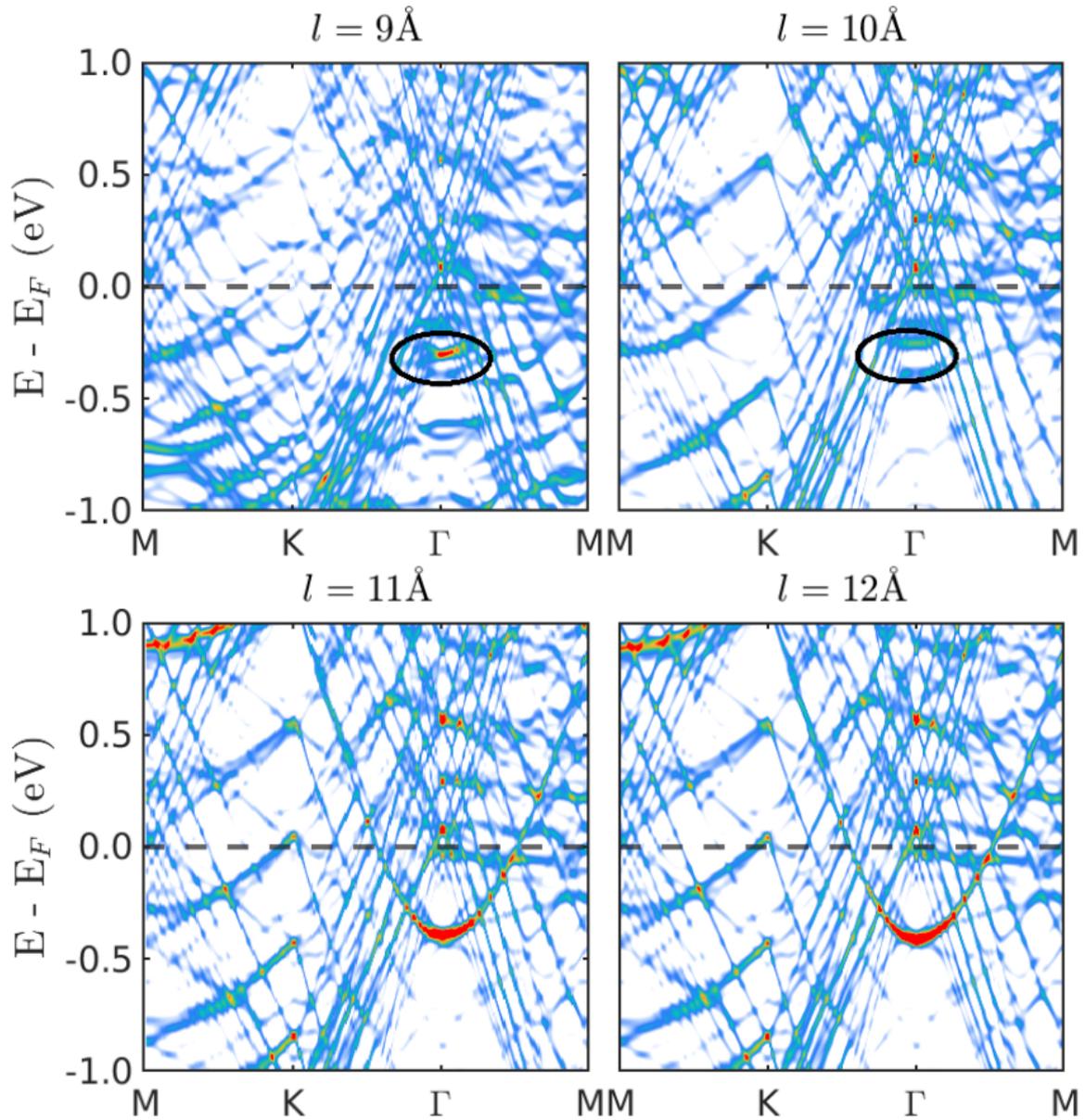
Conociendo ahora la estructura electrónica de la molécula aislada y como esta cambia al interactuar con el oro, podemos pasar a estudiar sus propiedades en la unión molecu-



**Figura 3.10:** Vista lateral de la unión molecular de BDA entre electrodos de oro para distintas distancias entre electrodos  $l$ . Las esferas negras, azules, blancas y amarillas representan los átomos de C, N, H y Au, respectivamente. Las distancias oro-nitrógeno se muestran en la figura y la dirección  $z$  representa la de transporte.

lar. Para ello, construimos dos electrodos de oro de 9 capas cada uno, separados por una distancia  $l$  e introducimos entre ellos la molécula que hará de puente (Figura 3.10). Para las distancias, tomamos un valor inicial de  $l = 9 \text{ \AA}$  que se corresponde con la distancia oro-nitrógeno de equilibrio y permitimos una relajación de fuerzas en el sistema hasta valores inferiores a  $0.02 \text{ eV/\AA}$ . Posteriormente, los electrodos se van separando en pasos de  $1 \text{ \AA}$  y se repite la relajación de coordenadas para cada caso. Este proceso se realiza hasta valores máximos de  $l = 12 \text{ \AA}$  en los que la molécula se encuentra pegada a uno de los electrodos.

Como ya sucedía para el caso de átomo, a medida que aumentamos la distancia entre electrodos, la molécula se va estirando hasta que su enlace con una de las superficies se rompe y se queda pegada a la otra. Cabe destacar que la distancia de equilibrio en este caso ( $\sim 2.2 \text{ \AA}$ ) es ligeramente superior a la obtenida para el átomo aislado ( $\sim 2 \text{ \AA}$ ), lo que nos indica que la superficie es menos atractiva. Además, tenemos que para el caso  $l = 9 \text{ \AA}$  y  $l = 11 \text{ \AA}$ , la configuración de menor energía es aquella en la que los nitrógenos se encuentran en una posición *bridge*, mientras que para  $l = 12 \text{ \AA}$  están en una *hollow*, manteniendo en



**Figura 3.11:** Estructura de bandas proyectada en un átomo de la superficie más alejada de la molécula a lo largo del camino MK $\Gamma$ MM para distintas distancias entre electrodos  $l$ . El plegamiento proviene de que la celda unidad contiene  $4 \times 4$  átomos. El círculo negro marca el desdoblamiento del SS para el caso  $l = 9 \text{ \AA}$  y  $l = 10 \text{ \AA}$ .

todas ellas la distancia de equilibrio al electrodo. Por último, observamos que para  $l = 10 \text{ \AA}$  la molécula se encuentra ligeramente estirada y comienza a desplazarse hacia uno de los electrodos, pero la tensión todavía no es suficiente como para romper el enlace con el otro, por lo que se encuentra en el centro de la unión.

Conociendo ahora la posición de equilibrio de la molécula en la unión, podemos pasar a estudiar el efecto del SS en las propiedades termoeléctricas de esta. Para ello, nuestro primer paso consiste en dibujar la estructura de bandas del sistema a lo largo del camino MK $\Gamma$ MM proyectada en uno de los átomos de la superficie más alejados de la molécula (Figura

3.11). Cabe destacar que, a diferencia del caso del *slab*, donde la celda unidad solo contenía un átomo, en este caso contiene  $4 \times 4$ , por lo que observamos un plegamiento de las bandas.

Observamos que para distancias entre electrodos grandes el SS se manifiesta como el fondo de una parábola en el punto  $\Gamma$  que se desplaza ligeramente hacia abajo en energía a medida que dicha distancia aumenta. En particular, para  $l = 12 \text{ \AA}$  este estado se sitúa tan solo 20 meV por encima del valor obtenido para el *slab*, lo que nos muestra que la interacción del electrodo con la molécula es mínima. Por el contrario, a medida que la distancia entre electrodos disminuye, la interacción de los orbitales moleculares con los del oro se vuelve cada vez más fuerte, llegando a hibridizarse y provocando un *splitting* en la banda que se correspondía al SS, lo que puede tener un impacto importante en las propiedades termoeléctricas de la unión. Para estudiarlo, calculamos la función de transmisión para la unión molecular con electrodos de oro (111) y la molécula BDA haciendo de puente entre ellos (Figura 3.12).

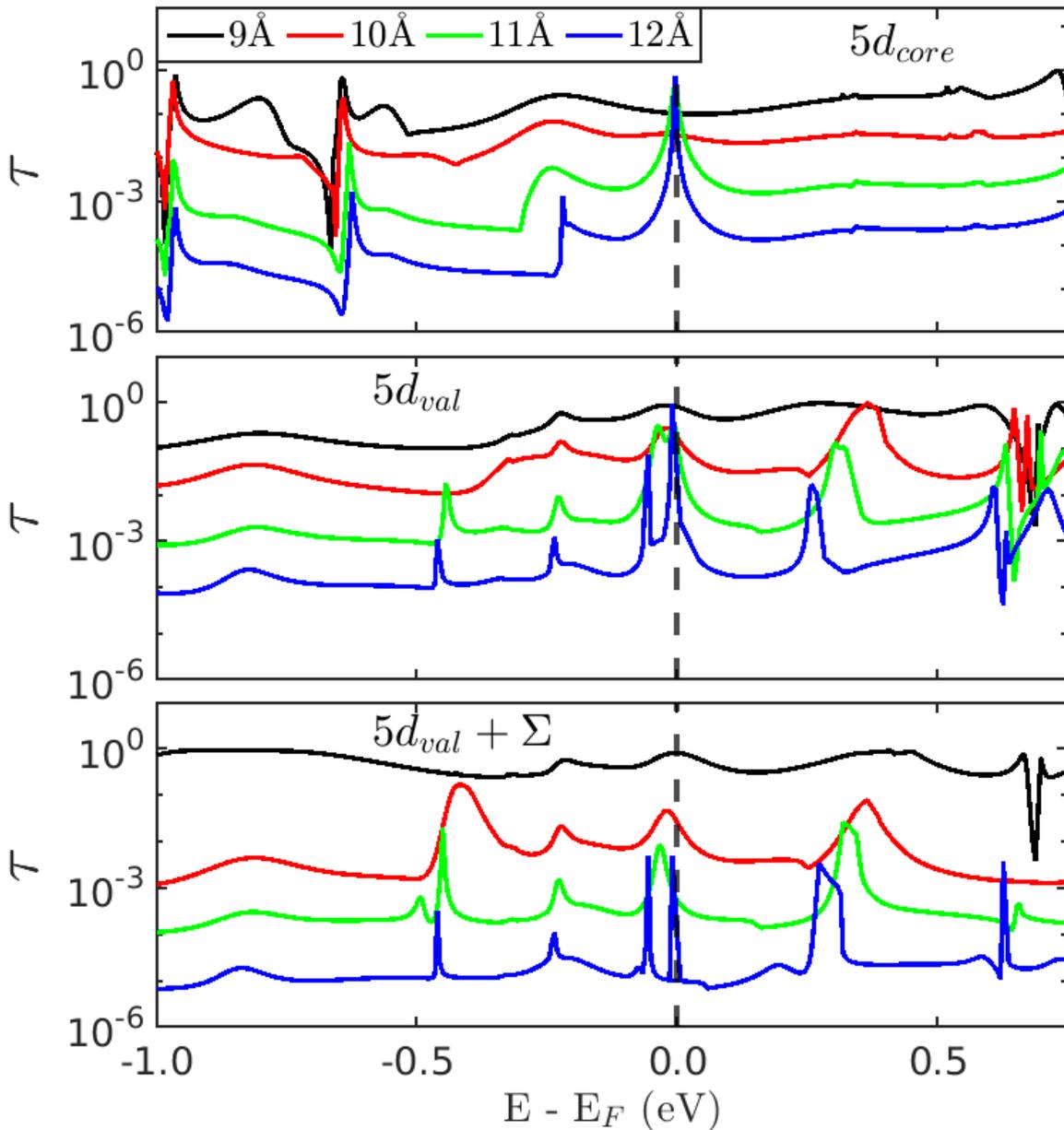
## 3.3 Influencia del estado Shockley en transporte

### 3.3.1 Función de transmisión

Los cálculos de los coeficientes de transmisión de la unión molecular se llevaron a cabo con la herramienta computacional GOLLUM. Para ello, el sistema se divide en tres partes: electrodo derecho, electrodo izquierdo y la región de *scattering* a la que denominaremos molécula extendida (EM). La capa principal escogida (ver sección 2.3.2) consiste en una celda de seis capas atómicas con  $4 \times 4$  átomos cada una. La región de *scattering* está compuesta por la molécula conectada a unas superficies de oro (111) de tres capas con  $4 \times 4$  átomos cada una. De esta forma nos aseguramos un buen emparejamiento entre el Hamiltoniano de los electrodos y el de la región de *scattering*. Los electrodos estarán compuestos por doce capas de  $4 \times 4$  átomos cada una.

Para obtener la función de transmisión tomamos un punto  $k$  (punto  $\Gamma$ ) en el plano perpendicular a la dirección de transporte, que en el caso del oro es suficiente para alcanzar convergencia. Utilizaremos para cada cálculo el Hamiltoniano obtenido por SIESTA para el caso en el que los orbitales  $5d$  están en el core ( $5d_{core}$ ) y en la valencia ( $5d_{val}$ ). Por último, para corregir la posición incorrecta del HOMO y el LUMO predicha por DFT, utilizaremos la corrección DFT+ $\Sigma$  de la que hablamos en el capítulo anterior. Para esta última, la posición de los planos imagen será  $1.5 \text{ \AA}$  hacia fuera de la última capa del electrodo, de acuerdo con cálculos teóricos previos.<sup>51</sup>

Antes de comenzar el análisis de los resultados, es importante destacar que las curvas de transmisión tienen mucha más textura que las que observamos en otros métodos computacionales como Transiesta o Kwant.<sup>39,57</sup> Esto es debido a que GOLLUM no incluye una



**Figura 3.12:** Función de transmisión para la unión molecular de la figura 3.10 para el Hamiltoniano DFT con (arriba) los orbitales  $5d$  en el core (centro) los orbitales  $5d$  en valencia y (abajo) los orbitales  $5d$  en valencia con la corrección DFT+ $\Sigma$ . La línea punteada vertical denota la posición del nivel de Fermi.

parte imaginaria ficticia que actúa como suavizado cuando calcula las funciones de Green, sino que las obtiene de manera exacta.

