



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA, ATÓMICA Y ÓPTICA

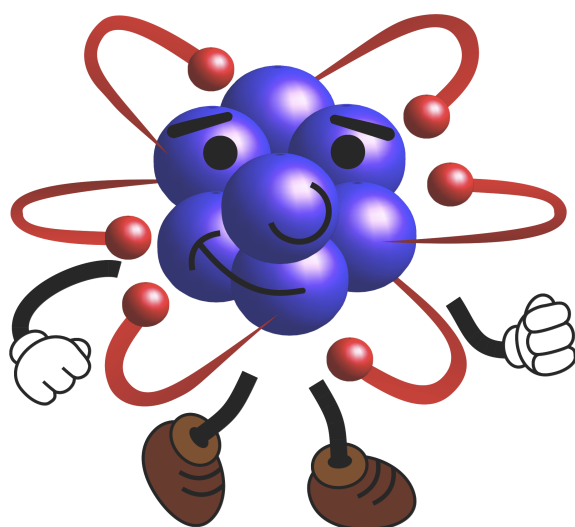
TESIS DOCTORAL:

**Propiedades estructurales, electrónicas y de transporte de
nanoestructuras de baja dimensionalidad**

Presentada por Amador García Fuente para optar al grado de
doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:
Dr. Andrés Vega Hierro

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID



Propiedades estructurales, electrónicas y de transporte
de nanoestructuras de baja dimensionalidad

Amador García Fuente

A mis padres y hermana
A Tamara

Índice general

Agradecimientos	9
1. Introducción	11
1.1. La tercera vía	11
1.2. Electricidad y magnetismo	13
1.3. Estructura de la tesis	15
1.4. English summary	16
2. Modelo teórico	19
2.1. Introducción	19
2.2. Cálculo electrónico y estructural	20
2.2.1. Introducción	20
2.2.2. Teoría del funcional de la densidad	21
2.2.3. Potencial de intercambio y correlación	23
2.2.4. Aproximaciones al potencial de intercambio y correlación	25
2.2.5. Pseudopotenciales	27
2.2.6. Base de estados	28
2.2.7. Método SIESTA	30
2.2.8. Otros métodos	31
2.3. Cálculo de transporte electrónico	31
2.3.1. Introducción	31

2.3.2.	Funciones de Green	32
2.3.3.	Transmisión eléctrica	36
2.3.4.	Transporte y ecuación de Landauer	39
2.3.5.	Código SMEAGOL	42
2.4.	English summary	44
3.	Cadenas monoatómicas	45
3.1.	Introducción	45
3.2.	Cadenas de Mo periódicas	47
3.2.1.	Detalles del cálculo	47
3.2.2.	Efecto de la dimerización	48
3.2.3.	Cadenas estiradas	55
3.3.	Región de scattering en cadenas de Mo	59
3.3.1.	Detalles del cálculo	59
3.3.2.	Dímeros entre electrodos equidistantes	59
3.3.3.	Estructuras Mo_{2n+1} entre electrodos equidistantes	64
3.4.	Cadenas de Fe	66
3.4.1.	Detalles del cálculo	66
3.4.2.	Resultados	67
3.5.	Conclusiones y perspectivas	71
3.6.	English summary	72
4.	Metales de transición en sistemas de carbono	75
4.1.	Introducción	75
4.2.	Cadenas de Mo encapsuladas en nanotubos	77
4.2.1.	Detalles del cálculo	77
4.2.2.	Propiedades estructurales	78
4.2.3.	Propiedades electrónicas	84

4.3. Cadenas de Mo combinadas con nanocintas	92
4.3.1. Detalles del cálculo	92
4.3.2. Resultados	92
4.4. Nanocintas saturadas con cadenas de Fe	104
4.4.1. Detalles del cálculo	104
4.4.2. Resultados	104
4.5. Estructuras de Fe y Ni soportadas en nanocintas	109
4.5.1. Detalles del cálculo	109
4.5.2. Resultados	110
4.6. Conclusiones y perspectivas	120
4.7. English summary	121
5. Agregados atómicos binarios	125
5.1. Introducción	125
5.2. Agregados Mo-Fe de 4 átomos	127
5.2.1. Detalles del cálculo	127
5.2.2. Resultados	128
5.3. Agregados Mo_2X_2	136
5.3.1. Detalles del cálculo	136
5.3.2. Resultados	136
5.4. Sistemas conectados a electrodos semi-infinitos	141
5.4.1. Detalles del cálculo	141
5.4.2. Propiedades estructurales	142
5.4.3. Propiedades de transporte	143
5.5. Conclusiones y perspectivas	151
5.6. English summary	152
6. Conclusiones	155

6.1. Versión en español	155
6.2. English version	158
A. Sistemas de carbono	163
A.1. Introducción	163
A.2. Láminas de grafeno	164
A.3. Nanotubos de carbono	167
A.4. Nanocintas de grafeno	171
Índice de figuras	175
Índice de tablas	184
Lista de publicaciones	187
Bibliografía	189

Table of contents

Acknowledgments	9
1 Introduction	11
1.1 The third pillar	11
1.2 Electricity and magnetism	13
1.3 Structure of the thesis	15
1.4 English summary	16
2 Theoretical model	19
2.1 Introduction	19
2.2 Electronic and structural calculation	20
2.2.1 Introduction	20
2.2.2 Density functional theory	21
2.2.3 Exchange and correlation potential	23
2.2.4 Approaches to exchange and correlation potential	25
2.2.5 Pseudopotentials	27
2.2.6 Basis set	28
2.2.7 SIESTA method	30
2.2.8 Other methods	31
2.3 Electronic transport calculation	31
2.3.1 Introduction	31

2.3.2	Green's functions	32
2.3.3	Electric transmission	36
2.3.4	Transport and Landauer equation	39
2.3.5	SMEAGOL code	42
2.4	English summary	44
3	Monoatomic chains	45
3.1	Introduction	45
3.2	Periodic Mo chains	47
3.2.1	Calculation details	47
3.2.2	Effect of dimerization	48
3.2.3	Stretched chains	55
3.3	Scattering region in Mo chains	59
3.3.1	Calculation details	59
3.3.2	Dimers between equidistant electrodes	59
3.3.3	Mo _{2n+1} structures between equidistant electrodes	64
3.4	Fe chains	66
3.4.1	Calculation details	66
3.4.2	Results	67
3.5	Conclusions and perspectives	71
3.6	English summary	72
4	Transition metals in carbon systems	75
4.1	Introduction	75
4.2	Mo chains encapsulated in nanotubes	77
4.2.1	Calculation details	77
4.2.2	Structural properties	78
4.2.3	Electronic properties	84

4.3	Mo chains combined with nanoribbons	92
4.3.1	Calculation details	92
4.3.2	Results	92
4.4	Nanoribbons saturated with Fe chains	104
4.4.1	Calculation details	104
4.4.2	Results	104
4.5	Fe and Ni structures supported on nanoribbons	109
4.5.1	Calculation details	109
4.5.2	Results	110
4.6	Conclusions and perspectives	120
4.7	English summary	121
5	Binary clusters	125
5.1	Introduction	125
5.2	Mo-Fe 4 atom clusters	127
5.2.1	Calculation details	127
5.2.2	Results	128
5.3	Mo ₂ X ₂ clusters	136
5.3.1	Calculation details	136
5.3.2	Results	136
5.4	Systems connected to semi-infinite electrodes	141
5.4.1	Calculation details	141
5.4.1	Structural properties	141
5.4.1	Transport properties	141
5.5	Conclusions and perspectives	151
5.6	English summary	152
6	Conclusions	155

6.1 Spanish version	155
6.2 English version	158
A Carbon Systems	163
A.1 Introduction	163
A.2 Graphene sheets	164
A.3 Carbon nanotubes	167
A.4 Graphene nanoribbons	171
List of figures	183
List of tables	185
List of publications	187
Bibliography	195

Agradecimientos

El primer agradecimiento de esta tesis debe ser para Andrés. Él fue el que me dio la oportunidad y los medios necesarios para su desarrollo. Durante estos años me he sentido como uno más, un igual, dentro del grupo de investigación; algo que lamentablemente no ocurre en todos los doctorados y que es muy de agradecer. También me dio la oportunidad de viajar a otras universidades, conocer otros grupos de investigación y ver como trabaja la gente en el resto del mundo, y esta tesis sería mucho menos de lo que es si no fuera gracias a él.

También agradezco enormemente la ayuda de Victor García, Roberto Robles y Eduardo Martínez, que siempre estuvieron dispuestos a echarme una mano en las múltiples dudas que me fueron surgiendo durante este tiempo, y que me acogieron de forma inmejorable en sus respectivas universidades durante mis estancias. También pude disfrutar de la hospitalidad de Jaime Ferrer y Alexandre Lebon; y de la colaboración tanto con ellos como con Faustino Aguilera y Javier Gallego, que dio como fruto varias publicaciones, pero también cambió mi forma de ver el mundo universitario y a la gente que forma parte de él.

Gracias también a la gente del departamento de física teórica, atómica y óptica, por haberme hecho sentir integrado dentro del departamento en todo momento, y en especial a Carlos Balbás por todo su buen humor. También a Iván Cabria, que si bien no ha formado parte del trabajo de esta tesis, sí que ha formado parte de mi trabajo durante estos últimos años, compartiendo conmigo la docencia de la asignatura de Física General y haciendo de ello una experiencia formidable.

Fuera de lo académico, mi mayor agradecimiento va dirigido a partes iguales a mi familia y a Tamara. A mi familia, por su apoyo tanto económico como moral durante todos mis años de estudios. Y a Tamara, por lo que ella ya sabe, por estar ahí todos los días, buenos, malos o regulares, y hacerme sentir que todo iba a ir bien.

Agradezco asimismo a todos mis amigos los distintos momentos de "relax" que he compartido con ellos, y que me han permitido mantener la cordura, al menos hasta cierto grado.

En último lugar debo agradecer al Gobierno de España por haberme otorgado una beca de formación FPU, aunque lamentablemente los sucesivos gobiernos de Zapatero y Rajoy han ido disminuyendo cada vez más su interés y apoyo a la investigación científica.

Capítulo 1

Introducción

1.1. La tercera vía

La física nace en las civilizaciones antiguas como respuesta a la necesidad humana de entender los fenómenos del entorno. Ya entonces la humanidad se plantea preguntas como cuál es la constitución de los seres vivos, cuál es nuestra posición en el universo o qué provoca el movimiento de los astros. Sin embargo, las respuestas son más filosóficas que científicas, y son filósofos como Aristóteles o Tales de Mileto los que las proponen (de hecho, el nombre de esta ciencia como física es bastante reciente, por aquel entonces se conocía como filosofía de la naturaleza).

No será hasta los siglos XV y XVI, época de Copérnico, Kepler, da Vinci, Galileo... cuando aparece la idea de plantear experimentos para verificar las teorías. Es el nacimiento del método científico, la serie de pasos a seguir en un estudio para llegar a resultados válidos. Este método científico debe estar basado en la reproducibilidad de los resultados experimentales, así como en la refutabilidad de las teorías por medio de nuevos experimentos.

El método científico es el gran responsable de los avances físicos durante el siglo XVII y XVIII, que abren la puerta a la creación de nueva tecnología y a la llegada de la revolución industrial, en la que se sustituye la economía basada en el trabajo manual por otra dominada por la maquinaria. Este desarrollo industrial realimenta a su vez el interés por el desarrollo científico, de forma que en los siglos XVIII y XIX aparecen los mayores avances en ramas de la física como la óptica, la termodinámica o el electromagnetismo.

La tecnología existente a finales del siglo XIX y principios del XX permite el estudio de sistemas de tamaño minúsculo, muy por debajo de la escala humana.

Así, en 1897 Thomson descubre el electrón, y en los años siguientes aumenta el interés por entender la estructura de los átomos (cuya existencia ya había sido demostrada por Dalton un siglo antes). Este interés lleva a la aparición de diferentes modelos atómicos, por el mismo Thomson, Rutherford, Bohr... En los primeros años del siglo XX se plantean las primeras teorías cuánticas, basadas en la discretización de los niveles energéticos de los cuerpos, y en los años 20 se formula la mecánica cuántica. Entre otros muchos logros, la mecánica cuántica permitirá dar el salto desde los circuitos eléctricos, en los que una corriente circula por un hilo al conectarse a una fuente de alimentación o una pila, a los circuitos electrónicos, en los que diferentes dispositivos como diodos o transistores, incomprensibles e irrealizables fuera de la teoría cuántica, se utilizan en la fabricación de sistemas capaces de realizar operaciones lógicas.

Hasta este momento, el avance científico pasaba por el planteamiento de experimentos para observar el comportamiento físico de un sistema y por el desarrollo de teorías matemáticas que explicaran de forma más o menos sencilla este comportamiento. Con la llegada de los ordenadores a partir de mediados del siglo XX aparece la tercera vía de avance en el conocimiento, la vía computacional. Frente a la vía teórica, que solo permite la resolución analítica de problemas sencillos, el uso de ordenadores permite la resolución numérica de problemas mucho más complejos. Para hacernos una idea, el procesador de un ordenador actual puede trabajar en el rango de varios GigaFLOPS (operaciones de coma flotante por segundo). Si consideramos que un ser humano es capaz de realizar una operación por segundo (un FLOPS), conseguir un rendimiento humano similar al de un ordenador implicaría ser capaces de paralelizar nuestro trabajo sobre toda la población mundial (7000 millones de habitantes). Frente a la vía experimental, los cálculos computacionales permiten realizar "experimentos numéricos", que si bien tendrán una validez acotada por la bondad de la teoría aplicada, suelen ser mucho más baratos que los experimentos reales. Además, la simulación permite variar las condiciones del sistema (presión, temperatura...) de forma sencilla, así como llegar a regiones imposibles de recrear en un experimento convencional.

Entre la multitud de posibilidades que se abren con los experimentos computacionales, quizás una de las más interesantes sea la resolución de sistemas cuánticos. Desde que se enunció la ecuación de Schrödinger quedó claro que su resolución analítica era posible solamente en los casos más sencillos, como átomos simples o moléculas diatómicas. Aunque diferentes tipos de aproximaciones permiten obtener soluciones analíticas en casos más complejos, el análisis general de las propiedades de la mayoría de sistemas cuánticos solo puede hacerse de forma numérica.

1.2. Electricidad y magnetismo

La primera prueba de la relación entre electricidad y magnetismo data de 1820, cuando Ørsted descubre que una corriente eléctrica es capaz de desviar la aguja imantada de una brújula. En 1857 Thomson observa que la resistencia eléctrica de algunos materiales varía cuando sobre ellos actúa un campo magnético (magneto-resistencia). Sin embargo, Thomson solo consigue variaciones en la resistencia del orden del 5%.

En 1988, los grupos de Peter Grünberg [2] y Albert Fert [1] por separado observaron una caída súbita en la resistencia eléctrica de sistemas basados en capas delgadas de Fe (ferromagnéticas) separadas por Cr, cuando sobre ellas actuaba un campo magnético (MagnetoResistencia Gigante o *Giant MagnetoResistance* - GMR). La idea básica de lo que ocurre en estos experimentos es la siguiente: sin campo magnético aplicado, los átomos de cada capa de Fe tiene sus momentos magnéticos acoplados ferromagnéticamente, pero el momento magnético total de cada capa de Fe es libre de orientarse en cualquier dirección por la presencia de un separador magnético (Cr). De este modo, en promedio la densidad de estados es similar para ambas componentes de espín, y también lo es su resistencia eléctrica. Al activar el campo magnético, los momentos de las capas de Fe se orientan paralelos a él y entre sí, y las estructuras electrónicas en cada capa de Fe se asemejan, maximizándose el número de estados próximos al nivel de Fermi (minimizándose la resistencia) para una componente de espín y minimizándose para la otra (maximizándose la resistencia). Considerando que los electrones no cambian la orientación de su espín en su circulación por el sistema, la resistencia total será la asociación en paralelo de la de cada una de las componentes de espín, que está acotada superiormente por la menor de las resistencias y es mucho menor que la resistencia del sistema sin campo aplicado. Este funcionamiento está esquematizado en la figura 1.1 para el caso de una tricapa Fe-Cr-Fe. Esta es la base de funcionamiento, entre otros muchos sistemas, de los cabezales de lectura de los discos duros rotatorios modernos y por su descubrimiento Grünberg y Fert recibieron el premio Nobel de Física en 2007.

Estos experimentos fueron uno de los pilares fundamentales en el nacimiento de la espintrónica. Esta nueva rama de la física se basa en el estudio de la corriente de electrones de cada componente de espín por separado dentro de un material, y aprovecha la polarización del espín para modificar sus propiedades eléctricas.

El desarrollo de sistemas electrónicos cada vez más rápidos y avanzados pasa por la miniaturización de sus componentes. En este sentido, la electrónica molecular ha sido una de las ramas de la física de materiales que más interés ha despertado en la última década. A diferencia de lo que ocurre a escala macroscópica, donde los niveles de energía electrónicos de un sistema forman una distribución continua, a

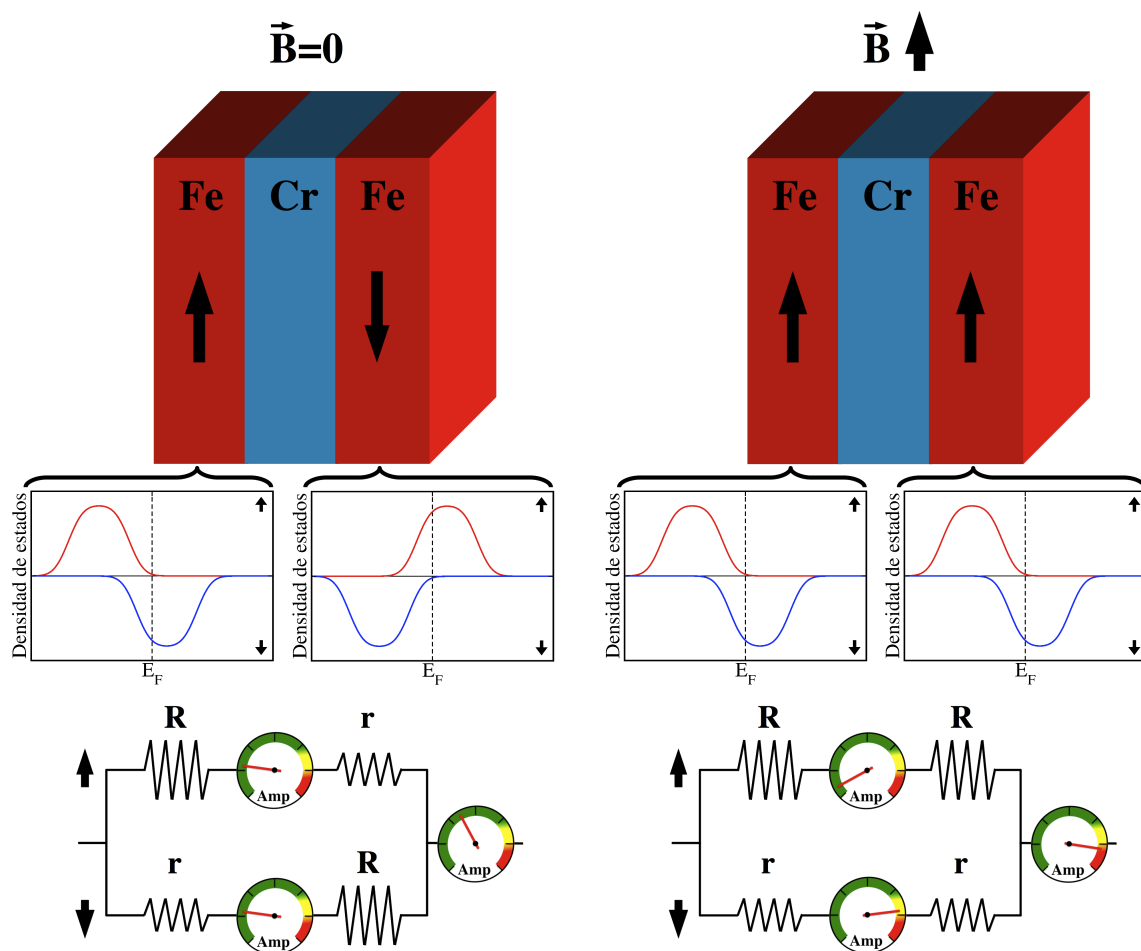


Figura 1.1: Fenómeno de magnetorresistencia gigante en un sistema de multicapas Fe-Cr-Fe. La forma de la densidad de estados es esquemática y los valores de las corrientes eléctricas son cualitativos.

nivel molecular esta distribución está cuantizada. Esto implica que la disminución del tamaño de los componentes electrónicos implica la aparición de nuevas propiedades de los sistemas, debido al confinamiento cuántico. La conductividad eléctrica a través de la molécula bajo estudio dependerá de los estados electrónicos cercanos al nivel de Fermi (fijado por los electrodos), así como de su hibridación con los estados de los electrodos. Además, la fuerte magnetización de los átomos a esta escala (el sistema en el que un elemento adquiere, según la regla de Hund, su mayor momento magnético de espín es el átomo aislado, y este disminuye según aumenta la coordinación y el tamaño del sistema) permite encontrar sistemas con una conductividad mucho mayor para una componente de espín que para la otra (filtrado de espín - válvula de espín).

El estudio de las propiedades de transporte a través de un sistema molecular exige un análisis previo de la estabilidad y distribución electrónica del mismo. Frente al caso macroscópico periódico, en el que la estructura de un sólido debe responder a uno de los sistemas cristalinos (redes de Bravais), las propiedades estructurales (así como las magnéticas, ópticas...) de un sistema de pocos átomos depende enormemente del número de átomos involucrados, de forma que cada tamaño y estequiometría deben ser analizados por separado. Dicho de otro modo, cada átomo en que aumenta o disminuye el sistema cuenta. Una vez obtenido el estado fundamental de un compuesto y estudiada su estructura electrónica en torno al nivel de Fermi se puede concluir si es potencialmente interesante desde el punto de vista de la espintrónica. Entonces se puede estudiar el efecto de conectar el sistema a unos electrodos metálicos determinados y sus propiedades de transporte en esas condiciones. El siguiente paso sería ser capaces de reproducir los resultados computacionales en un experimento real. El último paso sería diseñar un proceso productivo del dispositivo a nivel industrial económicamente rentable. A día de hoy, los métodos experimentales de fabricación de este tipo de dispositivos están aún en desarrollo, y la mayor parte del trabajo se encuentra aún en la búsqueda teórica (como la que se realiza en esta tesis) que marcará el desarrollo tecnológico de los próximos años.

Los sistemas moleculares no son los únicos de interés en nanoelectrónica. La miniaturización de los dispositivos electrónicos no pasa solamente por ser capaces de comprender y predecir la corriente eléctrica que circula a través de una molécula entre dos electrodos. Implica también el desarrollo de nuevos materiales de baja dimensionalidad con propiedades electrónicas interesantes para ser utilizados como electrodos o como semiconductores sustitutos del silicio a esta escala en el desarrollo de transistores y otros dispositivos. Dentro de este grupo entran sistemas bidimensionales como el grafeno y unidimensionales como los nanotubos (de carbono u otros elementos), aunque las posibilidades, al menos teóricas, están solo limitadas por la imaginación humana.

1.3. Estructura de la tesis

En el capítulo 2 se hace una breve introducción a la metodología *ab initio* utilizada en los estudios estructurales y de transporte posteriores, así como a los códigos utilizados.

En los capítulos del 3 al 5 se resumen algunos de los resultados más importantes obtenidos durante estos años. El capítulo 3 presenta resultados de sistemas unidimensionales de sección monoatómica. En concreto nos centramos en el estudio de

cadenas formadas por un metal de transición (Mo o Fe) y analizamos los efectos de la estructura y el magnetismo de la cadena sobre las propiedades de transporte.

En el capítulo 4 se aprovechan los resultados de los sistemas teóricos del capítulo 3 para analizar sistemas más realistas, formados por la combinación de metales de transición (cadenas como las del capítulo 3 y también nanoestructuras) con sistemas de carbono de baja dimensionalidad, como nanotubos o nanocintas.

En el capítulo 5 presentamos un análisis de las propiedades de transporte de sistemas lineales formados por 2 átomos de un elemento magnético (Fe, Co o Ni) separados por un dímero de Mo no magnético. El estudio abarca desde la predicción teórica de estas estructuras como las más estables de su tamaño y estequiometría hasta el estudio de la corriente eléctrica para cada componente de espín al conectarlas a electrodos metálicos.

El capítulo 6 resume brevemente las conclusiones generales de la tesis. De acuerdo con la normativa vigente para la obtención de la mención "Doctor Internacional" se incluye un resumen en inglés al final de cada capítulo, así como la traducción total del capítulo de conclusiones. Los resultados obtenidos han dado lugar a una serie de publicaciones en revistas internacionales, cuyas referencias se listan al final de la tesis.

1.4. English summary

In this chapter we analyze the evolution of the routes to knowledge, from the first philosophical explanations of natural phenomena in the ancient civilizations to the birth and rise of computational physics during the last half of the 20th century.

In our case, computational physics allows us to study the structural and transport properties of different molecular and low-dimensional systems, in search of new systems with promising properties in the field of nanoelectronics and spintronics.

The thesis is organized as follows. In chapter 2 we present the computational codes used, together with their theoretical background. In chapter 3 we analyze the transport properties of different monoatomic wires based on transition metals. Chapter 4 takes advantage of the results shown in chapter 3 to analyze more realistic systems, based on the combination of transition metals with low-dimensional carbon systems. Chapter 5 is a full study of Mo_2X_2 molecular magnets, from their structural and magnetic properties in isolation to their transport properties when they are anchored to metallic electrodes. Chapter 6 summarizes the main conclusions of this thesis. Every chapter includes an English summary at the end. Chapter 6 is

written in both spanish and english. Our work has led to a number of publications in international journals, which are listed at the end of the thesis.

Capítulo 2

Modelo teórico

2.1. Introducción

El estudio de cualquier sistema físico a partir de sus constituyentes atómicos implica tener en cuenta los fenómenos cuánticos que aparecen entre estos. Frente a los métodos empíricos, que utilizan algún tipo de función genérica para describir las interacciones interatómicas, con parámetros ajustables para reproducir experimentos, encontramos los métodos semiempíricos y *ab initio*, que se basan en la resolución de la ecuación de Schrödinger.

Los métodos semiempíricos, como por ejemplo el método de ligaduras fuertes (*Tight Binding* - TB) [3], se basan en la resolución del hamiltoniano del sistema, pero introducen parámetros que no se obtienen a través de la formulación teórica. Estos métodos permiten la resolución de sistemas con decenas de miles de átomos, y puesto que están basados en ideas físicas sencillas, suelen dar resultados fácilmente comprensibles. Por contra, estos resultados suelen ser más cualitativos que cuantitativos, y dependen de una buena elección de los parámetros para el sistema de estudio.

Aunque computacionalmente más costosa, suele ser una mejor opción (siempre que el número de grados de libertad del sistema lo permita) el uso de métodos de primeros principios o *ab initio*. En estos métodos la resolución del sistema se trata directamente a partir de los principios de la mecánica cuántica, resolviendo la ecuación de Schrödinger y sin introducir (en principio) ningún tipo de parámetro ajustable. Dentro de estos métodos se pueden incluir los basados en la teoría del funcional de la densidad, aunque también son considerados casi *ab initio*.

En la sección 2.2 se presenta la metodología utilizada para el cálculo de la estructura electrónica y la geometría de los sistemas estudiados en esta tesis. El problema del cálculo del transporte eléctrico se presenta en la sección 2.3. La sección 2.4 es un resumen del capítulo en inglés.

2.2. Cálculo electrónico y estructural

2.2.1. Introducción

En mecánica cuántica, toda la información referente a las propiedades de un sistema está contenida en su función de onda Ψ , en general dependiente de $3N$ coordenadas para un sistema sin polarización de espín (siendo N el número de partículas del sistema). No incluimos explícitamente los grados de libertad asociados al espín por simplicidad, ya que las ecuaciones que vamos a plantear no varían con su inclusión. La función de onda de un sistema estacionario se puede obtener a partir de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, que en el caso más general de un sistema formado por N_N núcleos atómicos y N_e electrones toma la forma:

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

donde las coordenadas $\{\vec{R}\}$ indican vectores de posición de núcleos y las coordenadas $\{\vec{r}\}$ indican vectores de posición de electrones. A partir de la función de onda Ψ podemos obtener la medida de cualquier observable mediante el cálculo del valor esperado de su operador asociado sobre esta función de onda. Considerando un sistema aislado y unidades atómicas (esto es, $\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$), el hamiltoniano toma la forma:

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

Los dos primeros términos de la ecuación 2.2 representan la energía cinética de núcleos y electrones respectivamente, mientras que los otros tres términos indican la energía potencial electrostática por la interacción entre los núcleos, entre los electrones, y entre núcleos y electrones. M_A es la masa del núcleo A y Z_A es su número atómico. Incluso para los sistemas moleculares más sencillos, esta ecuación es extremadamente compleja de resolver, ya sea analíticamente o de forma computacional, por lo que su aplicabilidad exige tomar algún tipo de aproximación que simplifique

el trabajo. La primera aproximación, común a prácticamente la totalidad de los métodos de resolución de la ecuación de Schrödinger, es la llamada aproximación de Born-Oppenheimer. Esta aproximación se basa en el hecho de que la masa de los núcleos atómicos es mucho mayor que la masa de los electrones, de forma que los núcleos pueden considerarse fijos en el cálculo de la estructura electrónica (los electrones se mueven mucho más rápido de los núcleos, de forma que responden de forma instantánea al desplazamiento de estos). De esta forma es posible descomponer la función de onda:

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

La resolución del problema se realiza ahora resolviendo la ecuación de onda electrónica y nuclear por separado:

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

$$H^N\Psi^N(\{\vec{R}\}) = E(\{\vec{R}\})\Psi^N(\{\vec{R}\}) \quad (2.5)$$

donde los operadores hamiltonianos tienen la forma:

$$H^e = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.6)$$

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

Para cada configuración nuclear, se puede obtener la distribución y energía electrónica $E^e(\{\vec{R}\})$ resolviendo la ecuación 2.4, en la que los valores $\{\vec{R}\}$ entran como parámetros. Una vez obtenido el valor de $E^e(\{\vec{R}\})$, la segunda ecuación rige el movimiento de los núcleos, y puede ser utilizada para calcular las fuerzas sobre cada átomo y obtener su relajación estructural o su dinámica molecular.

2.2.2. Teoría del funcional de la densidad

Aún después de desacoplar el movimiento de los núcleos atómicos y de los electrones, la ecuación 2.4 sigue resultando muy complicada de resolver en la mayoría de los casos. Existen varias metodologías para simplificar este cálculo. Los métodos

de Hartree-Fock [4] o de Configuración Interacción [5] se basan en la expansión de la función de onda en determinantes de Slater de funciones de onda de un electrón. Otros métodos, como el de Møller-Plesset [6], se basan en considerar la diferencia entre el hamiltoniano real y el hamiltoniano Hartree-Fock como una perturbación. Por otro lado, los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory* - DFT), renuncian a la obtención de la función de onda y en su lugar utilizan la densidad electrónica:

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

La estructura electrónica de un sistema está descrita por la función de onda solución de la ecuación:

$$H\Psi(\{\vec{r}\}) = (T + U + V) \Psi(\{\vec{r}\}) = E\Psi(\{\vec{r}\}) \quad (2.9)$$

donde:

$$T = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2}, \quad U = \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad V = v_{ext}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Los operadores T y U son independientes del sistema de estudio, es decir, son universales, mientras que el término $v_{ext}(\vec{r})$ incluye las interacciones de los electrones con los núcleos atómicos, así como el efecto de cualquier otra fuerza externa, de forma que será solamente el operador V el que defina el sistema que estamos estudiando.

En el núcleo de la teoría del funcional de la densidad se encuentran los teoremas de Hohenberg-Kohn [7]:

Primer teorema: Existe una correspondencia exacta entre la densidad $n(\vec{r})$ y el potencial V de un sistema físico, es decir, la densidad determina de forma única el potencial V , salvo por una constante (puesto que el hamiltoniano queda determinado salvo por un desplazamiento rígido en la energía por la densidad, esta también determina la función de onda y cualquier otra propiedad del sistema).

Segundo teorema: La densidad $n(\vec{r})$ que minimiza la energía del sistema es la densidad exacta del estado fundamental del sistema. Por lo tanto el conocimiento del funcional $E[n]$ es suficiente para determinar la densidad del estado fundamental del sistema.

$$E = \min_n \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \min_n \langle \Psi | T + U + V | \Psi \rangle = \min_n \{F[n] + V[n]\} \quad (2.11)$$

donde:

$$V[n] = \int n(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.12)$$

$$F[n] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (2.13)$$

La forma del funcional $V[n]$ es conocida a partir del potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. Y aunque no conocemos la forma explícita del funcional $F[n]$, sabemos que es independiente del sistema de estudio, es decir, universal para todos los sistemas.

Con esta metodología se puede, una vez obtenida una forma para el funcional $F[n]$, resolver el problema determinando la densidad que minimiza la energía. Aún así, este no suele ser el método más sencillo de cálculo. Kohn y Sham propusieron otro método más sencillo de resolución [8], cuya idea básica consiste en sustituir el hamiltoniano de N_e partículas interactuantes por el de un sistema de N_e partículas independientes H_{ind} , asumiendo que ambos sistemas reproducen la misma densidad.

$$H_{ind}\phi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + v_{eff}(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.14)$$

$$\sum_{i=1}^{N_e} \int |\phi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} = N_e \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2 \dots \vec{r}_{N_e} \quad (2.15)$$

De esta forma, el problema se reduce a resolver sencillas ecuaciones de onda de una partícula bajo el efecto de un potencial efectivo $v_{eff}(\vec{r})$, que incluirá todos los efectos de la interacción entre los electrones y con el potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. Por supuesto, ni las funciones de onda $\phi_i(\vec{r})$ ni sus energías ε_i tienen en general sentido físico. A partir de una densidad inicial se puede calcular el hamiltoniano H_{ind} , de este las funciones de onda $\phi_i(\vec{r})$, y de estas de nuevo la densidad, en un proceso de cálculo autoconsistente que finaliza cuando se cumple algún criterio de convergencia, como que la diferencia de energía entre pasos sea menor a una cantidad o que las densidades entre pasos difieran menos de una cantidad.

2.2.3. Potencial de intercambio y correlación

Consideremos la energía cinética del sistema completo. Esta se puede escribir de la forma:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (2.16)$$

donde el termino $T_s[n]$ es la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes como el de la ecuación 2.14 y $T_c[n]$ es la diferencia entre la energía cinética real y $T_s[n]$, efecto de las correlaciones entre los electrones.

La energía electrostática entre los electrones $U[n]$ se puede escribir como:

$$U[n] = U_H[n] + U_{xc}[n] \quad (2.17)$$

donde:

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.18)$$

es la interacción electrostática entre una densidad $n(\vec{r})$ (energía potencial de Hartree), y U_{xc} es la diferencia entre la energía electrostática real y la determinada por U_H , debida a fenómenos de intercambio (principio de exclusión de Pauli) y de correlación entre los electrones.

Definimos la energía de intercambio y correlación como:

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + U[n] - U_H[n] = T_c[n] + U_{xc}[n] \quad (2.19)$$

de forma que la energía total del sistema queda:

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] \quad (2.20)$$

La densidad del estado fundamental de este sistema será la que minimice la energía total:

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) \quad (2.21)$$

donde hemos definido el potencial de Hartree $v_H(\vec{r})$:

$$\frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\vec{r})} = v_H(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.22)$$

y suponemos que existe $v_{xc}(\vec{r})$ tal que:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.23)$$

Por otro lado, la minimización de la energía de un sistema de partículas independientes como la de la ecuación 2.14 implica:

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_{eff}(\vec{r}) \quad (2.24)$$

Comparando las ecuaciones 2.21 y 2.24, obtenemos que ambas son idénticas si hacemos que el potencial efectivo sea:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) \quad (2.25)$$

El potencial $v_{xc}(\vec{r})$ recibe el nombre de potencial de intercambio y correlación. Puesto que no se ha hecho ninguna aproximación en el hamiltoniano electrónico, la ecuación 2.21 da como resultado la densidad exacta del estado fundamental del sistema conocido el potencial $v_{xc}(\vec{r})$. El problema es que en la gran mayoría de los casos este potencial no es conocido, por lo que será necesario hacer algún tipo de aproximación para obtener su expresión.

2.2.4. Aproximaciones al potencial de intercambio y correlación

Puesto que el efecto del potencial de intercambio y correlación es tender a alejar a los electrones entre sí, introducimos el concepto de hueco de intercambio y correlación, $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$, como la reducción en la probabilidad de encontrar un electrón en \vec{r}' , dado que existe uno en \vec{r} . Entonces:

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.26)$$

Este hueco $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$, verifica la regla:

$$\int n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = -1 \quad (2.27)$$

En general, puede ser complicado obtener una expresión para E_{xc} o v_{xc} , pero la verificación de ciertas reglas como la de la ecuación 2.27 garantizan, hasta cierto nivel, el sentido físico de nuestras aproximaciones.

La aproximación más sencilla a E_{xc} es considerar que depende solamente de la densidad $n(\vec{r})$ en cada punto. Esta es la base de la Aproximación de Densidad Local (*Local Density Approximation* - LDA). La práctica más común en esta aproximación es partir de un gas de electrones homogéneo. Para este sistema se puede determinar el valor de $v_{xc}^{hom}(n)$. Sustituyendo n , que es una constante, por $n(\vec{r})$, dependiente de la posición, obtenemos una expresión:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r})v_{xc}^{hom}[n(\vec{r})]d\vec{r} \quad (2.28)$$

Esta aproximación ha demostrado ser muy útil en la descripción de muchos sistemas, incluso cuando su distribución electrónica dista mucho de la de un gas de electrones homogéneo. Esto es debido, en parte, a la cancelación sistemática de errores, ya que en LDA se sobreestima el efecto del intercambio y se subestima el efecto de la correlación, obteniéndose resultados razonables para E_{xc} . Esta cancelación de errores se explica en parte por que la LDA verifica la regla de la suma (ecuación 2.27), lo cual es solo posible si los errores en el hueco $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$ debidos al intercambio y los debidos a la correlación se compensan una vez integrados.

En sistemas en los que la densidad $n(\vec{r})$ varía de forma abrupta, la LDA falla y es necesario incluir algo más en la expresión de E_{xc} . Un claro ejemplo de este tipo de sistemas son aquellos con metales de transición, en los que la alta localización de los electrones d provoca importantes diferencias entre los cálculos LDA y la realidad. La Aproximación de Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA) consiste en incluir en el potencial v_{xc} la dependencia con el gradiente de la densidad en cada punto, de forma que la expresión general de E_{xc} queda:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r})v_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]d\vec{r} \quad (2.29)$$

A diferencia de lo que ocurre con la LDA, en la que la función $v_{xc}^{hom}[n(\vec{r})]$ es básicamente la misma en todas las parametrizaciones, al estar siempre basado en el gas de electrones homogéneo, con la GGA podemos encontrarnos con parametrizaciones muy diferentes, dependiendo de su método de construcción. La elección de la función $v_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]$ suele hacerse a través del ajuste de una serie de parámetros en una serie de sistemas conocidos. Existen multitud de diferentes parametrizaciones de la GGA, siendo algunas de las más conocidas y utilizadas PW91 (Perdew-Wang 91) [9, 10], PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [11] o BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) [12, 13].

Aunque en esta tesis solamente hemos utilizado aproximaciones de tipo GGA, debe mencionarse que existen otros tipos de aproximaciones, más allá del GGA, que pueden, en principio, mejorar la precisión de los resultados obtenidos a cambio de un mayor coste computacional, así como dar mejor cuenta de interacciones débiles como las fuerzas de van der Waals. La aproximación meta-GGA [14, 15] consiste en incluir en v_{xc} , además de la dependencia con $n(\vec{r})$ y $\nabla n(\vec{r})$, una dependencia con la densidad de energía cinética $t(\vec{r})$. Otros potenciales, llamados híbridos, se basan en la combinación lineal de otros con diferentes aproximaciones (por ejemplo, B3LYP [16]), pero resultan conceptualmente confusos. El objetivo último en el desarrollo de potenciales sería encontrar la forma exacta de v_{xc} , el "potencial divino", que permitiría realizar cálculos DFT exactos.

2.2.5. Pseudopotenciales

Las ecuaciones planteadas hasta aquí permiten la resolución de toda la estructura electrónica de un sistema (cálculo *all electron*). Sin embargo, este tipo de cálculo puede resultar muy costoso, especialmente cuando aumentamos el número atómico de los átomos involucrados. En general, solamente los electrones más externos (de valencia) participan en el enlace, mientras que los más internos (de core) mantienen sus niveles de energía y funciones de onda del átomo aislado casi inalterados. Así, se puede hacer la aproximación de considerar los electrones de core como congelados (de forma que solo los de valencia entran explícitamente en el cálculo) bajo el efecto de un potencial efectivo, o pseudopotencial, que incluye tanto la interacción con el núcleo atómico como con los electrones del core.

En esta tesis hemos utilizado pseudopotenciales conservadores de la norma (*Norm Conserving*) de la función de onda orbital $\phi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vec{r})$. Para generar este tipo de pseudopotenciales, creamos un pseudo-orbital tomando la parte radial $R_{nl}(r)$ de cada orbital y eliminando todos sus nodos, definiendo un radio de corte r_i^c a partir del cual la función *all electron* $R_{nl}^{ae}(r)$ y la del pseudo-orbital $R_{nl}^{ps}(r)$ son iguales, y ajustando el tramo de 0 a r_i^c con algún tipo de parametrización (en nuestro caso, Troullier-Martins [17]), de forma que se verifique:

$$\int_0^{r_i^c} |R_{nl}^{ps}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_i^c} |R_{nl}^{ae}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.30)$$

A partir del pseudo-orbital, puesto que es una función de signo definido, se puede obtener el pseudopotencial apantallado invirtiendo la ecuación de Schrödinger radial:

$$V_{nl}^a(r) = \varepsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{nl}^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{nl}^{ps}(r)] \quad (2.31)$$

El pseudopotencial final se obtiene eliminando el efecto de apantallamiento de los electrones de valencia:

$$V_{nl}(r) = V_{nl}^a(r) - V_H[n_v(r)] - V_{xc}[n_v(r), \dots] \quad (2.32)$$

Notar que en este cálculo influye la elección del potencial de intercambio y correlación, por lo que esta elección debe ser coherente entre la generación del pseudopotencial y el posterior cálculo electrónico. En el caso de átomos con un importante solapamiento entre estados del core y de la valencia (por ejemplo los metales de transición), es aconsejable incluir en la generación del pseudopotencial correcciones de core no lineales [18], debido a que las contribuciones al potencial de intercambio y correlación de los electrones de core y los de valencia no pueden separarse en las regiones en las que ambas cargas tienen un peso importante.

Esta no es la única posible aproximación hacia el concepto de pseudopotencial. Los pseudopotenciales *ultrasoft* [19] no verifican la condición de conservación de la norma, a cambio de una formulación matemática más compleja. Esto permite que la forma de la función de onda dentro de la región de core sea más suave, y numéricamente más fácil trabajar con ella, especialmente cuando se utiliza una base de estados de ondas planas. En los últimos años ha ganado popularidad el método PAW (*Projector Augmented Wave*) [20, 21]. A diferencia de los anteriores, este no es un método que utilice pseudopotenciales, es un método *all electron* (aunque normalmente se utiliza considerando los electrones del core congelados), en el que las regiones más profundas de la función de onda, en las que suelen aparecer fuertes oscilaciones, se transforman (de forma reversible) en otras más suaves y que resultan más sencillas de tratar de forma computacional.

2.2.6. Base de estados

La solución de la ecuación de Kohn-Sham (2.14) implica conocer el valor de las funciones $\phi_i(\vec{r})$ en todo \vec{r} . Esto es sencillo si se llega a una solución analítica de la función, pero la resolución numérica implica tener que almacenar un valor diferente para cada punto del espacio, o por lo menos, para cada punto definido por una red espacial lo suficientemente fina para que la función esté bien definida. Este tratamiento es claramente muy poco eficiente, y resulta mucho más fácil expandir la función de onda en otra base de estados, de funciones numéricas o analíticas,

más sencilla y que reproduzca correctamente la función a través del peso de cada elemento de la base sobre la misma:

$$\phi_i = \sum_{\alpha} c_{i\alpha} \varphi_{\alpha} \quad (2.33)$$

El conjunto de funciones $\{\varphi_{\alpha}\}$ debe ser finito, de forma que el problema continuo se convierte en un problema de álgebra lineal. Una de las opciones más comunes es expandir la función de onda en una base de ondas planas, de la forma:

$$\varphi_{\alpha}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{G}_{\alpha}\vec{r}} \quad (2.34)$$

donde \vec{G}_{α} es un vector de la red recíproca y Ω es el volumen del sistema de estudio. Las condiciones de contorno provocan una discretización en los valores de \vec{G}_{α} , mientras que el número de funciones de la base viene limitado por un valor de G_{max} (en general escrito en forma de criterio energético). Cuanto más suaves sean las funciones de onda (y los pseudopotenciales), menor será el valor necesario de G_{max} para describirla y más sencillo resultará el cálculo. Este tipo de bases tienen la ventaja de ser independientes del sistema de estudio, y con ellas es sencillo aumentar la precisión de los cálculos aumentando el valor de G_{max} . Sin embargo, tienen la desventaja de ser bases que pueden llegar a ser muy grandes en algunas ocasiones, y físicamente poco intuitivas, por lo que la obtención de información del sistema resulta en ocasiones oscura.

Frente a este tipo de bases se sitúan las bases localizadas sobre los átomos. Estas bases se basan en la idea de que la función de onda ϕ_i debe estar bien definida como combinación lineal de las funciones de onda de cada estado electrónico de cada átomo individual (*Linear Combination of Atomic Orbitals* - LCAO). En general, se puede escribir:

$$\varphi_{\alpha}(\vec{r}) \equiv \varphi_{nlmz}^i(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.35)$$

donde el índice i recorre todos los átomos del sistema, nlm se refiere a los números cuánticos atómicos de los estados de valencia y z da cuenta de la posibilidad de incluir más de una función de onda para cada tipo de orbital para mejorar la precisión (así, podemos encontrar bases de tipo simple zeta (o ζ) SZ, doble zeta DZ, triple zeta TZ... según el número de funciones para describir cada orbital). Mediante la polarización de orbitales de momento angular l se pueden obtener nuevos orbitales con momento angular $l + 1$, que se pueden incluir también en la base (produciendo

do bases polarizadas P, doblemente polarizadas DP... según el número de orbitales polarizados que presentan).

Dentro de esta familia de bases existen varios tipos según la forma de la función que se utilice para representar los orbitales atómicos. Una de las opciones más utilizadas es el uso de funciones gaussianas. Si bien estas funciones no son individualmente una gran aproximación a un orbital atómico real, la combinación lineal de 2 o 3 de ellas puede dar resultados correctos, y presentan la ventaja de ser computacionalmente muy cómodas, ya que la integral del producto de dos funciones gaussianas da como resultado otra función gaussiana. Otra opción es utilizar bases con funciones numéricas, basadas en la solución de la ecuación de Schrödinger atómica. El tratamiento de estas bases es más complejo, ya que exigen el conocimiento del valor de la función en todos los puntos de la red real (hasta un radio de corte r_c , a partir del cual se considera la función nula), pero permite un tratamiento algo más realista del sistema que las bases gaussianas.

Frente a las ondas planas, las bases localizadas tienen la ventaja de incluir en sí mismas información atómica, de forma que se pueden obtener resultados de precisión similar a un cálculo de ondas planas con muchas menos funciones en la base. El hecho de que las funciones de la base estén localizadas provoca que la mayor parte de términos cruzados de la matriz hamiltoniana se anulen, con lo que esta matriz es poco densa y su resolución se simplifica. Sin embargo, frente a las ondas planas este tipo de bases tiene el inconveniente de depender del sistema de estudio, y el aumento de la precisión de los cálculos no es tan sistemático como en el caso de ondas planas.

2.2.7. Método SIESTA

SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [22] es un código DFT (y un método de resolución) que permite la simulación de sistemas, tanto periódicos como aislados, de unos pocos átomos hasta del orden del millar con una alta precisión. SIESTA permite utilizar diferentes aproximaciones de tipo LDA y GGA para el potencial de intercambio y correlación, así como la creación de potenciales híbridos. En las últimas versiones se incluye también un nuevo potencial no local que mejora la descripción de las interacciones de Van der Waals.

SIESTA utiliza pseudopotenciales de tipo Troullier-Martins [17] descritos de forma completamente no local (Kleinman-Bylander [23]). Como base de estados, utiliza funciones numéricas localizadas sobre los átomos basadas en los estados de valencia. Esta localización permite que el coste temporal de los cálculos escale de forma (casi)

lineal con el número de átomos en el cálculo. Los cálculos realizados en el espacio real se realizan sobre una red de puntos homogénea, que se define a través de un criterio energético. En el caso más sencillo de una celda cúbica de lado L con un criterio energético E_c (en Rydberg) N puntos definen la red en cada dirección, de forma que:

$$E = \frac{\pi^2 N^2}{L^2} > E_c \quad (2.36)$$

La versatilidad de SIESTA lo hace uno de los códigos *ab initio* - DFT más populares entre la comunidad científica, y será una de las herramientas básicas en el desarrollo de esta tesis.

2.2.8. Otros métodos

Aunque en esta tesis solamente se presentan resultados estructurales obtenidos con SIESTA, existen una gran multitud de códigos DFT, con mayor o menor fama, y algunos de ellos han sido utilizados en diferentes tests hechos sobre los resultados aquí obtenidos. El código VASP [24] es probablemente el código de ondas planas más famoso en la actualidad. Su alta eficiencia permite realizar cálculos con ondas planas con un consumo de tiempo cercano al de los códigos con bases localizadas. Quantum Espresso [25] es un código similar, que también utiliza ondas planas, pero gratuito. GAUSSIAN [26] es un ejemplo de código que utiliza funciones gaussianas como base de estados.

2.3. Cálculo de transporte electrónico

2.3.1. Introducción

La resolución de cualquier circuito eléctrico complejo se puede realizar a partir de la ley de Ohm junto con las leyes de Kirchhoff. En la ley de Ohm se introduce el concepto de resistencia eléctrica R de un dispositivo como la relación entre la diferencia de potencial eléctrico existente entre los extremos del dispositivo y la corriente eléctrica que circula por el mismo:

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.37)$$

A nivel macroscópico, la resistencia eléctrica de un tramo homogéneo de material (o si inverso, la conductancia G) se determina a partir de la resistividad del material ρ (en principio, dependiente de la temperatura), su longitud l y su sección S :

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (2.38)$$

Esta ley es estadística, la resistividad se define a partir del recorrido libre medio de los electrones l_e , que es la distancia media recorrida por un electrón dentro del material antes de sufrir algún tipo de desviación o *scattering*, ya sea por la presencia de otros electrones, fonones de la red, impurezas, defectos... Por tanto, esta ecuación es solo válida cuando las dimensiones del sistema son mayores que l_e , pero falla según se disminuye l por debajo de l_e . Este es el caso, por ejemplo, de un contacto atómico entre dos electrodos. En este caso no se puede hablar de resistencia por fenómenos de *scattering*, el transporte es balístico. Sin embargo, otra resistencia aparece en el sistema debido al número finito de estados electrónicos en el contacto, y su determinación exige un análisis cuántico del sistema.

Las metodologías actuales para el cálculo teórico de transporte cuántico se pueden separar en dos grupos. Por un lado están los métodos que consideran que el sistema se encuentra en un estado estacionario. Entre estos métodos destacan los basados en funciones de Green del no equilibrio [27, 28] (*Non Equilibrium Green Functions* - NEGF). Este tipo de métodos tiene la ventaja de ser conceptualmente simples y computacionalmente bastante eficientes. Por otro lado están los métodos que incluyen el cálculo de transitorios eléctricos. Este tipo de métodos exigen la resolución de la evolución temporal de la densidad de carga fuera del equilibrio, lo que los hace muy costosos computacionalmente. En nuestro caso trabajaremos solamente con el primer grupo, que nos aportará la información suficiente para los análisis realizados en esta tesis.

2.3.2. Funciones de Green

El problema del cálculo del transporte eléctrico a través de un sistema finito colocado entre electrodos infinitos exige la resolución de un hamiltoniano H infinito. A diferencia de lo que ocurre en la simulación de un sólido a partir de su celda unidad, en la que la periodicidad del sistema permite su resolución, este caso no periódico no es resoluble de manera tan directa. Para su resolución, descomponemos H de la forma:

$$H = \begin{pmatrix} H_L & \tau_L & 0 \\ \tau_L^\dagger & H_C & \tau_R^\dagger \\ 0 & \tau_R & H_R \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

donde $H_{L,C,R}$ se refiere al hamiltoniano del electrodo izquierdo, la región central y el electrodo derecho aislados respectivamente, $\tau_{L,R}$ representa la interacción entre cada electrodo y la región central y consideramos que no hay interacción entre los electrodos. Definimos la función de Green $G(E)$ del sistema:

$$(E - H)G(E) = I \quad (2.40)$$

$$G = \begin{pmatrix} G_L & G_{CL} & G_{RL} \\ G_{LC} & G_C & G_{RC} \\ G_{LR} & G_{CR} & G_R \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

Introduciendo la función de Green g de cada una de las partes aisladas

$$(E - H_{L,C,R})g_{L,C,R} = I \quad (2.42)$$

podemos reducir el número de variables a partir de la ecuación 2.40, de forma que:

$$G = \begin{pmatrix} g_L(1 + \tau_L G_{LC}) & g_L \tau_L G_C & g_L \tau_L G_{RC} \\ G_{LC} & G_C & G_{RC} \\ g_R \tau_R G_{LC} & g_R \tau_R G_C & g_R(1 + \tau_R G_{RC}) \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

Esta partición del sistema nos permite centrarnos en lo que ocurre en la región central:

$$(-\tau_L^\dagger g_L \tau_L + (E - H_C) - \tau_R^\dagger g_R \tau_R)G_C = I \quad (2.44)$$

Esto significa que G_C es la función de Green solución para un sistema con un hamiltoniano H_{eff} :

$$H_{eff} = H_C + \Sigma_L + \Sigma_R \quad (2.45)$$

donde hemos introducido el efecto de los electrodos sobre la región central a través de sus autoenergías:

$$\Sigma_{L,R} = \tau_{L,R}^\dagger g_{L,R} \tau_{L,R} \quad (2.46)$$

A diferencia de H_C , H_{eff} no es hermítico puesto que $\Sigma_{L,R}$ no son hermíticos. Esto implica que el número de partículas en la región central no se conserva, tal y como era de esperar por la presencia de los electrodos. El problema infinito queda ahora simplificado a la resolución de un sistema finito de la dimensión de H_C , aunque aún queda pendiente la obtención de las autoenergías a partir de las matrices infinitas τ y g .

Volviendo a la resolución de la función de Green de un sistema con un hamiltoniano cualquiera H , su solución se puede escribir de forma general como:

$$G(E) = \frac{1}{E - H} \quad (2.47)$$

Esta solución no está bien definida para los autovalores de energía de H . Para solucionar esta situación se añade una pequeña parte infinitesimal imaginaria a la energía, de forma que la nueva solución puede escribirse

$$G^R(E) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E + i\delta - H} \quad (2.48)$$

o:

$$G^A(E) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - i\delta - H} \quad (2.49)$$

$G^R(E)$ y $G^A(E)$ son las funciones de Green retardada y avanzada, respectivamente, y difieren solamente en el signo del término $i\delta$. Considerando la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para una función de Green dependiente del tiempo, respuesta a un impulso en $t = 0$:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) G = I\delta(t) \quad (2.50)$$

En el caso de un solo nivel de energía ε , las soluciones retardada y avanzada de esta ecuación toman la forma:

$$G^R = \frac{1}{i\hbar} \vartheta(t) e^{i\left(\frac{\varepsilon t}{\hbar} + i\delta t\right)}, \quad t > 0 \quad (2.51)$$

$$G^A = \frac{1}{i\hbar} \vartheta(t) e^{i\left(\frac{\varepsilon t}{\hbar} - i\delta t\right)}, \quad t < 0 \quad (2.52)$$

La solución retardada indica el decaimiento en la probabilidad de encontrar a un electrón en el nivel ε con el tiempo, partiendo de que se encontraba en él en $t = 0$, debido a la aparición del valor δ . Por otro lado, la solución avanzada, aunque es matemáticamente correcta, no tiene sentido físico ya que está definida solo para tiempos $t < 0$ (G^R es causal, G^A no lo es). Si planteamos una ecuación de Schrödinger no homogénea:

$$(E - H)|\psi\rangle = |\nu\rangle \quad (2.53)$$

las soluciones retardada y adelantada se corresponden con, utilizando la función de Green de la ecuación 2.41:

$$|\psi\rangle^R = G|\nu\rangle, \quad |\psi\rangle^A = G^\dagger|\nu\rangle \quad (2.54)$$

Puesto que tanto G^R como G^A son soluciones de la ecuación 2.47, también lo será:

$$A = i(G^R - G^A) \quad (2.55)$$

A es la función espectral del sistema. Si escribimos esta función en la base de autoestados de H , $\{|\varphi_k\rangle\}$, la función espectral toma la forma:

$$\begin{aligned} A &= \lim_{\delta \rightarrow 0^+} i \sum_k |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k| \left(\frac{1}{E - \varepsilon_k + i\delta} - \frac{1}{E - \varepsilon_k - i\delta} \right) = \\ &= \lim_{\delta \rightarrow 0^+} i \sum_k |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k| \frac{\delta}{(E - \varepsilon_k)^2 + \delta^2} \\ &= 2\pi \sum_k |\varphi_k\rangle \delta(E - \varepsilon_k) \langle \varphi_k| \end{aligned} \quad (2.56)$$

Así, para $E = \varepsilon_k$, A es un proyector en los autovalores $\{|\varphi_k\rangle\}$, y cero en el resto de casos. Además, la traza de la matriz A , que es independiente de la representación, es básicamente la densidad de estados $D(E)$.

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} \text{Tr}[A(E)] \quad (2.57)$$

En el hamiltoniano efectivo de la ecuación 2.45 las autoenergías no son matrices hermíticas, por lo que la energía toma valores complejos. La parte real de Σ simplemente se añade al hamiltoniano H_C , provocando un desplazamiento en los niveles de energía de la región central, mayor cuanto mayor es el acople entre la región central y el electrodo (τ). Por otro lado, la parte imaginaria de la energía toma el papel de δ en las ecuaciones anteriores, provocando, al ser un valor finito, un ensanchamiento en los niveles centrales, que se corresponde con la hibridación con los estados de los electrodos. Debido a la importancia de la parte imaginaria de Σ , se introduce la función Γ :

$$\Gamma_{L,R} = i \left(\Sigma_{L,R} - \Sigma_{L,R}^\dagger \right) \quad (2.58)$$

2.3.3. Transmisión eléctrica

Vamos a considerar, por sencillez, el transporte desde el electrodo izquierdo al derecho. Los estados propios del electrodo izquierdo aislado $|\nu\rangle$ de energía E' verifican:

$$H_L |\nu\rangle = E' |\nu\rangle \quad (2.59)$$

Esta también es solución del sistema completo si el acople entre electrodo y región central es nulo, esto es, $\tau_L=0$:

$$\begin{pmatrix} H_L & 0 & 0 \\ 0 & H_C & \tau_R^\dagger \\ 0 & \tau_R & H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\nu\rangle \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = E' \begin{pmatrix} |\nu\rangle \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

Si $\tau_L \neq 0$, podemos probar una solución de la forma $|\psi\rangle + |\nu\rangle$, de forma que:

$$\begin{pmatrix} H_L & \tau_L & 0 \\ \tau_L^\dagger & H_C & \tau_R^\dagger \\ 0 & \tau_R & H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_1 + \nu\rangle \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\psi_1 + \nu\rangle \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

Descomponiendo el hamiltoniano:

$$\begin{pmatrix} H_L & \tau_L & 0 \\ \tau_L^\dagger & H_C & \tau_R^\dagger \\ 0 & \tau_R & H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \tau_L & 0 \\ \tau_L^\dagger & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\nu\rangle \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix} + (E - E') \begin{pmatrix} |\nu\rangle \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.62)$$

de forma que obtenemos una ecuación de Schrödinger inhomogénea:

$$\begin{pmatrix} H_L & \tau_L & 0 \\ \tau_L^\dagger & H_C & \tau_R^\dagger \\ 0 & \tau_R & H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_2\rangle \\ |\psi_3\rangle \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_2\rangle \\ |\psi_3\rangle \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} (E' - E)\nu \\ \tau_L^\dagger \nu \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.63)$$

La solución (retardada) de esta ecuación se puede escribir tal y como se indica en la ecuación 2.54:

$$|\psi\rangle = G \begin{pmatrix} (E' - E)\nu \\ \tau_L^\dagger \nu \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [(E' - E)g_L(1 + \tau_L G_{LC}) + g_L \tau_L G_C \tau_L^\dagger] \nu \\ [(E' - E)G_{LC} + G_C \tau_L^\dagger] \nu \\ [(E' - E)g_R \tau_R G_{LC} + g_R \tau_R G_C \tau_L^\dagger] \nu \end{pmatrix} \quad (2.64)$$

La solución en el electrodo izquierdo será:

$$|\psi_L\rangle = |\psi_1 + \nu\rangle = [(E' - E)g_L(1 + \tau_L G_{LC}) + g_L \tau_L G_C \tau_L^\dagger + 1] |\nu\rangle \quad (2.65)$$

Como $|\nu\rangle$ era solución del electrodo aislado con energía E' :

$$(E - H_L) |\nu\rangle = (E - E') |\nu\rangle \Rightarrow |\nu\rangle = (E - E') g_L |\nu\rangle \quad (2.66)$$

Haciendo uso de esta ecuación se puede simplificar la expresión 2.65:

$$|\psi_L\rangle = \begin{cases} (E' - E)(g_L \tau_L G_{LC} - g_L \tau_L G_C \tau_L^\dagger g_L) |\nu\rangle, & E \neq E' \\ (g_L \tau_L G_C \tau_L^\dagger + 1) |\nu\rangle, & E = E' \end{cases} \quad (2.67)$$

Haciendo uso de la expresión de la matriz G (ecuación 2.43), $G_{LC} = G_C \tau_L^\dagger g_L$:

$$|\psi_L\rangle = (E' - E)(g_L \tau_L G_{LC} - g_L \tau_L G_{LC}) |\nu\rangle = 0, E \neq E' \quad (2.68)$$

La solución en el electrodo solamente es no nula en $E = E'$. Esto es lógico, puesto que estamos partiendo de un estado $|\nu\rangle$ en el electrodo de energía E' . Fuera de $E = E'$, $|\psi_L\rangle = 0$, y este será el caso también para el resto de $|\psi\rangle$, de forma que la solución completa en $E = E'$ será:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} |\psi_L\rangle \\ |\psi_C\rangle \\ |\psi_R\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_L\tau_L G_C\tau_L^\dagger + 1 \\ G_C\tau_L^\dagger \\ g_R\tau_R G_C\tau_L^\dagger \end{pmatrix} |\nu\rangle \quad (2.69)$$

Por tanto, conociendo la solución proveniente del electrodo se puede construir la solución total.

