



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

TERMOELECTRICIDAD EN NANOALAMBRES APERIÓDICOS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
JOSÉ EDUARDO GONZÁLEZ MIRELES

TUTOR PRINCIPAL

DR. CHUMIN WANG CHEN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DRA. VICENTA SÁNCHEZ MORALES
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

DR. FRANCISCO MORALES LEAL
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, NOVIEMBRE 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Resumen

La termoelectricidad estudia la interacción entre fenómenos térmicos y eléctricos, por lo que el transporte electrónico y el fonónico son fundamentales en dicho estudio. Los dos efectos termoeléctricos más importantes son el efecto Seebeck y el Peltier. El primero es la generación de electricidad a partir de una diferencia de temperatura, mientras que el segundo permite el transporte de calor de un lado frío a uno caliente a través de la aplicación de una corriente eléctrica. Hoy en día, la eficiencia de dichos efectos es todavía bastante baja para remplazar la tecnología existente. Sin embargo, hay indicios que muestran una mayor eficiencia caracterizada por la figura de mérito termoeléctrica (ZT) en materiales nanoestructurados.

En general, el transporte electrónico en sólidos es un proceso fuera del equilibrio termodinámico e involucra dispersiones múltiples por los iones y por otras cuasipartículas. Dado que la mecánica estadística se aplica únicamente a sistemas en el equilibrio termodinámico, el estudio de transporte electrónico requiere el uso de la ecuación de Boltzmann, la cual es una ecuación integro-diferencial que hasta la fecha no tiene solución exacta en forma general. A lo largo del siglo XX se han propuesto diversos modelos de transporte tales como el de Drude, de Sommerfeld, de Landauer y de Kubo. Este último tiene la virtud de poder incluir el desorden estructural tridimensional a través del hamiltoniano del sistema dentro de la aproximación de respuesta lineal, así como analizar la conductividad bajo la influencia de un campo eléctrico oscilante en el tiempo.

Durante mis estudios doctorales, hemos desarrollado modelos cuánticos que correlacionan la estructura microscópica con las propiedades termoeléctricas. Dichos modelos se basan en el hamiltoniano de amarre fuerte y el modelo de Born incluyendo fuerzas interatómicas centrales y no centrales entre vecinos más cercanos. El transporte electrónico y el fonónico se cuantifican a través de las funciones de Green, siendo éstas propagadores cuánticos en el espacio y en el tiempo. Asimismo, se extiende el método de renormalización más convolución para el cálculo de la figura de mérito termoeléctrica en nanoalambres periódicos y aperiódicos dentro del formalismo de Kubo-Greenwood. Este método permite abordar sistemas cuasiperiódicos multidimensionales de tamaño macroscópico usando la capacidad de cómputo actual sin introducir aproximaciones adicionales al modelo. Además, el método se basa totalmente en el espacio real, lo cual admite en forma natural la presencia de superficies e interfaces habituales en dispositivos electrónicos.

Hemos encontrado soluciones analíticas de las propiedades termoeléctricas para cadenas periódicas infinitas, con y sin impurezas del tipo Fano que son cadenas finitas de átomos colgadas a un sistema de baja dimensionalidad. Estas cadenas son conectadas en sus extremos a saturadores periódicos semi-infinitos con el fin de modelar los cables metálicos durante una medición. Dichas soluciones muestran un aumento de ZT cuando se introducen las impurezas Fano. Por otro lado, observamos una disminución general de la conductividad eléctrica y térmica en los nanoalambres segmentados con una sección transversal finita. Sin embargo, dicha disminución puede favorecer la termoelectricidad en estos nanoalambres, los cuales pueden utilizarse para nuevos dispositivos termoeléctricos. Asimismo, analizamos cadenas ramificadas auto-ensambladas en base a fragmentos del ácido desoxirribonucleico (ADN), puesto que en la literatura hay reportes recientes de que su ZT puede alcanzar tres órdenes de magnitud mayor que la de los mejores dispositivos existentes. Nuestros resultados incluyendo la participación de la conductividad térmica por fonones

corrige su ZT a un valor cercano a la unidad. Por último, estudiamos cadenas auto-ensambladas con ramificaciones tanto periódica como cuasiperiódica de tamaño macroscópico usando el método de renormalización más convolución desarrollado previamente y encontramos que la cuasiperiodicidad podría mejorar la eficiencia termoeléctrica.

Contenido

Introducción	4
Capítulo 1 Teoría Microscópica de Transporte	7
1.1 Transporte electrónico en sólidos	7
1.2 Fórmula de Kubo-Greenwood	12
1.3 Conductividad térmica por fonones	15
Capítulo 2 Termoelectricidad	18
2.1 Efectos termoeléctricos	18
2.2 Figura de mérito	21
2.3 Nuevos materiales	25
Capítulo 3 Cuasiperiodicidad y su modelaje	30
3.1 Cuasicristales y funciones cuasiperiódicas	30
3.2 Función de Green en la teoría de transporte	34
3.3 Método de renormalización	39
3.4 Teorema de convolución	46
Capítulo 4 Soluciones Analíticas	49
4.1 Cadenas periódicas de longitud macroscópica	49
4.2 Cadenas con impurezas Fano	52
4.3 Nanoalambres periódicos	54
Capítulo 5 Nanoalambres Segmentados y Nanoestructuras Ramificadas	60
5.1 Segmentación periódica	60
5.2 Segmentación cuasiperiódica	64
5.3 Análisis de parámetros	67
5.4 Nanoestructuras basadas en ADN	68
Conclusiones	75
Apéndice A Relaciones de Onsager	77
Apéndice B Renormalización para la Densidad de Estados	78
Apéndice C Renormalización para la Fórmula de Kubo-Greenwood	81
Apéndice D Artículo Publicado	91
Bibliografía	104

Introducción

El desarrollo de la mecánica cuántica al inicio del siglo XX cambió definitivamente el curso de la investigación de los materiales. Antiguamente, dadas las características físicas y químicas de un material, se planeaba su uso para resolver problemas cotidianos, a prueba y error se dictaminaba si éste era una buena solución. Con el desarrollo de la mecánica cuántica se empezó a entender el mundo microscópico y con ello el comportamiento de los materiales a niveles atómicos. Hoy en día, el reto de la ciencia de materiales es invertir el proceso anterior, es decir, a partir de las necesidades tecnológicas y utilizando los principios de la mecánica cuántica se determine la estructura microscópica óptima del material, misma que serviría como una guía para su síntesis en el laboratorio.

En particular, la termoelectricidad estudia la interacción entre fenómenos eléctricos y térmicos. Por ejemplo, la generación de electricidad a partir de una diferencia de temperatura, siendo éste el principio del efecto Seebeck, así como el fenómeno inverso conocido como el efecto Peltier, en otras palabras, la extracción de calor de un cuerpo frío cedido a uno caliente mediante la aplicación de una corriente eléctrica. Mediante el efecto Seebeck se puede generar electricidad a partir, por ejemplo, del calor residual en el escape de los automóviles, así como de fuentes geotérmicas [Bos, 2012]. Paralelamente, el efecto Peltier es la base de nuevas generaciones de refrigeradores sin vibraciones ni ruidos. Cabe mencionar que ambos efectos se basan en fenómenos de transporte tanto electrónico como fonónico. En general, la eficiencia de estos fenómenos depende de las características intrínsecas del material donde éstos ocurren. Un parámetro que cuantifica esta eficiencia es la figura de mérito termoeléctrica. Hoy en día, los dispositivos termoeléctricos para la generación de electricidad y para la refrigeración son de alto costo y baja eficiencia en comparación con las tecnologías existentes. En este contexto existe una búsqueda intensiva mundial de nuevos materiales termoeléctricos más eficientes. Hay indicios que muestran una mayor eficiencia en materiales nanoestructurados [Lan, 2010].

Para el estudio de la termoelectricidad es necesario comprender el transporte electrónico dentro de los materiales, el cual puede modelarse en distintos niveles de sofisticación, tales como: (1) El modelo de Drude, que se fundamenta en las ecuaciones dinámicas de Newton y es particularmente útil para los metales. (2) El formalismo de Sommerfeld, el cual introdujo la estadística cuántica al modelo de Drude permitiendo un cálculo correcto del calor específico electrónico en sólidos. (3) La ecuación de Boltzmann, que proporciona la función de distribución fuera de equilibrio y describe la tendencia del sistema a regresar al equilibrio mediante interacciones entre partículas. (4) La teoría de Landauer, que relaciona la conductividad eléctrica con la transmitancia de los procesos de dispersión múltiple y enfatiza el carácter irreversible del fenómeno de transporte cuando el sistema está conectado con dos reservorios de electrones [Landauer, 1970]. (5) La fórmula de Kubo, la cual se basa en las funciones de correlación temporal corriente-corriente para obtener el tensor de conductividad eléctrica dentro de la aproximación de respuesta lineal [Kubo, 1957]. Estos dos últimos permiten incluir el desorden estructural a través del hamiltoniano del sistema. En particular, el formalismo de Landauer tiene la virtud de ser simple para sistemas unidimensionales, mientras que la fórmula de Kubo-Greenwood expresada en términos de la función de Green permite analizar

el transporte electrónico en sistemas multidimensionales bajo la influencia de un campo eléctrico oscilante en el tiempo.

Según la teoría clásica de cristalografía, los cristales sólo pueden tener simetría rotacional de orden 2, 3, 4 y 6, condición que garantiza la compatibilidad entre la simetría traslacional y rotacional, lo cual conduce a las redes de Bravais, es decir, las celdas que tengan estas simetrías rotacionales pueden llenar todo el espacio sin dejar huecos. En 1982, Dan Shechtman encontró el primer cuasicristal en una aleación de Al-Mn obtenida por enfriamiento rápido, exhibiendo patrones de difracción en puntos con simetría icosaedral [Shechtman, 1984]. Recientemente dicho hallazgo fue galardonado con el premio Nobel de química 2011. Los cuasicristales poseen patrones de difracción formados por picos perfectamente definidos con una simetría rotacional prohibida por la cristalografía clásica. A pesar de que el descubrimiento de los cuasicristales fue relativamente reciente, las funciones cuasiperiódicas se han estudiado desde principios del siglo XX [Besicovitch, 1932]. Hoy en día, se sabe que el espectro de los eigenvalores producido por un potencial cuasiperiódico es singularmente continuo y las eigenfunciones asociadas no son exponencialmente localizadas como en los amorfos, ni extendidas como en los cristales, sino críticas, es decir, autosimilares en el espacio real [Sütő, 1994]. Además, la estadística de espaciamiento de los niveles de energía muestra una distribución que sigue la ley del inverso de potencia [Machida, 1986], a diferencia de la distribución tipo Wigner para sistemas ordenados y de la de Poisson para sistemas desordenados aleatoriamente [Geisel, 1991]. Una de las redes cuasiperiódicas más estudiadas es la de Fibonacci, cuyo espectro electrónico constituye un conjunto de Cantor con medida de Lebesgue cero [Kohmoto, 1983].

Dado que para sistemas no periódicos los métodos tradicionales tales como el espacio recíproco, teorema de Bloch y la primera zona de Brillouin carecen de utilidad, se requiere desarrollar nuevos métodos basados en el espacio real. Una alternativa es la técnica del grupo de renormalización, cuya idea original fue propuesta por Leo Kadanoff. En los últimos años, se han desarrollado métodos de renormalización en el espacio real para abordar sistemas cuasiperiódicos de tamaño macroscópico con defectos e impurezas. En particular, se ha estudiado el transporte electrónico en sistemas cuasiperiódicos [Sánchez, 2001], así como el transporte térmico en nanoalambres aperiódicos [Wang, 2008a].

Durante mis estudios doctorales hemos investigado el transporte electrónico y los fenómenos termoeléctricos en nanoalambres periódicos y cuasiperiódicos mediante el cálculo de la conductividad DC , así como el coeficiente de Seebeck y la figura de mérito, utilizando el método de renormalización más convolución aplicado a la fórmula de Kubo-Greenwood [Sánchez, 2004].

Esta tesis se organiza de la siguiente manera, en el primer capítulo se hace una revisión de los formalismos que modelan el transporte electrónico en sólidos, partiendo del modelo de Drude hasta formalismo de Kubo-Greenwood. Este último será el punto de partida para estudiar el transporte electrónico y fonónico. En el segundo capítulo se introducen los fenómenos termoeléctricos y se deduce la eficiencia termoeléctrica como función de la figura de mérito. Se hace también una revisión de los avances de la termoelectricidad en nanoalambres. El tercer capítulo introduce la cuasiperiodicidad y los cuasicristales, así como el método de renormalización más convolución para la fórmula de Kubo-Greenwood. En el cuarto capítulo se presentan las soluciones analíticas de las propiedades termoeléctricas en sistemas periódicos con y sin impurezas del tipo Fano, así como en

nanoalambres periódicos con sección transversal finita. El capítulo cinco aborda la termoelectricidad en nanoalambres segmentados periódica y cuasiperiódicamente para diferentes áreas de sección transversal. Además, se analizan nanoestructuras ramificadas tales como poly(G)-poly(C) auto ensambladas basadas en el ADN. Finalmente, se presentan las conclusiones generales de esta tesis.

Capítulo 1 Teoría Microscópica de Transporte

La conducción electrónica en sólidos no cristalinos es uno de los grandes retos de la física de materia condensada, ya que se combinan dos problemas difíciles de abordar, los cuales son los fenómenos fuera de equilibrio y el desorden estructural. El transporte electrónico puede modelarse microscópicamente en distintos niveles de sofisticación, desde el modelo de Drude, la ecuación de Boltzmann, la teoría de Landauer, hasta la fórmula de Kubo. En este capítulo se presenta un resumen de las teorías de transporte tanto electrónica como fonónica en sólidos.

1.1 Transporte electrónico en sólidos

• Modelo de Drude

En este modelo se considera a los electrones en sólidos como un conjunto de partículas libres descritas por la teoría cinética de gases y se asume que los electrones son esferas duras moviéndose en línea recta hasta que colisionan unas con otras. Las suposiciones básicas del modelo de Drude propuestas en 1900 son las siguientes: (1) La aproximación del electrón libre, donde se desprecian interacciones electrón-electrón y electrón-ion. (2) Las colisiones entre los electrones son instantáneas. (3) Existe un tiempo τ , llamado tiempo de relajación y es prácticamente el tiempo entre dos colisiones consecutivas. (4) Los electrones alcanzan el equilibrio térmico con sus alrededores a través de las colisiones [Ashcroft, 1976].

