

## TRANSPORTE ELECTRÓNICO A TRAVÉS DE MOLÉCULAS

*Pablo S. Cornaglia*

Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, 8400 San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.  
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.  
E-mail: [pablo.cornaglia@cab.cnea.gov.ar](mailto:pablo.cornaglia@cab.cnea.gov.ar)

### Resumen

En los últimos años se han logrado construir dispositivos electrónicos en los que el elemento activo es un átomo o una molécula. El objetivo de estos desarrollos es obtener un reemplazante para los componentes basados en silicio que permita continuar con el ritmo exponencial de miniaturización y aumento de eficiencia logrado en la industria electrónica a lo largo de más de cuarenta años. El problema del transporte electrónico a través de átomos o moléculas es en esencia cuántico y presenta fenómenos de correlaciones electrónicas fuertes que lo hacen de interés fundamental pero que dificultan su tratamiento. Las herramientas teóricas desarrolladas para tratarlo han permitido develar interesantes comportamientos colectivos y se han utilizado de manera exitosa para el estudio de otros sistemas como los materiales cristalinos fuertemente correlacionados o átomos ultra-fríos en redes ópticas.

*Palabras Clave:* transporte electrónico; correlaciones fuertes; transistores moleculares

### Abstract

Electronic transport through molecules. In recent years it became possible to build electronic devices in which the active element is a single atom or molecule. The aim of these developments is to obtain a replacement for silicon based devices that would allow pursuing the exponential rate of miniaturization and efficiency gain sustained by the electronic industry for over forty years. The problem of electron transport through atoms or molecules is of quantum nature and presents strong electronic correlations that make it of fundamental interest but also make its treatment difficult. The theoretical tools developed to treat it have revealed interesting collective behaviors and have been successfully used to study other strongly correlated systems such as crystalline materials or cold atoms in optical lattices.

*Keywords:* electronic transport; strongly correlated systems; molecular transistors

### Dispositivos electrónicos y ley de Moore

La tecnología de componentes electrónicos basados en silicio satisface desde hace más de cuarenta años la ley de Moore. Esto se debe a la demanda continua de miniaturización que ha llevado a los transistores Metal-Óxido-Semiconductor, el bloque fundamental de los microprocesadores, a tener tamaños de compuerta inferiores a  $16nm$ . Existe sin embargo

consenso en que los límites físicos de esa tecnología se van a alcanzar en una década o dos al llegar a la escala de  $5\text{nm}$ . Esto explica la intensa actividad actual en la investigación de nuevos paradigmas tecnológicos y nuevos materiales que es comúnmente llamada nanotecnología.

Uno de los logros recientes más importantes de la nanotecnología es la construcción de componentes electrónicos que tienen como elemento activo moléculas o átomos. En estos dispositivos de dimensiones verdaderamente nanoscópicas, el comportamiento electrónico difiere de manera cualitativa del de sistemas macroscópicos y no puede ser deducido a través de una simple ley de escala del comportamiento de estos últimos. El confinamiento electrónico, las interacciones y el acoplamiento de los electrones a las vibraciones moleculares dan lugar a fenómenos complejos de correlaciones electrónicas fuertes y a una rica variedad de fenómenos físicos.

Los transistores moleculares son candidatos a convertirse en el bloque fundamental de la electrónica del futuro y también ofrecen oportunidades para el estudio de alternativas a la electrónica convencional, que utilicen por ejemplo el grado de libertad de espín de los electrones. Es necesario entonces comprender los fenómenos de interferencia y correlación que dominan la física de estos sistemas y determinar el rol de las diferentes interacciones para poder identificar los dispositivos más susceptibles de ser utilizados en aplicaciones.

Los modelos y los métodos que se utilizan para analizar transistores moleculares pueden ser aplicados al estudio de sistemas macroscópicos fuertemente correlacionados utilizando la teoría de campo medio dinámico. El conocimiento adquirido y las herramientas desarrolladas para el estudio de los primeros facilitan la resolución y la interpretación de resultados para los segundos. En particular, un entendimiento acabado de las propiedades termoeléctricas de moléculas podría servir como ruta para el desarrollo de materiales termoeléctricos más eficientes.