En concreto, podemos calcular la densidad de carga:

$$\rho = -e \sum_k f(E_k, \mu) |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \quad (2.70)$$

donde f representa la ocupación del estado con energía E_k y μ es el potencial químico del electrodo. Así, la carga en la región central proveniente del electrodo izquierdo será:

$$\rho_L = -e \sum_k f(E_k, \mu) G_C\tau_L^\dagger |\nu_k\rangle \langle \nu_k| \tau_L G_C^\dagger \quad (2.71)$$

Haciendo uso de la distribución δ , se puede reescribir esta expresión en forma integral como:

$$\rho_L = -e \int dE \sum_k f(E, \mu) G_C\tau_L^\dagger |\nu_k\rangle \delta(E - E_k) \langle \nu_k| \tau_L G_C^\dagger \quad (2.72)$$

Introduciendo la función espectral del electrodo

$$a_L = 2\pi \sum_k |\nu_k\rangle \delta(E - E_k) \langle \nu_k| \quad (2.73)$$

y teniendo en cuenta que:

$$\tau_L^\dagger a_L \tau_L = i\tau_L^\dagger (g_L - g_L^\dagger) \tau_L = i(\Sigma_L - \Sigma_L^\dagger) = \Gamma_L \quad (2.74)$$

podemos escribir finalmente:

$$\rho_L = -\frac{e}{2\pi} \int dE f(E, \mu) G_C \Gamma_L G_C^\dagger \quad (2.75)$$

2.3.4. Transporte y ecuación de Landauer

En un sistema en estado estacionario, con densidad de estados constante en la región central, se verifica:

$$\frac{\partial \langle \psi_C | \psi_C \rangle}{\partial t} = 0 = \frac{\partial \langle \psi_C |}{\partial t} | \psi_C \rangle + \langle \psi_C | \frac{\partial | \psi_C \rangle}{\partial t} \quad (2.76)$$

Haciendo uso de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\frac{\partial | \psi \rangle}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} H | \psi \rangle \quad (2.77)$$

tenemos, para la región central:

$$\frac{\partial | \psi_C \rangle}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \left(\tau_L^\dagger | \psi_L \rangle + H_C | \psi_C \rangle + \tau_R^\dagger | \psi_R \rangle \right) \quad (2.78)$$

De esta forma:

$$\frac{i}{\hbar} \left(\langle \psi_C | \tau_L^\dagger | \psi_L \rangle + \langle \psi_C | \tau_R^\dagger | \psi_R \rangle - \langle \psi_L | \tau_L | \psi_C \rangle - \langle \psi_R | \tau_R | \psi_C \rangle \right) = 0 \quad (2.79)$$

El término:

$$\frac{i}{\hbar} \left(\langle \psi_C | \tau_j^\dagger | \psi_j \rangle - \langle \psi_j | \tau_j | \psi_C \rangle \right) \quad (2.80)$$

es la corriente de probabilidad desde el electrodo j a la región central. La corriente eléctrica desde el electrodo j hacia la región central se obtiene multiplicando por la carga eléctrica del electrón, $-e$:

$$i_j = -\frac{ie}{\hbar} \left(\langle \psi_C | \tau_j^\dagger | \psi_j \rangle - \langle \psi_j | \tau_j | \psi_C \rangle \right) \quad (2.81)$$

Si tuvieramos más de dos electrodos, solo podríamos decir que la suma de las corrientes en la región central es nula (ley de Kirchhoff de las corrientes). En el caso de dos electrodos simplemente la corriente que entra por uno de ellos se compensa con la que sale por el otro. Limitándonos al caso con 2 electrodos, la corriente que sale por el electrodo R debido al estado $|\nu\rangle$ del electrodo L se puede escribir, haciendo uso de las relaciones de la ecuación 2.69:

$$\begin{aligned}
i_{L,\nu \rightarrow R} &= \frac{ie}{\hbar} \left(\langle \nu | \tau_L G_C^\dagger \tau_R^\dagger g_R \tau_R G_C \tau_L^\dagger | \nu \rangle - \langle \nu | \tau_L G_C^\dagger \tau_R^\dagger g_R^\dagger \tau_R G_C \tau_L^\dagger | \nu \rangle \right) \\
&= \frac{ie}{\hbar} \langle \nu | \tau_L G_C^\dagger \tau_R^\dagger (g_R - g_R^\dagger) \tau_R G_C \tau_L^\dagger | \nu \rangle \\
&= \frac{e}{\hbar} \langle \nu | \tau_L G_C^\dagger \Gamma_R G_C \tau_L^\dagger | \nu \rangle
\end{aligned} \tag{2.82}$$

La corriente total desde el electrodo izquierdo hacia el derecho se obtiene sumando sobre todos los estados $|\nu\rangle$ de energía E e integrando para todo valor de E :

$$I_{L \rightarrow R} = \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\nu} \langle \nu | \tau_L G_C^\dagger \Gamma_R G_C \tau_L^\dagger | \nu \rangle f(\mu_L, E) dE \tag{2.83}$$

Si operamos sobre esta expresión:

$$\begin{aligned}
I_{L \rightarrow R} &= \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\nu} \langle \nu | \tau_L \sum_{\xi} |\xi\rangle \langle \xi | G_C^\dagger \Gamma_R G_C \tau_L^\dagger | \nu \rangle f(\mu_L, E) dE \\
&= \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\nu} \sum_{\xi} \langle \xi | G_C^\dagger \Gamma_R G_C \tau_L^\dagger | \nu \rangle \langle \nu | \tau_L | \xi \rangle f(\mu_L, E) dE \\
&= \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\xi} \langle \xi | G_C^\dagger \Gamma_R G_C \tau_L^\dagger \sum_{\nu} | \nu \rangle \langle \nu | \tau_L | \xi \rangle f(\mu_L, E) dE
\end{aligned} \tag{2.84}$$

Teniendo en cuenta que:

$$\tau_L^\dagger \sum_{\nu} | \nu \rangle \langle \nu | \tau_L = \frac{1}{2\pi} \tau_L^\dagger a_L \tau_L = \frac{1}{2\pi} \Gamma_L \tag{2.85}$$

la expresión de la corriente queda:

$$\begin{aligned}
I_{L \rightarrow R} &= \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\xi} \langle \xi | G_C^\dagger \Gamma_R G_C \Gamma_L | \xi \rangle f(\mu_L, E) dE \\
&= \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Tr}[G_C^\dagger \Gamma_R G_C \Gamma_L] f(\mu_L, E) dE
\end{aligned} \tag{2.86}$$

Haciendo uso de:

$$\text{Tr}[G_C^\dagger \Gamma_R G_C \Gamma_L] = \text{Tr}[G_C^\dagger \Gamma_L G_C \Gamma_R] \quad (2.87)$$

podemos escribir la corriente entre dos electrodos a potenciales químicos μ_L y μ_R como:

$$I = I_{L \rightarrow R} - I_{R \rightarrow L} = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Tr}[G_C^\dagger \Gamma_R G_C \Gamma_L] (f(\mu_L, E) - f(\mu_R, E)) dE \quad (2.88)$$

Esta es una ecuación del transporte eléctrico de tipo Landauer si definimos los coeficientes de transmisión:

$$T(E) = \text{Tr}[G_C^\dagger \Gamma_R G_C \Gamma_L] \quad (2.89)$$

Si $f(\mu, E)$ es la función de Fermi a temperatura cero (función escalón), la corriente se puede escribir como:

$$I = \frac{e}{h} \int_{E_F - \frac{eV}{2}}^{E_F + \frac{eV}{2}} T(E, V) dE \quad (2.90)$$

En el límite de bajos voltajes y bajas energías, tomando como origen de energía el nivel de Fermi:

$$T(E, V) \simeq T(0, 0) + \frac{\partial T}{\partial E}(0, 0)E + \frac{\partial T}{\partial V}(0, 0)V + O(E^2, V^2) \simeq T(0, 0) + T_E E + T_V V \quad (2.91)$$

de forma que la corriente queda:

$$\begin{aligned} I(V) &\simeq \frac{e}{h} \int_{-\frac{eV}{2}}^{\frac{eV}{2}} (T(0, 0) + T_E E + T_V V) dE \\ &= \frac{e}{h} (T(0, 0)eV + T_V eV^2) \end{aligned} \quad (2.92)$$

La conductancia diferencial a bajos voltajes será:

$$G(V) = \frac{dI}{dV} \simeq \frac{e^2}{h} (T(0, 0) + 2T_V V) \simeq \frac{e^2}{h} T(0, 0) \quad (2.93)$$

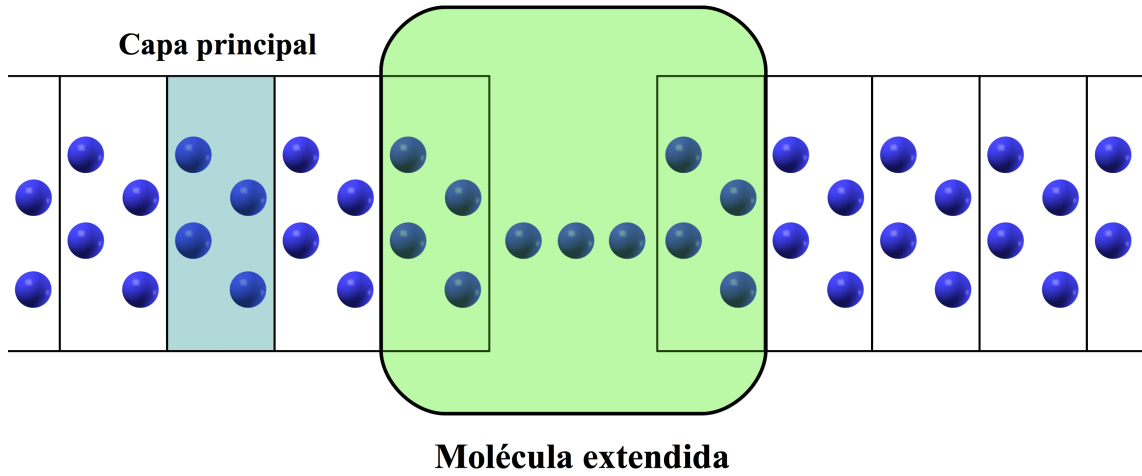


Figura 2.1: Esquema de la división del sistema en molécula extendida y electrodos, y de cada uno de estos en capas principales.

donde H_0 describe las interacciones dentro de una capa principal y H_1 describe las interacciones entre capas principales. H_C describe las interacciones dentro de la molécula extendida y H_{LC} , H_{CR} describen las interacciones de la molécula extendida con los electrodos. De esta forma, se han descompuesto las matrices infinitas H_L y H_R de la ecuación 2.39 en una serie de matrices finitas (si los electrodos son bi o tridimensionales cada capa principal tiene infinitos átomos, pero puede describirse con un número finito de átomos imponiendo condiciones de periodicidad en las direcciones transversales al transporte, cuidando que la región central no interaccione con sus imágenes periódicas). La forma tridiagonal de estas matrices es la base del método de obtención de las autoenergías.

Desde el punto de vista electrostático, consideramos que los electrodos del sistema son perfectamente metálicos, de forma que la aplicación de una diferencia de potencial entre ellos provoca un desplazamiento rígido de todo el espectro de energía de cada uno de ellos. En la molécula extendida el potencial electrostático se determina de forma autoconsistente, pero este debe coincidir en los bordes de la molécula extendida con el de cada uno de los electrodos. De ahí la inclusión de varias capas principales, que garantiza una buena descripción del potencial electrostático en la molécula extendida y un buen ajuste con el potencial de los electrodos.

2.4. English summary

This chapter describes the computational codes used through this thesis, together with their theoretical background.

Our computational calculations are *ab initio*, which means that we solve the Schrödinger equation of the system without introducing any kind of parameter to fit the experiments. In particular, we use the Density Functional Theory (DFT) to determine the properties of the system from its charge density $n(\vec{r})$. The Kohn-Sham equations are used to obtain the wave functions of a family of non-interacting particles which reproduce the charge density of the interacting system. Kohn-Sham equations introduce an effective potential to recreate the interacting effects, together with the effects of the external potential. However, the exact form of this potential (or of the part due to exchange and correlations between electrons, that is, the exchange and correlation potential) is not known, and some kind of approximation must be done in order to solve it (such as LDA, GGA...).

For the calculation of the geometrical properties and electronic structure of the systems we have used the SIESTA code, which is an efficient software implementation of DFT. SIESTA replaces the atomic cores by non-local norm-conserving Troullier-Martins pseudopotentials, factorized in the Kleinman-Bylander form, which allow the inclusion of nonlinear core corrections to better describe spatial regions where both core and valence orbitals have a non-negligible weight. Valence states are described by a basis set made of Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO), with numerical functions to describe the atomic orbitals. For the exchange and correlation potential, SIESTA includes various LDA and GGA approximations, as well as hybrid potentials, and last versions of SIESTA include other non local forms providing a good treatment of Van der Waals interactions.

The calculation of the electronic transport through a nanostructure between two electrodes requires to solve an infinite, non periodic problem. Instead of the regular resolution of a system via its Schrödinger equation, this problem is better solved with a Non Equilibrium Green Function (NEGF) formalism. This allow us to obtain the transmission coefficients from the Green functions and the Gamma functions. Current can be then determined from a Landauer-type formula.

We use SMEAGOL to obtain these transport properties. SMEAGOL allows to calculate transmission coefficients and $I-V$ curves for problems formed by a system connected to two semi-infinite electrodes by solving the Kohn-Sham equations of the system in the NEGF formalism.

Capítulo 3

Cadenas monoatómicas

3.1. Introducción

En los últimos años, el campo de la nanoelectrónica se ha convertido en una de las ramas más importantes dentro de la nanociencia y de la nanotecnología. Desde el punto de vista teórico, atraen la atención los fenómenos cuánticos fundamentales que ocurren a esta pequeña escala. Por otro lado, la comprensión, caracterización y fabricación de este tipo de sistemas es de máxima relevancia en el contexto de miniaturización y mejora del rendimiento de los dispositivos electrónicos del futuro. Últimamente se han conseguido notables progresos en las técnicas experimentales para crecer, manipular y medir en la nanoescala, que han permitido obtener varios prototipos de dispositivos como hilos conductores, contactos puntuales o conmutadores cuánticos [30].

En particular, la producción y aislamiento de nanohilos metálicos han atraído considerables esfuerzos [31, 32, 33]. Desde el punto de vista teórico, se han estudiado hilos monoatómicos infinitos, a partir de cuyo análisis se puede caracterizar el magnetismo y las propiedades de transporte de contactos atómicos unidimensionales [34, 35, 36]. De estos sistemas ideales se puede obtener información para ser comparada más adelante con sistemas realistas y tener una idea de la influencia de los defectos, las impurezas, el material de soporte o la estructura de los contactos.

Experimentalmente, existen varios ejemplos de cadenas crecidas dentro de nanotubos de C, tanto monoatómicas como con una sección transversal [37, 38, 39]. También se ha propuesto la formación de cadenas de metales de transición sobre nanocintas de C o en sus bordes [40, 41, 42].

En concreto, nos hemos centrado en el estudio de cadenas monoatómicas de Mo y de Fe. El Mo es un elemento interesante debido a su tendencia a formar estructuras unidimensionales, incluso en un ambiente libre. Cálculos recientes indican que la estructura unidimensional de sistemas de Mo de hasta 4 átomos es más estable que las estructuras bi- y tridimensionales, y se mantiene energéticamente competitiva para estructuras de hasta 8 átomos [43]. Esta propiedad es interesante en el contexto de experimentos de rotura mecánicamente controlada de uniones (*mechanically controllable break junction experiments* MCBJE), en los que se fabrican cadenas atómicas a muy bajas temperaturas mediante el doblado y rotura de tiras atómicas. Hasta ahora solo se ha demostrado poder generarlas con los elementos Au, Pt e Ir [44], aunque otros elementos como el Sn son candidatos [45]. Por su tendencia a crear sistemas de baja dimensionalidad, el Mo es un candidato para formar cadenas atómicas en MCBJE. Por tanto resulta relevante un cálculo teórico de las propiedades de transporte de cadenas de Mo.

Como consecuencia del medio llenado de los niveles electrónicos de los átomos de Mo (su configuración electrónica es $[\text{Kr}] 5s^1 4d^5$), estos tienen una fuerte tendencia a emparejarse formando dímeros. Resulta interesante el estudio del efecto de esta dimerización en las propiedades de transporte frente a las de un sistema con átomos equidistantes.

El Fe es uno de los elementos históricamente más estudiados [46]. Sin embargo, las propiedades de transporte de cadenas de Fe monoatómicas no han sido aún estudiadas en profundidad. A diferencia del Mo, las estructuras de Fe están marcadas por una fuerte magnetización de sus átomos, y los enlaces de tipo covalente pierden peso frente a enlaces metálicos que favorecen la formación de estructuras compactas.

Si bien largas cadenas monoatómicas de Mo o Fe no son estables frente a estructuras de mayor dimensionalidad, el estudio de las propiedades de transporte de estos sistemas puede servir como referencia para comprender el funcionamiento de sistemas más complejos. En concreto, en nuestro caso nos servirá como punto de partida para comprender las propiedades de cadenas de Mo y Fe mezcladas con sistemas de C, como veremos en el capítulo 4.

En la sección 3.2 caracterizamos las cadenas monoatómicas de Mo periódicas. En la sección 3.3 se introduce una región de *scattering* entre electrodos metálicos de Mo. Las cadenas monoatómicas de Fe se estudian en la sección 3.4. Las conclusiones y perspectivas del trabajo se resumen en la sección 3.5. La sección 3.6 es un resumen del capítulo en inglés.

3.2. Cadenas de Mo periódicas

3.2.1. Detalles del cálculo

Hemos realizado un estudio de las propiedades electrónicas y de transporte de sistemas de Mo periódicos unidimensionales. El estado fundamental del sistema se obtiene a partir del código DFT SIESTA [22]. Utilizamos una implementación GGA de tipo PBE [11] para el potencial de intercambio y correlación. Las interacciones del núcleo y electrones de core del átomo de Mo se sustituyen por un pseudopotencial generado con una configuración electrónica $5s^1 4d^5 5p^0$ y radios de corte de 2.28, 1.67 y 2.46 unidades atómicas, respectivamente. Se incluyen correcciones de core a 1.2 unidades atómicas del núcleo para compensar el solapamiento entre estados del core y los estados más profundos de la valencia. Incluimos una base de estados de tipo doble ζ polarizada, es decir, con 2 funciones radiales para describir los orbitales de tipo s y de tipo d , y 1 para los de tipo p , para formar los estados electrónicos de valencia. Los cálculos en el espacio real se realizan sobre una red que responde a un criterio de energía de 250 Ry. Se incluyen 100 puntos k para la dirección de crecimiento de la cadena, ya que los cálculos de propiedades de transporte exigen una alta precisión en la determinación de la estructura de bandas. Finalmente obtenemos las propiedades de transporte a partir del código SMEAGOL [29].

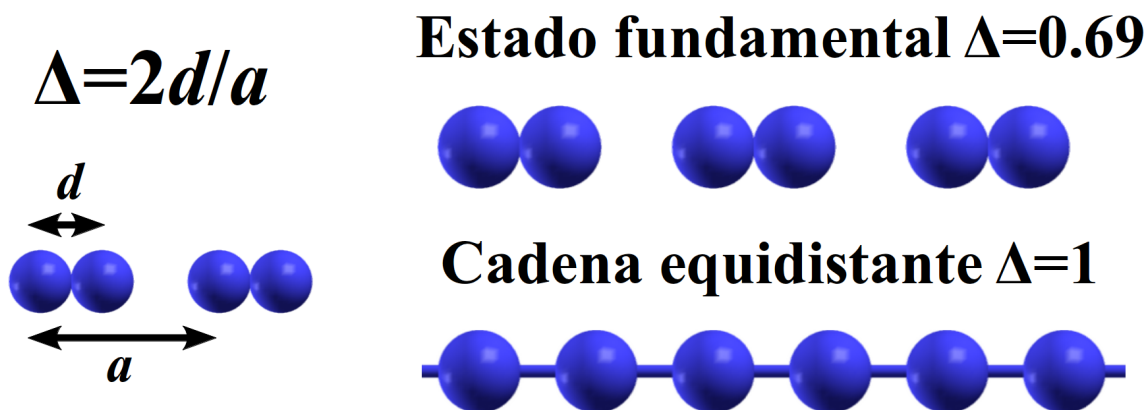


Figura 3.1: Definición del índice de dimerización Δ y valor para el estado fundamental de la cadena monoatómica de Mo y para la cadena equidistante.

3.2.2. Efecto de la dimerización

El estado fundamental de la cadena monoatómica periódica de Mo está formado por dímeros no magnéticos y fuertemente ligados, con una distancia entre átomos de 1.58 Å, separados entre sí 3.01 Å. En general, los sistemas metálicos unidimensionales tienden a dimerizar a través de una transición de tipo Peierls [47], desdoblado cada banda en enlazante y antienlazante separadas por un gap; siempre y cuando el beneficio energético de la apertura del gap compense el coste de la reordenación iónica. El caso del Mo es especial ya que, a diferencia de otros metales, pequeñas estructuras libres ya presentan una fuerte dimerización por su tendencia a formar enlaces covalentes emparejando los electrones de tipo d [43]. Por tanto, la dimerización no es en este caso un efecto puro de la formación del sistema unidimensional.

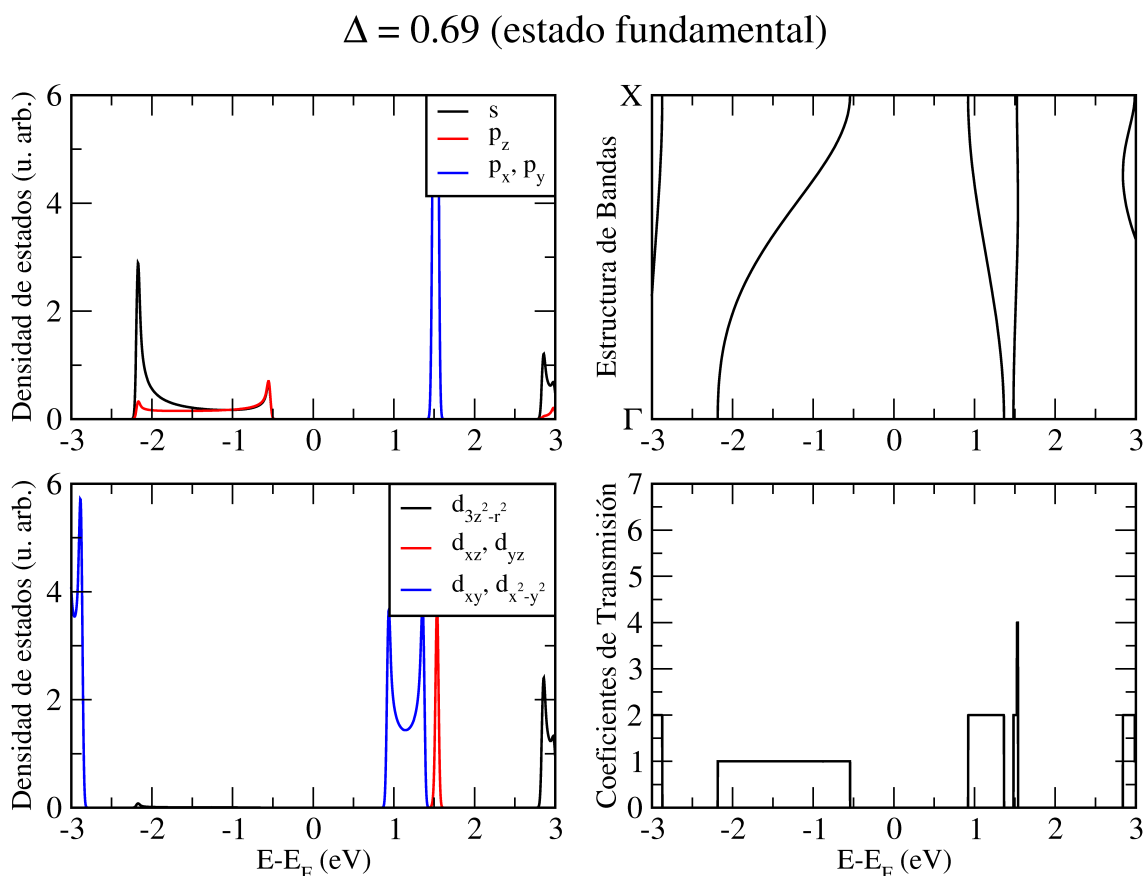


Figura 3.2: Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo con índice de dimerización $\Delta = 0.69$ (estado fundamental).

Los coeficientes de transporte de esta cadena, junto con la densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos (considerando z la dirección de crecimiento de la cadena y la dirección del transporte) y su estructura de bandas se muestran en la figura 3.2. Estas cadenas son no magnéticas, por lo que no diferenciamos entre componentes de espín, y los coeficientes de transporte miden la conducción en unidades del cuanto de conductancia para sistemas no magnéticos $G_0 = 2e^2/h$. Puesto que estamos considerando conducción balística en un sistema unidimensional periódico, los coeficientes de transmisión simplemente cuentan el número de bandas del sistema a una determinada energía, es decir, los canales de transmisión, de forma que su gráfica esta formada por escalones de altura un número entero.

Este sistema se comporta como un aislante, ya que no presenta canales de transmisión en una ventana de alrededor de 1.5 eV en torno al nivel de Fermi. Para

$$\Delta = 0.76$$

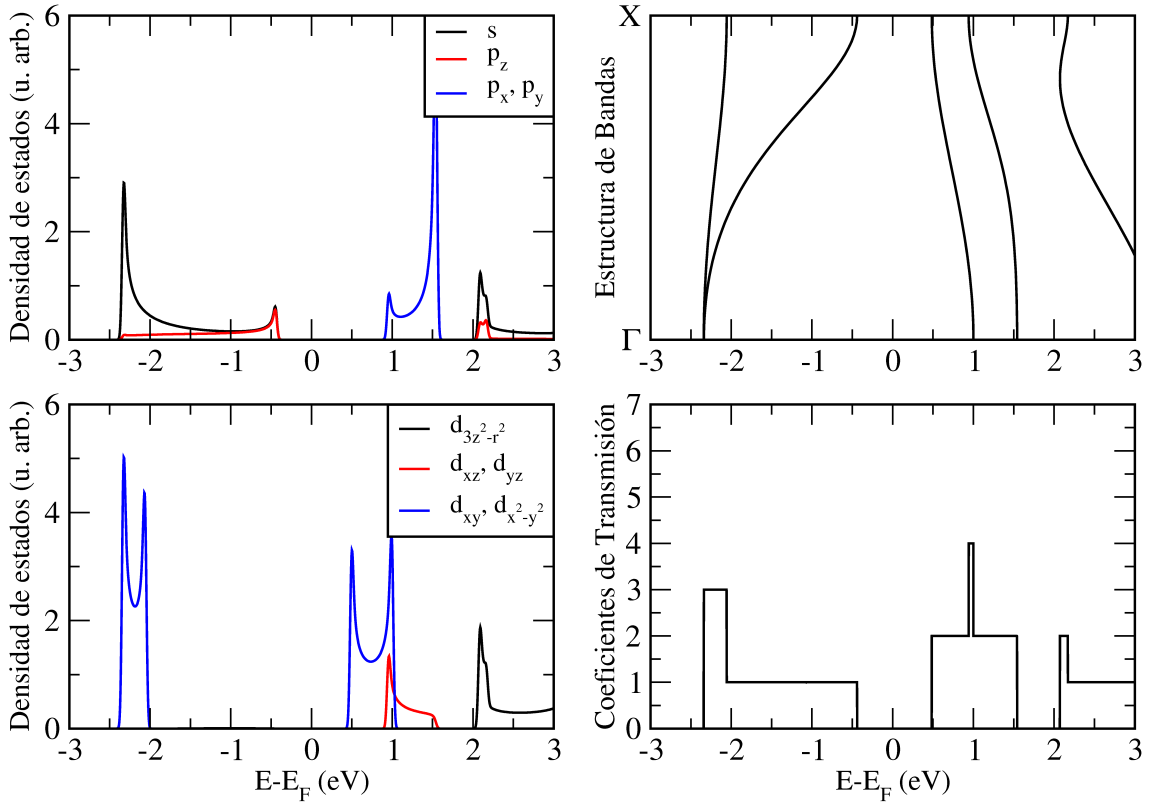


Figura 3.3: Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo con índice de dimerización $\Delta = 0.76$.

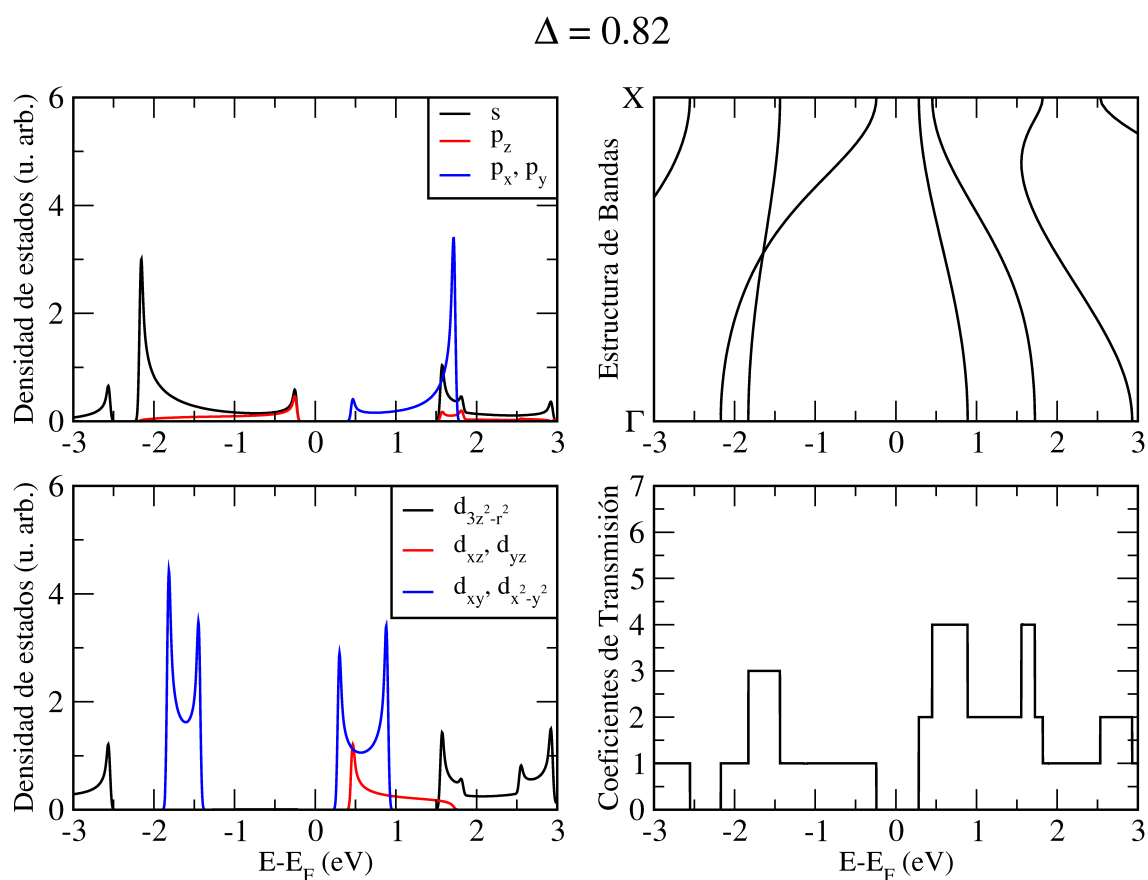


Figura 3.4: Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo con índice de dimerización $\Delta = 0.82$.

energías por debajo de -0.5 eV aparece un canal de transmisión de gran anchura causado por una banda de electrones deslocalizados de tipo sp_z . A energías entre 1 y 1.5 eV aparecen canales de transmisión más estrechos provenientes de bandas más localizadas de tipo d . El fuerte enlace covalente entre los electrones d para formar el dímero produce un gap entre bandas enlazantes y antienlazantes, que llega a ser de 6 eV para los orbitales $d_{3z^2-r^2}$ (los más afectados debido a su fuerte hibridación por estar en la dirección del enlace), 5 eV para las bandas d_{xz} y d_{yz} y baja a 3.5 eV para los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$, ya que son los menos afectados por ser transversales a la dirección del dímero.

Para comprender la relación entre la dimerización de la cadena y las propiedades de transporte del sistema, hemos realizado cálculos de varias cadenas con diferentes distancias interatómicas. Consideramos cadenas con 2 átomos por celda unidad, cuyo

tamaño es $a=4.6 \text{ \AA}$. Variando la distancia d entre estos 2 átomos, nos movemos entre el estado fundamental del sistema ($d_1=1.58 \text{ \AA}$) y la cadena con átomos equidistantes ($d_2=2.30 \text{ \AA}$). Para caracterizar el grado de dimerización de cada cadena, definimos un índice de dimerización $\Delta = 2d/a$. Este índice variará desde $\Delta=0.69$ para el estado fundamental hasta $\Delta=1$ para la cadena equidistante. La figura 3.1 detalla la definición de este parámetro. Los resultados para las cadenas con diferentes valores de Δ se muestran en las figuras 3.2-3.7.

Al igual que el estado fundamental, hemos encontrado que todos estos sistemas son no magnéticos. En la figura 3.3 se muestran los resultados obtenidos para la cadena con índice $\Delta=0.76$. Este sistema sigue comportándose como un aislante, pero se observa como los gaps entre bandas comienzan a cerrarse en torno al nivel de Fermi debido a la pérdida de dimerización, apareciendo nuevas bandas y canales

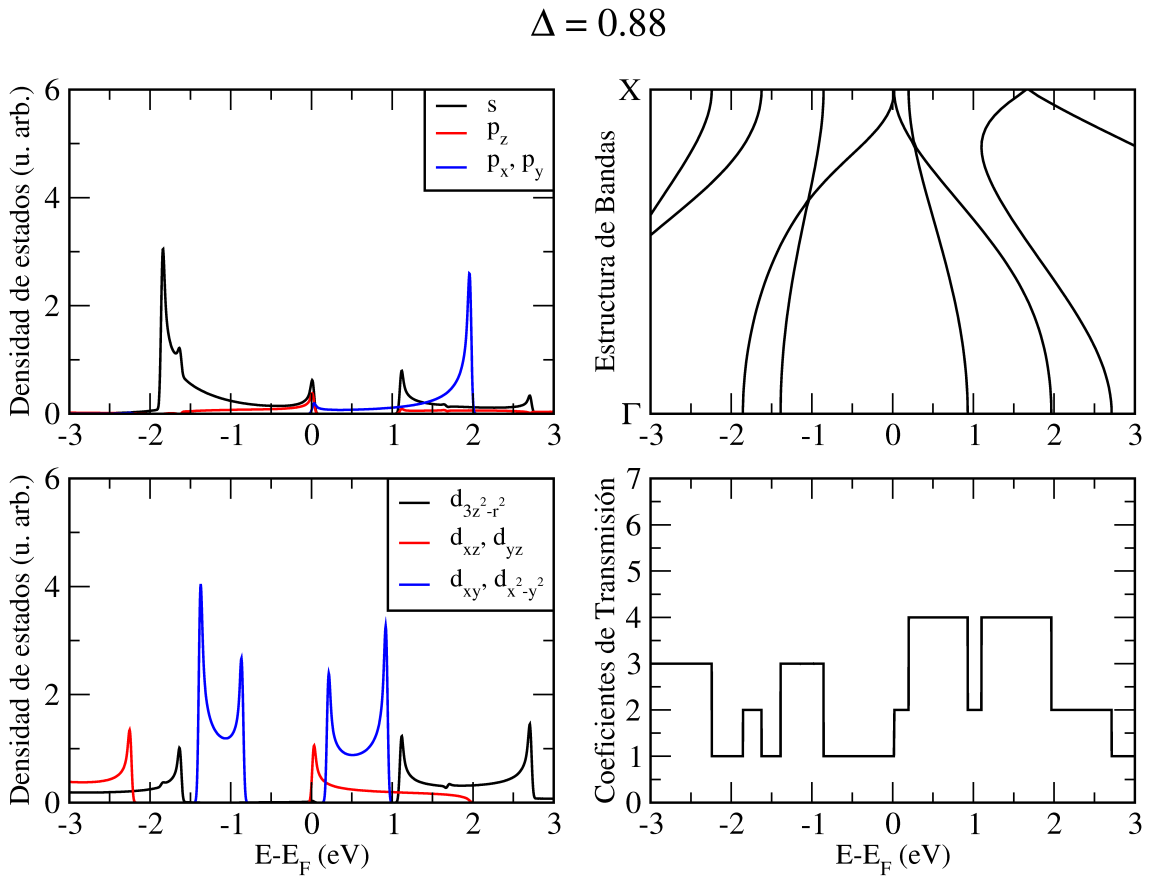


Figura 3.5: Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo con índice de dimerización $\Delta = 0.88$.

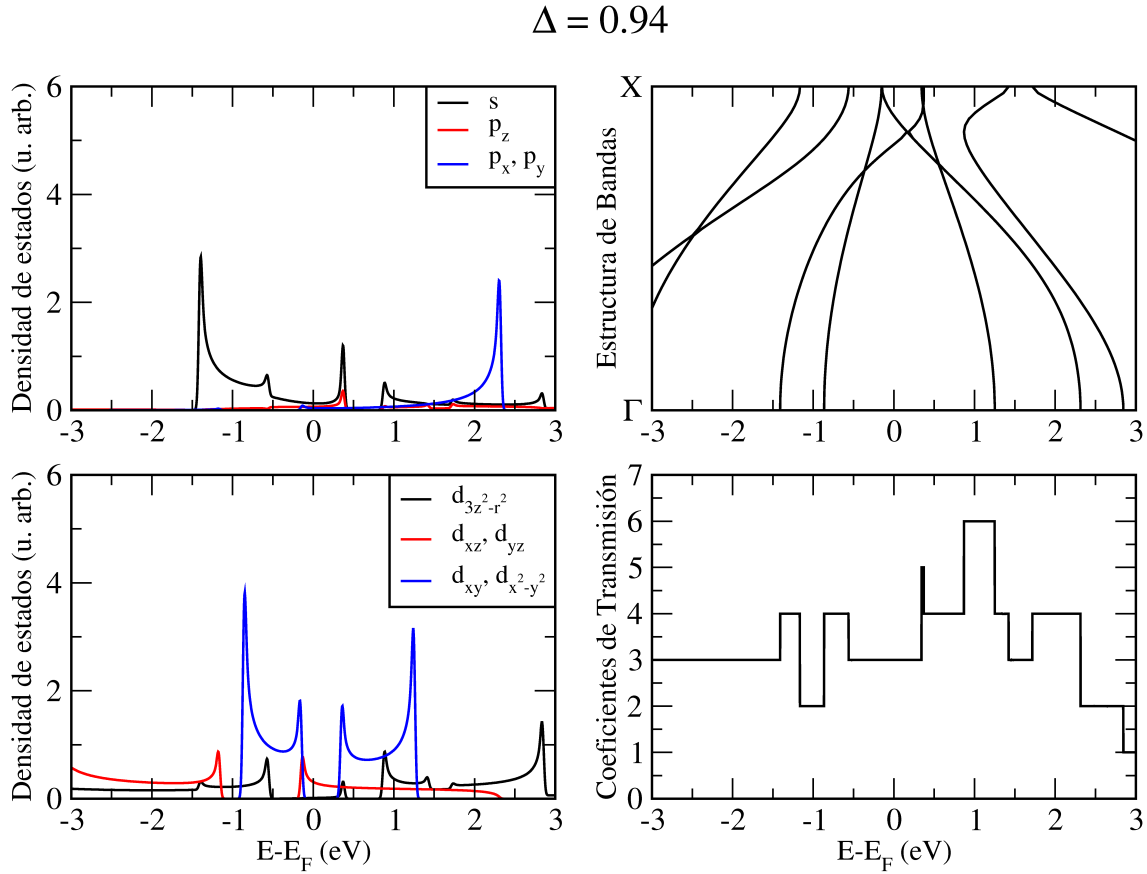


Figura 3.6: Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo con índice de dimerización $\Delta = 0.94$.

de transmisión en la ventana de energía estudiada, y ensanchándose los ya presentes por la disminución de la localización electrónica. El gap en torno al nivel de Fermi disminuye hasta algo menos de 1 eV.

Los resultados para la cadena con índice $\Delta=0.82$ se presentan en la figura 3.4. El gap alrededor del nivel de Fermi disminuye hasta 0.5 eV y se empieza a apreciar una mayor deslocalización de los electrones de tipo d a través del ensanchamiento de sus bandas, dando lugar a 2 escalones con hasta 4 canales de transmisión por encima del nivel de Fermi.

La figura 3.5 muestra los resultados para la cadena con índice $\Delta=0.88$. Para este valor de Δ se observa una transición aislante-metal en las cadenas, de forma que para valores superiores la cadena es metálica. Si consideramos el modelo simple de una cadena monoatómica con átomos equidistantes y una sola banda exactamente

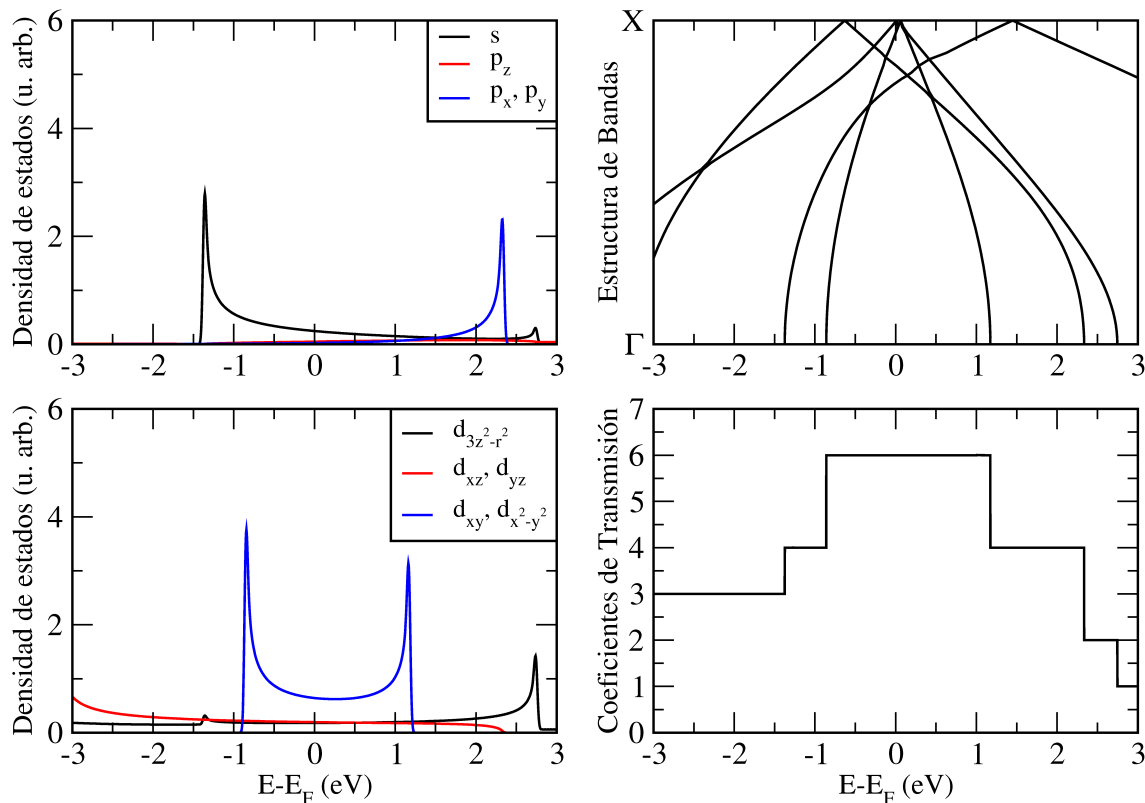
$\Delta = 1.00$ (cadena equidistante)


Figura 3.7: Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo con índice de dimerización $\Delta = 1.00$ (cadena equidistante).

semiocupada, la dimerización, por muy pequeña que sea, induce el desdoblamiento de la banda en una banda enlazante completamente ocupada y otra antienlazante completamente vacía, separadas por un gap. En ese caso el nivel de Fermi cae dentro del gap entre bandas y el sistema pierde su carácter metálico. Sin embargo, en nuestro caso encontramos que no sólo las cadenas equidistantes, sino también las ligeramente dimerizadas hasta un valor de $\Delta=0.88$ tienen carácter metálico. Nuestro sistema es más complejo que el del modelo de una sola banda y, aunque cada tipo de banda individualmente presenta un gap por la dimerización, este gap cae en diferentes regiones para cada tipo de banda, con lo que algunos terminan saliendo del nivel de Fermi. En concreto, para $\Delta=0.88$, la banda sp_z entra al nivel de Fermi aportando un canal de conducción. Esta banda contacta con las bandas d_{xz} y d_{yz} , desapareciendo el gap en los coeficientes de transmisión.

Los resultados para la cadena con índice $\Delta=0.94$ se muestran en la figura 3.6. A estas alturas las bandas d_{xz} y d_{yz} ya han entrado en el nivel de Fermi, aumentando la conducción de 1 a 3 canales. Aparece un escalón alrededor de 1 eV que alcanza los 6 canales de conducción por la contribución de todas las bandas d .

Finalmente, los resultados de la cadena equidistante aparecen en la figura 3.7. En este caso todos los gaps se cierran al perderse el desdoblamiento de las bandas. En el nivel de Fermi aparecen 6 canales de conducción, provenientes de la banda sp_z y de las 5 bandas d , ya que aunque hay una pequeña contribución de tipo p_x y p_y en las bandas d , esta es despreciable.

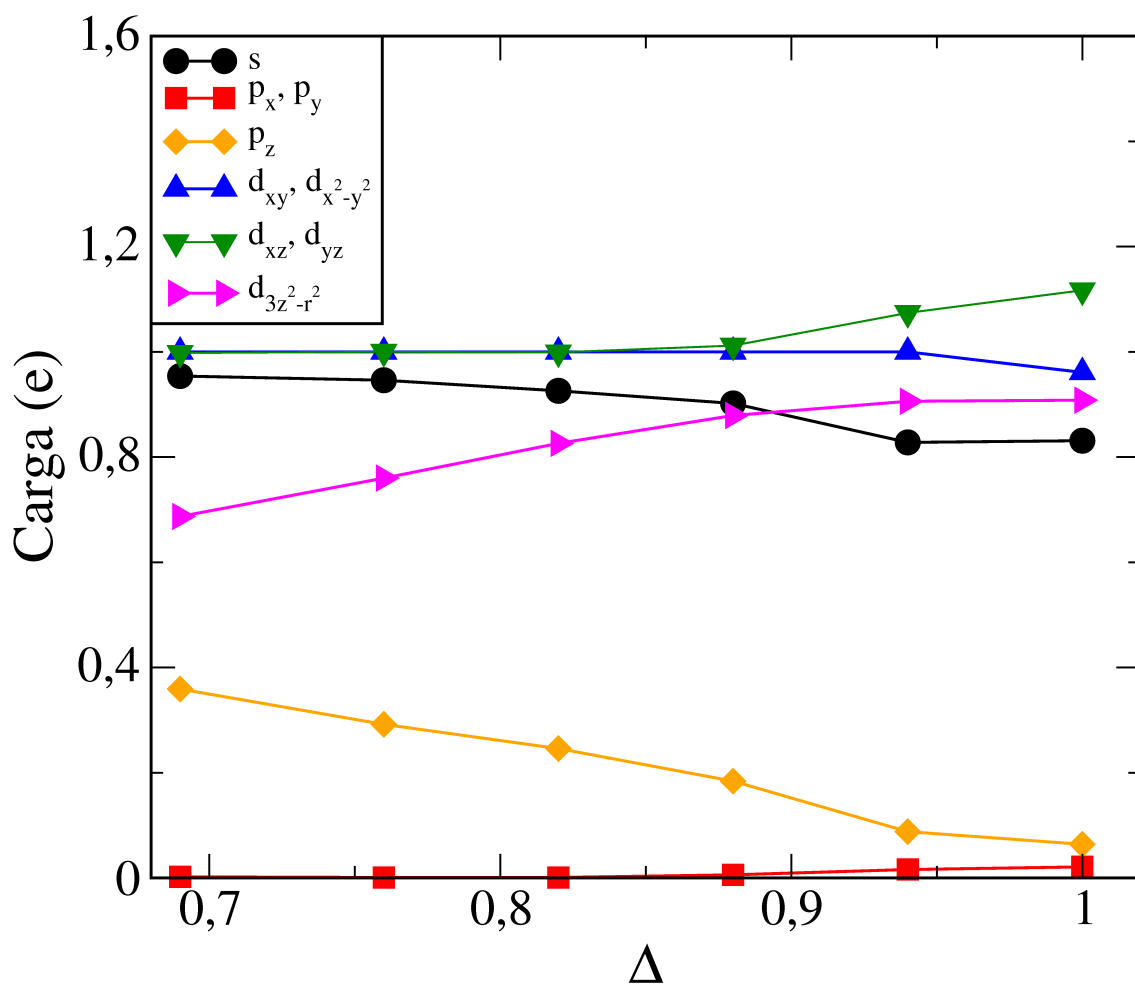


Figura 3.8: Carga en cada pseudo-orbital cartesiano del átomo de Mo en función del índice de dimerización Δ .

Para complementar este estudio se muestra en la figura 3.8 la carga por átomo en cada tipo de orbital, calculada a partir de un análisis de Mulliken [48], en función del índice de dimerización Δ . En coherencia con lo visto en las gráficas anteriores, las bandas d_{xz} y d_{yz} tienen exactamente 1 electrón por átomo hasta llegar a $\Delta=0.88$, a partir de lo cual las bandas antienlazantes sobrepasan el nivel de Fermi y su carga aumenta. Las bandas d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ tienen un comportamiento similar, con una carga de 1 electrón cada una hasta que los átomos del sistema son casi equidistantes, cuando los estados enlazantes entran en el nivel de Fermi y la carga disminuye ligeramente. La carga de la banda $d_{3z^2-r^2}$ es algo menor de 0.7 electrones para el estado fundamental, en vez del 1 esperado. Esto se explica por una hibridación de esta banda con la banda p_z que no hemos apreciado en la densidad de estados pintada en las figuras 3.2-3.7, por ocurrir muy por debajo del nivel de Fermi. Al perderse la dimerización esta banda pierde peso de tipo p_z y lo gana de tipo $d_{3z^2-r^2}$. Se observa una caída en la carga s y p_z en $\Delta=0.88$, acorde con la entrada de la banda sp_z en el nivel de Fermi. Los orbitales p_x y p_y tienen una contribución no nula, aunque despreciable, solo para cadenas con débil dimerización.

3.2.3. Cadenas estiradas

La fabricación experimental de este tipo de cadenas unidimensionales conlleva su combinación con otros sistemas. Esta combinación puede provocar un cambio en su estructura. Por ejemplo, su deposición sobre un sustrato puede suponer la imposición del parámetro de red de la superficie a la cadena. Para intentar abarcar todas las posibilidades, incluimos en nuestro análisis un cálculo de las propiedades de cadenas equidistantes de distancia interatómica 3.5 Å, es decir estiradas, con una distancia interatómica mucho mayor al 2.3 Å de las cadenas equidistantes estudiadas en el apartado anterior.

Hemos simulado primero la cadena equidistante no magnética. Los resultados se muestran en la figura 3.9. De forma similar a lo visto en la figura 3.7 para la cadena equidistante con distancia interatómica de 2.3 Å, encontramos 6 canales de transmisión en el nivel de Fermi, provenientes de la banda s (en este caso la contribución p_z es despreciable) y de las 5 bandas d . Esto puede parecer sorprendente en un primer momento, ya que la distancia entre átomos en esta estructura es aún mayor que la distancia entre dímeros de las cadenas aislantes estudiadas en la figura 3.2. Sin embargo, puesto que en este caso no se forman dímeros a través de los enlaces covalentes por parte de los electrones d , no hay un desdoblamiento de las bandas en enlazante y antienlazante (con su correspondiente gap), y los electrones d son libres de participar en la transmisión en el nivel de Fermi. Al alejarnos del nivel de Fermi los coeficientes de transporte disminuyen mucho más rápido que en el caso

anterior, ya que la mayor separación de los átomos produce enlaces más débiles, es decir, una localización electrónica mayor, por lo que el ancho de las bandas es menor y también lo es el ancho de los canales de transmisión.

Los resultados anteriores corresponden al sistema no magnético. Sin embargo, debido a la alta separación entre átomos, el magnetismo tiene un papel importante en esta cadena. Un cálculo magnético revela que el estado fundamental de esta cadena está formado por átomos con un momento magnético local casi saturado de $5.4 \mu_B$, con acople antiparalelo, de tipo antiferromagnético (AFM) entre vecinos. Este sistema resulta ser más estable que el no magnético por 2.9 eV por átomo. Encontramos una solución con acople ferromagnético (FM) para la cadena, la cual es 0.28 eV por átomo menos estable que el estado fundamental.

Cadena estirada

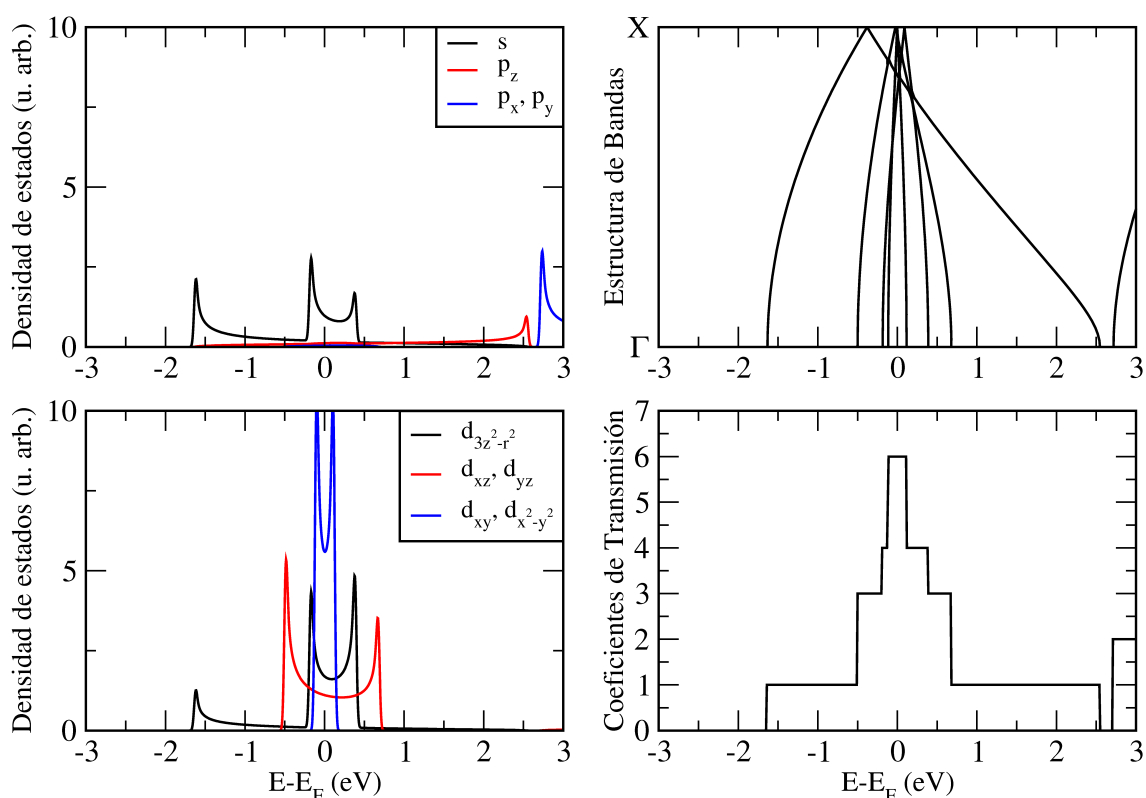


Figura 3.9: Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo equidistante, con distancia interatómica de 3.5 \AA y no magnética.

Se espera que esta polarización de espín tenga un impacto importante en la conducción electrónica. De hecho, Häfner y colaboradores [49] y Palacios y colaboradores [50] han encontrado en un trabajo reciente que los contactos atómicos de Fe, Co y Ni conducen corrientes polarizadas, en las que el grado de polarización de espín de la corriente depende del régimen de transporte (contacto o túnel). Para estimar el impacto del magnetismo en nuestro sistema, calculamos las propiedades de transporte de las cadenas magnéticas para compararlas con el caso no magnético.

La figura 3.10 detalla los resultados para la cadena magnética con acople AFM. Puesto que ambas componentes de espín son equivalentes, los resultados para ambas son idénticos. En este caso, el magnetismo induce un gap de 1 eV alrededor del nivel de Fermi, con lo que el sistema es un aislante. Debido al acople AFM entre los átomos y a la alta polarización de los electrones d de cada átomo, las bandas de

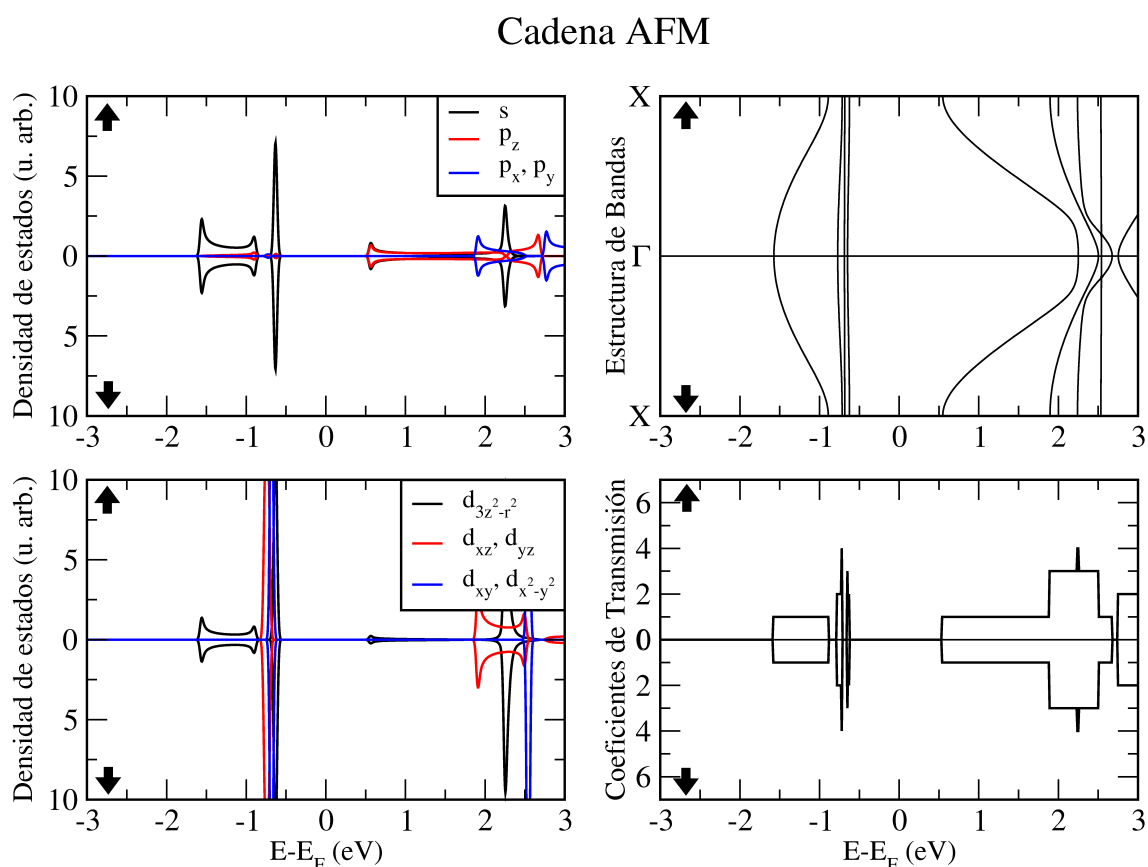


Figura 3.10: Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo equidistante, con distancia interatómica de 3.5 Å y acople antiferromagnético.

Cadena FM

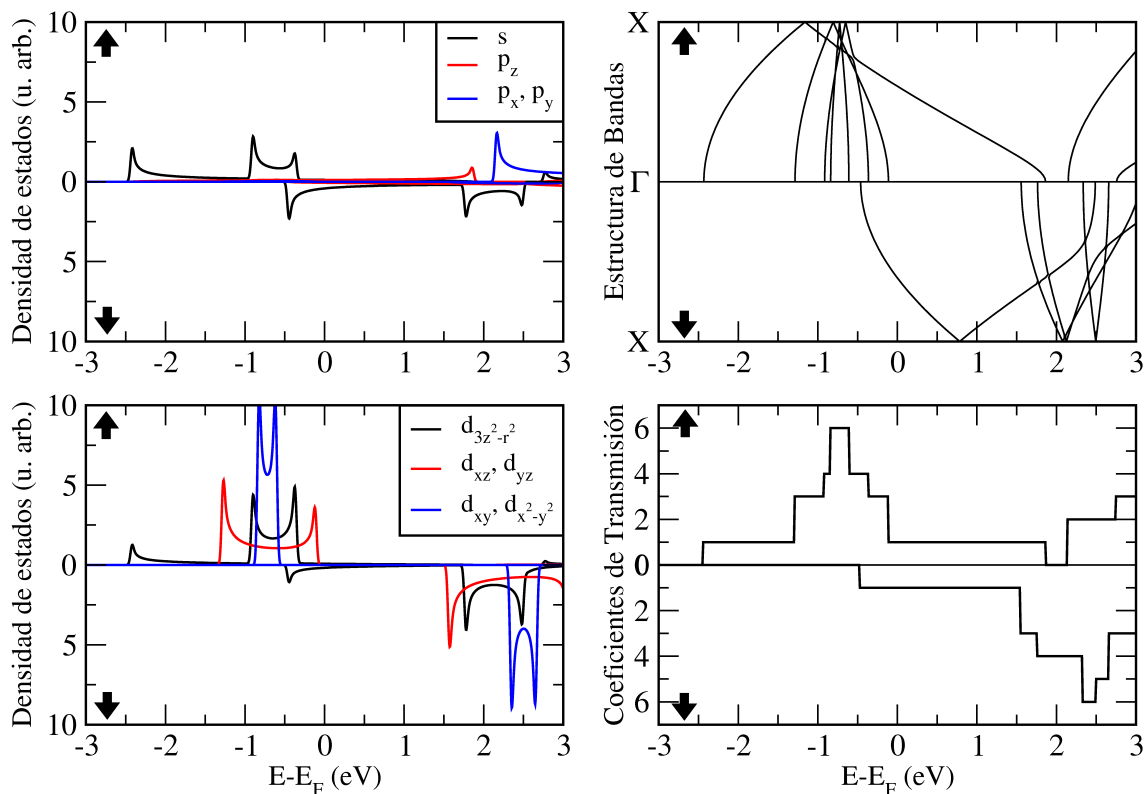


Figura 3.11: Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo equidistante, con distancia interatómica de 3.5 \AA y acople ferromagnético.

tipo d son muy estrechas, ya que la localización electrónica es muy alta puesto que el sistema se puede descomponer en 2 sub-redes con distancia interatómica de 7 \AA . No ocurre lo mismo con los estados sp , menos polarizados, que dan lugar a bandas de mayor anchura. Por tanto, el principal efecto del magnetismo en este sistema es modificar las propiedades de transporte drásticamente, pasando de un sistema altamente conductor a uno aislante. Hay que hacer notar que en este caso el sistema resulta aislante debido al efecto del magnetismo, a diferencia de lo que ocurría en la cadena dimerizada, en la cual el efecto desencadenante era el cambio estructural.

En la figura 3.11 se muestran los resultados para el sistema FM. Frente al sistema no magnético, el efecto del magnetismo en este caso es un desdoblamiento entre los estados de diferente componente de espín. Las bandas de tipo d de componente de espín mayoritaria se llenan por completo, vaciándose las de componente minoritaria. De esta forma, todas ellas salen del nivel de Fermi, y solo las bandas de tipo s , una

para cada componente de espín, contribuyen a la conducción en el nivel de Fermi. Así, pasando del sistema AFM al sistema FM tendremos una transición aislante-conductor, con un sistema magnético conductor de corrientes sin polarización de espín a bajos voltajes.

3.3. Región de scattering en cadenas de Mo

3.3.1. Detalles del cálculo

Realizamos ahora un estudio de las propiedades de transporte de cadenas monoatómicas de Mo no periódicas, con una región de *scattering* electrónico. Los cálculos se realizan con el código SMEAGOL [29], y utilizamos las mismas aproximaciones para el cálculo que en la sección anterior.