Bajo estas suposiciones, si en conductor metálico se tienen n electrones por unidad de volumen moviéndose con una velocidad promedio (\vec{v}), la densidad de corriente eléctrica (\vec{J}) está dada por

$$\vec{J} = -ne\vec{v}, \quad (1.1)$$

donde e es la carga del electrón. En general, si no existe un campo eléctrico (\vec{E}) aplicado, los electrones se mueven en todas las direcciones con misma probabilidad ocasionando una velocidad promedio cero. Al aplicar un campo eléctrico a un material isotrópico, la velocidad promedio es

$$\vec{v} = \frac{e}{m} \vec{E} \tau. \quad (1.2)$$

Sustituyendo la ecuación (1.2) en (1.1) se tiene

$$\vec{J} = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{E} = \sigma_0 \vec{E}, \quad (1.3)$$

donde

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1.4)$$

es la conductividad eléctrica y la ecuación (1.3) se conoce como la ley de Ohm.

Para un campo eléctrico uniforme y oscilante en el tiempo

$$\vec{E}(t) = \text{Re} \left[\vec{E}(\omega) e^{-i\omega t} \right], \quad (1.5)$$

el momento promedio de un electrón es

$$\vec{p}(t) = m \vec{v} = \text{Re} \left[\vec{p}(\omega) e^{-i\omega t} \right], \quad (1.6)$$

el cual obedece la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{d\vec{p}(t)}{dt} = -\frac{\vec{p}(t)}{\tau} - e\vec{E}(t). \quad (1.7)$$

Teniendo en cuenta las expresiones (1.3), (1.5) y (1.6), y resolviendo la ecuación diferencial (1.7) se tiene

$$\vec{J}(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m} \left(\frac{1+i\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \right) \vec{E}(\omega). \quad (1.8)$$

Por lo tanto, la conductividad eléctrica dependiente de la frecuencia está dada por

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m} \left[\frac{1+i\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \right] = \frac{\sigma_0}{1-i\omega\tau}, \quad (1.9)$$

cuya parte real (σ_1) es

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_0}{1+\omega^2\tau^2}. \quad (1.10)$$

A pesar de que las ecuaciones (1.4) y (1.8) fueron obtenidas con fundamento puramente clásico, éstas son ampliamente usadas aún hoy en día, debido a que toda la información de las dispersiones múltiples que experimenta un electrón dentro de un sólido es contenida en τ y éste se considera como parámetro en el modelo de Drude.

• Ecuación de Boltzmann

La función de distribución de Boltzmann fuera de equilibrio, $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$, determina la probabilidad de encontrar un electrón en la posición \vec{r} , con momento cristalino \vec{k} y en un tiempo t , cuya derivada total respecto del tiempo es [Dresselhaus, 2001]

$$\frac{df}{dt} = \left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{\text{difusión}} + \left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{\text{colisión}} + \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t}. \quad (1.11)$$

La derivada parcial del proceso difusivo que constituye uno de los términos de la ecuación de continuidad en el espacio fase puede escribirse como

$$\left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{\text{difusión}} = -\vec{v}(\vec{k}) \cdot \nabla_r f(\vec{r}, \vec{k}, t) - \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \nabla_k f(\vec{r}, \vec{k}, t). \quad (1.12)$$

Dado que la interacción dominante en los procesos electrónicos en sólidos es la electromagnética, se tiene

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e[\vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c}\vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H}(\vec{r}, t)], \quad (1.13)$$

la cual en ausencia del campo magnético se convierte a $\hbar d\vec{k}/dt = -e\vec{E}(\vec{r}, t)$. Entonces la ecuación (1.12) se reescribe como

$$\left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{\text{difusion}} = -\vec{v}(\vec{k}) \cdot \nabla_r f(\vec{r}, \vec{k}, t) + \frac{e\vec{E}(\vec{r}, t)}{\hbar} \cdot \nabla_k f(\vec{r}, \vec{k}, t). \quad (1.14)$$

En general, la derivada parcial debida a colisiones puede escribirse como

$$\left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{\text{colisión}} = -\int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \{W_{k,k'} f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k}')] - W_{k',k} f(\vec{k}') [1 - f(\vec{k})]\}, \quad (1.15)$$

donde $W_{k,k'}$ es la probabilidad de transición entre los estados \vec{k} y \vec{k}' , y $f(\vec{k})[1 - f(\vec{k}')]$ expresa el requerimiento de la ocupación del estado \vec{k} y la desocupación del estado \vec{k}' , debido al principio de exclusión de Pauli. Sustituyendo (1.14) y (1.15) en (1.11), se obtiene la ecuación de Boltzmann integro-diferencial, la cual no tiene solución exacta general hasta la fecha. Una simplificación usual es la aproximación del tiempo de relajación, donde el término de colisiones está dado por

$$\left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{\text{colisión}} \approx -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (1.16)$$

donde f_0 es la función de distribución del sistema en equilibrio y τ denota el tiempo de relajación. En general, $\tau = \tau(\vec{k})$ es función del momento cristalino. En dicha aproximación suponemos que las colisiones llevan al sistema hacia el equilibrio termodinámico.

En el estado estacionario ($df/dt = 0$), si además f no depende explícitamente del tiempo ($\partial f/\partial t = 0$), la ecuación (1.11) puede reescribirse usando las ecuaciones (1.14) y (1.16) como

$$f = f_0 - \tau \vec{v}(\vec{k}) \cdot \nabla_r f(\vec{r}, \vec{k}, t) + \tau \frac{e\vec{E}(\vec{r}, t)}{\hbar} \cdot \nabla_k f(\vec{r}, \vec{k}, t). \quad (1.17)$$

La ecuación (1.17) es una ecuación diferencial, la cual podemos visualizar como una ecuación recursiva, es decir,

$$f = f_0 - \tau \vec{v} \cdot \nabla_r \left(f_0 - \tau \vec{v} \cdot \nabla_r f + \tau \frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \nabla_k f \right) + \tau \frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \nabla_k \left(f_0 - \tau \vec{v} \cdot \nabla_r f + \tau \frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \nabla_k f \right). \quad (1.18)$$

Si sólo conservamos términos lineales de los gradientes, la ecuación anterior puede reescribirse como

$$f \approx f_0 - \tau \vec{v} \cdot \nabla_r f_0 + \tau \frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \nabla_k f_0. \quad (1.19)$$

En presencia de un gradiente de temperatura $\nabla_r T$ se tiene

$$\nabla_r f_0 = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_r T \left(\frac{E - \mu}{T} + \frac{\partial \mu}{\partial T} \right). \quad (1.20)$$

Por otra parte, usando la regla de la cadena se tiene

$$\nabla_k f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_k E(\vec{k}) = \frac{\partial f_0}{\partial E} \hbar \vec{v}(\vec{k}). \quad (1.21)$$

De las ecuaciones (1.20) y (1.21), la ecuación (1.19) tiene la forma

$$f = f_0 - \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v} \cdot \left(e \vec{E}_{eff} - \frac{(E - \mu)}{T} \nabla_r T \right), \quad (1.22)$$

donde definimos el campo eléctrico efectivo $\vec{E}_{eff} \equiv \vec{E} - \frac{1}{e} \nabla_r \mu$.

La densidad de corriente eléctrica \vec{J}_e y la densidad de corriente térmica \vec{J}_q pueden calcularse a partir de la función de distribución fuera de equilibrio (f) como

$$\vec{J}_e = \frac{2}{(2\pi)^3} \int e \vec{v} f d^3k, \quad (1.23)$$

y

$$\vec{J}_q = \frac{2}{(2\pi)^3} \int (E - \mu) \vec{v} f d^3k, \quad (1.24)$$

ya que $dQ = TdS = dU - \mu dN$ [Ashcroft, 1976].

Sustituyendo la ecuación (1.22) en las ecuaciones (1.23) y (1.24), obtenemos

$$\vec{J}_e = \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int \tau \vec{v} \cdot \vec{v} \vec{E}_{eff} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{dS}{|\nabla_k E|} dE - \frac{2e}{(2\pi)^3} \int \frac{(E - \mu)}{T} \tau \vec{v} \cdot \vec{v} \nabla_r T \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{dS}{|\nabla_k E|} dE \quad (1.25)$$

y

$$\vec{J}_q = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int (E - \mu) \tau \vec{v} \cdot \vec{v} \vec{E}_{eff} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{dS}{|\nabla_k E|} dE - \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{(E - \mu)^2}{T} \tau \vec{v} \cdot \vec{v} \nabla_r T \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{dS}{|\nabla_k E|} dE, \quad (1.26)$$

donde $d^3k = dE dS/|\nabla_k E|$ y $\int \vec{v} f_0 d^3k = 0$, ya que f_0 es una función par y \vec{v} es una función impar en el espacio k .

Definiendo

$$L_n(\mu, T) \equiv \frac{1}{4\pi^3} \int (E - \mu)^n \tau \vec{v} \cdot \vec{v} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{dS}{|\nabla_k E|} dE, \quad (1.27)$$

podemos expresar las ecuaciones (1.25) y (1.26) como

$$\vec{J}_e = e^2 L_0 \vec{E}_{eff} - \frac{e}{T} L_1 \nabla T \quad (1.28)$$

y

$$\vec{J}_q = e L_1 \vec{E}_{eff} - \frac{1}{T} L_2 \nabla T. \quad (1.29)$$

El segundo término de la ecuación (1.28), $-e L_1 \nabla T / T$, es la densidad de corriente eléctrica originada por un gradiente de temperatura, mientras que el primer término de la ecuación (1.29),

$eL_1\vec{E}_{eff}$, es la densidad de corriente térmica debida a el campo eléctrico efectivo. Estos dos términos son el origen de los efectos termoeléctricos, los cuales serán discutidos en la sección 2.1.

En la ecuación (1.28) la conductividad eléctrica (σ) puede identificarse como

$$\sigma = e^2 L_0, \quad (1.30)$$

puesto que $\vec{J}_e = \sigma \vec{E}$ en ausencia de gradiente de temperatura. Entonces

$$\sigma = e^2 \frac{1}{4\pi^3} \int \tau \vec{v} \cdot \vec{v} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{dS}{|\nabla_k E|} dE. \quad (1.31)$$

Si en la ecuación (1.28) la densidad de corriente eléctrica es cero, podemos expresar el campo eléctrico efectivo en términos del gradiente de temperatura

$$\vec{E}_{eff} = \frac{1}{eT} \frac{L_1}{L_0} \nabla T. \quad (1.32)$$

Sustituyendo el valor del campo eléctrico efectivo dado en la ecuación (1.32) en (1.29), se tiene

$$\vec{J}_q = \frac{1}{T} \left(L_2 - \frac{L_1^2}{L_0} \right) \nabla T. \quad (1.33)$$

La conductividad térmica por electrones (κ_{el}) se define mediante la expresión $\vec{Q} = \kappa_{el} \nabla T$, por lo que la ecuación (1.33) conduce a

$$\kappa_{el} = \frac{1}{T} \left(L_2 - \frac{L_1^2}{L_0} \right). \quad (1.34)$$

Las ecuaciones (1.30) y (1.34) establecen respectivamente las conductividades eléctrica y térmica por electrones en el formalismo Boltzmann. En el Apéndice A, se muestra una alternativa para obtener los coeficientes (L_n) a partir de las relaciones de Onsager [García-Colin, 2003].

• Fórmula de Landauer

Consideremos un conductor isotrópico conectado en sus extremos a dos reservorios de electrones y ambos se encuentran en equilibrio térmico con potenciales químicos μ_1 y μ_2 . Además, asumimos que tenemos un conductor ideal sin dispersiones a lo largo del sistema. La corriente (I) a través del conductor de un solo canal es [Irmy, 1999]

$$I = -\frac{e}{\pi\hbar} (\mu_1 - \mu_2). \quad (1.35)$$

Si existe una diferencia de potencial V entre los reservorios, se tiene $\mu_1 - \mu_2 = -eV$ y la conductancia del conductor ideal está dada por

$$G \equiv \frac{I}{V} = \frac{2e^2}{h}. \quad (1.36)$$

Si insertamos obstáculos en el conductor, la conductancia puede calcularse a través de la transmitancia (T), la cual determina la probabilidad de transmitir un electrón de un reservorio a otro, es decir,

$$G = \frac{2e^2}{h} T. \quad (1.37)$$

Si el conductor tiene M canales, la conductancia del sistema es

$$G = \frac{2e^2}{h} MT. \quad (1.38)$$

En general, existe una resistencia de contacto (G_c^{-1}) entre el conductor y los reservorios, entonces la resistencia total (G^{-1}) puede escribirse como [Datta, 1995]

$$G^{-1} = \frac{h}{2e^2 M} \frac{1}{T} = \frac{h}{2e^2 M} + \frac{h}{2e^2 M} \frac{1-T}{T}, \quad (1.39)$$

donde $G_c^{-1} = h/(2e^2 M)$ es la resistencia de contacto y

$$G_{ideal}^{-1} = \frac{h}{2e^2 M} \frac{1-T}{T}, \quad (1.40)$$

es la resistencia eléctrica de un conductor ideal sin considerar las interfaces con los reservorios cuyo valor es cero cuando $T = 1$. Por lo tanto, la conductancia de un conductor ideal es

$$G_{ideal} = \frac{2e^2 M}{h} \frac{T}{1-T}. \quad (1.41)$$

En general, si los reservorios son considerados como conductores perfectos se debe de ocupar la ecuación (1.38), mientras que si los reservorios son clásicos, los cuales se comportan como fuentes de corriente, se debe de ocupar la ecuación (1.41) [Economou, 1981].

1.2 Fórmula de Kubo-Greenwood

La presencia de un campo eléctrico (\vec{E}) en un sistema induce una densidad de corriente eléctrica (\vec{J}). Tomando sólo la respuesta lineal se tiene [Economou, 2006]

$$J_\alpha(\vec{r}, t) = \int_0^\infty dt' \int d^3 r' \sigma_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}'; t') E_\beta(\vec{r}', t-t') \quad (1.42)$$

donde $\sigma_{\alpha\beta}$ es el tensor de conductividad eléctrica, los subíndices α y β denotan las coordenadas cartesianas y la repetición del índice β representa una sumatoria. Nótese que la ecuación (1.42) contiene una relación de causa-efecto no local tanto en el espacio como en el tiempo.