Teniendo esto en cuenta, observamos que los resultados obtenidos son claramente dependientes de la estructura electrónica utilizada para los átomos de oro (Figura 3.12). **En primer lugar, la presencia del SS en la superficie del oro para los casos  $5d_{val}$  hace aparecer un pico bien definido en la función de transmisión aproximadamente 0.5 eV por debajo del nivel de Fermi.** Al igual que sucedía en los cálculos de la estructura de bandas, este se desplaza ligeramente hacia arriba en energía al reducir la distancia entre

	G ( $10^{-3} G_0$ )				S ( $\mu\text{V/K}$ )			
	9 Å	10 Å	11 Å	12 Å	9 Å	10 Å	11 Å	12 Å
DFT $5d_{core}$	103	33	204	27	0.17	0.12	72.79	144.38
DFT $5d_{val}$	827	143	121	2	5.59	6.49	41.15	55.16
DFT+ $\Sigma$ $5d_{val}$	821	26	0.51	0.01	0.56	1.25	0.03	60.82

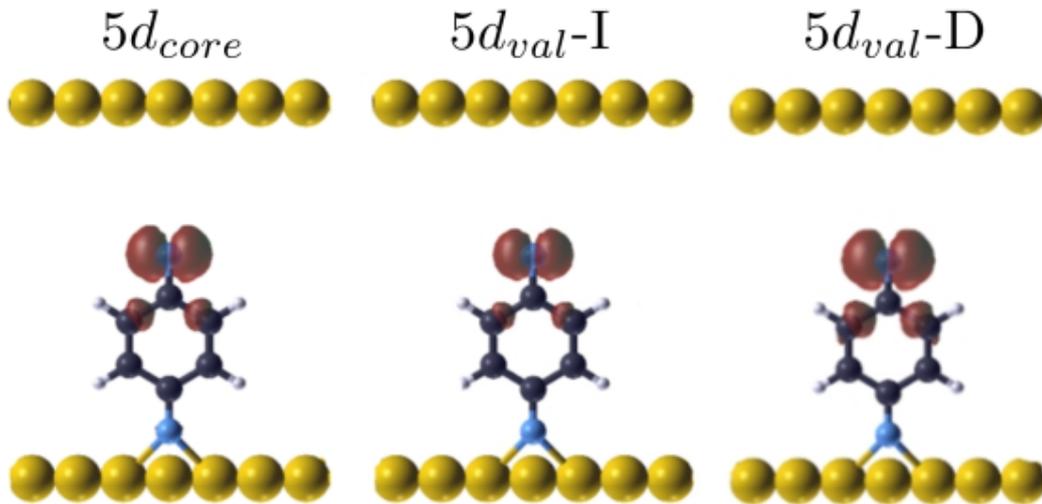
**Tabla 3.1:** Valores de conductancia y potencia termoeléctrica calculados para las funciones de transmisión mostradas en la figura 3.12

los electrodos debido a la hibridación de los estados del oro con los de la molécula. Para los casos  $l = 9 \text{ \AA}$  y  $l = 10 \text{ \AA}$ , esta hibridación es tan fuerte que los estados moleculares se ensanchan, lo que observamos como una joroba en la función de transmisión de la que hablaremos más adelante. **Esta fuerte interacción electrodo-molécula implica que la posición correcta del SS solo se obtiene tras aplicar la corrección DFT+ $\Sigma$** , a pesar de que esta no tiene un efecto directo en el Hamiltoniano de los electrodos.

En segundo lugar, tenemos que los coeficientes de transmisión calculados con los tres Hamiltonianos también difieren entre sí (Tabla 3.1). Observamos que para el caso  $5d_{core}$ , los valores de conductancia y potencia termoeléctrica calculados para distancias entre electrodos pequeñas, son menores que los obtenidos para el Hamiltoniano corregido, mientras que para distancias grandes son incluso tres órdenes de magnitud mayores. Por el contrario, para el caso  $5d_{val}$  estos valores son significativamente mayores que los obtenidos para el Hamiltoniano corregido para todas las distancias entre electrodos excepto la de equilibrio, para la cual obtenemos resultados casi idénticos (en algunos casos podemos obtener resultados cuantitativamente correctos sin la necesidad de introducir la corrección  $\Sigma$ ).

**Estas diferencias entre los resultados obtenidos con los tres Hamiltonianos se deben en gran medida a que la posición correcta de los *dangling bonds*, que aparecen cuando los electrodos están muy separados, solo se obtiene con el Hamiltoniano corregido, y un pequeño desplazamiento de estos cambia completamente el comportamiento del sistema debido a su cercanía con el nivel de Fermi** e.g. para  $l = 12 \text{ \AA}$  la diferencia en energía entre estos estados para el caso  $5d_{core}$  y el corregido es de tan solo 5 meV, mientras que la diferencia en conductancia es de tres órdenes de magnitud. Debido a la enorme importancia que los *dangling bonds* tienen en las propiedades de transporte para distancias entre electrodos grandes, nuestro siguiente paso será estudiar su resolución espacial y comparar las diferencias entre los tres Hamiltonianos.

Para ello, representamos la LDOS de estos estados para los casos  $5d_{core}$  y  $5d_{val}$  con una distancia entre electrodos de  $l = 12 \text{ \AA}$  (Figura 3.13). Para este último, debido al *splitting* del estado, representaremos por separado el pico de la izquierda, al que denotaremos I y el de



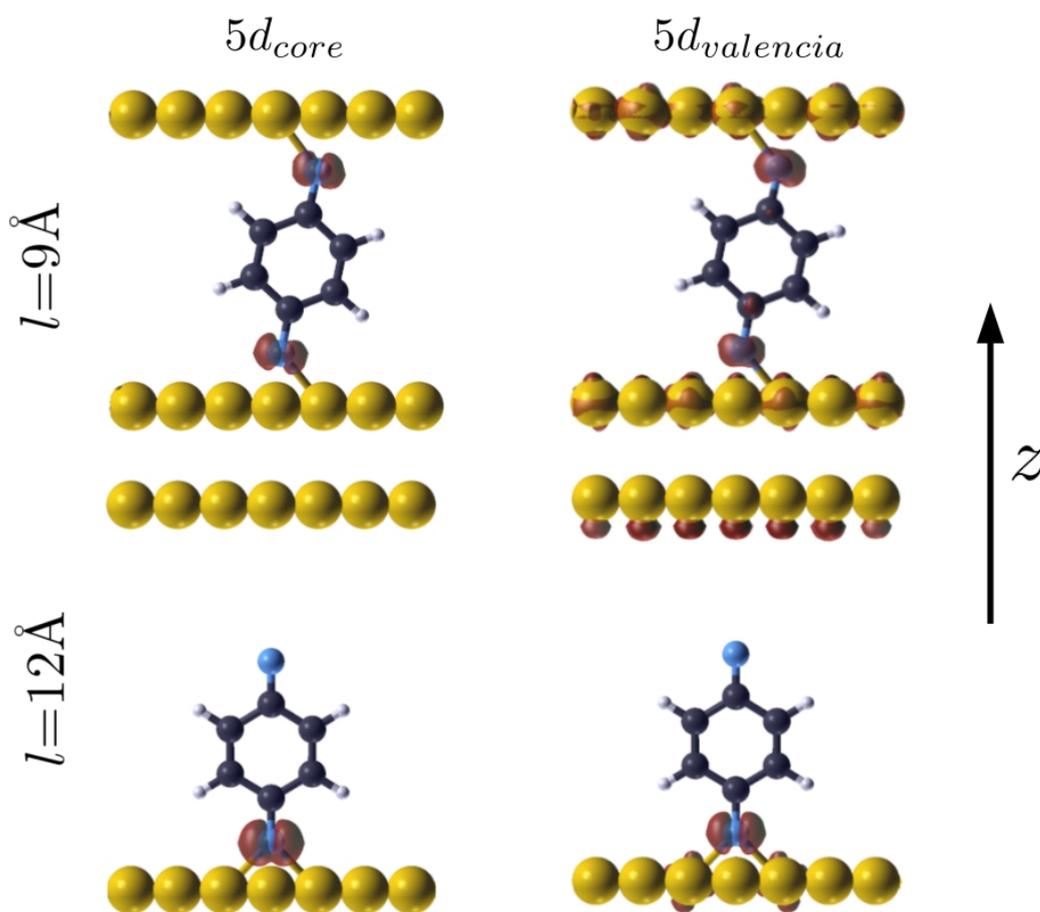
**Figura 3.13:** LDOS de los *dangling bonds* obtenidos para los Hamiltonianos  $5d_{core}$  y  $5d_{val}$  para una distancia entre electrodos  $l = 12 \text{ \AA}$  y un valor de isosuperficie de  $0.001 \text{ eV/\AA}^3$ . Para este último, debido al *splitting* de dicho estado denotamos con I el pico izquierdo y con D el derecho.

la derecha, denotado por D.

Lo primero que observamos en todos ellos es que nos encontramos ante un estado cuyo peso se sitúa completamente en la molécula, sin ninguna contribución de los electrodos, como era de esperar. Por otro lado, a diferencia del caso de la molécula aislada, en el que este estado acumulaba la mayoría de su peso en ambos extremos de la molécula, ahora este se desplaza hacia el extremo más alejado del electrodo. Esto se debe a que el nitrógeno más cercano a este ya no tiene un enlace libre como sucedía anteriormente, sino que ha sido pasivado por el oro. Desgraciadamente, medir experimentalmente la influencia de estos estados es algo realmente complejo, debido a que los enlaces libres que tenemos en los extremos de la molécula, son altamente reactivos con cualquier grupo funcional que se encuentre en el entorno (hidroxilos, carboxilos...) por lo que cualquier impureza puede unirse a ellos fácilmente, pasivándolos.

Ahora que ya hemos discutido las diferencias entre los coeficientes de transmisión obtenidos para los tres Hamiltonianos y la influencia que tienen los *dangling bonds* y los SS en estos, pasamos a estudiar el último pico que destaca en las proximidades del nivel de Fermi, el situado  $0.25 \text{ eV}$  por debajo de este. Para ello, representamos su LDOS obtenida con los Hamiltonianos  $5d_{core}$  y  $5d_{val}$  para las distancias máxima ( $l = 12 \text{ \AA}$ ) y mínima ( $l = 9 \text{ \AA}$ ) entre electrodos (Figura 3.14).

Observamos que cuando los orbitales  $5d$  están en el core, este estado se encuentra totalmente localizado en la molécula. En particular, para el caso  $l = 9 \text{ \AA}$  su peso se reparte de forma equitativa entre los dos nitrógenos de los extremos, mientras que para  $l = 12 \text{ \AA}$  este se desplaza al nitrógeno que se encuentra más cercano a la superficie. Por el contrario, para el caso  $5d_{val}$ , tenemos una clara contribución de los electrodos a este estado. Si tomamos la distancia  $l = 12 \text{ \AA}$  vemos claramente el SS en la superficie más alejada de la

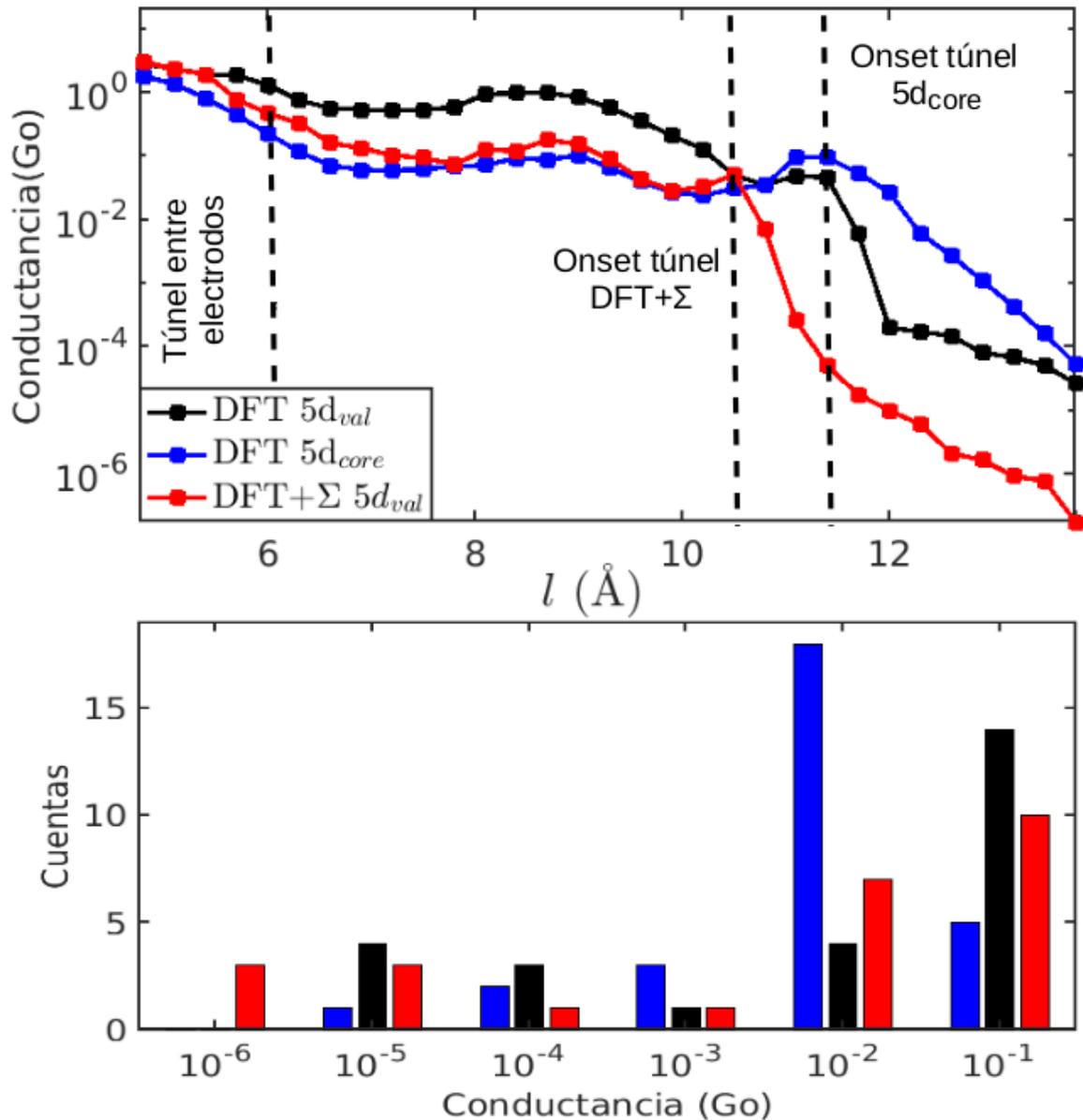


**Figura 3.14:** LDOS del pico observado 0.25 eV por debajo del nivel de Fermi en la función de transmisión de la figura 3.12. En la columna izquierda se muestran los resultados obtenidos con el Hamiltoniano con los orbitales 5d en el core, mientras que en la derecha los tenemos en valencia.