Las cadenas que estudiamos constan de 2 electrodos semi-infinitos, para los cuales utilizamos la cadena de Mo equidistante con distancia interatómica de 2.3 Å, estudiada en la figura 3.7. Esta cadena es metálica y presenta 6 canales de conducción en el nivel de Fermi. Entre estos electrodos colocamos los diferentes sistemas a estudiar, es decir, la región de *scattering*. Elegimos como distancia entre cada electrodo y el sistema la distancia entre dímeros de la cadena dimerizada, es decir, 3.01 Å. Puesto que nuestro sistema no es por si mismo estable, esta elección es arbitraria. Sin embargo, toma sentido a la hora de estudiar tramos de cadena dimerizada en la región de *scattering*. La molécula extendida de nuestra simulación incluye además 4 átomos de cada electrodo para garantizar la continuidad del potencial con el de los electrodos infinitos.

3.3.2. Dímeros entre electrodos equidistantes

Con el fin de investigar el papel de la formación de zonas de dímeros de Mo en una región de *scattering* entre dos electrodos conductores hemos considerado un tramo de cadena dimerizada, como la estudiada en la figura 3.2 entre electrodos metálicos. Por tanto, tenemos una porción de un sistema aislante colocado entre electrodos conductores semi-infinitos. Cabe preguntarse entonces si la presencia de los dímeros afecta, y de que modo, al flujo de corriente a través del sistema.

Hemos simulado sistemas con una región dimerizada que incluye de 1 a 6 dímeros. Los coeficientes de transporte a voltaje nulo para estos sistemas se muestran en la figura 3.12. Puesto que los sistemas son no magnéticos, no hacemos distinción entre componentes de espín. Como complemento a esta figura, la figura 3.13 muestra la

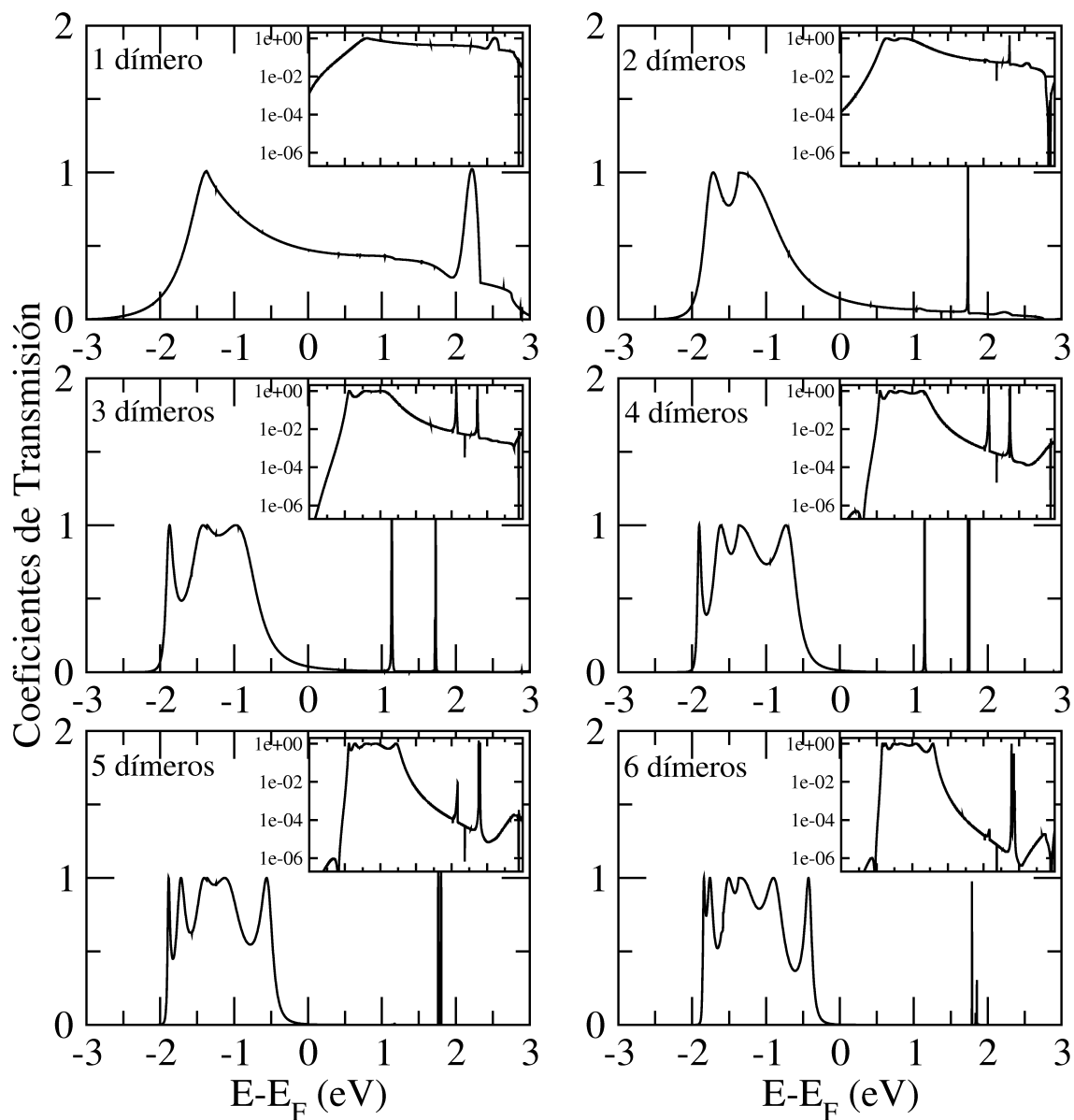


Figura 3.12: Coeficientes de transporte del sistema formado por N dímeros de Mo ($N=1-6$) colocados entre electrodos equidistantes. Cada gráfica se presenta acompañada de otra más pequeña con la misma información en escala logarítmica.

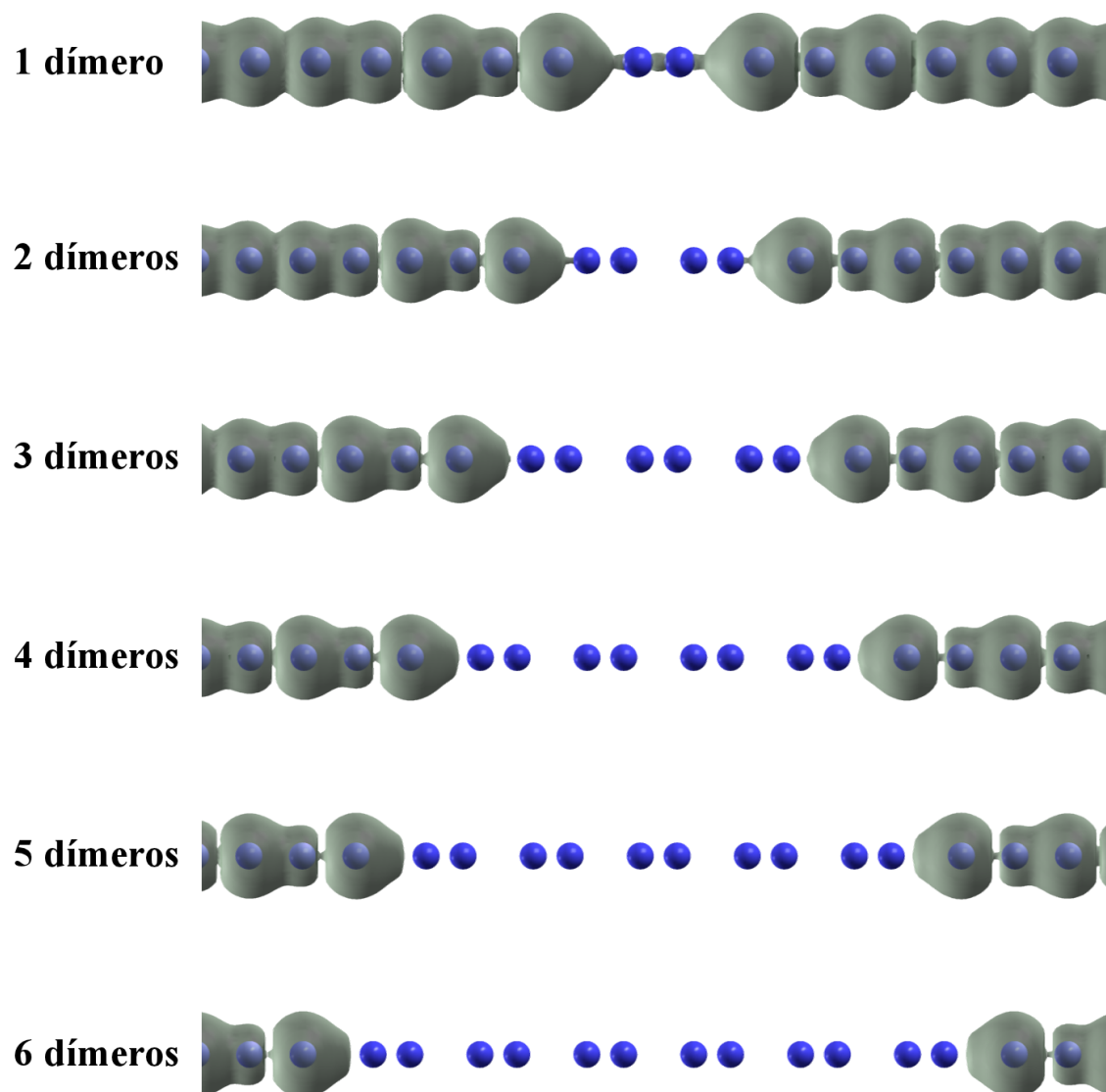


Figura 3.13: Densidad de estados proyectada en el espacio real e integrada en un entorno del nivel de Fermi, sobre los sistemas formados por N dímeros de Mo ($N=1-6$) colocados entre electrodos equidistantes.

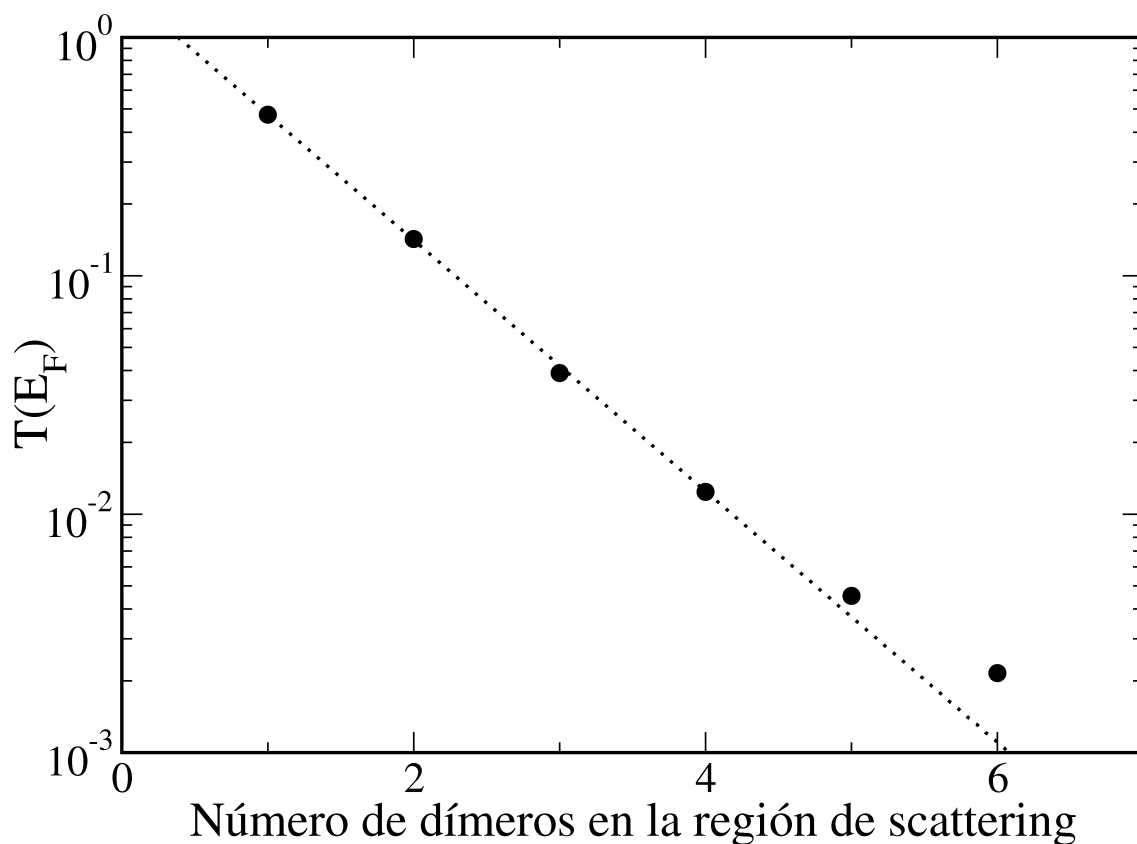


Figura 3.14: Coeficientes de transmisión en el nivel de Fermi del sistema formado por dímeros de Mo entre electrodos metálicos, en función del número de dímeros. La línea punteada indica el ajuste lineal de los puntos representados.

densidad de estados proyectada en el espacio real e integrada en un entorno del nivel de Fermi sobre los sistemas estudiados.

Se observa que, incluso cuando se introduce solamente un dímero, la transmisión en el nivel de Fermi cae de 6 a menos de $1 G_0$, debido a la falta de estados en torno a esta energía en la región de *scattering*. Según aumenta el número de dímeros, la transmisión en el nivel de Fermi disminuye rápidamente, y solo se mantiene una región con casi un canal completo por debajo y algún pico puntual por encima. O lo que es lo mismo, al aumentar el número de dímeros la forma de los coeficientes de transporte se va asemejando cada vez más a la de la cadena dimerizada infinita mostrada en la figura 3.2.

Si miramos la densidad de estados mostrada en la figura 3.13, cuando hay 1 dímero en la región de *scattering* se observa algo de carga esparcida alrededor del dímero, pero esta carga desaparece rápidamente cuando se aumenta el número de

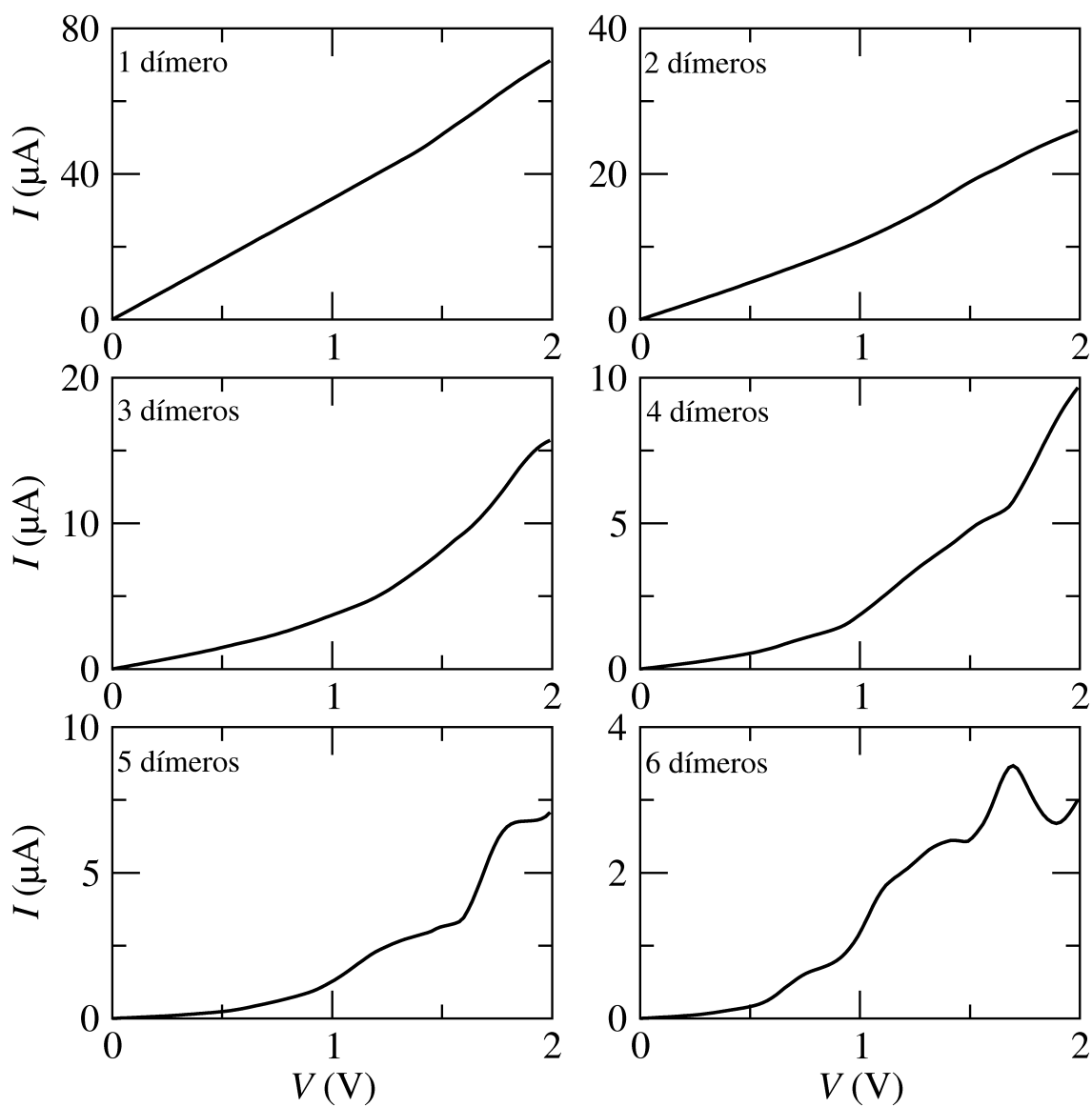


Figura 3.15: Curvas I - V del sistema formado por N dímeros de Mo ($N=1-6$) colocados entre electrodos equidistantes.

dímeros. La falta de estados en torno al nivel de Fermi en la región de *scattering* indica que la transmisión es de tipo túnel. Por tanto, la conducción en el nivel de Fermi debe disminuir de forma exponencial con la distancia entre los electrodos, ya que los electrones de esta energía solo pueden pasar de un electrodo a otro a través de eventos túnel.

Para confirmar el comportamiento túnel de la conducción, se muestran en la figura 3.14 los coeficientes de transmisión en el nivel de Fermi en función del número de dímeros N , en escala logarítmica. Los puntos se ajustan por una recta en la gráfica (línea punteada), por lo que los coeficientes de transmisión decaen de forma exponencial. La ecuación del ajuste es:

$$T(0, 0) = A e^{-\sqrt{\frac{2mV_{ef}}{\hbar^2}} dN} = 1.224 e^{-1.10N}, \quad (3.1)$$

En esta ecuación, $d = 1.58 \text{ \AA}$ es la longitud del dímero, m es la masa del electrón y N es el número de dímeros en la cadena. De este ajuste se puede extraer el producto mV_{ef} , pero no cada valor por separado. Podemos tomar la práctica común en el ajuste de curvas de conducción por túnel en vacío y considerar m como la masa física del electrón. De esta forma, encontramos un valor para la altura del potencial efectivo $V_{ef} = 1.8 \text{ eV}$. Este valor está en aceptable concordancia con el gap encontrado en la densidad de estados de una cadena dimerizada infinita.

En la figura 3.15 se muestran las características $I-V$ para unos valores V entre 0 y 2 V de las cadenas bajo estudio. Los sistemas con 1 o 2 dímeros en la región de *scattering* presentan curvas con apariencia óhmica. Sin embargo, al aumentar el número de dímeros las curvas comienzan a mostrar un gap hasta casi 1 V. A partir de este voltaje aparecen subidas de corriente que se corresponden con la entrada en la ventana de integración $[-eV/2, eV/2]$ de los coeficientes de transmisión por debajo de -0.5 eV en la figura 3.12. A mayores voltajes la corriente presenta distintos desniveles por la entrada de diferentes estados en la ventana de integración.

3.3.3. Estructuras Mo_{2n+1} entre electrodos equidistantes

En un estudio de los agregados libres de Mo, Aguilera-Granja y colaboradores encontraron que las estructuras unidimensionales de Mo_{2n} están formadas por n dímeros no magnéticos alineados, similares a tramos de nuestra cadena dimerizada. Por tanto, el estudio realizado en la sección anterior puede verse como el cálculo del transporte electrónico a través de estas estructuras. Para completar este estudio, realizamos un cálculo de los coeficientes de transporte a través de sistemas lineales de tipo Mo_{2n+1} . Estos sistemas están formados por n dímeros y un átomo desapareado

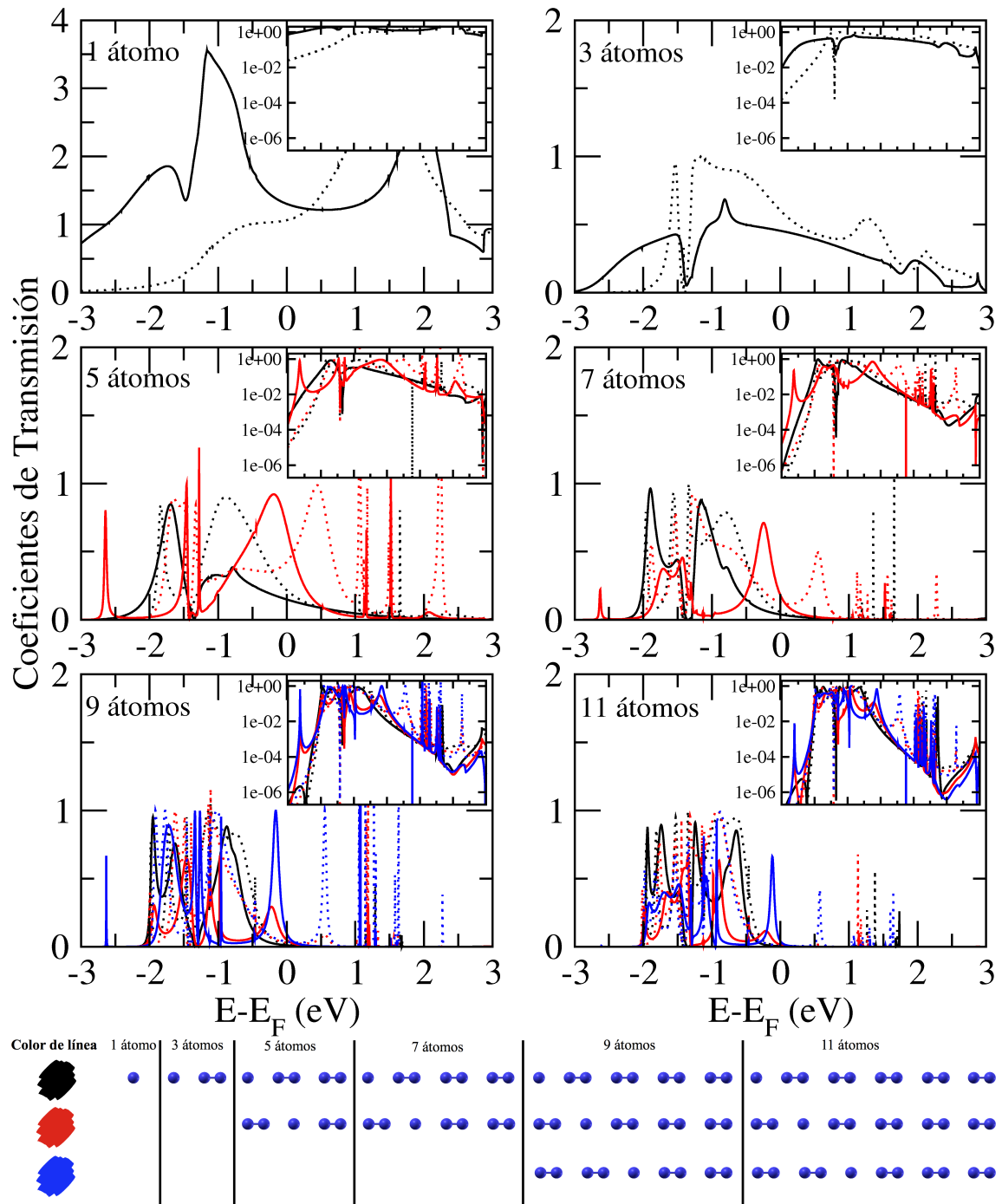


Figura 3.16: Coeficientes de transporte de los sistemas Mo_{2n+1} colocados entre electrodos equidistantes. Distintos colores se utilizan para diferenciar entre las diferentes estructuras estudiadas. Se utilizan líneas continuas para las curvas de componente de espín mayoritaria, y líneas punteadas para las curvas de componente de espín minoritaria. Cada gráfica se presenta acompañada de otra más pequeña con la misma información en escala logarítmica.

con un momento magnético altamente saturado, de forma que el momento magnético total del agregado es de $6 \mu_B$.

En la figura 3.16 se resumen los resultados obtenidos para estos sistemas Mo_{2n+1} . Para cada valor de n puede existir más de una estructura lineal posible, dependiendo de la posición del átomo desapareado (algunas posiciones no se consideran en la figura por ser equivalentes a otra por simetría). En este caso tenemos sistemas magnéticos, por lo que los coeficientes de transmisión son diferentes para cada componente de espín y la conducción está medida en unidades del cuanto de conductancia para sistemas magnéticos $G_0 = e^2/h$.

Para el sistema con 1 solo átomo, la falta de dímeros hace que el transporte tenga varios picos de hasta $4 G_0$, ya que la caída respecto a la cadena infinita es solo debida a que la distancia del átomo a los electrodos es mayor que la distancia interatómica en estos. Para un número mayor de átomos, la conducción cae por debajo de $1 G_0$, por la presencia de dímeros que cortan la conducción. En general, aparece un pequeño desplazamiento hacia mayores energías de las curvas de componente de espín minoritario respecto a las de componente de espín mayoritario. Esto se atribuye a la pequeña polarización de espín de los electrones *sp* dentro de los dímeros, moviendo los estados de componente mayoritaria a menores energías respecto a la componente minoritaria.

Dentro de cada composición Mo_{2n+1} , la transmisión toma formas muy similares a las de las curvas para Mo_{2n} estudiadas en la sección anterior cuando el átomo libre se encuentra en el borde del agregado (líneas negras en la figura 3.16). Al mover el átomo libre a posiciones más centrales (líneas rojas y azules en la figura 3.16), aumenta la transmisión cerca del nivel de Fermi. Esto es, el átomo libre actúa como puente conductor entre regiones dimerizadas no conductoras, y la transmisión disminuye cuanto mayor sea el tramo dimerizado.

3.4. Cadenas de Fe

3.4.1. Detalles del cálculo

La última parte de este capítulo es un estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y de transporte de las cadenas de Fe de sección monoatómica.

De nuevo, utilizamos el código SIESTA [22] para obtener el estado fundamental del sistema, así como sus propiedades electrónicas. Utilizamos una implementación GGA de tipo PBE [11] para el potencial de intercambio y correlación. El pseudopotencial de Fe fue generado con una configuración electrónica $4s^1 3d^7 4p^0$ y radios

de corte de 2.00, 2.00 y 2.00 unidades atómicas, respectivamente. Se incluyen correcciones de core a 0.7 unidades atómicas. Los estados electrónicos de valencia se describieron a partir de una base de estados de tipo doble ζ polarizada, es decir, con 2 funciones radiales para describir los orbitales de tipo s y de tipo d , y 1 para los de tipo p . Los cálculos en el espacio real se realizan sobre una red obtenida con un criterio de energía de 400 Ry. Utilizamos el código SMEAGOL [29] para el cálculo de las propiedades de transporte.

3.4.2. Resultados

Nuestros cálculos indican que el estado fundamental de la cadena monoatómica de Fe es ligeramente dimerizado, con una longitud de los dímeros de 2.18 Å y

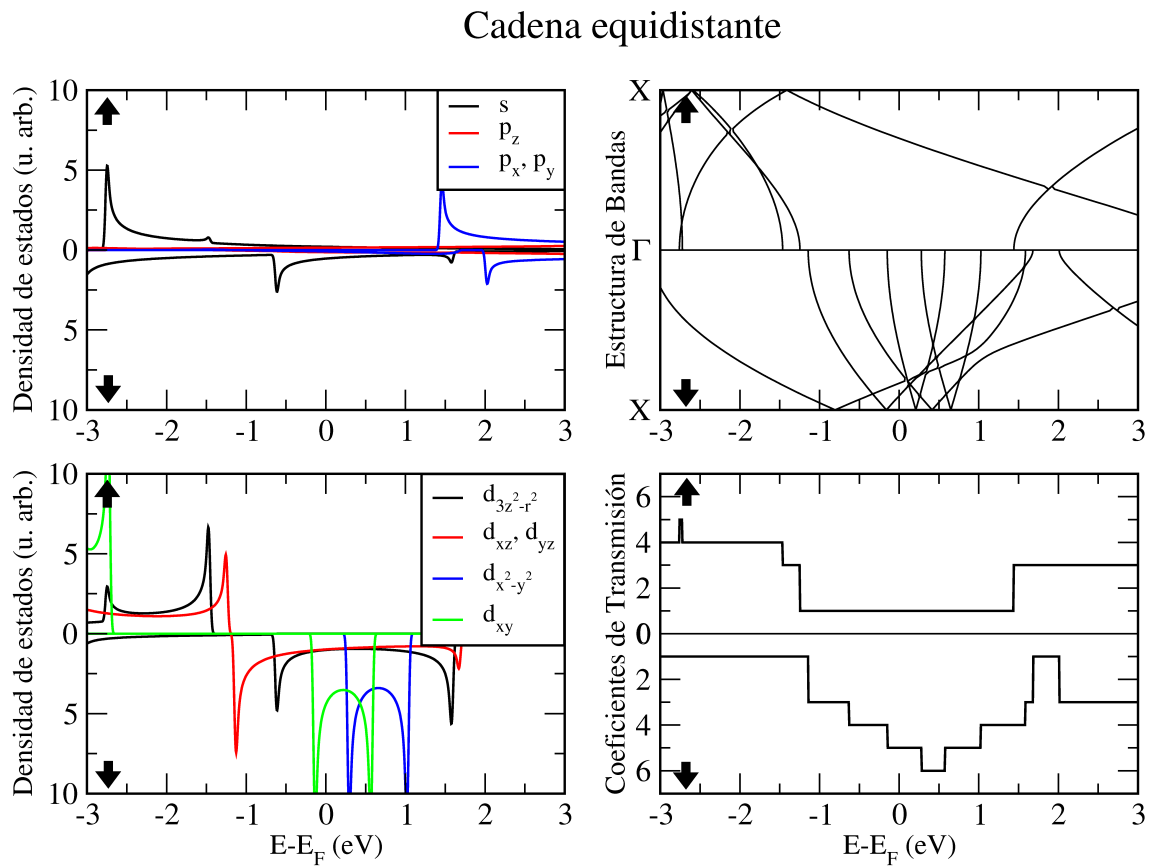


Figura 3.17: Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión para cada componente de espín de la cadena de Fe con átomos equidistantes.

Cadena dimerizada

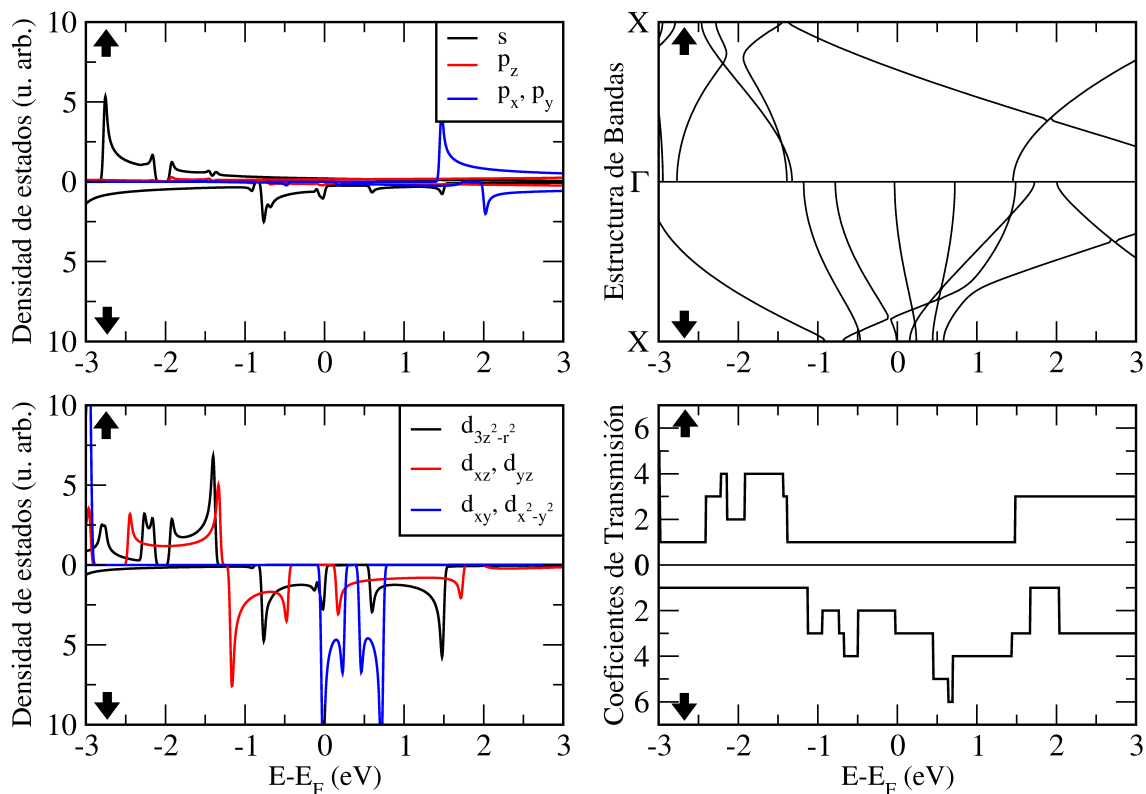


Figura 3.18: Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión para cada componente de espín de la cadena de Fe dimerizada.

una distancia entre dímeros de 2.50 Å. Esta cadena es más estable que la cadena equidistante con mismo parámetro de red por solo 31 meV por átomo. En ambos casos, cada átomo de Fe aporta un momento magnético local de $3.30 \mu_B$, con un acople ferromagnético entre vecinos. La distancia entre átomos dentro del dímero es ligeramente superior que la encontrada para el dímero aislado de 2.07 Å utilizando el mismo método teórico [51].

Podemos caracterizar estas cadenas a partir del índice de dimerización Δ introducido en la sección 3.2. En este caso, se obtiene un valor $\Delta=0.93$ para la cadena de Fe, muy lejos del $\Delta=0.69$ obtenido con Mo. Esta diferencia es coherente con la tendencia de los átomos de Mo a dimerizar, patente ya en las estructuras libres, mientras que en este caso el Fe, por tener más de la mitad de los estados d ocupados, no presenta esta tendencia a formar enlaces covalentes puros y la dimerización es solo resultado de una distorsión de tipo Peierls que estabiliza ligeramente la cadena.

La densidad de estados proyectada en cada tipo de pseudo-orbital, estructura de bandas y coeficientes de transporte para cada componente de espín se ilustran para la cadena equidistante en la figura 3.17 y para la cadena dimerizada en la figura 3.18. Ambos sistemas tienen un comportamiento metálico, con canales de transmisión para ambas componentes de espín en el nivel de Fermi. Por tanto, a diferencia de lo que ocurría en la cadena de Mo, la dimerización no produce una transición metal-aislante en este sistema. Además, en este caso el sistema es magnético, por lo que aparecen distintas formas para los canales de transmisión para cada componente de espín, con las potenciales implicaciones en espintrónica que esto conlleva.

Analizamos primero la cadena equidistante. Para la componente de espín *up*, todas las bandas *d* están completamente ocupadas y caen muy por debajo del nivel de Fermi, de forma que solo una banda de electrones sp_z muy deslocalizados cruza el nivel de Fermi, y por tanto solo existe un canal de transmisión en él. Este canal es el único presente en una ventana de más de 2 eV en torno al nivel de Fermi, por lo que se necesitaría un voltaje muy elevado para elevar la conductancia diferencial para esta componente de espín por encima de $1 G_0$.

En la componente de espín *down* las bandas *d* están solo parcialmente ocupadas, de forma que hay contribución a la transmisión en el nivel de Fermi de las bandas sp_z , $d_{3z^2-r^2}$, d_{xz} , d_{yz} y d_{xy} , lo cual suma un total de 5 canales de conducción. Los orbitales $d_{3z^2-r^2}$, d_{xz} y d_{yz} hibridizan fuertemente de un átomo al contiguo, como se ve reflejado en la anchura de sus bandas en la figura 3.17, mientras que los d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ están más localizados, al ser transversales a la dirección de la cadena. Aunque estos dos últimos orbitales son equivalentes por simetría, su localización en torno al nivel de Fermi hace favorable una rotura espontánea de la simetría entre ambas bandas, llenándose una de ellas y produciéndose una repulsión coulombiana sobre la otra. Este efecto aporta a la cadena una estabilidad extra de 15 meV por átomo, y no fue encontrado por Autès y colaboradores [34], quienes, utilizando un modelo de tipo *tight binding*, encontraron 7 canales de transmisión en el nivel de Fermi, en lugar de los 6 (1 *up* y 5 *down*) encontrados en nuestro cálculo.

La dimerización de la cadena produce un desdoblamiento de cada banda en enlazante y antienlazante, con un gap de energía entre ambas. La transmisión para la componente de espín *up* no se ve afectada, ya que el único canal (sp_z) presente en la cadena equidistante abre su gap muy por debajo del nivel de Fermi. Para la componente de espín minoritaria, las bandas $d_{3z^2-r^2}$, d_{xz} y d_{yz} presentan un gap alrededor del nivel de Fermi y no contribuyen a la transmisión, mientras que las bandas d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ cruzan el nivel de Fermi y, junto con la banda sp_z , provocan 3 canales de transporte en el nivel de Fermi. Así, el efecto principal de la dimerización en las propiedades de transporte de las cadenas de Fe es la disminución del número de canales de transmisión disponibles para la componente de espín minoritaria.

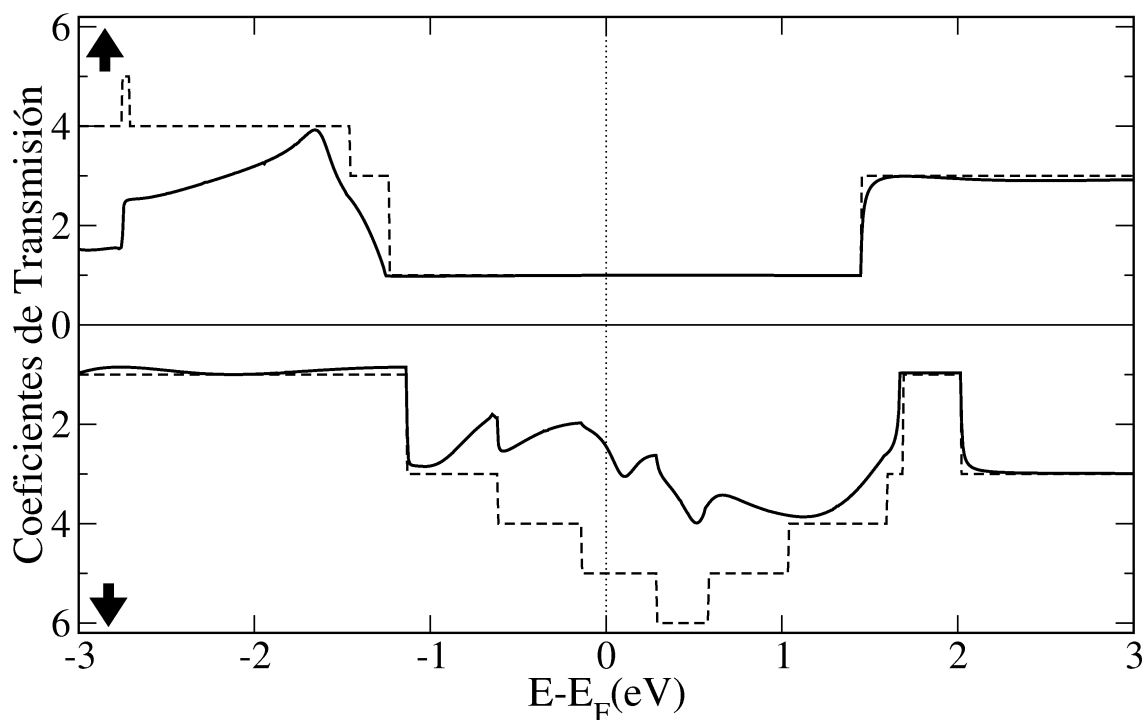


Figura 3.19: Coeficientes de transporte (línea continua) a través de un dímero colocado entre electrodos equidistantes, comparados con los canales de transmisión presentes en los electrodos (línea discontinua).

Para analizar el efecto de una transición entre cadena equidistante y dimerizada, hemos calculado los coeficientes de transporte a través de un dímero de Fe como los de la cadena dimerizada colocado entre electrodos hechos de la cadena equidistante. Los resultados se muestran en la figura 3.19. Para la componente de espín *up*, el canal de transmisión presente en los electrodos se mantiene en la región de *scattering*, ya que tanto la cadena equidistante como la dimerizada tienen una banda muy ancha de tipo sp_z alrededor del nivel de Fermi.

Para la componente de espín *down*, la creación del dímero hace que la transmisión en el nivel de Fermi caiga de 5 a casi $2 G_0$. Esta transmisión es incluso menor que la encontrada en la cadena dimerizada de $3 G_0$. Mientras que en la cadena equidistante contribuyen en el nivel de Fermi las bandas sp_z , $d_{3z^2-r^2}$, d_{xz} , d_{yz} y d_{xy} ; la cadena dimerizada solo presenta las bandas $d_{3z^2-r^2}$, d_{xz} y d_{yz} . Por tanto, la caída de la transmisión a casi $2 G_0$ es consistente con el hecho de que solo las bandas sp_z y d_{xy} están presentes tanto en la cadena equidistante como en la dimerizada en el nivel de Fermi. Por tanto, las transiciones de un tipo de cadena a la otra producen un descenso en la transmisión solo para la componente de espín minoritaria.

3.5. Conclusiones y perspectivas

Hemos realizado un cálculo exhaustivo de las propiedades electrónicas y de transporte de cadenas de Mo y de Fe con sección monoatómica. El estado fundamental de la cadena de Mo infinita y periódica está formada por dímeros no magnéticos fuertemente ligados, siguiendo la tendencia encontrada para agregados libres [43]. El índice de dimerización de estas cadenas es $\Delta=0.69$. Respecto a las propiedades de transporte, esta cadena es un aislante por la apertura de anchos gaps entre bandas enlazantes y antienlazantes debidos a la fuerte dimerización, y al medio llenado de los orbitales s y d del átomo de Mo.

Al variar la distancia entre átomos en la cadena, manteniendo constante el parámetro de red, nos movemos entre el estado fundamental y una cadena con átomos equidistantes. Todos estos sistemas son no magnéticos. Encontramos que tanto la cadena equidistante como las ligeramente dimerizadas son metálicas, con hasta 6 canales de conducción en el nivel de Fermi en el caso equidistante.

Cadenas equidistantes con distancias expandidas también fueron simuladas. En este caso las distancias interatómicas son mayores, con lo que la densidad de estados en el nivel de Fermi aumenta y se hace favorable un desdoblamiento magnético. El estado fundamental de la cadena es ahora antiferromagnético, y el magnetismo produce que la cadena pase de metálica a aislante.

Hemos calculado también las propiedades del transporte a través de una región de *scattering* formada por un tramo de cadena dimerizada entre electrodos metálicos. La conductancia disminuye de forma exponencial con el número de dímeros en la región de *scattering*, con lo que se deduce que la falta de estados electrónicos cerca del nivel de Fermi en esta zona provoca que la conducción sea de tipo túnel.

Las cadenas de Fe tienen un comportamiento muy diferente. Todas las cadenas son fuertemente magnéticas, con acople ferromagnético entre vecinos. Aunque el estado fundamental presenta una forma dimerizada, la dimerización es débil, con $\Delta=0.93$, y solo producto de una distorsión de Peierls que le da una estabilidad extra de 31 meV por átomo frente al caso equidistante.

Tanto la cadena equidistante como la dimerizada son metálicas, con canales de transmisión presentes para ambas componentes de espín. En torno al nivel de Fermi, un canal de conducción aparece en ambas para la componente de espín mayoritaria, debido a una banda sp_z , mientras que la presencia de bandas d para la componente de espín minoritaria produce un total de 5 canales en el caso equidistante y 3 canales en la cadena dimerizada. Un cálculo de un dímero de Fe entre electrodos equidistantes indica que transiciones entre ambos tipos de cadena implican una disminución en la conducción solo para la componente minoritaria de espín.

Ninguno de los sistemas estudiados en este capítulo es estable por si solo. Sin embargo, eso no implica que su interés se quede en lo meramente teórico. La mayor perspectiva de futuro de este trabajo es el análisis de las propiedades de estos sistemas en un entorno que pueda, en principio, permitir su obtención experimental. Una opción experimental es la creación de cadenas por deposición atómica sobre un sustrato. Otra opción es la encapsulación de estas cadenas dentro de nanotubos de carbono (u otros elementos), o su combinación con nanocintas. Esta vía será la que tomaremos en la continuación del trabajo que se detalla en el capítulo 4.

3.6. English summary

Using the density functional theory, we have studied the electronic structure and electrical transport properties of monoatomic wires of Mo and Fe with different structural characteristics. For Mo wires, the ground state is formed by non-magnetic tightly bonded dimers which make the wire an insulator, with a gap of 1.5 eV around the Fermi level. Due to its half-band filling, d electrons from Mo feel comfortable forming dimers with strong covalent bonds. This tendency of Mo to form dimers was already reported by Aguilera-Granja *et al.* in a study of free-standing clusters. Then, this dimerization is not due to a Peierls distortion, but to pairing of the d -electrons forming strong covalent bonds. We have considered periodic wires with interatomic distances ranging between the dimerized wire to that formed by equidistant atoms. As the dimerization is lost, the gap around the Fermi level closes and equidistant and slightly dimerized wires become metallic.

Stretched equidistant wires are also considered. These wires become magnetic with the stretching, with an antiferromagnetic coupling between atoms. The transmission coefficients present a gap of 1 eV around the Fermi level, which makes it an insulator. Then, by stretching a equidistant Mo wire we can produce a metal-insulator transition in the system due to the magnetism.

We have also simulated two conducting one-dimensional Mo electrodes separated by a scattering region which contains a number of dimers between 1 and 6. The lack of electronic states on the dimers around the Fermi level leads to a tunneling behavior for these systems. The conductance decreases exponentially as the number of dimers increases in the scattering region and the I - V characteristics start developing a large gap around zero voltages.

The ground state of monoatomic Fe wires is also formed by dimers, but in this case the degree of dimerization is much lower. Fe atoms do not have the strong tendency of Mo to dimerize, and their weak dimerization is mainly an effect of a

Peierls distortion. Dimerized and equidistant wires are found to be ferromagnetic, with a magnetic moment of $3.3 \mu_B$ per atom. This magnetism plays an important role as it leads to different shapes of the transmission coefficients for each spin component. Both wires exhibit metallic character, with 1 transmission channel for the majority spin component, and 5 (3) channels for the minority spin component of the equidistant (dimerized) wire at the Fermi level. Calculating the transport through a dimer between equidistant electrodes shows that transitions between both kind of wires produce a decrease in the transmission channels only for the minority spin component.

Capítulo 4

Metales de transición en sistemas de carbono

4.1. Introducción

Más allá del interés teórico del estudio de las propiedades electrónicas de sistemas unidimensionales como los analizados en el capítulo 3, el objetivo último de este tipo de investigación debe ser la fabricación experimental de sistemas de baja dimensionalidad con aplicaciones tecnológicas. Por tanto, es conveniente llevar nuestras simulaciones lo más cerca posible de los sistemas reales que puedan llegar a fabricarse en el laboratorio.

El carbono es uno de los elementos con mayor proyección en el campo de la nanoelectrónica. Una de las razones es su facilidad para formar sistemas de baja dimensionalidad, gracias a la creación de orbitales híbridos de tipo sp^2 . El enlace covalente entre este tipo de orbitales da lugar a la formación de redes con un teselado hexagonal, lo que en el caso del C se conocen como láminas de grafeno, que son sistemas bidimensionales reales. El corte de estas láminas en una dirección determinada da lugar a la formación de nanocintas (*Graphene NanoRibbons* GNRs), y mediante su enrollado en torno a esta dirección se forman nanotubos (*Carbon NanoTubes* CNTs), ambos sistemas cuasi-unidimensionales. Una exposición de la formación y propiedades de estos sistemas se puede encontrar en el apéndice A.

La combinación de sistemas unidimensionales, no estables por sí solos, con estos sistemas de C (ya sea deposición o enlace en los bordes en las nanocintas, o encapsulado dentro de los nanotubos) puede *a priori* dar lugar a sistemas estables. Experimentalmente, se han conseguido introducir dentro de CNTs metales de tran-

sición [37, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60] y otros elementos como germanio [61], yodo [38] o lantano [39]. En general, los sistemas encapsulados tienen una sección transversal no nula, aunque Guan y colaboradores consiguieron generar una cadena monoatómica de I de más de 10 nm de largo dentro de un nanotubo [38].

En la primera parte de este capítulo estudiamos la posibilidad de encapsular cadenas de Mo monoatómicas, similares a las analizadas en el capítulo 3, dentro de CNTs. El grupo de Dresselhaus ha realizado estudios experimentales de cadenas de Mo dentro de CNTs. En un primer trabajo concluyen que han sido capaces de formar cadenas monoatómicas de Mo dentro de nanotubos [37]. Sin embargo, en un segundo trabajo realizan cálculos de cadenas de Mo con sección transversal de tipo bcc y reinterpretan sus resultados experimentales, concluyendo que las cadenas obtenidas tienen esta sección, en vez de ser monoatómicas [62]. En su siguiente trabajo experimental muestran que la forma de estructuras de Mo dentro de nanotubos puede ser controlada modificando las condiciones de reacción [60]. Por tanto, resulta de interés estudiar computacionalmente cadenas monoatómicas de Mo dentro de CNTs, anticipándose a posibles resultados experimentales. Puesto que la cadena monoatómica de Mo es electrónicamente aislante, se pueden esperar efectos interesantes en las propiedades electrónicas del sistema completo Mo+CNT dependiendo de las propiedades del nanotubo.

La combinación de metales de transición con GNRs también ha atraído un gran interés, con varias estructuras propuestas de forma teórica hasta la fecha [40, 41, 42]. A diferencia de los nanotubos, las nanocintas presentan 2 soluciones magnéticas con una pequeña diferencia energética entre ambas y propiedades electrónicas muy diferentes, por lo que se las considera uno de los materiales con mayor proyección de futuro en aplicaciones magnetorresistivas. La combinación de estos sistemas con cadenas de metales de transición da lugar a una amplia gama de soluciones magnéticas con diferentes propiedades de transporte según el metal elegido.

En concreto, vamos a utilizar Mo y Fe como metales. Para Mo no existe ningún resultado teórico ni experimental, y aprovechamos nuestra experiencia obtenida en el cálculo de cadenas encapsuladas en nanotubos para estudiar el efecto del magnetismo y de los bordes en la combinación Mo+C. Para Fe, Ong y colaboradores han realizado cálculos de cadenas de Fe conectadas en los bordes de nanocintas de tipo *zigzag*, saturando los enlaces libres de C. Encontraron que este sistema presenta 2 soluciones magnéticas, dependiendo del acople antiferromagnético o ferromagnético entre las cadenas de Fe de los bordes, con una pequeña diferencia de energía entre ellas, y siendo la primera la más estable. Por esto, proponen este sistema como un candidato a presentar efectos magnetorresistivos y de filtrado de espín notables, con su consecuente aplicabilidad tecnológica. Sin embargo, un estudio completo exige el

cálculo y análisis de los coeficientes de transmisión, como el que realizamos en este capítulo.

Por último, hemos considerado un problema ligeramente diferente, el de un sistema de C periódico sobre el que se coloca una estructura finita de un metal de transición. Longo y colaboradores [63] realizaron un estudio de las diferentes posiciones y geometrías de estructuras Fe_n y Ni_n ($n=1-4$) colocados sobre una nanocinta de tipo *zigzag*. En su trabajo analizan las diferentes posibilidades magnéticas en los acoples entre los bordes de la nanocinta y con los átomos de Fe y Ni. A partir del estudio de la estructura de bandas de la nanocinta con cada estructura Fe_n y Ni_n colocadas de forma periódica sobre la nanocinta, a una distancia suficiente para que no interaccionen entre sí, llegan a la conclusión de que las nanocintas no ven modificadas sus propiedades conductoras con la presencia de la nanoestructura (es decir, las nanocintas se mantienen aislantes o metálicas según el acople entre sus bordes sea antiferromagnético o ferromagnético). Sin embargo, un estudio preciso del efecto de un sistema finito sobre las propiedades de transporte de una nanocinta exige un cálculo no periódico, formado por dos electrodos de nanocinta y una región central que incluya un tramo de nanocinta más la estructura finita.

En la sección 4.2 se estudian las cadenas de Mo dentro de CNTs. La sección 4.3 muestra los resultados obtenidos para cadenas de Mo combinadas con GNRs. Las cadenas de Fe conectadas a los bordes de la nanocinta se analizan en la sección 4.4. El transporte a través de las nanocintas con estructuras Fe_n y Ni_n se detalla en la sección 4.5 La sección 4.6 resume las conclusiones y perspectivas futuras del trabajo. La sección 4.7 es un resumen del capítulo en inglés.

4.2. Cadenas de Mo encapsuladas en nanotubos

4.2.1. Detalles del cálculo

Hemos realizado un estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y de transporte de cadenas monoatómicas de Mo, tanto dimerizadas como equidistantes, dentro de CNTs de tipo *zigzag* y *armchair* y diferentes radios.

Los cálculos estructurales se realizan con el código DFT SIESTA [22]. Utilizamos una implementación GGA de tipo PBE [11] para el potencial de intercambio y correlación. Incluimos pseudopotenciales en sustitución de la interacción entre núcleos atómicos y electrones del core. Para los átomos de C utilizamos un pseudopotencial generado con una configuración electrónica $2s^22p^2$ y radios de corte 1.25 y 1.25 unidades atómicas, respectivamente. Este pseudopotencial es el mismo que el utilizado

con éxito por García-Suárez y colaboradores en su estudio de cadenas de metalocenos encapsuladas en nanotubos [64, 65]. El pseudopotencial para los átomos de Mo se genera con una configuración electrónica $5s^1 4d^5 5p^0$ y radios de corte de 2.28, 1.67 y 2.46 unidades atómicas, respectivamente. Se incluyen correcciones de core a 1.2 unidades atómicas del núcleo para compensar el solapamiento entre estados del core y los estados de la valencia.

Los estados electrónicos de valencia se describen con una base que incluye pseudo-orbitales de tipo DZP para átomos de Mo, con 2 funciones radiales para cada orbital s y d , más 1 para los de tipo p ; y de tipo DZ para los átomos de C, con 2 funciones radiales para cada orbital s y p . Los cálculos sobre el espacio real se realizan sobre una red que responde a un criterio de energía de 200 Ry. El cálculo incluye 100 puntos k en la dirección del nanotubo, que garantizan la convergencia de la estructura de bandas del sistema. La relajación estructural se realiza utilizando un método de gradientes conjugados [66] hasta que las fuerzas son menores a $0.005 \text{ eV}/\text{Å}$. Las propiedades de transporte se obtienen con el código SMEAGOL [29].

4.2.2. Propiedades estructurales

Como vimos en el capítulo anterior, el estado fundamental de la cadena monoatómica de Mo libre está formada por dímeros fuertemente unidos, con una distancia interatómica de 1.58 Å , separados entre sí 3.01 Å , con lo que su constante de red es de 4.59 Å .

Hemos introducido cadenas de Mo dentro de CNTs con quiralidades de tipo *zigzag* $(n,0)$ y *armchair* (n,n) . Se ha realizado un estudio exhaustivo de estos sistemas, considerando cadenas tanto dimerizadas como equidistantes y diferentes concentraciones dentro de CNTs de distintos radios, y hemos encontrado que las cadenas dimerizadas son las más estables para todos los nanotubos. Para los nanotubos de tipo *zigzag*, cuya constante de red es 4.29 Å , el estado fundamental está formado por una celda unidad de cadena de Mo dimerizada por cada celda unidad del nanotubo. Esto significa que la longitud de la cadena de Mo se encuentra comprimida un 6% respecto al caso aislado. En el caso de nanotubos de tipo *armchair*, cuya constante de red es 2.48 Å , el estado fundamental incluye una celda unidad de cadena de Mo dimerizada por cada 2 celdas unidad de nanotubo. Por tanto, la cadena de Mo se encuentra estirada un 8% respecto al caso aislado. En la figura 4.1 se muestra el estado fundamental de la cadena de Mo dentro de nanotubos de tipo $(9,0)$ y $(5,5)$.

Definimos la energía de inserción E_I de la cadena de Mo dentro del nanotubo como la diferencia entre la energía del sistema completo ($E_{\text{CNT}+n\text{Mo}}$) y la energía del

nanotubo aislado (E_{CNT}) más n veces la energía del átomo de Mo aislado (siendo n el número de átomos de Mo en la celda), normalizado finalmente por n :

$$E_I(\text{Mo}) = \frac{E_{\text{CNT}+n\text{Mo}} - E_{\text{CNT}} - n E_{\text{Mo}}}{n}. \quad (4.1)$$

Puesto que estamos utilizando una base de estados localizada sobre los átomos, esta base depende de los átomos que forman parte del sistema y es diferente para cada uno de ellos. Puede ser entonces relevante el efecto del error de superposición de base (*basis set superposition error* BSSE) [67]. Este error aparece debido a las diferentes dimensiones de los espacios de Hilbert asociados al sistema completo y a cada uno de sus constituyentes por separado. Para subsanar este error, hemos

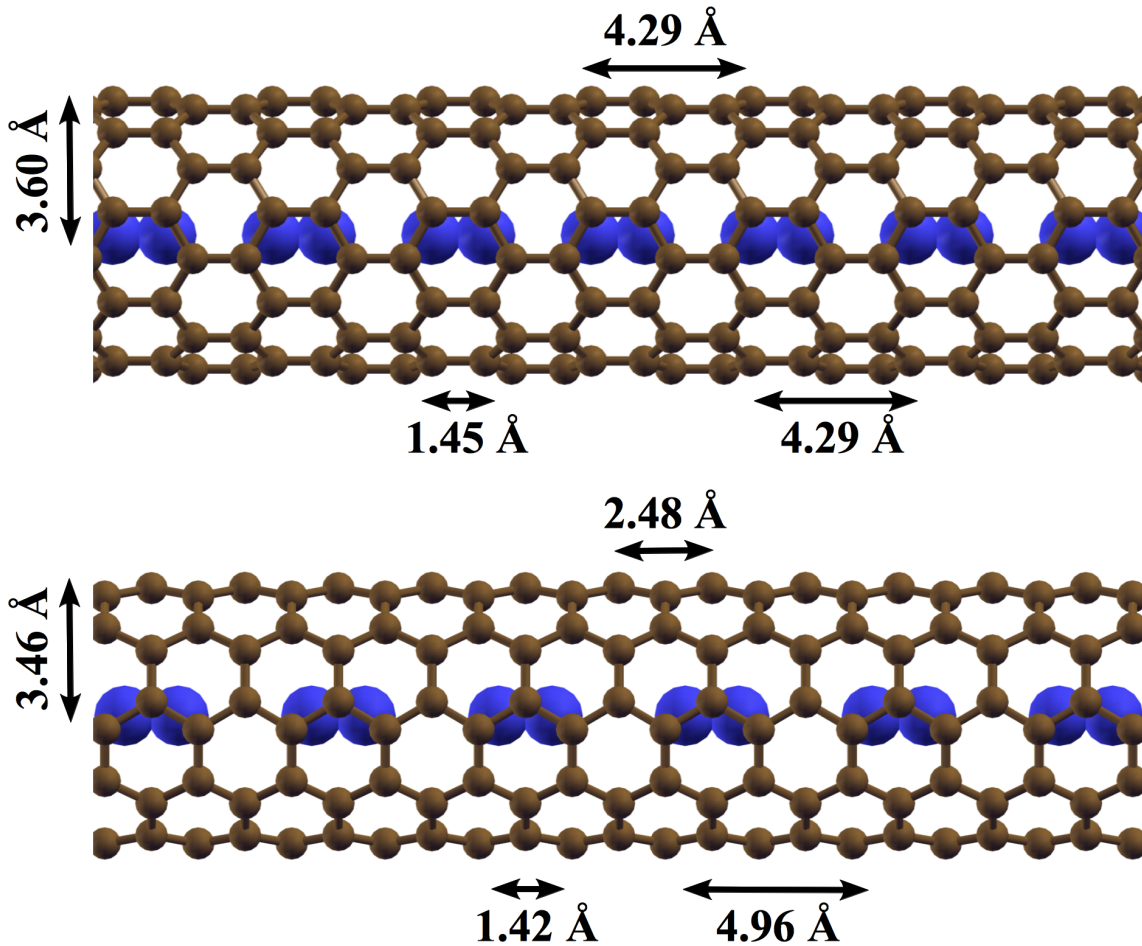


Figura 4.1: Estado fundamental de la cadena monoatómica de Mo dentro de un nanotubo de tipo *zigzag* (9,0) (arriba) y de otro de tipo *armchair* (5,5) (abajo).

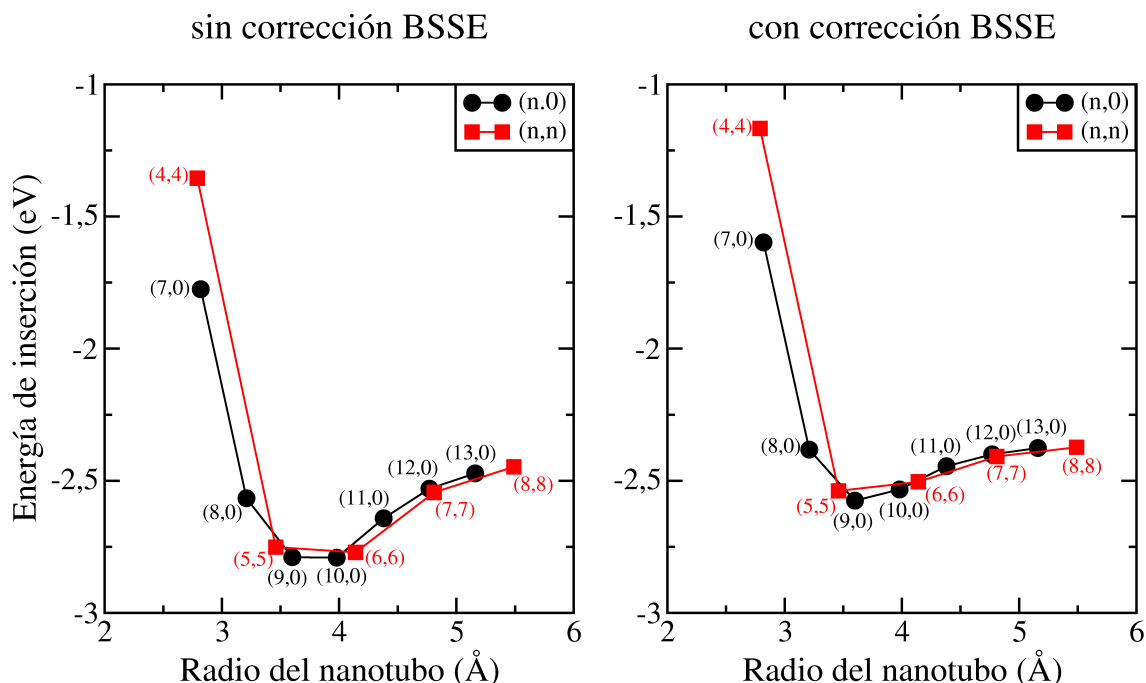


Figura 4.2: Energía de inserción en función del radio de nanotubo para el estado fundamental de una cadena de Mo encapsulada dentro de diferentes nanotubos de tipo *zigzag* y *armchair*, tanto sin como con corrección del BSSE.

utilizado el conocido como método de los átomos fantasmas, consistente en incluir átomos fantasma, que incluyen sus orbitales atómicos a la base pero no aportan potencial atómico, en las posiciones de los átomos que faltan para completar el espacio de Hilbert. Este método ha demostrado ser muy eficiente en la corrección del BSSE en otros sistemas como por ejemplo benceno adsorbido sobre nanotubos de carbono [68] o pentaceno adsorbido físicamente sobre superficies de oro (001) [69].