Para materiales isotrópicos suponemos que \vec{E} y \vec{J} están a lo largo de la dirección x , entonces sólo consideramos el término σ_{xx} en la conductividad eléctrica. Usualmente \vec{E} y \vec{J} varían lentamente en distancias del orden de l_0 , donde l_0 se determina por la condición de que la

conductividad no local $\sigma \approx 0$ para $|\vec{r} - \vec{r}'| \gg l_0$ [Economou, 2006]. En este caso se realiza la integración sobre \vec{r}' y un promedio sobre \vec{r} para obtener

$$\bar{J}(t) = \int_0^\infty dt' \sigma(t') \bar{E}(t-t'), \quad (1.43)$$

donde

$$\sigma(t') = \frac{1}{\Omega} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \sigma(\vec{r}, \vec{r}'; t'), \quad (1.44)$$

siendo Ω el volumen del sistema. Tomando la transformada de Fourier de $\sigma(t')$, se tiene

$$\sigma(\omega) = \int_0^\infty dt' \sigma(t') e^{i\omega t'}. \quad (1.45)$$

Si $\bar{E}(t)$ es de la forma

$$\bar{E}(t) = F e^{-i\omega t} + F^* e^{i\omega t}, \quad (1.46)$$

tenemos que

$$J(t) = \sigma(\omega) F e^{-i\omega t} + \sigma(-\omega) F^* e^{i\omega t}. \quad (1.47)$$

Para que $J(t)$ sea real se necesita que $\sigma(-\omega) = \sigma^*(\omega)$, donde se sigue que la parte real (imaginaria) σ_1 (σ_2) de σ es una función par (impar) de ω , las cuales son mutuamente dependientes a través de las relaciones del tipo Kramers-Kronig [Economou, 2006].

El promedio temporal de potencia consumida por el sistema es

$$P = \frac{\Omega}{\bar{t}} \int_0^{\bar{t}} dt E(t) J(t), \quad (1.48)$$

donde \bar{t} es el período del campo eléctrico externo $E(t)$. Usando las ecuaciones (1.46) y (1.47) se tiene

$$P = \Omega |F|^2 [|\sigma(\omega) + \sigma(-\omega)|] = \Omega |F|^2 |\sigma_1(\omega)|. \quad (1.49)$$

Por otro lado, la potencia promedio puede calcularse multiplicando la energía ($\varepsilon_{\alpha\beta} \equiv \hbar\omega = E_\beta - E_\alpha > 0$) que absorbe el sistema durante la transición $|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$ por la razón de transición $p_{\alpha\beta}$ y sumando sobre todos los posibles casos $|\alpha\rangle \neq |\beta\rangle$, es decir,

$$P = \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} p_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} (p_{\alpha\beta} - p_{\beta\alpha}). \quad (1.50)$$

La probabilidad por unidad de tiempo $p_{\alpha\beta}$ es

$$p_{\alpha\beta} = f_\alpha (1 - f_\beta) W_{\alpha\beta}, \quad (1.51)$$

donde $f_\alpha = f(\varepsilon_\alpha)$ es la distribución de Fermi-Dirac y $W_{\alpha\beta}$ es la probabilidad de transición, la cual puede ser obtenida por la regla de oro de Fermi [Sakurai, 1994] considerando la perturbación $\hat{H}' = e \vec{E}(t) x$ y la ecuación (1.46), entonces

$$W_{\alpha\beta} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} |F|^2 |\langle \alpha | x | \beta \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{\alpha\beta}). \quad (1.52)$$

Combinando las ecuaciones (1.50), (1.51) y (1.52), y comparando con la ecuación (1.49) obtenemos

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\alpha,\beta} |\langle \alpha | x | \beta \rangle|^2 \omega_{\alpha\beta} (f_\alpha - f_\beta) \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{\alpha\beta}). \quad (1.53)$$

Podemos expresar la ecuación (1.53) en términos del operador de momento dado por

$$\hat{p}_x = \frac{im}{\hbar} [\hat{H}x - x\hat{H}], \quad (1.54)$$

es decir,

$$\langle \alpha | \hat{p}_x | \beta \rangle = im\omega_{\alpha\beta} \langle \alpha | x | \beta \rangle. \quad (1.55)$$

Por lo tanto,

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi e^2}{\Omega m} \sum_{\alpha,\beta} |\langle \alpha | \hat{p}_x | \beta \rangle|^2 \frac{f_\alpha - f_\beta}{\omega_{\alpha\beta}} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{\alpha\beta}). \quad (1.56)$$

Con el fin de expresar la conductividad en términos de la función de Green, reescribimos la ecuación (1.56) como

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi e^2}{\Omega m^2 \hbar \omega} \sum_{\alpha,\beta} |\langle \alpha | \hat{p}_x | \beta \rangle|^2 [f(E_\alpha) - f(E_\beta)] \delta(\hbar\omega - E_\beta + E_\alpha). \quad (1.57)$$

Utilizando las propiedades de la función delta $\delta(x)$, se tiene

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi e^2}{\Omega m^2 \hbar \omega} \int_{-\infty}^{\infty} dE \sum_{\alpha,\beta} \langle \alpha | \hat{p}_x | \beta \rangle \langle \beta | \hat{p}_x | \alpha \rangle [f(E_\alpha) - f(E_\beta)] \delta(E - E_\alpha) \delta(E + \hbar\omega - E_\beta). \quad (1.58)$$

Teniendo en cuenta la propiedad de completos de la base ($\sum_\gamma |\gamma\rangle \langle \gamma| = 1$), la sumatoria de la ecuación (1.58) puede reescribirse como

$$\sum_{\alpha,\beta} [\dots] = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} [f(E_\alpha) - f(E_\beta)] \langle \gamma | \hat{p}_x | \alpha \rangle \delta(E - E_\alpha) \langle \alpha | \hat{p}_x | \beta \rangle \delta(E + \hbar\omega - E_\beta) \langle \beta | \gamma \rangle, \quad (1.59)$$

y utilizando una de las propiedades de la función de Green [Economou, 2006]

$$\sum_{\alpha} \delta(E - E_\alpha) |\alpha\rangle \langle \alpha| = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G^+(E), \quad (1.60)$$

donde $G^+(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} G(E + i\eta)$ es la función de Green retardada. La ecuación (1.58) puede reescribirse como

$$\sigma_1(\mu, \omega, T) = \frac{2e^2 \hbar}{\pi \Omega m^2} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \text{Tr} \{ \hat{p}_x \text{Im} G^+(E + \hbar\omega) \hat{p}_x \text{Im} G^+(E) \}. \quad (1.61)$$

Esta última expresión se conoce como la fórmula de Kubo-Greenwood, donde las características microscópicas del sistema se introducen a través de la función de Green.

En el límite de $\omega \rightarrow 0$, la conductividad es directa (DC) y la ecuación (1.61) toma la forma

$$\sigma_1(\mu, 0, T) = e^2 \frac{2\hbar}{\pi \Omega m^2} \int_{-\infty}^{\infty} dE \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \text{Tr} \{ \hat{p}_x \text{Im} G^+(E) \hat{p}_x \text{Im} G^+(E) \}. \quad (1.62)$$

Recordando la expresión de la conductividad eléctrica en el formalismo de Boltzmann dada por la ecuación (1.30) y comparando dicha expresión con la ecuación (1.62), se tiene que

$$L_0(\mu, T) = \frac{2\hbar}{\pi \Omega m^2} \int_{-\infty}^{\infty} dE \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \text{Tr} \{ \hat{p}_x \text{Im} G^+(E) \hat{p}_x \text{Im} G^+(E) \}. \quad (1.63)$$

La ecuación (1.63) expresa la cantidad L_0 en el formalismo de Kubo-Greenwood. En general, podemos expresar L_n de la siguiente manera

$$L_n(\mu, T) = \frac{2\hbar}{\pi \Omega m^2} \int_{-\infty}^{\infty} dE (E - \mu)^n \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \text{Tr} \{ \hat{p}_x \text{Im} G^+(E) \hat{p}_x \text{Im} G^+(E) \}. \quad (1.64)$$

Cabe mencionar que el estudio realizado en la sección anterior de las densidades de corriente eléctrica y térmica por electrones dadas por las ecuaciones (1.28) y (1.29) pueden calcularse en el formalismo de Kubo-Greenwood a través de la ecuación (1.64).

1.3 Conductividad térmica por fonones

La conducción de calor en sólidos tiene dos contribuciones principales, una debida a electrones y otra debida a fonones. En la primera los electrones -aparte de transportar la carga eléctrica- llevan energía cinética (calor) de un extremo al otro del conductor, mientras que en la segunda los fonones no tienen carga eléctrica pero sí transfieren calor.

Se define la densidad de corriente térmica (\vec{Q}) como el flujo de calor por unidad de tiempo y por unidad de área, el cual para gradientes de temperatura pequeños está dada por

$$\vec{Q} = -\kappa \nabla T, \quad (1.65)$$

donde κ es el tensor de la conductividad térmica.

En el formalismo de Kubo, la conductividad térmica por fonones es proporcional la función de correlación del operador de densidad de corriente térmica (\hat{Q}) dentro de la aproximación de respuesta lineal [Flicker, 1973],

$$\kappa_{\mu\nu} = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\Omega} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} e^{-\eta t} \int_0^{1/k_B T} d\lambda \left\langle \hat{Q}_\mu(0) \hat{Q}_\nu(t + i\hbar\lambda) \right\rangle, \quad (1.66)$$

donde Ω es el volumen del sistema, μ y ν son las coordenadas cartesianas.

Consideremos el hamiltoniano fonónico dado por [Callaway, 1974]

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}^2(i)}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,\mu,\nu} \Phi_{\mu\nu}(i,j) u_\mu(i) u_\nu(j), \quad (1.67)$$

donde

$$\Phi_{\mu\nu}(i, j) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \frac{\partial^2 V}{\partial u_\mu(i) \partial u_\nu(j)} \quad (1.68)$$

es la matriz dinámica del sistema, M_i , $u_\nu(j) = M_\nu^{-1/2} \sum_\omega u_\nu(j, \omega) e^{-i\omega t}$ y $\dot{p}_\nu(j) = -\partial \hat{H} / \partial u_\nu(j)$ son la masa, el desplazamiento con respecto a su posición de equilibrio y el momento lineal del átomo j -ésimo, respectivamente. Asimismo, $V = \sum_{i,j} V(i, j)$ es el potencial de interacción total y $V(i, j)$ caracteriza la interacción entre los átomos vecinos i y j . Una manera de modelar el transporte de dichos fonones es a través de la función de Green fonónica, la cual se define como [Elliott, 1974],

$$G_{\mu\nu}(i, j; t) \equiv \langle \langle u_\mu(i, t); u_\nu(j, 0) \rangle \rangle = \frac{2\pi}{i\hbar} \langle [u_\mu(i, t); u_\nu(j, 0)] \rangle, \quad (1.69)$$

donde $[\dots]$ es el conmutador y $\langle \dots \rangle$ es el promedio termodinámico. Aplicando la transformada de Fourier a la ecuación (1.69), se encuentra que la función de Green fonónica obedece la ecuación de Dyson,

$$[\omega^2 \mathbf{I} - \Phi] \mathbf{G}(\omega^2) = \mathbf{I}. \quad (1.70)$$

Cabe mencionar que la parte imaginaria de la función de Green se relaciona con la función de correlación desplazamiento-desplazamiento a través de [Flicker, 1973]

$$\langle u_\mu(i); u_\nu(j) \rangle_\omega = \frac{\hbar}{\pi} \frac{1}{[\exp(-\hbar\omega/k_B T) - 1]} \text{Im} G_{\mu\nu}(i, j; \omega^2). \quad (1.71)$$

La ecuación (1.66) contiene la función de correlación de dos partículas y para hamiltonianos armónicos dicha función puede desacoplarse como la suma de productos de dos funciones de correlación de una sola partícula [Elliott, 1974]. Por lo que la corriente térmica (\bar{Q}) por fonones puede escribirse como [Hardy, 1963]

$$\bar{Q} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,\mu,\nu} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \Phi_{\mu\nu}(i, j) v_\mu(i) u_\nu(j) = \sum_{i,j,\mu,\nu} \vec{A}_{\mu\nu}(i, j) v_\mu(i) u_\nu(j), \quad (1.72)$$

donde $v_\mu(i) \equiv p_\mu(i)/M_i$ es la velocidad del átomo i -ésimo en la dirección μ y la componente λ de \vec{A} se define como

$$A_{\mu\nu}^\lambda(i, j) \equiv \frac{1}{2} (\vec{r}_i - \vec{r}_j)_\lambda \Phi_{\mu\nu}(i, j), \quad (1.73)$$

el cual en su representación matricial es

$$\mathbf{A}^\lambda(i, j) = \frac{1}{2} (\vec{r}_i - \vec{r}_j)_\lambda \Phi(i, j), \quad (1.74)$$

siendo $\lambda = x, y$ ó z . Para el caso estacionario -cuando el gradiente de temperatura no depende del tiempo- sustituyendo la ecuación (1.72) en la (1.66), se obtiene la fórmula de Kubo-Greenwood para la conductividad térmica por fonones en términos de la función de Green fonónica, es decir, [Flicker, 1973]

$$\kappa_{\lambda,\lambda'}(T) = \frac{-2\hbar^2}{\pi\Omega k_B T^2} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^2 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \text{Tr}\{\hat{A}^\lambda \text{Im}G^+(\omega^2) \hat{A}^{\lambda'} \text{Im}G^+(\omega^2)\}. \quad (1.75)$$

En resumen, las ecuaciones (1.64) y (1.75) describen respectivamente los transportes electrónico y fonónico dentro del formalismo de Kubo-Greenwood y serán el punto de partida para el resto de esta tesis.

Capítulo 2 Termoelectricidad

La termoelectricidad es una rama de la ciencia que estudia la interacción entre fenómenos eléctricos y térmicos. Por ejemplo, la generación de electricidad a partir de una diferencia de temperatura, así como el fenómeno inverso, es decir, la extracción de calor de un cuerpo frío a uno caliente mediante la aplicación de una corriente eléctrica, siendo éstos los principios básicos de un generador eléctrico y un refrigerador, respectivamente.

Los generadores de electricidad termoeléctricos tienen la virtud de no utilizar dispositivos móviles que disminuyen la eficiencia y requieren de un mantenimiento constante, así como la posibilidad de reutilizar el calor residual. Por ejemplo, se puede generar electricidad a partir del calor en los escapes de automóviles o en fuentes de calor geotérmicas [Bos, 2012].

Por otra parte, la refrigeración termoeléctrica no requiere de ciclos compresión-expansión, por lo que se eliminan ruidos y vibraciones. Sin embargo, los sistemas termoeléctricos actuales son de alto costo y baja eficiencia en comparación con las tecnologías existentes. En este contexto existe una búsqueda intensiva mundial de nuevos materiales termoeléctricos más eficientes.

En este capítulo se introducen los conceptos básicos de termoelectricidad y se deduce la eficiencia termoeléctrica como función de la figura de mérito, así como los avances de la termoelectricidad en nanoalambres.