molécula sin interactuar con ella debido a que su enlace se encuentra roto (equivalente al fondo de parábola que observábamos en la estructura de bandas). Por otro lado, para  $l=9 \text{ \AA}$  tenemos una hibridación de los SS con el estado molecular, lo que producía el *splitting* en la estructura de bandas y la joroba de la que hablamos anteriormente en la transmisión. **Por tanto, el pico en -0.25 eV proviene de la hibridización SS-molécula. Debido a su proximidad al nivel de Fermi, esperamos que no solo los orbitales  $p_y$  del nitrógeno contribuyan al transporte, sino que también lo haga el SS.**

### 3.3.2 Conductancia frente a distancia entre electrodos

Con todos estos resultados concluimos que la distancia entre electrodos juega un papel fundamental en la hibridación del SS con los estados moleculares próximos al nivel de Fermi y, por tanto, en las propiedades termoelectricas de la unión. Para estudiarlo en mayor detalle, calculamos la conductancia eléctrica a través del sistema para distancias entre electrodos que van desde los 4.7  $\text{\AA}$ , donde prácticamente se tocan, hasta los 14  $\text{\AA}$  donde la unión molecular se encuentra completamente rota.



**Figura 3.15:** (Arriba) Valores de conductancia obtenidos en función de la distancia entre electrodos  $l$  para el Hamiltoniano DFT, en negro, y DFT+ $\Sigma$ , en rojo, con los orbitales  $5d$  en valencia y para el Hamiltoniano DFT con los orbitales  $5d$  en core, en azul (Abajo) Histograma con los valores de conductancia para los tres Hamiltonianos. Los colores de las barras coinciden con los de la leyenda de la gráfica superior.

Para ello, situamos la molécula entre los dos electrodos que se encuentran separados una distancia  $l$  y obtenemos la función de transmisión del sistema después de permitir una relajación de fuerzas hasta valores inferiores a  $0.02 \text{ eV/\AA}$ . Posteriormente, este cálculo se repite mientras los electrodos se van separando en pasos de  $0.15 \text{ \AA}$  en la dirección transversal, obteniendo de esta forma la curva de conductancia frente a distancia entre electrodos que se muestra en la figura 3.15.

Lo primero que observamos para los tres Hamiltonianos, es que para distancias entre electrodos inferiores a 5 Å, obtenemos conductancias mayores que la unidad debido a la presencia de varios canales de conducción en el sistema i.e. los electrones pueden fluir a través de la molécula de un electrodo al otro o directamente "saltar" entre ellos (régimen túnel entre electrodos). Para comprobarlo, calculamos los valores de conductancia del sistema sin la molécula en la unión y confirmamos que estos son apreciables en este rango de distancias e.g. para  $l = 4.76$  Å y el Hamiltoniano DFT  $5d_{val}$ , la conductancia toma valores de  $G \sim 2G_0$ . Debido a ello, esta región no es de gran interés desde el punto de vista experimental.

Posteriormente, tenemos que para distancias entre los 4.76 Å y los 6 Å, los valores de conductancia decaen muy rápidamente con pendientes en el orden de  $1 G_0/\text{Å}$  para los tres Hamiltonianos (Tabla 3.2). Esto se debe fundamentalmente a que la interacción directa entre electrodos se hace muy débil y los electrones solo pueden fluir del uno al otro a través de la molécula e.g. para la distancia  $l = 6$  Å y el Hamiltoniano DFT  $5d_{val}$ , los valores de conductancia de la unión sin la molécula en el centro son 30 veces menores que para el caso con la molécula. Para explicarlo, debemos tener en cuenta que los radios de corte que hemos introducido en la simulación para los orbitales del oro están en el orden de  $9 a_0$  (4.76 Å), por lo que para distancias entre electrodos menores a este valor, los orbitales en ambas superficies solaparán totalmente entre sí, interaccionando muy fuertemente y dando lugar a valores de conductancia muy elevados. Por el contrario, a medida que vayamos separando los electrodos, el solape entre los orbitales decaerá exponencialmente y con él la conductancia.

Tras este decaimiento, la función parece alcanzar un valor estable con pequeñas fluctuaciones arriba y abajo, provenientes de las distintas orientaciones que toma la molécula en la unión. **Para los casos  $5d_{core}$  y DFT+ $\Sigma$   $5d_{val}$  las conductancias obtenidas son muy próximas entre sí, arrojando valores de  $G = 0.064 \pm 0.024 G_0$  y  $G = 0.11 \pm 0.05 G_0$  respectivamente; ambos en consonancia con cálculos teóricos previos.**<sup>58</sup> Por el contrario, para el caso  $5d_{val}$  sin corrección, la conductancia obtenida es un orden de magnitud mayor que para el caso corregido dando valores de  $G = 0.66 \pm 0.17 G_0$ . La diferencia entre los tres métodos proviene en gran medida del mal posicionamiento que hace DFT del estado molecular que se encuentra fuertemente hibridado al SS para distancias entre electrodos cortas y nos muestra que en algunos casos obtenemos valores cuantitativamente más precisos para  $5d_{core}$  (no utilizar la corrección  $\Sigma$  compensa el error de no introducir los orbitales  $5d$  en la valencia).

Por otro lado, observamos que la longitud de esta meseta de conductancia, definida entre el régimen túnel entre electrodos y el *onset* túnel de la figura, es casi 1 Å más pequeña para el caso corregido que para el caso  $5d_{core}$ , mientras que determinar su longitud exacta para el caso  $5d_{val}$  es realmente complejo ya que observamos oscilaciones de conductancia mucho mayores que para los otros dos casos (Tabla 3.2). Es importante notar que en

	$\Delta G/\Delta l$ ( $G_0/\text{\AA}$ )			Meseta de conductancia	
	[4.76 $\text{\AA}$ -6 $\text{\AA}$ ]	[11 $\text{\AA}$ -12 $\text{\AA}$ ]	[12 $\text{\AA}$ -14 $\text{\AA}$ ]	$G$ ( $G_0$ )	Longitud ( $\text{\AA}$ )
DFT $5d_{core}$	-1.37	-0.08	-0.01	$0.064 \pm 0.024$	5.10
DFT $5d_{val}$	-1.92	-0.05	$-9.63 \cdot 10^{-5}$	$0.66 \pm 0.17$	$\sim 5$
DFT+ $\Sigma$ $5d_{val}$	-2.55	$-2.71 \cdot 10^{-4}$	$-5.45 \cdot 10^{-6}$	$0.11 \pm 0.05$	4.20

**Tabla 3.2:** (Izquierda) Pendiente de la curva conductancia frente a distancia entre electrodos de la figura 3.15. Los valores entre corchetes delimitan la región bajo estudio. (Derecha) Valor de conductancia y longitud de la meseta para los tres Hamiltonianos.

los experimentos, la longitud de este *plateau* es muy próxima al tamaño de la molécula aislada,<sup>59,60</sup> arrojando valores cercanos a 6  $\text{\AA}$  para el caso de BDA. Desgraciadamente, no podemos comparar estos resultados directamente con los experimentos, ya que en estos últimos no tenemos electrodos perfectamente planos, como discutiremos más adelante.

Si continuamos incrementando la distancia entre electrodos, observamos que entre  $l = 11 \text{\AA}$  y  $l = 12 \text{\AA}$  se produce otro rápido decaimiento de la conductancia debido principalmente a que la unión molecular está empezando a romperse, haciendo que la molécula deje de interactuar con uno de los electrodos. **Es importante destacar que la pendiente obtenida para el Hamiltoniano corregido es dos órdenes de magnitud menor que la obtenida para los otros dos casos, dando valores de  $\Delta G/\Delta l \sim 10^{-4} G_0/\text{\AA}$ , en consonancia con los resultados obtenidos experimentalmente para otras moléculas con una estructura similar a BDA, como las porfirinas.<sup>61</sup>** Esto se debe a que la posición correcta en energía de los *dangling bonds*, que aparecen tras esa ruptura, solo se obtiene con este primero y una pequeña modificación de él tiene un gran impacto en la conductancia debido a su cercanía con el nivel de Fermi, como discutimos anteriormente. Cabe resaltar también, que para este rango de distancias los valores de conductancia para el caso  $5d_{core}$  son prácticamente iguales a los obtenidos para  $5d_{val}$ , demostrando que ninguno de estos métodos es capaz de predecir de manera precisa la ruptura de la unión.

Por último, comprobamos que este decaimiento continúa para distancias mayores de  $l = 12 \text{\AA}$ , pero lo hace de forma mucho más lenta que para los casos anteriores. En particular, tenemos que la pendiente de la curva en esta región es dos órdenes de magnitud menor que para distancias entre  $l = 11 \text{\AA}$  y  $l = 12 \text{\AA}$ , lo que nos indica que la interacción entre los electrodos y la molécula ya es mínima debido a la gran separación que hay entre ellos. Al igual que sucedía para el caso anterior, la enorme diferencia que existe entre los valores obtenidos para los tres Hamiltonianos proviene del mal posicionamiento en energía de los *dangling bonds* para los casos no corregidos.

Todos estos resultados son de gran importancia ya que no solo nos permiten entender el impacto de la interacción electrodo-molécula en las propiedades termoeléctricas de la unión, sino que también nos permiten comparar directamente nuestros resultados teóricos

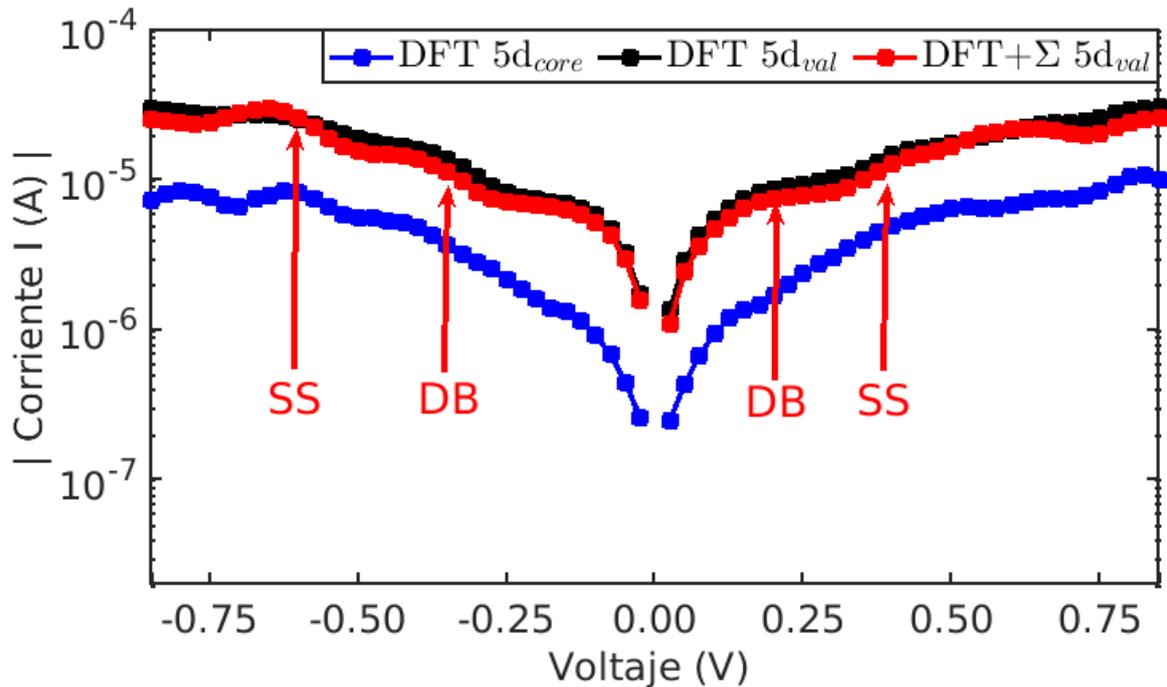
con los experimentales obtenidos de técnicas como la ruptura de uniones mecánicamente controlada (MCBJ). Esto último lo utilizaremos para comprobar la validez de nuestro modelo teórico o la importancia de una corrección como en este caso DFT+ $\Sigma$ . Es importante notar que para realizar esta comparación es necesario tener una gran cantidad de ciclos de apertura y cerrado de la unión como los que hicimos en nuestro caso para poder realizar un análisis estadístico detallado de los resultados (en los artículos experimentales citados anteriormente este número de ciclos se encuentra en la decena de miles). Para concluir esta sección, representamos las curvas  $I - V$  características de la unión molecular de BDA para la distancia de equilibrio entre electrodos  $l = 9 \text{ \AA}$  calculadas con los tres Hamiltonianos discutidos anteriormente para una ventana de voltajes de  $-0.75 \text{ V}$  a  $0.75 \text{ V}$  (Figura 3.16).