En la figura 4.2 se muestra la energía de inserción de las cadenas de Mo dentro de nanotubos de tipo *zigzag* y *armchair* en función de su radio, sin la corrección hecha al BSSE y con ella. Hemos encontrado que la corrección del BSSE tiene dos efectos importantes. Por un lado, puesto que la energía calculada de cada componente disminuye al aumentar su espacio de Hilbert, el valor absoluto de la energía de inserción disminuye. Por otro lado, la corrección desplaza el radio al que se obtiene la mínima energía a valores más cortos. Por tanto, la corrección al BSSE es esencial para obtener resultados correctos y se tendrá en cuenta en el resto de este estudio.

Observamos que la energía de inserción principalmente depende del radio del nanotubo, y es independiente de su quiralidad. Los nanotubos más delgados que fueron capaces de encapsular una cadena de Mo son el (7,0) y el (4,4), ambos con

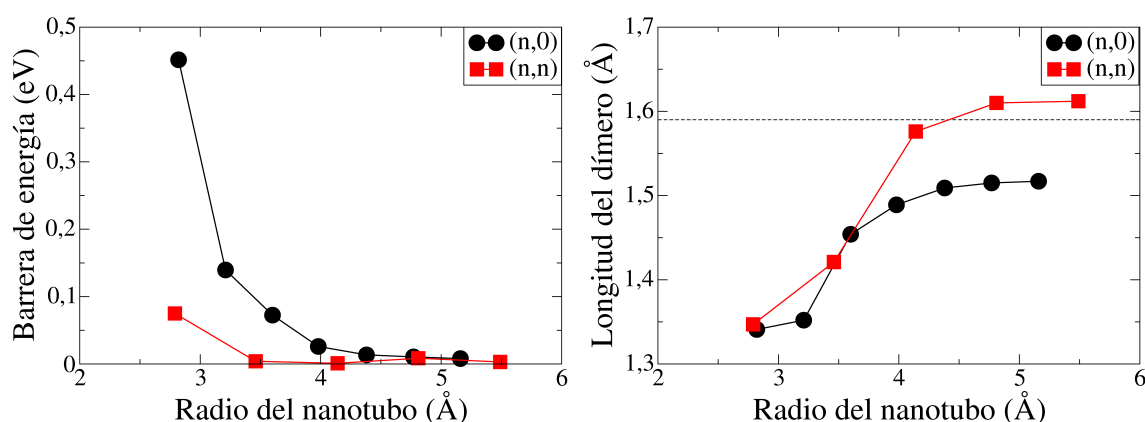


Figura 4.3: Barrera energética de difusión y longitud del dímero de Mo en función del radio del nanotubo para cadenas de Mo encapsuladas dentro de diferentes nanotubos de tipo *zigzag* y *armchair*. La longitud del dímero en el caso aislado se indica con una línea discontinua.

un radio cercano a 2.8 Å. Los nanotubos más delgados que estos sufren una fuerte deformación por la inserción del Mo y pierden su simetría. El mínimo en la energía de inserción se encuentra para nanotubos (9,0) y (5,5), con radios próximos a 3.5 Å. Para radios mayores el enlace entre el nanotubo y la cadena desaparece lentamente y la energía de inserción aumenta asintóticamente hacia un valor constante, debido al enlace entre los átomos de Mo.

Si desplazamos la cadena de Mo a lo largo del nanotubo, la energía total del sistema evoluciona de forma periódica. Definimos la barrera energética de difusión como la máxima energía, medida respecto al estado fundamental del sistema, que la cadena tiene que superar al moverse por el nanotubo, normalizada por átomo de Mo. Esta barrera de energía tiene una importancia esencial en fijar la cadena encapsulada, ya que una barrera demasiado baja permitiría a los átomos de Mo moverse bajo pequeñas fuerzas o agitación térmica, con la posible rotura de la cadena o su salida del nanotubo. Para calcular esta barrera de energía hemos calculado la energía del sistema con la cadena de Mo desplazada a lo largo del nanotubo a partir de la estructura relajada, sin volver a relajar. En la figura 4.3 se muestra la altura de esta barrera para los sistemas anteriormente estudiados. Como era de esperar, la altura de esta barrera disminuye rápidamente al aumentar el radio del nanotubo, ya que la interacción entre nanotubo y cadena tiende a desaparecer. Por otro lado, en este caso la quiralidad sí tiene un papel importante, ya que los nanotubos *armchair* presentan una barrera mucho más baja que los *zigzag*. Estos resultados indican que la fabricación experimental de estos sistemas sería más probable para nanotubos de tipo *zigzag* con radios cercanos a 3 Å.

La estructura de la cadena también se ve afectada por la encapsulación. En la figura 4.3 se muestra la longitud de los dímeros de Mo encapsulados en función del radio del nanotubo. Para nanotubos estrechos, los dímeros se comprimen empujados por el potencial del nanotubo. Al aumentar el radio del nanotubo, el tamaño del dímérico aumenta hacia un valor constante. Este valor constante para la longitud del dímérico es un 1 % más largo para nanotubos *armchair* que en el caso libre, mientras que para nanotubos *zigzag* el dímérico se comprime un 5 %. La longitud del dímérico no converge al mismo valor que en el caso libre ya que estamos imponiendo una constante de red diferente a la del caso libre para conmensurar con la constante de red del nanotubo.

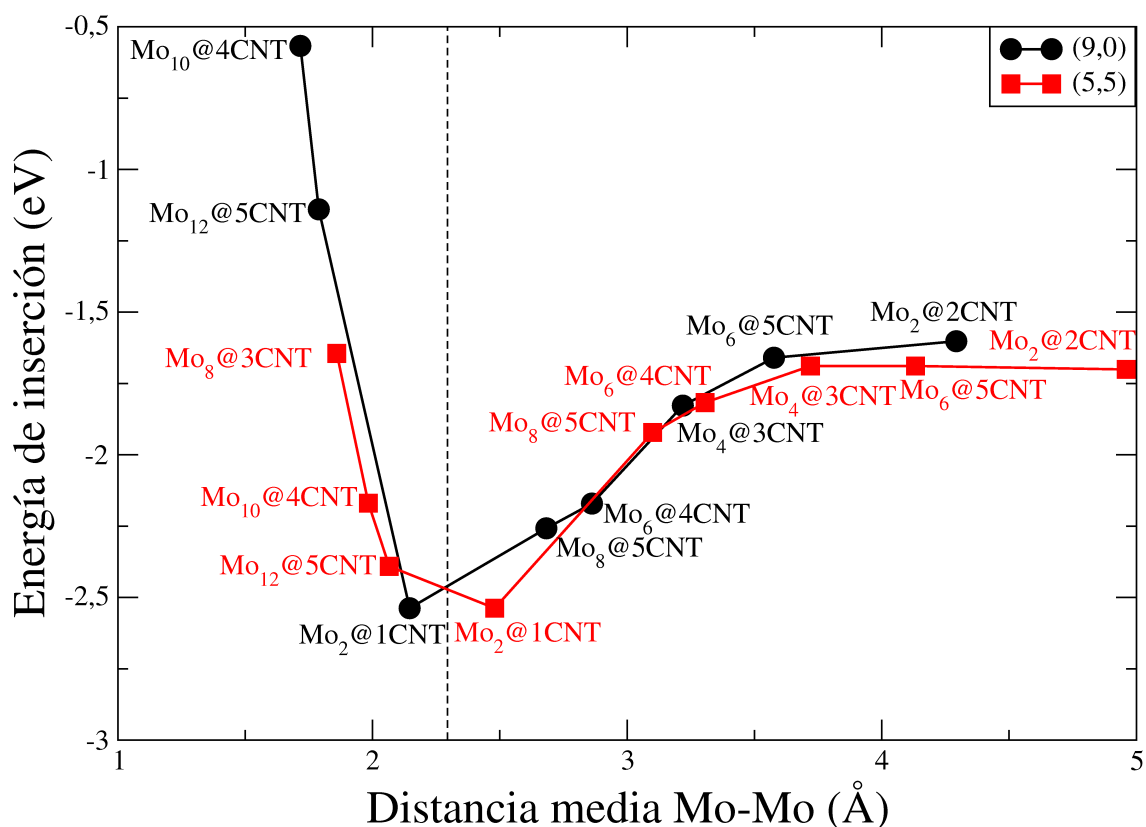


Figura 4.4: Energía de inserción en función de la distancia media entre átomos de Mo adyacentes para cadenas de Mo dimerizadas de diferentes concentraciones dentro de CNTs (9,0) y (5,5). Cada punto Mo_n@mCNT corresponde a n átomos de Mo dentro de m celdas de nanotubo, donde una celda equivale a una celda unidad para nanotubos *zigzag* y a 2 celdas unidad para nanotubos *armchair*. La línea discontinua se corresponde con el caso de la cadena aislada.

Hemos simulado también cadenas de Mo de diferentes concentraciones dentro de nanotubos (9,0) y (5,5). En concreto, hemos estudiado sistemas con un número m de celdas de nanotubo variando de 2 a 5 (donde una celda equivale a una celda unidad en nanotubos *zigzag* y a 2 celdas unidad para nanotubos *armchair*) y n átomos de Mo en una estructura dimerizada. En la figura 4.4 se muestra la energía de inserción de estos sistemas, etiquetados como $\text{Mo}_n@m\text{CNT}$, en función de la distancia media entre átomos de Mo adyacentes. El mínimo en la energía de inserción por átomo se encuentra, tanto para nanotubos (9,0) como (5,5), para $\text{Mo}_2@1\text{CNT}$. Por tanto, las cadenas de Mo intentan parecerse lo más posible a las cadenas aisladas (línea discontinua en la gráfica). Aumentar la concentración de Mo lleva a cadenas con una distancia entre dímeros cercana a la longitud del dímero, lo que produce una fuerte repulsión entre los dímeros y un gran aumento en la energía de inserción. Por

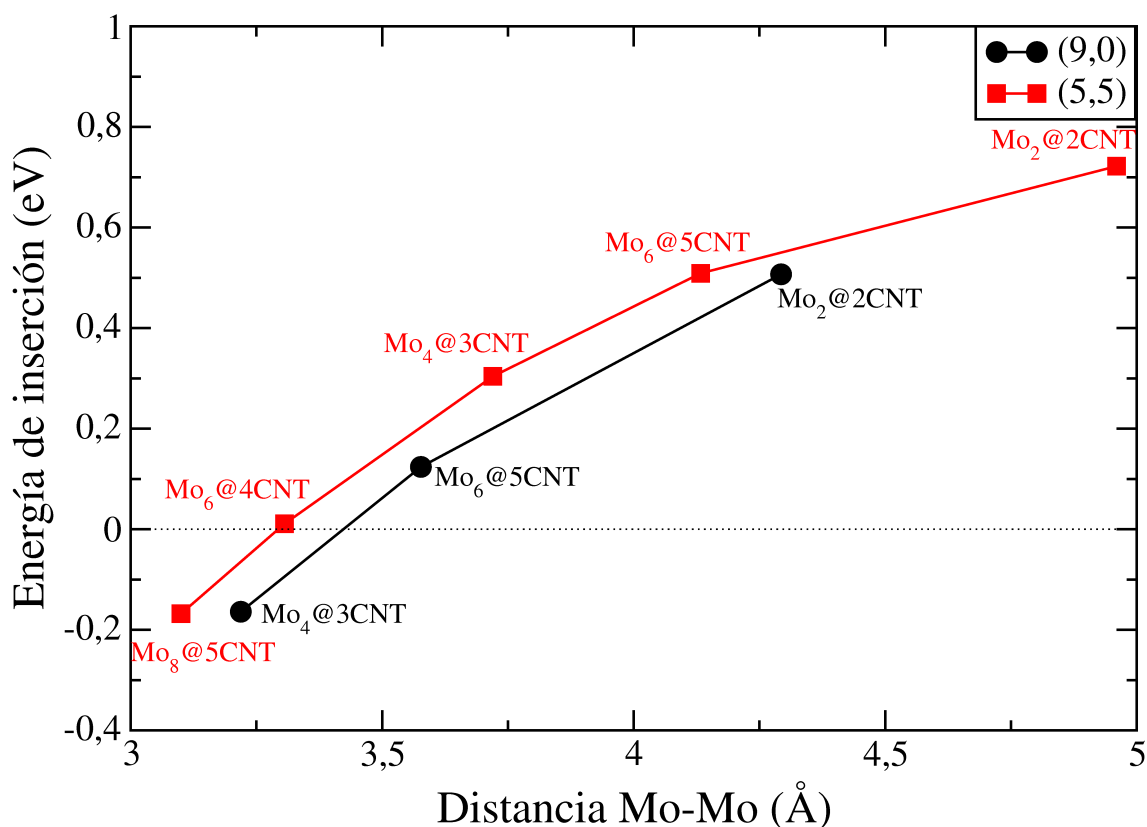


Figura 4.5: Energía de inserción en función de la distancia entre átomos de Mo adyacentes para cadenas de Mo equidistantes de diferentes concentraciones dentro de CNTs (9,0) y (5,5). Cada punto $\text{Mo}_n@m\text{CNT}$ corresponde a n átomos de Mo dentro de m celdas de nanotubo, donde una celda equivale a una celda unidad para nanotubos *zigzag* y a 2 celdas unidad para nanotubos *armchair*.

otro lado, cuando la concentración de Mo disminuye la energía de inserción aumenta asintóticamente hacia el valor de un dímero aislado dentro del nanotubo.

La posibilidad de encapsular cadenas equidistantes dentro de CNTs también se ha testeado. Los sistemas equidistantes del tipo $\text{Mo}_2@1\text{CNT}$, que tienen una alta concentración de Mo, no son estables ya que el Mo tiende a dimerizar. Sin embargo, si se disminuye la concentración de Mo parece posible que las barreras energéticas que el nanotubo produce puedan dar lugar a un sistema metaestable con una cadena equidistante. Hemos simulado cadenas equidistantes de diferentes concentraciones dentro de nanotubos (9,0) y (5,5), del tipo $\text{Mo}_n@m\text{CNT}$, con n átomos de Mo equidistantes dentro de m celdas de nanotubo, de forma similar a como hicimos con las cadenas dimerizadas. Los resultados para la energía de inserción se muestran en la figura 4.5. Esta energía de inserción depende básicamente de la distancia entre los átomos de Mo y se ve poco afectada por el tipo de nanotubo, siendo un poco menor para el nanotubo (9,0). Las cadenas equidistantes con distancias interatómicas menores a 3 Å dimerizan dentro del nanotubo. Por otro lado, la energía de inserción aumenta al aumentar la distancia entre átomos de Mo y es positiva para radios mayores a 3.25 Å. Por tanto, sería en principio posible encontrar cadenas equidistantes con distancias entre 3 y 3.25 Å, que es la región en la que la energía de inserción es negativa, aunque estos valores son más de 2 eV mayores que el del caso dimerizado más estable.

A diferencia de las cadenas dimerizadas, las cadenas equidistantes son magnéticas, con un acople antiferromagnético (AFM) entre átomos adyacentes y un momento magnético de aproximadamente $5 \mu_B$ por átomo. Existe también una solución ferromagnética (FM), con una diferencia energética entre estados magnéticos de más de 0.30 eV para los casos en los que la energía de inserción es negativa, que disminuye hacia cero al aumentar la distancia entre átomos de Mo.

4.2.3. Propiedades electrónicas

La cadena de Mo dimerizada aislada presenta un gap de 1.5 eV en torno al nivel de Fermi que la hace aislante. Por otro lado, un nanotubo de quiralidad (m,n) será metálico si la diferencia $m-n$ es múltiplo de 3, y presentará un gap en torno al nivel de Fermi en el resto de casos. Por tanto, todos los nanotubos *armchair* (n,n) son metálicos, mientras que los nanotubos *zigzag* $(n,0)$ serán metálicos solamente cuando n sea un múltiplo de 3.

Hemos calculado la estructura de bandas, densidad de estados y canales de transmisión del sistema $\text{Mo}_2@1\text{CNT}$ para los diferentes nanotubos estudiados. Las figuras 4.6 y 4.7 muestran los resultados obtenidos para el caso del nanotubo (9,0) y (5,5),

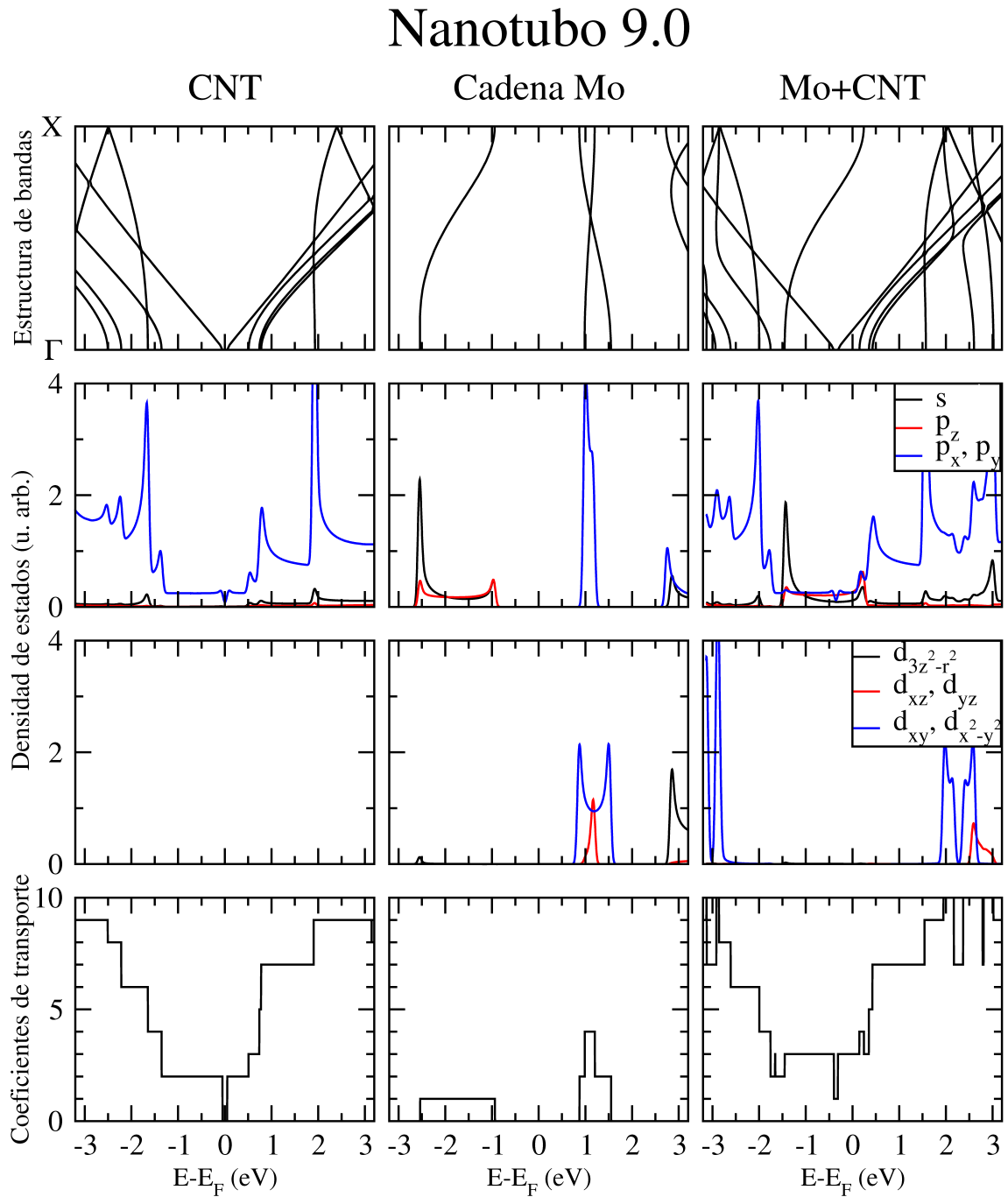


Figura 4.6: Estructura de bandas, densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos y canales de transmisión del sistema formado por una cadena dimerizada de Mo encapsulada dentro de un nanotubo (9,0), comparados con los de sus constituyentes por separado.

Nanotubo 5.5

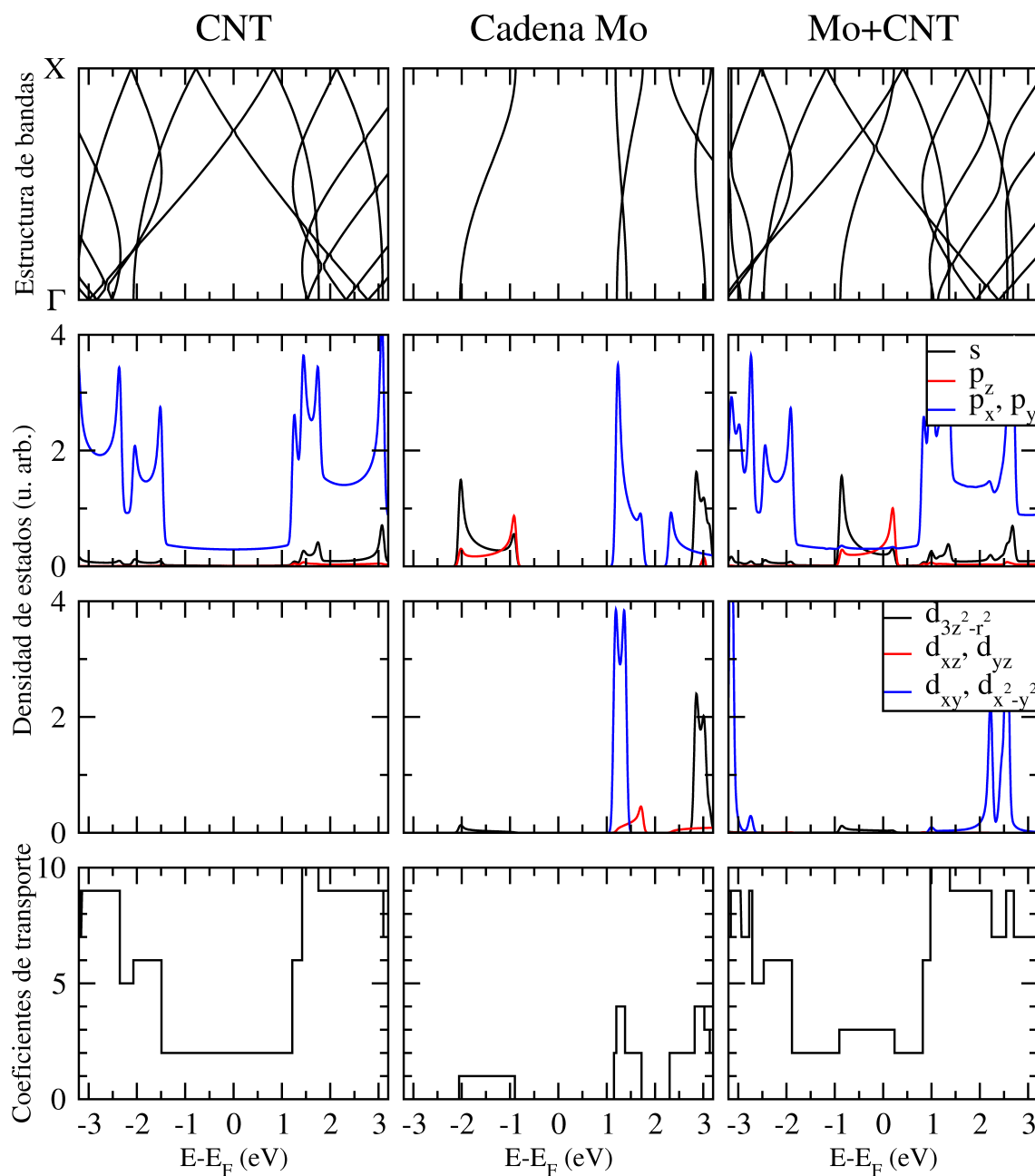


Figura 4.7: Estructura de bandas, densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos y canales de transmisión del sistema formado por una cadena dimerizada de Mo encapsulada dentro de un nanotubo (5,5), comparados con los de sus constituyentes por separado.

respectivamente. Para complementar la discusión, las figuras incluyen las propiedades de la cadena dimerizada y del nanotubo por separado, con la misma geometría que tienen en el sistema completo $\text{Mo}_2@1\text{CNT}$. El estado fundamental de la cadena aislada de Mo presenta una banda sp_z por debajo del nivel de Fermi que da lugar a un canal de transmisión entre -2.2 y -1 eV. Este canal sigue presente cuando la cadena es comprimida (4.6) o estirada (4.7) dentro del CNT. Sin embargo, debido a la encapsulación esta banda se mueve hacia mayores energías y puede, como es el caso en las figuras 4.6 y 4.7, alcanzar el nivel de Fermi. A la vez, las bandas del nanotubo se mueven hacia energías menores para compensar esta subida, y aparecen un total de 3 canales de conducción en el nivel de Fermi, uno proveniente de la banda sp_z de la cadena de Mo y otros 2 debidos a las bandas π^* del nanotubo.

Para analizar con mayor detalle el enlace entre la cadena y el CNT, el cual está relacionado con el desplazamiento de bandas y tiene importantes implicaciones en las propiedades de transporte del sistema, hemos calculado el cambio en la carga electrónica de los átomos de Mo encapsulados dentro de los diferentes nanotubos investigados, a partir de un análisis de Mulliken [48]. Tomamos como referencia la carga en el estado fundamental de la cadena de Mo infinita libre. Los resultados obtenidos se resumen en la figura 4.8. En nanotubos muy delgados los átomos de Mo tienden a perder carga, mientras que esta transferencia de carga cambia de sentido cuando se aumenta el radio del nanotubo, alcanzándose un máximo para nanotubos (10,0) y (6,6). Para nanotubos de mayor radio la interacción entre CNT y cadena tiende a desaparecer y el cambio en la carga se aproxima a cero. Por tanto, las cadenas de Mo dentro de nanotubos (9,0) y (5,5), como los de las figuras 4.6 y 4.7, ven incrementada su carga electrónica. Esta variación en la carga parece no ser coherente con el movimiento de la banda sp_z de la cadena de Mo hacia mayores energías tras la encapsulación.

Para clarificar este hecho y analizar mejor los resultados, hemos calculado también la variación de la carga por cada orbital cartesiano. Encontramos que los orbitales d_{xz} , d_{yz} y $d_{3z^2-r^2}$ se ven muy poco afectados por la encapsulación y ven poco variada su carga, los orbitales p_x , p_y , d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ (a los que llamaremos orbitales transversales por estar todos orientados perpendicularmente a la dirección de crecimiento de la cadena) aumentan su carga, mientras que los orbitales s y p_z (a los que llamaremos orbitales longitudinales) pierden carga. Esto sí es consistente con el desplazamiento de las bandas sp_z hacia mayores energías. La figura 4.8 muestra también la variación en la carga de los orbitales transversales y longitudinales por separado. La transferencia de carga hacia orbitales transversales se ve favorecida por la encapsulación, disminuye linealmente al aumentar el radio del nanotubo y es apreciable aún para radios de nanotubo relativamente grandes. Por otro lado, los orbitales longitudinales pierden mucha carga para radios de nanotubo pequeños, pero esta pérdida desaparece rápidamente (de forma exponencial) al aumentar el radio

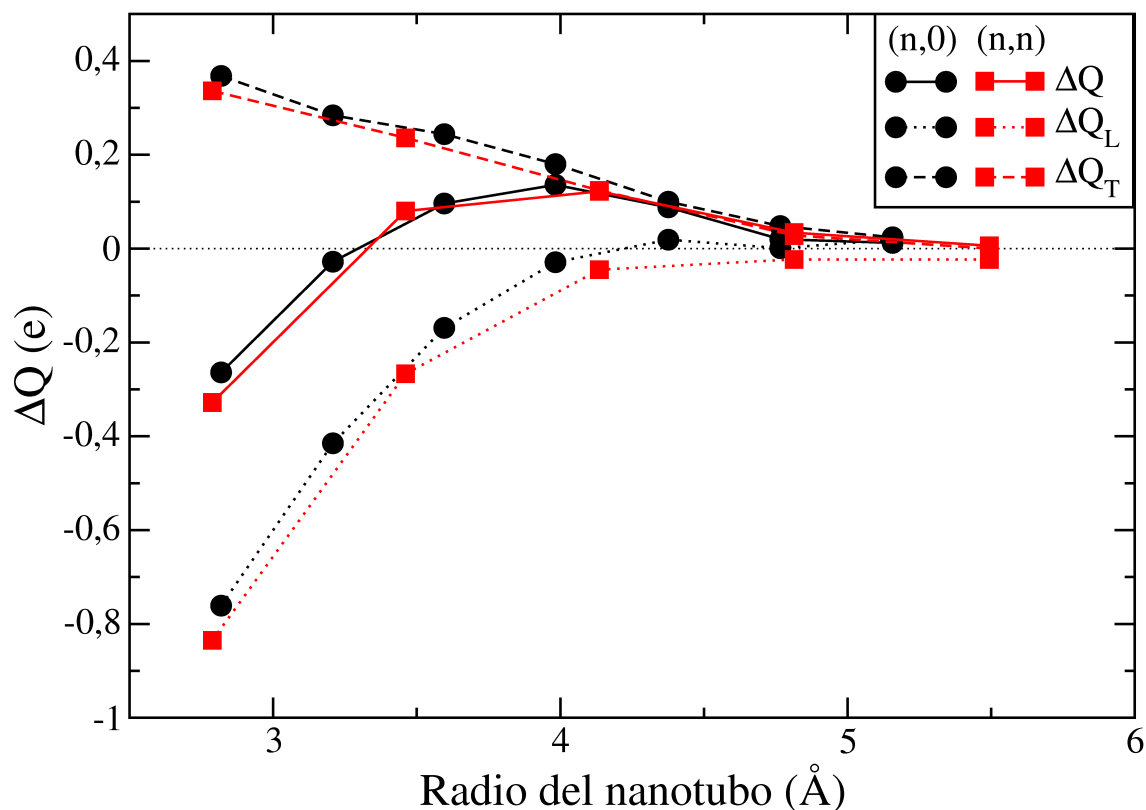


Figura 4.8: Variación de la carga electrónica por átomo de Mo, respecto a la cadena de Mo dimerizada libre, de la cadena de Mo encapsulada en función del radio del nanotubo de encapsulación (ΔQ , línea continua). La variación de carga se descompone en la de los orbitales longitudinales s y p_z (ΔQ_L , línea punteada) y la de los orbitales transversales p_x , p_y , d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ (ΔQ_T , línea discontinua).

del nanotubo. Dicho de otro modo, los orbitales longitudinales, próximos al eje de la cadena, solo ven el efecto del nanotubo cuando el radio de este es pequeño y sus orbitales π se acercan al eje, mientras que el efecto con los orbitales transversales es observable a mayores radios ya que estos se alejan del eje.

El desplazamiento de la banda sp_z de la cadena de Mo hacia el nivel de Fermi está relacionado con la transferencia de carga de estos estados, tal y como se muestra en la figura 4.8. Por tanto, independientemente de la quiralidad del nanotubo, si este tiene un radio lo suficientemente pequeño como para producir un cambio apreciable en la carga de los orbitales longitudinales, la banda sp_z del Mo cruzará el nivel de Fermi y participará en la conducción. El análisis de los resultados de la estructura de bandas y de los canales de transmisión de todos los sistemas nos muestra que la entrada de la banda sp_z en el nivel de Fermi ocurre para nanotubos de tipo *zigzag*

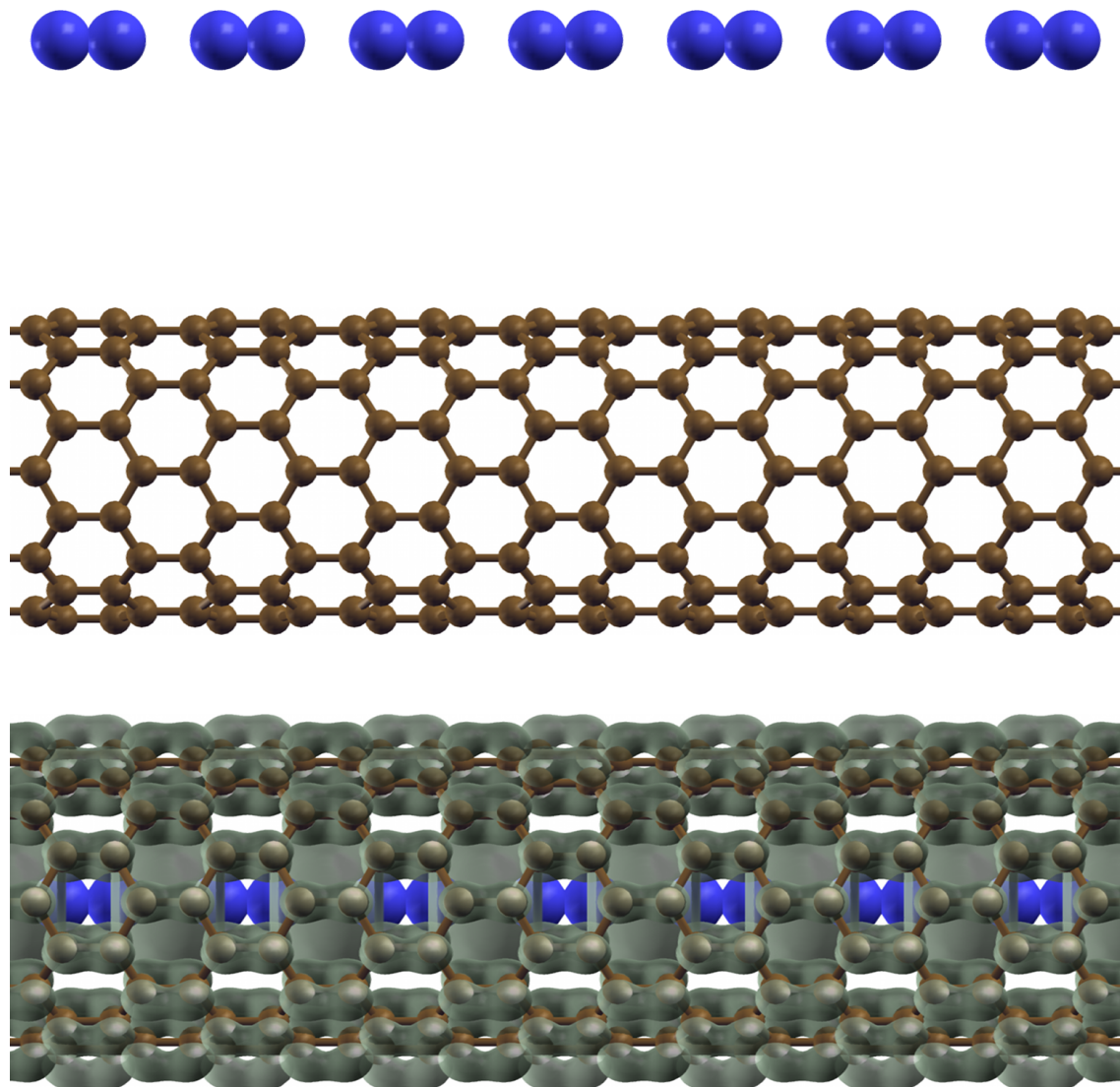


Figura 4.9: Proyección espacial de la densidad de estados en torno al nivel de Fermi de la cadena de Mo encapsulada en un nanotubo (10,0) comparada con la de sus constituyentes por separado.

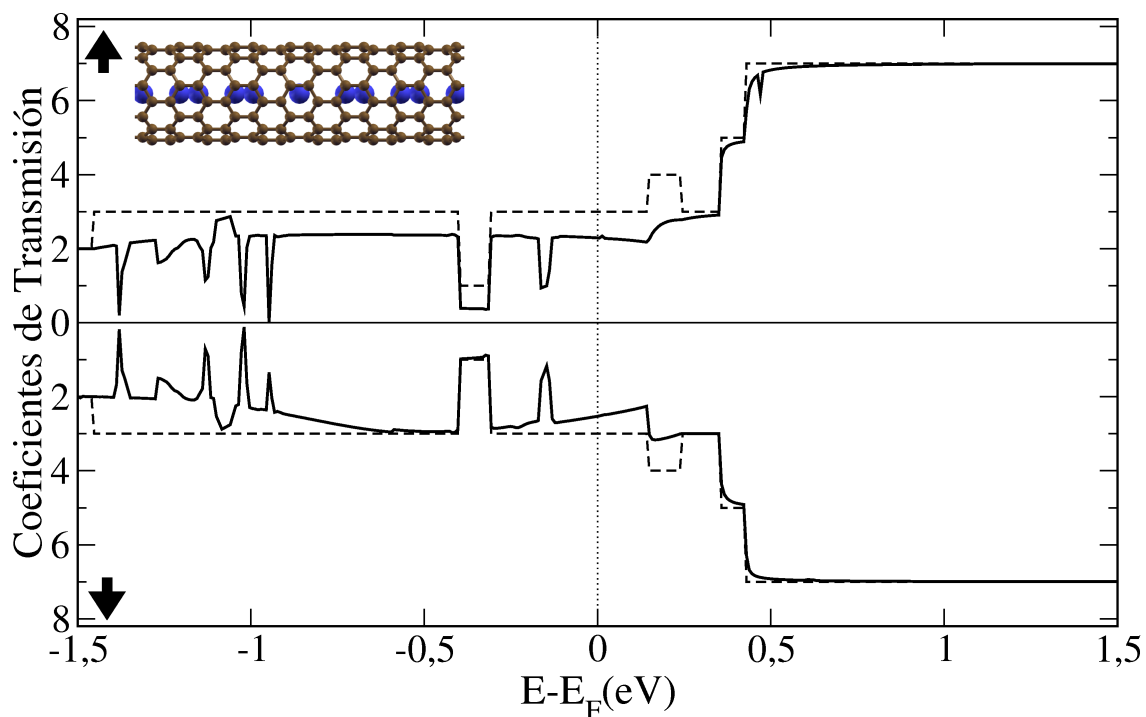


Figura 4.10: Coeficientes de transmisión del sistema $\text{Mo}_2@1\text{CNT}$ basado en el nanotubo (9,0) con un defecto estructural en la formación de la cadena consistente en la sustitución de un dímero de Mo por un átomo desapareado. Las líneas discontinuas indican los canales de transmisión de los electrodos.

hasta el (10,0) y *armchair* hasta el (6,6), lo que implica un radio de transición cercano a los 4.2 Å. Por tanto, si el nanotubo tiene un radio apropiado, la encapsulación de una cadena de Mo aislante dará como resultado un sistema con carácter metálico, incluso si el nanotubo tenía carácter aislante. A modo de ejemplo, en la figura 4.9 se muestra la densidad de estados en el espacio real integrada alrededor del nivel de Fermi para el sistema $\text{Mo}_2@1\text{CNT}$ basado en un nanotubo (10,0), y se compara con la de sus constituyentes. Al ser aislantes, tanto la cadena de Mo como el nanotubo no presentan estados en la ventana de integración. Sin embargo, en el sistema completo aparece densidad de estados tanto sobre la cadena de Mo como sobre los átomos de C del nanotubo, que hacen al sistema completo metálico. Por tanto, la encapsulación de cadenas de Mo dentro de CNTs es una forma de crear nanoestructuras híbridas cuasi unidimensionales conductoras a partir de constituyentes aislantes.

Por último, vamos a analizar el efecto sobre las propiedades de transporte del sistema de defectos en la formación de la cadena encapsulada. Para ello, calculamos primero los coeficientes de transporte de una cadena de Mo dimerizada encapsulada

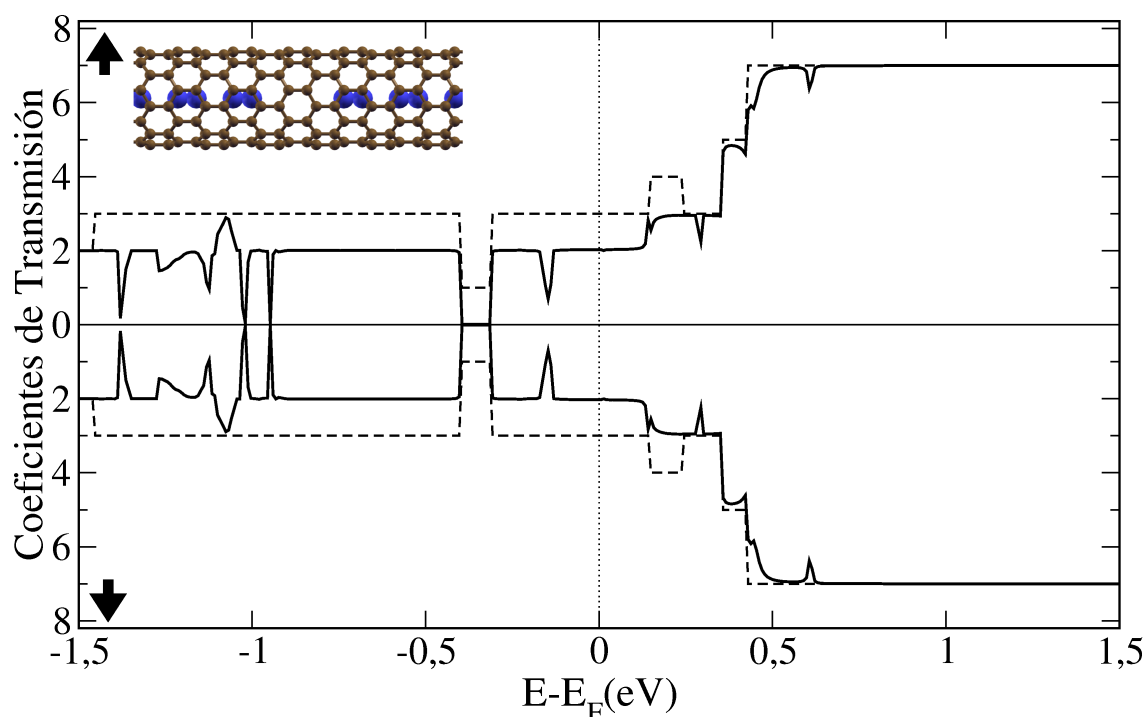


Figura 4.11: Coeficientes de transmisión del sistema $\text{Mo}_2@1\text{CNT}$ basado en el nanotubo (9,0) con un defecto estructural en la formación de la cadena consistente en la ausencia de un dímero de Mo. Las líneas discontinuas indican los canales de transmisión de los electrodos.

en un nanotubo (9,0), a la cual se le sustituye un dímero por un átomo desapareado (figura 4.10). En este caso el átomo desapareado es magnético, con un momento magnético de $5.1 \mu_B$, y aparecen diferencias en las propiedades de transporte entre las componentes de espín mayoritaria y minoritaria. El sistema sin defectos tiene 3 canales de transmisión en torno al nivel de Fermi para cada componente de espín. En nuestro caso, uno de ellos, concretamente el debido a la banda sp_z de la cadena de Mo, se ve fuertemente disminuido por el defecto estructural. En el nivel de Fermi, este canal se ve reducido en un 70 % para la componente de espín mayoritaria, mientras que para la componente minoritaria se ve menos afectado debido a la mayor densidad de estados en el átomo en ese entorno, y se ve reducido solo en un 50 %.

Calculamos también los coeficientes de transmisión en el caso en el que el defecto estructural consista en la ausencia total de un dímero (figura 4.11). Este caso vuelve a ser no magnético y ambas componentes de espín son equivalentes. La falta total de estados sp_z de la cadena de Mo en una región amplia del espacio hace ahora que este canal desaparezca casi por completo en torno al nivel de Fermi. Sin embargo,

el desplazamiento de las bandas π^* del nanotubo sigue presente, por lo que es de esperar que la producción de sistemas $\text{Mo}_2@1\text{CNT}$ metálicos a partir de cadenas de Mo y nanotubos aislantes sea resistente a la aparición de defectos estructurales en la formación de la cadena de Mo encapsulada.

4.3. Cadenas de Mo combinadas con nanocintas

4.3.1. Detalles del cálculo

Continuando con el estudio de cadenas de Mo combinadas con sistemas de carbono, comenzado en el apartado anterior con cadenas encapsuladas en nanotubos, hemos realizado un estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y de transporte de cadenas monoatómicas de Mo soportadas en nanocintas de diferentes grosores, así como colocadas en los bordes saturando los enlaces de C libres.

Al igual que en la sección anterior, utilizamos el código SIESTA [22] para el análisis de las estructuras estables. Los detalles de este cálculo son idénticos a los de la sección anterior, salvo por la inclusión en este caso de átomos de H, cuyo pseudopotencial es trivial y para los cuales se incluye una base de tipo DZ, con 2 funciones radiales para el orbital s . De nuevo se utiliza SMEAGOL [29] para obtener las propiedades de transporte.

4.3.2. Resultados

Hemos realizado cálculos de cadenas de Mo depositadas sobre nanocintas de tipo *zigzag* saturadas en sus bordes con H. Elegimos como celda unidad una celda que incluye 2 celdas unidad de GNR y un dímero de Mo. Esta elección está justificada por la concentración de las cadenas más estables encapsuladas en nanotubos obtenidas en la sección anterior (hay que tener en cuenta que el enrollado de una nanocinta de tipo *zigzag* da lugar a un nanotubo de tipo *armchair*, puesto que los bordes en uno y otro caso son perpendiculares). Se han probado todas las posiciones posibles para la cadena depositada y hemos encontrado que las únicas posiciones estables son aquellas en las que el Mo forma dímeros que se proyectan dentro de un hexágono de la red de grafeno, centrado sobre el mismo.

En la figura 4.12 se muestran las estructuras estables encontradas para una nanocinta 6-GNR. Etiquetamos estos sistemas estables como $\text{Mo}(\alpha)@n\text{-GNR}$, donde n hace referencia al grosor de la nanocinta (número de *zigzags*) y α es una letra que indica la distancia de la cadena al borde de la nanocinta, siendo $\alpha=a$ para la

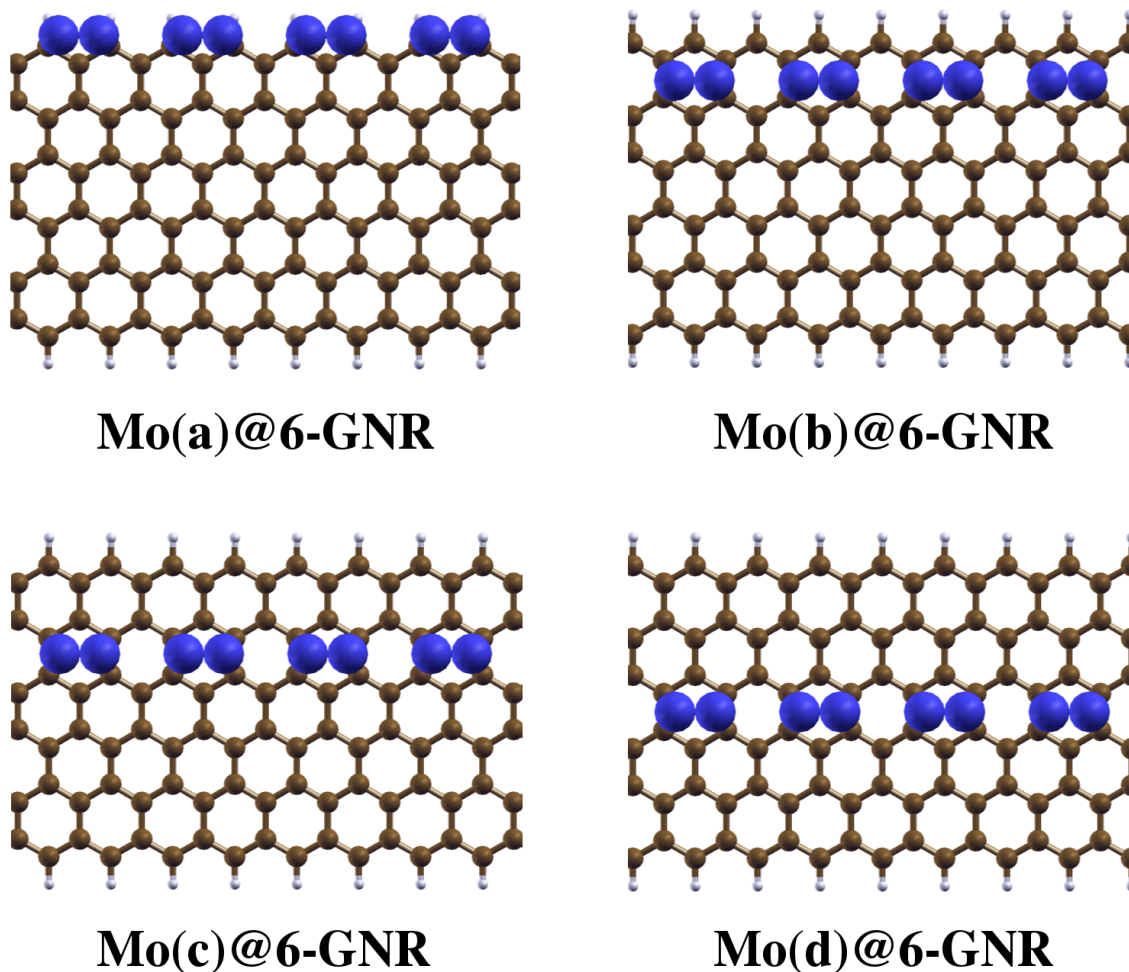


Figura 4.12: Estructuras estables de la cadena de Mo soportada sobre una nanocinta 6-GNR.

cadena más cercana a los extremos. La distancia entre la cadena y la nanocinta es de alrededor de 3.4 \AA en los casos en los que la cadena se encuentra más cerca del centro de la nanocinta (cercano al valor de 3.5 \AA de radio ideal para la encapsulación de estas cadenas en nanotubos) y disminuye hasta los 2.8 \AA en las posiciones más próximas al borde. En el caso de la nanocinta 6-GNR encontramos las soluciones con $\alpha=a,b,c$ y d , tal y como se observa en la figura.

Las nanocintas aisladas presentan 2 soluciones magnéticas diferentes, una con acople antiferromagnético (AFM) entre los bordes de la nanocinta (que es siempre la más estable) y otra con acople ferromagnético (FM). De igual modo, se encuentran soluciones AFM y FM para las nanocintas con cadenas de Mo soportadas. Para

cada tipo de acople definimos una energía de enlace E_B de forma similar a como se definió la energía de inserción en la encapsulación de la cadena de Mo en nanotubos. Esta energía de enlace E_B será la diferencia entre la energía del sistema completo ($E_{\text{GNR}+n\text{Mo}}(MC)$) y la energía de la nanocinta aislada ($E_{\text{GNR}}(MC)$) más n veces la energía del átomo de Mo aislado (siendo MC el acople magnético entre los bordes de la nanocinta, igual para GNR y $\text{GNR}+n\text{Mo}$, y n el número de átomos de Mo en la celda), normalizado finalmente por n :

$$E_B(\text{Mo}) = \frac{E_{\text{GNR}+n\text{Mo}}(MC) - E_{\text{GNR}}(MC) - n E_{\text{Mo}}}{n}. \quad (4.2)$$

Los resultados obtenidos para la energía de enlace se muestran en la figura 4.13. En todos los casos estudiados la estructura más estable es, con diferencia, aquella en la que la cadena de Mo se sitúa lo más cerca posible del borde de la nanocinta, es decir, $\text{Mo}(\alpha)\text{@}n\text{-GNR}$. Al alejar la cadena de Mo del borde el sistema pierde bruscamente estabilidad, llegando a un valor más o menos estable a partir de $\alpha=d$. A mayores distancias del borde la cadena nota cada vez menos el efecto del borde y la energía de enlace tiende a la de una cadena soportada sobre una lámina de grafeno.

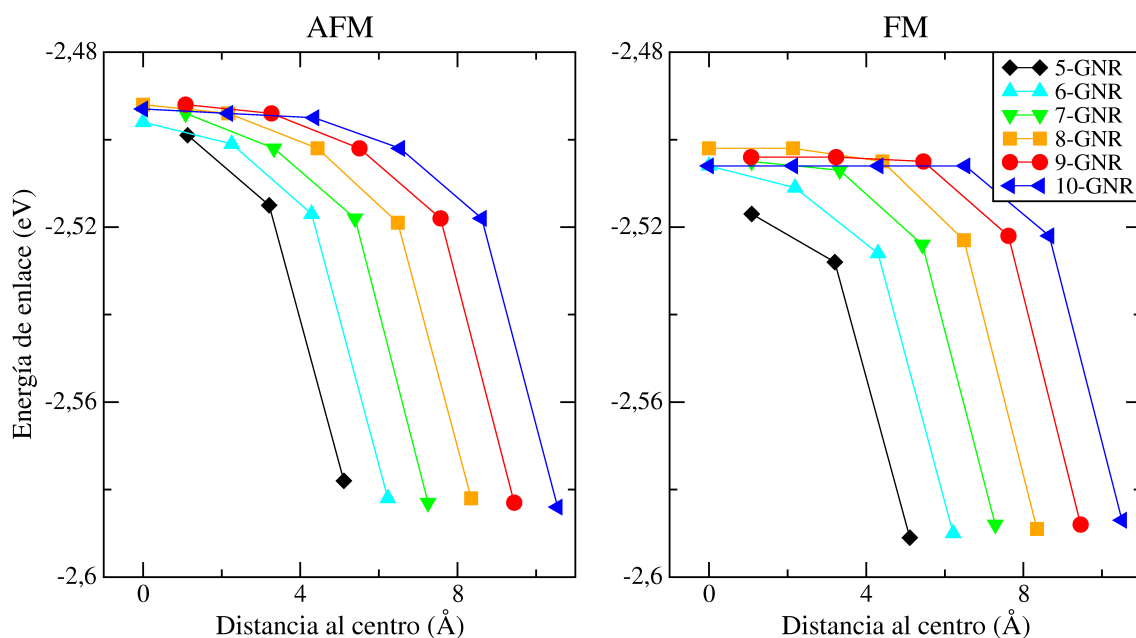


Figura 4.13: Energía de enlace, tal y como se define en el texto, de los sistemas $\text{Mo}(\alpha)\text{@}n\text{-GNR}$ formados por cadenas de Mo soportados en nanocintas $n\text{-GNR}$, en función de la distancia de la cadena de Mo al centro de la nanocinta.

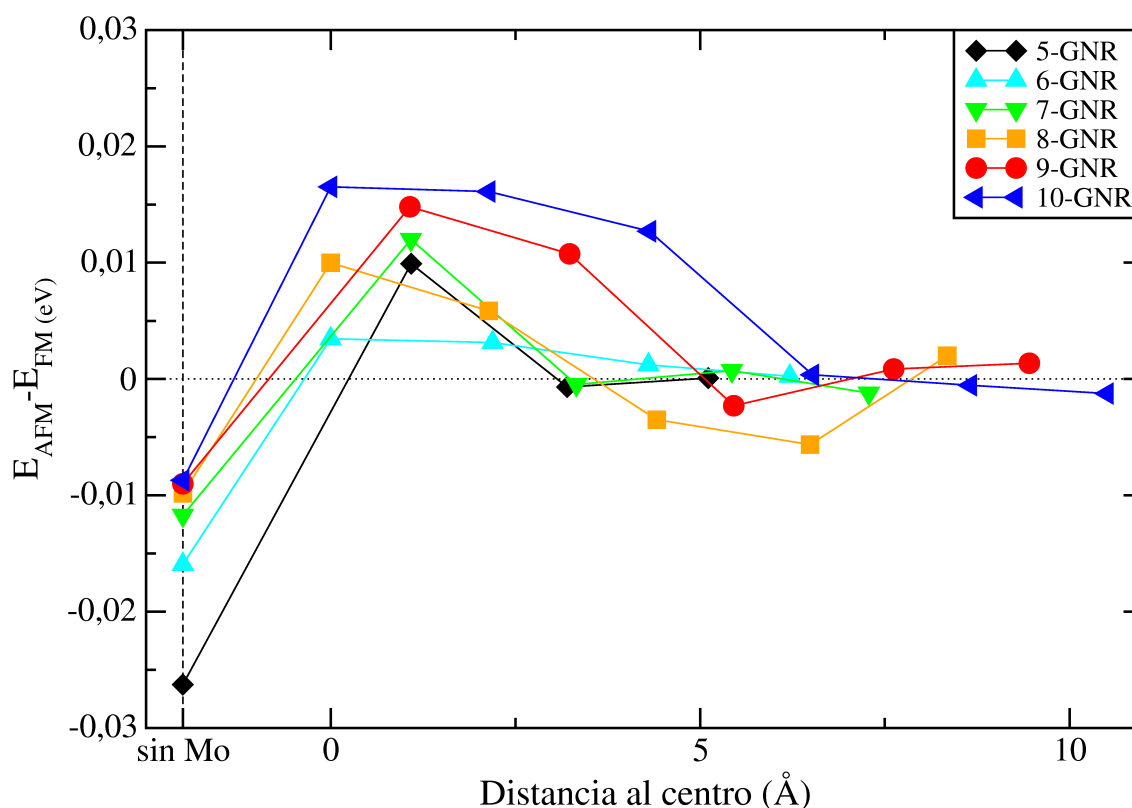


Figura 4.14: Diferencia de energía entre las soluciones magnéticas del sistema formado por una cadena de Mo soportada sobre nanocintas n -GNR, en función de la distancia de la cadena de Mo al centro de la nanocinta. El primer punto de cada serie indica la diferencia de energía en el caso de la nanocinta aislada (sin Mo).

Consideramos ahora, para cada estructura, la diferencia de energía entre los sistemas con diferentes acoples magnéticos. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.14. En el caso de nanocintas libres n -GNR, los átomos de C de los bordes presentan momentos magnéticos apreciables, que disminuyen según nos alejamos del borde. El acople entre momentos de átomos de C vecinos prefiere ser AFM, de forma que la solución AFM de la nanocinta presenta dos subredes con momentos magnéticos opuestos. La aparición de la solución FM implica un acople FM entre los momentos magnéticos de átomos de C vecinos en la zona central de la nanocinta (donde los momentos son más pequeños) que se acompaña de una ligera frustración magnética, con el consecuente coste energético que es mayor cuanto mayor es el momento magnético de los átomos centrales (o menor es la distancia del centro al borde de la nanocinta, o lo que es lo mismo, menor es su anchura).

La colocación de una cadena de Mo en el centro de la nanocinta favorece el acople FM entre los átomos de C vecinos a la cadena, de forma que la solución con acople FM entre los bordes gana estabilidad frente a la solución AFM (figura 4.14). Pequeños desplazamientos respecto al centro de la nanocinta mantienen la estabilidad de la solución FM, pero la aparición de un momento magnético no nulo en los átomos de Mo (como veremos en la figura 4.16) al acercar la cadena al borde provoca la vuelta a una mayor estabilidad de la solución AFM. Cuando la cadena se sitúa en el borde de la nanocinta (solución Mo(a)@ n -GNR) la diferencia de energía entre soluciones magnéticas se minimiza, independientemente de la anchura de la nanocinta.

El estudio exhaustivo de las soluciones magnéticas obtenidas exige un análisis tanto del momento magnético total del sistema como de los momentos magnéticos localizados en cada átomo. En la figura 4.15 se muestra el momento magnético total de la celda unidad de los sistemas estudiados, tanto para la solución AFM como para la FM. Se indica con una línea discontinua el momento magnético total por celda de nanocinta aislada en sus soluciones AFM y FM (0 y $1 \mu_B$ respectivamente). En la figura 4.16 se representa el momento magnético localizado en cada átomo de

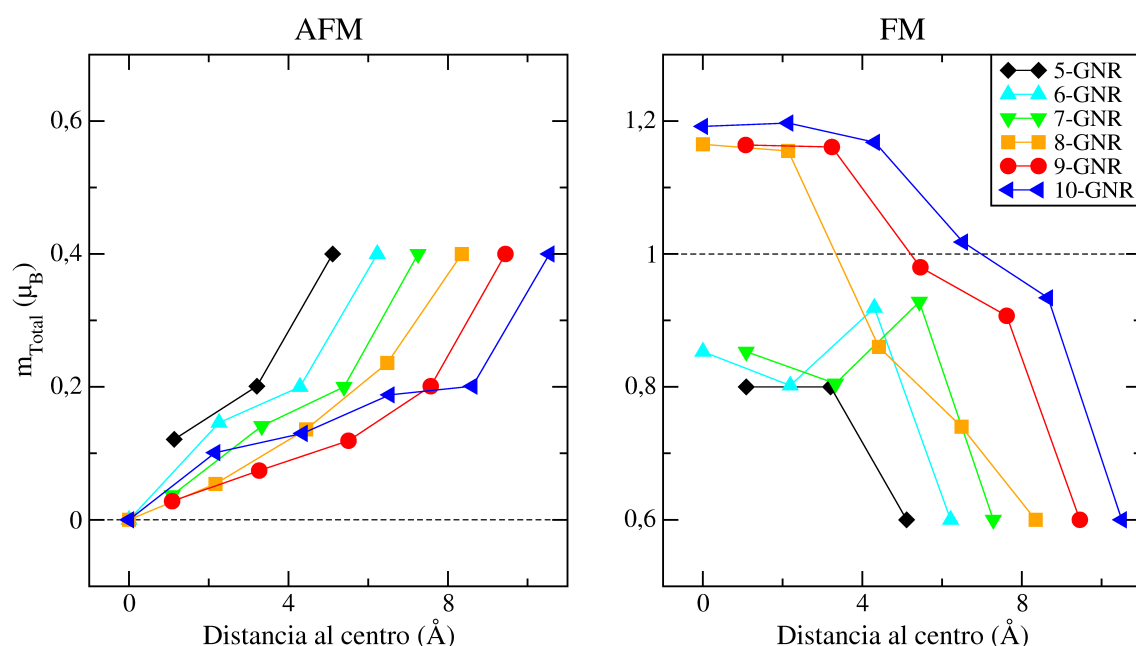


Figura 4.15: Momento magnético total, por celda unidad, del sistema Mo(α)@ n -GNR en sus configuraciones magnéticas AFM y FM en función de la distancia de la cadena al centro de la nanocinta. Las líneas discontinuas indican el momento magnético del sistema n -GNR aislado para cada uno de los acoplos magnéticos.

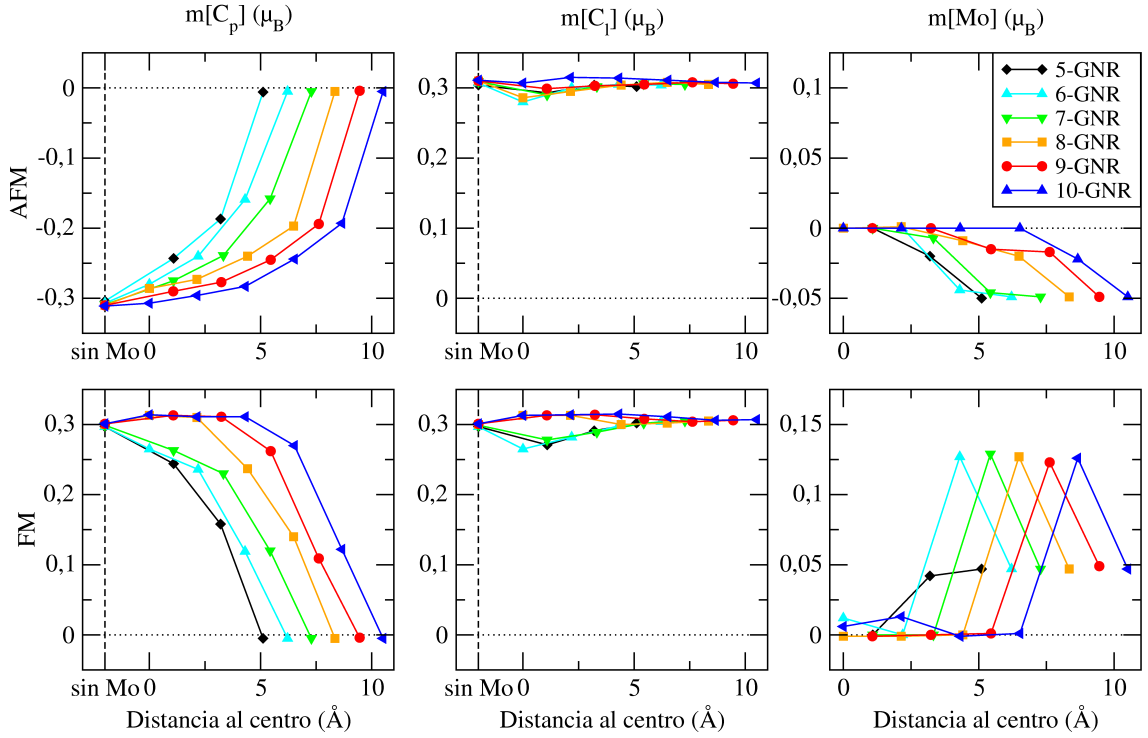


Figura 4.16: Momento magnético localizado sobre cada átomo de C situado a los bordes de la nanocinta y sobre átomos de Mo, para las configuraciones magnéticas AFM y FM, respecto a la distancia de la cadena respecto al centro de la nanocinta. C_p se refiere al átomo de C del borde más próximo a la cadena de Mo, y C_l al átomo de C del borde más lejano. Se indica, sobre la etiqueta "sin Mo", el momento magnético de los átomos de C del sistema n -GNR aislado.