2.1 Efectos termoeléctricos

Existen diferentes fenómenos termoeléctricos, tales como los efectos Joule, Seebeck, Peltier y Thomson. Los tres últimos pueden en principio ser termodinámicamente reversibles, sin embargo, en la práctica siempre están acompañados por efectos irreversibles tales como las resistencias eléctrica y térmica; mientras que el efecto Joule es disipativo por definición [Goldsmid, 2010].

- **Efecto Joule**

En 1841 James P. Joule descubrió que cualquier material por el que circule una corriente eléctrica se calienta en mayor o menor medida dependiendo de su resistividad eléctrica y de la magnitud de dicha corriente. Esto puede explicarse cualitativamente de la siguiente manera: parte de la energía cinética de los electrones adquirida del campo eléctrico aplicado se transforma en la energía vibracional del sólido mediante colisiones de éstos con los átomos del mismo. Dicha transformación puede cuantificarse a través de la siguiente expresión

$$Q \equiv \frac{\partial q}{\partial t} = RI^2, \quad (2.1)$$

donde q es el calor generado por la corriente eléctrica I a través de un material con resistencia eléctrica R . Cabe mencionar que el efecto Joule siempre está presente en materiales resistivos cuando circula una corriente en ellos, frecuentemente este efecto es indeseable, como en el calentamiento en dispositivos electrónicos. Sin embargo, en algunas ocasiones este efecto se puede utilizar, por ejemplo, en la fabricación de calentadores y estufas eléctricos.

- **Efecto Seebeck**

El efecto Seebeck es la conversión directa de diferencias de temperatura a electricidad. Desde el punto de vista microscópico, si existe una diferencia de temperatura entre los extremos de un conductor, habrá una corriente difusiva neta de portadores de carga, la cual al llegar a un estado estacionario crea una diferencia de potencial entre dichos extremos.

En 1821 Thomas J. Seebeck encontró una diferencia de potencial ($V_2 - V_1$) entre los extremos de dos alambres metálicos distintos unidos, como se muestre en la Figura 2.1, habiendo una diferencia de temperatura entre dicha unión y los extremos libres ($T_A - T_B$). Este es el principio básico del funcionamiento de un termopar, el cual actualmente se utiliza para mediciones de temperatura.



Figura 2.1 Representación esquemática de un termopar formado por dos conductores diferentes (líneas café y naranja). Basado en el efecto Seebeck, este termopar genera una diferencia de potencial entre los extremos 1 y 2, a partir de una diferencia de temperatura entre los puntos A y B.

Para un material dado, el efecto Seebeck puede cuantificarse a través del coeficiente Seebeck (S) definido como la razón de la diferencia de potencial (ΔV) generada por un gradiente infinitesimal de temperatura (ΔT), es decir,

$$S \equiv -\frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{V_0 - V_1}{T_A - T_B}. \quad (2.2)$$

Para los materiales puramente tipo p donde los portadores son huecos con carga positiva, el coeficiente Seebeck es positivo, mientras que para los materiales tipo n cuyos portadores son electrones con carga eléctrica negativa, el coeficiente Seebeck es negativo.

- **Efecto Peltier**

Este efecto consiste en transferir calor de un extremo a otro en un conductor mediante la aplicación de una corriente eléctrica. La dirección de dicha transferencia es controlada por la polaridad de la fuente aplicada, es decir, una inversión de la polaridad cambia la dirección de transferencia de calor. Este fenómeno fue descubierto en 1831 por Jean C. A. Peltier.

La manera de cuantificar este efecto es a través del coeficiente Peltier (Π), el cual se define en cada punto como el cociente entre la rapidez de transferencia de calor por unidad de área (Q) y la densidad de corriente eléctrica (J) en el punto, es decir,

$$\Pi \equiv \frac{Q}{J}. \quad (2.3)$$

El efecto Peltier se utiliza comúnmente para extraer calor de un extremo frío a otro caliente mediante la aplicación de una corriente eléctrica.

- **Efecto Thomson**

En 1851 William Thomson -conocido como Lord Kelvin- consideró un caso general, donde un conductor es sometido a una diferencia de temperatura y a una corriente eléctrica constante. El calor absorbido o emitido por el conductor (Q) es proporcional al gradiente de temperatura (dT/dx) y a la corriente eléctrica (I), donde el coeficiente de proporcionalidad (Ξ) se conoce como el coeficiente Thomson, es decir,

$$\frac{dQ}{dx} = \Xi I \frac{dT}{dx}. \quad (2.4)$$

La ecuación (2.4) se puede reescribir como

$$\Xi = \frac{1}{I} \frac{dQ/dx}{dT/dx} = \frac{1}{I} \left(\frac{dQ}{dT} \right). \quad (2.5)$$

Usando la ecuación (2.3) y teniendo en cuenta que la corriente es constante, se tiene

$$\Xi = \frac{d\Pi}{dT}. \quad (2.6)$$

• Relaciones de Thomson

En el formalismo de Boltzmann, la ecuación (1.32) representa la generación de un campo eléctrico debido a un gradiente de temperatura. Entonces, el coeficiente Seebeck dado por (2.2) puede reescribirse como

$$S = -\frac{\nabla V}{\nabla T} = -\frac{1}{|e|T} \frac{L_1}{L_0}. \quad (2.7)$$

Ahora, consideremos el caso cuando el gradiente de temperatura es cero, las ecuaciones (1.28) y (1.29) pueden reescribirse como

$$\vec{J} = e^2 L_0 \vec{E}_{eff} \quad (2.8)$$

y

$$\vec{Q} = e L_1 \vec{E}_{eff}. \quad (2.9)$$

Usando la definición del coeficiente Peltier (2.3), se tiene

$$\Pi = \frac{1}{e} \frac{L_1}{L_0}. \quad (2.10)$$

Comparando las ecuaciones (2.7) y (2.10), se concluye que

$$\Pi = S T, \quad (2.11)$$

la cual se conoce como la primera relación de Kelvin que relaciona los coeficientes Seebeck y Peltier [Dresselhaus, 2001]. Utilizando la ecuación (2.11), expresamos el coeficiente Thomson dado por la ecuación (2.6) en función del coeficiente de Seebeck de la siguiente manera

$$\Xi = T \frac{dS}{dT}, \quad (2.12)$$

la cual es la segunda relación de Kelvin. Las ecuaciones (2.11) y (2.12) relacionan matemáticamente a los efectos Seebeck, Peltier y Thomson a través de sus coeficientes.

2.2 Figura de mérito

Consideremos un conductor de longitud L , por el cual pasa una densidad de corriente eléctrica J . Además consideremos que el conductor en cada extremo está en contacto térmico con reservorios de temperaturas T_A y T_B , como se muestra en la Figura 2.2.

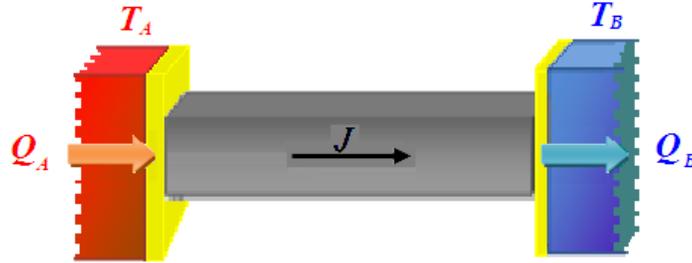


Figura 2.2 Representación esquemática de un conductor sometido a un gradiente de temperatura y a una densidad de corriente eléctrica (J). Los reservorios con temperaturas $T_A > T_B$ se encuentran en contacto térmico con el conductor a través de un material (zona amarilla) térmicamente conductor y eléctricamente aislante, donde Q_A y Q_B indican los flujos de calor.

La densidad de corriente eléctrica \vec{J} en cada punto del conductor está dado por

$$\vec{J} = -\sigma(\nabla\tilde{\varphi} + S\nabla T), \quad (2.13)$$

donde el primer término es la densidad de corriente debida al potencial electroquímico, $\tilde{\varphi} \equiv \varphi + \mu/e$, siendo φ y μ los potenciales eléctrico y químico, respectivamente. El segundo término de la ecuación (2.13) es la densidad de corriente debida al efecto Seebeck. Por otro lado, la densidad de flujo de calor (\vec{Q}) en cada punto del conductor es

$$\vec{Q} = -\kappa\nabla T + \Pi\vec{J}, \quad (2.14)$$

donde el primer término se debe a la conductividad térmica del material, mientras que el segundo se origina del efecto de Peltier, siendo Π el coeficiente de Peltier.

Definamos la densidad de flujo de energía (\vec{u}) como

$$\vec{u} = \vec{Q} + \tilde{\varphi}\vec{J}. \quad (2.15)$$

La ecuación de continuidad para el flujo de energía es

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{u}, \quad (2.16)$$

mientras que para el flujo de carga es

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}, \quad (2.17)$$

donde U y ρ son las densidades de energía y de carga en el material, respectivamente.

Si el conductor llega a un estado estacionario, la ecuación (2.16) se convierte en

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0, \quad (2.18)$$

y la ecuación (2.17) se transforma a

$$\nabla \cdot \vec{J} = 0. \quad (2.19)$$

De las ecuaciones (2.15), (2.18) y (2.19) se tiene que

$$\nabla \cdot \vec{Q} + \vec{J} \cdot \nabla \tilde{\varphi} = 0. \quad (2.20)$$

Despejando $\nabla \tilde{\varphi}$ de la ecuación (2.13) y sustituyendo en la ecuación (2.20), se obtiene

$$\nabla \cdot \vec{Q} = \vec{J}^2 / \sigma + S \vec{J} \cdot \nabla T. \quad (2.21)$$

Por otro lado, calculando la divergencia de la densidad de flujo de calor dado por la ecuación (2.14) y utilizando la ecuación (2.11), tenemos

$$\nabla \cdot \vec{Q} = \nabla \cdot (-\kappa \nabla T) + \vec{J} \cdot \nabla (ST) + ST \nabla \cdot \vec{J}. \quad (2.22)$$

Igualando las ecuaciones (2.21) y (2.22) llegamos a una ecuación diferencial dada por

$$\nabla \cdot (-\kappa \nabla T) + T \vec{J} \cdot \nabla S - \vec{J}^2 / \sigma = 0. \quad (2.23)$$

Dado que $\nabla S = \frac{\partial S}{\partial T} \nabla T$, la ecuación (2.23) puede reescribirse como

$$\nabla \cdot (-\kappa \nabla T) + \Xi \vec{J} \cdot \nabla T - J^2 / \sigma = 0. \quad (2.24)$$

donde $\Xi = T \partial S / \partial T$ es el coeficiente de Thomson. La ecuación (2.24) describe el estado estacionario del conductor, es decir, un balance entre los flujos de calor debidos a la conductividad térmica, el efecto Thomson y el calentamiento de Joule. En el caso más general σ , κ y Ξ son dependientes de la temperatura y de la posición, con ello la ecuación (2.24) es una ecuación diferencial parcial no homogénea cuya solución requiere de conocer explícitamente todos los parámetros termoeléctricos.

Si el conductor es homogéneo e isotrópico, entonces σ , κ y S son constantes, por lo que el coeficiente de Thomson $\Xi = T \partial S / \partial T$ es cero. Si además la densidad de corriente \vec{J} y el gradiente de temperatura ∇T se encuentran a lo largo de la dirección x , podemos reescribir la ecuación (2.24) como

$$-\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{J^2(x)}{\sigma} = 0. \quad (2.25)$$

Para el caso de una densidad de corriente eléctrica constante dentro del conductor, se tiene

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -\frac{J^2}{\kappa \sigma}. \quad (2.26)$$

Resolviendo la ecuación diferencial (2.26), con las condiciones a la frontera $T(0) = T_A$ y $T(L) = T_B$ se obtiene la siguiente distribución de temperatura

$$T(x) = -\frac{J^2}{2\sigma\kappa}x^2 + \left(\frac{T_B - T_A}{L} + \frac{J^2}{2\sigma\kappa}L\right)x + T_A. \quad (2.27)$$

Se define el coeficiente de rendimiento *COP* (por sus siglas en inglés, Coefficient of Performance) como la razón entre el calor de entrada Q_A y el trabajo realizado por el sistema $w = Q_B - Q_A$, es decir,

$$COP \equiv \frac{Q_A}{w} = \frac{Q_A}{Q_B - Q_A}. \quad (2.28)$$

El coeficiente *COP* mide la eficiencia del enfriamiento Peltier. Así mismo, se define la eficiencia de un generador de electricidad mediante el efecto Seebeck (η_S) como

$$\eta_S \equiv \frac{\tilde{w}}{Q_A} = \frac{Q_A - Q_B}{Q_A}. \quad (2.29)$$

donde $\tilde{w} = Q_A - Q_B$ es la energía termoeléctrica generada.

De las ecuaciones (2.14) y (2.27), el calor absorbido del reservorio A por unidad de área (Q_A) es

$$Q_A = S T_A J - \kappa \left(\frac{T_B - T_A}{L}\right) - \frac{J^2 L}{2\sigma}, \quad (2.30)$$

mientras que el calor cedido al reservorio B por unidad de área (Q_B) es

$$Q_B = S T_B J - \kappa \left(\frac{T_B - T_A}{L}\right) + \frac{J^2 L}{2\sigma}, \quad (2.31)$$

de modo que

$$w = Q_A - Q_B = S(T_A - T_B)J - \frac{J^2 L}{\sigma} \quad (2.32)$$

y

$$\tilde{w} = Q_B - Q_A = S(T_B - T_A)J + \frac{J^2 L}{\sigma}. \quad (2.33)$$

Por lo tanto,

$$COP = \frac{S T_A J - \kappa \left(\frac{T_B - T_A}{L}\right) - \frac{J^2 L}{2\sigma}}{S(T_A - T_B)J - \frac{J^2 L}{\sigma}}, \quad (2.34)$$

y

$$\eta_S = \frac{S(T_B - T_A)J + \frac{J^2 L}{\sigma}}{S T_A J - \kappa \left(\frac{T_B - T_A}{L}\right) - \frac{J^2 L}{2\sigma}}. \quad (2.35)$$

En las ecuaciones (2.34) y (2.35) los parámetros externos son T_A , T_B y J . Para un par de reservorios térmicos con T_A y T_B fijas, los valores del COP y η_S se maximizan cuando sus derivadas con respecto a J se anulan como

$$\frac{\partial \eta_S}{\partial J} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial COP}{\partial J} = 0. \quad (2.36)$$

Estas condiciones se cumplen cuando

$$J_{COP} = \frac{\kappa(T_A - T_B)}{S L T_m} \left[-\sqrt{1 + ZT_m} - 1 \right], \quad (2.37)$$

$$J_S = \frac{\kappa(T_A - T_B)}{S L T_m} \left[\sqrt{1 + ZT_m} - 1 \right], \quad (2.38)$$

donde $T_m \equiv (T_A + T_B)/2$ es la temperatura promedio y

$$Z \equiv \frac{\sigma S^2}{\kappa}. \quad (2.39)$$

es la figura de mérito del conductor, la cual usualmente se expresa en forma adimensional multiplicando por la temperatura, es decir, ZT .