## **Moléculas artificiales y de las otras**

En la interfaz entre los semiconductores GaAs y AlGaAs es posible generar un gas bidimensional de electrones con muy alta movilidad, lo que ha permitido observar efectos cuánticos de correlaciones fuertes como el efecto Hall cuántico fraccionario [1,2].

Utilizando potenciales de compuerta en dichas heteroestructuras semiconductoras es posible confinar a los electrones en regiones de tamaño comparable a su longitud de onda. Esto produce sistemas con propiedades similares a las observadas en elementos atómicos como un espectro discreto de niveles y correlaciones electrónicas fuertes. Dichas regiones con electrones se han denominado átomos artificiales o más frecuentemente puntos cuánticos por su carácter cero-dimensional [3]. La gran ventaja de estos átomos artificiales, respecto a los reales, es que es posible diseñar y controlar sus propiedades. Al conectar diferentes puntos cuánticos entre sí se generan moléculas artificiales y es posible medir el transporte electrónico a través de las mismas si se las conecta electrodos metálicos [4].

Otro avance significativo en el estudio de las propiedades de transporte de sistemas nanoscópicos es la generación de las llamadas *junturas de ruptura*. En estas se estira un hilo metálico suavemente hasta que se rompe y luego se acercan las dos partes del hilo hasta que queda una separación de unos pocos Å entre ellas. Colocando una solución de moléculas en la separación es posible lograr que una de ellas forme un puente entre ambas partes del hilo. De

esta manera se accede a las propiedades eléctricas y termoeléctricas de la molécula [5]. De forma alternativa, dichas mediciones se pueden realizar mediante la utilización de microscopios de efecto túnel para moléculas en superficies metálicas [6].

Tanto para los puntos cuánticos como para las junturas de ruptura, un tercer electrodo metálico acoplado electrostáticamente permite controlar el estado de carga a través de un voltaje de compuerta. Es posible entonces modificar las propiedades de transporte del sistema como se hace en los transistores convencionales, generando de esa manera un *transistor molecular*, aunque el mecanismo de funcionamiento suele ser muy distinto. En particular, las propiedades de transporte de los transistores moleculares están dominadas por las correlaciones electrónicas. Se ha observado el llamado *bloqueo de Coulomb* en la conductancia de puntos cuánticos [7] y de moléculas acopladas débilmente a electrodos [8, 9], en los que la interacción coulombiana entre los electrones domina las propiedades de transporte. Se ha medido un aumento de la conductancia a baja temperatura en el valle entre picos de bloqueo de Coulomb tanto en puntos cuánticos [10] como en transistores moleculares con estados de carga y espín bien definidos [8,11-13]. Dicho aumento se debe al desarrollo del efecto Kondo, un paradigma de fenómeno no explicable mediante teoría de perturbaciones, que está asociado a correlaciones fuertes.

En la ingeniería electrónica convencional se generan los circuitos integrando diferentes componentes. En los dispositivos nanoscópicos las correlaciones producen en algunos casos efectos no aditivos entre los componentes y es necesario entonces describir los circuitos de manera global [14, 15].

Una propiedad importante de las moléculas es que en general se deforman cuando se les agregan o quitan electrones. Mientras que en sistemas convencionales las energías asociadas con el movimiento atómico son mucho más bajas que las energías electrónicas típicas, esto no es necesariamente cierto en dispositivos moleculares. Ha sido demostrado que las energías de carga de moléculas pueden ser considerablemente reducidas debido al apantallamiento producido por los electrodos [9]. Estas pueden disminuir de unos pocos  $eV$ , para una molécula aislada, a algunas centenas de  $meV$  y pasar a ser del mismo orden de magnitud que las energías típicas de vibración. Cuando estas escalas son comparables, emergen comportamientos nuevos e interesantes, como fue observado en el espectro de efecto túnel inelástico de electrones para moléculas pequeñas en superficies [16], en transistores moleculares [17] y en puntos cuánticos suspendidos [18]. Experimentos recientes muestran asimismo anomalías en el comportamiento del efecto Kondo como función de voltaje de compuerta [19] que pueden explicarse por la presencia de un acoplamiento electrón-vibración fuerte.