Mo, así como en los átomos de C de los bordes, que son los mayores responsables del momento magnético del sistema. Diferenciamos entre el momento magnético de los átomos de C del borde más próximo a la cadena de Mo ($m[C_p]$) y el de los átomos de C del borde más lejano ($m[C_l]$).

Analizamos primero los sistemas con acople AFM. Al situar la cadena de Mo en el centro exacto de la nanocinta el momento magnético de los átomos C_p y C_l se ve ligeramente disminuido en magnitud respecto al caso de la nanocinta aislada. Sin embargo, el sistema no pierde su simetría, y puesto que los átomos de Mo tienen un momento magnético completamente nulo en esta configuración, el momento magnético total del sistema se mantiene en $0 \mu_B$, el mismo que en el caso de una nanocinta aislada. Al desplazar la cadena de Mo hacia uno de los bordes la simetría del sistema se pierde, de forma que el átomo C_l tiende a conservar el momento magnético del sistema aislado, mientras que el átomo C_p ve rápidamente disminuido su

momento magnético hasta anularse para los sistemas más estables Mo(a)@ n -GNR. Por otro lado, al acercarse al borde aparece una pequeña polarización magnética en los estados sp_z del Mo, que produce un momento de magnitud $0.05 \mu_B$ por átomo, acoplado AFM con el momento magnético del borde opuesto. Esto produce un momento magnético total que aumenta hasta llegar a $0.4 \mu_B$ para los sistemas con la cadena de Mo en el borde de la nanocinta.

En el caso FM la presencia de la cadena de Mo, incluso en el caso de estar situada en el centro de la nanocinta y no romper la simetría del sistema, tiene un mayor efecto en las propiedades magnéticas. En las nanocintas más estrechas ($n=5-7$), la cadena de Mo situada en posiciones cercanas al centro produce una disminución del momento magnético de los átomos de C de los bordes, con la consecuente disminución del momento magnético total del sistema respecto al caso aislado. Por otro lado, en las nanocintas más anchas estudiadas ($n=8-10$) el momento magnético de los átomos de C se ve ligeramente incrementado, lo que produce un aumento del momento magnético total del sistema. Al acercar la cadena de Mo a uno de los bordes se produce un efecto similar al encontrado en los sistemas AFM. Los átomos C_l más lejanos a la cadena de Mo mantienen constante su momento magnético, mientras que los átomos C_p lo pierden rápidamente. Los átomos de Mo obtienen un momento magnético máximo para las estructuras Mo(b)@ n -GNR (salvo para $n=5$), favorecido por el mayor momento magnético total del sistema frente al caso AFM, y convergen al mismo valor de $0.05 \mu_B$ por átomo que en el caso AFM para las estructuras Mo(a)@ n -GNR. En este caso el acople FM entre bordes de la nanocinta produce un momento magnético total de $0.6 \mu_B$.

Cabe destacar el efecto de la cadena de Mo situada en el extremo de la nanocinta sobre las subredes de la misma. La nanocinta con acople FM tiene un momento magnético total (por celda) de $1 \mu_B$, del cual se puede asignar $0.5 \mu_B$ a cada una de las dos subredes que la forman. De igual manera, la nanocinta con acople AFM se puede considerar como el acople AFM de los momentos magnéticos globales de estas dos subredes, que se compensan y dan lugar a un momento magnético total nulo. La presencia de la cadena de Mo anula el momento magnético en los átomos de C de uno de los bordes de la nanocinta, de forma que puede considerarse que esta subred pierde su momento magnético neto, por estar mayoritariamente localizado en el borde. En su lugar, tendremos el momento magnético de la cadena de Mo, debido a la polarización de los estados sp_z , que será de $0.1 \mu_B$ (2 átomos con $0.05 \mu_B$). El acople AFM entre el momento magnético de $0.5 \mu_B$ de la subred y de $0.1 \mu_B$ de la cadena de Mo provoca un momento magnético total de $0.4 \mu_B$, mientras que el acople FM da lugar a un momento magnético total de $0.6 \mu_B$, tal y como se observa en la figura 4.15.

Hemos analizado la estructura de bandas de todos los sistemas estudiados. En la figura 4.17 representamos la estructura de bandas de los sistemas $\text{Mo}(\alpha)\text{@}5\text{-GNR}$, junto con la estructura de bandas de la nanocinta aislada. En el sistema AFM, la colocación de la cadena de Mo en la posición más cercana al centro ($\text{Mo}(\text{c})\text{@}5\text{-GNR}$) produce la aparición de una banda ancha entre -1.4 y 0 eV debida a los estados sp_z de la cadena, además del desplazamiento de la banda π^* de la nanocinta hacia menores energías hasta contactar con el nivel de Fermi y una pequeña polarización magnética de la banda π . Al acercar la cadena al borde de la nanocinta aumenta la polarización de la banda π^* y aparece una magnetización en la banda sp_z del Mo. Cuando llegamos al caso $\text{Mo}(\text{a})\text{@}5\text{-GNR}$ encontramos que la banda π^* sufre un desdoblamiento magnético similar al que se encuentra en el caso FM aislado, mientras que el desdoblamiento de la banda sp_z del Mo es de apenas 0.1 eV.

En el caso de sistemas FM, la colocación de la cadena de Mo en posiciones cercanas al centro de la nanocinta hace que aparezca una banda sp_z entre -1.3 y 0.1 eV, pero afecta poco a la polarización de las bandas π y π^* . Al llevar la cadena al extremo de la nanocinta, la polarización de la banda π desaparece mientras que la de la banda π^* se mantiene como la del caso aislado y aparece un pequeño desdoblamiento en la banda sp_z del Mo como ocurría en el caso AFM, pero de sentido contrario. En primera aproximación, podemos considerar que las estructuras más estables $\text{Mo}(\text{a})\text{@}n\text{-GNR}$ tienen una estructura de bandas con una banda inferior

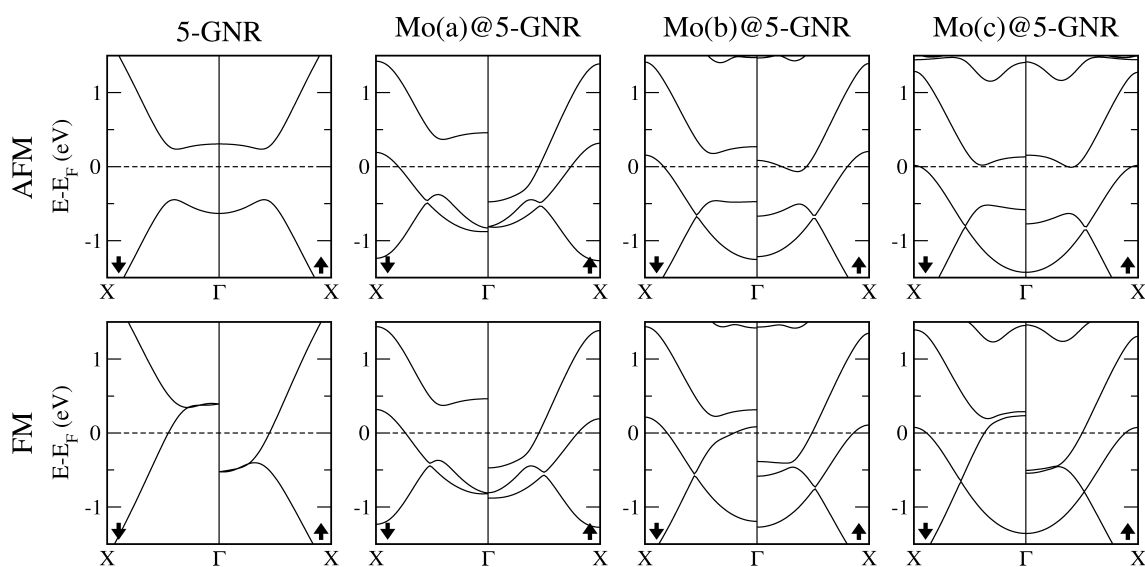


Figura 4.17: Estructura de bandas de los sistemas $\text{Mo}(\alpha)\text{@}5\text{-GNR}$ con diferentes acoples magnéticos, comparados con la estructura de bandas de la nanocinta libre 5-GNR.

π similar a la del sistema aislado AFM, y una banda superior π^* similar a la del sistema aislado FM, de forma que la diferencia entre soluciones AFM y FM está en el acople del momento magnético producido por el pequeño desdoblamiento de la banda sp_z del Mo con el momento magnético de la nanocinta. La pequeña diferencia entre ambas soluciones magnéticas explica la pequeña diferencia energética que existe entre ellas, como se observaba en la figura 4.14

En la tabla 4.1 se detallan los canales de transmisión en el nivel de Fermi para cada componente de espín de los diferentes sistemas Mo(α)@ n -GNR estudiados, así como los de las nanocintas aisladas. Todos los sistemas Mo(a)@ n -GNR presentan 2 canales de transmisión para la componente de espín mayoritaria y 1 para la componente minoritaria, tanto en el caso AFM como en el FM. Tal y como se observa en la figura 4.17, esto es debido a un canal de transmisión para cada componente de espín aportado por la banda sp_z del Mo más un canal para la componente de espín mayoritaria aportado por la banda π^* de la nanocinta, magnéticamente polarizada. Al alejar la cadena del borde de la nanocinta, el número de canales para ambas componentes de espín se iguala, ya sea por la polarización de la banda π de la nanocinta en sistemas FM o por la pérdida de la polarización de la banda π^* en sistemas AFM. El efecto de la cadena en las posiciones más centrales es similar al obtenido en la encapsulación de cadenas en nanotubos, con la aparición de un nuevo canal sp_z alrededor del nivel de Fermi. Sin embargo, en este caso la transferencia de carga es mucho menor, por lo que en el caso FM el desplazamiento de las bandas es despreciable, y los canales que contribuyen a la conducción debidos a la nanocinta son los mismos que en el caso sin Mo, mientras que en el caso AFM esta transferencia hace entrar ligeramente a las bandas π^* en el nivel de Fermi, por lo que solo se encuentra el máximo de canales en una pequeña ventana de energía.

El caso de los sistemas Mo(a)@ n -GNR, que además son los más estables, es especialmente relevante. Los sistemas con la cadena de Mo próxima al extremo de la nanocinta son los únicos que presentan algún tipo de efecto de filtrado de espín, por tener diferente número de canales de transmisión para cada componente. Además, si pequeños defectos estructurales en la formación de la cadena, como los analizados en las figuras 4.10 y 4.11 para el caso de la cadena encapsulada dentro de un nanotubo, provocaran, como ocurría en aquel caso, la desaparición de los canales de transmisión debidos a la banda sp_z del Mo sin afectar a los canales de bandas provenientes de estados de C, obtendríamos un sistema con un canal de transmisión solamente para una componente de espín, es decir, un filtro de espín ideal.

Consideramos por último la posibilidad de colocar la cadena de Mo en los bordes de la nanocinta, como elemento saturador de los enlaces libres de C en lugar de H. Esta posibilidad está validada por el hecho de que la cadena de Mo tiene la misma concentración que las cadenas de H que se forman en los bordes de la nanocinta.

Sistema	Canales de transmisión en el nivel de Fermi			
	acople AFM		acople FM	
	espín up	espín down	espín up	espín down
5-GNR	0	0	1	1
Mo(a)@5-GNR	2	1	2	1
Mo(b)@5-GNR	3	1	2	2
Mo(c)@5-GNR	3	1	2	2
6-GNR	0	0	1	1
Mo(a)@6-GNR	2	1	2	1
Mo(b)@6-GNR	3	1	1	2
Mo(c)@6-GNR	3	1	2	2
Mo(d)@6-GNR	3	3	2	2
7-GNR	0	0	1	1
Mo(a)@7-GNR	2	1	1	2
Mo(b)@7-GNR	3	1	2	1
Mo(c)@7-GNR	3	1	2	2
Mo(d)@7-GNR	3	3	2	2
8-GNR	0	0	1	1
Mo(a)@8-GNR	2	1	2	1
Mo(b)@8-GNR	3	1	2	2
Mo(c)@8-GNR	3	3	2	2
Mo(d)@8-GNR	3	3	2	2
Mo(e)@8-GNR	3	3	2	2
9-GNR	0	0	1	1
Mo(a)@9-GNR	2	1	2	1
Mo(b)@9-GNR	3	1	2	1
Mo(c)@9-GNR	3	3	2	2
Mo(d)@9-GNR	3	3	2	2
Mo(e)@9-GNR	3	3	2	2
10-GNR	0	0	1	1
Mo(a)@10-GNR	2	1	2	1
Mo(b)@10-GNR	3	1	2	1
Mo(c)@10-GNR	3	3	2	2
Mo(d)@10-GNR	3	3	2	2
Mo(e)@10-GNR	3	3	2	2
Mo(f)@10-GNR	3	3	2	2

Tabla 4.1: Canales de transmisión en el nivel de Fermi para cada componente de espín de los sistemas $\text{Mo}(\alpha)@n\text{-GNR}$, así como para las nanocintas aisladas $n\text{-GNR}$, con diferentes acoples magnéticos entre sus bordes.

Definimos la energía de enlace del átomo X a los bordes de la nanocinta como:

$$E_B(X) = \frac{E_{\text{GNR}(X)} - E_{\text{GNR}} - n E_X}{n}. \quad (4.3)$$

donde $E_{\text{GNR}(X)}$ es la energía de la nanocinta saturada con átomos X, E_{GNR} es la energía de la nanocinta sin saturar y n es el número de átomos X en la celda. El cálculo para los diferentes tamaños demuestra que esta energía es independiente del grosor de la nanocinta. En nuestro caso obtenemos $E_B(\text{Mo}) = -4.33$ eV, frente al caso saturado con H con el que se obtiene $E_B(\text{H}) = -4.87$ eV. Según esto, la fuerza del enlace del H en los bordes es mayor que la del Mo. Sin embargo, la energía de enlace de los átomos de Mo a la nanocinta es también apreciable, e incluso algo mayor (en módulo) a la encontrada en el caso de nanocintas saturadas con Fe [40]. Además, si consideramos que los átomos de H no existen aislados, sino en forma de moléculas de H_2 , su energía de enlace sería:

$$E_B(\text{H}) = \frac{E_{\text{GNR}(\text{H})} - E_{\text{GNR}} - \frac{n}{2} E_{\text{H}_2}}{n}. \quad (4.4)$$

Con este cálculo se obtiene una energía de enlace $E_B(\text{H}) = -2.74$ eV, muy por encima de la obtenida para el sistema saturado con Mo.

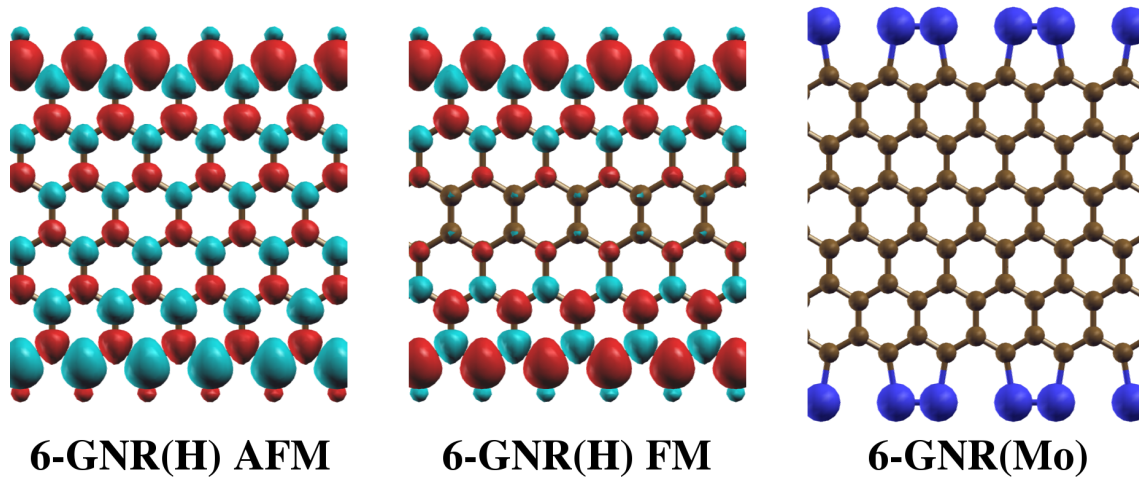


Figura 4.18: Polarización de espín de la densidad de carga de la nanocinta 6-GNR saturada con Mo en sus bordes, comparada con la nanocinta saturada con H con acoples AFM y FM entre sus bordes. Las regiones rojas indican densidad de carga mayoritariamente *up*, y las regiones azul claro regiones de carga mayoritariamente *down*.

A diferencia de lo que ocurre en las nanocintas aisladas, o en otras nanocintas propuestas saturadas con metales de transición como Fe o Co [40, 42], estos sistemas son no magnéticos. En la figura 4.18 representamos la polarización de espín de la densidad de carga de la nanocinta 6-GNR saturada con Mo, comparada con los casos saturados con H y acoplos AFM y FM entre sus bordes. En la figura no aparece ninguna nube de carga sobre el sistema con Mo, lo que indica que no hay ninguna región con polarización de espín y el sistema es completamente no magnético.

En la figura 4.19 se muestra la estructura de bandas, canales de transmisión y densidad de estados en torno al nivel de Fermi del sistema con Mo mostrado en la figura 4.18. La estructura de bandas es ahora más compleja que en los casos anteriores, por la mayor hibridación entre estados de la cadena de Mo y de la nanocinta. En el nivel de Fermi aparecen 3 canales de transmisión, 2 causados por una banda degenerada entre -1.4 y 0.4 eV, y otro por una banda presente entre -0.2 y 1.1 eV.

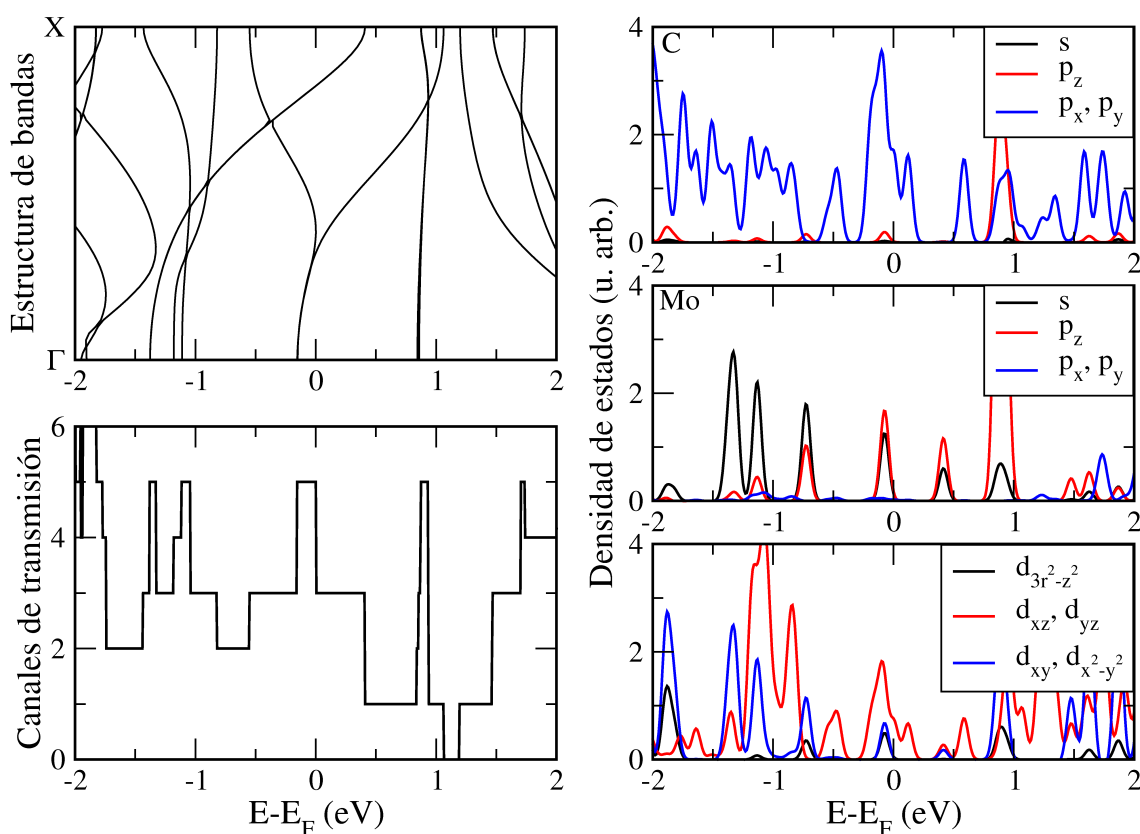


Figura 4.19: Estructura de bandas, canales de transmisión y densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales atómicos del sistema formado por una nanocinta 6-GNR con cadenas de Mo saturando sus bordes.

La mayor hibridación entre estados de distinto tipo hace difícil asignar un tipo de estados a cada banda, si bien se aprecia una alta contribución de estados d del Mo en todo el entorno del nivel de Fermi frente a lo que ocurría en el caso de la cadena encapsulada o depositada, en la que los estados de Mo cercanos al nivel de Fermi eran siempre de tipo sp .

4.4. Nanocintas saturadas con cadenas de Fe

4.4.1. Detalles del cálculo

Continuamos el estudio de metales de transición con sistemas de C con un análisis de las propiedades de transporte de una nanocinta de C saturada con Fe, similar a las propuestas de forma teórica por Ong *et al.* [40]. Concretamente utilizaremos una nanocinta 4-GNR. Relajamos la estructura utilizando el código SIESTA [22], de forma similar a como se ha hecho en apartados anteriores. En este caso necesitamos incluir en el cálculo un pseudo-potencial para los átomos de Fe, que se genera con una configuración electrónica $4s^1 3d^7 4p^0$ y radios de corte de 2.00, 2.00 y 2.00 unidades atómicas, respectivamente. Se incluyen correcciones de core a 0.7 unidades atómicas. La base es de tipo doble ζ polarizada sobre los átomos de Fe, es decir, con 2 funciones radiales para describir los orbitales de tipo s y de tipo d , y 1 para los de tipo p . El pseudo-potencial y la base sobre los átomos de C son los mismos que en apartados anteriores. Los cálculos en el espacio real se realizan sobre una red obtenida con un criterio de energía de 400 Ry. Utilizamos el código SMEAGOL [29] para el cálculo de las propiedades de transporte.

4.4.2. Resultados

Las nanocintas de C de tipo *zigzag* saturadas en los bordes con cadenas de Fe ya fueron estudiadas por Ong *et al.* [40]. Este grupo encontró que las cadenas de Fe dimerizaban ligeramente en los extremos de la nanocinta. También encontraron un acople antiparalelo entre el momento magnético de los átomos de Fe y de sus átomos de C más próximos, y dos soluciones dependiendo del acople magnético entre las cadenas de los bordes, siendo el acople AFM más estable que el FM por una energía del orden de meV. Esta pequeña energía podría ser, en principio, vencida por la aplicación de un campo magnético externo capaz de estabilizar la solución FM. Debido a las diferentes propiedades de transporte de las cadenas de Fe para cada componente de espín, como se vio en el capítulo 3, este sistema se propone como un buen candidato para aplicaciones de espintrónica.

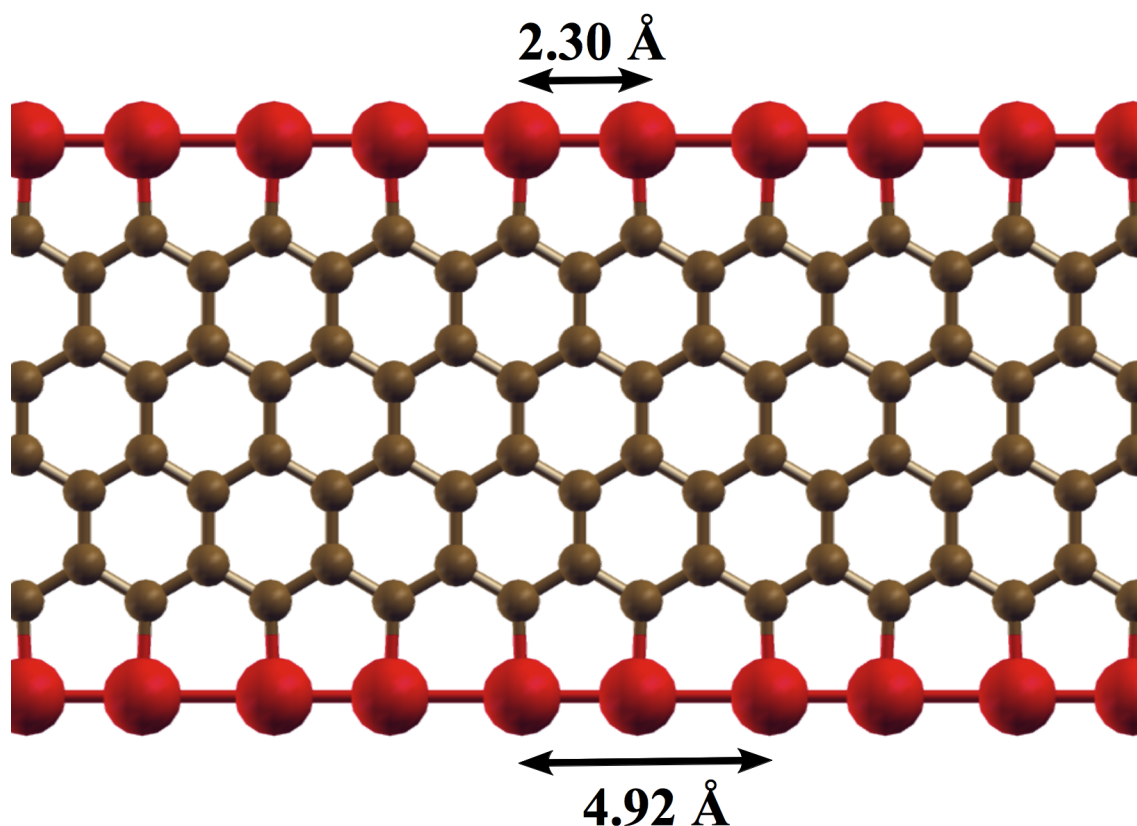


Figura 4.20: Estructura de la nanocinta 4-GNR saturada con átomos de Fe en los bordes.

Hemos simulado esta estructura para el caso de cadenas de Fe en los bordes de una nanocinta 4-GNR. La estructura relajada se muestra en la figura 4.20. Al igual que Ong *et al.*, encontramos que las cadenas de Fe dimerizan en los bordes de la nanocinta. Las cadenas de Fe de los bordes presentan un índice de dimerización (introducido en el capítulo 3) $\Delta=0.93$, igual al encontrado en cadenas libres en el capítulo 3 y ligeramente mayor al valor que se obtiene con los resultados de Ong *et al.*, que es de $\Delta=0.88$. Cada átomo de Fe aporta un momento magnético de $2.5 \mu_B$, frente al valor de $3.3 \mu_B$ encontrado en las cadenas libres. La transferencia de carga entre la nanocinta y cada átomo de Fe es muy pequeña, menor de $0.1 e$, por lo que la disminución en el momento magnético es causada principalmente por la hibridación entre la cadena de Fe y la nanocinta. En la figura 4.21 se muestra la densidad de estados sobre cada cadena de Fe conectada a la nanocinta, tanto para la solución AFM como FM. Comparada con la densidad de estados mostrada en la figura 3.18 para la cadena aislada, se observa una gran hibridación que se pone de manifiesto en

un fuerte ensanchamiento de las bandas, especialmente para los estados d orientados hacia los átomos de C (d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$).

Una vez obtenida la estructura relajada, hacemos el cálculo de las propiedades de transporte del sistema. En una primera aproximación, si la hibridación entre Fe y C no es tenida en cuenta, este sistema puede descomponerse en una nanocinta sin saturar y dos cadenas de Fe. Si además despreciamos la pequeña transferencia de carga entre partes, la transmisión en torno al nivel de Fermi sería simplemente la suma de la transmisión de cada componente por separado. Teniendo en cuenta el acople AFM entre átomos de Fe y sus primeros vecinos de C, para el sistema AFM los canales de transmisión serán iguales para ambas componentes de espín e iguales a la suma de los canales de una componente de espín de la nanocinta más los canales de la componente de espín mayoritaria de una cadena de Fe más los canales de la componente de espín minoritaria de la otra cadena. De la misma forma, para el sistema FM los canales de espín up serían la suma de los canales de componente

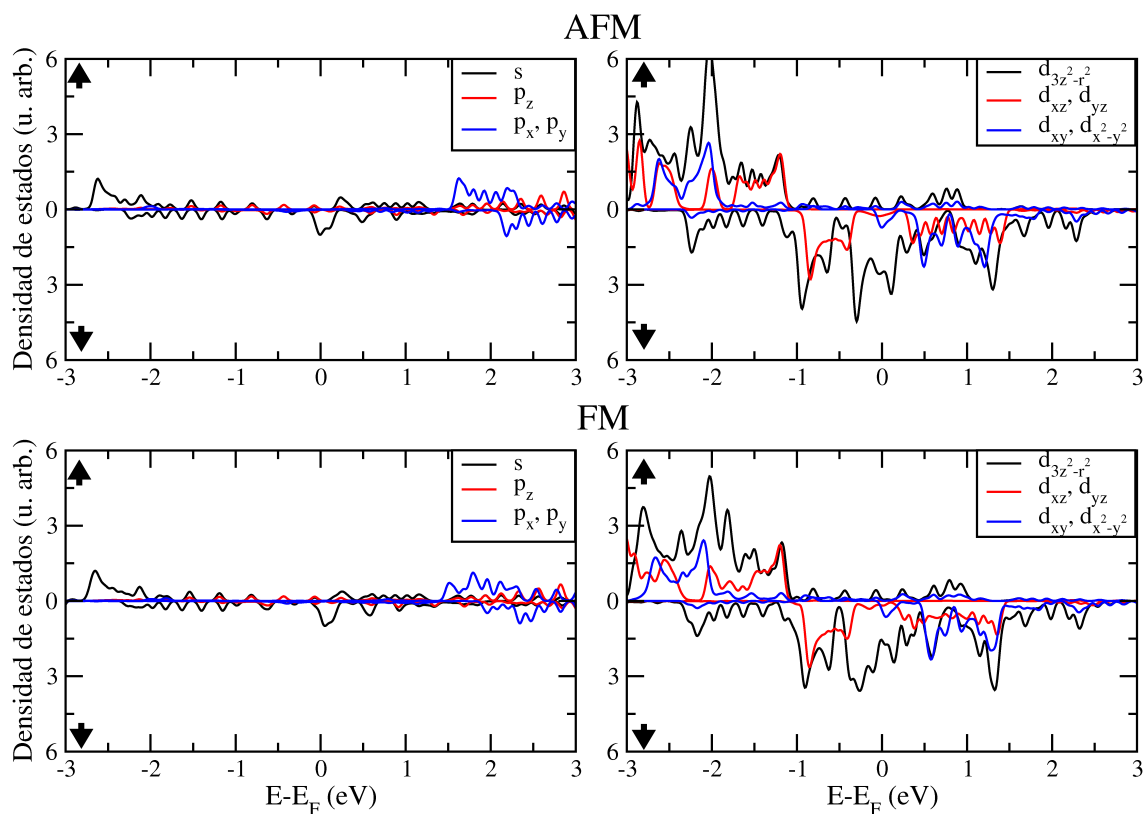


Figura 4.21: Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos para cada una de las cadenas de Fe de los bordes del sistema de la figura 4.20, en función del acople entre los bordes.

de espín minoritaria de la nanocinta más los canales de la componente de espín mayoritaria de cada una de las cadenas de Fe. Las componentes de espín opuestas se utilizan para obtener los canales de espín *down*. Esta descomposición se explica visualmente en la figura 4.22.

Las predicciones de este modelo simple se comparan con los resultados de la simulación en la figura 4.23. Se observa que despreciar los efectos de la hibridación, como en este modelo sencillo, lleva a sobrestimar la transmisión en muchas regiones de energía, especialmente en las que las bandas *d* de Fe aparecen. Esto demuestra la importancia de la hibridación entre la nanocinta y los átomos de Fe, la cual es especialmente apreciable para estados *d*. Por tanto, el efecto principal de la hibridación es reducir el número de canales *d* alrededor del nivel de Fermi. Puesto que

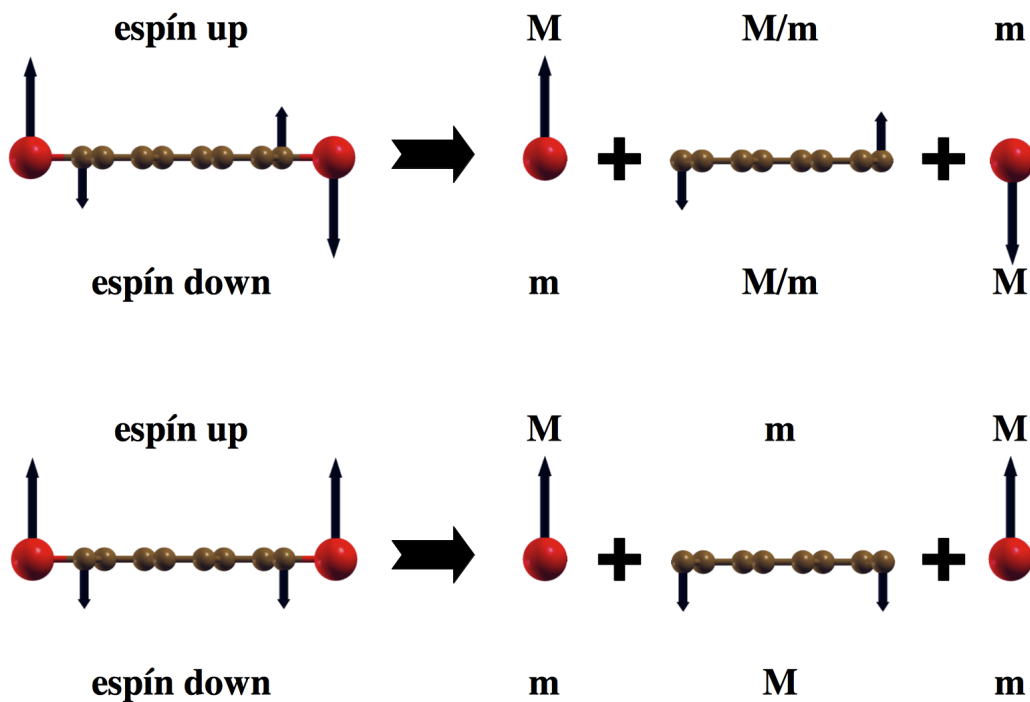


Figura 4.22: Descomposición de la nanocinta 4-GNR saturada con Fe en sus componentes. Las flechas indican el momento magnético localizado sobre cada átomo. Los momentos magnéticos sobre los átomos de C de los bordes están ampliados para hacerlos más apreciables. Se indica, para cada componente de espín, la componente de cada parte (mayoritaria M o minoritaria m) que contribuye a ella. La leyenda M/m indica que ambas componentes de espín son equivalentes.

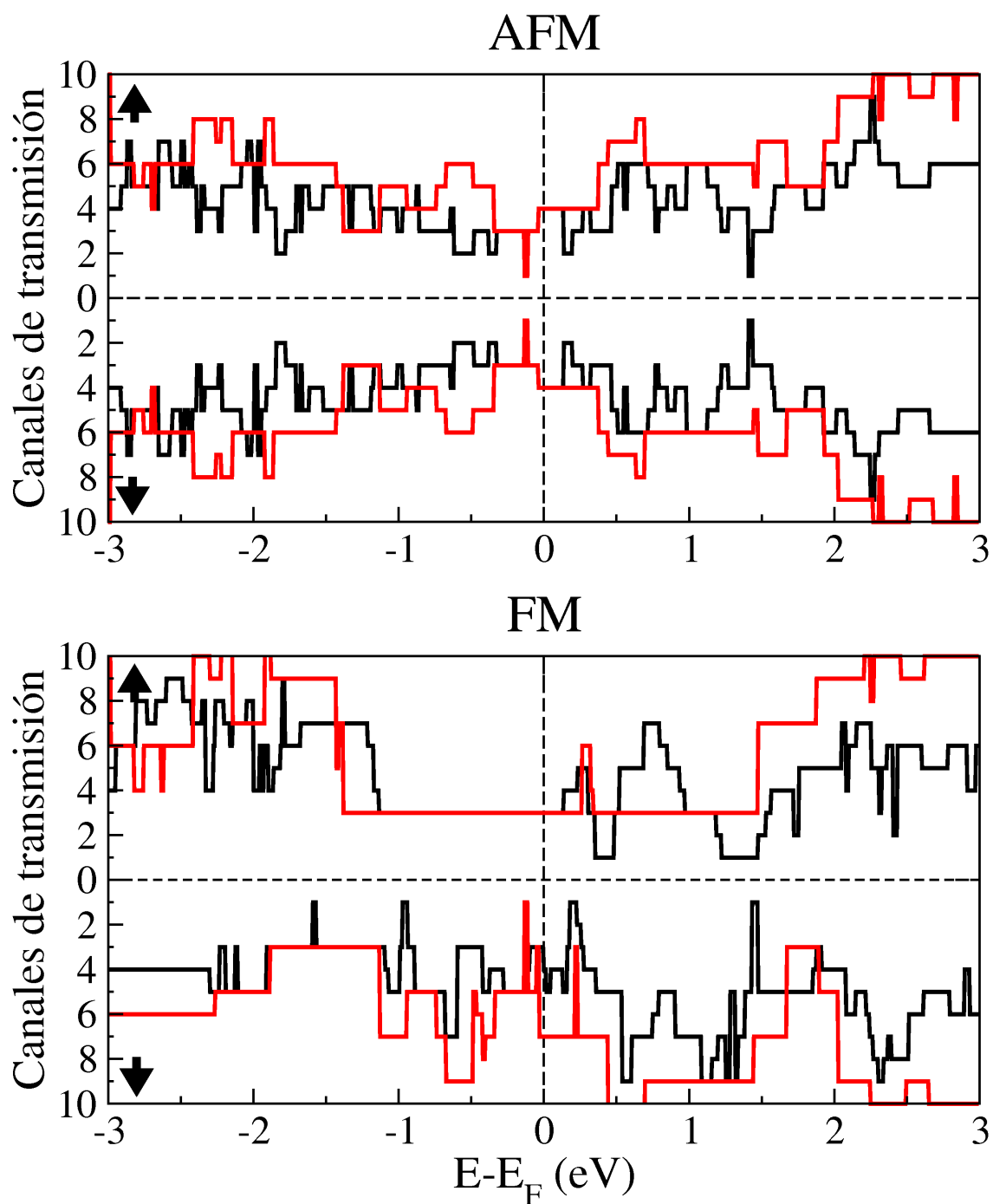


Figura 4.23: Canales de transmisión de la nanocinta 4-GNR saturada con Fe, con acoples AFM y FM entre sus bandas (líneas negras) comparadas con los valores obtenidos a partir del modelo propuesto en el texto y en la figura 4.22 (línea roja).

la conducción está principalmente llevada por un canal de la nanocinta y por una banda sp_z de cada cadena de Fe, que están presentes para ambas componentes de espín, este sistema cuasidimensional muestra propiedades de transporte similares (en promedio) para ambas componentes de espín.

Para conseguir un mayor efecto de filtrado de espín, las cadenas de Fe deberían de estabilizarse en un entorno en el que sufran una débil hibridación, de forma que puedan conservar la identidad de sus bandas d en un gran entorno del nivel de Fermi. La encapsulación de la cadena dentro de nanotubos o la adsorción en su superficie podría ser una opción para conseguir esto. Se ha demostrado que las cadenas de Fe adsorbidas sobre nanotubos conservan gran parte de su momento magnético y tienen una alta energía de adsorción [70]. Otra opción a estudio sería generar cadenas de Fe con otra forma diferente. Por ejemplo, cadenas de Fe con una separación de 2.33 Å adoptan una forma *zigzag* en nanotubos de carbono [71].

4.5. Estructuras de Fe y Ni soportadas en nanocintas

4.5.1. Detalles del cálculo

Hemos realizado un cálculo de las propiedades de transporte a través de nanocintas *zigzag* de tipo 10-GNR sobre las que se coloca un agregado Fe_n o Ni_n ($n=1-4$) en su posición más estable.

La estructura y propiedades magnéticas de estos sistemas han sido estudiadas recientemente por Longo y colaboradores [63]. Los detalles del cálculo son los mismos que los utilizados en ese trabajo previo, en el que la relajación estructural se obtiene con SIESTA [22] y se utiliza una implementación GGA de tipo PBE [11] para el potencial de intercambio y correlación. Los pseudopotenciales de C, H y Fe son idénticos a los utilizados en secciones anteriores. El pseudopotencial de Ni fue generado con una configuración electrónica $4s^1 3d^9 4p^0$ y radios de corte de 2.05, 2.05 y 2.05 unidades atómicas, respectivamente, con correcciones de core a 0.80 unidades atómicas. La base de estados electrónicos para describir la valencia incluye bases de tipo DZ para C y H, y de tipo DZP para Fe y Ni. Los cálculos sobre el espacio real se realizan sobre una red que responde a un criterio de energía de 250 Ry. Los cálculos de transporte se realizaron con el código SMEAGOL [29].

4.5.2. Resultados

En este apartado hemos estudiado el efecto de la presencia de un agregado magnético finito sobre las propiedades de transporte de una nanocinta. A diferencia de lo que ocurre en el resto de estudios de transporte cuántico de esta tesis, en los que se estudia o bien un sistema periódico de baja dimensionalidad o bien un sistema finito cuya resistencia proviene de su menor número de estados electrónicos frente al de los electrodos, en este caso estudiamos un sistema en el que la resistencia proviene del exceso de estados disponibles en la región central frente a los de los electrodos (por unidad de longitud). Los electrodos estarán formados por nanocintas semi-infinitas, que ya de por sí presentan una resistencia eléctrica no nula por el número finito de canales disponibles alrededor del nivel de Fermi. En la región entre los electrodos, además de un tramo de nanocinta, colocamos un agregado finito que provocará una pequeña deformación en la nanocinta y aportará nuevos estados electrónicos accesibles desde los electrodos, que actuarán como captosres electrónicos, disminuyendo la conductividad del sistema por debajo de la marcada por los electrodos.

En concreto, tomamos como punto de partida el estudio de Longo *et al.* [63] de las propiedades magnéticas y de estabilidad de las estructuras Fe_n y Ni_n ($n=1-4$) sobre nanocintas 10-GNR. En dicho trabajo se analiza el efecto de estas estructuras sobre las propiedades de transporte de la nanocinta simplemente a partir del análisis de la estructura de bandas del sistema periódico con las estructuras de Fe o Ni separadas una distancia suficiente para poder considerar que no interactúan entre sí. De este análisis deducen que las propiedades de transporte de la nanocinta no se ven alteradas por la presencia de la estructura de Fe o Ni. Sin embargo, el estudio del efecto de una estructura finita sobre las propiedades de la nanocinta no debe hacerse a través del análisis de bandas, en el que la modificación de dichas propiedades viene definida por la aparición de nuevas bandas de energía asociadas a los estados electrónicos del agregado finito repetido periódicamente y a su hibridación con las ya existentes; sino a través de un cálculo de transporte no periódico, en el que los estados asociados al agregado soportado actúan como centros captosres de electrones o centros de *scattering*. Este es el cálculo que realizamos en este apartado.

Las posiciones más estables de las estructuras Fe_n y Ni_n ($n=1-4$) (obtenidas por Longo *et al.*) se muestran en las figuras 4.24 y 4.27, respectivamente. El acople magnético entre los bordes de la nanocinta está definido por el acople en los electrodos, y consideramos acoples tanto AFM como FM. Debe recordarse que las nanocintas de tipo *zigzag* con acople AFM entre sus bordes son aislantes, mientras que aquellas con acople FM son conductoras con un canal de transmisión para cada componente de espín en torno al nivel de Fermi.

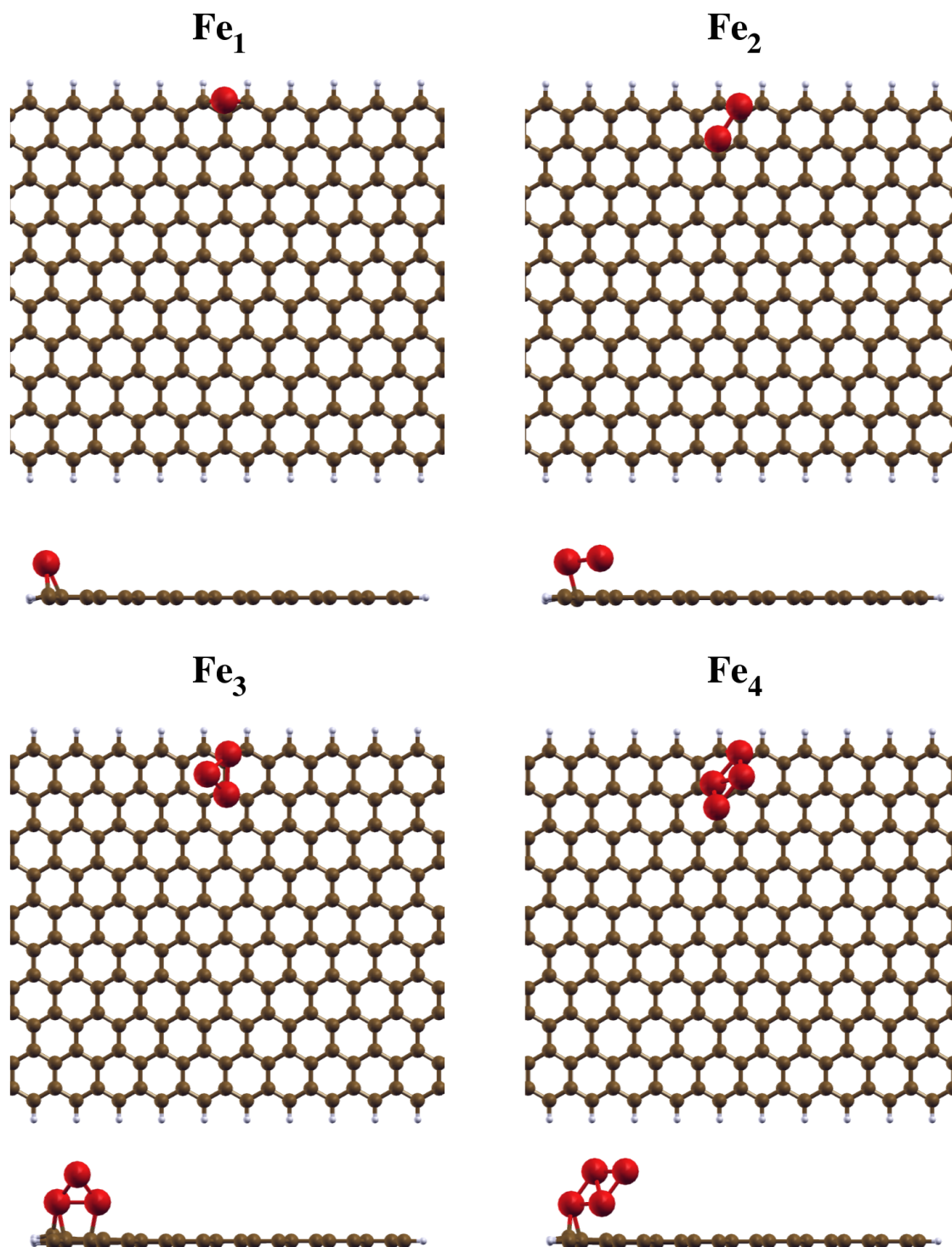


Figura 4.24: Posiciones más estables de las estructuras Fe_n ($n=1 - 4$) soportadas sobre una nanocinta 10-GNR.

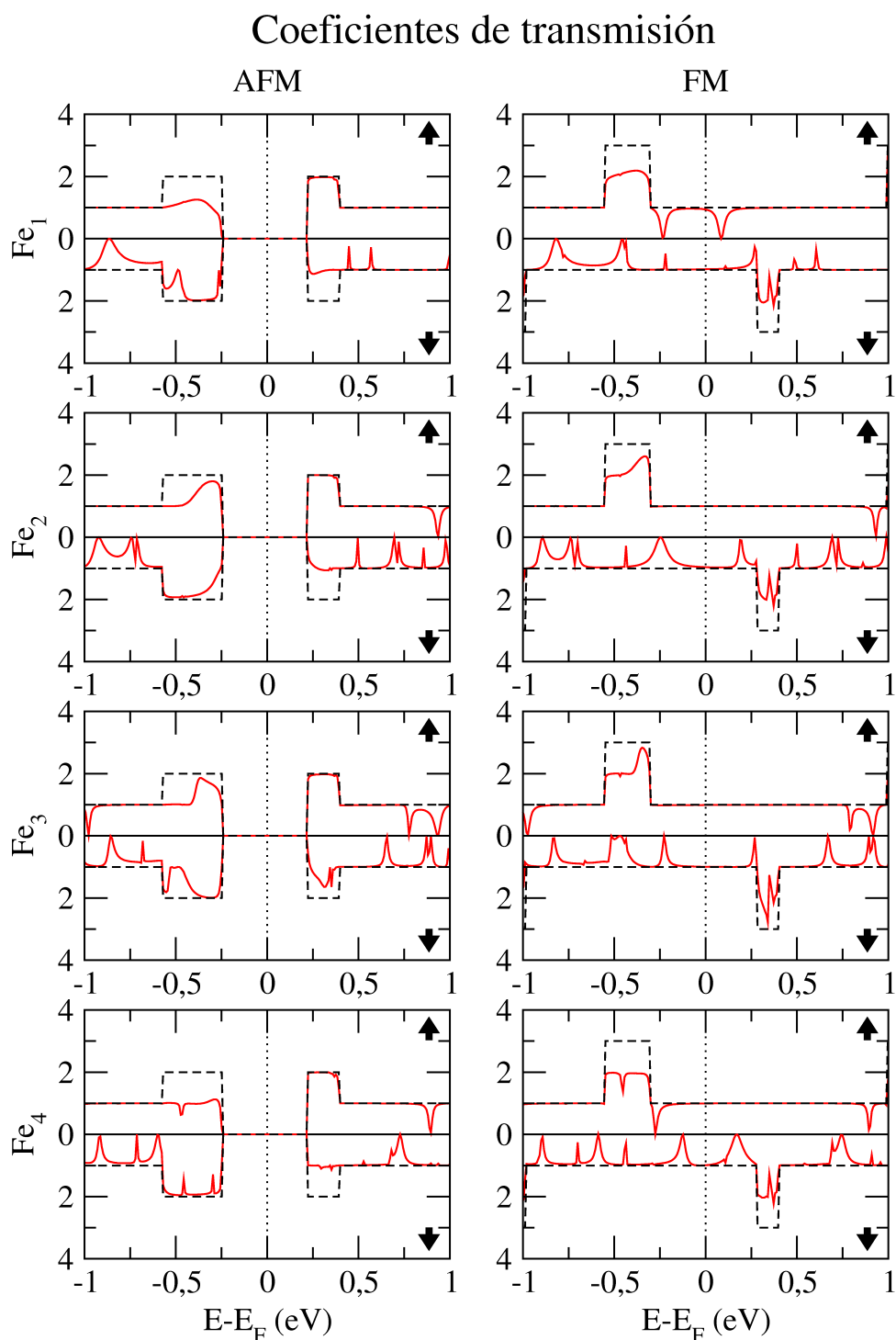


Figura 4.25: Coeficientes de transmisión (línea roja continua) comparados con los canales de transmisión de los electrodos (línea negra discontinua) de los sistemas formados por una estructura Fe_n ($n=1 - 4$) en su posición más estable soportada sobre una nanocinta 10-GNR con acoples AFM y FM entre sus bordes.

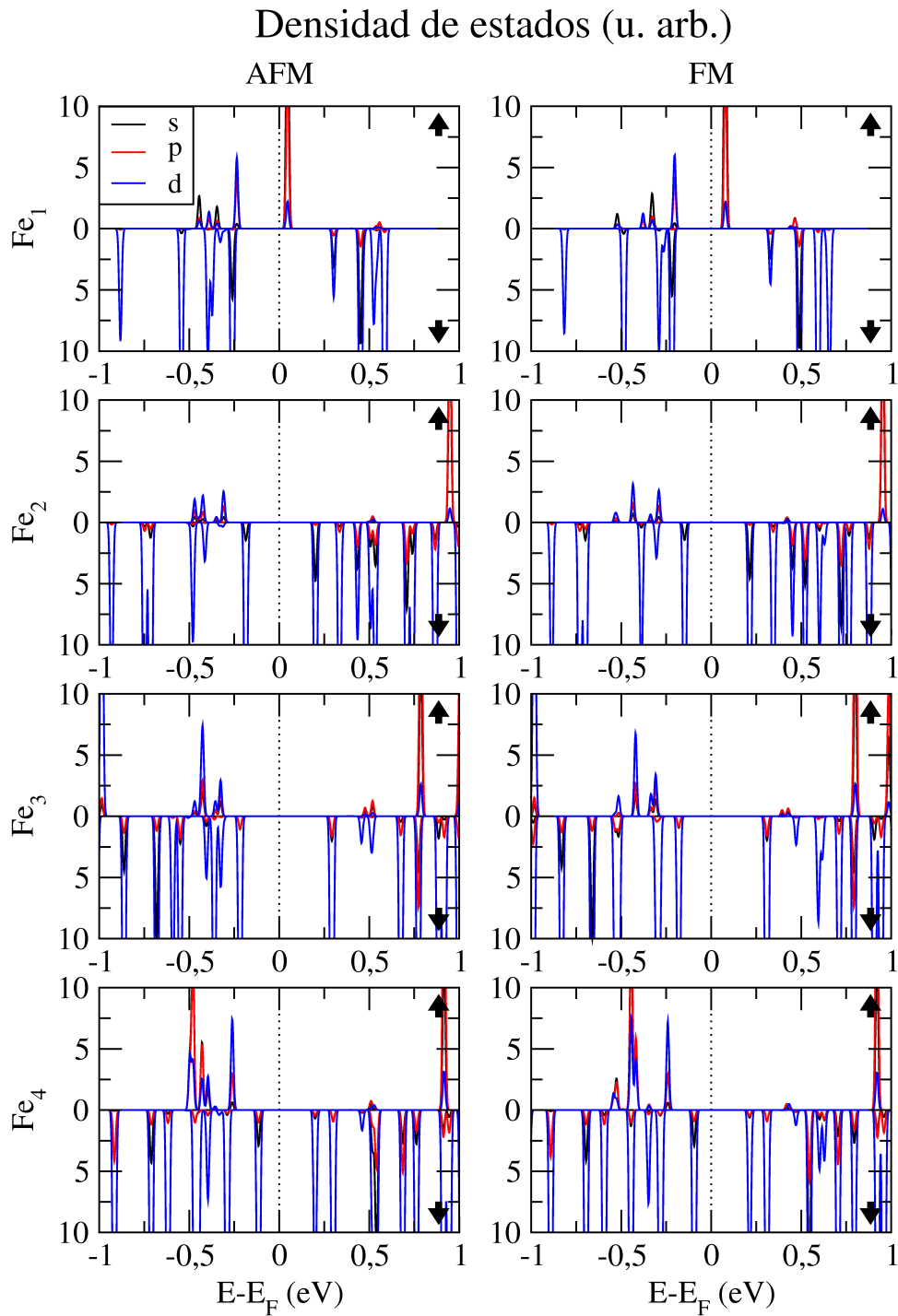


Figura 4.26: Densidad de estados proyectada sobre los átomos de Fe de las estructuras Fe_n ($n=1-4$) en su posición más estable soportada sobre una nanocinta 10-GNR con acoplos AFM y FM entre sus bordes.

En el caso de Fe, todas las estructuras se sitúan próximas a uno de los bordes de la nanocinta, donde el momento magnético es mayor. En todos los casos los átomos de Fe presentan un momento magnético grande, de en torno a $3-3.2 \mu_B$, que llega a casi $3.5 \mu_B$ en el caso de Fe_2 , y acoplado ferromagnéticamente con los momentos de los átomos de C del borde de la nanocinta más próximo. La dirección del momento magnético de este borde será la que consideremos de espín mayoritario o *up*, mientras que el cambio en la dirección del momento magnético en el otro borde definirá las dos soluciones AFM y FM de la nanocinta.

En la figura 4.25 se muestran los coeficientes de transmisión de los sistemas con Fe de la figura 4.24 con acoplos AFM y FM entre los bordes de la nanocinta, comparados con los canales de transmisión de la nanocinta aislada. Para analizar y comprender estos coeficientes, se muestra en la figura 4.26 la densidad de estados proyectada sobre los átomos de Fe. Analizamos primero los sistemas con acople AFM entre los bordes de la nanocinta. Todos estos sistemas conservan el carácter aislante fijado por los electrodos. La densidad de estados muestra una mayoría de estados de componente de espín *down* sobre los átomos de Fe en torno al nivel de Fermi ya que, debido a la polarización magnética de la estructura, la mayor parte de los estados *up* se encuentran muy por debajo del nivel de Fermi. Se observa cómo las caídas en la transmisión, respecto a los valores de los canales de la nanocinta, se corresponden con estados de Fe en la densidad de estados. La mayor o menor anchura y profundidad de estas caídas está asociada, de forma general, a un mayor o menor peso de tipo *sp* en los estados de Fe asociados a dichas caídas. Cuanto mayor es su peso *sp*, el estado electrónico resulta más deslocalizado e interactúa más con la nanocinta (actúa como capturador electrónico de forma más eficiente). Las caídas más cercanas al nivel de Fermi son también las más deslocalizadas en energía, y aparecen entre -0.6 y -0.25 eV para la componente de espín *up* y entre 0.2 y 0.4 eV para la *down*. Esto coincide con las regiones en las que los electrodos aportan más de un canal de conducción (por componente de espín). Otras caídas más definidas, asociadas a estados de Fe con mayor peso de tipo *d*, aparecen en general más alejadas del nivel de Fermi, por lo que tendrán poco efecto en las propiedades de transporte del sistema a bajos voltajes.

Aunque ninguno de estos sistemas presenta conducción en el nivel de Fermi, es importante hacer notar el cambio que provoca la presencia de la estructura de Fe en las propiedades semiconductoras de la nanocinta. En general, tiende a desaparecer uno de los 2 canales de espín mayoritario por debajo del nivel de Fermi, y uno de los 2 canales de espín minoritario por encima. Esto significa que estos sistemas, utilizados como sustrato en un transistor, permiten el paso de corrientes con una moderada polarización de espín de un sentido u otro dependiendo del signo del voltaje de puerta del transistor.

Analizamos ahora el caso con acople FM entre los bordes de la nanocinta. Estos sistemas conservan el carácter metálico de la nanocinta aislada. De forma similar a lo que ocurre en el caso AFM, las caídas más importantes en la transmisión ocurren en las regiones en las que existe más de un canal de transmisión proveniente de los electrodos, esto es, entre -0.6 y -0.3 eV para la componente de espín *up* y entre 0.25 eV y 0.4 eV para la componente *down*; y están asociadas a estados de Fe con importante peso de tipo *sp*. Otras caídas más estrechas en la transmisión aparecen asociadas a estados *d*, especialmente para la componente de espín *down*, pero estos no son suficientemente próximos al nivel de Fermi como para modificar la transmisión en el mismo de forma apreciable, por lo que no es de esperar que aparezcan efectos espintrónicos relevantes, al menos a bajos voltajes.

La figura 4.27 muestra las posiciones más estables de las estructuras de Ni sobre la nanocinta. Las estructuras Ni₁ y Ni₂ se sitúan, al igual que todos los casos de Fe, próximos al borde de la nanocinta. Sin embargo, las estructuras de mayor tamaño Ni₃ y Ni₄ adquieren una mayor estabilidad en posiciones centrales. El Ni es un elemento con un momento magnético mucho menor que el Fe, por tener solamente 1 electrón *d* desapareado en su estructura atómica ($3d^9$) frente a los 3 del Fe ($3d^7$). Esto se ve reflejado en los momentos magnéticos de los sistemas aquí estudiados, en los que el Ni presenta un momento magnético de aproximadamente $0.5 \mu_B$ por átomo en las estructuras Ni₁ y Ni₂, y aumenta a $0.6 \mu_B$ por átomo en las estructuras Ni₃ y Ni₄ (salvo para el átomo de Ni de la estructura Ni₃ más alejado de la nanocinta, en el que le momento magnético aumenta hasta $1 \mu_B$ debido a su menor coordinación). Al igual que en el caso del Fe, los momentos magnéticos de las estructuras de Ni se alinean con los momentos magnéticos de los átomos de C del borde más próximo (notar que las estructuras Ni₃ y Ni₄ no están completamente centradas sobre la nanocinta, sino ligeramente orientadas hacia uno de los bordes), y la dirección de este momento magnético será la que utilicemos como componente mayoritaria de espín.