Sustituyendo la ecuación (2.37) en (2.34) se tiene

$$COP = \frac{T_B}{(T_A - T_B)} \frac{[(1 + ZT_m)^{1/2} - (T_A/T_B)]}{[(1 + ZT_m)^{1/2} + 1]}. \quad (2.40)$$

Análogamente, sustituyendo (2.38) en (2.35) se tiene

$$\eta_S = \frac{(T_A - T_B)}{T_A} \frac{(1 + ZT_m)^{1/2} - 1}{[(1 + ZT_m)^{1/2} + T_B/T_A]}. \quad (2.41)$$

Si $ZT_m \gg 1$, entonces $COP \approx T_A/(T_A - T_B)$ que corresponde al COP del ciclo de Carnot. De la misma manera, $\eta_S \approx (T_A - T_B)/T_A$ que es la eficiencia del ciclo de Carnot [Callen, 1985].

En general, la conducción de calor en un sólido puede dividirse en dos partes, por fonones y por electrones, es decir,

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph}, \quad (2.42)$$

donde κ_{el} es la conductividad térmica por electrones y κ_{ph} es la conductividad térmica por fonones. Entonces la ecuación (2.39) se reescribe como

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa_{el} + \kappa_{ph}}. \quad (2.43)$$

En resumen, utilizando el formalismo de transporte desarrollado en la sección 1.1, podemos expresar la conductividad eléctrica, el coeficiente Seebeck y la conductividad térmica por electrones de la siguiente manera [Tritt, 2004]

$$\sigma(\mu, T) = e^2 L_0(\mu, T), \quad (2.44)$$

$$S(\mu, T) = -\frac{L_1(\mu, T)}{|e|TL_0(\mu, T)}, \quad (2.45)$$

$$\kappa_{el}(\mu, T) = \frac{1}{T} \left(L_2(\mu, T) - \frac{L_1^2(\mu, T)}{L_0(\mu, T)} \right), \quad (2.46)$$

donde $L_n(\mu, T)$ se expresa dentro del formalismo de Kubo-Greenwood por la ecuación (1.64) como

$$L_n(\mu, T) \equiv \frac{2\hbar}{\pi\Omega m^2} \int_{-\infty}^{\infty} dE (E - \mu)^n \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) Tr \left\{ \hat{p}_x \text{Im} G^+(E) \hat{p}_x \text{Im} G^+(E) \right\}, \quad (2.47)$$

siendo f la distribución de Fermi-Dirac, Ω el volumen del sistema y μ el potencial químico.

En analogía con L_n , la conductividad térmica por fonones (κ_{ph}) dada por (1.75) en el formalismo de Kubo-Greenwood se expresa como

$$\kappa_{ph}(T) = \frac{-2\hbar^2}{\pi\Omega k_B T^2} \int_0^{\infty} \frac{\omega^2 e^{h\omega/k_B T} d\omega}{(e^{h\omega/k_B T} - 1)^2} Tr \left\{ \mathbf{A}_x \text{Im} G_{ph}^+(\omega^2) \mathbf{A}_x \text{Im} G_{ph}^+(\omega^2) \right\}. \quad (2.48)$$

Por lo tanto, la figura de mérito (2.43) puede reescribirse como [Wang, 2015b]

$$ZT(\mu, T) = \frac{\sigma(\mu, T) S^2(\mu, T) T}{\kappa_{el}(\mu, T) + \kappa_{ph}(T)} = \frac{L_1^2(\mu, T) / L_0(\mu, T)}{L_2(\mu, T) - L_1^2(\mu, T) / L_0(\mu, T) + T \kappa_{ph}(T)}. \quad (2.49)$$

Cabe mencionar que las ecuaciones (2.47), (2.48) y (2.49) serán utilizadas para el cálculo de la figura de mérito adimensional (ZT) en esta tesis.

2.3 Nuevos materiales

Los dispositivos termoeléctricos son usados en un amplio rango de aplicaciones, tales como la medición de temperatura, generadores de electricidad y dispositivos de enfriamiento. La eficiencia de estos dispositivos se relaciona directamente con el valor de ZT , como se muestra en las ecuaciones (2.40) y (2.41).

Hoy en día, metales y aleaciones con $ZT < 1$ son usados en termopares para medir temperatura. Los semiconductores y sus aleaciones con un valor de $ZT \approx 1$ se usan en dispositivos como refrigeradores y generadores termoeléctricos de baja potencia. Para aplicaciones en sistemas de refrigeración se requieren de materiales termoeléctricos que presenten una alto COP en el rango de temperaturas de 0 a 400 K. En la Figura 2.3 se muestra el COP , dado por la Ec. (2.40), de un refrigerador termoeléctrico como función de la temperatura del lado frío para diferentes valores de ZT . Note que cuando el valor ZT se incrementa el COP se asemeja al correspondiente del ciclo de Carnot.

Para la generación de electricidad a partir de calores residuales provenientes, por ejemplo, de automóviles, calderas y hornos se requieren de materiales que presenten una alta eficiencia en el rango de temperaturas de 500 a 1500 K. Para lograr que las aplicaciones comerciales de dispositivos termoeléctricos de gran escala y alta potencia sean competitivas, se necesitan valores significativamente altos de ZT en el rango de temperaturas requerido. Valores de ZT alrededor de 3

a 4 se consideran esenciales para que la termoelectricidad compita con la generación mecánica de electricidad y con la refrigeración mediante compresores.

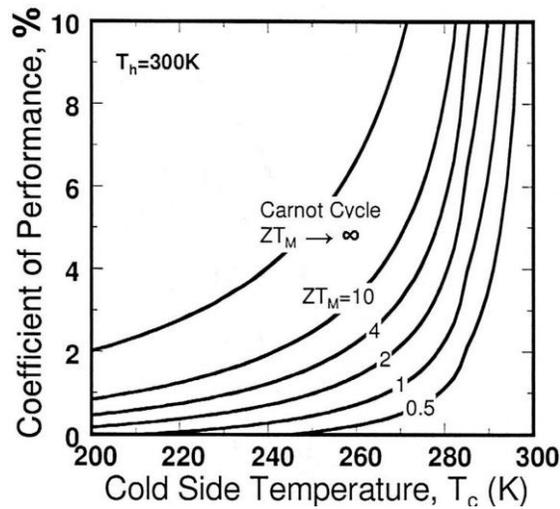


Figura 2.3 Coefficient Of Performance (COP), como función de la temperatura del lado frío. La temperatura del lado caliente se tomo a 300 K [Maciá, 2015].

En la Figura 2.4 se presenta la eficiencia de un generador de electricidad termoeléctrico, dada por la Ec. (2.41), como función de la temperatura del lado caliente para diferentes valores de ZT . La eficiencia correspondiente al ciclo de Carnot se logra cuando el valor de ZT es infinito.

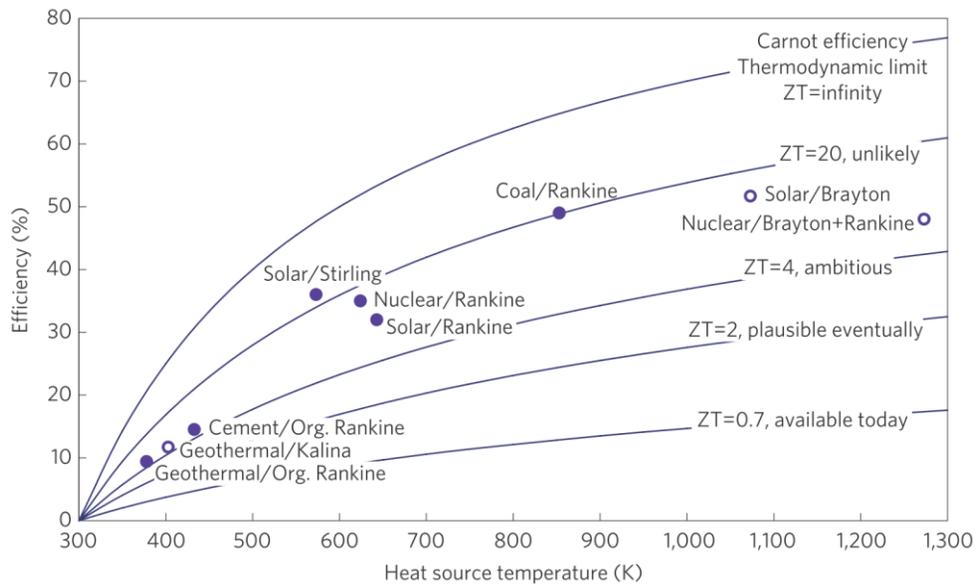


Figura 2.4 Eficiencia de un generador de electricidad termoeléctrico como función de la temperatura del lado caliente, para un lado frío de 300K [Vining, 2009].

Un descubrimiento importante en los materiales termoeléctricos fue el hallazgo de Bi_2Te_3 [Goldsmid, 1954]. Desde entonces la comunidad científica ha buscado aleaciones basadas en este compuesto que presenten una alta eficiencia. B. Poudel reportó que el nanocompuesto a base de $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ tiene un valor ZT de 1.4 a 373 K [Poudel, 2008]. Este material fue fabricado por molienda mecánica en un nano-polvo que se consolidó posteriormente mediante prensado en

caliente. H. Wang desarrolló un nuevo método por fusión-enfriamiento rápido-precipitación-recocido para obtener nanoestructuras tipo p de $Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$ con un valor ZT de 1.56 a 300 K [Wang, 2008b]. Y.Q. Cao obtuvo un máximo ZT de 1.47 a 438 K en el bulto de un nanocompuesto de Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 con estructuras laminadas utilizando un método que implica la síntesis hidrotermal y prensado en caliente [Cao, 2008]. W. Kim usó un compuesto de $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ que contiene nanopartículas de $ErAs$ como centros dispersores en una temperatura de 300K, mostrando una reducción en la conductividad térmica por un factor de dos y así un incremento del doble en la figura de mérito respecto de la observada en $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ convencional [Kim, 2006].

Otros materiales termoeléctricos a base de aleaciones semiconductoras son Co_4Sb_{12} , $PbTe$, $CsBi_4Te_6$ y $AgPb_mSbTe_{2+m}$ [Lan, 2010], los cuales redujeron la conductividad térmica y por tanto, un aumento en ZT . En particular, el compuesto $AgPb_mSbTe_{2+m}$ tiene una estructura de red cubica [Hsu, 2004]. Películas delgadas de Bi_2Te_3 preparadas mediante deposición de laser pulsado muestran valores de conductividad térmica (κ) entre $0.3-0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, los cuales son 25% menores que los valores del bulto [Makala, 2003]. Por último, materiales termoeléctricos como $PbTe$, skutteruditas, nanocompuestos de $PbTe$ y $Si_{1-x}Ge_x$, muestran su utilidad en la generación de energía eléctrica a altas temperaturas [Bos, 2012].

Lo anterior sugiere que en nanoestructuras la figura de mérito termoeléctrica se incrementa respecto a la del bulto. Se cree que sus superficies contribuyen a incrementar la dispersión en el transporte fonónico [Kim, 2007]. Además de reducir la conductividad térmica, ya sea por efectos de superficie, por dispersión en interfaces o por impurezas, es deseable un incremento en el factor de potencia ($S^2\sigma$). A primera vista, el requerimiento de un incremento en $S^2\sigma$ y una disminución de la conductividad térmica mediante una mayor dispersión podría ser contradictorio. Sin embargo, los materiales termoeléctricos casi siempre son fuertemente dopados y el camino libre medio de los electrones es muy corto, por lo tanto, la conductividad eléctrica en principio no debe de ser afectada drásticamente por maximizar la dispersión fonónica [Kim, 2006].

De acuerdo con su rango de temperatura de uso, los materiales termoeléctricos se pueden agrupar en tres categorías, los de bajas temperaturas ($<400\text{K}$) los cuales son basados en Bi_2Te_3 , los de medio rango $400\text{K}-900\text{K}$ típicamente basados en $PbTe$ y los de altas temperaturas ($>900\text{K}$) hechos de $SiGe$. Por otro lado, en la Figura 2.5 se muestra la evolución a través de los años de los tres tipos de compuestos termoeléctricos antes mencionados, los cuales se pueden dividir en tres generaciones, de acuerdo a su valor máximo de ZT . Los de la primera generación son aquellos materiales que su ZT es alrededor de 1. Los de la segunda generación son aquellos con ZT alrededor de 1.7, los cuales son compuestos nano-estructurados. Los de la última generación son aquellos que presentan un máximo valor de ZT superior 2, los cuales se han descubierto en los últimos cinco años y son compuestos basados Cu_2Se o en $SnSe$.

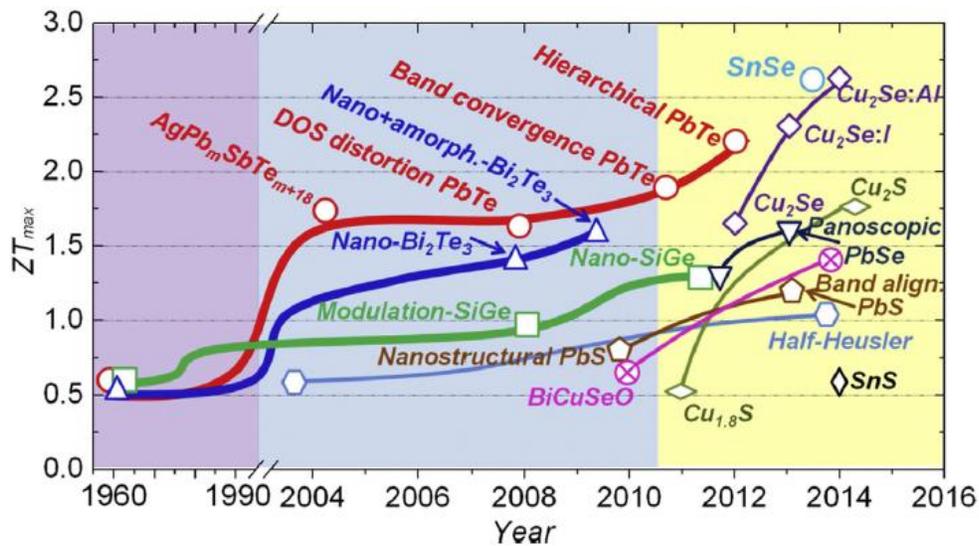


Figura 2.5 Evolución de los principales materiales termoeléctricos y su respectiva figura de mérito termoeléctrica a través de los años [Zhang, 2015].