### 3.3.3 Curvas $I-V$ del sistema

Lo primero que observamos es que los valores obtenidos para el Hamiltoniano DFT y el Hamiltoniano DFT+ $\Sigma$  con los orbitales  $5d$  en valencia son muy parecidos, lo que podría explicar por qué en muchos casos se obtienen resultados cuantitativamente precisos sin la necesidad de introducir esta corrección. Por el contrario, para el caso en que los orbitales  $5d$  se encuentren en el core, los valores de intensidad obtenidos son un orden de magnitud menores que los obtenidos para el Hamiltoniano corregido, lo que nos confirma una vez más la necesidad de introducir estos orbitales en la valencia para obtener resultados correctos. Este resultado es muy curioso, ya que para el caso  $l = 9 \text{ \AA}$  de la figura 3.15, los valores de conductancia eran más parecidos entre  $5d_{val}$  y  $5d_{val} + \Sigma$ .

En segundo lugar, tenemos que para los tres casos, la corriente decae de manera rápida para voltajes negativos, mientras que crece de igual forma para los positivos, dando lugar a una curva prácticamente simétrica respecto al cero. Esto se debe a que la molécula, formada por un anillo de benceno con un grupo amino en cada extremo, es totalmente simétrica y los electrodos entre los que se encuentra son iguales, por lo que la corriente debería fluir con la misma facilidad del electrodo de la izquierda al de la derecha que al revés. Es importante destacar que esto sucede para la posición de equilibrio  $l = 9 \text{ \AA}$ , que es en la que estamos trabajando. Si repitiésemos estos cálculos para  $l = 12 \text{ \AA}$ , la asimetría de la molécula en la unión provocaría una rectificación de corriente, haciendo que fuese más sencillo que esta circulase en una dirección que en la contraria.

Por último, observamos que para el Hamiltoniano corregido, la curva  $I - V$  tiene varios escalones que provienen de la entrada de nuevos estados en la ventana de integración (recordamos que  $I \propto \int \tau(E, V) [f(E, \mu_L) - f(E, \mu_R)] dE$ ). Debido a que al aplicar un voltaje al sistema estos estados se desplazan ligeramente en energía respecto al caso sin voltaje mostrado en la figura 3.12, no podemos realizar una comparación directa entre estos estados y el escalón en intensidad, pero si podemos hacer una descripción cualitativa. En primer lugar, tenemos que para voltajes negativos obtenemos dos escalones situados aproxima-



**Figura 3.16:** Valor absoluto de la intensidad obtenido en función del voltaje *bias* introducido en la simulación para el Hamiltoniano DFT (negro) y DFT+ $\Sigma$  (rojo) con los orbitales  $5d$  en valencia y para el Hamiltoniano DFT con los orbitales  $5d$  en core (azul). Las siglas DB y SS denotan la contribución de los *dangling bond* y los estados Shockley a la intensidad respectivamente.

mente en  $-0.25$  V y  $-0.50$  V con alturas de  $14 \mu\text{A}$  y  $6 \mu\text{A}$  respectivamente. El primero de ellos proviene de regiones energéticas muy próximas al nivel de Fermi en la función de transmisión y se corresponde con la hibridación de los *dangling bonds* con los estados del oro de los electrodos. Por otro lado, el segundo escalón proviene del estado SS muy ensanchado que obtenemos en la región de energías  $0.25$  eV por encima del nivel de Fermi en la función de transmisión, producto de la hibridación de un estado molecular que podemos observar claramente para  $l = 12$  Å con los estados del oro.

Si pasamos ahora al caso de voltajes positivos, tenemos dos escalones situados en  $0.25$  V y  $0.50$  V con alturas de  $8 \mu\text{A}$  y  $12 \mu\text{A}$  respectivamente. Al igual que sucedía para el caso negativo, el primero de ellos proviene de regiones energéticas próximas al nivel de Fermi en la función de transmisión, producto de la hibridación de los *dangling bonds* con los estados moleculares del oro. Por el contrario, el segundo escalón proviene de la hibridación del SS con los estados de la molécula que discutimos en la figura 3.14. **Estos resultados resaltan una vez más que el SS y, en particular, su hibridación con los estados moleculares próximos al nivel de Fermi, tiene un impacto notable en las propiedades termoeléctricas de la unión, dando lugar a unos escalones en intensidad que deberían ser medibles en los experimentos.** Por desgracia, estos resultados no son directamente comparables con los obtenidos en el laboratorio, debido a que en estos últimos la estructura de los electrodos no es perfectamente plana, lo que tiene un gran impacto en el transporte.

## 3.4 Robustez del estado Shockley: Pirámides

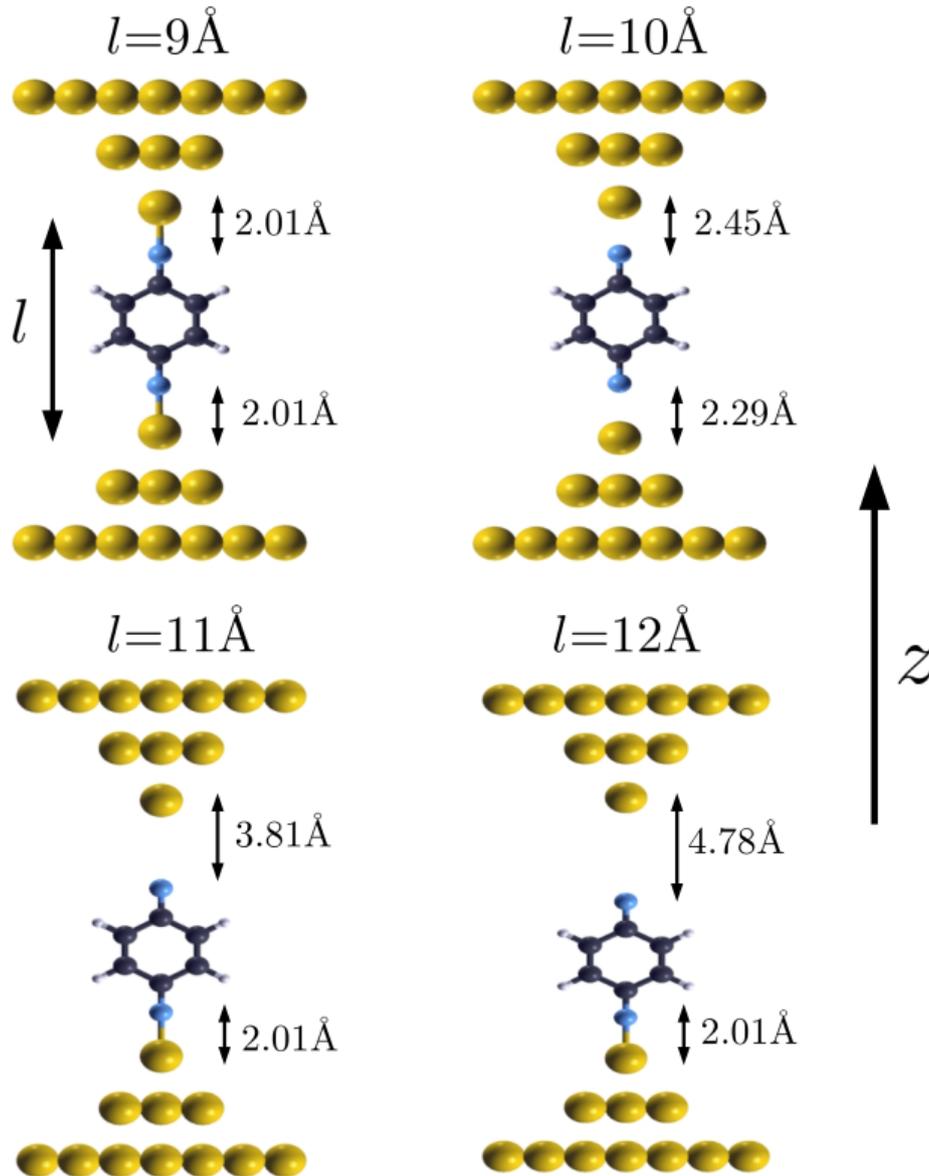
Una vez que hemos estudiado el enorme impacto que tienen los SS en las propiedades termoeléctricas de una unión molecular ideal: electrodos perfectamente planos y sin impurezas ni deformidades, nuestro siguiente paso consistirá en estudiar un caso más realista. Para ello, debemos saber que las técnicas experimentales más utilizadas para medir las propiedades de transporte de un sistema se basan en la fabricación de un nanocontacto aplicando tensión a ambos extremos de un nanocable de un metal dúctil como el oro hasta que se rompe, dando lugar a electrodos terminados en una forma de pirámide como la de la figura 3.17.

Simular las propiedades de transporte de este sistema no solo nos permitirá hacer una comparación más directa de nuestros resultados con los experimentos, sino que también nos ayudará estudiar el impacto que tienen las deformaciones de la superficie del electrodo en la existencia y posición del SS. Con ello podremos descubrir si el SS es una de las fuentes de la enorme variabilidad que observamos en los experimentos, como propusimos al inicio de este capítulo. Además, comprobaremos una vez más el impacto que tienen los orbitales  $5d$  del oro en las propiedades termoeléctricas de una unión molecular, recalcando la necesidad de introducirlos en la valencia en las simulaciones. Por último, estudiaremos el impacto de la corrección DFT+ $\Sigma$  para unos electrodos con una geometría más compleja y parecida a la de los experimentos.

Para ello, construimos dos electrodos de oro de 9 capas cada uno terminados en una pirámide de dos capas, separadas por una distancia  $l$  e introducimos entre ellos la molécula que hará de puente (Figura 3.17). Al igual que para el caso plano tomamos una distancia inicial de  $l = 9 \text{ \AA}$  y permitimos una relajación de fuerzas en el sistema hasta valores inferiores a  $0.02 \text{ eV/\AA}$ . Posteriormente, los electrodos se van separando en pasos de  $1 \text{ \AA}$  y se repite la relajación de coordenadas para cada caso. Este proceso se realiza hasta valores máximos de  $l = 12 \text{ \AA}$  en los que la molécula se encuentra completamente pegada a uno de los electrodos. Es importante destacar que la distancia de equilibrio en este caso ( $\sim 2 \text{ \AA}$ ) es igual a la obtenida para la molécula entre dos átomos de oro, como era de esperar.

Al igual que antes, nuestro primer paso consistirá en dibujar la estructura de bandas del sistema a lo largo del camino MKTM proyectada sobre uno de los átomos de la superficie más alejados de la molécula para distintas distancias entre electrodos  $l$  (Figura 3.18).

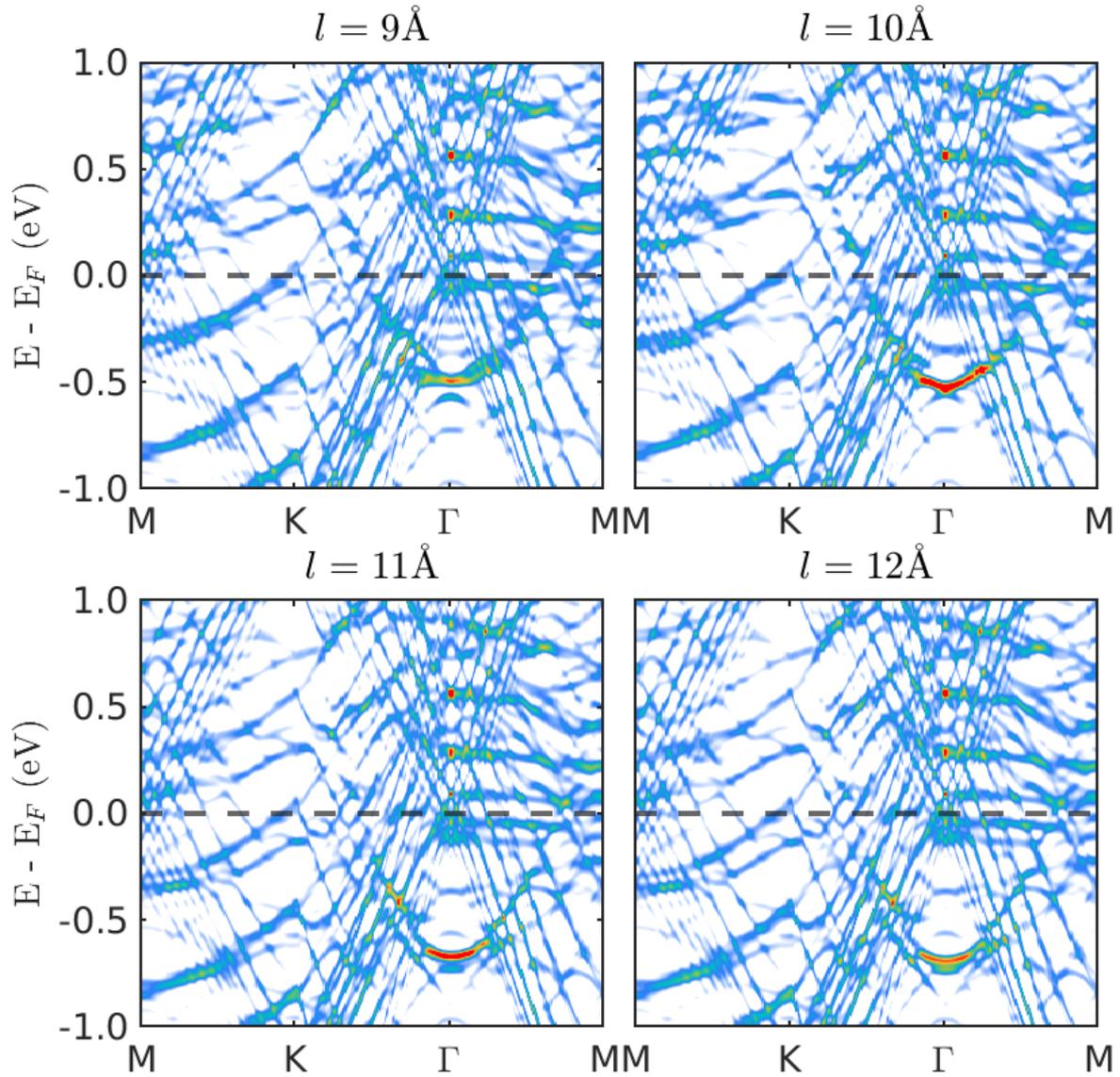
Observamos que incluso para distancias entre electrodos pequeñas, el SS se manifiesta como el fondo de una parábola en el punto  $\Gamma$ , a diferencia del caso con las superficies planas. **Esto se debe a que la presencia de la pirámide en el electrodo impide que los átomos de la molécula interaccionen fuertemente con la superficie, por lo que el SS no llega a hibridarse con ellos** (para el caso  $l = 9 \text{ \AA}$  la distancia Nitrógeno-superficie es de  $\sim 6.5 \text{ \AA}$ ). También, la presencia de esta pirámide hace que el SS se desplace aproximadamente  $0.2 \text{ eV}$  hacia abajo en energía respecto al caso con los electrodos planos, lo que