Una alternativa interesante en los dispositivos moleculares es que es posible cambiar la naturaleza de los electrodos. Acoplando las moléculas a cables superconductores [20, 21] o ferromagnéticos [22], se abren nuevas posibilidades para el control de los estados moleculares y de la corriente a través de los mismos.

Problemas de impureza cuántica y métodos de resolución

Uno de los fenómenos de correlaciones fuertes más conocidos es el llamado efecto Kondo [23]. Este fue observado por primera vez en el transporte electrónico a través de metales con impurezas magnéticas en los años 30 y escapó por más de 40 años una descripción completa. En el problema original de Kondo [23] se tiene una impureza magnética con espín  $\frac{1}{2}$  que se acopla antiferromagnéticamente a un gas de electrones. Por debajo de una temperatura característica de Kondo, las propiedades del sistema están dominadas por la formación un

singlete de muchos cuerpos entre el espín  $\frac{1}{2}$  de la impureza y los electrones del gas. La dificultad del problema reside en que no es posible obtener el estado fundamental a partir de un cálculo que trate al acoplamiento en teoría de perturbaciones [24]. La solución del mismo se logró utilizando técnicas de renormalización numérica desarrolladas por K. G. Wilson en los años 70 [25, 26].

El problema original de Kondo forma parte de una familia de problemas, llamados de *impureza cuántica*, en los que se tiene una región reducida con interacciones fuertes acoplada a uno o más gases de fermiones o bosones. Aunque el grupo de renormalización numérica de Wilson permite tratar problemas genéricos de impureza cuántica con una precisión determinada y sin aproximaciones no controladas, se producen problemas serios de costo computacional en algunos casos. Esto ha hecho que el desarrollo de técnicas para la resolución de problemas de impureza cuántica siga siendo un campo muy activo de interés actual.

Fenómenos asociados al efecto Kondo y en general a problemas de impureza cuántica se observan en sistemas cristalinos extendidos y se han medido en sistemas de puntos cuánticos y dispositivos moleculares. Nozières de manera fenomenológica, basándose en resultados de Anderson [27], hizo notar para el problema de Kondo original que es posible describir las propiedades del sistema en términos de cuasipartículas de un líquido de Fermi con una masa renormalizada [28]. Fue Nozières mismo quien identificó diferentes manifestaciones del efecto Kondo como el sub- o sobreapantallado que dan lugar a comportamientos conocidos como de no-líquidos de Fermi [29]. Aunque se intuye la presencia de estos tipos exóticos de efecto Kondo en numerosos materiales, fue a partir del estudio de junturas moleculares que se logró analizar en detalle dicho comportamiento.

Los resultados de Nozières en conjunción con el teorema de Luttinger [30] permiten obtener resultados exactos en el límite de baja temperatura que sirven como referencia para los métodos numéricos o analíticos utilizados para resolver el problema. En particular permiten validar métodos y descartar soluciones basadas en aproximaciones no controladas [31-34].

En algunos casos, para obtener una idea intuitiva de la física detrás de un problema y limitar el costo computacional, es necesario recurrir a aproximaciones que dan lugar a soluciones analíticas o numéricas de fácil interpretación. Una familia de aproximaciones que se obtiene a partir de la utilización de bosones auxiliares ha sido recientemente extendida y reformulada para tratar problemas de impureza cuántica complejos, evitando dificultades debidas a la pérdida invariancia rotacional a nivel de campo medio. Esta aproximación de campo medio de bosones esclavos fue originalmente concebida para sistemas cristalinos [35], luego adaptada para resolver problemas de impureza cuántica [36] y validada en el contexto de la teoría de campo medio dinámico realizando comparaciones con métodos numéricamente exactos basados en el método de Monte Carlo cuántico y en el grupo de renormalización numérica [36,37].