La figura 4.28 muestra los coeficientes de transmisión de los sistemas con Ni de la figura 4.27 con acoples AFM y FM entre los bordes de la nanocinta, comparados con los canales de transmisión de la nanocinta. La figura 4.29 incluye la densidad de estados proyectada sobre los átomos de Ni para cada estructura y acople. Analizamos primero las estructuras con acople AFM entre los bordes de la nanocinta. Todos los sistemas se mantienen aislante, comportamiento que viene marcado por los electrodos. Los sistemas Ni₁ y Ni₂ tienen un comportamiento muy similar al de los sistemas de Fe, cuyas estructuras también se sitúan en el borde de la nanocinta. Uno de los 2 canales de espín *up* por debajo del nivel de Fermi y de espín *down* por encima desaparecen casi por completo, y aparecen otras caídas en el transporte más alejadas del nivel de Fermi, que se corresponden con estados de Ni en la densidad de estados. Las estructuras Ni₃ y Ni₄, centradas en la nanocinta, presentan caídas

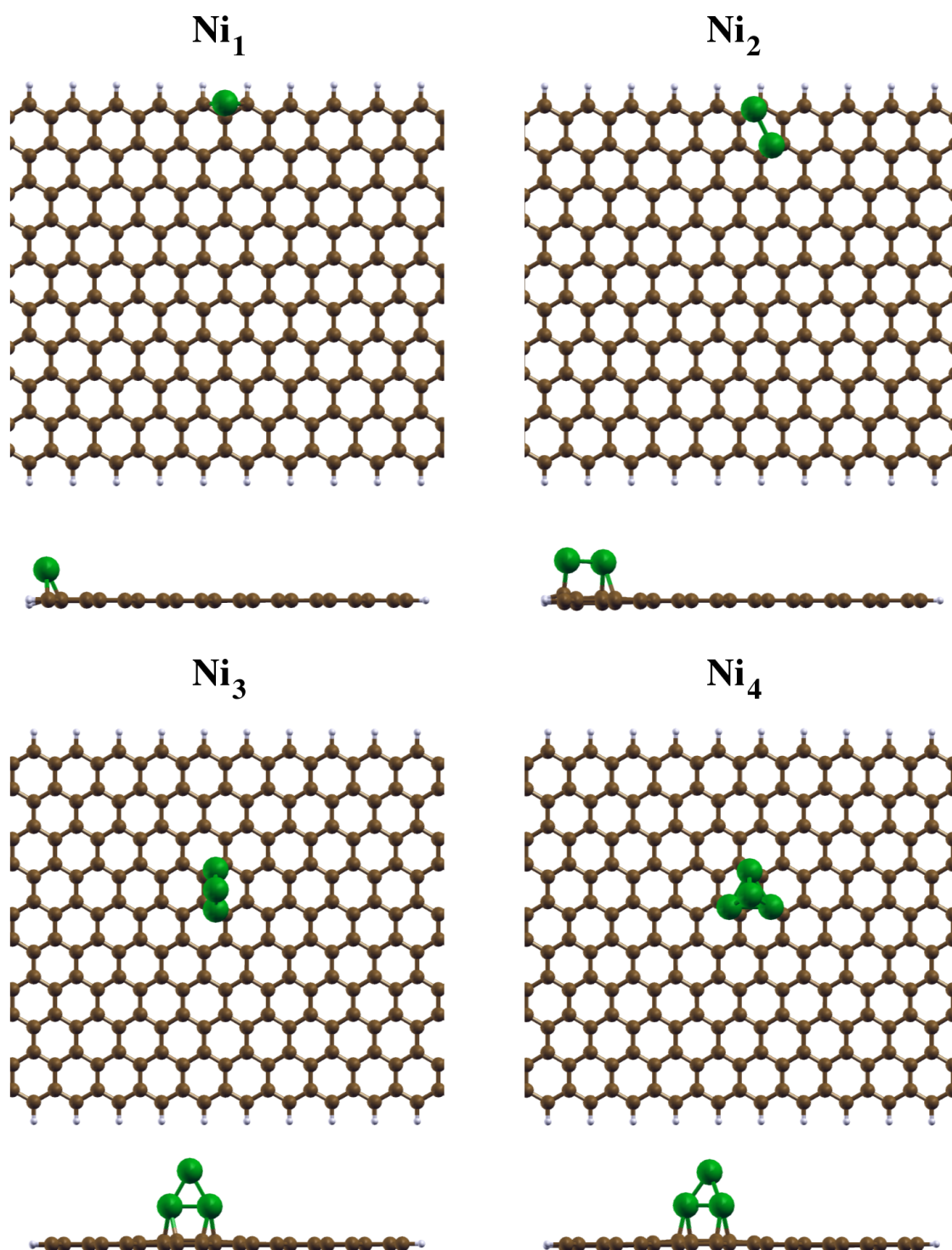


Figura 4.27: Posiciones más estables de las estructuras Ni_n ($n=1 - 4$) soportadas sobre una nanocinta 10-GNR.

mucho más pequeñas en la ventana de -0.5 a 0.5 eV, debido a la menor contribución de tipo *sp* a los estados en esta región de energía. Las estructuras Ni_1 y Ni_2 presentarían un comportamiento espintrónico similar al de las estructuras de Fe analizadas, mientras que las estructuras Ni_3 y Ni_4 presentan un comportamiento similar al de la nanocinta aislada, al menos a voltajes moderados.

En el caso FM, los sistemas Ni_1 y Ni_2 tienen de nuevo un comportamiento similar al de los sistemas de Fe estudiados, con caídas importantes en la conducción en las regiones en las que existe más de un canal de transmisión proveniente de los electrodos (por componente de espín). Los estados de Ni más cercanos al nivel de Fermi están a al menos 0.2 eV del mismo, por lo que no existen caídas en el transporte en esa ventana, y es de esperar que ningún tipo de efecto espintrónico aparezca a bajos voltajes.

Los sistemas Ni_3 y Ni_4 presentan estados provenientes del Ni muy próximos al nivel de Fermi para la componente de espín *down*, que provocan caídas en la transmisión. En especial, el sistema Ni_4 presenta una fuerte caída justo en el nivel de Fermi, cayendo la transmisión a $\sim 0.01 G_0$, frente al $\sim 1 G_0$ que existe para la componente *up*. Por tanto, en este sistema aparecería un fuerte efecto de filtrado de espín a voltajes muy bajos, que iría desapareciendo al aumentar el voltaje (y con ello iría aumentando la transmisión para la componente de espín *down* en la ventana de integración).

Hemos encontrado una serie de tendencias generales que se verifican en todos los casos estudiados, tanto con Fe como con Ni. Las estructuras situadas en los bordes de la nanocinta afectan a sus propiedades de transporte, disminuyendo su conducción especialmente en regiones de energía en las que existe más de un canal de transmisión por componente de espín. Esto permite que los sistemas AFM, si bien mantienen su carácter aislante, presenten diferencias en la transmisión para cada componente de espín por encima y por debajo del nivel de Fermi. En cuanto a los sistemas FM, estas estructuras presentan una baja concentración de estados en torno al nivel de Fermi, por lo que su efecto sobre las propiedades de transporte de la nanocinta a bajos voltajes es muy pequeña. Por contra, las estructuras centradas presentan mayor número de estados cercanos al nivel de Fermi (solo para la componente de espín *down*), lo que permite que aparezcan efectos de filtrado de espín en los sistemas con acople FM. Si bien estas tendencias son claras en nuestro estudio, su ascenso a normas generales exigiría un análisis de las propiedades de transporte de todas las estructuras estables (no solo las más estables) encontradas en el trabajo previo de Longo *et al.* [63], así como el análisis de otros elementos ferromagnéticos similares como el Co.

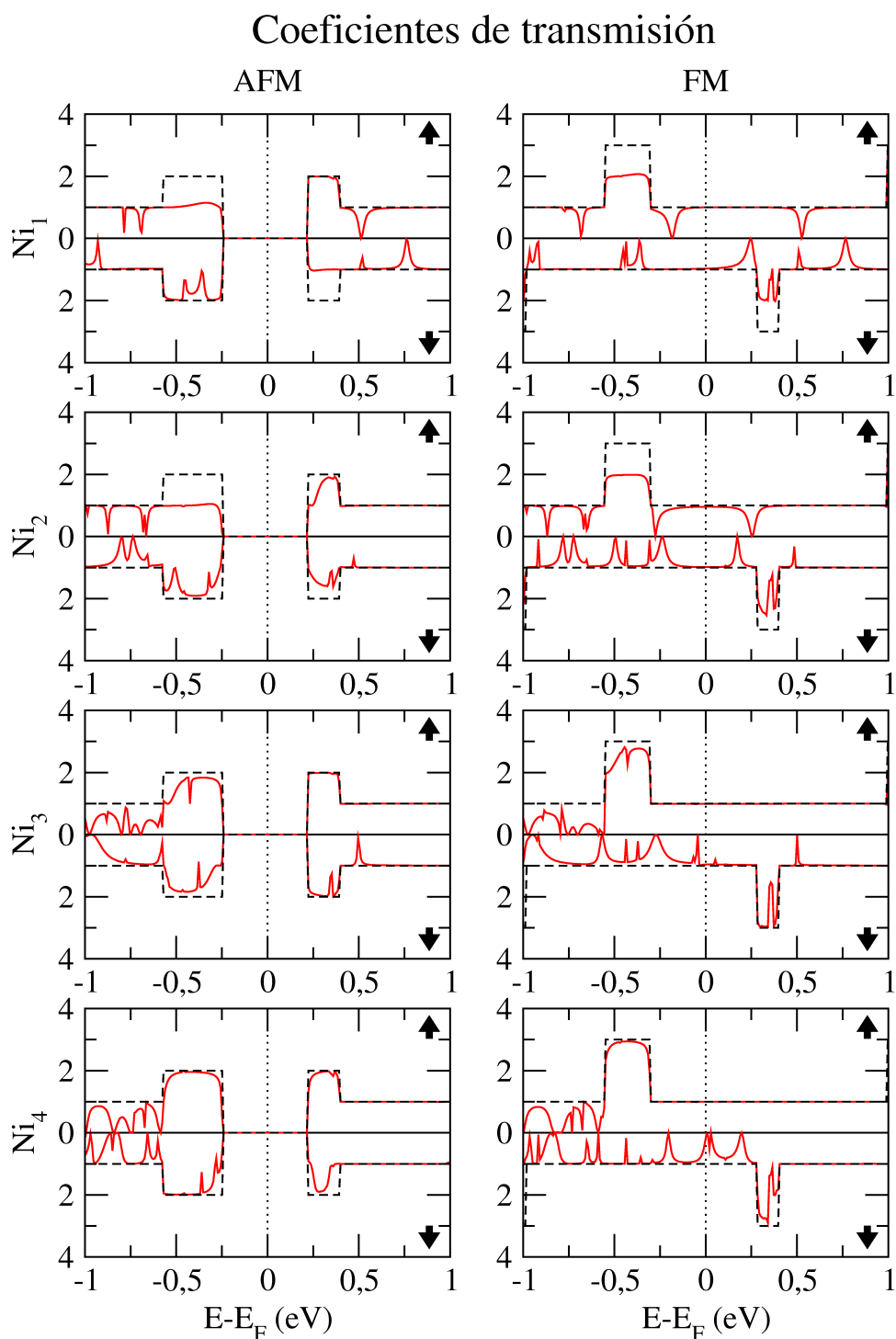


Figura 4.28: Coeficientes de transmisión (línea roja continua) comparados con los canales de transmisión de los electrodos (línea negra discontinua) de los sistemas formados por una estructura Ni_n ($n=1-4$) en su posición más estable soportada sobre una nanocinta 10-GNR con acoples AFM y FM entre sus bordes.

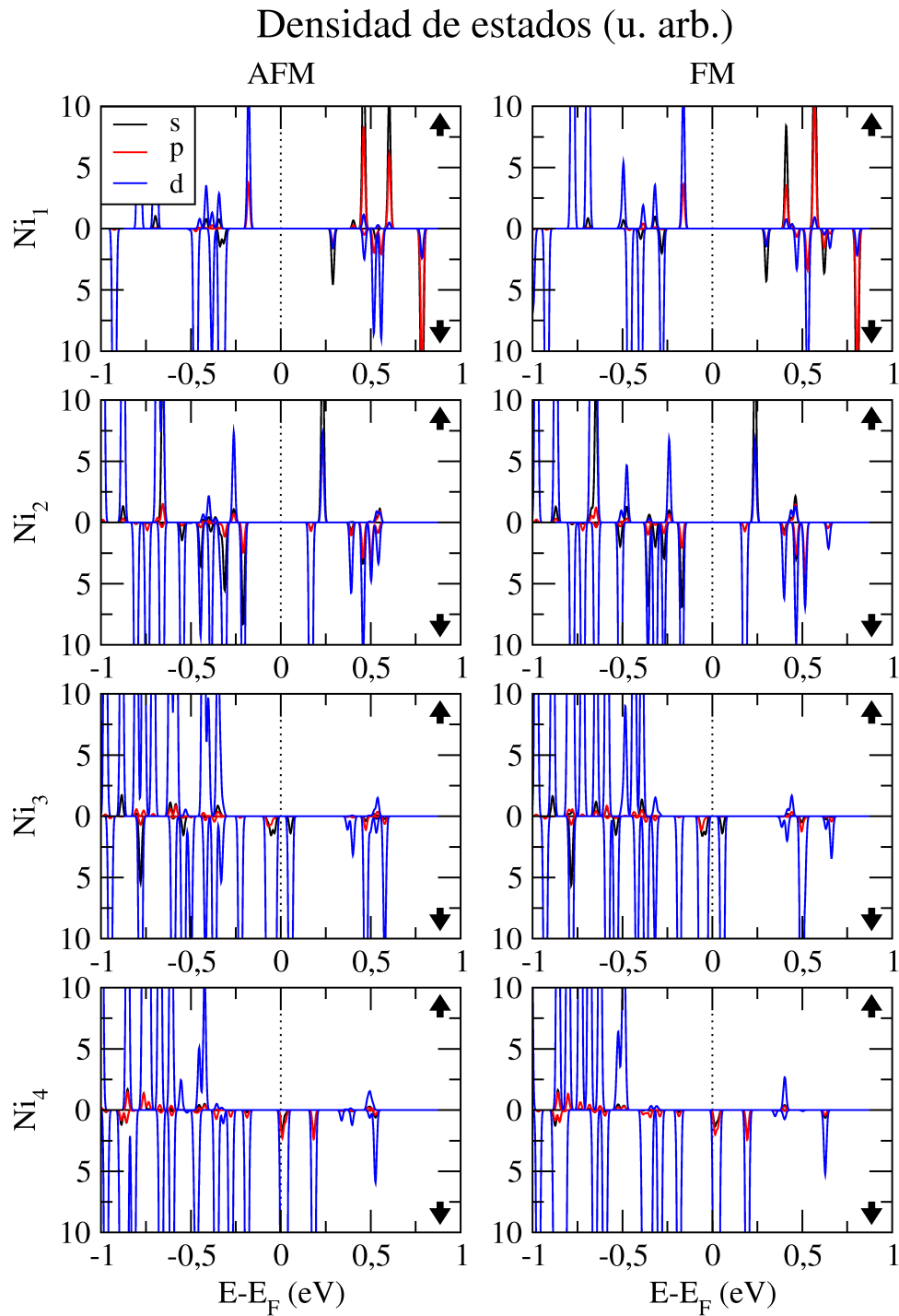


Figura 4.29: Densidad de estados proyectada sobre los átomos de Ni de las estructuras Ni_n ($n=1-4$) en su posición más estable soportada sobre una nanocinta 10-GNR con acoplos AFM y FM entre sus bordes.

4.6. Conclusiones y perspectivas

En la primera parte de este capítulo hemos realizado un amplio análisis de las posibles estructuras formadas por cadenas de Mo y sistemas de C. Las cadenas de Mo encapsuladas dentro de nanotubos de C se disponen en una estructura dimerizada siendo más estable cuanto más próximas están a su disposición en el caso aislado. Solo se encuentran estructuras equidistantes estables a largas distancias interatómicas Mo-Mo, mayores a 3 Å, siendo estas estructuras mucho menos estables que las dimerizadas. Encontramos un mínimo en la energía de inserción de la cadena para nanotubos de radio 3.5 Å, independientemente de su quiralidad.

El análisis de las propiedades de transporte de los sistemas más estables muestra que el desplazamiento de la banda sp_z de la cadena de Mo hacia mayores energías provoca, para nanotubos con radio suficientemente pequeño, su entrada en el nivel de Fermi. El sistema resultante es metálico, con 3 canales de transmisión (1 de la cadena y 2 del nanotubo) en el nivel de Fermi, independientemente de la metalicidad del nanotubo aislado. Pequeños defectos estructurales en la formación de la cadena pueden provocar la desaparición del canal de la banda sp_z , pero el sistema se mantiene metálico por los 2 canales del nanotubo.

Las cadenas de Mo depositadas sobre nanocintas toman una estructura dimerizada, similar a la encontrada en el caso encapsulado. La energía de enlace entre cadena y nanocinta es mayor cuanto más cerca se encuentra la cadena de Mo del borde de la nanocinta. En las estructuras más estables (con la cadena en el borde), la presencia del Mo afecta fuertemente a las propiedades magnéticas del sistema. El momento magnético localizado en los átomos de C más próximos al borde de la cadena de Mo desaparecen, mientras que el de los del borde contrario permanece inalterado. Esto hace que las dos soluciones magnéticas de la nanocinta se hagan muy similares, solo distinguibles por el acople magnético de la cadena de Mo (cuyo momento es pequeño) con la nanocinta.

Estos sistemas presentan en torno al nivel de Fermi un canal de transmisión debido a la banda sp_z del Mo para cada componente de espín más un canal para una sola componente de espín debido a la polarización de la banda π^* de la nanocinta. También analizamos nanocintas saturadas con Mo en los bordes, que resultaron ser no magnéticas.

En la siguiente parte del capítulo analizamos las propiedades de transporte de una nanocinta 4-GNR saturada con Fe, similar a las propuestas por Ong *et al.* [40] para presentar efectos magnetorresistivos. La hibridación entre estados p de la nanocinta y estados d del Fe provoca que la conducción en torno al nivel de Fermi sea causada por un canal de la nanocinta y una banda ancha sp_z para cada cadena

de Fe, presente para ambas componentes de espín, por lo que el sistema presenta escaso efecto magnetorresistivo o de filtrado de espín.

Por último, hemos analizado el efecto que tiene sobre las propiedades de transporte de una nanocinta la presencia de un agregado magnético soportado. En concreto, hemos utilizado agregados Fe_n y Ni_n ($n=1-4$), cuya estabilidad y magnetismo ya fue analizada por Longo *et al.* [63]. Hemos encontrado que las estructuras situadas en los bordes de la nanocinta afectan fuertemente a la conducción en regiones energéticas en las que existe más de un canal de conducción de la nanocinta, de forma que las propiedades semiconductoras de la nanocinta AFM se ven modificadas de forma importante. Las estructuras más centradas en la nanocinta presentan mayor concentración de estados cerca del nivel de Fermi para la componente de espín minoritaria, de forma que pueden ser capaces de modificar las propiedades electrónicas de la nanocinta FM (como ocurre en el caso de Ni_4), convirtiéndola en un importante filtrador de espín.

Este trabajo deja abiertas varias posibles perspectivas de trabajo futuro. Respecto a las cadenas de Mo, por un lado quedaría la obtención experimental de sistemas similares a los propuestos aquí de forma teórica. Además, sería interesante estudiar teóricamente el comportamiento del transporte de un sistema metálico como la cadena de Mo encapsulada entre electrodos reales. Respecto a las cadenas de Fe, el siguiente paso sería buscar entornos en los que, a diferencia de lo que ocurre en la nanocinta saturada con Fe, la cadena de Fe conserve las propiedades de filtrado de espín del caso aislado. En general, lo aprendido con Mo y Fe puede servir como referencia para el estudio de nuevos sistemas cuasi-unidimensionales, con estos u otros metales.

4.7. English summary

In this chapter we present an exhaustive study of the electronic structure and transport properties of transition metal monoatomic chains mixed with a C system. In particular, we have used Mo and Fe wires, like those studied in chapter 3, mixed with carbon nanotubes and graphene nanoribbons. First of all, we study the properties of Mo chains encapsulated inside a nanotube. The ground state of the Mo wire inside the C nanotube has a dimerized arrangement, similar to that found for isolated wires. We have found that the insertion energy of the chain mainly depends on the radius of the nanotube, and it is independent of its chirality. The optimum radius for encapsulating a wire was found to be around 3.5 Å, which corresponds to (9,0) and (5,5) nanotubes. Equidistant wires were also found, but only for a large

interatomic Mo-Mo distance, and with an insertion energy several eV higher than for the dimerized case.

The study of the transport properties of the most stable systems shows that, when the radius of the nanotube is small enough, the sp_z band from Mo moves up in energy, eventually entering the Fermi level and leading the system to be metallic even if the carbon nanotube was an insulator. The resulting system has 3 transmission channels at the Fermi level, 1 from the sp_z band of the Mo wire and the other 2 from the π^* bands of the nanotube. Structural defects in the formation of the wire, like the substitution of one dimer by an isolated, magnetic atom or the vacancy of a dimer, produces a decrease in the transmission coefficients respect to the periodic system because of the disappearance of the sp_z of the wire. However, the 2 channels from the nanotube still contribute at the Fermi level and the system is still metallic.

We have also analyzed the properties of Mo wires deposited on nanoribbons. These wires dimerize, in a similar way as they do in the encapsulated case. The binding energy between the wire and the nanoribbon depends on the position of the wire, being lower as the wire approaches the edge of the ribbon. In the most stable structures (those with the wire at the edge), the presence of the Mo wire strongly affects the magnetic properties of the system. The local magnetic moment of the C atoms closer to the wire disappears, meanwhile the local magnetic moment of the C atoms of the other edge remain almost unaffected. This makes the 2 magnetic solutions of the nanoribbon very similar, only distinguishable by the coupling between the magnetic moment of the Mo wire (which is very weak) and the nanoribbon.

Those systems present around the Fermi level 1 transmission channel due to the sp_z band of Mo for each spin component plus 1 transmission channel for only one spin component due to the polarization of the π^* band of the nanoribbon. Nanoribbons saturated with Mo wires are also studied, which result to be non magnetic.

In the next part of this chapter, we analyze the transport properties of a nanoribbon 4-GNR saturated with Fe, similar to those proposed by Ong *et al.* [40] to present magnetoresistive effects. However, the hybridization between the p states of the nanoribbon and the d states of Fe makes the transmission to be similar (in average) for both spin components, as it is produced by 1 channel of the nanoribbon and a wide sp_z band of each Fe wire, which is present for both spin components. Then, the system presents a low magnetoresistive or spin filtering effect, and other environment for the wire should be envisaged in order to improve the spin-dependent transport properties.

At the end of the chapter, we study the effect of a small supported cluster on the transport properties of a nanoribbon. We have used Fe_n or Ni_n ($n=1-4$)

clusters, whose stability and magnetism were already studied by Longo *et al.* [63]. We have found that the clusters closer to the edges of the nanoribbon produce a decrease in the transmission at the energy regions where there is more than one transmission channels from the electrodes, meanwhile more centered clusters lead to more electronic states close to the Fermi level, which in the end can lead to an important spin-filtering effect (as found with Ni₄) in the FM (metallic) nanoribbon.

Capítulo 5

Agregados atómicos binarios

5.1. Introducción

Uno de los temas de mayor interés tecnológico en la actualidad es la predicción teórica y obtención experimental de imanes moleculares, o *molecular magnets*, sistemas con un tamaño del orden de unos pocos átomos y con un momento magnético apreciable. Por un lado, tras los avances conseguidos en las últimas décadas a partir del descubrimiento de la magnetorresistencia gigante (GMR) en superredes y multicapas [1, 2], se espera que este tipo de sistemas, gracias a su pequeño tamaño, permita ir un paso más allá en la capacidad y densidad de almacenamiento de los sistemas magnéticos convencionales y en los procesos de grabación y lectura magnética. Por otro lado, la miniaturización de estos sistemas convierte su espectro de energía de continuo a cuantizado, con lo que aparecen nuevas propiedades diferentes a las de sistemas de mayor tamaño. En concreto, los diferentes niveles energéticos cercanos al nivel de Fermi para cada componente de espín abren la puerta a multitud de posibilidades dentro del campo de la espintrónica.

Las propiedades magnéticas de agregados atómicos libres de un metal de transición han sido ampliamente estudiadas, tanto teóricamente como de forma experimental. Desde el punto de vista experimental, pequeños agregados libres han sido generados por vaporización con láser (*pulsed laser vaporization*), entre otros métodos, y su momento magnético ha sido determinado a partir de experimentos de desviación de tipo Stern-Gerlach [72, 73]. Recientemente se ha podido medir también la contribución orbital al momento magnético mediante medidas de tipo XMCD (*x-ray magnetic circular dichroism*) [74, 75]. Desde el punto de vista teórico, la mayoría de los estudios se han realizado con métodos de ligaduras fuertes o con métodos *ab initio* basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Sin embargo, las pro-

propiedades estructurales y magnéticas de agregados binarios, que serían el equivalente nanométrico a las aleaciones en sólidos, han recibido mucha menor atención, aunque existen algunos ejemplos de estudios recientes en este sentido [76, 77, 78]. Los sistemas binarios de metales de transición son de especial interés, no solamente teórico, sino también por las especiales propiedades que se espera aparezcan al mezclar elementos con diferentes tendencias magnéticas y estructurales por separado.

Desde el punto de vista del transporte, interruptores electrónicos creados por una sola molécula (*molecular switches*) [30] han sido estudiados tanto teórica como experimentalmente. Joachin y Gimzewski demostraron que la conducción en una molécula de fullereno cambia dramáticamente al deformarse por la presencia de la punta de un microscopio de efecto túnel (STM) [79]. Piva *et al.* demostraron que la corriente que pasa a través de una molécula sobre una superficie depende fuertemente del estado de carga de los átomos superficiales cercanos [80]. Otros grupos han encontrado efectos similares por cambios generados por un voltaje externo [81, 82] o espontáneamente [83]. Experimentos más recientes han estudiado la conmutación producida por los cambios de conformación debido a la rotación en anillos moleculares [84, 85]. Desde el punto de vista teórico, son muchos los sistemas que se han propuesto como posibles interruptores nanométricos [86, 87]. Especialmente relevante para nuestro estudio es el trabajo de Liu *et al.* [88], que propusieron un interruptor basado en espín, demostrando que este tipo de sistemas podrían ser fabricados utilizando elementos magnéticos.

En concreto, nos hemos centrado en el estudio de sistemas mezclados de molibdeno con un metal de transición 3d con un total de 4 átomos. Cálculos recientes DFT indican que el sistema de Mo puro de 4 átomos está formado por dos dímeros no magnéticos y tiene una estructura lineal [43]. Por otro lado, los metales de transición 3d que estudiaremos aquí forman estructuras de 4 átomos tridimensionales y con un marcado carácter magnético. Por tanto, se espera una amplia variedad de propiedades estructurales y magnéticas en estos sistemas binarios, debido a la competencia entre dimensionalidades y propiedades magnéticas de cada componente.

En la sección 5.2 se detallan los resultados de los agregados de Mo con Fe. En la sección 5.3 se estudian agregados de Mo con Co y Ni. En la sección 5.4 seleccionamos algunos de los sistemas comentados anteriormente y los conectamos a electrodos de Au para determinar sus propiedades de transporte electrónico. La sección 5.5 resume las conclusiones y perspectivas de trabajo futuras. La sección 5.6 es un resumen del capítulo en inglés.

5.2. Agregados Mo-Fe de 4 átomos

5.2.1. Detalles del cálculo

Hemos realizado un estudio exhaustivo de las estructuras estables de los agregados mixtos de tipo $\text{Mo}_{4-x}\text{Fe}_x$, con $x=1, 2, 3$. El sistema Fe_4 tiene forma tetrahedral con un acople paralelo de los momentos magnéticos de sus átomos, y un momento magnético total de $14 \mu_B$ [89], por lo que el dopado sustitucional de átomos de Fe sobre el sistema lineal de Mo_4 debe dar lugar a transiciones magnéticas y estructurales relevantes. Hemos realizado nuestros cálculos con el código DFT SIESTA [22]. Utilizamos una implementación GGA de tipo PBE [11] para el potencial de intercambio y correlación, con la implementación del magnetismo no colineal realizada por García-Suárez y colaboradores [90].

El pseudopotencial de Mo fue generado con una configuración electrónica $5s^1 4d^5 5p^0$ y radios de corte de 2.28, 1.67 y 2.46 unidades atómicas, respectivamente. El pseudopotencial de Fe fue generado con una configuración electrónica $4s^1 3d^7 4p^0$ y radios de corte de 2.00, 2.00 y 2.00 unidades atómicas, respectivamente. Ambos pseudopotenciales incluyen correcciones de core, a 1.2 y 0.7 unidades atómicas en el caso de Mo y el Fe respectivamente, para compensar el solapamiento entre estados del core y los estados más profundos de la valencia. Los estados electrónicos de valencia se describieron a partir de una base de estados de tipo triple ζ doblemente polarizada, es decir, con 3 funciones radiales para describir los orbitales de tipo s y de tipo d , y 2 para los de tipo p . Para garantizar que las estructuras estuvieran aisladas, se realizaron los cálculos dentro de una caja cúbica de 20 Å de lado, que resultó ser suficiente para que el efecto de una estructura sobre su imagen periódica fuera despreciable. Utilizamos una red en el espacio real, definida por una energía de corte de al menos 200 Ry, para los cálculos que involucran a la densidad electrónica.

Como estructura inicial hemos probado todas las posibles estructuras de un agregado de 4 átomos, tanto tridimensionales como bi o unidimensionales. Además, probamos distintas configuraciones magnéticas entre átomos, tanto de tipo ferromagnético (FM) como antiferromagnético (AFM), y también configuraciones magnéticas no colineales. Utilizamos un método de gradientes conjugados para relajar tanto estructura como densidad electrónica simultáneamente, de forma autoconsistente hasta que las fuerzas entre átomos fueron menores de $0.001 \text{ eV}/\text{Å}$. Este es un criterio de fuerzas especialmente exigente debido a las pequeñas diferencias de energía que se espera puedan aparecer entre isómeros de espín. El acoplamiento espín-órbita no fue tenido en cuenta en el cálculo ya que tiene poca influencia en el momento magnético y estructura de los agregados de metales de transición de tipo $3d$ y $4d$ [75, 91, 92].

5.2.2. Resultados

En la figura 5.1 se muestran las estructuras estables que hemos encontrado para el sistema Mo_3Fe , en orden de mayor a menor estabilidad. Bajo cada estructura se indica su diferencia de energía total respecto a la estructura más estable, así como su momento magnético total. Se dibujan flechas para indicar la magnitud, dirección y sentido de los momentos magnéticos atómicos, calculados como la diferencia en las poblaciones de Mulliken [48] para cada componente de espín, y se muestra el valor numérico de cada uno. Todas las estructuras encontradas tienen orden magnético colineal. El isómero más estable mantiene la estructura lineal del sistema Mo_4 encontrada usando el mismo método teórico [43], y está formado por un dímero de Mo, que separa un átomo de Mo y otro de Fe con momentos magnéticos saturados. Los átomos del dímero tienen sus electrones de tipo d emparejados formando un fuerte enlace covalente, por lo que tienen un momento magnético pequeño, de tan solo $0.1 \mu_B$, proveniente de los electrones sp y con acople AFM con el momento magnético del borde más próximo. Los 5 electrones de tipo d del átomo de Mo del extremo le permiten tener un momento magnético de $5.1 \mu_B$. De forma similar, el átomo de Fe aporta $3.1 \mu_B$ y el momento magnético total del sistema es de $8 \mu_B$.

La siguiente estructura más estable, casi degenerada en energía con el estado fundamental (la diferencia de energía es de solo 2 meV), es un isómero de espín de esta, cuya principal diferencia es el acople entre los átomos de los extremos, que en este caso es AFM, dando lugar a un momento magnético total de $2 \mu_B$. La siguiente estructura estable, que se encuentra a tan solo 35 meV, tiene una estructura tridimensional, con una base formada por 3 átomos de Mo formando un triángulo isósceles debido a la dimerización de 2 de ellos, sobre la cual se coloca el átomo de Fe. Esta estructura presenta de nuevo acople AFM entre primeros vecinos Mo-Fe, y un momento magnético total de $2 \mu_B$. Hemos encontrado 9 estructuras estables más, de tipo uni, bi y tridimensional y con diferentes acoples magnéticos, pero todas ellas son mucho menos estables que el estado fundamental.

Las estructuras estables encontradas para el sistema Mo_2Fe_2 se presentan en la figura 5.2. Todas las estructuras encontradas tienen orden magnético colineal. La estructura más estable de este sistema mantiene la estructura lineal de Mo_4 y Mo_3Fe , y está formada por un dímero de Mo separando 2 átomos de Fe con momentos magnéticos saturados. Todos los acoples entre primeros vecinos son AFM, lo cual hace que el acople entre átomos de Fe sea AFM y la estructura tenga un momento magnético total nulo.

Esta estructura tiene un isómero de espín, con acople FM entre los átomos de Fe, que es solo 10 meV menos estable que el estado fundamental, y cuyo momento magnético total es de $6 \mu_B$. La siguiente estructura más estable aparece a 0.14 eV y

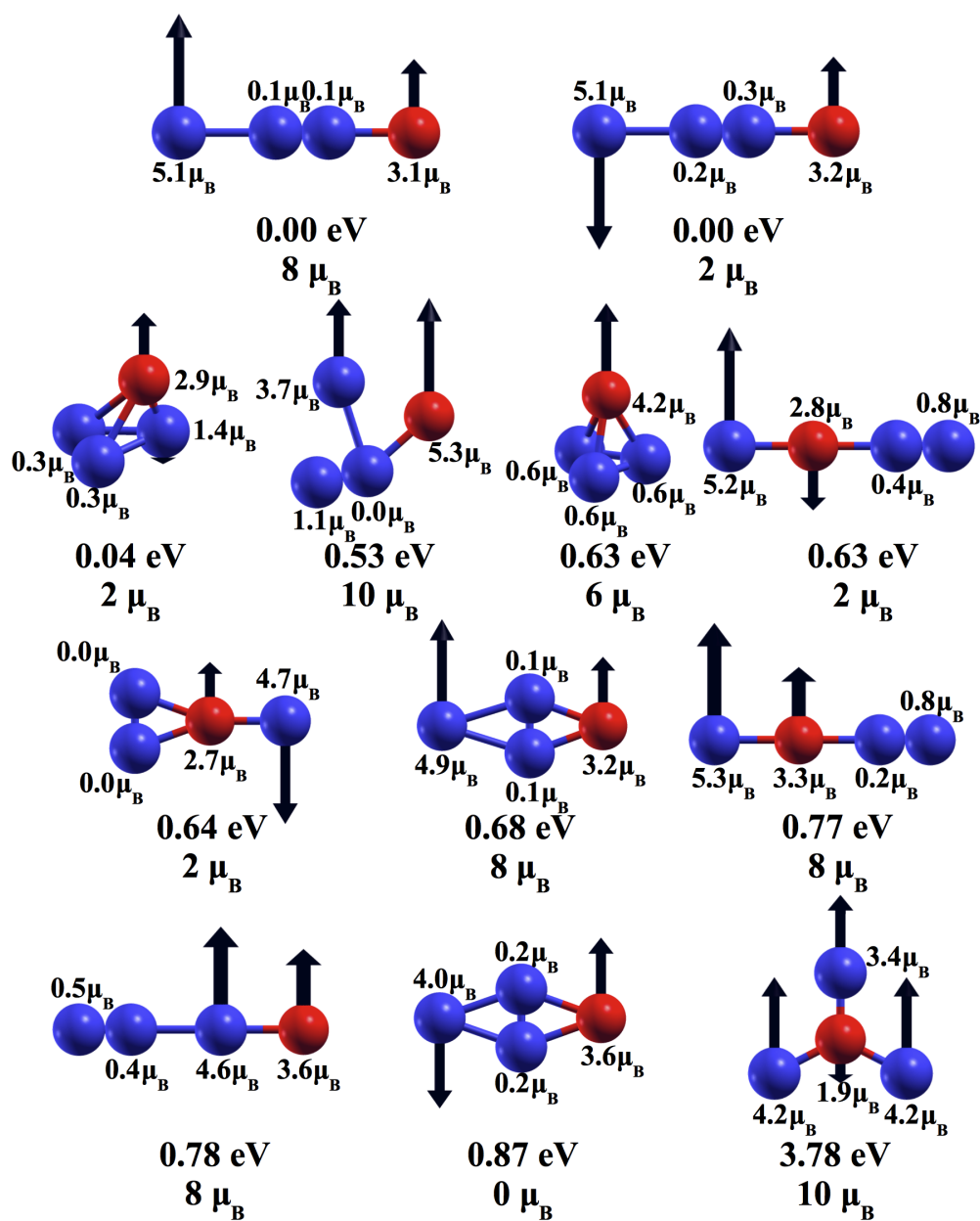


Figura 5.1: Estructuras estables del sistema Mo_3Fe , en orden de mayor a menor estabilidad. Las esferas azules representan átomos de Mo y las esferas rojas representan átomos de Fe. Bajo cada estructura se muestra su energía relativa a la estructura más estable y su momento magnético total. Las flechas indican la magnitud, dirección y sentido de los momentos magnéticos atómicos. Esta magnitud también se incluye de forma numérica al lado de cada átomo. Algunos momentos magnéticos son demasiado pequeños para apreciarse en la figura.

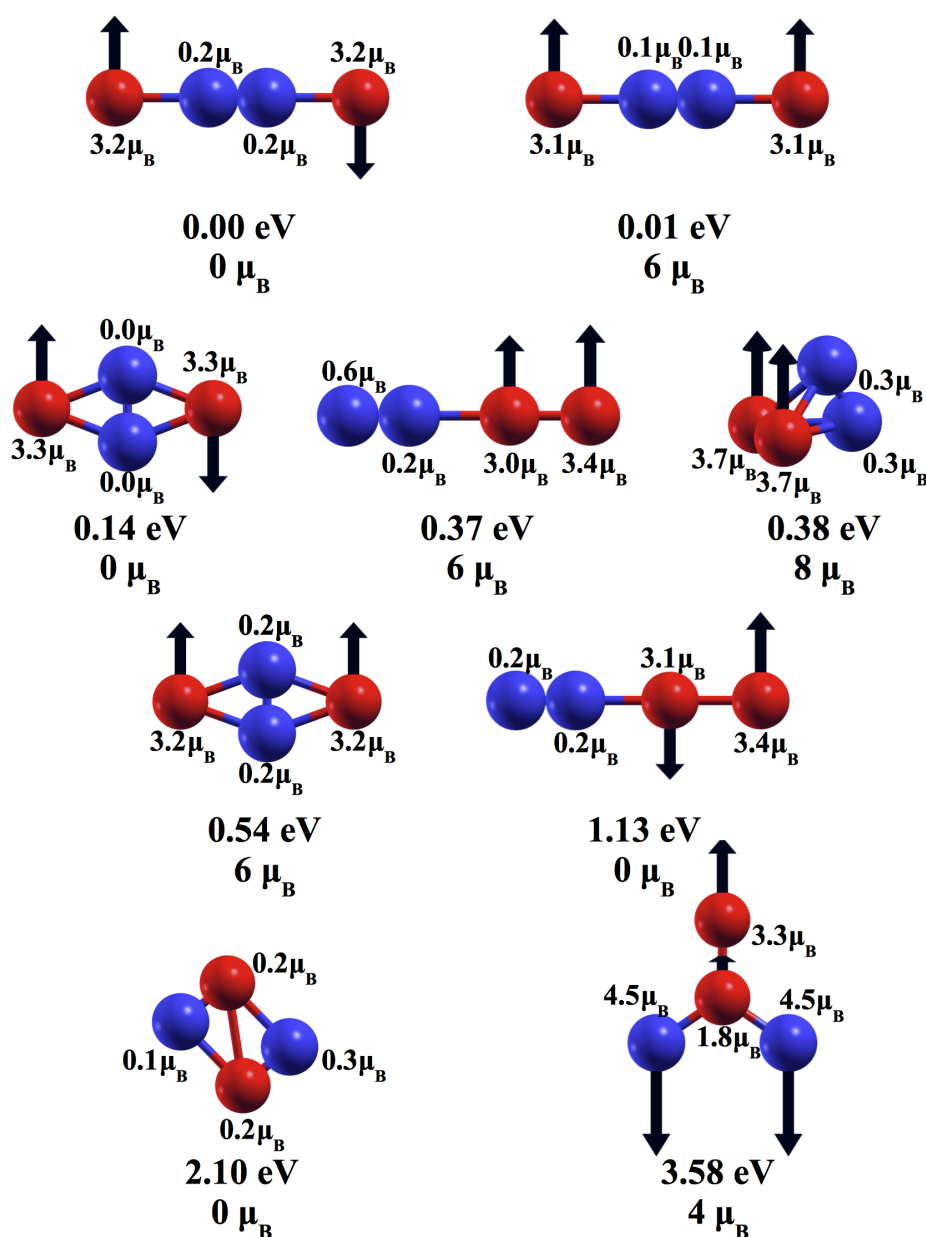


Figura 5.2: Estructuras estables del sistema Mo_2Fe_2 , en orden de mayor a menor estabilidad. Las esferas azules representan átomos de Mo y las esferas rojas representan átomos de Fe. Bajo cada estructura se muestra su energía relativa a la estructura más estable y su momento magnético total. Las flechas indican la magnitud, dirección y sentido de los momentos magnéticos atómicos. Esta magnitud también se incluye de forma numérica al lado de cada átomo. Algunos momentos magnéticos son demasiado pequeños para apreciarse en la figura.

es una estructura planar, similar al estado fundamental pero con el dímero de Mo que actúa como separador entre los átomos de Fe colocado transversal al eje formado por los átomos de Fe. Esta estructura presenta acople AFM entre los átomos de Fe y, al igual que el estado fundamental, tiene un isómero de espín FM. Sin embargo, en este caso la diferencia de energía entre ambos es mucho mayor, de 0.4 eV, y existen otras estructuras estables entre ellas. Otras 5 estructuras estables han sido encontradas, con diferentes dimensionalidades y propiedades magnéticas, todas ellas mucho menos estables que el estado fundamental.

En la figura 5.3 presentamos las estructuras estables del sistema MoFe_3 . En este caso el estado fundamental tiene forma tetraedral, al igual que el de Fe_4 y en contraposición a las estructuras anteriores que conservaban la estructura lineal de Mo_4 . Por tanto, es para $x = 3$ cuando la transición unidimensional-tridimensional ocurre en la estructura $\text{Mo}_{4-x}\text{Fe}_x$. A diferencia de lo que ocurría en el caso de Fe puro, donde el acople era FM entre todos los átomos, la presencia del Mo provoca una deformación en la base triangular del tetraedro, quedando un átomo de Fe más separado de los otros 2 y con su momento magnético acoplado AFM con estos. El Mo no aporta momento magnético en este caso y el momento magnético total es de $4 \mu_B$.

La siguiente estructura, que está a 0.13 eV, es también tetraédrica, pero en este caso los átomos de Fe son equivalentes y forman una base triangular equilátera, con acoples FM entre los momentos magnéticos de $3.4 \mu_B$ de los átomos de Fe y AFM con el pequeño momento magnético de $0.1 \mu_B$ del Mo. Así, el momento magnético total del sistema crece a los $10 \mu_B$. En este caso los átomos de Fe tienen la misma disposición y magnetismo que en el sistema Fe_3 libre [89], por lo que nuestros resultados muestran que, tras una completa relajación, la presencia del Mo provoca no solo una deformación en la estructura de Fe_3 , sino también un fuerte cambio en el acople magnético entre sus átomos. Este resultado es muy interesante e intuitivo, ya que demuestra que se puede acceder a distintos isómeros de espín de un agregado mediante la adsorción de impurezas o dopado. La tercera estructura más estable tiene de nuevo forma tetraedral y, como el estado fundamental, acoples AFM entre átomos de Fe, con un momento magnético total de $2 \mu_B$. Se observa que la presencia del Mo provoca una competición entre acoples FM y AFM entre los átomos de Fe del subsistema Fe_3 , que pueden llevar a ordenamientos no colineales. Esto es precisamente lo que ocurre en la siguiente estructura, de nuevo tetraedral, pero con un ordenamiento magnético no colineal entre los átomos de Fe de la base del tetraedro, que da lugar a un momento magnético total nulo. Una versión bidimensional de esta estructura, también con magnetismo no colineal, aparece a energías altas. Otras estructuras uni y bidimensionales han sido encontradas, pero todas con una energía mucho mayor que la del estado fundamental.

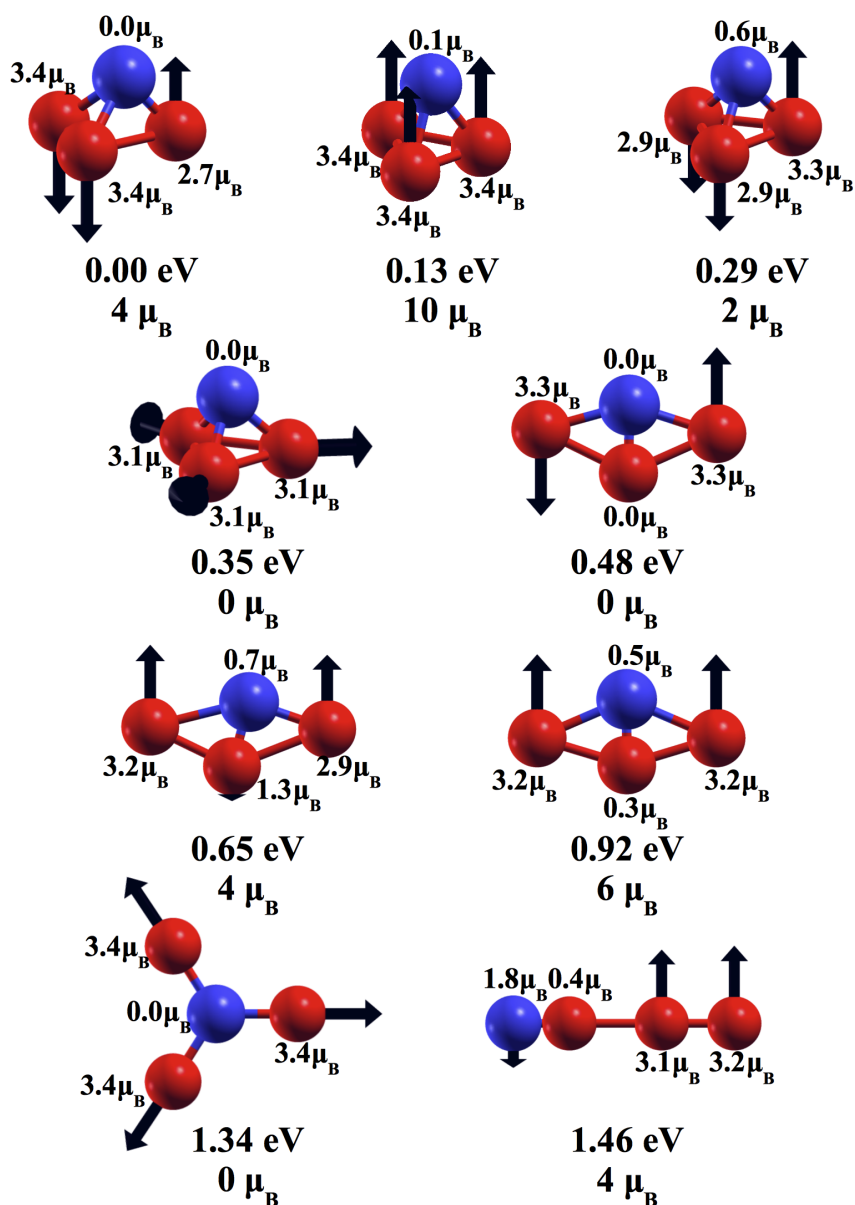


Figura 5.3: Estructuras estables del sistema MoFe_3 , en orden de mayor a menor estabilidad. Las esferas azules representan átomos de Mo y las esferas rojas representan átomos de Fe. Bajo cada estructura se muestra su energía relativa a la estructura más estable y su momento magnético total. Las flechas indican la magnitud, dirección y sentido de los momentos magnéticos atómicos. Esta magnitud también se incluye de forma numérica al lado de cada átomo. Algunos momentos magnéticos son demasiado pequeños para apreciarse en la figura.

Hay varias tendencias generales que se cumplen en todas estas estructuras de tipo $\text{Mo}_{4-x}\text{Fe}_x$. Debido al medio llenado de sus orbitales, los átomos de Mo tienen una fuerte tendencia a aparearse, emparejando todos sus electrones d en enlaces covalentes y formando dímeros fuertemente unidos. Esta formación de dímeros le da a la estructura una estabilidad extra frente a estructuras en las que no dimeriza. Solamente cuando no hay átomos suficientes para formar dímeros (es decir, cuando solo hay un átomo de Mo) las estructuras tridimensionales ganan estabilidad frente a las estructuras de baja dimensionalidad. Los átomos de Fe mantienen su momento magnético en torno a $3 \mu_B$ en casi todas las estructuras estables, mientras que los átomos de Mo, incluso cuando no se encuentran formando un dímero, presentan momentos magnéticos muy bajos, del orden de décimas de μ_B , salvo en los casos de muy baja coordinación. Esto es debido a la fuerte tendencia del Mo a crear enlaces con los electrones d , de forma que sus pequeñas magnetizaciones provienen de la polarización de electrones sp . En general, el acople magnético entre átomos de Mo y Fe vecinos tiende a ser AFM. Puesto que la polarización del Mo es en general pequeña e inducida por el Fe, parece lógico que solamente aparezcan ordenamientos no colineales para agregados en los que por lo menos existen 3 átomos de Fe, en nuestro caso, solamente para el MoFe_3 , en el que el Mo separa los tres átomos de Fe.

De especial interés parecen el estado fundamental y primer isómero de la estructura de Mo_2Fe_2 . Ambos son considerablemente más estables que los siguientes isómeros, por lo que es de esperar que se puedan encontrar de forma experimental. Ambos estados son estructuralmente iguales, y su diferencia esencial es el acople AFM o FM entre los momentos magnéticos de los átomos de Fe de los extremos, separados por el dímero de Mo que actúa como espaciador. Esta situación puede verse como el límite atómico unidimensional de los sandwiches en los que se ha determinado el acoplamiento entre capas a través del espaciador, o *interlayer exchange coupling* (IEC) [93, 94]. Experimentalmente se han generado multicapas de tipo $[\text{Fe}(1.5 \text{ nm})/\text{Mo}(t \text{ nm})]$ [95], cuyas propiedades magnéticas dependen del grosor t de las capas de Mo. Para ciertos grosores, se encontró acople AFM entre las capas de Fe, al igual que el encontrado en nuestro estado fundamental utilizando un dímero de Mo como separador. Este acople podía ser modificado aplicando un campo magnético externo, dando lugar a efectos magnetorresistivos. Puesto que el estado fundamental es AFM y que la diferencia entre isómeros de espín es pequeña (10 meV), debería de ser posible pasar de una configuración a otra mediante la aplicación, por ejemplo, de un campo magnético externo.

Como primer paso para ver si estas nanopartículas pueden ser de utilidad en el campo de la espintrónica molecular, hemos estudiado en profundidad su densidad de estados electrónicos. En la figura 5.4 se muestra la densidad de estados proyectada sobre los orbitales de tipo s , p y d de la estructura Mo_2Fe_2 lineal con acoples AFM y

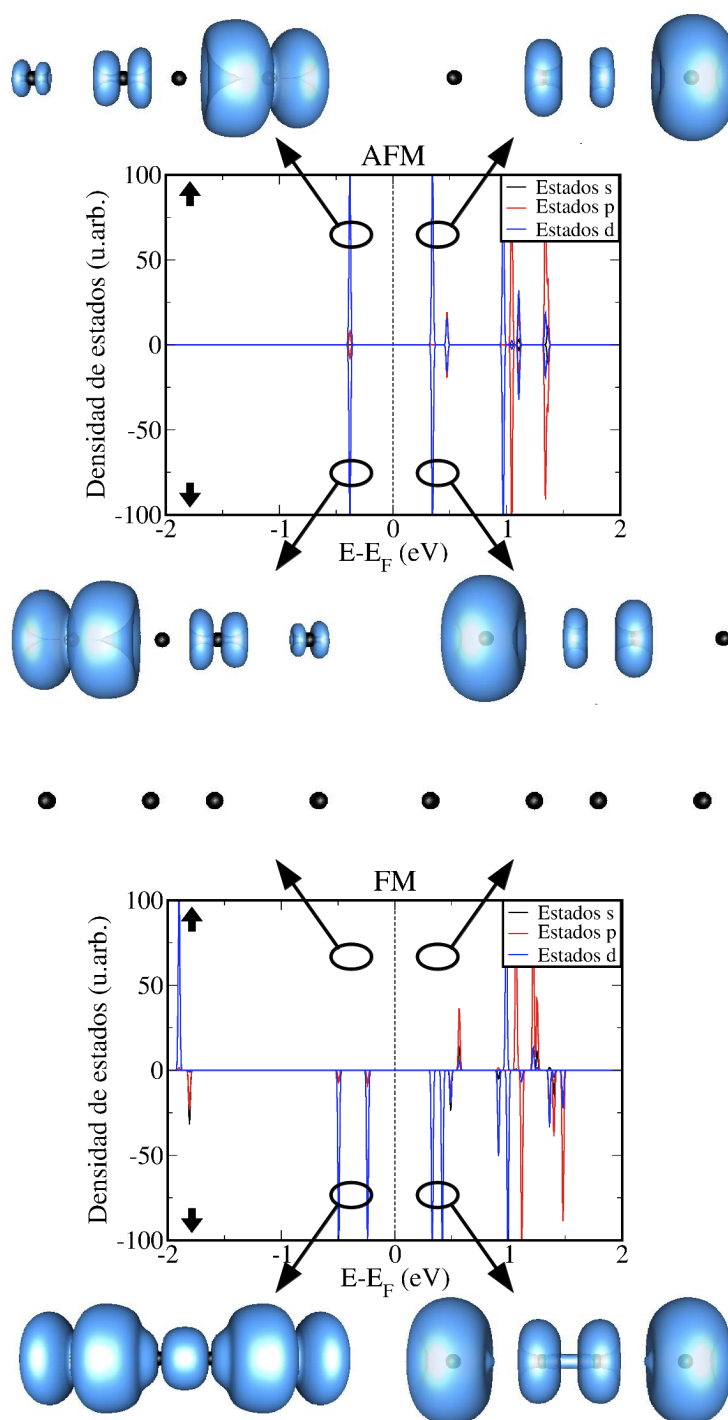


Figura 5.4: Densidad de estados proyectada sobre los pseudo-orbitales de tipo s , p y d para los sistemas Mo₂Fe₂ lineales con acoplos antiferromagnético (AFM) y ferromagnético (FM) respectivamente. El estado ocupado más alto en energía (HOMO) y el estado desocupado más bajo (LUMO) se muestran para cada sistema y cada componente de espín proyectados en el espacio real.

FM. Si estos sistemas se conectaran a electrodos, sería de esperar que la conducción, al menos a diferencias de potencial bajas, estuviera regida por los estados próximos al nivel de Fermi. En la figura 5.4 se muestran el estado electrónico ocupado más alto en energía (HOMO) y el estado desocupado más bajo (LUMO) proyectados en el espacio real y para cada componente de espín, para ambos sistemas. Para la configuración AFM, el HOMO se sitúa aproximadamente 0.30 eV por debajo del nivel de Fermi, mientras que el LUMO está alrededor de 0.30 eV por encima de este. Ambos tienen igual contribución de cada componente de espín y tienen un marcado carácter *d* proveniente del Fe, con pequeñas contribuciones *p* del Mo. En la densidad de carga se aprecia como la mayor parte de la componente de espín *up* se sitúa en el átomo de Fe derecho, de momento magnético neto *down*. Esto es debido a que el átomo de Fe tiene más de la mitad de sus niveles *d* ocupados, con lo que los niveles de espín mayoritario se encuentran completamente llenos y por debajo del nivel de Fermi, y son los niveles de espín minoritario, parcialmente ocupados, los que se encuentran alrededor de dicho nivel. Lo contrario ocurre con los estados de componente de espín *down*, mayoritariamente situados en el átomo de Fe izquierdo. Para la configuración FM, el HOMO se sitúa 0.25 eV por debajo del nivel de Fermi, y el LUMO 0.30 eV por encima. Ambos son de marcado carácter *d* proveniente del Fe, pero en este caso, puesto que ambos átomos de Fe tienen un momento magnético orientado hacia arriba, solo la componente de espín *down* contribuye a los estados HOMO y LUMO.

Si suponemos la dirección de la molécula como la dirección del transporte electrónico cuando estos sistemas estén conectados a dos electrodos, la conducción para cada espín dependerá, como en el caso de las multicapas, del acople magnético entre los átomos de Fe a través del dímero de Mo. Basándonos en la densidad de carga que se muestra en la figura 5.4, la conducción a través del sistema FM para electrones de componente de espín mayoritaria será mucho menor que la conducción para electrones de componente de espín minoritaria, por lo que este sistema parece un buen candidato para funcionar como válvula de espín. Por otro lado, la conducción a través del sistema AFM será similar para electrones de ambas componentes de espín (al menos a diferencias de potencial bajas) y menor que la obtenida para espín minoritario en el caso FM. Esto abre la puerta a la posibilidad de obtener efectos magnetorresistivos interesantes. Por supuesto, estas previsiones obtenidas a partir del caso aislado pueden verse modificadas al conectar el sistema a electrodos. La naturaleza del electrodo, así como la recolocación de los niveles HOMO y LUMO respecto al nivel de Fermi de los electrodos, y la hibridación entre estados de la molécula y bandas de conducción de los electrodos serán determinantes, como veremos, en las propiedades finales del sistema.

5.3. Agregados Mo_2X_2

5.3.1. Detalles del cálculo

Tras encontrar la estructura lineal AFM Mo_2Fe_2 como la más estable de su composición, y su isómero FM alejado solamente 10 meV, se plantean varias preguntas. ¿Es posible encontrar este tipo de estructura en sistemas con otro elemento magnético en vez de Fe? ¿Cómo se ven afectadas las propiedades del sistema con las propiedades magnéticas del elemento de los extremos? ¿Es posible encontrar sistemas en los que la diferencia de energía entre isómeros de espín sea aún menor?

Para intentar contestar a estas preguntas hemos hecho un estudio exhaustivo, similar al anterior, de las estructuras estables de los agregados mixtos de tipo Mo_2X_2 , utilizando como elemento X, en vez de Fe, los siguientes elementos ferromagnéticos en la serie de metales de transición de tipo $3d$, es decir, Co y Ni. Los cálculos se realizan con el mismo código SIESTA [22] que los realizados para Fe, y con los mismos detalles de cálculo que los expuestos para ese caso.

El pseudopotencial de Mo es idéntico al de la sección anterior. El pseudopotencial de Co fue generado con una configuración electrónica $4s^1 3d^8 4p^0$ y radios de corte de 2.00, 2.00 y 2.00 unidades atómicas, respectivamente. El pseudopotencial de Ni fue generado con una configuración electrónica $4s^1 3d^9 4p^0$ y radios de corte de 2.05, 2.05 y 2.05 unidades atómicas, respectivamente. Todos los pseudopotenciales incluyen correcciones de core, a 0.75 unidades atómicas en el caso del Co y a 0.80 unidades atómicas en el caso del Ni, para compensar el solapamiento entre estados del core y estados d de la valencia.

5.3.2. Resultados

En la figura 5.5 se muestran las estructuras estables del agregado Mo_2Co_2 , en orden de mayor a menor estabilidad. El estado fundamental es lineal, y tiene forma similar al estado fundamental de Mo_2Fe_2 , con 2 átomos de Co con momentos magnéticos saturados separados por un dímero de Mo. De nuevo los acoples magnéticos entre átomos vecinos son antiparalelos, y por tanto el acople entre átomos de Co es de tipo AFM, dando lugar a un momento magnético total de $0 \mu_B$.

La siguiente estructura estable se encuentra a solamente 7 meV de energía y es, como en el caso de Mo_2Fe_2 , un isómero de espín del estado fundamental con el acople FM entre los momentos magnéticos de los átomos de Co, y un momento magnético total de $4 \mu_B$. Tras esta encontramos 3 estructuras muy cercanas en energía, pero alejadas del estado fundamental más de 0.75 eV, con formas tri, uni y

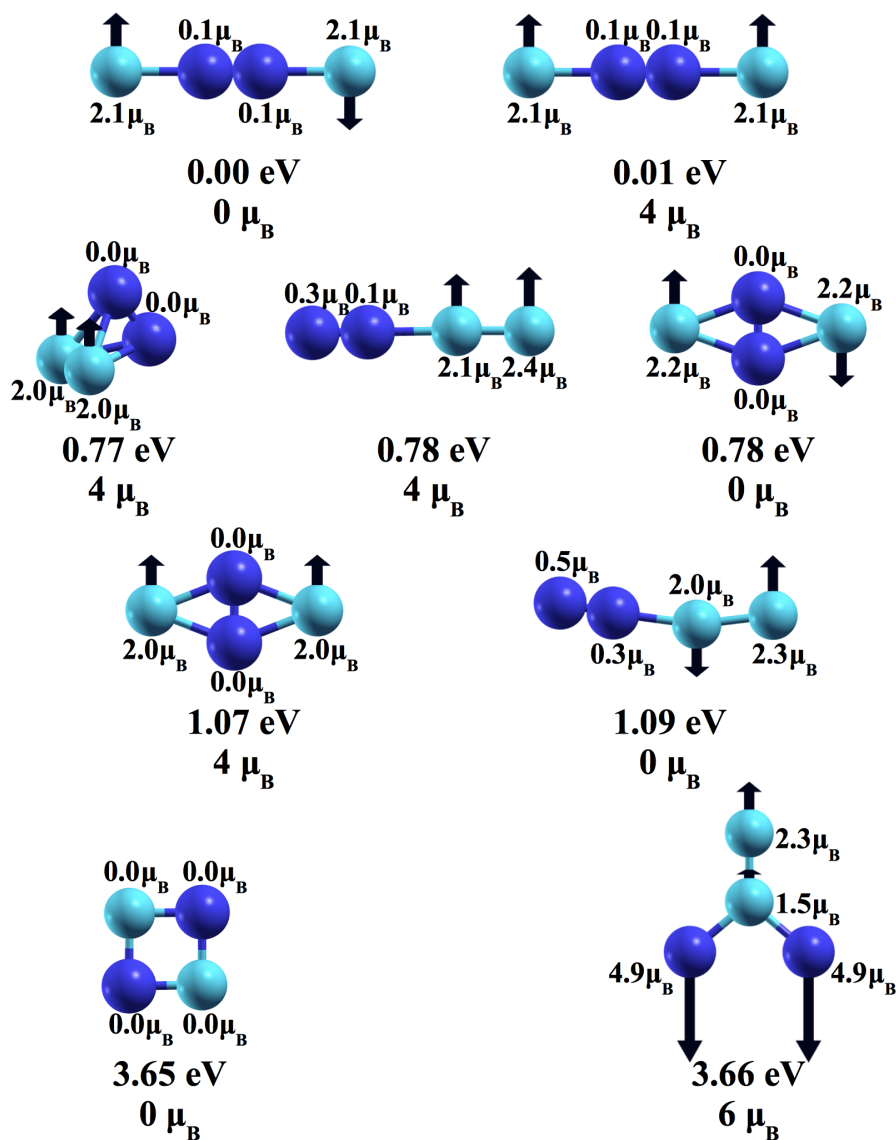


Figura 5.5: Estructuras estables del sistema Mo_2Co_2 , en orden de mayor a menor estabilidad. Las esferas azul oscuro representan átomos de Mo y las esferas azul claro representan átomos de Co. Bajo cada estructura se muestra su energía relativa a la estructura más estable y su momento magnético total. Las flechas indican la magnitud, dirección y sentido de los momentos magnéticos atómicos. Esta magnitud también se incluye de forma numérica al lado de cada átomo. Algunos momentos magnéticos son demasiado pequeños para apreciarse en la figura.

bidimensional respectivamente. Esta última, similar a una encontrada en el caso del Fe, está formada por un dímero de Mo colocado transversal al eje Co-Co y separando 2 átomos de Co con acople magnético AFM. Como ocurría con el Fe, aparece un isómero de espín de esta estructura con acople FM, pero con una energía 0.3 eV superior. Otras estructuras, en las que los átomos de Mo no forman dímeros, se encuentran a energías mucho mayores.

En la figura 5.6 aparecen las estructuras encontradas para el agregado Mo_2Ni_2 . De forma similar a los casos de Fe y Co, la estructura más estable está formada por un dímero de Mo separando los átomos de Ni con momentos magnéticos saturados y acoplados AFM. Su isómero de espín, con acople FM, aparece casi degenerado con el estado fundamental, a 1 meV en energía, y con un momento magnético total de $2 \mu_B$. Las siguientes estructuras estables son tridimensionales y son casi 1 eV menos estables que el estado fundamental. La estructura bidimensional con el dímero de Mo separando a los átomos magnéticos vuelve a aparecer, pero a energías aún mayores que en los casos anteriores y en este caso la estructura FM es más estable.

Hemos visto cómo los sistemas Mo_2X_2 , con $\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, tienen como estado fundamental la estructura lineal con el dímero de Mo separando a los átomos magnéticos con acople AFM. En todos los casos aparece un isómero de espín con acople FM cercano en energía. Al movernos de Fe a Co y a Ni, el momento magnético de este átomo disminuye de $3.2 \mu_B$ a $2.1 \mu_B$ y a $1.0 \mu_B$. Al disminuir este momento magnético, disminuye la polarización magnética de los electrones s del Mo, haciendo que la diferencia de energía entre los acoples AFM y FM dentro del dímero sea menor y provocando que las soluciones AFM y FM del sistema se acerquen en energía (su diferencia pasa de 10 meV a 7 meV y a 1 meV). La siguiente estructura estable, que en el caso de Fe se encontraba a 0.14 eV, llega a estar a 0.77 eV para el Co y a 0.85 eV para el Ni. Por tanto, estos resultados indican que todas estas estructuras unidimensionales deberían ser posibles de encontrar de forma experimental.