**Figura 3.17:** Vista lateral de la unión molecular de BDA entre electrodos de oro terminados en pirámides para distintas distancias entre electrodos  $l$ . Las esferas negras, azules, blancas y amarillas representan los átomos de C, N, H y Au, respectivamente. Las distancias oro-nitrógeno se muestran en la figura y la dirección  $z$  representa la de transporte.

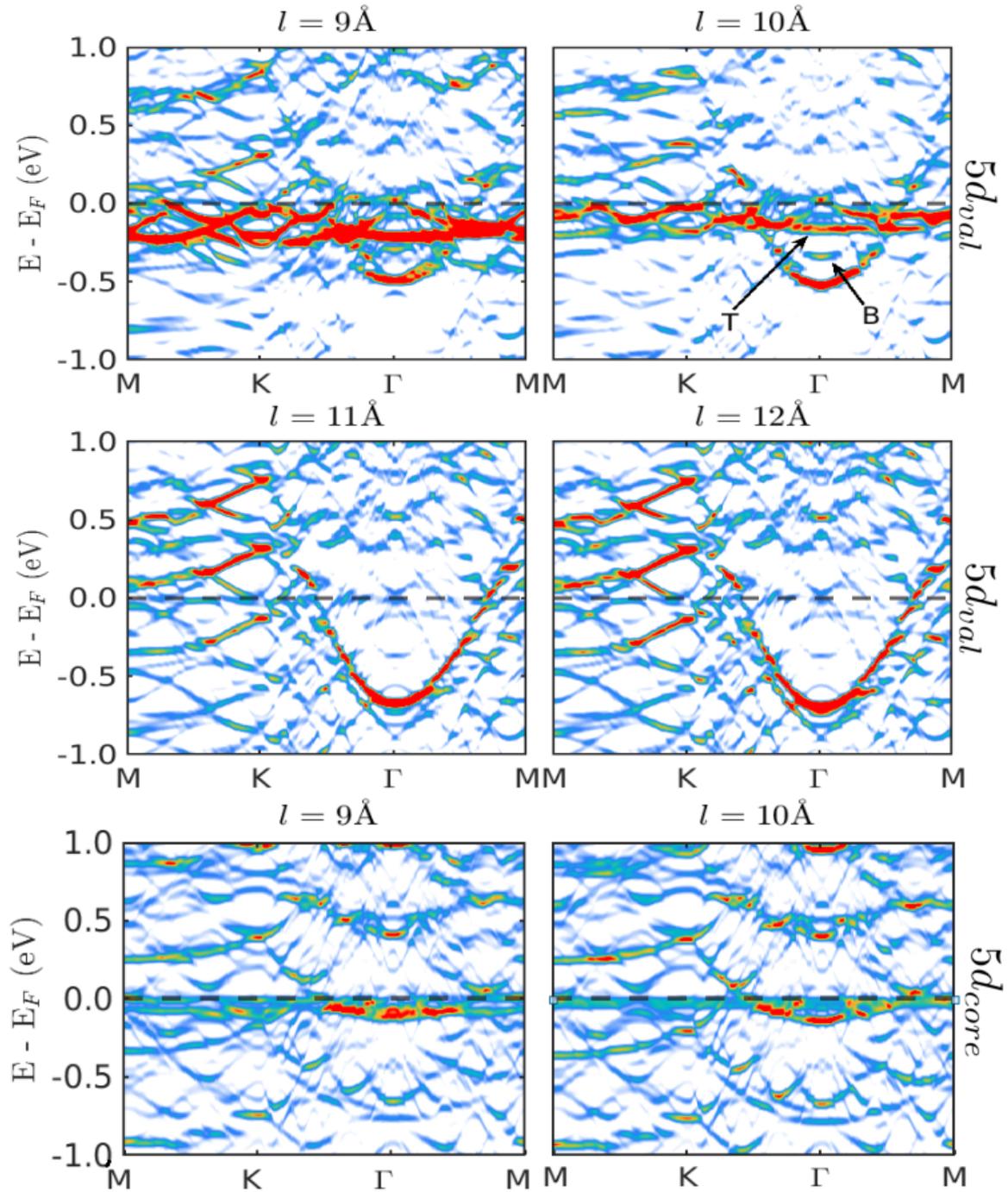
puede tener un gran impacto en las propiedades termoeléctricas de la unión, como veremos más adelante.

A pesar de que el SS sea un estado de superficie, cabe destacar que su longitud de decaimiento, que habíamos estudiado en la figura 3.4, es muy larga, por lo que puede tener un peso importante en la punta de la pirámide de los electrodos, influyendo de manera indirecta en las propiedades de transporte de la unión. Para estudiarlo, dibujamos la estructura de bandas del sistema a lo largo del camino MKFM proyectada sobre el ápice de la pirámide más alejada de la molécula para distintas distancias entre electrodos  $l$  (Figura 3.19).



**Figura 3.18:** Estructura de bandas proyectada en un átomo de la superficie más alejada de la molécula a lo largo del camino MK $\Gamma$ MM para distintas distancias entre electrodos  $l$ .

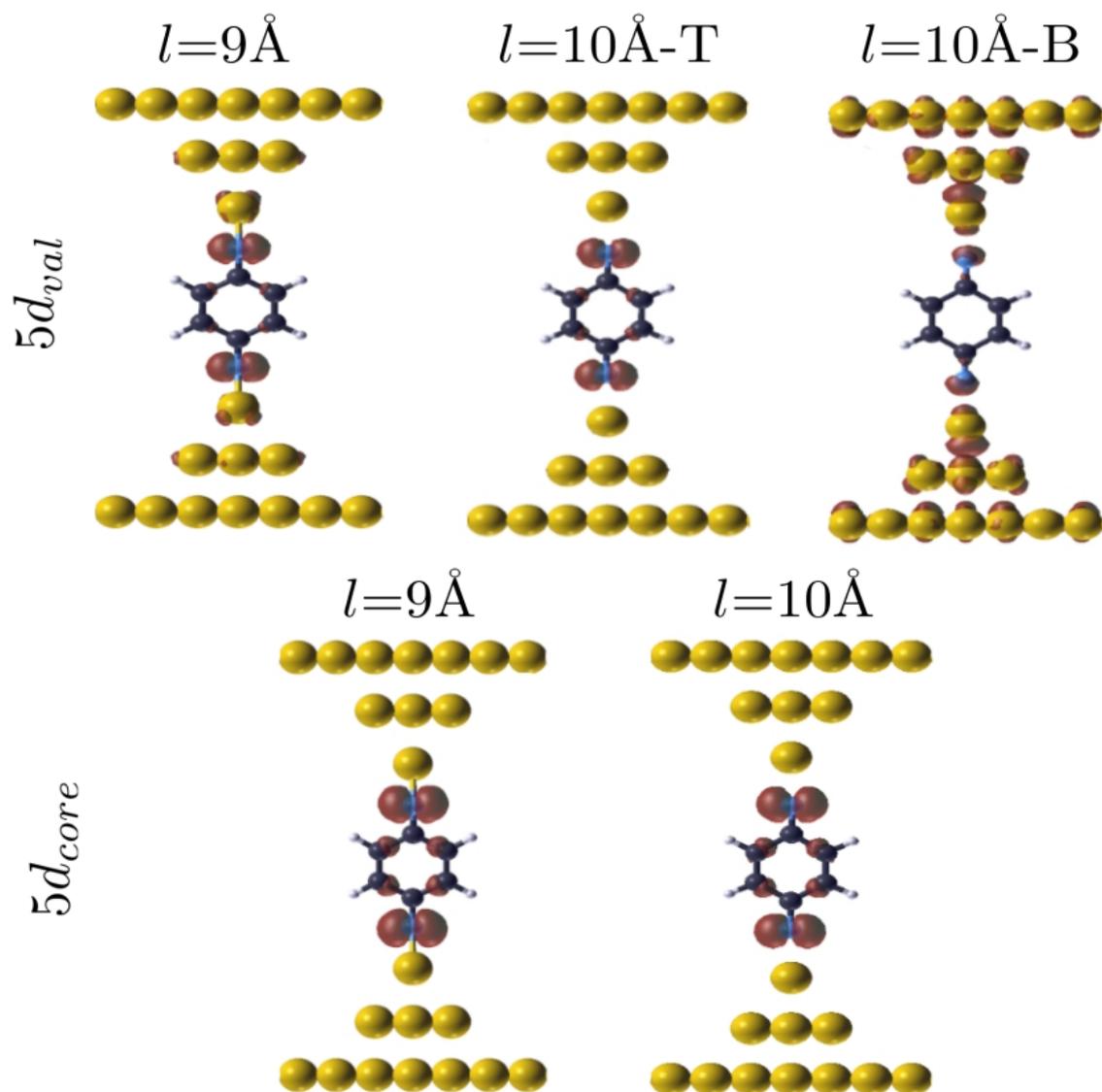
Al igual que sucedía cuando proyectábamos la estructura de bandas sobre la superficie, el SS aparece claramente como el fondo de una parábola en el punto  $\Gamma$  aproximadamente 0.7 eV por debajo del nivel de Fermi para todas las distancias entre electrodos. Además, para distancias entre electrodos pequeñas, observamos otra banda, prácticamente plana en el punto  $\Gamma$  (donde haremos los cálculos de transporte), 0.2 eV por debajo del nivel de Fermi, cuyo impacto en las propiedades termoeléctricas de la unión molecular puede ser enorme. Esta banda también parece sufrir un ligero *splitting* para el caso  $l = 10 \text{ \AA}$  en el que observamos un estado intermedio en energía entre el SS y ella. Cabe destacar que este estado también tiene un peso considerable cuando los orbitales  $5d$  están en el core, por lo que no es simplemente el SS desplazado hacia arriba en energía debido a la interacción con la molécula. Para estudiar mejor su origen, representamos la LDOS para las distancias entre electrodos  $l = 9 \text{ \AA}$  y  $l = 10 \text{ \AA}$  (Figura 3.20). Para esta última, denotamos con la letra



**Figura 3.19:** Estructura de bandas proyectada en el ápice de la pirámide más alejada de la molécula a lo largo del camino MKTM para distintas distancias entre electrodos  $l$ . Las dos filas superiores muestran los resultados para el Hamiltoniano con los orbitales  $5d$  en la valencia y la fila inferior con esos orbitales en el core.

T al estado superior en energía y con la letra B al intermedio entre este y el SS para el caso con los orbitales  $5d$  en la valencia.

Lo primero que observamos para el caso  $5d_{val}$  es que para  $l = 9 \text{ \AA}$  la mayoría del peso de este estado proviene de los nitrógenos de la molécula, y, en menor medida, de los átomos



**Figura 3.20:** LDOS del estado observado 0.2 eV por debajo del nivel de Fermi en el punto  $\Gamma$  de la estructura de bandas de la figura 3.19. Para el caso  $l = 10 \text{ \AA}$  denotamos con T ese estado y con B el que se encuentra entre él y el SS ( $\sim 0.25 \text{ eV}$  por debajo del nivel de Fermi). La fila superior muestra los resultados para el Hamiltoniano con los orbitales  $5d$  en valencia y la inferior con estos en el core.

de oro de la pirámide, lo que parece indicar que existe una hibridación entre estos. Por el contrario, la superficie plana del electrodo no tiene prácticamente ningún impacto en él. Este resultado es muy diferente para el caso  $l = 10 \text{ \AA}$  en el que observamos que el estado superior en energía se encuentra totalmente localizado en la molécula, mientras que el peso del inferior está repartido entre la superficie del electrodo, la pirámide y la molécula prácticamente a partes iguales, lo que parece indicar que este estado también sufre una hibridación con el SS de la superficie. Para el caso  $5d_{core}$  debido a la no existencia del SS, observamos como el estado molecular no puede hibridarse con los electrodos y por tanto se localiza totalmente en los nitrógenos de los extremos de la molécula. Con ello podríamos concluir que este estado proviene de la interacción del SS con los estados moleculares a través de la punta del electrodo.