En 1993, Hicks y Dresselhaus, basados en la teoría de masa efectiva, predijeron que ZT podría incrementarse en sistemas de baja dimensionalidad, tales como pozos cuánticos bidimensionales y conductores unidimensionales, cuando las áreas transversales de dichos sistemas tendían a cero [Hicks, 1993]. Hoy en día, se sabe que una estructura de bandas electrónica con brechas energéticas amplias y una óptima posición del potencial químico (μ) pueden incrementar el factor de potencia, pues S es proporcional al promedio de la energía electrónica transportada relativa a la posición del potencial químico, i.e. $S \propto \langle E - \mu \rangle$ [Kim, 2013]. Por lo tanto, S es nulo para μ ubicado en el centro de una banda electrónica simétrica. Cuando μ se mueve hacia los bordes de la banda, la magnitud de S crece y σ disminuye. La combinación de estas dos tendencias conduce a la existencia de un σS^2 máximo en el espacio de concentración de portadores [Snyder, 2008]. Por otro lado, el incremento de ZT en nanoalambres podría también ser causado por una baja conductividad térmica debido a la dispersión fonónica por interfaces e impurezas [Kim, 2011]. Asimismo, los nanoalambres podrían mejorar su efecto termoeléctrico a través del control de diámetro, la rugosidad superficial y las interfaces estructurales [Ali, 2017].

Mediciones de las propiedades termoeléctricas de nanoalambres basados en un solo elemento químico han sido ampliamente estudiadas. Por ejemplo, nanoalambres de silicio con un diámetro entre 10 y 20 nm presentan una baja conductividad térmica, teniendo una razón entre 25 y 100 alrededor de la temperatura ambiente [Hochbaum, 2008]. Moore reportó que la conductividad térmica de nanoalambres de bismuto policristalino con un diámetro de 40 nm es 78 veces más baja que la observada en bismuto en su forma de bulto a 77 K [Moore, 2009]. En nanoalambres de telurio se midió un factor de potencia (ZT) ochenta veces más grande que la reportada en películas delgadas de la misma composición [Park, 2015]. En 2016, Lin demostró que en un nanoalambre policristalino de arsénico dopado con telurio con una concentración de portadores de exhibe una ZT de 1 en un rango de temperaturas de 600-700 grados centígrados [Lin, 2016]. En 2008, se reportó un incremento de ZT 100 veces más grande en nanoalambres de silicio de una área transversal de

nm^2 y nm^2 que la correspondiente en silicio de bulto, teniendo sus picos de ZT alrededor de uno a 200 K [Boukai, 2008].

Así mismo, se han empleado nanoalambres basados en compuestos binarios para mejorar el efecto termoeléctrico tales como nanoalambres de SiGe para maximizar la dispersión fonónica, obteniendo una conductividad térmica alrededor de a 450 K con un incremento en ZT de 0.46 con respecto a la del bulto a la misma temperatura, el cual es inferior que el incremento teórico esperado en ZT del orden de dos a 800 K [Lee, 2012]. Este compuesto en su forma de bulto ha sido utilizado por la NASA para alimentar sus sondas espaciales. Nanoalambres de tipo p con un diámetro de 100 nm posee un Coeficiente de Seebeck de a 300 K, el cual es 60% más grande que el correspondiente al en bulto [Zhou, 2005]. Un alto ZT de 1.59 se reportó por primera vez en nanoalambres compuestos de a 675 K, este valor de ZT es ligeramente más grande al respectivo en su forma de bulto [Liu, 2012]. Así mismo nanoalambres ternarios hechos de con un diámetro de 67 nm han demostrado tener un pico de ZT de 1.14 a 330 K [Li, 2015].

En la Figura 2.6 se muestran los máximos ZT de algunos nanoalambres (a) tipo p y (b) tipo n sintetizados desde el 2006 a la fecha. Como se puede ver, en la mayoría de dichos nanoalambres su respectiva ZT está por debajo de la unidad.

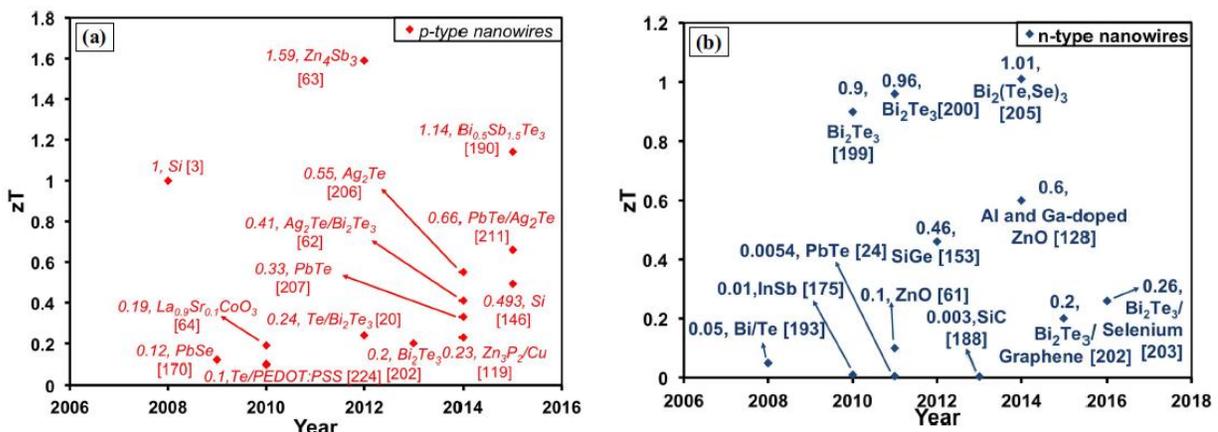


Figura 2.6 Figura de mérito termoeléctrica de nanoalambres (a) tipo p y (b) tipo n a través de los años [Ali, 2017].

Los resultados anteriores muestran que el estudio de nanoalambres hetero-estructurados, ofrecen nuevas posibilidades para mejorar la eficiencia de los efectos termoeléctricos. En general, hay dos rutas principales para lograr un mejor efecto termoeléctrico, la primera es lograr un incremento de factor de potencia mediante una adecuada estructura de bandas electrónica así como una óptima posición del potencial químico, mientras que la segunda ruta es minimizar la conductividad térmica por medio de la dispersión fonónica. En particular, la inhomogeneidad en nanoalambres podría ser un factor importante para lograr una mayor ZT , como se observó en nanoalambres segmentados [Andrews, 2011].

Capítulo 3 Cuasiperiodicidad y su modelaje

En 1982, Dan Shechtman encontró una nueva fase en una aleación de aluminio y manganeso, cuyo patrón de difracción electrónica consistía en puntos bien definidos con simetría icosaedrales [Shechtman, 1984]. Posteriormente D. Levine y P. Steinhardt encontraron que las estructuras icosaedrales tienen una transformada de Fourier que coincide con el patrón de difracción observado por D. Shechtman y explicaron como la simetría icosaedrales puede coexistir con el orden de largo alcance [Levine, 1984]. Así mismo, ellos introdujeron el término cuasicristal que describía dicha fase. Una de las características más importantes de los cuasicristales es que tienen un orden orientacional de largo alcance, pero carecen de simetría traslacional. Hoy en día, se sabe que el espectro de los eigenvalores producidos por un potencial cuasiperiódico es singularmente continuo y las eigenfunciones asociadas no son exponencialmente localizadas como en los amorfos, ni extendidas como en los cristales, sino críticas, es decir, autosimilares en el espacio real [Sütő, 1994]. Además, la estadística de espaciamiento de los niveles de energía muestra una distribución que sigue la ley del inverso de potencia [Machida, 1986], a diferencia de la distribución tipo Wigner para sistemas ordenados y de la de Poisson para sistemas desordenados [Geisel, 1991].

En este capítulo se realiza una revisión de las aleaciones cuasicristalinas, los métodos de construcción para estructuras cuasiperiódicas, el fenómeno de transporte en redes de Fibonacci y el método de renormalización más convolución para calcular el transporte electrónico y fonónico en sistemas cuasiperiódicos.

3.1 Cuasicristales y funciones cuasiperiódicas

Los cuasicristales pueden presentarse en formas termodinámicamente estables o metaestables. La primera forma se refiere a un material cuyo estado base estructural es cuasiperiódico independiente del proceso de preparación. Los cuasicristales metaestables generalmente son fabricados mediante solidificación rápida y se transforman a cristales cuando se calientan. Dentro de cada categoría, se pueden agrupar los materiales de acuerdo a su simetría estructural, la cual puede ser icosaedrales (cuasiperiódico tridimensional) o decagonal (periódico en la dirección z y cuasiperiódico en el plano xy).

- **Cuasicristales**

El primer cuasicristal termodinámicamente estable fue la aleación $Al_{2.1}Li_3Cu$ [Ball, 1985], donde se cree que el Li fue fundamental para la estabilidad debido a su tamaño. Otros cuasicristales estables son $Zn-Mg-Ga$ [Ohashi, 1987] y $Mg-Al-Pd$ [Koshikawa, 1992], los cuales presentan una simetría icosaedrales. La segunda generación de cuasicristales icosaedrales fue encontrada en los sistemas $Zn-Mg-RE$ ($RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) [Luo, 1993], los cuales tienen una excelente calidad estructural y poseen momentos magnéticos debido a sus electrones $4f$ localizados en los sitios RE (tierras raras). Los primeros cuasicristales estables decagonales fueron encontrados en la aleación $Zn-Mg-RE$ ($RE = Y, Lu, Tm, Dy, Ho, Er$) [Sato, 1997]. Estos materiales son periódicos a lo largo de su eje z y cuasiperiódicos con simetría rotacional de decimo orden a lo largo del plano perpendicular a z . Los

cuasicristales estables presentan un alto valor de la resistividad eléctrica, la cual se incrementa conforme decrece la temperatura [Poon, 1992]. En general, su resistividad eléctrica se incrementa al mejorar su calidad estructural, contraria a lo que sucede en aleaciones cristalinas. Una forma de explicar la existencia de aleaciones cuasicristalinas estables es por el mecanismo empírico de Hume-Rothery, el cual sugiere que la estabilización de un material ocurre cuando su superficie de Fermi se encuentra muy cercana a la frontera de la zona de Brillouin.

Los cuasicristales metaestables icosaedrales son principalmente producidos por solidificación rápida ($\sim 10^6$ K/s), por ejemplo, el grupo de aleaciones *Al-(Mn, Fe, Cr)* [Shechtman, 1984]. En 1986, P. A. Bancel y P. A. Heiney sintetizaron diversas aleaciones cuasicristalinas icosaedrales adicionando *Si* o *Ru* en aleaciones *Al-Mn* y *Al-Cr* [Bancel, 1986]. Para el caso de los cuasicristales decagonales metaestables, la fase decagonal coexiste con la fase icosaedral y se presenta en los sistemas del grupo *Al-TM* (aluminio-metales de transición), tales como *Al-Fe*, *Al-Co*, *Al-Ni*, *Al-Pd* y *Al-Rh*. En general, las fases cuasicristalinas se determinan por la configuración electrónica de los elementos de la aleación. Casi todas las aleaciones binarias de fase decagonal contienen una gran cantidad de desorden que es introducido por solidificación rápida. En cambio, el desorden puede removerse notablemente cuando se extienden a sistemas ternarios, por ejemplo, *Al-Ni-Fe*, *Al-Ni-Co* [Tsai, 1989] y *Al-Cu-Co* [He, 1988]. Dicha extensión conduce al descubrimiento de fases decagonales termodinámicamente estables.

• Funciones Cuasiperiódicas

Las funciones quasiperiódicas han sido objeto de estudio a lo largo de la historia. Desde el siglo pasado el matemático A.S. Besicovitch definió dichas funciones como sigue. Si $f(x)$ es una función real o compleja cuyo dominio son los números reales (\mathbb{R}), decimos que es quasiperiódica [Besicovitch, 1932] si y sólo si para toda $\varepsilon > 0$ existe un $\tau \in \mathbb{R}$, tal que $\forall x \in \mathbb{R}$

$$|f(x+\tau) - f(x)| < \varepsilon. \quad (3.1)$$

Para el caso límite cuando $\varepsilon = 0$ se tiene una función periódica con periodo τ .

Una propiedad importante de las funciones quasiperiódicas es su expansión en series de Fourier

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{i r_n q_n x} \quad (3.2)$$

donde los números r_n son racionales y los números q_n son reales linealmente independientes. En general, las funciones quasiperiódicas pueden obtenerse a través de la generalización de la transformada de Fourier para funciones multiperiodicas en un espacio de N dimensiones, dada por

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_l A_l e^{i \sum_m r_{ml} a_m x_m} \quad (3.3)$$

donde r_m son números racionales y a_m son números irracionales linealmente independientes. De esta forma se puede definir cualquier función quasiperiódica como la parte diagonal de una función multiperiodica en un espacio de mayor dimensión, es decir,

$$f(x) = \text{diag}[\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)] \equiv \Psi(x, x, \dots, x). \quad (3.4)$$

Un ejemplo de estas funciones es la secuencia de Fibonacci que puede construirse a partir del método de corte y proyección, como discutiremos más adelante.

- **Método de Adición**

La secuencia de Fibonacci (F_n) de la generación n es una cadena formada por los elementos A y B de acuerdo a la siguiente regla

$$F_n = F_{n-1} \oplus F_{n-2}, \quad (3.5)$$

donde el símbolo \oplus es la suma directa, denotando la unión de las cadenas de generación $n-1$ y $n-2$. Este método requiere como condición inicial la forma explícita de la cadena para la generación 1 y generación 2. Si $F_1 = A$ y $F_2 = AB$, bajo la operación de suma directa se obtiene $F_3 = AB \oplus A = ABA$.

Por otra parte, se definen los números de Fibonacci [$N(F_n)$] como el número de elementos de la cadena en la generación n . Utilizando la ecuación (3.5) se tiene

$$N(F_n) = N(F_{n-1}) + N(F_{n-2}), \quad (3.6)$$

siendo $N(F_1) = 1$ y $N(F_2) = 2$. Los números de Fibonacci tienen la siguiente peculiaridad

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N(F_{n+1})}{N(F_n)} = \tau \equiv \frac{\sqrt{5} + 1}{2} \quad (3.7)$$

donde τ se le conoce como la razón dorada. Cabe mencionar que el método de renormalización desarrollado para la fórmula de Kubo-Greenwood se basa directamente en este método de construcción.