En la figura 5.7 se muestra la densidad de estados, proyectada sobre cada átomo, para la estructura lineal aislada Mo_2X_2 con $\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, con acoples AFM y FM entre los átomos de los bordes. Todos los sistemas AFM siguen la tendencia marcada por el sistema con Fe, con los estados cercanos al nivel de Fermi localizados en un extremo de la molécula para cada componente de espín. Concretamente, los estados cercanos al nivel de Fermi para componente de espín *up* están localizados en la parte derecha de la molécula, donde el momento magnético es hacia abajo y esta componente es minoritaria. Esto es así ya que Fe, Co y Ni tienen todos sus niveles d de componente de espín mayoritaria ocupados, quedando los niveles de componente minoritaria en torno al nivel de Fermi. Lo contrario ocurre para los estados de componente de espín *down*. En el caso de sistemas FM, de nuevo siguen la tendencia del sistema de Fe, con estados cercanos al nivel de Fermi solo para la

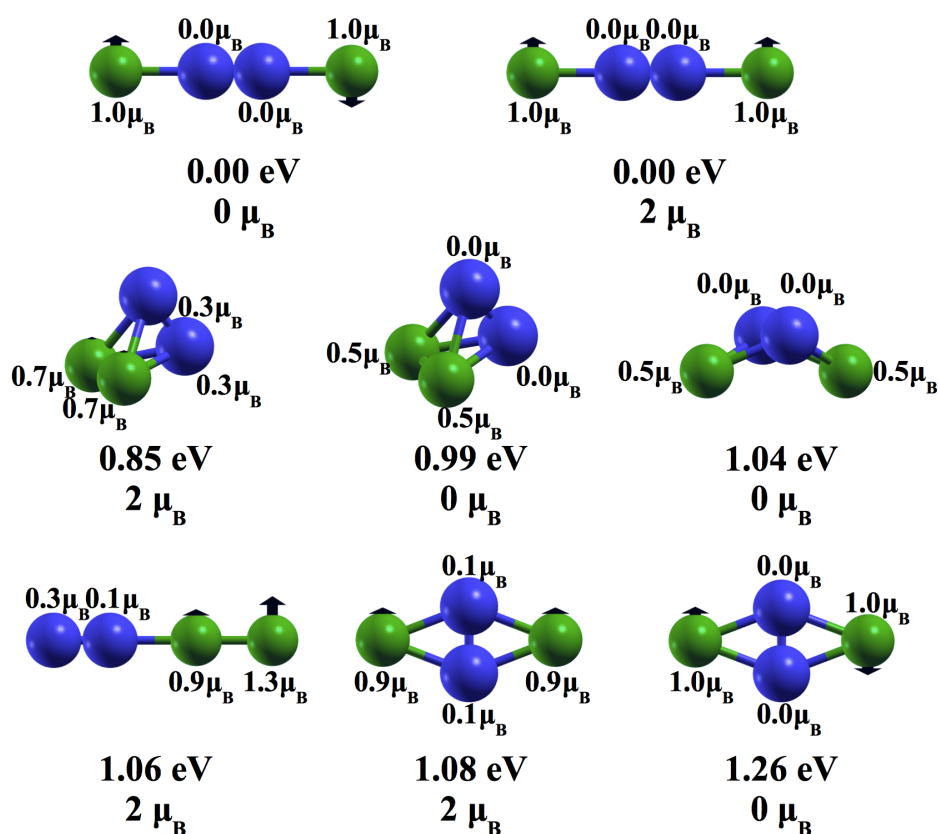


Figura 5.6: Estructuras estables del sistema Mo_2Ni_2 , en orden de mayor a menor estabilidad. Las esferas azules representan átomos de Mo y las esferas verdes representan átomos de Ni. Bajo cada estructura se muestra su energía relativa a la estructura más estable y su momento magnético total. Las flechas indican la magnitud, dirección y sentido de los momentos magnéticos atómicos. Esta magnitud también se incluye de forma numérica al lado de cada átomo. Algunos momentos magnéticos son demasiado pequeños para apreciarse en la figura.

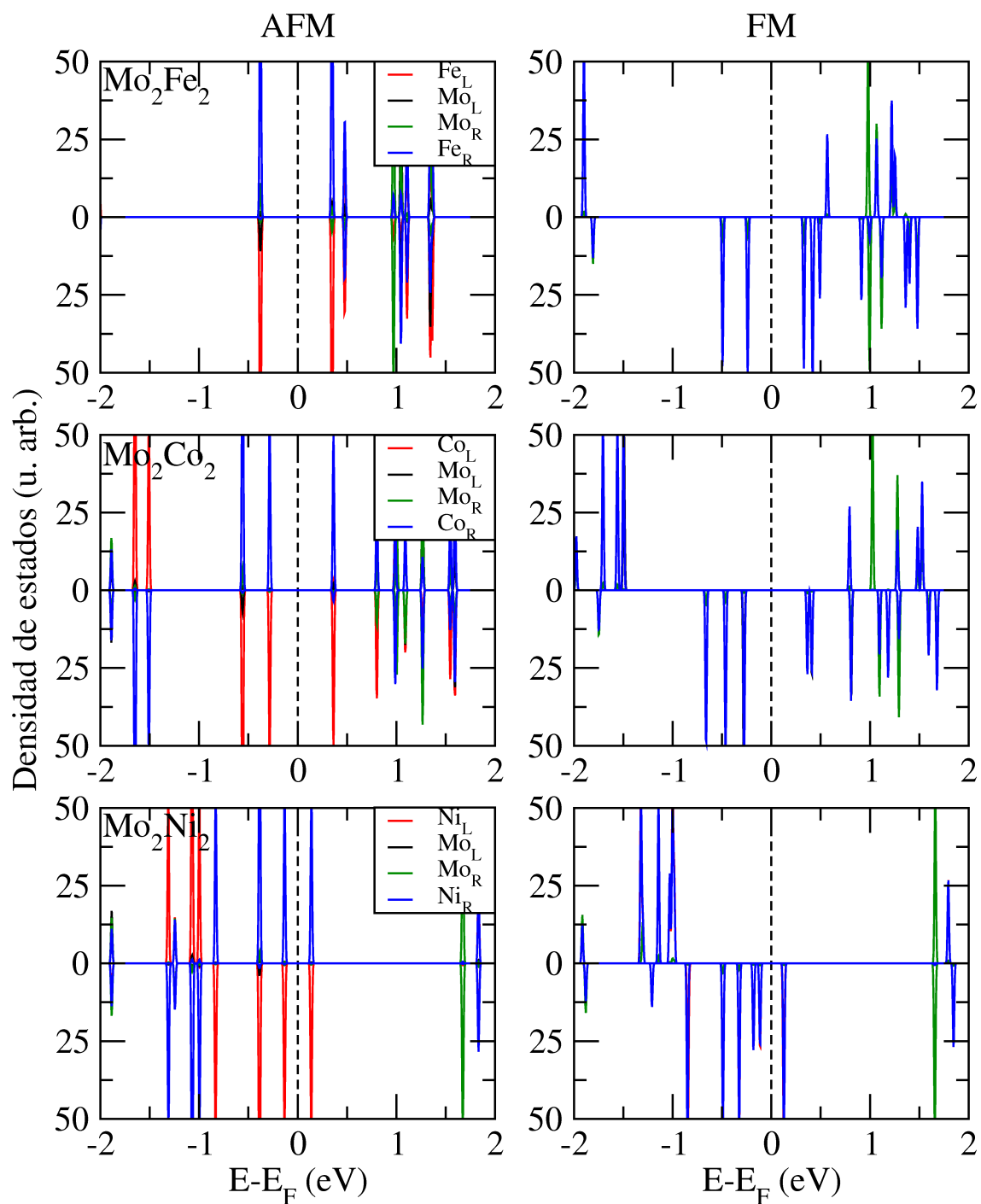


Figura 5.7: Densidad de estados, proyectada sobre cada átomo y para cada componente de espín, para las estructuras lineales libres de Mo_2Fe_2 , Mo_2Co_2 y Mo_2Ni_2 con acoplos AFM y FM entre los bordes. Los subíndices L y R sirve para diferenciar entre átomos de la parte izquierda o derecha de la estructura, tal y como están presentadas en las figuras 5.2, 5.5 y 5.6.

componente minoritaria de espín. Cabe destacar que el sistema con Ni presenta un gap menor entre estados ocupados y desocupados que el que presentan los sistemas con Fe y Co, como consecuencia del mayor número de estados asociados a este metal cerca del nivel de Fermi. Por tanto, parece que todos estos sistemas son candidatos a presentar efectos espintrónicos relevantes.

5.4. Sistemas conectados a electrodos semi-infinitos

5.4.1. Detalles del cálculo

El siguiente paso en el estudio de las propiedades de transporte electrónico de estos sistemas lineales es ver su comportamiento cuando se conectan a electrodos semi-infinitos. En nuestro caso, utilizamos sistemas semi-infinitos de Au con superficies en la dirección (001) como electrodos. De nuevo utilizamos el código SIESTA [22] para la relajación de la estructura, aunque en este caso algunos detalles del cálculo se ven modificados.

Para encontrar el estado fundamental, hemos relajado tanto las posiciones atómicas de la molécula y los electrodos como la distancia entre los electrodos. Para describir los estados electrónicos de valencia utilizamos una base de tipo doble ζ simplemente polarizada, que demuestra dar las mismas distancias interatómicas, momentos magnéticos, energías relativas... para las estructuras lineales que la base más compleja utilizada en apartados anteriores. A diferencia de lo realizado en apartados anteriores, simulamos un sistema periódico de la forma electrodo-molécula-electrodo repetido en las 3 direcciones cartesianas. Por tanto, en este caso el cálculo se realiza incluyendo puntos k en todas las direcciones. Los pseudopotenciales de Mo, Fe, Co y Ni son los mismos que los utilizados en los apartados anteriores. El pseudopotencial de Au se generó con una configuración electrónica $5s^1 4d^{10} 5p^0$, y radios de corte de 2.29, 1.20 y 3.14 unidades atómicas, respectivamente.

Con el sistema relajado, utilizamos el código SMEAGOL[29] para realizar un cálculo de propiedades de transporte de estos sistemas. Para simplificar el cálculo, utilizamos para los átomos de Au una base con solo pseudo-orbitales para los electrones s . Esto no era válido para la relajación estructural, en la que el enlace entre estados p y d del electrodo con estados de la molécula es importante. Sin embargo, puesto que los estados $4d$ y $5p$ se encuentran por debajo y por encima, respectivamente, del nivel de Fermi, se puede considerar que su contribución en las propiedades de transporte es pequeña, y se puede despreciar. Si bien con esta aproximación se pierde precisión, esta pequeña pérdida se ve holgadamente compensada por la simplificación del cálculo, difícilmente realizable de otro modo.

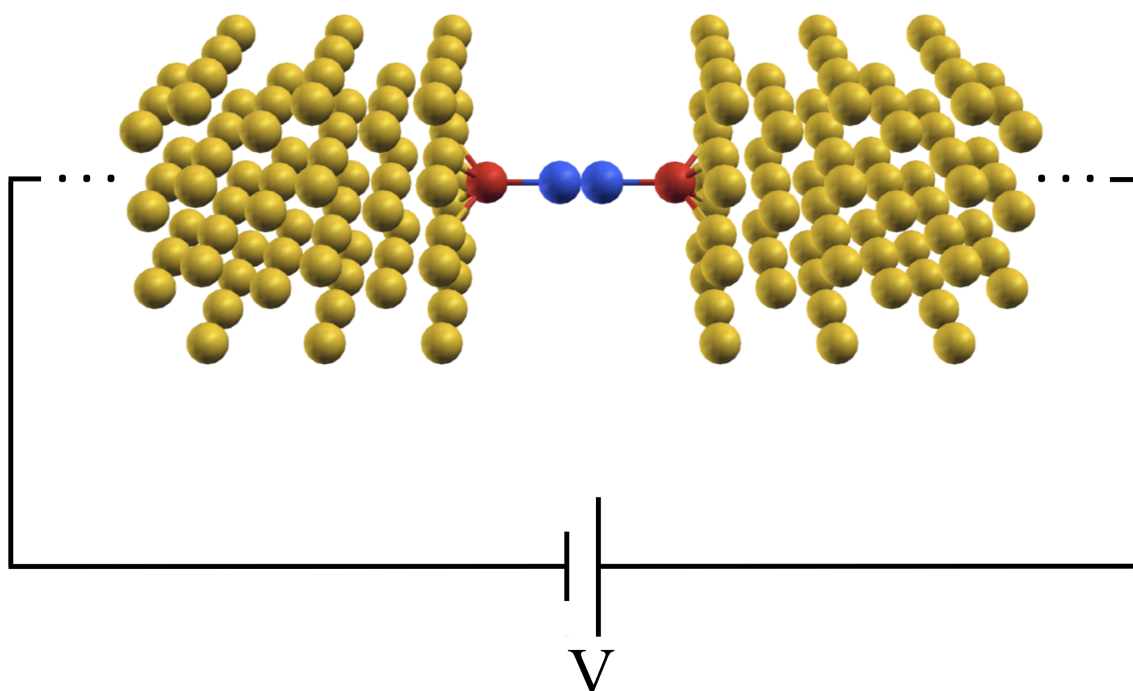


Figura 5.8: Estructura total del sistema formado por una molécula lineal Mo_2Fe_2 conectada a dos superficies de Au en la dirección (001) que actúan como electrodos.

5.4.2. Propiedades estructurales

Hemos colocado cada estructura lineal Mo_2X_2 con $\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ entre electrodos de Au de forma transversal a sus superficies. Cada átomo X puede colocarse sobre la superficie en posición piramidal, puente o sobre un átomo superficial, con coordinación 4, 2 y 1 con los átomos de Au de la superficie, respectivamente. Hemos encontrado que la situación de máxima coordinación, es decir el enlace piramidal, es siempre la situación más estable por varios eV de diferencia, por lo que otras coordinaciones parecen inviables de forma experimental. Esta estructura, para la molécula de Mo_2Fe_2 , se muestra en la figura 5.8.

La tabla 5.1 contiene información relevante sobre estas estructuras. En dicha tabla se incluye información sobre la transferencia de carga entre los electrodos y la molécula. Esta transferencia de carga produce un aumento en el momento magnético local de los átomos de Fe y Co, mientras que lo contrario ocurre en los átomos de Ni. La distancia entre el átomo X y su vecino de Mo incrementa respecto al caso aislado cuando se coloca entre los electrodos, debido al enlace con la superficie de Au, mientras que el fuerte enlace dentro del dímero de Mo hace que su longitud permanezca prácticamente inalterada. Definimos una energía de enlace E_B entre la

Elemento X	d_{Au-X}	d_{X-Mo}	d_{Mo-Mo}	E_B	Δq	m_X
Fe	1.48	2.73 (2.55)	1.58 (1.57)	3.84	-0.63	3.5 (3.2)
Co	1.48	2.67 (2.59)	1.58 (1.59)	3.61	-0.54	2.3 (2.1)
Ni	1.49	2.63 (2.56)	1.60 (1.59)	3.87	-0.55	0.7 (1.0)

Tabla 5.1: Información de interés sobre la estructura y estabilidad de la molécula Mo_2X_2 conectada a electrodos de Au. d_{Au-X} , d_{X-Mo} y d_{Mo-Mo} están medidas en Å y muestran la distancia entre el átomo X y la superficie de Au, un átomo de Mo y su vecino átomo X, y los 2 átomos de Mo, respectivamente. E_B es la energía de enlace de la molécula Mo_2X_2 con cada superficie de Au, medida en eV. Δq es el cambio en la carga localizada en la molécula, respecto al caso aislado, en unidades de la carga del electrón. m_X es el momento magnético sobre cada átomo X en magnetones de Bohr. Entre parentesis se aporta la información para el caso de la molécula aislada.

molécula y cada superficie de Au como la mitad de la diferencia entre la energía del sistema completo y las energías de la molécula aislada y de las superficies de Au. Puesto que esta energía es positiva y de valor elevado, la formación de estos nano-puentes es claramente exotérmica para todos los casos.

En la figura 5.9 se muestra la densidad de estados, proyectada sobre cada átomo, para cada estructura Mo_2X_2 conectada a los electrodos de Au, de forma similar a como se hizo en la figura 5.7 para el caso aislado. Si se comparan ambas figuras, se puede observar claramente el efecto de la hibridación de los estados moleculares con los estados de los electrodos. Además del ensanchamiento de los niveles moleculares y su deslocalización, debido a la mezcla con estados de los electrodos, cabe destacar la aparición de pequeños picos en torno al nivel de Fermi para la componente *up* de espín en los casos FM, cuyos equivalentes aislados presentaban un gap grande en esa zona. También se cierran gaps y aparecen estados cerca del nivel de Fermi para el estado AFM. Estos estados, producidos por la hibridación con estados *s* muy deslocalizados de los electrodos, pueden provocar un cambio radical en las propiedades de transporte de estos sistemas respecto a lo esperado a partir del agregado aislado.

5.4.3. Propiedades de transporte

Utilizamos las estructuras estables obtenidas en el apartado anterior para calcular el transporte electrónico entre los electrodos a través de cada una de las moléculas. En la figura 5.10 se muestran los coeficientes de transporte de cada sistema con

acoples AFM y FM para varias diferencias de potencial V entre los electrodos, aplicado tal y como se indica en la figura 5.8.

En el caso de sistemas AFM, cuando no existe diferencia de potencial entre los electrodos, el sistema es completamente simétrico y la transmisión es idéntica para ambas componentes de espín. Todas las uniones presentan una conducción cercana a 1 canal de transmisión para cada componente de espín, con una caída que en el caso del sistema con Fe ocurre en torno al nivel de Fermi, mientras que en el caso de Co aparece alrededor de 0.3 eV por encima y de 0.2 eV por debajo cuando se utiliza Ni. Al aplicar una diferencia de potencial los estados situados más hacia la izquierda de la molécula suben en energía, mientras que los situados más hacia la derecha bajan. Puesto que los estados cercanos al nivel de Fermi de componente de espín *up* están mayoritariamente localizados a la derecha de la molécula, mientras que los estados de componente de espín *down* se localizan a la izquierda (figura 5.9), esto se traduce en un corrimiento hacia menores energías de los coeficientes de transporte de componente de espín *up*, y un corrimiento hacia mayores energías de los coeficientes de transporte de componente de espín *down*, con la consecuente rotura de la simetría.

En las estructuras con acople FM, a voltaje cero aparece un canal de conducción más o menos constante alrededor del nivel de Fermi para la componente de espín *up*, causado por los estados deslocalizados que aparecieron en la figura 5.9 debido a la hibridación con los electrodos. Para la componente de espín *down* la conducción está gobernada mayoritariamente por estados más localizados, de tipo *d*, por lo que las curvas de los coeficientes de transmisión presentan una forma más errática.

De especial interés resulta el caso del Fe, donde la conducción cae prácticamente a cero para la componente *down* en torno al nivel de Fermi, con lo que existe un notable efecto de filtrado de espín. Curiosamente, al contrario de lo previsto a partir del sistema aislado, el filtrado de espín se produce para la componente de espín minoritaria, lo cuál demuestra la importancia de realizar este tipo de cálculos más allá de las previsiones obtenidas a partir de la molécula aislada. Lo que ocurre aquí es que los estados cercanos al nivel de Fermi en el sistema aislado, que entendíamos debían gobernar la conducción del sistema, son de tipo *d* muy localizado y con un gap de más de 0.5 eV entre ellos, por lo que el efecto de su conducción no se expande lo suficiente como para apreciarse en el nivel de Fermi. Por otro lado, la hibridación de los estados *s* deslocalizados de la molécula con los electrodos es más notable para la componente de espín *up* que para la *down*, por lo que esta componente tiene una conducción mayor debida a este tipo de electrones.

Para clarificar mejor el comportamiento de los sistemas basados en Fe, en la figura 5.11 se dibuja la densidad de estados proyectada en el espacio real, en un entorno del nivel de Fermi y para cada componente de espín de los sistemas AFM y

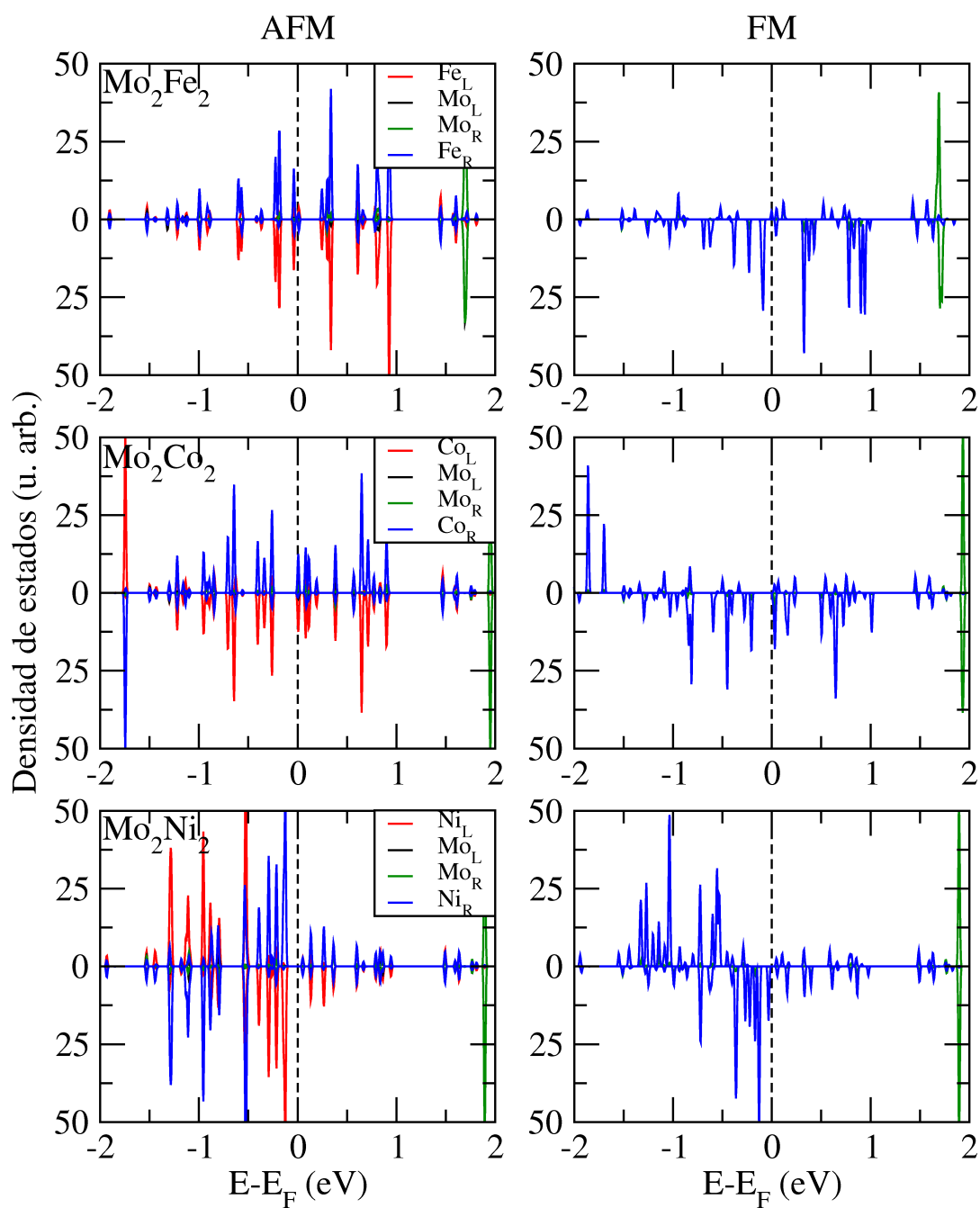


Figura 5.9: Densidad de estados, proyectada sobre cada átomo y para cada componente de espín, para las estructuras lineales de Mo_2Fe_2 , Mo_2Co_2 y Mo_2Ni_2 con acoples AFM y FM entre los bordes, conectadas a electrodos de Au. Los subíndices L y R sirve para diferenciar entre átomos de la parte izquierda o derecha de la estructura, tal y como están presentadas en las figuras 5.2, 5.5 y 5.6.

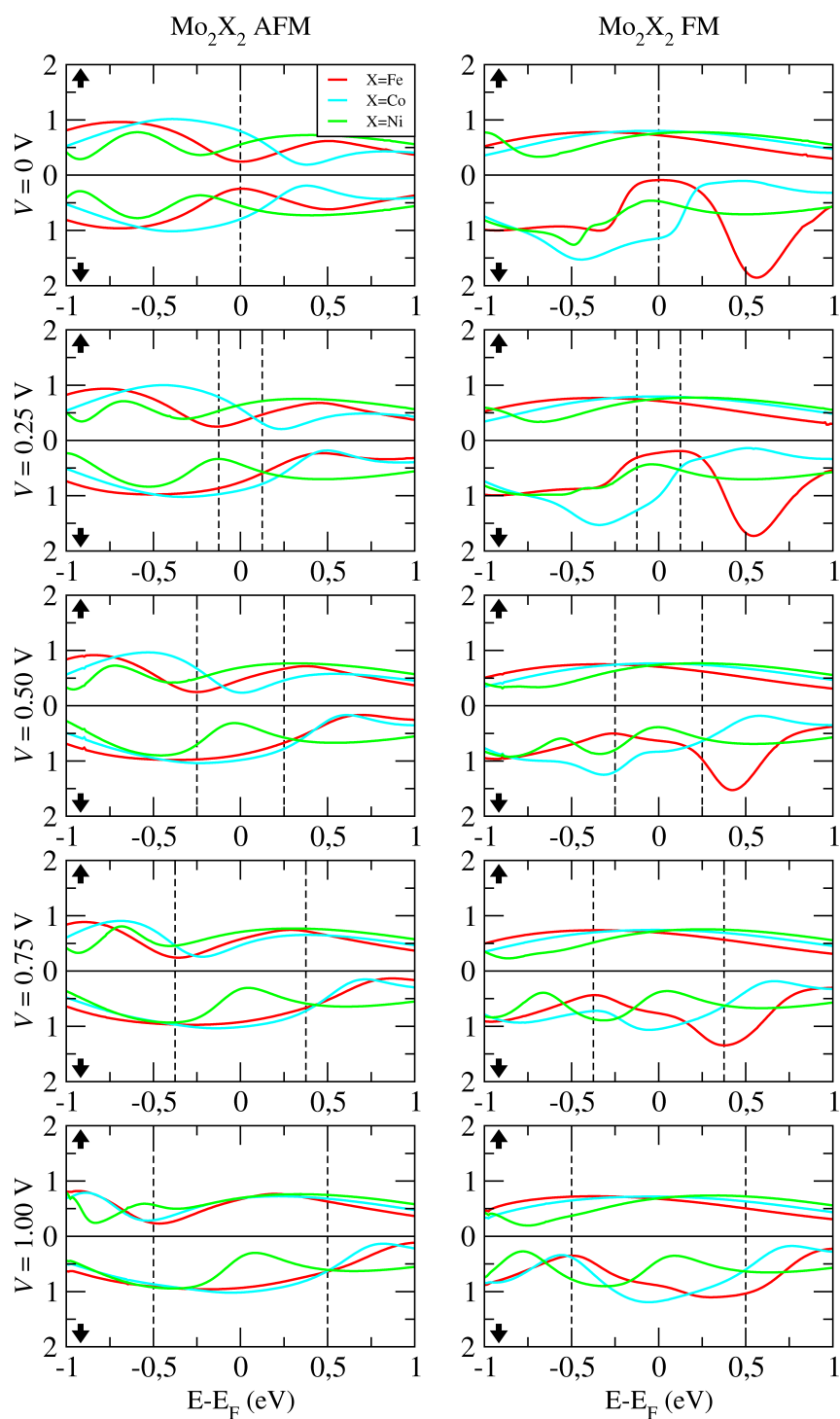


Figura 5.10: Coeficientes de transporte para una molécula Mo_2X_2 , entre electrodos de Au, para diferentes voltajes V de 0 a 1 V. La ventana de energía ($E_F - eV/2$, $E_F + eV/2$) se indica para cada caso mediante líneas discontinuas.

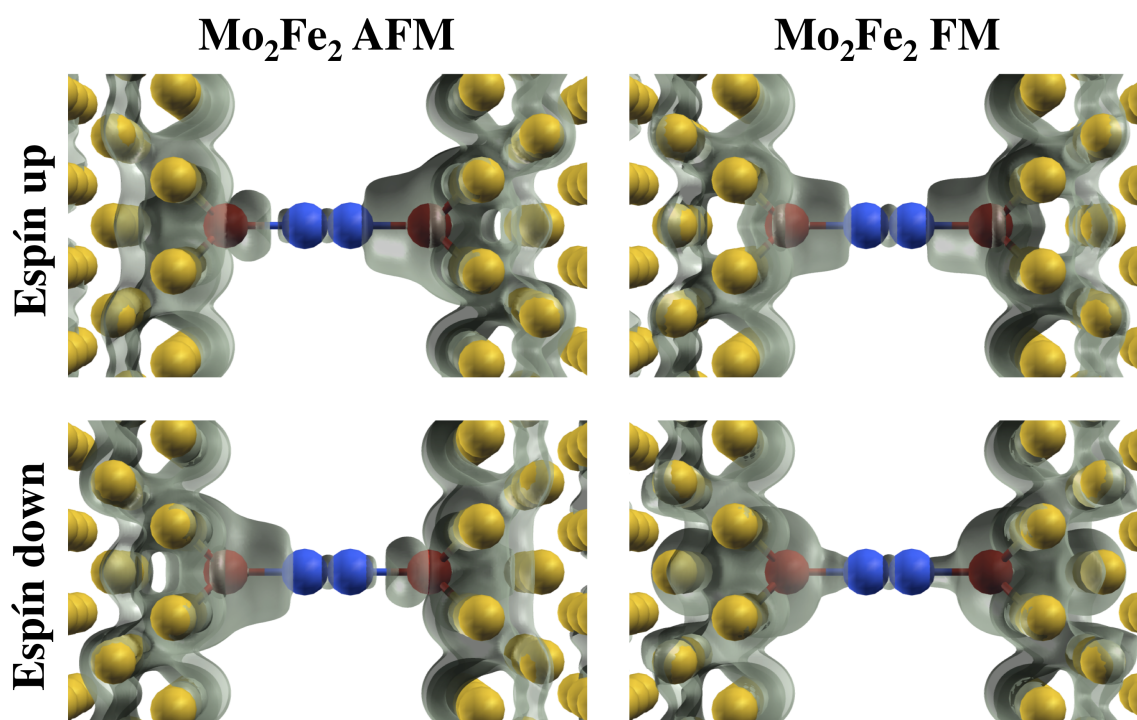


Figura 5.11: Proyección espacial de la densidad de estados en torno al nivel de Fermi para cada componente de espín del sistema lineal Mo_2Fe_2 , conectado a electrodos de Au, en configuración AFM y FM.

FM. La configuración AFM muestra distribuciones de carga para cada componente de espín que son simétricas una respecto a la otra, con la mayor parte de la carga localizada en uno de los átomos de Fe y su átomo de Mo contiguo. La falta de estados de una componente de espín a cada uno de los lados de la molécula explica la pequeña bajada en la curva del coeficiente de transporte. Para la configuración FM encontramos una distribución de carga deslocalizada a través de toda la unión para la componente de espín up, mientras que la carga para la componente *down* se localiza mucho más en los átomos de Fe y desaparece alrededor de los átomos de Mo, acorde con la diferencia entre los coeficientes de transporte.

Hemos calculado también la intensidad de corriente a través de estas uniones en una ventana de voltajes de 0 a 1 V. Los resultados se muestran en la figura 5.12. A bajos voltajes, en los sistemas AFM se obtiene la misma corriente para ambas componentes de espín debido a su simetría. Sin embargo, a voltajes mayores de 0.1 V la simetría se pierde (como ya vimos en la figura 5.10) y ambas corrientes difieren. La corriente a través de cada sistema a voltaje V es proporcional a la integral de los coeficientes de transporte en una ventana de energía $(E_F - eV/2, E_F + eV/2)$, que

también se indica en la figura 5.10. La corriente *down* es siempre mayor que la *up* para $X=\text{Fe,Co}$; mientras que para el caso del Ni la corriente *down* es ligeramente superior.

En el caso FM los coeficientes de transmisión para cada componente de espín ya son diferentes a voltaje 0, por lo que la corriente para cada espín será diferente también a muy bajos voltajes. En el caso del Co, la corriente de espín *down* es ligeramente superior a la corriente de espín *up* debido al mayor valor del coeficiente de transmisión de espín *down* en el nivel de Fermi. Lo contrario ocurre para el Ni, cuyo coeficiente de transmisión de espín *down* es menor. De especial interés es el caso del Fe. Como esperábamos de las figuras 5.10 y 5.11, a bajos voltajes la corriente es mayoritariamente de componente de espín *up*. Sin embargo, a partir de $V = 0.3$ V aproximadamente la corriente de componente de espín *down* empieza a crecer más rápido que la de espín *up* y llega a sobrepasarla alrededor de $V = 0.5$ V. Este crecimiento se asocia a la contribución de los picos en los coeficientes de transporte de espín *down*, que inicialmente aparecen en -0.3 eV y 0.5 eV, y empiezan a contribuir según se aumenta la ventana de voltaje y dichos picos se ensanchan.

Hemos calculado la diferencia entre las corrientes de espín *up* y *down*, normalizadas por la corriente total, para todos los sistemas. Este cálculo es una de las posibles medidas de la capacidad de filtrado de espín de un sistema. Los resultados se muestran en la figura 5.13. Como ya hemos comentado, todas las estructuras AFM tienen iguales propiedades de transporte para cada componente de espín a voltaje nulo, por lo que todas sus curvas de filtrado de espín comienzan en cero. Los sistemas con Fe y Co presentan un filtrado de espín moderado a voltajes medios, mientras que el efecto es más bajo en el caso del Ni. Por otro lado, los sistemas FM presentan filtrado de espín ya a voltajes bajos. En concreto, se encuentra un efecto importante de filtrado de espín para el sistema de Fe a voltajes bajos, con un valor aproximado de 0.75. Al aumentar el voltaje este efecto desaparece, tal y como se explica en los párrafos anteriores.

De forma similar, determinamos la capacidad magnetorresistiva de estos sistemas calculando la diferencia entre la corriente del sistema AFM y la del sistema FM, normalizada por la suma de ambas. Los resultados se muestran en la figura 5.14. Solamente el sistema basado en Fe presenta un pequeño efecto magnetorresistivo a bajos voltajes, el cuál desaparece al aumentar la diferencia de potencial. Si se observan ambas componentes de espín por separado, se encuentran importantes diferencias entre las corrientes AFM y FM, pero estas diferencias tienden a compensarse en la corriente total. Por tanto parece que para aplicaciones magnetorresistivas solo el sistema basado en Fe podría ser de alguna utilidad, y solo a voltajes bajos.

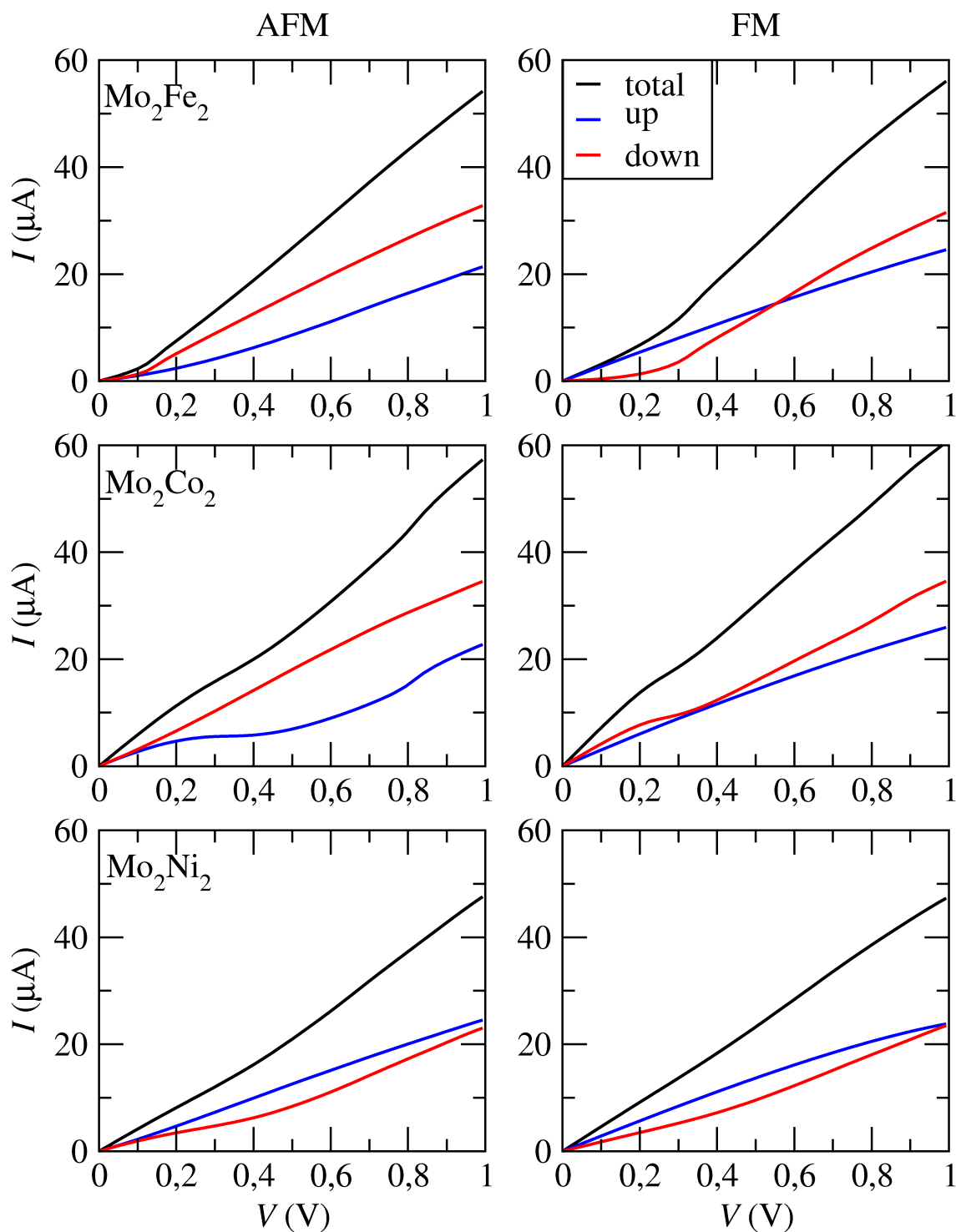


Figura 5.12: Curva I - V para el sistema Mo_2X_2 con configuraciones AFM y FM, entre electrodos de Au.

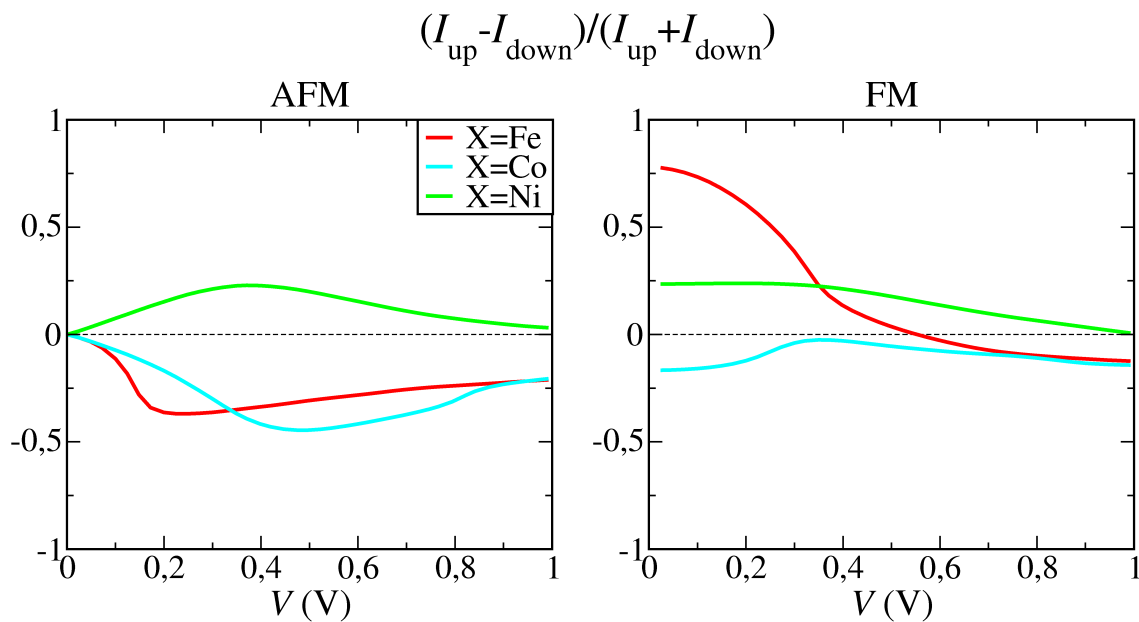


Figura 5.13: Efecto de filtrado de espín calculado para las diferentes moléculas Mo_2X_2 entre electrodos de Au.

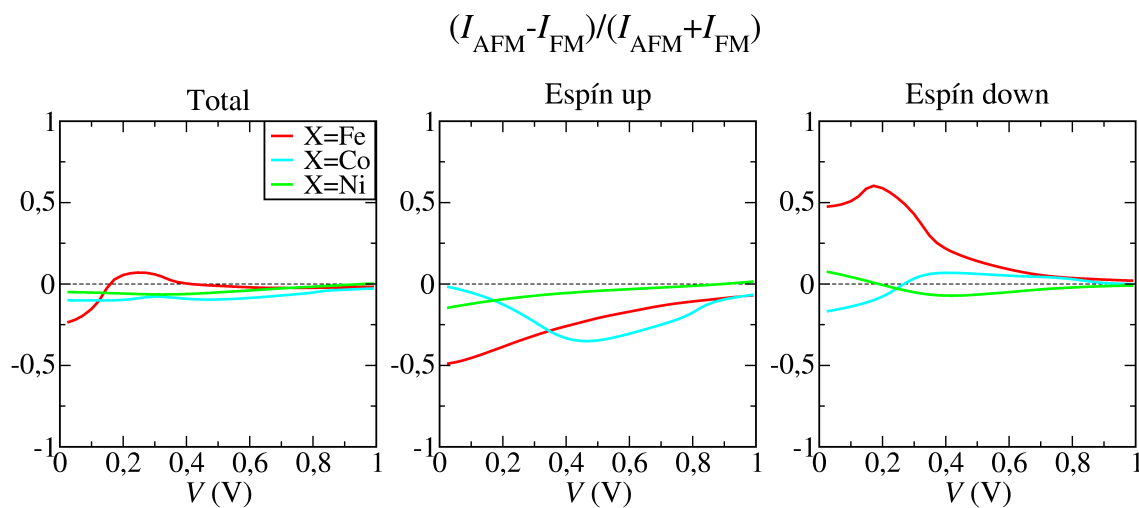


Figura 5.14: Magnetorresistencia calculada para las diferentes moléculas Mo_2X_2 entre electrodos de Au.

5.5. Conclusiones y perspectivas

Hemos comenzado este trabajo con un cálculo estructural y electrónico del sistema binario $\text{Mo}_{4-x}\text{Fe}_x$, con $x = 1 - 3$. Hemos demostrado que la estructura lineal del sistema Mo_4 se mantiene como la más estable tras la substitución de uno o dos átomos de Mo por átomos de Fe, a partir de lo cual se da paso a una forma tridimensional piramidal. La estructura de más interés aparece para el estado fundamental del sistema Mo_2Fe_2 , formado por 2 átomos de Fe magnéticamente saturados, separados por un dímero de Mo, y con un acople AFM entre ellos. Un isómero de espín con acople FM aparece a 10 meV de energía, mientras que el siguiente isómero estable se encuentra mucho más alejado en energía, por lo que parece que experimentalmente podrían encontrarse estas estructuras y pasar de una a otra a través de un campo magnético externo.

El estudio ha continuado con el análisis electrónico y estructural de otros sistemas binarios de tipo Mo_2X_2 , utilizando Co y Ni como elemento X, en lugar de Fe. Estos sistemas presentan un estado fundamental AFM similar al encontrado en el caso anterior, lineal y con el elemento X presentando un momento magnético saturado. Un isómero de espín FM aparece cercano en energía. Al movernos desde el Fe al Co y al Ni, el momento magnético de este elemento disminuye, y así lo hace también la diferencia de energía entre los isómeros lineales, que llega a ser de tan solo 1 meV para el caso del Ni. Las siguientes estructuras estables se encuentran en ambos casos cerca de 1 eV por encima en energía. Estas características hacen a estos sistemas posibles alternativas inorgánicas a los sistemas más estudiados de forma convencional, de tipo orgánico, en dispositivos electrónicos moleculares.

Para investigar las posibilidades de estos sistemas en el ámbito de la electrónica molecular, el siguiente paso es conectar los agregados Mo_2X_2 a electrodos de Au y determinar sus propiedades de transporte. En los sistemas AFM, la corriente que los atraviesa es igual para ambas componentes de espín a voltajes bajos, pero a partir de 0.1 V ambas comienzan a diferir por la rotura de la simetría, mientras que los sistemas FM presentan propiedades de transporte diferentes para cada componente de espín incluso a voltaje cero. El caso más relevante es el del sistema Mo_2Fe_2 , que presenta en el estado FM un efecto apreciable de filtrado de espín a bajos voltajes. Por otro lado, aunque hay diferencias entre la corriente de los sistemas AFM y FM para cada componente de espín, estas tienden a compensarse y en la corriente total no se han apreciado efectos magnetorresistivos importantes, salvo en el caso de Mo_2Fe_2 a bajos voltajes.

Este trabajo abre varias perspectivas interesantes. Por un lado, estaría la obtención experimental de los sistemas previstos por nuestros cálculos teóricos. Por otro, se puede estudiar cómo cambian las propiedades de transporte de los sistemas

estudiados cuando utilizamos otro tipo de electrodos, o cuando se combinan con otro sistema, por ejemplo encapsulándolos dentro de un nanotubo de carbono. Por último, los sistemas aquí presentados abren la puerta al estudio de sistemas similares, de carácter molecular y formados por elementos no magnéticos que actúen como separador de otros elementos magnéticos, es decir, equivalentes moleculares a los sistemas laminares en los que aparecen efectos de magnetorresistencia gigante.

5.6. English summary

We have made a systematic *ab initio* study of the structural and magnetic properties of $\text{Mo}_{4-x}\text{Fe}_x$ clusters ($x=1-3$). The linear structure of Mo_4 remains stable upon substitutional doping by one and even two Fe atoms, above which a transition to the tetrahedral geometry of pure Fe_4 takes place. The cluster Mo_2Fe_2 is particularly interesting since, among the rich variety of isomers of different dimensionalities and magnetic orders, its ground state and first-excited state essentially differ in the magnetic coupling between the two Fe atoms across a tightly bound Mo dimer. The equivalent to the interlayer exchange coupling observed in sandwiches and multilayers is determined in this molecular magnet, whose electronic structure makes it a good candidate to be used either as a field sensor or as a spin valve in molecular spintronics.

The next step we take is to study the structural and magnetic properties of Mo_2X_2 systems, by using, instead of Fe, another ferromagnetic element from the same $3d$ row. In particular, we have used Co and Ni for the element X. We have found that linear atomic arrangements, where the Mo atoms form a dimer sandwiched by an X at each side are the most stable nanostructures, with other possible two- or three-dimensional structures lying more than 0.1 eV higher in energy. This interesting feature renders these as inorganic alternatives to the more conventional organic molecular electronics devices. We have also found that the transition metal atoms prefer to be antiferromagnetically coupled and have a magnetic moment that decreases from Fe to Ni.

We have analyzed the density of states of the ferromagnetic and antiferromagnetic configurations of the linear nano-structures both in vacuum and coupled to two (001) gold electrodes. We have found that Fe- and Co-based clusters have a clear gap around the Fermi level, which closes when the molecule is coupled to gold.

Finally we have studied the transport properties of the linear nano-structures coupled to the gold electrodes for both FM and AFM spin arrangements. We have found that both up- and down-spin channels in the antiferromagnetic configuration

give the same current and transmission at low bias voltages but start to differ at high biases; however, the current and transmission for the ferromagnetic cases are already different at zero bias. We have also calculated the difference between the current in the ferromagnetic and the antiferromagnetic configurations to search for possible magnetoresistive effects and found that these are non-negligible only at low voltages in the case of Mo_2Fe_2 .

These results indicate that the Fe-based nano-bridges analyzed here could be used as inorganic nano-spintronic devices. Spin-filtering and magnetoresistance effects are expected to appear in these and similar systems at low voltages.

Capítulo 6

Conclusiones

6.1. Versión en español

En este trabajo hemos realizado una serie de "experimentos computacionales" para analizar y comprender las propiedades electrónicas, magnéticas y de transporte de diferentes sistemas cuánticos. Todos estos cálculos han sido realizados *ab initio*, es decir, sin introducir ningún tipo de parámetro ajustable al experimento, y con los códigos SIESTA y SMEAGOL, basados en la teoría DFT y en el formalismo de funciones de Green. Estos códigos utilizan pseudopotenciales y bases de estados localizadas (combinación lineal de orbitales atómicos), lo que permite hacer cálculos precisos con un coste computacional moderado.

Todos los estudios realizados en esta tesis pueden agruparse en dos grandes bloques. Por un lado, la caracterización de sistemas de baja dimensionalidad (periódicos o con una región de *scattering*), como primer paso en la búsqueda de materiales apropiados para la fabricación de los dispositivos electrónicos nanométricos del futuro. Dentro de este grupo están los trabajos realizados en los capítulos 3 y 4. Por otro lado, el estudio de estructuras magnéticas de unos pocos átomos que puedan presentar efectos magnetorresistivos similares a los encontrados en multicapas de elementos magnéticos, que son la base de los sistemas de almacenamiento magnético moderno. Dentro de este grupo se encuentran los trabajos realizados en el capítulo 5.

Respecto a los sistemas de baja dimensionalidad, comenzamos estudiando cadenas monoatómicas en el capítulo 3 que, si bien no son estables por sí solas, nos sirven como referencia en el estudio de sistemas más complejos en el capítulo 4. Estudiamos cadenas de Mo, cuyo estado fundamental es una cadena fuertemente dimerizada, no magnética y aislante. Esta dimerización aparece también en pequeñas estructuras

finitas de Mo, y es causada por la formación de fuertes enlaces covalentes entre electrones d , debido al medio llenado de estos orbitales en el átomo aislado. Por contra, las cadenas de Mo con átomos equidistantes y mismo parámetro de red son metálicas, con 6 canales de conducción en el nivel de Fermi que aparecen debido al cierre de los gaps que causa en las bandas la dimerización. La formación de dímeros en la cadena equidistante afecta de forma importante a las propiedades electrónicas de la cadena, bajando la transmisión en el nivel de Fermi por debajo de $1 G_0$.

Estas cadenas monoatómicas de Mo mantienen su estructura dimerizada al ser encapsuladas en nanotubos de carbono o depositadas sobre nanocintas. Los nanotubos más pequeños capaces de encapsular esta cadena tienen radios de $\sim 2.8 \text{ \AA}$. La energía de inserción de la cadena dentro de un nanotubo es mínima para radios cercanos a 3.5 \AA , e independiente de la quiralidad del nanotubo. Los nanotubos con radio menor a $\sim 4.2 \text{ \AA}$ provocan un desplazamiento apreciable de una banda sp_z de la cadena de Mo hacia mayores energías y de las bandas π^* del nanotubo hacia menores, atravesando todas el nivel de Fermi y haciendo que el sistema compuesto sea metálico, independientemente del carácter aislante o metálico del nanotubo. Por tanto, podemos obtener un sistema metálico a partir de dos constituyentes aislantes. La aparición de defectos en la formación de la cadena encapsulada provoca que el canal que esta aporta a la conducción pueda llegar a desaparecer, pero el sistema se mantiene metálico gracias a la contribución de los canales del nanotubo.

Cuando se deposita esta cadena sobre una nanocinta, la energía de enlace disminuye al acercar la cadena al borde de la nanocinta. La cadena depositada en su posición más estable (al borde de la nanocinta) afecta fuertemente a las propiedades magnéticas del sistema. El momento magnético de los átomos de C más próximos al borde de la cadena desaparecen, mientras que los de los átomos del otro borde se mantienen casi inalterados. El sistema resultante presenta un canal de conducción para cada componente de espín, debido a una banda sp_z de la cadena, más un canal para una sola componente de espín, debido a la polarización de la banda π^* de la nanocinta. Este sistema es un candidato importante a válvula de espín, especialmente si defectos estructurales en la formación de la cadena de Mo provocaran (como ocurre en el caso encapsulado) la desaparición de la transmisión a través de sus canales, dejando inalterado el proveniente de la nanocinta.

También hemos estudiado sistemas con cadenas monoatómicas de Fe. Estas cadenas son fuertemente magnéticas, con acople ferromagnético entre átomos vecinos, y la estructura de su estado fundamental es ligeramente dimerizada debido a una distorsión de tipo Peierls. Tanto el estado fundamental como la cadena dimerizada son metálicos, con un ancho canal de tipo sp_z para ambas componentes de espín y varios canales más localizados (de tipo d) para la componente de espín minoritaria en torno al nivel de Fermi. La nanocinta de grafeno saturada con Fe en sus bordes,

formando cadenas, ha sido propuesta por Ong *et al.* como un sistema candidato a presentar propiedades magnetorresistivas o de filtrado de espín. Sin embargo, el cálculo de sus propiedades de transporte, realizado en esta tesis, indica que la hibridación entre los estados de la nanocinta y los estados d de la cadena provoca una importante disminución de los canales de transporte asociados a dichos estados; de forma que son los estados sp_z de la cadena y π de la nanocinta, presentes para ambas componentes de espín, los que rigen el transporte del sistema, por lo que no aparecen efectos espintrónicos relevantes. Para conservar las propiedades espintrónicas de la cadena monoatómica de Fe aislada, esta debe encontrarse en un entorno en el que sufra una débil hibridación, como podría ser encapsulada dentro de un nanotubo.

Cerramos este primer bloque de la tesis con un análisis del efecto de sistemas magnéticos finitos sobre las propiedades de transporte de una nanocinta. Como sistemas magnéticos, utilizamos agregados de Fe y de Ni. En todos los casos estudiados se verifica que las posiciones del agregado más cercanas al borde de la nanocinta provocan una importante disminución en la transmisión en las regiones de energía en las que existe más de un canal de conducción proveniente de la nanocinta. Las posiciones más centrales aportan estados electrónicos más cercanos al nivel de Fermi, que pueden provocar una caída importante en la transmisión en el mismo para la nanocinta con acople ferromagnético entre sus bordes (metálica), y por tanto efectos interesantes de filtrado de espín. Esto es lo que ocurre en el sistema con la estructura Ni₄, en el que la relación entre la transmisión en el nivel de Fermi para la componente de espín mayoritaria y para la minoritaria es ~ 100 .

Respecto a los sistemas magnéticos finitos, hemos estudiado sistemas binarios de metales de transición en el capítulo 5. En concreto, hemos estudiado sistemas de Mo combinado con un metal de transición $3d$ ferromagnético (Fe, Co o Ni), con un total de 4 átomos. Encontramos una fuerte tendencia del Mo a formar dímeros, que aportan una estabilidad extra a las estructuras de baja dimensionalidad (al igual que ocurre en los sistemas puros de Mo). Especialmente relevante es el estado fundamental de los sistemas Mo₂X₂ (X=Fe, Co, Ni), formados por un dímero de Mo no magnético separando dos átomos magnéticos X y estructura lineal. El momento magnético total de cada sistema en su estado fundamental es nulo por el acople antiferromagnético entre los átomos X. Sin embargo, cada estructura tiene un isómero de espín con acople ferromagnético, a 10, 7 o 1 meV y momento magnético total 6, 4 o 2 μ_B según X=Fe, Co o Ni. Estos sistemas lineales pueden verse como el límite atómico de los sistemas de multicapas en los que capas magnéticas pueden presentar diferentes acoples magnéticos entre sí por la presencia de una capa separadora, y que son la base de los experimentos de magnetorresistencia gigante y de los sistemas de grabación magnética modernos.

Para determinar la potencialidad de estos sistemas lineales en el ámbito de la electrónica molecular, los hemos conectado a superficies de Au, que hacen el papel de electrodos, y realizamos un cálculo de las propiedades de transporte del sistema completo. Los sistemas con acople antiferromagnético entre los átomos X permiten el paso de corrientes iguales para ambas componentes de espín a voltajes muy bajos, pero al aumentar el voltaje estas corrientes difieren debido a que, aunque la densidad de estados total de la nanoestructura es simétrica, no lo son las de cada componente de espín por separado. En el caso ferromagnético, los diferentes estados para cada componente de espín permiten que las corrientes sean distintas, incluso a voltaje cero. Esto permite que aparezcan efectos de filtrado de espín, que son especialmente relevantes para el sistema Mo_2Fe_2 y bajos voltajes. Por otro lado, aunque existen diferencias entre las corrientes para cada acople magnético en cada componente de espín, estas tienden a compensarse, de forma que no aparecen efectos magnetorresistivos importantes, salvo un pequeño efecto en el caso de Mo_2Fe_2 a bajos voltajes.

En resumen, hemos realizado simulaciones para el análisis de las propiedades de transporte de un amplio, y sobre todo diverso, número de sistemas. En algunos casos los resultados obtenidos han sido coherentes con lo que "esperábamos" obtener, mientras que en otros han resultado completamente sorprendentes, lo que nos ha permitido aprender aún más sobre este tipo de sistemas. Los resultados aquí presentados, sean o no relevantes en el desarrollo tecnológico del futuro, deberían servir como referencia para el estudio de otros sistemas de interés que surjan en la comunidad científica en los próximos años.

6.2. English version

In this work we have made a number of "computational experiments" to analyze and to understand the electronic, magnetic and transport properties of different quantum systems. All these calculations were made *ab initio*, that is, without introducing any kind of parameter adjustable to experiments, and with the SIESTA and SMEAGOL codes, based on the DFT theory and the Green's functions formalism. These codes use pseudopotentials and localized basis sets (linear combination of atomic orbitals), which allow us to make accurate calculations with a moderate computational cost.

All the studies in this thesis can be grouped in two big blocks. On the one hand, the characterization of low dimensional systems (periodic or with a scattering region), as the first step in the search of materials suitable for the creation of the nanometric electronic devices of the future. Inside this group are the works presented in chapters 3 and 4. On the other hand, the study of magnetic structures of a

few atoms that could present magnetoresistive effects, similar to those found in multilayers of magnetic elements, which are the basis of the modern magnetic storage systems. Inside this group are the works presented in chapter 5.

Regarding the low dimensional systems, we start studying monoatomic chains in chapter 3 which, although not stable by themselves, can be used as reference in the study of more complex systems in chapter 4. We have studied Mo wires, whose ground state is strongly dimerized, nonmagnetic, and with insulating electrical behavior. This dimerization appears also in small finite Mo structures, and is due to the formation of strong covalent bonds between d electrons, due to the half filling of these orbitals in the isolated atom. In contrast, Mo wires with equidistant atoms and the same lattice constant are metallic, with 6 transmission channels at the Fermi level, which appear due to the closure of the gaps that the dimerization causes over the energy bands. The formation of dimers in the equidistant wire dramatically affects the electronic properties of the wire, decreasing the transmission at the Fermi level below $1 G_0$.

These monoatomic Mo wires maintain their dimerized structure when they are encapsulated inside carbon nanotubes or deposited on nanoribbons. The smaller nanotubes able to encapsulate these wires have a radius of $\sim 2.8 \text{ \AA}$. The insertion energy of the wire inside the nanotube is minimal for radii near 3.5 \AA , and independent of the chirality of the nanotube. The nanotubes with radii shorter than $\sim 4.2 \text{ \AA}$ cause a significant displacement of a sp_z band from the wire to higher energies, and of the π^* bands from the nanotube to lower energies, crossing all of them the Fermi level and making the whole system metallic, regardless of the insulating or metallic character of the nanotube. Therefore, we can obtain a metallic system from two isolating constituents. The appearance of defects in the formation of the encapsulated wire can eventually eliminate its conduction channel, but the system remains metallic thanks to the contribution of the channels from the nanotube.

When this wire is deposited on a nanoribbon, the binding energy decreases as the wire moves closer to an edge of the nanoribbon. The wire deposited on its ground state (at the edge of the nanoribbon) strongly affects the magnetic properties of the system. The magnetic moment of the C atoms closer to the edge of the wire disappear, meanwhile the ones of the atoms at the other edge remain almost unchanged. The resulting system presents a conduction channel for each spin component, due to the sp_z band of the wire, plus one channel for only one spin component, due to the polarization of the π^* band from the nanoribbon. This system is an important candidate to spin valve, specially if structural defects in the formation of the wire provoke (as in the encapsulated case) the disappearance of the transmission through its channels, leaving the one from the nanoribbon almost unaffected.

We have also studied systems with monoatomic Fe wires. These wires are strongly magnetic, with a ferromagnetic coupling between neighboring atoms, and the structure of their ground state is slightly dimerized, due to a Peierls distortion. Both the ground state and the dimerized wire are metallic, with a wide sp_z channel for both spin components and several more localized d channels only for the minority spin component around the Fermi level. The graphene nanoribbon saturated with Fe at the edges (forming wires) has been proposed by Ong *et al.* as a candidate system to show magnetoresistive or spin-filtering effects. However, the calculation of its transport properties, done in this thesis, indicates that the hybridization between the states from the nanoribbon and the d states from the wire provokes an important decrease in the transport channels associated with these states, so the sp_z states from the wire and the π states from the nanoribbon, all of them present for both spin components, are the ones governing the transport of the system, so no relevant spintronic effects occur. To preserve the spintronic properties of the isolated monoatomic Fe wire, this must exist on an environment where it suffers low hybridization, as it could be encapsulated inside a carbon nanotube.

We close this first block of the thesis with a study of the effect of finite magnetic nanostructures on the transport properties of a nanoribbon. As magnetic systems, we use clusters of Fe and Ni. In all the studied cases it is verified that the positions of the finite cluster closer to the edge of the nanoribbon induce an important decrease in the transmission at the energy regions where there is more than one conduction channel from the nanoribbon. The more centered positions introduce states closer to the Fermi level, which can cause an important drop in the transmission for the nanoribbon with ferromagnetic coupling between its edges (metallic), and therefore interesting spin-filtering effects. This is what happens in the system with the Ni_4 structure, in which the relation between the transmission at the Fermi level for the majority spin component and for the minority one is ~ 100 .

As regards to the finite magnetic systems, we have studied binary clusters of transition metals in chapter 5. Specifically, we have studied 4 atom-systems with Mo combined with a $3d$ ferromagnetic transition metal (Fe, Co or Ni). We have found a strong tendency of Mo to form dimers, which provides an extra stability to low dimensional structures (as it happens in pure Mo nanostructures). Particularly relevant is the ground state of the Mo_2X_2 ($\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) systems, formed by a nonmagnetic Mo dimer separating two magnetic X atoms and with linear structure. The total magnetic moment of each system on its ground state is zero due to the antiferromagnetic coupling between X atoms. However, each structure has a spin isomer with ferromagnetic coupling between its X atoms at 10, 7 or 1 meV in energy and with a total magnetic moment of 6, 4 or 2 μ_B , for $\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}$ or Ni , respectively. These linear nanostructures can be seen as the atomic limit of the multilayer systems where magnetic layers can present different magnetic couplings between them due to

the presence of a spacer layer, and which are the basis of the giant magnetoresistance experiments and of the modern magnetic recording devices.