Debido a su cercanía con el nivel de Fermi, estos estados pueden jugar un papel fundamental en las propiedades termoeléctricas del sistema. Para estudiarlo, calculamos la función de transmisión para la unión molecular con electrodos de oro (111) terminados en pirámide y la molécula BDA haciendo de puente entre ellos.

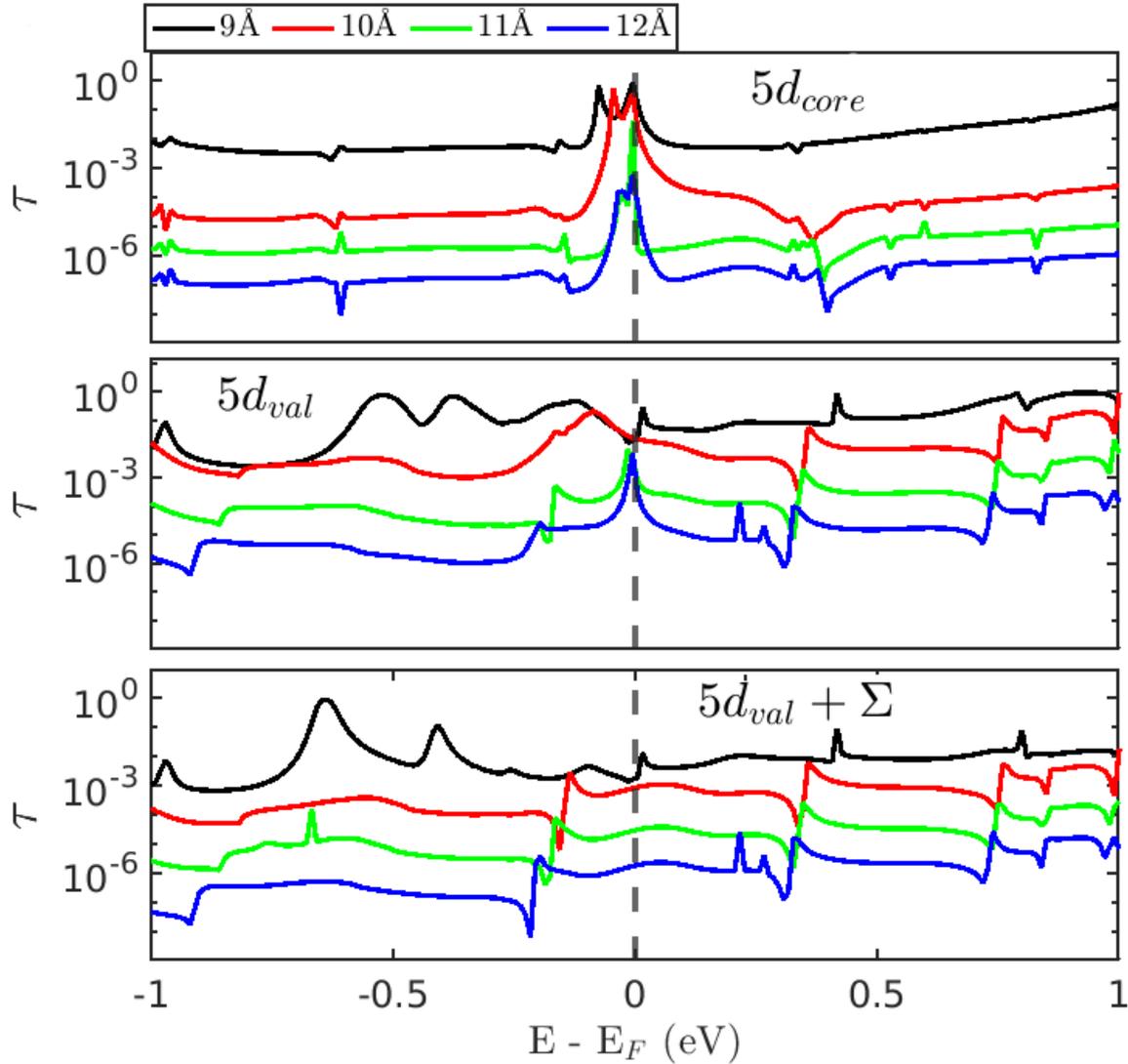
### 3.4.1 Función de transmisión

Al igual que hacíamos para el caso con los electrodos planos, tomaremos un punto  $k$  (punto  $\Gamma$ ) en el plano perpendicular a la dirección de transporte, que en el caso del oro es suficiente para alcanzar convergencia. También, analizaremos los resultados obtenidos para los tres Hamiltonianos mencionados anteriormente: DFT  $5d_{core}$ , DFT  $5d_{val}$  y DFT+ $\Sigma$   $5d_{val}$ . Para este último, la posición de los planos imagen será ligeramente distinta al caso plano, situándose 1 Å hacia fuera de la última capa del electrodo, en consonancia con cálculos teóricos previos.<sup>51</sup>

Lo primero que observamos es que los resultados obtenidos son claramente dependientes del Hamiltoniano utilizado (Figura 3.21). En primer lugar, para el caso  $5d_{core}$  tenemos que los *dangling bonds* no se pasivan ni siquiera para distancias entre electrodos pequeñas, a diferencia de lo que sucedía para el caso de las superficies planas. Esto se debe a que los nitrógenos de los extremos solo pueden enlazarse con el ápice de la pirámide, el cual no tiene suficientes enlaces libres para pasivarlo si no introducimos los orbitales  $5d$  en la valencia (para el caso plano tenía toda la superficie para enlazarse). La presencia de este estado tan cerca del nivel de Fermi hace que para distancias entre electrodos pequeñas, los valores de conductancia sean mucho mayores que para el Hamiltoniano corregido, mientras que para distancias grandes están en el mismo orden de magnitud (Tabla 3.3). **Además, tenemos que los valores de potencia termoeléctrica para todo el rango de distancias son hasta tres órdenes de magnitud mayores para el Hamiltoniano sin corregir, lo que parece indicar que introducir los orbitales  $5d$  en valencia junto con la corrección  $\Sigma$  va a cobrar mucha más importancia que para el caso con los electrodos planos.**

Por otro lado, observamos que para el Hamiltoniano  $5d_{val}$  estos *dangling bonds* al nivel de Fermi solo aparecen para distancias entre electrodos grandes, al igual que sucedía para el caso con los electrodos planos. Es importante notar que a diferencia de este último, la corrección DFT+ $\Sigma$  desplaza dichos estados una cantidad apreciable en energía, haciendo que la conductancia y potencia termoeléctrica caigan hasta tres órdenes de magnitud comparado con el caso sin corregir. Esto resalta una vez más la importancia de la corrección para el caso con los electrodos terminados en punta.

Si pasamos ahora a estudiar el estado situado aproximadamente 0.2 eV por debajo del nivel de Fermi, observamos que para el Hamiltoniano corregido este se desplaza notablemente hacia abajo en energía para distancias entre electrodos pequeñas. Este resultado nos indica la fuerte hibridación existente entre los estados moleculares y los de los electrodos,



**Figura 3.21:** Función de transmisión para la unión molecular de la figura 3.17 para el Hamiltoniano DFT con (arriba) los orbitales  $5d$  en el core (centro) los orbitales  $5d$  en valencia y (abajo) los orbitales  $5d$  en valencia con la corrección DFT+ $\Sigma$ . La línea punteada vertical denota la posición del nivel de Fermi.

como habíamos discutido en la figura 3.20. Además, tenemos que para el Hamiltoniano corregido estos estados aparecen como resonancias de Fano mucho más marcadas que para los casos anteriores, en consonancia con resultados teóricos previos.<sup>55</sup> **Este fenómeno de interferencia se debe al acoplamiento entre los canales de transporte de volumen y los de la superficie del electrodo, muy fuerte para el caso de la punta.**

Por último, tenemos que a diferencia del caso plano, el SS solo se aprecia claramente para  $l = 9 \text{ \AA}$  cuando los orbitales  $5d$  están introducidos en la valencia, desplazándose ligeramente hacia abajo en energía tras aplicar la corrección DFT+ $\Sigma$ . Es importante notar que, como comentamos anteriormente en la estructura de bandas, la presencia de la pirámide en la superficie del electrodo impide que el SS se hibride con los estados moleculares, por lo que para esta geometría su impacto en las propiedades termoeléctricas de la unión será

	G ( $10^{-3} G_0$ )				S ( $\mu\text{V/K}$ )			
	9 Å	10 Å	11 Å	12 Å	9 Å	10 Å	11 Å	12 Å
DFT 5d <sub>core</sub>	160	24	0.01	0.006	80.9	37.4	4.53	0.06
DFT 5d <sub>val</sub>	26	18	1.2	0.8	-0.35	0.29	0.37	0.73
DFT+ $\Sigma$ 5d <sub>val</sub>	4.1	0.9	0.03	0.001	-0.03	-0.01	-0.009	-0.0003

**Tabla 3.3:** Valores de conductancia y potencia termoeléctrica calculados para las funciones de transmisión mostradas en la figura 3.21

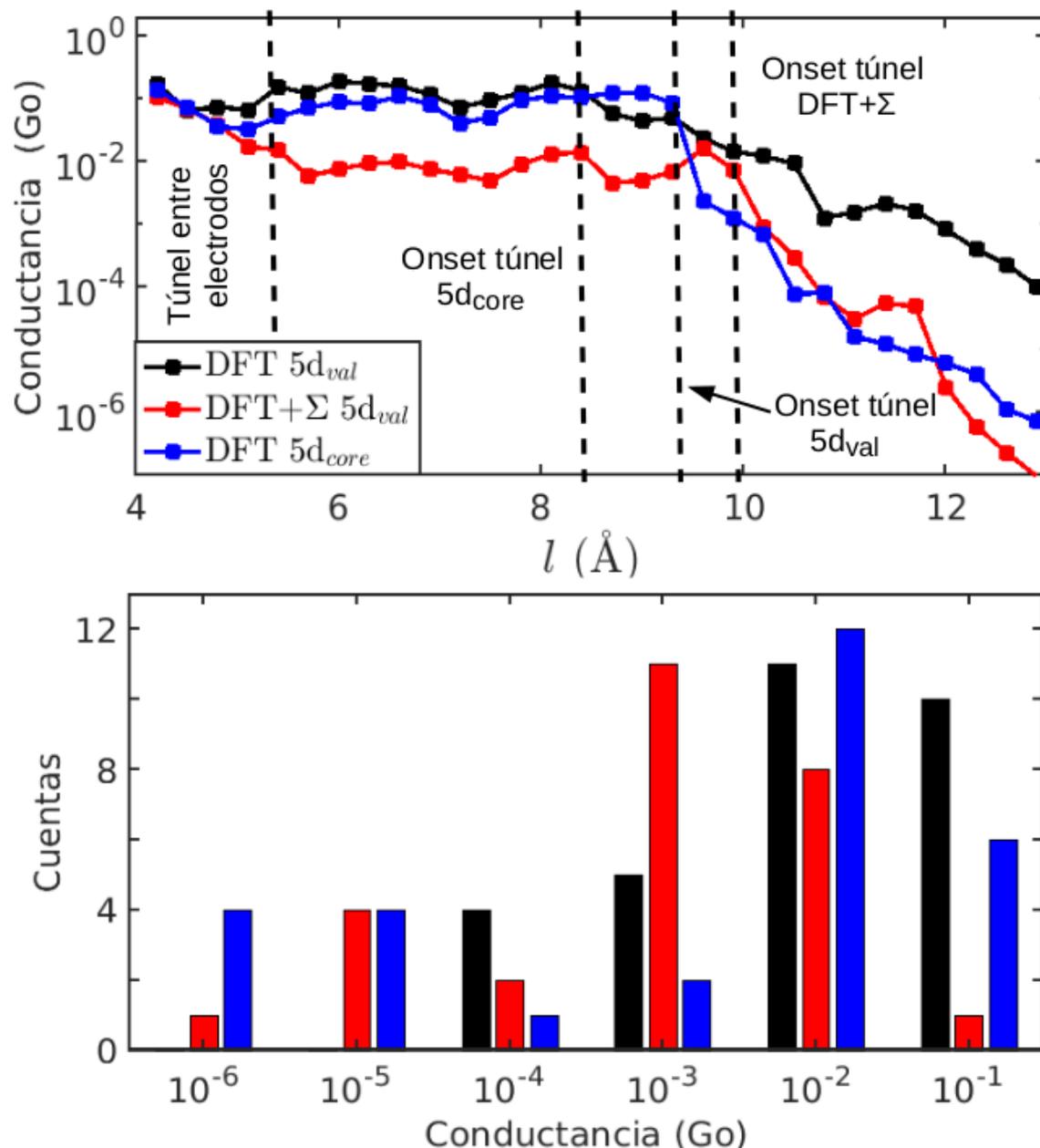
mucho menor, como discutiremos más adelante.

### 3.4.2 Conductancia frente a distancia entre electrodos

Habiendo discutido brevemente las características más destacadas de la función de transmisión, nuestro siguiente paso será calcular la curva de conductancia frente a distancia entre electrodos (Figura 3.22). Para ello situamos la molécula entre los dos electrodos que se encuentran separados una distancia  $l$  y obtenemos la función de transmisión del sistema después de permitir una relajación de fuerzas hasta valores inferiores a  $0.02 \text{ eV/\AA}$ . Posteriormente, este cálculo se repite mientras los electrodos se van separando en pasos de  $0.15 \text{ \AA}$  en la dirección transversal.