## **Transporte eléctrico**

En transistores moleculares, el acoplamiento a los grados de libertad de vibración de la molécula puede producir en algunos casos una modificación radical del comportamiento de la conductancia con el voltaje de compuerta. En particular es posible sintonizar el sistema a una región de parámetros donde la conductancia eléctrica a través de los mismos es muy

sensible al valor del voltaje de compuerta [31]. Los cálculos teóricos permiten comprender, entre otras cosas, el comportamiento anómalo de la temperatura característica de Kondo con el voltaje de compuerta [38] y la presencia de picos asociados a réplicas en las que el transporte se produce con la emisión o absorción de uno o más cuantos de vibración [31,38].

En juntas moleculares de ruptura es posible *estirar* la molécula separando los electrodos una vez que hay una molécula entre ellos. En experimentos con moléculas con un momento angular 1 [39], el estiramiento introduce una anisotropía magnética que produce un cambio en el estado fundamental del sistema y en sus propiedades de transporte.

En moléculas artificiales construidas a partir de puntos cuánticos se produce una variedad de comportamientos poco intuitivos [32,34,40,41] y es posible, ajustando la topología del acoplamiento entre moléculas, construir diferentes modelos de electrones correlacionados como el Kondo ferromagnético y el Kondo subapantallado para un espín arbitrario [41].

### **Poder termoeléctrico**

El creciente interés en las propiedades termoeléctricas de los materiales y la búsqueda de altos coeficientes de Seebeck está motivado por la promesa de refrigeradores de estado sólido más eficientes y la conversión de calor residual en electricidad. El efecto Seebeck se refiere a la generación de una corriente (o una caída de potencial) a partir de un gradiente de temperatura aplicado a través de una muestra. El efecto Seebeck de espín indica la generación térmica de corrientes puras de espín. La reciente observación experimental del efecto Seebeck en diferentes nanoestructuras, en particular en juntas moleculares o puntos cuánticos, abrió nuevas rutas para estudiar estos fenómenos. Por un lado, la alta sensibilidad de estos sistemas a campos externos, su escalabilidad y la posibilidad de sintonizarlos, los hace candidatos para una variedad de aplicaciones tecnológicas. Por otro lado, la medición de los efectos termoeléctricos y termomagnéticos nos provee una herramienta poderosa para obtener información adicional sobre problemas fundamentales como el efecto Kondo donde la transferencia de energía está dominada por el espín.

A pesar de numerosos esfuerzos a lo largo de varias décadas, aún no se han logrado diseñar materiales termoeléctricos que puedan reemplazar en costo y eficiencia a los refrigeradores convencionales. Los mayores avances se han obtenido modificando la nanoestructura de materiales termoeléctricos conocidos. Una alternativa es intentar construir materiales termoeléctricos de alta eficiencia a partir de los componentes atómicos y para ello es necesario profundizar el conocimiento de las propiedades termoeléctricas de moléculas.

En moléculas de espín 1, la anisotropía magnética produce un aumento del coeficiente Seebeck de carga cuyo valor sólo depende de la interacción residual entre cuasipartículas en el régimen de líquido de Fermi a bajas temperaturas. En el régimen de Kondo subapantallado, la gran sensibilidad del sistema ante campos magnéticos externos hace posible obtener un valor alto para el coeficiente Seebeck de espín, aún para escalas de energía del campo magnético mucho menores a la temperatura de Kondo [42]. Efectos similares pueden ser obtenidos para juntas con moléculas de  $C_{60}$  donde el parámetro de control es la brecha entre las energías de los estados singlete y triplete de la molécula.

Para nanotubos de carbono la simetría quiral permite tener una degeneración 4 en el estado fundamental. En juntas con este tipo de nanotubos es posible generar un efecto

Kondo particular con simetría  $SU(4)$  que da lugar a un coeficiente alto de Seebeck de carga [43].

## Espintrónica

El uso del grado de libertad de espín para operaciones de computación clásica o cuántica y para el almacenamiento y transmisión de información es lo que se llama usualmente espintrónica. Las principales ventajas de una electrónica basada en el espín son una reducción de la disipación y una mayor velocidad de operación. Un paso fundamental para el desarrollo de dispositivos basados en el espín es la capacidad de generar e inyectar corrientes de espín en sistemas semiconductores. Una posibilidad para inyectar corrientes parcialmente polarizadas es usar contactos ferromagnéticos. Otra posibilidad es generar directamente las corrientes de espín en el semiconductor aplicando campos magnéticos. Como se mencionó arriba, es posible generar corrientes de espín térmicamente en sistemas moleculares [42], pero también es posible polarizar magnéticamente la corriente con impurezas atómicas sobre materiales bidimensionales como el grafeno [44-45].