To determine the capabilities of these linear nanostructures in the field of molecular electronics, we have attached them to Au surfaces, which play the role of electrodes, and performed a calculation of the transport properties of the whole system. The clusters with antiferromagnetic coupling between X atoms allow the passage of equal currents for both spin components at very low voltage, but as increasing the voltage these currents differ because, although the total density of states of the nanostructure is symmetric, the ones for each spin component separately are not. In the ferromagnetic case, the different states for each spin component make currents to be different, even at zero voltage. This allows spin-filtering effects to appear, which are particularly relevant for the Mo_2Fe_2 cluster and low voltage. Furthermore, although differences between the current for each magnetic coupling with each spin component exists, these tend to cancel, so no relevant magnetoresistive effects appear, except for a small amount in the case of Mo_2Fe_2 at low voltages.

In summary, we have performed simulations for the analysis of the transport properties of a broad, and specially diverse, number of systems. In some cases the results have been consistent with what we "expected" to obtain, while in other cases they have been completely surprising, which allowed us to learn even more about these kind of systems. The results presented here, whether or not relevant for the future technological development, should serve as reference for the study of other systems of interest that may arise in the scientific community in the coming years.

Apéndice A

Sistemas de carbono

A.1. Introducción

El carbono (de símbolo químico C) es uno de los elementos con las propiedades más fascinantes e intrigantes de la naturaleza. Químicamente está caracterizado por un número atómico $Z=6$ y 4 electrones en la capa de valencia, capaces de colocarse en orbitales híbridos de tipo sp , sp^2 o sp^3 . Esta hibridación, unida a su facilidad para combinarse con otros átomos pequeños, da lugar a una gran variedad de sistemas basados en carbono con un amplio rango de propiedades estructurales, mecánicas, ópticas...

Dependiendo de las condiciones de formación, puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas. A nivel macroscópico puede tomar una estructura cristalina hexagonal, formando grafito (uno de los materiales más blandos y baratos de la naturaleza) o una estructura isométrica-hexoctaédrica, formando diamante (el material más duro de la naturaleza y uno de los más caros). A temperatura ambiente es el grafito el estado más estable, por lo que el diamante evoluciona a grafito, aunque esta transición es tan lenta que resulta prácticamente indetectable.

La lista de aplicaciones cotidianas de sistemas basados en C es casi interminable. El C es el pilar básico de la química orgánica, por lo que forma parte de todos los seres vivos. También se emplea como elemento de aleación principal en la formación de aceros. La fibra de carbono permite fabricar sistemas con propiedades mecánicas similares al acero pero mucho más ligeras. El carbón activo se emplea en sistemas de filtrado y purificación de agua. Combinado con hidrógeno forma los hidrocarburos presentes en los combustibles fósiles como el petróleo o el gas natural. El isótopo radiactivo ^{14}C , de vida media 5730 años, se utiliza en datación de sistemas orgánicos.

A nivel microscópico, el descubrimiento y caracterización del grafeno, así como de los nanotubos y las nanocintas, abre una nueva puerta al uso del carbono como uno de los pilares fundamentales de la tecnología del futuro. Aunque algunos de estos sistemas se conocen desde mediados del siglo XX, su estudio como base de nuevos sistemas electrónicos es bastante más reciente. En los siguientes apartados se detallan la estructura y propiedades electrónicas de cada uno de estos sistemas.

A.2. Láminas de grafeno

Una de las mayores razones por las que el C es capaz de formar un abanico tan amplio de estructuras es la facilidad que tienen sus orbitales de valencia s y p para combinarse, formando orbitales híbridos. La combinación de un orbital s con otro p da lugar a 2 orbitales híbridos sp , con orientación lineal, junto con otros 2 orbitales p que permanecen inalterados. Este tipo de orbitales da lugar a estructuras lineales como la del acetileno (C_2H_2). La combinación de un orbital s con los 3 orbitales p produce a orbitales híbridos sp^3 , que apuntan a los 4 vértices de un tetraedro desde su centro. Este tipo de orbitales genera estructuras volúmicas como el diamante y también estructuras orgánicas como el metano (CH_4). En el caso de combinar un orbital s con 2 p obtenemos orbitales híbridos sp^2 que apuntan a los vértices de un triángulo equilátero desde su centro, más un orbital perpendicular p (o π). Este es el tipo de hibridación presente en el grafito, formado por láminas con estructura hexagonal apiladas y conectadas a través de los orbitales π , y también en las láminas de grafeno.

El grafeno consiste en un teselado hexagonal (tal y como se muestra en la figura A.1) de átomos de C a lo largo de una superficie plana. La fuerte interacción entre los átomos de C a través de la hibridación sp^2 hace que sea un material con una resistencia mecánica excepcional, unas 200 veces mayor a la del acero y cercana a la del diamante [96]. Además, es un material muy ligero, de peso similar al de la fibra de carbono. Desde el punto de vista electrónico, el grafeno presenta propiedades ideales para ser utilizado como componente en dispositivos electrónicos (IBM ha sido capaz de crear transistores basados en grafeno capaces de operar a 300 GHz [97]).

En la figura A.1 se muestra la estructura, vectores de red y celda unidad de una lámina de grafeno. La celda unidad incluye 2 átomos de C y los vectores de red generan una red hexagonal. En coordenadas cartesianas, estos vectores se pueden escribir como:

$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{u}_x + \frac{1}{2}a\vec{u}_y, \quad \vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{u}_x - \frac{1}{2}a\vec{u}_y \quad (\text{A.1})$$

donde a es la altura de la celda unidad. Podemos obtener los vectores \vec{b}_i de la red recíproca a partir de:

$$\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (\text{A.2})$$

Con esta condición, los vectores de la red recíproca resultan:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\vec{u}_{kx} + \frac{2\pi}{a}\vec{u}_{ky}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\vec{u}_{kx} - \frac{2\pi}{a}\vec{u}_{ky} \quad (\text{A.3})$$

Con estos vectores se genera una red recíproca hexagonal, con una orientación perpendicular a la de la red real, y en la que la primera zona de Brillouin tiene la forma de un hexágono. Los niveles de energía asociados a los orbitales híbridos sp^2

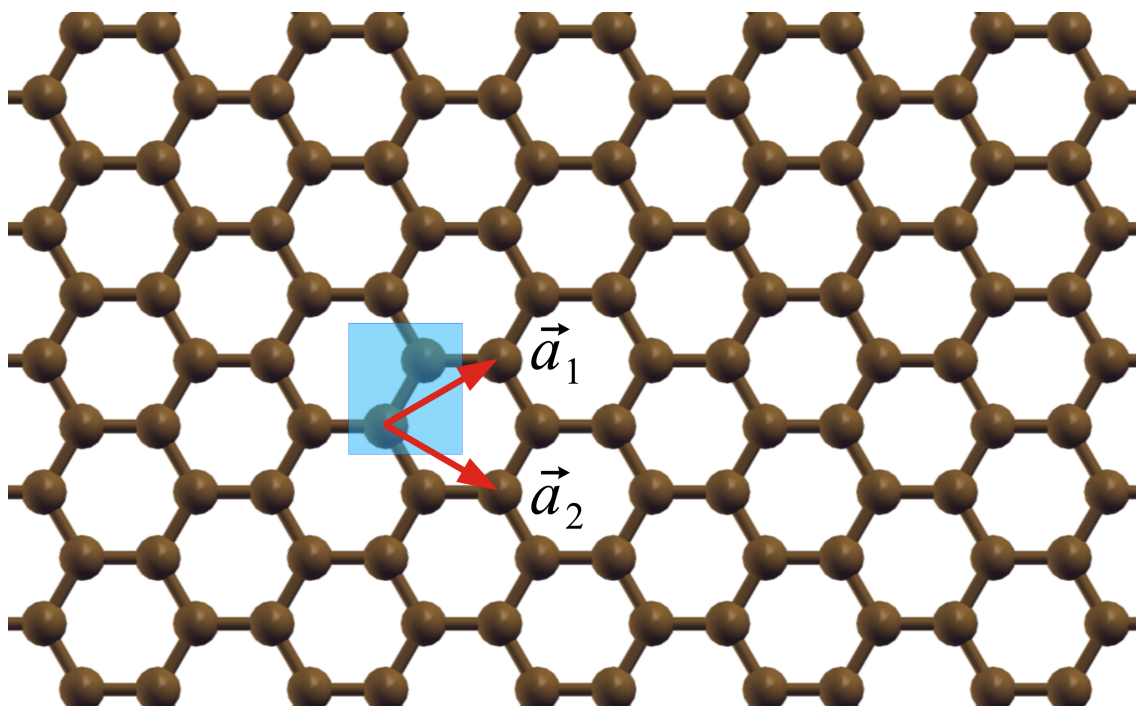


Figura A.1: Estructura hexagonal de una lámina de grafeno. Las flechas representan los vectores generadores de la red y la región sombreada en azul indica la celda unidad.

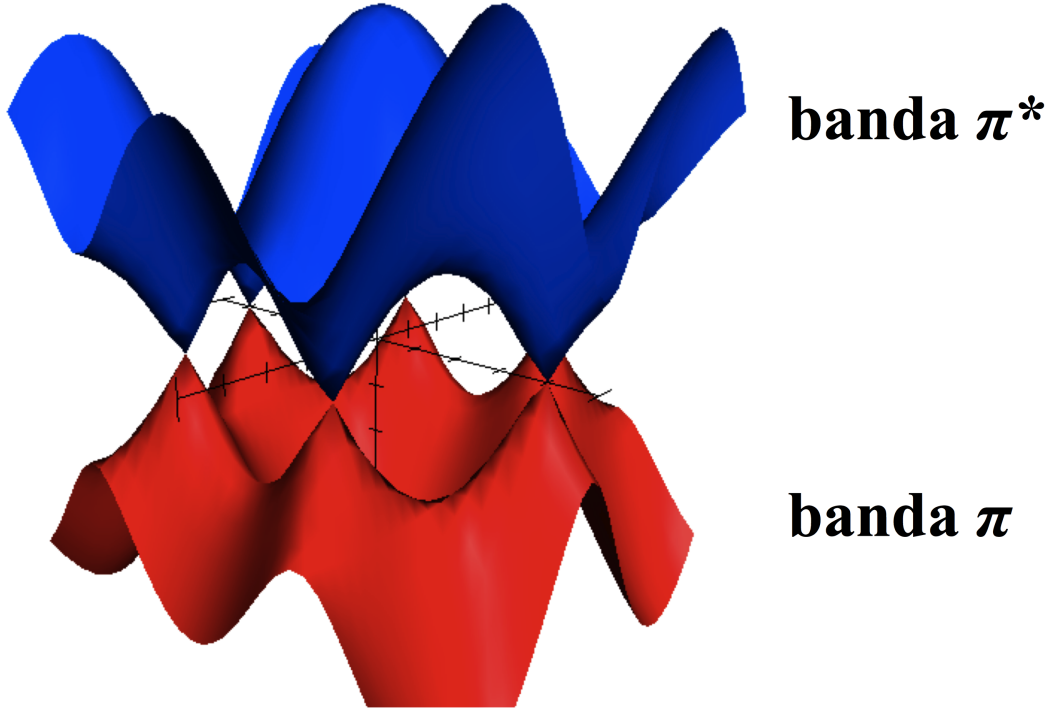


Figura A.2: Bandas de energía bidimensionales de una lámina de grafeno respecto al nivel de Fermi. A temperatura cero, la banda inferior (debida a los orbitales π enlazantes) se encuentra completamente ocupada y la banda superior (debida a los orbitales π^* antienlazantes) se encuentra completamente vacía.

están muy por debajo (o por encima) del nivel de Fermi, debido al fuerte enlace entre los átomos de C en sus direcciones. Por tanto, en un entorno del nivel de Fermi es suficiente con considerar el efecto de los orbitales π , menos afectados por el enlace, para describir la estructura de bandas. Utilizando un método de ligaduras fuertes se puede deducir que las bandas de energía creadas por estos estados tienen una dependencia con \vec{k} de la forma (en torno al nivel de Fermi) [98]:

$$E(\vec{k}) = \pm \sqrt{\gamma_0^2 \left(1 + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \Delta \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \right)} \quad (\text{A.4})$$

Estas bandas de energía están representadas en la figura A.2. La banda inferior está completamente ocupada y la banda superior está completamente vacía, pero ambas entran en contacto en los puntos en los que la raíz es nula, por lo que el

sistema es metálico. Los puntos de contacto dentro de la primera zona de Brillouin se pueden escribir como:

$$\left(0, \frac{4\pi}{3a}\right), \left(0, -\frac{4\pi}{3a}\right), \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a}\right), \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{3a}\right), \left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a}\right), \left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{3a}\right) \quad (\text{A.5})$$

En un pequeño entorno de cada uno de estos puntos la energía de las bandas se puede escribir como

$$E = \pm \hbar v_F \left| \vec{k} - \vec{k}_0 \right| \quad (\text{A.6})$$

donde $v_F = 10^6 m/s$ es la velocidad de Fermi [99]. Esta relación lineal implica que la masa efectiva de electrones y huecos es nula en un entorno de estos puntos. Por ello, estos puntos se denominan puntos de Dirac, ya que en su entorno electrones y huecos se comportan como partículas relativistas descritas por la ecuación de Dirac.

Con todo esto, el grafeno presenta una alta movilidad electrónica, y por tanto una baja resistividad, y es uno de los mayores candidatos como base de sistemas electrónicos a la hora de dar el salto en el tamaño de micro a nano.

A.3. Nanotubos de carbono

Un nanotubo de carbono se puede ver como la estructura resultante de enrollar una (o varias) lámina de grafeno en la dirección de un vector cualquiera la red. Las propiedades del sistema dependerán de esta dirección de enrollado. Se define el vector quiral o de quiralidad (figura A.3)

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (\text{A.7})$$

como el vector que marca la dirección de enrollado del nanotubo. Además, el nanotubo se generaría (teóricamente) cortando perpendicularmente la lámina de grafeno en los extremos del vector \vec{C}_h , por lo que su módulo da una medida del grosor del nanotubo. En general, se suelen caracterizar los nanotubos por las componentes de su vector de quiralidad (n, m) , a lo que llamamos simplemente quiralidad. En la figura A.3 se muestran distintos tipos de nanotubos en función de su quiralidad. Los nanotubos con uno de los valores de quiralidad nulo $(n,0)$ se denominan de tipo

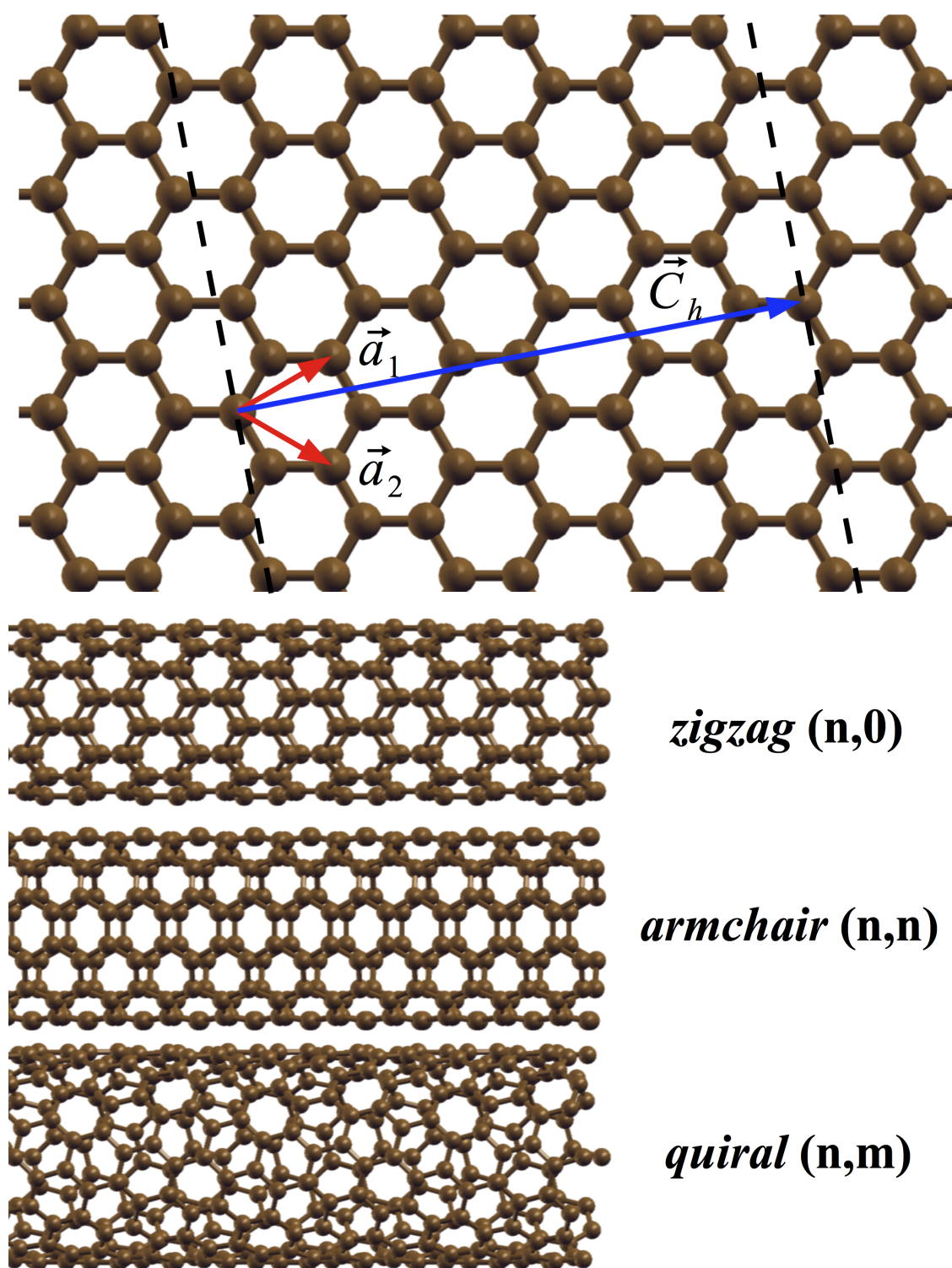


Figura A.3: Formación y clasificación de los diferentes nanotubos en función de su vector quiral \vec{C}_h y de su quiralidad (n, m) .

zigzag por la forma que tienen los átomos del borde de un corte transversal a su longitud. De igual forma, se denomina nanotubos *armchair* a los nanotubos con $m = n$ (n, n), por la forma que toman los átomos de C del borde, similar a la de un sillón. En general, el resto de nanotubos (n, m) se denominan simplemente quirales.

Las bandas de energía del nanotubo (unidimensionales) se pueden obtener como sub-bandas de las bandas de energía del grafeno (bidimensionales) al imponer la condición de periodicidad por el vector de quiralidad:

$$\vec{C}_h \vec{k} = 2\pi p \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\sqrt{3}a}{2} (m+n) k_x + \frac{a}{2} (m-n) k_y = 2\pi p \quad (\text{A.9})$$

Para cada nanotubo con unos valores fijos n y m , esta ecuación genera una familia de rectas en el espacio recíproco, dependiendo del valor de p y separadas uniformemente una distancia d (figura A.4):

$$d = \frac{2\pi}{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (\text{A.10})$$

Las bandas del nanotubo serán la unión de las bandas de cada una de las sub-bandas generadas con estas condiciones de periodicidad. Al aumentar el radio del nanotubo (índices n y m) disminuye la distancia entre las rectas de la familia de la ecuación A.9 y aumenta su concentración, por lo que existen más sub-bandas dentro de la primera zona de Brillouin del grafeno y aumenta el número de bandas del nanotubo en torno al nivel de Fermi.

Las propiedades de transporte de un nanotubo dependerán de la forma de las sub-bandas del grafeno que incluya. En general, un nanotubo será metálico si alguna de las sub-bandas incluye alguno de los puntos en los que las bandas π y π^* del grafeno entraban en contacto (puntos de Dirac, ecuación A.5). Estos puntos coinciden con los vértices de la primera zona de Brillouin hexagonal del grafeno representada en la figura A.4. Por razones de simetría, si uno de estos puntos verifica la ecuación A.9, todos ellos lo hacen. Por lo tanto, es suficiente con verificar uno de ellos cualquiera, por ejemplo, el punto $(0, \frac{4\pi}{3a})$:

$$\frac{\sqrt{3}a}{2} (m+n) 0 + \frac{a}{2} (m-n) \frac{4\pi}{3a} = 2\pi p \quad (\text{A.11})$$

$$(m - n) = 3p \quad (\text{A.12})$$

Así, los nanotubos serán metálicos solamente cuando la diferencia entre sus índices de quiralidad sea un múltiplo de 3. En los casos de la figura A.4, son metálicos los nanotubos (5,5) y (6,3), y no lo es el (8,0). En general, todos los nanotubos *armchair* son metálicos, mientras para los nanotubos *zigzag* solo los $(n,0)$ con $n=3p$ lo son. En los nanotubos con $n - m \neq 3p$ existe un gap entre la banda de conducción y de valencia que disminuye al aumentar el radio del nanotubo, ya que la mayor concentración de sub-bandas en la primera zona de Brillouin hace que algunas rectas de la familia de la ecuación A.9 se acerquen cada vez más, sin contactar, a los vértices en los que el gap es nulo. En concreto, cuando el radio es suficientemente grande (alrededor de 3 nm), el gap de los nanotubos es tan pequeño que, a temperatura ambiente, puede ser vencido por agitación térmica y el sistema se comporta como si fuera metálico.

En este análisis no se ha tenido en cuenta la curvatura del nanotubo, solamente se ha impuesto su periodicidad a una lámina de grafeno. El efecto de la curvatura es despreciable para nanotubos de gran radio, pero no lo es para los nanotubos más estrechos. Su principal efecto es la aparición de un solapamiento entre los orbitales híbridos sp^2 , orientados según las direcciones del plano del grafeno, y los orbitales π perpendiculares a dicho plano. Este solapamiento provoca la apertura de un pequeño gap (del orden de meV) en torno al nivel de Fermi (excepto para nanotubos *armchair*).

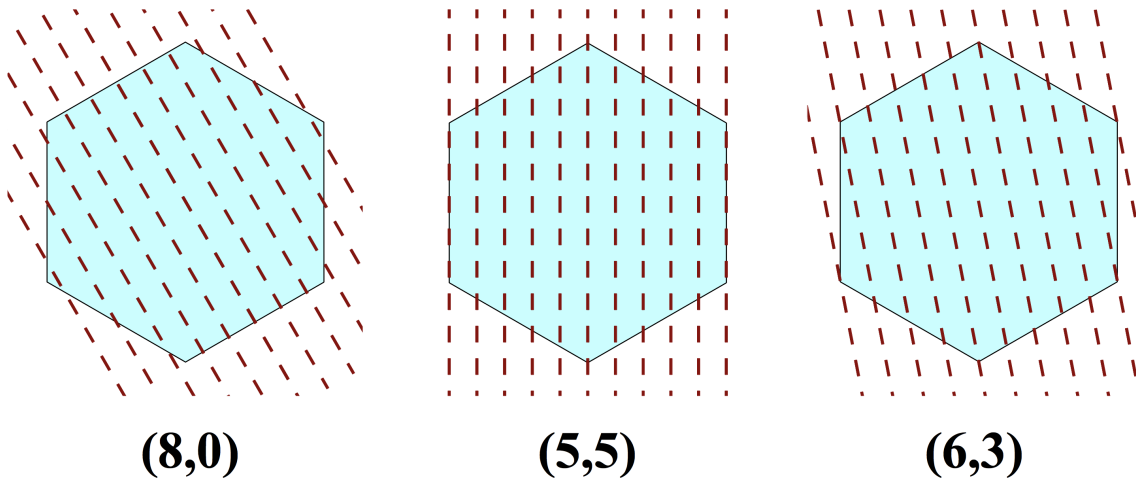


Figura A.4: Primera zona de Brillouin de una lámina de grafeno (región azul) y familia de rectas que definen las sub-bandas de diferentes nanotubos (líneas discontinuas).

Frente al grafeno, los nanotubos presentan varias ventajas. Los nanotubos son sistemas puramente unidimensionales, habiéndose conseguido crear experimentalmente nanotubos de una longitud del orden del mm. El recorrido libre medio de los electrones en un nanotubo es del orden del μm [100], con lo que se puede conseguir transporte balístico en largos tramos de nanotubo. En algunos nanotubos el ratio encendido-apagado $I_{on}/I_{off} \sim 10^4 - 10^6$, frente al ~ 10 obtenido en grafeno [101]. Esto hace que los nanotubos sean un sistema más apropiado, en teoría, que el grafeno para la fabricación de dispositivos lógicos.

A.4. Nanocintas de grafeno

Una nanocinta puede verse como el resultado de hacer dos cortes paralelos sobre una lámina de grafeno (o como el resultado de desenrollar un nanotubo como los que aparecen en la figura A.3). Estos cortes dejan enlaces libres en los átomos de C de los bordes, que de forma usual se saturan con átomos de H. Denominamos nanocintas de tipo *armchair* a aquellas cuyos cortes generan bordes en forma de sillón (cuyo enrollado produciría nanotubos *zigzag*) y de tipo *zigzag* a aquellas con bordes en forma de *zigzag* (cuyo enrollado produciría nanotubos *armchair*). Los primeros son no magnéticos, y presentan un gap de energía en torno al nivel de Fermi que depende de la anchura de la cinta de forma oscilatoria [102]. Los segundos son magnéticos, y

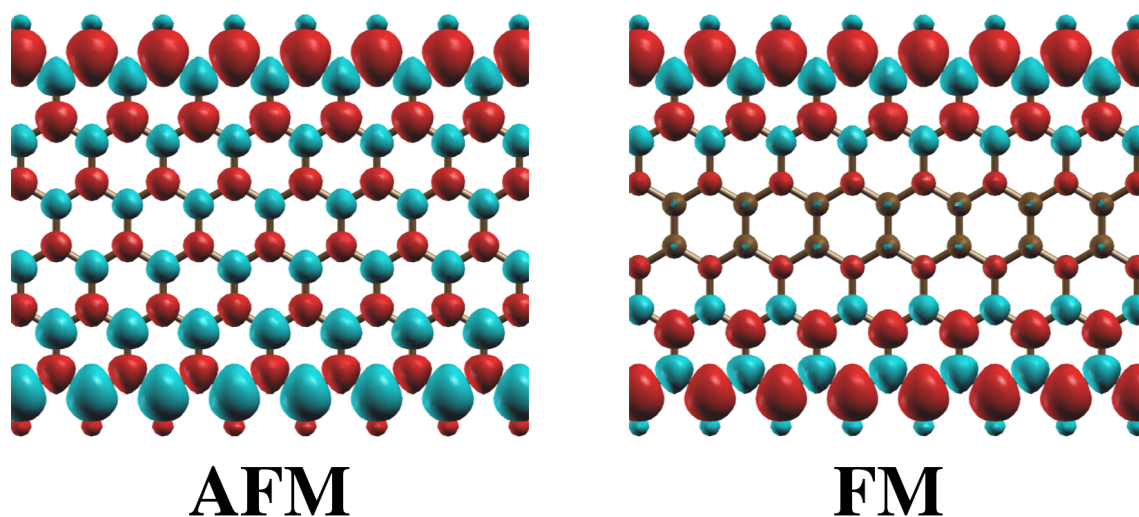


Figura A.5: Nanocinta 6-GNR con acoples AFM y FM entre sus bordes. Sobre la estructura se muestra la densidad de espín, indicando el color rojo zonas mayoritariamente *up* y el color azul claro zonas mayoritariamente *down*.

esas propiedades magnéticas serán determinantes en sus propiedades electrónicas y en su aplicabilidad tecnológica.

Una de las formas de nombrar estas nanocintas es indicando el número n de líneas en *zigzag* que presenta seguido de un guión y las siglas GNR (*Graphene NanoRibbon*). El efecto de los bordes provoca la aparición de un momento magnético local sobre cada átomo de C del borde de alrededor de $0.3 \mu_B$. Este momento magnético induce otros sobre los demás átomos de C, que son menores según nos alejamos del borde. El acople magnético entre los átomos de C de cada extremo por separado es ferromagnético, mientras que el sistema completo presenta dos soluciones magnéticas dependiendo del acople magnético, antiferromagnético (AFM) o ferromagnético (FM), entre ambos bordes. En la figura A.5 se representa una nanocinta 6-GNR con acoplos magnéticos AFM y FM entre sus bordes, junto con la densidad de espín espacial. El acople magnético entre átomos de C vecinos tiende a ser AFM, de forma que la solución AFM consiste en 2 sub-redes, generadas por cada uno de los dos átomos contenidos en la celda unidad del grafeno (figura A.1), con momentos magnéticos orientados de forma opuesta, y el momento magnético total del sistema es nulo. La solución FM presenta una densidad de espín similar a la solución AFM para cada uno de los bordes, pero el acople FM entre los bordes exige una frustración del momento magnético de los átomos de C más centrales. La solución AFM es siempre la más estable por una diferencia de energía que disminuye según aumenta

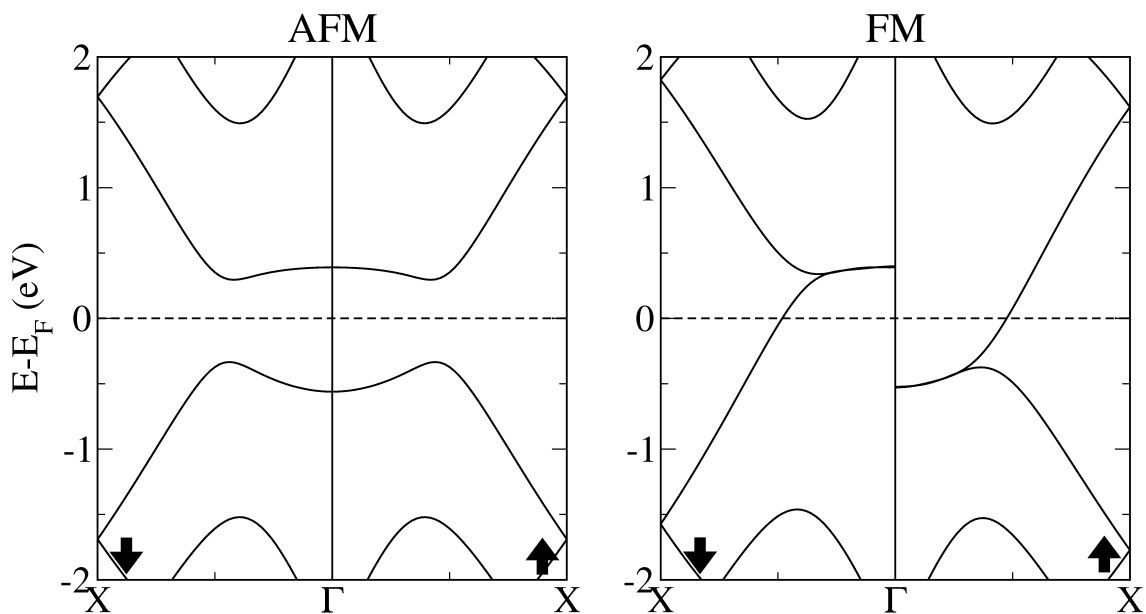


Figura A.6: Estructura de bandas de la nanocinta 6-GNR con acoplos AFM y FM entre sus bordes.

la anchura de la nanocinta, ya que al alejar los átomos centrales del borde disminuye su momento magnético y su frustración magnética es energéticamente menos costosa.

En la figura A.6 se muestra la estructura de bandas de una nanocinta 6-GNR con acoplos AFM y FM entre sus bordes. El caso AFM presenta una estructura de bandas idéntica para ambas componentes de espín y un gap en torno al nivel de Fermi que la hace aislante. Por contra, el caso FM presenta una polarización de las bandas π y π^* , entre las cuales no existe gap energético, y el sistema resultante es metálico. Existe un canal de conducción en el nivel de Fermi para cada componente de espín, por lo que la corriente a bajos voltajes será la misma para cada componente (es decir, no aparecen efectos de filtrado de espín).

Frente a nanotubos y láminas de grafeno, la mayor ventaja que presentan las nanocintas es la aparición del magnetismo en sus bordes. Esto, unido a que se comportan como aislantes en su configuración AFM y como metales en su configuración FM, hace que sea un material con potencial en la creación de sistemas tecnológicos basados en magnetorresistencia, o como interruptores o sensores de campo magnético.

Índice de figuras

1.1. Fenómeno de magnetorresistencia gigante en un sistema de multicapas Fe-Cr-Fe. La forma de la densidad de estados es esquemática y los valores de las corrientes eléctricas son cualitativos.	14
2.1. Esquema de la división del sistema en molécula extendida y electrodos, y de cada uno de estos en capas principales.	43
3.1. Definición del índice de dimerización Δ y valor para el estado fundamental de la cadena monoatómica de Mo y para la cadena equidistante.	47
3.2. Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo con índice de dimerización $\Delta = 0.69$ (estado fundamental).	48
3.3. Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo con índice de dimerización $\Delta = 0.76$	49
3.4. Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo con índice de dimerización $\Delta = 0.82$	50
3.5. Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo con índice de dimerización $\Delta = 0.88$	51
3.6. Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo con índice de dimerización $\Delta = 0.94$	52

3.7. Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo con índice de dimerización $\Delta = 1.00$ (cadena equidistante).	53
3.8. Carga en cada pseudo-orbital cartesiano del átomo de Mo en función del índice de dimerización Δ	54
3.9. Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo equidistante, con distancia interatómica de 3.5 Å y no magnética.	56
3.10. Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo equidistante, con distancia interatómica de 3.5 Å y acople antiferromagnético.	57
3.11. Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión de la cadena monoatómica de Mo equidistante, con distancia interatómica de 3.5 Å y acople ferromagnético.	58
3.12. Coeficientes de transporte del sistema formado por N dímeros de Mo ($N=1-6$) colocados entre electrodos equidistantes. Cada gráfica se presenta acompañada de otra más pequeña con la misma información en escala logarítmica.	60
3.13. Densidad de estados proyectada en el espacio real e integrada en un entorno del nivel de Fermi, sobre los sistemas formados por N dímeros de Mo ($N=1-6$) colocados entre electrodos equidistantes.	61
3.14. Coeficientes de transmisión en el nivel de Fermi del sistema formado por dímeros de Mo entre electrodos metálicos, en función del número de dímeros. La línea punteada indica el ajuste lineal de los puntos representados.	62
3.15. Curvas $I-V$ del sistema formado por N dímeros de Mo ($N=1-6$) colocados entre electrodos equidistantes.	63

- 3.16. Coeficientes de transporte de los sistemas Mo_{2n+1} colocados entre electrodos equidistantes. Distintos colores se utilizan para diferenciar entre las diferentes estructuras estudiadas. Se utilizan líneas continuas para las curvas de componente de espín mayoritaria, y líneas punteadas para las curvas de componente de espín minoritaria. Cada gráfica se presenta acompañada de otra más pequeña con la misma información en escala logarítmica. 65
- 3.17. Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión para cada componente de espín de la cadena de Fe con átomos equidistantes. 67
- 3.18. Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos, estructura de bandas y coeficientes de transmisión para cada componente de espín de la cadena de Fe dimerizada. 68
- 3.19. Coeficientes de transporte (línea continua) a través de un dímero colocado entre electrodos equidistantes, comparados con los canales de transmisión presentes en los electrodos (línea discontinua). 70
- 4.1. Estado fundamental de la cadena monoatómica de Mo dentro de un nanotubo de tipo *zigzag* (9,0) (arriba) y de otro de tipo *armchair* (5,5) (abajo). 79
- 4.2. Energía de inserción en función del radio de nanotubo para el estado fundamental de una cadena de Mo encapsulada dentro de diferentes nanotubos de tipo *zigzag* y *armchair*, tanto sin como con corrección del BSSE. 80
- 4.3. Barrera energética de difusión y longitud del dímero de Mo en función del radio del nanotubo para cadenas de Mo encapsuladas dentro de diferentes nanotubos de tipo *zigzag* y *armchair*. La longitud del dímero en el caso aislado se indica con una línea discontinua. 81
- 4.4. Energía de inserción en función de la distancia media entre átomos de Mo adyacentes para cadenas de Mo dimerizadas de diferentes concentraciones dentro de CNTs (9,0) y (5,5). Cada punto $\text{Mo}_n@m\text{CNT}$ corresponde a n átomos de Mo dentro de m celdas de nanotubo, donde una celda equivale a una celda unidad para nanotubos *zigzag* y a 2 celdas unidad para nanotubos *armchair*. La línea discontinua se corresponde con el caso de la cadena aislada. 82

- 4.5. Energía de inserción en función de la distancia entre átomos de Mo adyacentes para cadenas de Mo equidistantes de diferentes concentraciones dentro de CNTs (9,0) y (5,5). Cada punto $\text{Mo}_n@m\text{CNT}$ corresponde a n átomos de Mo dentro de m celdas de nanotubo, donde una celda equivale a una celda unidad para nanotubos *zigzag* y a 2 celdas unidad para nanotubos *armchair*. 83
- 4.6. Estructura de bandas, densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos y canales de transmisión del sistema formado por una cadena dimerizada de Mo encapsulada dentro de un nanotubo (9,0), comparados con los de sus constituyentes por separado. 85
- 4.7. Estructura de bandas, densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos y canales de transmisión del sistema formado por una cadena dimerizada de Mo encapsulada dentro de un nanotubo (5,5), comparados con los de sus constituyentes por separado. 86
- 4.8. Variación de la carga electrónica por átomo de Mo, respecto a la cadena de Mo dimerizada libre, de la cadena de Mo encapsulada en función del radio del nanotubo de encapsulación (ΔQ , línea continua). La variación de carga se descompone en la de los orbitales longitudinales s y p_z (ΔQ_L , línea punteada) y la de los orbitales transversales p_x , p_y , d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ (ΔQ_T , línea discontinua). 88
- 4.9. Proyección espacial de la densidad de estados en torno al nivel de Fermi de la cadena de Mo encapsulada en un nanotubo (10,0) comparada con la de sus constituyentes por separado. 89
- 4.10. Coeficientes de transmisión del sistema $\text{Mo}_2@1\text{CNT}$ basado en el nanotubo (9,0) con un defecto estructural en la formación de la cadena consistente en la sustitución de un dímero de Mo por un átomo desapareado. Las líneas discontinuas indican los canales de transmisión de los electrodos. 90
- 4.11. Coeficientes de transmisión del sistema $\text{Mo}_2@1\text{CNT}$ basado en el nanotubo (9,0) con un defecto estructural en la formación de la cadena consistente en la ausencia de un dímero de Mo. Las líneas discontinuas indican los canales de transmisión de los electrodos. 91
- 4.12. Estructuras estables de la cadena de Mo soportada sobre una nanocinta 6-GNR. 93

- 4.13. Energía de enlace, tal y como se define en el texto, de los sistemas $\text{Mo}(\alpha)\text{@}n\text{-GNR}$ formados por cadenas de Mo soportados en nanocintas $n\text{-GNR}$, en función de la distancia de la cadena de Mo al centro de la nanocinta. 94
- 4.14. Diferencia de energía entre las soluciones magnéticas del sistema formado por una cadena de Mo soportada sobre nanocintas $n\text{-GNR}$, en función de la distancia de la cadena de Mo al centro de la nanocinta. El primer punto de cada serie indica la diferencia de energía en el caso de la nanocinta aislada (sin Mo). 95
- 4.15. Momento magnético total, por celda unidad, del sistema $\text{Mo}(\alpha)\text{@}n\text{-GNR}$ en sus configuraciones magnéticas AFM y FM en función de la distancia de la cadena al centro de la nanocinta. Las líneas discontinuas indican el momento magnético del sistema $n\text{-GNR}$ aislado para cada uno de los acoples magnéticos. 96
- 4.16. Momento magnético localizado sobre cada átomo de C situado a los bordes de la nanocinta y sobre átomos de Mo, para las configuraciones magnéticas AFM y FM, respecto a la distancia de la cadena respecto al centro de la nanocinta. C_p se refiere al átomo de C del borde más próximo a la cadena de Mo, y C_l al átomo de C del borde más lejano. Se indica, sobre la etiqueta "sin Mo", el momento magnético de los átomos de C del sistema $n\text{-GNR}$ aislado. 97
- 4.17. Estructura de bandas de los sistemas $\text{Mo}(\alpha)\text{@}5\text{-GNR}$ con diferentes acoples magnéticos, comparados con la estructura de bandas de la nanocinta libre 5-GNR. 99
- 4.18. Polarización de espín de la densidad de carga de la nanocinta 6-GNR saturada con Mo en sus bordes, comparada con la nanocinta saturada con H con acoples AFM y FM entre sus bordes. Las regiones rojas indican densidad de carga mayoritariamente *up*, y las regiones azul claro regiones de carga mayoritariamente *down*. 102
- 4.19. Estructura de bandas, canales de transmisión y densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales atómicos del sistema formado por una nanocinta 6-GNR con cadenas de Mo saturando sus bordes. . . . 103
- 4.20. Estructura de la nanocinta 4-GNR saturada con átomos de Fe en los bordes. 105
- 4.21. Densidad de estados proyectada sobre pseudo-orbitales cartesianos para cada una de las cadenas de Fe de los bordes del sistema de la figura 4.20, en función del acople entre los bordes. 106

- 4.22. Descomposición de la nanocinta 4-GNR saturada con Fe en sus componentes. Las flechas indican el momento magnético localizado sobre cada átomo. Los momentos magnéticos sobre los átomos de C de los bordes están ampliados para hacerlos más apreciables. Se indica, para cada componente de espín, la componente de cada parte (mayoritaria M o minoritaria m) que contribuye a ella. La leyenda M/m indica que ambas componentes de espín son equivalentes. 107
- 4.23. Canales de transmisión de la nanocinta 4-GNR saturada con Fe, con acoples AFM y FM entre sus bandas (líneas negras) comparadas con los valores obtenidos a partir del modelo propuesto en el texto y en la figura 4.22 (línea roja). 108
- 4.24. Posiciones más estables de las estructuras Fe_n ($n=1-4$) soportadas sobre una nanocinta 10-GNR. 111
- 4.25. Coeficientes de transmisión (línea roja continua) comparados con los canales de transmisión de los electrodos (línea negra discontinua) de los sistemas formados por una estructura Fe_n ($n=1-4$) en su posición más estable soportada sobre una nanocinta 10-GNR con acoples AFM y FM entre sus bordes. 112
- 4.26. Densidad de estados proyectada sobre los átomos de Fe de las estructuras Fe_n ($n=1-4$) en su posición más estable soportada sobre una nanocinta 10-GNR con acoples AFM y FM entre sus bordes. 113
- 4.27. Posiciones más estables de las estructuras Ni_n ($n=1-4$) soportadas sobre una nanocinta 10-GNR. 116
- 4.28. Coeficientes de transmisión (línea roja continua) comparados con los canales de transmisión de los electrodos (línea negra discontinua) de los sistemas formados por una estructura Ni_n ($n=1-4$) en su posición más estable soportada sobre una nanocinta 10-GNR con acoples AFM y FM entre sus bordes. 118
- 4.29. Densidad de estados proyectada sobre los átomos de Ni de las estructuras Ni_n ($n=1-4$) en su posición más estable soportada sobre una nanocinta 10-GNR con acoples AFM y FM entre sus bordes. 119

- 5.1. Estructuras estables del sistema Mo_3Fe , en orden de mayor a menor estabilidad. Las esferas azules representan átomos de Mo y las esferas rojas representan átomos de Fe. Bajo cada estructura se muestra su energía relativa a la estructura más estable y su momento magnético total. Las flechas indican la magnitud, dirección y sentido de los momentos magnéticos atómicos. Esta magnitud también se incluye de forma numérica al lado de cada átomo. Algunos momentos magnéticos son demasiado pequeños para apreciarse en la figura. 129
- 5.2. Estructuras estables del sistema Mo_2Fe_2 , en orden de mayor a menor estabilidad. Las esferas azules representan átomos de Mo y las esferas rojas representan átomos de Fe. Bajo cada estructura se muestra su energía relativa a la estructura más estable y su momento magnético total. Las flechas indican la magnitud, dirección y sentido de los momentos magnéticos atómicos. Esta magnitud también se incluye de forma numérica al lado de cada átomo. Algunos momentos magnéticos son demasiado pequeños para apreciarse en la figura. 130
- 5.3. Estructuras estables del sistema MoFe_3 , en orden de mayor a menor estabilidad. Las esferas azules representan átomos de Mo y las esferas rojas representan átomos de Fe. Bajo cada estructura se muestra su energía relativa a la estructura más estable y su momento magnético total. Las flechas indican la magnitud, dirección y sentido de los momentos magnéticos atómicos. Esta magnitud también se incluye de forma numérica al lado de cada átomo. Algunos momentos magnéticos son demasiado pequeños para apreciarse en la figura. 132
- 5.4. Densidad de estados proyectada sobre los psuedo-orbitales de tipo s , p y d para los sistemas Mo_2Fe_2 lineales con acoples antiferromagnético (AFM) y ferromagnético (FM) respectivamente. El estado ocupado más alto en energía (HOMO) y el estado desocupado más bajo (LUMO) se muestran para cada sistema y cada componente de espín proyectados en el espacio real. 134
- 5.5. Estructuras estables del sistema Mo_2Co_2 , en orden de mayor a menor estabilidad. Las esferas azul oscuro representan átomos de Mo y las esferas azul claro representan átomos de Co. Bajo cada estructura se muestra su energía relativa a la estructura más estable y su momento magnético total. Las flechas indican la magnitud, dirección y sentido de los momentos magnéticos atómicos. Esta magnitud también se incluye de forma numérica al lado de cada átomo. Algunos momentos magnéticos son demasiado pequeños para apreciarse en la figura. . . . 137

- 5.6. Estructuras estables del sistema Mo_2Ni_2 , en orden de mayor a menor estabilidad. Las esferas azules representan átomos de Mo y las esferas verdes representan átomos de Ni. Bajo cada estructura se muestra su energía relativa a la estructura más estable y su momento magnético total. Las flechas indican la magnitud, dirección y sentido de los momentos magnéticos atómicos. Esta magnitud también se incluye de forma numérica al lado de cada átomo. Algunos momentos magnéticos son demasiado pequeños para apreciarse en la figura. 139
- 5.7. Densidad de estados, proyectada sobre cada átomo y para cada componente de espín, para las estructuras lineales libres de Mo_2Fe_2 , Mo_2Co_2 y Mo_2Ni_2 con acoples AFM y FM entre los bordes. Los subíndices L y R sirve para diferenciar entre átomos de la parte izquierda o derecha de la estructura, tal y como están presentadas en las figuras 5.2, 5.5 y 5.6. 140
- 5.8. Estructura total del sistema formado por una molécula lineal Mo_2Fe_2 conectada a dos superficies de Au en la dirección (001) que actúan como electrodos. 142
- 5.9. Densidad de estados, proyectada sobre cada átomo y para cada componente de espín, para las estructuras lineales de Mo_2Fe_2 , Mo_2Co_2 y Mo_2Ni_2 con acoples AFM y FM entre los bordes, conectadas a electrodos de Au. Los subíndices L y R sirve para diferenciar entre átomos de la parte izquierda o derecha de la estructura, tal y como están presentadas en las figuras 5.2, 5.5 y 5.6. 145
- 5.10. Coeficientes de transporte para una molécula Mo_2X_2 , entre electrodos de Au, para diferentes voltajes V de 0 a 1 V. La ventana de energía ($E_F - eV/2$, $E_F + eV/2$) se indica para cada caso mediante líneas discontinuas. 146
- 5.11. Proyección espacial de la densidad de estados en torno al nivel de Fermi para cada componente de espín del sistema lineal Mo_2Fe_2 , conectado a electrodos de Au, en configuración AFM y FM. 147
- 5.12. Curva I - V para el sistema Mo_2X_2 con configuraciones AFM y FM, entre electrodos de Au. 149
- 5.13. Efecto de filtrado de espín calculado para las diferentes moléculas Mo_2X_2 entre electrodos de Au. 150
- 5.14. Magnetorresistencia calculada para las diferentes moléculas Mo_2X_2 entre electrodos de Au. 150

- A.1. Estructura hexagonal de una lámina de grafeno. Las flechas representan los vectores generadores de la red y la región sombreada en azul indica la celda unidad. 165
- A.2. Bandas de energía bidimensionales de una lámina de grafeno respecto al nivel de Fermi. A temperatura cero, la banda inferior (debida a los orbitales π enlazantes) se encuentra completamente ocupada y la banda superior (debida a los orbitales π^* antienlazantes) se encuentra completamente vacía. 166
- A.3. Formación y clasificación de los diferentes nanotubos en función de su vector quiral \vec{C}_h y de su quiralidad (n, m) 168
- A.4. Primera zona de Brillouin de una lámina de grafeno (región azul) y familia de rectas que definen las sub-bandas de diferentes nanotubos (líneas discontinuas). 170
- A.5. Nanocinta 6-GNR con acoples AFM y FM entre sus bordes. Sobre la estructura se muestra la densidad de espín, indicando el color rojo zonas mayoritariamente *up* y el color azul claro zonas mayoritariamente *down*. 171
- A.6. Estructura de bandas de la nanocinta 6-GNR con acoples AFM y FM entre sus bordes. 172

Índice de tablas

- 4.1. Canales de transmisión en el nivel de Fermi para cada componente de espín de los sistemas $\text{Mo}(\alpha)@n\text{-GNR}$, así como para las nanocintas aisladas $n\text{-GNR}$, con diferentes acoples magnéticos entre sus bordes. . 101

- 5.1. Información de interés sobre la estructura y estabilidad de la molécula Mo_2X_2 conectada a electrodos de Au. $d_{\text{Au-X}}$, $d_{\text{X-Mo}}$ y $d_{\text{Mo-Mo}}$ están medidas en Å y muestran la distancia entre el átomo X y la superficie de Au, un átomo de Mo y su vecino átomo X, y los 2 átomos de Mo, respectivamente. E_B es la energía de enlace de la molécula Mo_2X_2 con cada superficie de Au, medida en eV. Δq es el cambio en la carga localizada en la molécula, respecto al caso aislado, en unidades de la carga del electrón. m_X es el momento magnético sobre cada átomo X en magnetones de Bohr. Entre parentesis se aporta la información para el caso de la molécula aislada. 143

Lista de publicaciones

- *Comparative ab initio study of the structural, electronic, and magnetic trends of isoelectronic late 3d and 4d transition metal clusters.* F. Aguilera-Granja, A. García-Fuente, y A. Vega, *Physical Review B*, **78**, 134425 (2008).
- *Mo_{4-x}Fe_x nanoalloy: Structural transition and electronic structure of interest in spintronics.* A. García-Fuente, A. Vega, F. Aguilera-Granja, y L. J. Gallego, *Physical Review B*, **79**, 184403 (2009).
- *Density functional theory based screening of ternary alkali-transition metal borohydrides: A computational material design project.* J. S. Hummelshoj *et al.*, *Journal of Chemical Physics*, **131**, 014101 (2009).
- *Impact of dimerization and stretching on the transport properties of molybdenum atomic wires.* A. García-Fuente, A. Vega, V. M. García-Suárez, y J. Ferrer, *Nanotechnology*, **21**, 095205 (2010).
- *Hydrogen insertion in Pd core/Pt shell cubo-octahedral nanoparticles.* A. Lebon, A. García-Fuente, A. Vega, y F. Aguilera-Granja. *Physical Review B*, **83**, 125427 (2011).
- *Structure and electronic properties of molybdenum monatomic wires encapsulated in carbon nanotubes.* A. García-Fuente, V. M. García Suárez, J. Ferrer, y A. Vega, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **23**, 265302 (2011).
- *Hydrogen Interaction in Pd-Pt Alloy Nanoparticles.* A. Lebon, A. García-Fuente, A. Vega, y F. Aguilera-Granja, *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 126 (2012).
- *Charge and spin transport properties of Mo₂X₂ (X = Fe, Co, Ni) molecular contacts.* A. García-Fuente, V. M. García-Suárez, J. Ferrer, y A. Vega, *Physical Review B*, **85**, 224433 (2012).

- *Electronic structure and transport properties of monoatomic Fe chains in vacuum and anchored to a graphene nanoribbon.* N. B. Nguyen, A. García-Fuente, A. Lebon, L. J. Gallego, y A. Vega, *Journal of Physics: Condensed Matter* (enviado - 2012).

Bibliografía

- [1] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, y W. Zinn, *Physical Review B* **39**, 4828 (1989).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, y J. Chazelas, *Physical Review Letters* **61**, 2472 (1988).
- [3] N. D. Ashcroft y N. W. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1976).
- [4] V. Fock, *Zeitschrift fur Physik* **61**, 126 (1930).
- [5] J. A. Pople, *Reviews of Modern Physics* **71**, 1253 (1999).
- [6] C. Møller y M. S. Plesset, *Physical Review* **46** 618 (1934).
- [7] P. Hohenberg y W. Kohn, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [8] W. Kohn y L. J. Sham, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [9] J. P. Perdew y Y. Wang, *Physical Review B* **33**, 8800 (1986).
- [10] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, y C. Fiolhais, *Physical Review B* **46**, 6671 (1992).
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996).
- [12] A. D. Becke, *Physical Review A* **38**, 3098 (1988).
- [13] C. Lee, W. Yang, y R. G. Parr, *Physical Review B* **37**, 785 (1988).
- [14] A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics* **109**, 2092 (1998).

- [15] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, y G. E. Scuseria, *Physical Review Letters* **91**, 146401 (2003).
- [16] A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics* **98**, 5648 (1993).
- [17] N. Troullier y J. L. Martins, *Physical Review B* **43**, 1993 (1991).
- [18] S. G. Louie, S. Froyen, y M. L. Cohen, *Physical Review B* **26**, 1738 (1982).
- [19] D. Vanderbilt, *Physical Review B* **41**, 7892 (1990).
- [20] P. E. Blöchl, *Physical Review B* **50**, 17953 (1994).
- [21] P. E. Blöchl, C. J. Först, y J. Schimpl, *Bulletin of Material Science* **26**, 33 (2003).
- [22] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, y D. Sánchez-Portal, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2745 (2002).
- [23] L. Kleinman y D. M. Bylander, *Physical Review Letters* **48**, 1425 (1992).
- [24] G. Kresse y J. Furthmüller, *Computational Materials Science* **6**, 15 (1996).
- [25] P. Giannozzi *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502 (2009).
- [26] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, *GAUSSIAN09*, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford CT (2009)
- [27] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [28] S. Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor*, Cambridge University Press, Cambridge (2005).
- [29] A. R. Rocha, V. M. García-Suárez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer y S. Sanvito, *Physical Review B* **73**, 085414 (2006).
- [30] A. Nitzan y M. A. Ratner, *Science* **300**, 1384 (2003).
- [31] C. N. Benzryadin, A. Lau, y M. Q. Tinkham, *Nature* **404**, 971 (2000).
- [32] M. P. Zach, K. H. Ng, y R. M. Penner, *Science* **290**, 2120 (2000).
- [33] N. Nilius, T. M. Wallis, y W. Ho, *Science* **297**, 1853 (2002).
- [34] G. Autès, C. Barreteau, D. Spanjaard, y M. C. Desjonquères, *Physical Review B* **77**, 155437 (2008)

- [35] Y. Miura, R. Mazzarello, A. Dal Corso, A. Smogunov, y E. Tosatti, *Physical Review B* **78**, 205412 (2008)
- [36] A. Smogunov, A. dal Corso, R. Weht, A. Delin, y E. Tosatti, *Nature Nanotechnology* **3**, 22 (2008)
- [37] H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, D. Shimamoto, M. Endo, M. Terrones, y M.S. Dresselhaus, *Nano Letters* **8**, 237 (2008).
- [38] L. H. Guan, K. Suenaga, Z. J. Shi, Z. N. Gu, y S. Iijima, *Nano Letters* **7**, 1532 (2007).
- [39] L. H. Guan, K. Suenaga, S. Okubo, T. Okazaki, y S. Iijima, *Journal of American Chemical Society* **130**, 2162 (2008).
- [40] S. V. Ong, R. Robles, y S. N. Khanna, *Chemical Physics Letters* **492**, 127 (2010).
- [41] Y. Wang, C. Cao, y H.-P. Cheng, *Physical Review B* **82**, 205429 (2010).
- [42] Y. Wang y H.-P. Cheng, *Physical Review B* **83**, 113402 (2011).
- [43] F. Aguilera-Granja, A. Vega, y L. J. Gallego, *Nanotechnology* **19**, 145704 (2008).
- [44] R. H. M. Smit, et al., *Physical Review Letters* **91**, 076805 (2003).
- [45] L. Fernández-Seivane, V. M. García-Suárez, y J. Ferrer, *Physical Review B* **75**, 075415 (2007).
- [46] F. Aguilera-Granja, A. García-Fuente, y A. Vega, *Physical Review B* **78**, 134425 (2008).
- [47] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London (1955).
- [48] R. S. Mulliken, *Journal of Chemical Physics* **23**, 1833 (1955).
- [49] M. Häfner, J.K. Viljas, D. Frustaglia, F. Pauly, M. Dreher, P. Nielaba, y J. C. Cuevas, *Physical Review B* **77**, 104409 (2008).
- [50] D. Jacob, J. Fernández-Rossier y J. J. Palacios, *Physical Review B* **77**, 165412 (2008).
- [51] A. Lebon, A. Mokrani, y A. Vega, *Physical Review B* **78**, 184401 (2008).

- [52] C. Guerret-Piécourt, Y. Le Bouar, A. Lolseau, y H. Pascard, *Nature* **372**, 761 (1994).
- [53] S. Seraphin, D. Zhou, y J. Jiao, *Journal of Applied Physics* **80**, 2097 (1996).
- [54] A. Chu, J. Cook, R. Heesom, J. L. Hotchison, M. L. H. Green, y J. Sloan, *Chemistry of Materials* **8**, 2751 (1996).
- [55] A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, y R. P. H. Chang, *Applied Physics Letters* **69**, 345 (1996).
- [56] L. C. Qin, *Journal of Materials Science Letters* **16**, 457 (1997).
- [57] N. Grobert, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. Walton, M. Terrones, H. Terrones, P. Redlich, M. Rühle, R. Escudero, y F. Morales, *Applied Physics Letters* **75**, 3363 (1999).
- [58] Y. Qin, S. M. Lee, A. Pan, U. Gösele, y M. Knez, *Nano Letters* **8**, 114 (2008).
- [59] Y. Qin, L. Liu, R. Yang, U. Gösele, y M. Knez, *Nano Letters* **8**, 3221 (2008).
- [60] Y. Tao, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, D. Shimamoto, M. Endo, K. Kaneko, M. Terrones, y M. S. Dresselhaus, *Applied Physics Letters* **94**, 113105 (2009).
- [61] A. Loiseau y H. Pascard, *Chemical Physics Letters* **256**, 246 (1996).
- [62] V. Meunier, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, D. Shimamoto, H. Terrones, M. S. Dresselhaus, M. Terrones, M. Endo y B. G. Sumpter, *Nano Letters* **9**, 1487 (2009).
- [63] R. C. Longo, J. Carrete, J. Ferrer, y L. J. Gallego, *Physical Review B* **81**, 115418 (2010).
- [64] V. M. García-Suárez, J. Ferrer, y C. J. Lambert, *Physical Review Letters* **96**, 106804 (2006).
- [65] V. M. García-Suárez, J. Ferrer, y C. J. Lambert, *Physical Review B* **74**, 205421 (2006).
- [66] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, y B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran*, Cambridge University Press, Cambridge (1992).
- [67] S. F. Boys y F. Bernardi, *Molecular Physics* **19**, 553 (1970).
- [68] F. Tournus y J-C. Charlier, *Physical Review B* **71**, 165421 (2005).

- [69] K. Lee, J. Yu, y Y. Morikawa, *Physical Review B* **75**, 045402 (2007).
- [70] S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva, y A. Fazzio, *Physical Review B* **67**, 205414 (2003).
- [71] S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva, y A. Fazzio, *Microelectronics Journal* **34**, 481 (2003).
- [72] I. M. L. Billas, J. A. Becker, A. Châtelain, y W. A. de Heer, *Physical Review Letters* **71**, 4067 (1993).
- [73] A. J. Cox, J. G. Louderback, S. E. Apsel, y L. A. Bloomfield, *Physical Review B* **49**, 12295 (1994).
- [74] S. Peredkov, M. Neeb, W. Eberhardt, J. Meyer, M. Tombers, H. Kampschulte, y G. Niedner-Schatteburg, *Physical Review Letters* **107**, 233401 (2011).
- [75] M. Niemeyer, K. Hirsch, V. Zamudio-Bayer, A. Langenberg, M. Vogel, M. Kossick, C. Ebrecht, K. Egashira, A. Terasaki, T. Moller, B. v. Issendorff, y J.T. Lau, *Physical Review Letters* **108**, 057201 (2012).
- [76] M. B. Knickelbein, *Physical Review B* **75**, 014401 (2007).
- [77] J. Bansmann, S. H. Baker, C. Binns, J. A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes-Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, G. M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K. N. Trohidou, J. Tuaille, y Y. Xie, *Surface Science Reports* **56**, 189 (2005).
- [78] R. Ferrando, J. Jellinek, y R. L. Johnston, *Chemical Reviews* **108**, 845 (2008).
- [79] C. Joachim y J. K. Gimzewski, *Chemical Physics Letters* **265**, 353 (1997).
- [80] P. G. Piva, G. A. DiLabio, J. L. Pitters, J. Zikovsky, M. Rezeq, S. Dogel, W. A. Hofer, y R. A. Wolkow, *Nature* **435**, 658 (2005).
- [81] C. P. Collier, G. Mattersteig, E.W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, y J. R. Heath, *Science* **289**, 1172 (2000).
- [82] B. L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, (2001).
- [83] Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapelton, D.W. Prince, Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, y P. S. Weiss, *Science* **292**, 2303 (2001).

- [84] A. Mishchenko, D. Vonlanthen, V. Meded, M. Bürkle, C. Li, I. V. Pobelov, A. Bagrets, J. K. Viljas, F. Pauly, F. Evers, M. Mayor, y T. Wandlowski, *Nano Letters* **10**, 156 (2010).
- [85] S. J. van der Molen y P. Liljeroth, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 133001 (2010).
- [86] E. G. Emberly y G. Kirczenow, *Physical Review Letters* **91**, 188301 (2003).
- [87] Y.-H. Kim, S. S. Jang, Y. H. Jang y W. A. Goddard III, *Physical Review Letters* **94**, 156801 (2005).
- [88] R. Liu, S.-H. Ke, H. U. Baranger, y W. Yang, *Nano Letters* **5**, 1959 (2005).
- [89] D. Hobbs, G. Kresse, y J. Hafner, *Physical Review B* **62**, 11556 (2000).
- [90] V. M. García-Suárez, C. M. Newman, C. J. Lambert, J. M. Pruneda, y J. Ferrer, *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, 5453 (2004).
- [91] L. Fernández-Seivane y J. Ferrer, *Physical Review Letters* **99**, 183401 (2007).
- [92] P. Bloński y J. Hafner. *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 136001 (2011).
- [93] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, y H. Sowers, *Physical Review Letters* **57**, 2442 (1986).
- [94] S. S. P. Parkin, N. More, y K. P. Roche, *Physical Review Letters* **64**, 2304 (1990).
- [95] T. He, Y. Gao, F. Zeng, y F. Pan, *Journal of Physics D: Applied Physics* **37**, 1 (2004).
- [96] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar y J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
- [97] L. Liao, Y.-C. Lin, M. Bao, R. Cheng, J. Bai, Y. Liu, Y. Qu, K. L. Wang, Y. Huang y X. Duan, *Nature* **467**, 305 (2010).
- [98] R. Saito, G. Dresselhaus, y M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press (1998).
- [99] P. Avouris, Z. Chen y V. Perebeinos, *Nature Nanotechnology* **2**, 605 (2007).
- [100] M. S. Purewal, B. H. Hong, A. Ravi, B. Chandra, J. Hone, y P. Kim, *Physical Review Letters* **98**, 186808 (2007).

[101] P. Avouris, *Physics Today*, **62**, 34 (2009).

[102] V. Barone, O. Hod, y G. E. Scuseria, *Nano Letters* **6**, 2748 (2006).