Lo primero que observamos para los tres Hamiltonianos, es que a diferencia del caso con los electrodos planos, los valores de conductancia siempre son menores que la unidad. Esto se debe a que la presencia de la pirámide en la superficie de los electrodos impide que estos interactúen fuertemente entre sí y, por tanto, los electrones deben fluir siempre a través de la molécula. Al igual que para el caso de los electrodos planos, debemos tener en cuenta que los radios de corte que hemos introducido en la simulación para los orbitales del oro están en el orden de  $9 a_0$  ( $4.76 \text{ \AA}$ ), por lo que incluso para  $l = 4 \text{ \AA}$ , las superficies de los electrodos no podrían interactuar entre ellas (solo los ápices de las pirámides se "verían" entre sí). Para comprobarlo, calculamos los valores de conductancia para la unión sin la molécula en el centro para las distancias  $l = 4 \text{ \AA}$  y  $l = 6 \text{ \AA}$  y el Hamiltoniano DFT 5d<sub>val</sub>, obteniendo los valores  $G = 10^{-2} G_0$  y  $G = 5 \cdot 10^{-4} G_0$  respectivamente (dos órdenes de magnitud menor que su análogo para el caso con electrodos planos).

Posteriormente, tenemos que para distancias entre los  $4 \text{ \AA}$  y los  $5 \text{ \AA}$ , los valores de conductancia decaen lentamente con pendientes en el orden de  $0.1 G_0/\text{\AA}$  (diez veces menores que para los electrodos planos) para los Hamiltonianos DFT 5d<sub>core</sub> y DFT+ $\Sigma$  5d<sub>val</sub>, mientras que para el caso DFT 5d<sub>val</sub> no se observa una caída apreciable (Tabla 3.4). Es importante notar que este lento decaimiento de la conductancia se debe a que para este caso solo la in-



**Figura 3.22:** (Arriba) Valores de conductancia obtenidos en función de la distancia entre electrodos  $l$  para el Hamiltoniano DFT, en negro, y DFT+ $\Sigma$ , en rojo, con los orbitales  $5d$  en valencia y para el Hamiltoniano DFT con los orbitales  $5d$  en core, en azul (Abajo) Histograma con los valores de conductancia para los tres Hamiltonianos. Los colores de las barras coinciden con los de la leyenda.

teracción electrodo-molécula contribuye a esta, frente al caso plano donde teníamos la contribución de la interacción electrodo-electrodo sumada a la interacción electrodo-molécula (ambas decaen con la distancia entre electrodos).

Tras este decaimiento, la función parece alcanzar un valor estable con pequeñas fluctuaciones arriba y abajo, provenientes de las distintas orientaciones que toma la molécula en la unión (Tabla 3.4). **Para los casos  $5d_{core}$  y  $5d_{val}$ , las conductancias obtenidas se encuentran muy próximas entre sí arrojando valores de  $G = 0.087 \pm 0.012_0$  y**

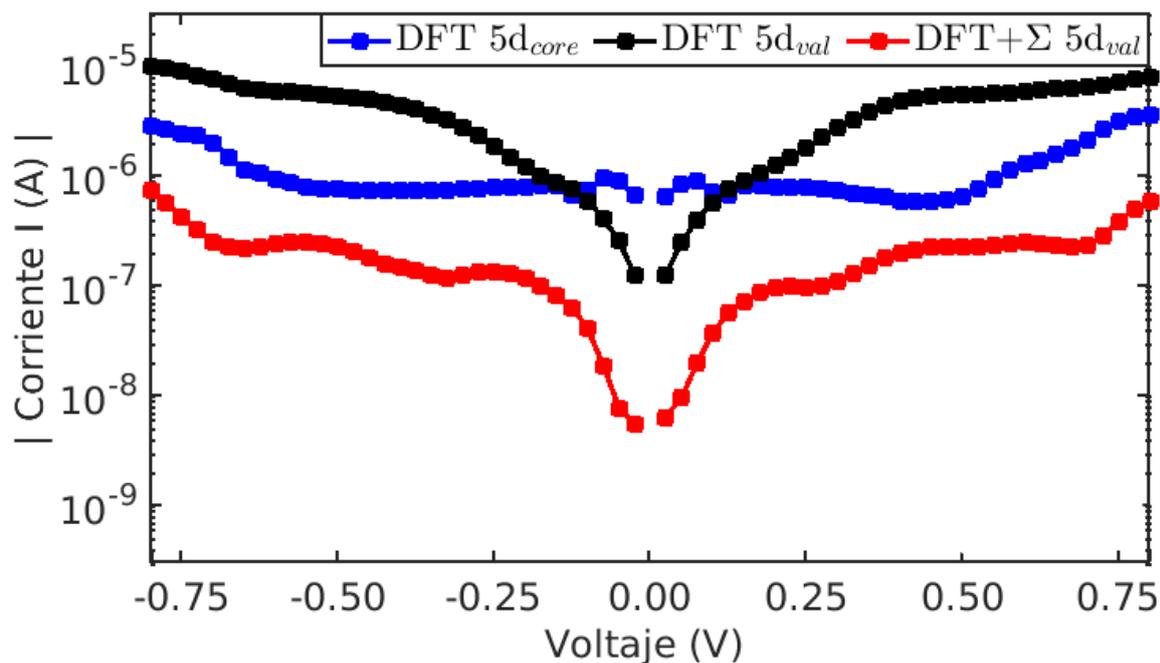
	$\Delta G/\Delta l$ ( $G_0/\text{\AA}$ )			Meseta de conductancia	
	[4 \AA-5 \AA]	[9 \AA-11 \AA]	[12 \AA-14 \AA]	$G$ ( $G_0$ )	Longitud (\AA)
DFT $5d_{core}$	-0.12	-0.07	$-8.71 \cdot 10^{-6}$	$0.087 \pm 0.012$	4.20
DFT $5d_{val}$	X	-0.03	$-8.35 \cdot 10^{-4}$	$0.124 \pm 0.038$	3.60
DFT+ $\Sigma$ $5d_{val}$	-0.11	$-3.92 \cdot 10^{-3}$	$-4.25 \cdot 10^{-7}$	$0.009 \pm 0.003$	4.60

**Tabla 3.4:** (Izquierda) Pendiente de la curva conductancia frente a distancia entre electrodos de la figura 3.22. Los valores entre corchetes delimitan la región bajo estudio. La cruz denota que para esa región no hay un decaimiento medible de la conductancia. (Derecha) Valor de conductancia y longitud de la meseta para los tres Hamiltonianos.

$G = 0.124 \pm 0.038 G_0$ , lo que representa un incremento del 30% y un descenso del 600% respecto a sus análogos con los electrodos planos. Este resultado es una demostración más de la enorme importancia que tiene la forma de los electrodos en las propiedades termoeléctricas de la unión molecular. Por otro lado, vemos que para el caso DFT+ $\Sigma$   $5d_{val}$  esta meseta se produce para un valor de conductancia  $G = 0.009 \pm 0.003 G_0$  en consonancia con mediciones experimentales previas,<sup>58</sup> lo que nos confirma una vez más la importancia de utilizar el Hamiltoniano corregido para los cálculos de transporte (para el caso sin corrección, la posición de esta meseta en conductancia se sobreestima en dos órdenes de magnitud).

Al igual que hicimos para el caso plano, también es muy importante estudiar la longitud de estas mesetas de conductancia, ya que son un parámetro medible en los experimentos (Tabla 3.4). Observamos que la longitud de esta meseta es prácticamente igual para el caso  $5d_{core}$  y el caso corregido, siendo en ambos casos ligeramente inferior a la obtenida de  $\sim 6$  \AA en los experimentos con BDA.<sup>59,60</sup> Al igual que sucedía para el caso plano, comprobamos que a veces no introducir la corrección  $\Sigma$  se compensa al no introducir los orbitales  $5d$  en la valencia.

Si continuamos incrementando la distancia entre electrodos, observamos que entre  $l = 9$  \AA y  $l = 11$  \AA se produce otro rápido decaimiento de la conductancia debido principalmente a que la unión molecular está empezando a romperse, haciendo que la molécula deje de interactuar con uno de los electrodos (este decaimiento empieza casi 2 \AA antes que para el caso con los electrodos planos). Es importante destacar que la pendiente obtenida para el Hamiltoniano corregido es un orden de magnitud menor en módulo que la obtenida para los otros dos casos, dando valores de  $\Delta G/\Delta l \sim 10^{-3} G_0/\text{\AA}$ , ligeramente superiores a los valores obtenidos experimentalmente para moléculas con una estructura parecida.<sup>61</sup> Al igual que sucedía para el caso de los electrodos planos, la diferencia entre los resultados obtenidos para los tres Hamiltonianos proviene del posicionamiento en energía de los *dangling bonds* y su impacto en los cálculos de conductancia.



**Figura 3.23:** Valor absoluto de la intensidad obtenido en función del voltaje *bias* introducido en la simulación para el Hamiltoniano DFT (negro) y DFT+ $\Sigma$  (rojo) con los orbitales  $5d$  en valencia y para el Hamiltoniano DFT con los orbitales  $5d$  en core (azul). Todos los resultados han sido calculados para una distancia entre electrodos  $l = 9 \text{ \AA}$ .

Por último, comprobamos que este decaimiento continúa para distancias mayores de  $l = 12 \text{ \AA}$ , pero lo hace de forma mucho más lenta que para los casos anteriores. En particular, tenemos que la pendiente de la curva en esta región es cuatro órdenes de magnitud menor que para distancias entre  $l = 9 \text{ \AA}$  y  $l = 11 \text{ \AA}$ , lo que nos indica que la interacción entre los electrodos y la molécula ya es mínima debido a la gran separación que hay entre ellos. Además, este decaimiento también es mucho más lento que para el caso con los electrodos planos.

### 3.4.3 Curvas $I-V$ del sistema

Para concluir esta sección, representamos las curvas  $I - V$  características de la unión molecular de BDA para la distancia de equilibrio entre electrodos  $l = 9 \text{ \AA}$  calculadas con los tres Hamiltonianos discutidos anteriormente para una ventana de voltajes de  $-0.75 \text{ V}$  a  $0.75 \text{ V}$  (Figura 3.23).

Lo primero que observamos es que los resultados obtenidos para el Hamiltoniano DFT+ $\Sigma$  son uno o dos órdenes de magnitud más pequeños que los obtenidos para los Hamiltonianos sin corregir, **lo que nos indica que para esta geometría introducir la corrección  $\Sigma$  es aún más importante que para el caso plano. Además, estos valores son mucho más próximos a los obtenidos experimentalmente para moléculas con una estructura electrónica similar a BDA como OPE3.**<sup>62</sup>

En segundo lugar, tenemos que para los casos con los orbitales  $5d$  en la valencia, la corriente decae de manera rápida para voltajes negativos, mientras que crece de igual forma para los positivos, dando lugar a una curva prácticamente simétrica con unos escalones en la intensidad mucho más marcados que para el caso con electrodos planos. Por el contrario, para el Hamiltoniano con los orbitales  $5d$  en el core, los valores de intensidad se mantienen constantes para todo el rango de voltajes excepto para los extremos, donde aumentan ligeramente.

Al igual que hicimos para el caso de los electrodos planos, estudiamos ahora los escalones en intensidad para el Hamiltoniano corregido. En primer lugar, tenemos que para voltajes negativos obtenemos dos escalones situados aproximadamente en  $-0.25$  V y  $-0.50$  V con alturas de  $0.1 \mu\text{A}$  y  $0.2 \mu\text{A}$  respectivamente. El primero de ellos proviene del estado situado ligeramente por encima del nivel de Fermi, producto de la interacción de la punta con los estados moleculares, que discutimos anteriormente. Por otro lado, el segundo escalón proviene del estado muy ensanchado que obtenemos en la región de energías  $0.25$  eV por encima del nivel de Fermi en la función de transmisión, producto de la hibridación de un estado molecular que podemos observar claramente para  $l = 12 \text{ \AA}$  con los estados del oro.

Si pasamos ahora al caso de voltajes positivos, tenemos dos escalones situados en  $0.25$  V y  $0.5$  V con alturas de  $0.2 \mu\text{A}$  y  $0.15 \mu\text{A}$  respectivamente. El primero de ellos proviene del estado muy ensanchado, ligeramente por debajo del nivel de Fermi, producto de la interacción de la punta del electrodo con los estados moleculares. Por otro lado, el segundo escalón proviene de la interacción de los estados moleculares con los estados de la punta y la base de la pirámide discutidos en la figura 3.20. Desgraciadamente, la pequeña altura de estos escalones en intensidad en este rango de voltajes, unas cien veces menores que para el caso plano, impide que sean medidos en el laboratorio, ya que es prácticamente imposible distinguirlos del ruido experimental (estaríamos en el orden de los nanoamperios).

**Es importante destacar que para el caso con los electrodos terminados en pirámide no hemos podido observar la influencia del SS en las curvas  $I - V$ . Esto se debe a que a diferencia del caso plano, este estado no puede hibridarse con ningún estado molecular cerca del nivel de Fermi debido a la gran distancia que separa la molécula de la superficie. Además, vimos en la estructura de bandas que el SS se desplazaba hasta  $0.2$  eV hacia abajo en energía, haciendo que salga de la ventana de voltajes comunmente utilizada en los experimentos ( $-1$  V a  $1$  V).**

## 3.5 Conclusiones

Hemos comenzado este capítulo demostrando la necesidad de introducir los orbitales  $5d$  del oro en la capa de valencia para incorporar de manera correcta los estados Shockley en cálculos de estructura electrónica. Tras esto, hemos estudiado como la constante de red

y el número de capas del electrodo influyen en la posición en energía de estos estados, concluyendo que debemos introducir en la simulación la constante de red experimental y electrodos con un número de capas del orden de 30 para obtener los resultados medidos en los experimentos. Una vez conocida la estructura electrónica de los electrodos, hemos analizado la geometría del sistema electrodos-BDA, calculando la distancia de equilibrio nitrógeno-oro y la distancia entre electrodos para que la molécula se rompiera, ambas en consonancia con resultados experimentales previos. Con estos resultados hemos pasado a estudiar las propiedades de transporte *ab initio* de la unión para el caso de electrodos de oro (111) planos. En ellos observamos que el estado Shockley se manifiesta como un pico muy fino en las cercanías del nivel de Fermi tanto en la densidad de estados como en la función de transmisión, teniendo un impacto notable en las propiedades termoeléctricas de la unión. Tanto es así, que observamos en las curvas  $I-V$  del sistema escalones correspondientes a estos estados que serían medibles en los experimentos. Por último, comparamos nuestros resultados con los experimentos para un caso más realista en el que los electrodos están terminados en una pirámide. En ellos tenemos que el impacto de los estados Shockley es mucho menor debido a la dificultad que tienen las superficies para interactuar de manera directa con la molécula, haciendo que los escalones de la función  $I-V$  sean despreciables desde el punto de vista experimental. Por otro lado, los valores de conductancia frente a distancia entre electrodos obtenidos están en consonancia con los medidos experimentalmente para el caso en el que los estados Shockley son introducidos en la simulación junto con la corrección DFT+ $\Sigma$ , demostrando una vez más la importancia de ambos resultados para capturar de manera correcta toda la física del sistema bajo estudio.