## Sistemas cristalinos

En los últimos años se ha invertido el esfuerzo de una amplia comunidad científica en el desarrollo de métodos que permitan el tratamiento de materiales fuertemente correlacionados desde primeros principios. Los cálculos habituales basados en aproximaciones locales de la Teoría de Funcional Densidad, se topan con graves dificultades al intentar describir materiales con electrones  $d$  o  $f$  donde las correlaciones locales juegan un rol determinante para determinar las propiedades del sistema.

El desarrollo reciente de la de la teoría de campo medio dinámico para el tratamiento de sistemas macroscópicos con correlaciones locales fuertes, permite utilizar las técnicas numéricas y los conocimientos previamente desarrollados para el tratamiento de sistemas nanoscópicos. En particular han sido utilizados para el estudio del modelo de Hubbard bidimensional [36]. Se piensa que un entendimiento de este último puede dar información para resolver uno de los problemas abiertos más importantes de la física de materia condensada: la superconductividad de alta temperatura crítica. También han sido utilizados para el estudio de las propiedades de átomos ultrafríos en redes ópticas. Estos sistemas permiten generar modelos casi ideales que facilitan la comparación con los resultados teóricos y la comprensión de los fenómenos observados.

## Conclusiones

Los problemas de impureza cuántica que surgieron originariamente en experimentos de transporte para oro con átomos de hierro diluidos en los años 30, continúan siendo estudiados en el contexto de sistemas nanoscópicos, sistemas cristalinos correlacionados e información cuántica. Al tratarse de problemas de muchos cuerpos ha sido necesario generar nuevas herramientas numéricas y analíticas para resolverlos que continúan siendo desarrolladas en la actualidad.

Aunque el estudio de transistores moleculares ha dado lugar a numerosos dispositivos de potencial interés para aplicaciones, hasta ahora no ha sido posible manipular

los dispositivos de manera adecuada como para lograr su utilización en aplicaciones comerciales. El conocimiento adquirido en el estudio de los mismos ha aportado, sin embargo, valiosa información para el estudio de materiales fuertemente correlacionados utilizando la teoría de campo medio dinámico.

## Agradecimientos

Quiero agradecer a las personas que contribuyeron significativamente a mi formación profesional, en particular a Carlos Balseiro, Daniel Gempel y Antoine Georges. A toda la gente con la que he trabajado los últimos años. Al grupo de Teoría de la Materia Condensada de Bariloche. A las instituciones en las que me he formado y trabajado, en particular el Instituto Balseiro, la Comisión Nacional de Energía Atómica y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

Por último, pero no menos importante, a mi familia. Especialmente a Montserrat mi mamá y a mi hermanos Soledad y Nicolás que me han acompañado y apoyado a lo largo de toda la vida; a Ana mi compañera y amor de mi vida y a Lorenzo y Piero que revolucionaron mi vida.