- **Método de Sustitución**

La secuencia de Fibonacci también se puede obtener a partir de la siguiente regla de sustitución

$$A \rightarrow AB \quad \text{y} \quad B \rightarrow A. \quad (3.8)$$

Sea $F_1=A$, entonces aplicando la regla de sustitución (3.8) a F_1 se tiene $F_2=AB$. Si se aplica nuevamente la regla (3.8) a F_2 se obtiene $F_3= ABA$. En general, mediante la aplicación sucesiva de la regla de sustitución a F_1 se consigue la misma secuencia de Fibonacci obtenida por el método de adición. Cabe mencionar que ambos métodos generan secuencias cuasiperiódicas finitas.

- **Método de Corte y Proyección**

La red de Fibonacci se puede construir a partir de la proyección de una red cuadrada sobre una línea recta, cuya tangente del ángulo θ respecto al eje horizontal es igual a la razón dorada τ [Janot, 1994]. Una forma equivalente para la construcción de la red de Fibonacci es mediante la proyección de una red rectangular de lados 1 y τ sobre una línea recta cuya tangente del ángulo es igual a uno como se muestra en la Figura 3.1.

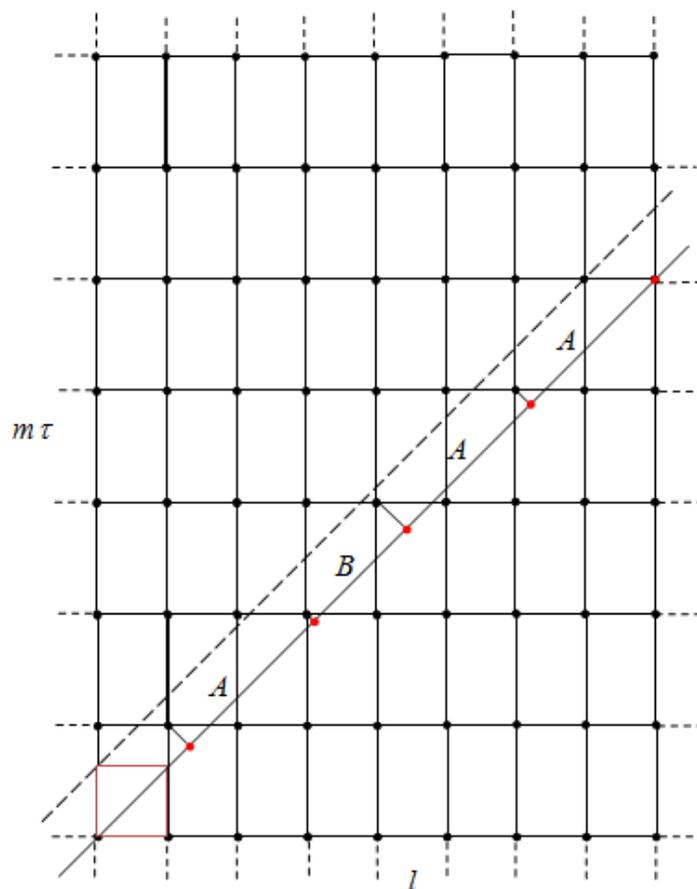


Figura 3.1 Construcción de la secuencia de Fibonacci por el método de corte y proyección.

Los puntos de la red rectangular están determinados por los vectores posición $\vec{R} = l\hat{x} + m\hat{y}$, donde l y m son números enteros, \hat{x} y \hat{y} son los vectores unitarios de la red rectangular. Definiendo el operador \hat{P} que proyecta los puntos de la red hacia la recta de pendiente 1, es decir,

$$\hat{P}\hat{x} = \cos(\pi/4) = 1/\sqrt{2} \quad \text{y} \quad \hat{P}\hat{y} = \tau \sin(\pi/4) = \tau/\sqrt{2}. \quad (3.9)$$

Los puntos $\vec{R} = l\hat{x} + m\hat{y}$ que se encuentran dentro de la banda con ancho vertical uno entre la línea punteada y la sólida en la Figura 3.1 satisfacen la condición $l \leq m\tau \leq l+1$, debido a que los puntos de la línea sólida satisfacen la condición $l = m\tau$. Por lo tanto, los puntos dentro de la banda satisfacen la condición $l = \lfloor m\tau \rfloor$, donde $\lfloor x \rfloor$ es la función del entero menor, por ejemplo, si $x = 2.8 \Rightarrow \lfloor x \rfloor = 2$. Entonces, los puntos proyectados sobre la recta que se encuentran en la banda tienen la forma siguiente

$$R_m \equiv \hat{P}\vec{R} = l\hat{P}\hat{x} + m\hat{P}\hat{y} = \frac{l}{\sqrt{2}} + \frac{m\tau}{\sqrt{2}} = \frac{\lfloor m\tau \rfloor}{\sqrt{2}} + \frac{m\tau}{\sqrt{2}} \quad (3.10)$$

Las distancias entre los puntos proyectados ($L_m = R_m - R_{m-1}$), generan la secuencia de Fibonacci al definir los segmentos largos como $A = (2 + \tau)/\sqrt{2}$ y los segmentos cortos como $B = (1 + \tau)/\sqrt{2}$. Lo

anterior se resume en la Tabla 3.1. Cabe mencionar que a diferencia de los métodos de adición y sustitución, este método genera una cadena cuasiperiódica infinita.

Tabla 3.1. Puntos proyectado (R_m) en el método de corte y proyección.

m	R_m	$\Delta R_m = R_m - R_{m-1}$	Secuencia de Fibonacci
1	$(1 + \tau)/\sqrt{2}$		
2	$(3 + 2\tau)/\sqrt{2}$		A
3	$(4 + 3\tau)/\sqrt{2}$	$(1 + \tau)/\sqrt{2}$	B
4	$(6 + 4\tau)/\sqrt{2}$	$(2 + \tau)/\sqrt{2}$	A
5	$(8 + 5\tau)/\sqrt{2}$	$(2 + \tau)/\sqrt{2}$	A
6	$(9 + 6\tau)/\sqrt{2}$	$(1 + \tau)/\sqrt{2}$	B
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

El método de proyección es una aplicación de la ecuación (3.4) donde la función generadora correspondiente es $F(x, y)$ y tiene dos períodos, uno de valor unitario y el otro con valor de la razón dorada τ .

3.2 Función de Green en la teoría de transporte

En esta sección, se define la función de Green como propagador cuántico en el espacio y tiempo, así como su aplicación en el estudio del transporte de excitaciones en sólidos. Además, se discutirán los modelos de amarre fuerte y de Born incluyendo interacciones centrales y no centrales, respectivamente para electrones y fonones. Ambos modelos se utilizan en el cálculo de las conductividades eléctrica (σ) y térmica (κ) a través de la fórmulas de Kubo-Greenwood dadas por las ecuaciones (1.62) y (1.75) respectivamente.

• Función de Green

La función de Green puede definirse como la solución a la ecuación de Dyson estacionaria no homogénea dada por [Economou, 2006]

$$[z - \hat{H}(\vec{r})]G(\vec{r}, \vec{r}'; z) = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (3.11)$$

donde $z \in \mathbb{C}$ y $\hat{H}(\vec{r})$ es el hamiltoniano independiente del tiempo que posee un conjunto completo ortonormal de eigen-funciones $[\phi_\alpha(\vec{r})]$,

$$\hat{H}(\vec{r})\phi_\alpha(\vec{r}) = E_\alpha\phi_\alpha(\vec{r}). \quad (3.12)$$

En las ecuaciones (3.11) y (3.12), $\phi_\alpha(\vec{r})$ y $G(\vec{r}, \vec{r}'; z)$ satisfacen las mismas condiciones de frontera. En la notación de Dirac, la Ec. (3.12) se convierte a $\hat{H}|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle$ y en consecuencia, usando la completos de las eigenfunciones $\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = 1$, la función de Green de la Ec. (3.11) puede reescribirse como

$$\begin{aligned}
G(z) &= \frac{1}{z(1-\hat{H}/z)} = \frac{1}{z} \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| \left(1 + \frac{\hat{H}}{z} + \frac{\hat{H}^2}{2!z^2} + \frac{\hat{H}^3}{3!z^3} + \dots \right) \\
&= \frac{1}{z} \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| \left(1 + \frac{E_{\alpha}}{z} + \frac{E_{\alpha}^2}{2!z^2} + \frac{E_{\alpha}^3}{3!z^3} + \dots \right) = \sum_{\alpha} \frac{|\alpha\rangle\langle\alpha|}{z - E_{\alpha}},
\end{aligned} \tag{3.13}$$

donde $z = E + i\eta$. Partiendo de la siguiente identidad de variable compleja [Merzbacher, 1970]

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm iy} = P\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\delta(x), \tag{3.14}$$

donde P es la parte principal. De la ecuación (3.14), la función de Green retardada está dada por

$$G^+(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \frac{|\alpha\rangle\langle\alpha|}{E - E_{\alpha} + i\eta} = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| \left[P\left(\frac{1}{E - E_{\alpha}}\right) - i\pi\delta(E - E_{\alpha}) \right]. \tag{3.15}$$

Si calculamos la traza de dicha función de Green, se tiene que

$$\begin{aligned}
Tr[G^+(E)] &= \sum_j \langle j | G^+(E) | j \rangle = P\left(\sum_{j,\alpha} \frac{\langle j | \alpha \rangle \langle \alpha | j \rangle}{E - E_{\alpha}} \right) - i\pi \sum_{j,\alpha} \delta(E - E_{\alpha}) \langle j | \alpha \rangle \langle \alpha | j \rangle \\
&= P\left(\sum_{\alpha} \frac{\langle \alpha | \sum_j | j \rangle \langle j | \alpha \rangle}{E - E_{\alpha}} \right) - i\pi \sum_{\alpha} \delta(E - E_{\alpha}) \langle \alpha | \sum_j | j \rangle \langle j | \alpha \rangle \\
&= P\left(\sum_{\alpha} \frac{1}{E - E_{\alpha}} \right) - i\pi \sum_{\alpha} \delta(E - E_{\alpha})
\end{aligned} \tag{3.16}$$

donde $\sum_{\alpha} \delta(E - E_{\alpha})$ es la densidad de estados (*DOS*) [Economou, 2006]. Por lo tanto, se tiene

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - E_{\alpha}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ Tr[G^+(E)] \}. \tag{3.17}$$

• Modelo de amarre fuerte

Este modelo se basa en las funciones de Wannier que son transformadas de Fourier de las funciones de Bloch en sistemas periódicos. Además, dichas funciones se localizan en las posiciones atómicas y forman un conjunto completo ortonormal. El hamiltoniano de amarre fuerte (\hat{H}) para orbitales tipo s en una dimensión dentro de la aproximación a vecinos más cercanos está dado por

$$\hat{H} = \sum_j \{ \varepsilon_j | j \rangle \langle j | + t_{j,j+1} | j \rangle \langle j+1 | + t_{j,j-1} | j \rangle \langle j-1 | \} \tag{3.18}$$

donde $\varepsilon_j = \langle j | \hat{H} | j \rangle$ y $| j \rangle$ son respectivamente la auto-energía y la función de Wannier asociadas al átomo j , y $t_{j,j+1} = \langle j | \hat{H} | j+1 \rangle$ es la integral de salto entre átomos más cercanos j y $j+1$.

Este hamiltoniano pertenece a los modelos semi-empíricos, cuyos parámetros se obtienen generalmente a partir de datos experimentales. En algunas ocasiones dichos parámetros pueden obtenerse a partir de cálculos de primeros principios dentro de la aproximación de campo medio [Barrio, 1988]. En general, el hamiltoniano de amarre fuerte tiene la virtud de ser simple y poder

incluir desorden estructural de forma explícita a través variaciones en los parámetros de auto-energía e integral de salto, los cuales por ejemplo pueden seguir una secuencia cuasiperódica.

• **Cadenas de Fibonacci**

Existen tres maneras diferentes de plantear el problema de una cadena de átomos siguiendo la secuencia de Fibonacci.

- 1.- Problema de sitios, donde las auto-energías siguen la secuencia de Fibonacci y las integrales de salto son constantes.
- 2.- Problema de enlaces, en el cual las integrales de salto son ordenadas de acuerdo a la secuencia de Fibonacci y las auto-energías son generalmente nulas, ya que la física es invariante ante la adición de una constante en la energía potencial.
- 3.- Problema mixto, donde las auto-energías siguen la secuencia de Fibonacci y las integrales de salto dependen de la naturaleza de los átomos vecinos, los cuales podrían ser t_{AA}, t_{AB} o t_{BA} , siendo $t_{AB} = t_{BA}$.