# Capítulo 4

## Conclusiones

En esta trabajo hemos realizado una serie de simulaciones *ab initio* para analizar y comprender las propiedades electrónicas y de transporte de distintos sistemas cuánticos en la nanoescala. En particular, estos cálculos se han realizado con los códigos SIESTA y GOLLUM, basados en la teoría del funcional de la densidad y en el formalismo de funciones de Green de equilibrio, lo que nos ha permitido hacer cálculos muy precisos con un coste computacional relativamente bajo.

Los resultados obtenidos pueden agruparse en dos bloques. En el primero de ellos, descrito en el capítulo 2, se estudian las limitaciones que tiene DFT a la hora de predecir de manera correcta el gap electrónico de sistemas en la nanoescala y se propone la utilización de la corrección DFT+ $\Sigma$  para superarlos. Dentro de este, se describe de manera detallada la corrección de fase gas, justificando su utilización con el modelo más sencillo de un sistema de electrones interactuantes, el dímero de Hubbard. Tras esto, se demuestra el enorme impacto que tiene la presencia de los electrodos en los niveles energéticos de la molécula, desplazando el HOMO y el LUMO notablemente hacia arriba y hacia abajo en energía. Para modelizarlo, se describe brevemente el método de cargas imagen clásico, la implementación de este en GOLLUM y las limitaciones principales de dicha implementación: depende de un parámetro ajustable sin un criterio físico claro para ser escogido, por lo que los resultados obtenidos pueden ser totalmente erróneos. Esta arbitrariedad se había convertido en una auténtica pesadilla para el grupo de investigación, retrasando enormemente la publicación de diversos artículos y generando mucha inseguridad sobre la veracidad de los resultados de las simulaciones. Por poner un ejemplo, para el artículo *In-situ formation of one-dimensional coordination polymers in molecular junctions*<sup>63</sup> se realizaron más de un año de pruebas para asegurarse de que la corrección tenía sentido en ese caso. Para superar esta limitación tan grande, desarrollamos la nueva corrección, basada solo en cantidades obtenidas de SIESTA como las cargas de Mulliken y las posiciones de los átomos. Gracias a ello, a lo largo de toda la tesis tenemos una herramienta de cálculo de los coeficientes de transporte fiable y precisa que mejorará enormemente la vida del grupo en el futuro. En especial, destacamos que a lo largo de todo este trabajo no se ha utilizado ningún parámetro

ajustable y todas las magnitudes físicas utilizadas para cálculos de transporte provienen de códigos *ab initio* basados en teoría del funcional de la densidad como SIESTA.

En el segundo bloque, descrito en el capítulo 3, se estudia el impacto que tienen los estados que aparecen en la superficies (111) del oro, usualmente conocidos como estados Shockley, en las propiedades de transporte de uniones moleculares. Dentro de este, se demuestra la necesidad de introducir los orbitales  $5d$  del oro en la capa de valencia y de tomar la constante de red experimental en las simulaciones para capturar de manera correcta la existencia y posición en energía de estos estados. Tras esto, se calcula la función de transmisión para una unión molecular con electrodos de oro (111) y la molécula BDA haciendo como puente. En ella, los estados Shockley se manifiestan como un pico muy fino en las cercanías del nivel de Fermi, teniendo un gran impacto en las propiedades termoeléctricas de la unión. Tanto es así, que en las curvas  $I$ - $V$  calculadas para este sistema observamos escalones medibles experimentalmente asociadas a ellos. Para concluir, calculamos las curvas conductancia frente a distancia entre electrodos, obteniendo resultados de acuerdo con los experimentos para el caso en que los estados Shockley y la corrección DFT+ $\Sigma$  son introducidos en la simulación.

En resumen, en este trabajo hemos conseguido dos objetivos fundamentales: (1) mejorar la herramienta computacional GOLLUM, haciéndola mucho más precisa y fiable para cálculos de transporte en la nanoescala en un futuro (2) incorporar de manera precisa los estados de superficie de los electrodos en cálculos de transporte *ab initio*, discutiendo de esta forma una nueva fuente de variabilidad que sabemos que es el talón de Aquiles de la electrónica molecular.

# Bibliografía

- <sup>1</sup>M. Fuechsle, S. Mahapatra, F. A. Zwanenburg, M. Friesen, M. A. Eriksson y M. Y. Simmons, *Nature Nanotechnology* **5** (2010).
- <sup>2</sup>G. E. Moore, *Elec. Dev. Meet.* **21**, 11-13 (1975).
- <sup>3</sup>'*Moore's Law's dead, Nvidia CEO Jensen Huang says in justifying gaming-card price hike*, (2022) <https://www.marketwatch.com/story/>.
- <sup>4</sup>*Intel's CEO says Moore's Law is slowing to a three-year cadence, but it's not dead yet*, (2023) <https://www.tomshardware.com/tech-industry/semiconductors/>.
- <sup>5</sup>A. Aviram y M. A. Ratner, *Chemical Physics Letters* **29**, 277-283 (1974).
- <sup>6</sup>G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber y E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57-61 (1982).
- <sup>7</sup>G. Binnig, C. F. Quate y C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930-933 (1986).
- <sup>8</sup>L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour y P. S. Weiss, *Science* **271**, 1705-1707 (1996).
- <sup>9</sup>D. Xiang, "Fabrication and utilization of mechanically controllable break junction for bioelectronics", Tesis doct. (Forschungszentrum Jülich GmbH, 2012).
- <sup>10</sup>M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin y J. M. Tour, *Science* **278**, 252-254 (1997).
- <sup>11</sup>C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradský, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams y J. R. Heath, *Science* **285**, 391-394 (1999).
- <sup>12</sup>J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett y J. M. Tour, *Science* **286**, 1550-1552 (1999).
- <sup>13</sup>Xu, Zhang, Li y Tao, *Nano Letters* **4**, 1105-1108 (2004).
- <sup>14</sup>M. Kiguchi, H. Nakamura, Y. Takahashi, T. Takahashi y T. Ohto, *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 22254-22261 (2010).
- <sup>15</sup>K. Stokbro, J. Taylor, M. Brandbyge, J.-L. Mozos y P. Ordejón, *Computational Materials Science* **27**, 151-160 (2003).
- <sup>16</sup>M. Di Ventra, S. T. Pantelides y N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 979-982 (2000).
- <sup>17</sup>A. M. Bratkovsky y P. E. Kornilovitch, *Phys. Rev. B* **67**, 115307 (2003).
- <sup>18</sup>S. Y. Matsushita, K. Ichimura, K. K. Huynh y K. Tanigaki, *Phys. Rev. Mater.* **5**, 014205 (2021).

- <sup>19</sup>F. Flores, J. Ortega y H. Vázquez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009).
- <sup>20</sup>J. M. Garcia-Lastra, C. Rostgaard, A. Rubio y K. S. Thygesen, *Phys. Rev. B* **80**, 245427 (2009).
- <sup>21</sup>J. K. Viljas, J. C. Cuevas, F. Pauly y M. Häfner, *Phys. Rev. B* **72**, 245415 (2005).
- <sup>22</sup>D. J. Mowbray, G. Jones y K. S. Thygesen, *The Journal of Chemical Physics* **128**, 111103 (2008).
- <sup>23</sup>T. Markussen, C. Jin y K. S. Thygesen, *Physica status solidi (b)* **250**, 2394-2402 (2013).
- <sup>24</sup>J. Ferrer, C. J. Lambert, V. M. García-Suárez, D. Z. Manrique, D. Visontai, L. Oroszlany, R. Rodríguez-Ferradás, I. Grace, S. W. D. Bailey, K. Gillemot, H. Sadeghi y L. A. Algharagholy, *New Journal of Physics* **16** (2014).
- <sup>25</sup>M. Born y J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84** (1927).
- <sup>26</sup>V. Fock, *Zeitschrift für Physik* **61**, 126-148 (1930).
- <sup>27</sup>P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864-B871 (1964).
- <sup>28</sup>W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133-A1138 (1965).
- <sup>29</sup>M. T. Yin y M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1004-1007 (1980).
- <sup>30</sup>D. M. Ceperley y B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566-569 (1980).
- <sup>31</sup>J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865-3868 (1996).
- <sup>32</sup>J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón y D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745-2779 (2002).
- <sup>33</sup>N. Troullier y J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993-2006 (1991).
- <sup>34</sup>S. G. Louie, S. Froyen y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 1738-1742 (1982).
- <sup>35</sup>L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **21**, 2630-2631 (1980).
- <sup>36</sup>G. B. Bachelet y M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **25**, 2103-2108 (1982).
- <sup>37</sup>R. Landauer, *IBM Journal of Research and Development* **1**, 223-231 (1957).
- <sup>38</sup>D. Jacob, "Spin transport in nanocontacts and nanowires", Tesis doct. (Universidad de Alicante, 2007).
- <sup>39</sup>N. Papior, N. Lorente, T. Frederiksen, A. García y M. Brandbyge, *Computer Physics Communications* **212**, 8-24 (2005).
- <sup>40</sup>A. R. Rocha, V. M. García-Suárez, S. Bailey, C. Lambert, J. Ferrer y S. Sanvito, *Phys. Rev. B* **73**, 085414 (2006).
- <sup>41</sup>J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **18**, 7165-7168 (1978).
- <sup>42</sup>D. J. Carrascal, J. Ferrer, J. C. Smith y K. Burke, *J. Phys. Condens. Matter.* **27** (2015).
- <sup>43</sup>K. S. Thygesen y A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 046802 (2009).

- <sup>44</sup>R. P. Feynman, R. B. Leighton y M. Sands, *The Feynman lectures on physics* (Basic Books, New York, NY, 2010).
- <sup>45</sup>B. Yan, B. Stadtmüller, N. Haag, S. Jakobs, J. Seidel, D. Jungkenn, S. Mathias, M. Cinchetti, M. Aeschlimann y C. Felser, *Nature Communications* **6** (2015).
- <sup>46</sup>J. Ren, Y. Wang, J. Zhao, S. Tan y H. Petek, **141**, 4438-4444 (2019).
- <sup>47</sup>V. Iancu, A. Deshpande y S.-W. Hla, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 266603 (2006).
- <sup>48</sup>B. W. Heinrich, M. V. Rastei, D.-J. Choi, T. Frederiksen y L. Limot, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 246801 (2011).
- <sup>49</sup>S. D. Kevan y R. H. Gaylord, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2975-2978 (1986).
- <sup>50</sup>P. Sandl y E. Bertel, *Surface Science* **302**, L325-L330 (1994).
- <sup>51</sup>T. Markussen, C. Jin y K. S. Thygesen, *physica status solidi (b)* **250**, 2394-2402 (2013).
- <sup>52</sup>P. Rivero, V. M. García-Suárez, D. Pereñíguez, K. Utt, Y. Yang, L. Bellaiche, K. Park, J. Ferrer y S. Barraza-Lopez, *Computational Materials Science* **98**, 372-389 (2015).
- <sup>53</sup>B. Kollmann, *Shockley surface states calculated within density functional theory*, Tesis de Máster, 2014.
- <sup>54</sup>L. A. Zotti, M. Bürkle, F. Pauly, W. Lee, K. Kim, W. Jeong, Y. Asai, P. Reddy y J. C. Cuevas, *New Journal of Physics* **16**, 015004 (2014).
- <sup>55</sup>D. Li, J. L. Bertelsen, N. Papior, A. Smogunov y M. Brandbyge, *Phys. Rev. Res.* **3**, 033017 (2021).
- <sup>56</sup>G. Hashemkhani Shahnazari y M. Darvish Ganji, *Scientific Reports* **11** (2021).
- <sup>57</sup>C. W. Groth, M. Wimmer, A. R. Akhmerov y X. Waintal, *New Journal of Physics* **16**, 063065 (2014).
- <sup>58</sup>S. Y. Quek, L. Venkataraman, H. J. Choi, S. G. Louie, M. S. Hybertsen y J. B. Neaton, *Nano Letters* **7**, 3477-3482 (2007).
- <sup>59</sup>R. Frisenda, D. Stefani y H. S. J. van der Zant, *Accounts of Chemical Research* **51**, 1359-1367 (2018).
- <sup>60</sup>F. H. van Veen, L. Ornago, H. S. J. van der Zant y M. El Abbassi, *The Journal of Physical Chemistry C* **126**, 8801-8806 (2022).
- <sup>61</sup>P. Zwick, D. Dulić, H. S. J. van der Zant y M. Mayor, *Nanoscale* **13**, 15500-15525 (2021).
- <sup>62</sup>R. Frisenda, M. L. Perrin y H. S. J. van der Zant, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **6**, 2477-2484 (2015).
- <sup>63</sup>A. Vladyka, M. L. Perrin, J. Overbeck, R. R. Ferradás, V. García-Suárez, M. Gantenbein, J. Brunner, M. Mayor, J. Ferrer y M. Calame, *Nature Communications* **10**, 262 (2019).