## Referencias

- [1] D. C. Tsui, H. L. Stormer, & A. C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* 48, 1559 (1982).
- [2] R. B. Laughlin *Phys. Rev. Lett.* 50, 1395 (1983).
- [3] A. P. Alivisatos, *Science* 271, 933 (1996).
- [4] W. G. Van der Wiel, *Rev. Mod. Phys.* 75, 1 (2002).
- [5] M. A. Reed, *et al.*, *Science* 278, 252 (1997).
- [6] X. D. Cui *et al.*, *Science* 294, 571 (2001).
- [7] D. L. Klein *et al.*, *Nature* 389, 699 (1997).
- [8] J. Park *et al.*, *Nature* 417, 722 (2002).
- [9] S. Kubatkin *et al.*, *Nature* 425, 698 (2003).
- [10] D. Goldhaber-Gordon *et al.*, *Nature* 391, 156 (1998).
- [11] W. Lian *et al.*, *Nature* 417, 725 (2002).
- [12] L. H. Yu & D. Natelson, *Nanoletters* 4(1), 79 (2004).
- [13] L. H. Yu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 93, 266802 (2004).
- [14] N. J. Craig *et al.*, *Science* 304, 565 (2004); H.B. Heersche *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 96, 017205 (2006).
- [15] G. Zarand *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 97 166802 (2006) ; P. Simon *et al.*, *Phys. Rev Lett* 94, 086602 (2005); M. G. Vavilov & L. I. Glazman, *Phys. Rev. Lett.* 94, 086805 (2005).
- [16] W. Ho, *J. Chem. Phys.* 55, 11033 (2002).
- [17] H. Park *et al.*, *Nature* 407 57 (2000); S. Sapmaz *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 96, 026801 (2006)
- [18] E. M. Weig *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 92, 046804 (2004).
- [19] L. H. Yu *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 95, 256803 (2005).
- [20] P. Jarillo-Herrero *et al.*, *Nature* 439, 7079 (2006); J. A. van Dam *et al.*, *Nature* 442, 667 (2006); M. R. Graeber *et al.*, *Phys. Rev. B* 74, 075427 (2006).
- [21] J.-P. Cleuziou *et al.*, *Nature Nanotech.* 1, 53 (2006).
- [22] A. N. Pasupathy *et al.*, *Science* 306, 86 (2004).
- [23] J. Kondo, *Progr. Theor. Phys.* 32, 37 (1964).
- [24] A. C. Hewson , *The Kondo problem to heavy fermions*, Cambridge

University Press, Cambridge 1997.

- [25] K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.*, 47, 73 (1975).
- [26] R. Bulla *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* 80, 395 (2008).
- [27] P. W. Anderson, *J. Phys. C: Solid State Physics* 3, 2436 (1970).
- [28] P. Nozières, *J. Low Temp. Phys.* 17, 31 (1974).
- [29] P. Nozières & A. Blandin, *J. Phys. France* 3, 193 (1980).
- [30] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov & I. E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1963).
- [31] P. S. Cornaglia, H. Ness & D. R. Grempel, *Phys. Rev. Lett.* 93, 147201 (2004).
- [32] P. S. Cornaglia & D. R. Grempel, *Phys. Rev. B* 71, 075305 (2005).
- [33] P. S. Cornaglia, D. R. Grempel & H. Ness, *Phys. Rev. B* 71, 075320 (2005).
- [34] J. A. Andrade, P. S. Cornaglia & A. A. Aligia, *Phys. Rev. B* 89, 115110 (2014).
- [35] F. Lechermann, *et al.*, *Physical Review B* 75, 155102 (2007).
- [36] M. Ferrero, *et al.*, *Phys. Rev. B* 80, 064501 (2009).
- [37] K. Hallberg, *et al.*, *EPL (Europhysics Letters)* 112, 17001 (2015).
- [38] P. S. Cornaglia, G. Usaj & C. A. Balseiro, *Physical Review B* 76, 241403(R) (2007).
- [39] J. J. Parks *et al.*, *Science* 328, 1370 (2010).
- [40] D. Y. Baines *et al.*, *Phys. Rev. B* 85, 195117 (2012).
- [41] J. A. Andrade, D. J. García & P. S. Cornaglia, *Phys. Rev. B* 92, 165416 (2015).
- [42] P. S. Cornaglia, G. Usaj & C. A. Balseiro, *Phys. Rev. B* 86, 041107(R) (2012).
- [43] P. Roura-Bas, L. Tosi, A. A. Aligia & P. S. Cornaglia, *Phys. Rev. B* 86, 165106 (2012).
- [44] J. O. Sofó *et al.*, *Phys. Rev. B* 83, 081411(R) (2011); *ibid.* 85, 115405 (2012).
- [45] P. S. Cornaglia, G. Usaj & C. A. Balseiro, *Phys. Rev. Lett.* 102, 046801 (2009).
- [46] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth & M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.*, 68, 13 (1996).

*Manuscrito recibido el 29 de marzo de 2016.  
Aceptado el 29 de abril de 2016.*