Los modelos anteriores se resumen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Modelos de cadenas de Fibonacci

Problema	Auto-energía	Integral de salto
Sitios	$\epsilon_A \neq \epsilon_B$	$t_{j,j+1} = t$
Enlace	$\epsilon_j = 0$	$t_A \neq t_B$
Mixto	$\epsilon_A \neq \epsilon_B$	$t_{AA} \neq t_{AB} = t_{BA}$

• **Modelo de Born**

Las vibraciones de los átomos respecto a su posición de equilibrio en un sólido pueden describirse dentro de la aproximación armónica, cuyo hamiltoniano está dado por la Ec. (1.67). Existen diversos modelos semi-empíricos para la interacción interatómica, los cuales varían en el número de parámetros, los vecinos considerados y la naturaleza de las fuerzas [Torres, 1984]. Uno de los potenciales realistas más simples es el modelo de Born, cuyo potencial de interacción entre átomos vecinos más cercanos (V) incluye una parte central

$$\frac{1}{2} \alpha \left| [\vec{u}(l) - \vec{u}(j)] \cdot \hat{r}_{lj} \right|^2 \tag{3.19}$$

y no central

$$\frac{1}{2} \beta \left\{ \hat{r}_{lj} \times [\vec{u}(l) - \vec{u}(j)] \right\} \times \hat{r}_{lj} \tag{3.20}$$

donde \hat{r}_{lj} es un vector unitario que apunta en la dirección del enlace del átomo l al j , α y β son respectivamente las constantes de fuerza central y no central. Usando la identidad $(\vec{A} \times \vec{B}) \times \vec{C} = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{A}(\vec{B} \cdot \vec{C})$ el vector de la ecuación (3.20) puede reescribirse como

$$\left\{ \hat{r}_{lj} \times [\vec{u}(l) - \vec{u}(j)] \right\} \times \hat{r}_{lj} = [\vec{u}(l) - \vec{u}(j)](\hat{r}_{lj} \cdot \hat{r}_{lj}) - \hat{r}_{lj}[\vec{u}(l) - \vec{u}(j)] \cdot \hat{r}_{lj} \tag{3.21}$$

Dado que $\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ij} = 1$, el vector $\{\hat{r}_{ij} \times [\bar{u}(l) - \bar{u}(j)]\} \times \hat{r}_{ij}$ puede interpretarse como el vector $[\bar{u}(l) - \bar{u}(j)]$ menos su proyección a lo largo del enlace \hat{r}_{ij} , en otras palabras, es la componente perpendicular a \hat{r}_{ij} . Entonces, usando el teorema de Pitágoras se tiene

$$\frac{1}{2} \beta \left| [\hat{r}_{ij} \times (\bar{u}(l) - \bar{u}(j))] \times \hat{r}_{ij} \right|^2 = \frac{1}{2} \beta \left\{ [|\bar{u}(l) - \bar{u}(j)|]^2 - |[\bar{u}(l) - \bar{u}(j)] \cdot \hat{r}_{ij}|^2 \right\}. \quad (3.22)$$

Por lo tanto, el potencial de Born es

$$V = \sum_{\langle l, j \rangle} V(l, j) = \sum_{\langle l, j \rangle} \left\{ \frac{1}{2} (\alpha - \beta) |[\bar{u}(l) - \bar{u}(j)] \cdot \hat{r}_{ij}|^2 + \frac{1}{2} \beta [|\bar{u}(l) - \bar{u}(j)|]^2 \right\}, \quad (3.23)$$

donde $\langle l, j \rangle$ indica que los sitios l y j son vecinos más cercanos. A partir de las ecuaciones de Hamilton [Goldstein, 1980],

$$\dot{u}_\mu(l) = \frac{\partial H}{\partial p_\mu(l)} \quad \text{y} \quad \dot{p}_\mu(l) = -\frac{\partial H}{\partial u_\mu(l)}, \quad (3.24)$$

se tiene

$$M_l \ddot{u}_\mu(l) = -\sum_{j, \nu} \Phi_{\mu, \nu}(l, j) u_\nu(j). \quad (3.25)$$

En general, la dependencia temporal del desplazamiento $u_\nu(j, t)$ puede escribirse en una expansión de Fourier como [Callaway, 1974]

$$u_\nu(j, t) = M_\nu^{-1/2} \sum_{\omega} u_\nu(j, \omega) e^{-i\omega t}, \quad (3.26)$$

y sustituyendo en la ecuación (3.25) se tiene

$$\omega^2 u_\mu(l, \omega) - \sum_{j, \nu} \Phi_{\mu, \nu}(l, j) u_\nu(j, \omega) = 0. \quad (3.27)$$

Al escribir la ecuación (3.27) en forma matricial se tiene

$$[\omega^2 \mathbf{I} - \Phi] \mathbf{u} = 0, \quad (3.28)$$

donde \mathbf{u} es el vector de desplazamiento respecto a las posiciones de equilibrio de los átomos. Si se utiliza el método de la función de Green, en el cual $\tilde{z} = \omega^2 + i\eta$, la ecuación de Dyson para fonones es [Elliott, 1974]

$$[\tilde{z} \mathbf{I} - \Phi] \mathbf{G}(\tilde{z}) = \mathbf{I}, \quad (3.29)$$

donde \mathbf{I} y \mathbf{G} son respectivamente la matriz identidad y la función Green fonónica. Cabe mencionar que el tamaño de estas matrices es de $3N \times 3N$, siendo N el número de átomos en el sistema. En este caso los elementos de matriz de la función de Green fonónica retardada están dados por

$$G_{(l, \mu), (j, \nu)}^+(\omega^2) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\gamma} \frac{\langle l, \mu | \gamma \rangle \langle \gamma | j, \nu \rangle}{\omega^2 - \omega_\gamma^2 + i\eta} \quad (3.30)$$

donde $\langle l, \mu | \gamma \rangle$ es la amplitud de contribución al modo fonónico $|\gamma\rangle$ del átomo l y componente μ . En analogía al caso electrónico, la densidad de estados fonónica está dada por

$$DOS(\omega^2) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \{ \text{Tr} [\mathbf{G}(\tilde{z})] \}. \quad (3.31)$$

• **Matriz A para fonones**

En general, podemos escribir la matriz dinámica (Φ) en forma de matriz de matrices como

$$\Phi = \begin{pmatrix} \Phi(1,1) & \Phi(1,2) & \cdots & \Phi(1,N) \\ \Phi(2,1) & \Phi(2,2) & \cdots & \Phi(2,N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi(N,1) & \Phi(N,2) & \cdots & \Phi(N,N) \end{pmatrix}, \quad (3.32)$$

donde N es el número de átomos en el sistema y $\Phi(l, j)$ es la matriz dinámica derivada del modelo de Born en coordenadas cartesianas dada por

$$\Phi(l, j) = \frac{-1}{\sqrt{M_l M_j}} \begin{pmatrix} (\alpha - \beta)(\hat{r}_{l,j})_x (\hat{r}_{l,j})_x + \beta & (\alpha - \beta)(\hat{r}_{l,j})_x (\hat{r}_{l,j})_y + \beta & (\alpha - \beta)(\hat{r}_{l,j})_x (\hat{r}_{l,j})_z + \beta \\ (\alpha - \beta)(\hat{r}_{l,j})_y (\hat{r}_{l,j})_x + \beta & (\alpha - \beta)(\hat{r}_{l,j})_y (\hat{r}_{l,j})_y + \beta & (\alpha - \beta)(\hat{r}_{l,j})_y (\hat{r}_{l,j})_z + \beta \\ (\alpha - \beta)(\hat{r}_{l,j})_z (\hat{r}_{l,j})_x + \beta & (\alpha - \beta)(\hat{r}_{l,j})_z (\hat{r}_{l,j})_y + \beta & (\alpha - \beta)(\hat{r}_{l,j})_z (\hat{r}_{l,j})_z + \beta \end{pmatrix}. \quad (3.33)$$

Se define la matriz $\mathbf{A}_{\mu,\nu}^\lambda$ como [Flicker, 1973]

$$\mathbf{A}_{\mu,\nu}^\lambda(l, j) \equiv \frac{1}{2} (\vec{r}_l - \vec{r}_j)_\lambda \Phi_{\mu,\nu}(l, j) \quad (3.34)$$

para cada componente $\lambda = x, y$ ó z . En analogía con la ecuación (3.32), se puede escribir la matriz \mathbf{A} en forma de matriz de matrices como

$$\mathbf{A}^\lambda = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{A}^\lambda(1,2) & \cdots & \mathbf{A}^\lambda(1,N-1) & \mathbf{A}^\lambda(1,N) \\ \mathbf{A}^\lambda(2,1) & 0 & \cdots & \mathbf{A}^\lambda(2,N-1) & \mathbf{A}^\lambda(2,N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \mathbf{A}^\lambda(N-1,1) & \mathbf{A}^\lambda(N-1,2) & \cdots & 0 & \mathbf{A}^\lambda(N-1,N) \\ \mathbf{A}^\lambda(N,1) & \mathbf{A}^\lambda(N,2) & \cdots & \mathbf{A}^\lambda(N,N-1) & 0 \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

donde el tamaño total de esta matriz es de $3N \times 3N$ ya que cada $\mathbf{A}^\lambda(l, j)$ es una matriz de 3×3 .

Por ejemplo, para los modos vibracionales longitudinales en una cadena de N átomos, la interacción interatómica está determinada por el parámetro α y el potencial de Born es

$$V = \sum_{\langle l,j \rangle} V(l, j) = \sum_{\langle l,j \rangle} \frac{1}{2} \alpha_{l,j} [u_x(l) - u_x(j)]^2, \quad (3.36)$$

entonces

$$\Phi(l, j) = \Phi_{x,x}(l, j) = \frac{1}{\sqrt{M_l M_j}} \frac{\partial^2 V}{\partial u_x(l) \partial u_x(j)} = -\frac{\alpha_{l,j}}{\sqrt{M_l M_j}}, \quad (3.37)$$

y

$$\Phi(j, j) = \Phi_{x,x}(j, j) = \frac{1}{M_j} \frac{\partial^2 V}{\partial u_x(j) \partial u_x(j)} = \frac{\alpha_{j-1,j} + \alpha_{j,j+1}}{M_j}. \quad (3.38)$$

Cabe mencionar que la matriz dinámica Φ es de tamaño $N \times N$ dada por

$$\Phi = - \begin{pmatrix} \frac{-\alpha_{1,2}}{M_1} & \frac{\alpha_{1,2}}{\sqrt{M_2 M_1}} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \frac{\alpha_{2,1}}{\sqrt{M_2 M_1}} & \frac{-\alpha_{2,1} - \alpha_{2,3}}{M_2} & \frac{\alpha_{2,3}}{\sqrt{M_2 M_3}} & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\alpha_{3,2}}{\sqrt{M_2 M_3}} & \frac{-\alpha_{3,2} - \alpha_{3,4}}{M_3} & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{-\alpha_{N-1,N-2} - \alpha_{N-1,N}}{M_{N-1}} & \frac{\alpha_{N-1,N}}{\sqrt{M_N M_{N-1}}} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{\alpha_{N,N-1}}{\sqrt{M_N M_{N-1}}} & \frac{-\alpha_{N,N-1}}{M_N} \end{pmatrix}. \quad (3.39)$$

Usando las ecuaciones (3.34), (3.35) y (3.39) para nuestro caso unidimensional, la matriz \mathbf{A}^λ es

$$\mathbf{A}^\lambda = \frac{1}{2} a \begin{pmatrix} 0 & \frac{\alpha_{1,2}}{\sqrt{M_2 M_1}} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -\frac{\alpha_{2,1}}{\sqrt{M_2 M_1}} & 0 & \frac{\alpha_{2,3}}{\sqrt{M_2 M_3}} & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\alpha_{3,2}}{\sqrt{M_2 M_3}} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \frac{\alpha_{N-1,N}}{\sqrt{M_N M_{N-1}}} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{-\alpha_{N,N-1}}{\sqrt{M_N M_{N-1}}} & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.40)$$

donde $a = x_{j+1} - x_j$ es la constante de red. Escribiendo la ecuación (3.40) en forma compacta se tiene

$$\mathbf{A}^x = -\frac{a}{2} \sum_j \left\{ \frac{\alpha_{j,j+1}}{\sqrt{M_j M_{j+1}}} |j\rangle \langle j+1| - \frac{\alpha_{j,j-1}}{\sqrt{M_j M_{j-1}}} |j\rangle \langle j-1| \right\}. \quad (3.41)$$

3.3 Método de renormalización

Para un sistema que posee un número macroscópico de grados de libertad, el método de renormalización en el espacio real consiste en conservar explícitamente sólo un número reducido de éstos y la participación de los restantes es contenida de manera implícita y exacta en el resultado

final. Para ilustrar el método, consideremos el problema de enlaces de Fibonacci, cuya generación 2 consta de tres átomos y su ecuación de Dyson es

$$(z\mathbf{I} - \mathbf{H})\mathbf{G}(z) = \begin{pmatrix} z - \varepsilon_1 & -t_A & 0 \\ -t_A & z - \varepsilon_2 & -t_B \\ 0 & -t_B & z - \varepsilon_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{1,1}(z, 2) & G_{1,2}(z, 2) & G_{1,3}(z, 2) \\ G_{2,1}(z, 2) & G_{2,2}(z, 2) & G_{2,3}(z, 2) \\ G_{3,1}(z, 2) & G_{3,2}(z, 2) & G_{3,3}(z, 2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.42)$$

donde $z = E + i\eta$. Para el caso del problema de enlaces, se tiene $\varepsilon_j = 0$. La ecuación (3.42) puede reescribirse como

$$(z - \varepsilon_1)G_{1,l}(z, 2) - t_A G_{2,l}(z, 2) = \delta_{1,l}, \quad (3.43)$$

$$(z - \varepsilon_2)G_{2,l}(z, 2) - t_A G_{1,l}(z, 2) - t_B G_{3,l}(z, 2) = \delta_{2,l}, \quad (3.44)$$

$$(z - \varepsilon_3)G_{3,l}(z, 2) - t_B G_{2,l}(z, 2) = \delta_{3,l}, \quad (3.45)$$

donde $\delta_{i,j}$ es la función delta de Kronecker y $l = 1, 2$ ó 3 . Al sustituir la ecuación(3.44) en las ecuaciones (3.43) y (3.45) se tiene

$$\left(z - \varepsilon_1 - \frac{t_A^2}{z - \varepsilon_2} \right) G_{1,l}(z, 2) - \frac{t_A t_B}{z - \varepsilon_2} G_{3,l}(z, 2) = \delta_{1,l} + \frac{t_A}{z - \varepsilon_2} \delta_{2,l}, \quad (3.46)$$

$$\left(z - \varepsilon_3 - \frac{t_B^2}{z - \varepsilon_2} \right) G_{3,l}(z, 2) - \frac{t_A t_B}{z - \varepsilon_2} G_{1,l}(z, 2) = \delta_{3,l} + \frac{t_B}{z - \varepsilon_2} \delta_{2,l}, \quad (3.47)$$

donde se puede identificar

$$E_L(z, 2) = \varepsilon_1 + t_A^2 / (z - \varepsilon_2), \quad (3.48)$$

$$E_R(z, 2) = \varepsilon_3 + t_B^2 / (z - \varepsilon_2), \quad (3.49)$$

$$t(z, 2) = t_A t_B / (z - \varepsilon_2), \quad (3.50)$$

siendo $t(z, 2)$ la integral de salto efectiva, $E_L(z, 2)$ y $E_R(z, 2)$ las auto-energías de los sitios izquierdo y derecho, respectivamente. Si l toma los valores 1 y 3 en las ecuaciones (3.46) y (3.47), se tiene

$$\begin{pmatrix} z - E_L(z, 2) & -t(z, 2) \\ -t(z, 2) & z - E_R(z, 2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{1,1}(z, 2) & G_{1,3}(z, 2) \\ G_{3,1}(z, 2) & G_{3,3}(z, 2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.51)$$

En resumen, hemos renormalizado las coordenadas del sitio 2 conservando su participación exacta a través de las auto-energías e integral de salto efectivas. El proceso de renormalización se resume en la Figura 3.2, donde el procedimiento matemático de la ecuación (3.42) a la (3.51) se representa por las flechas color naranja.

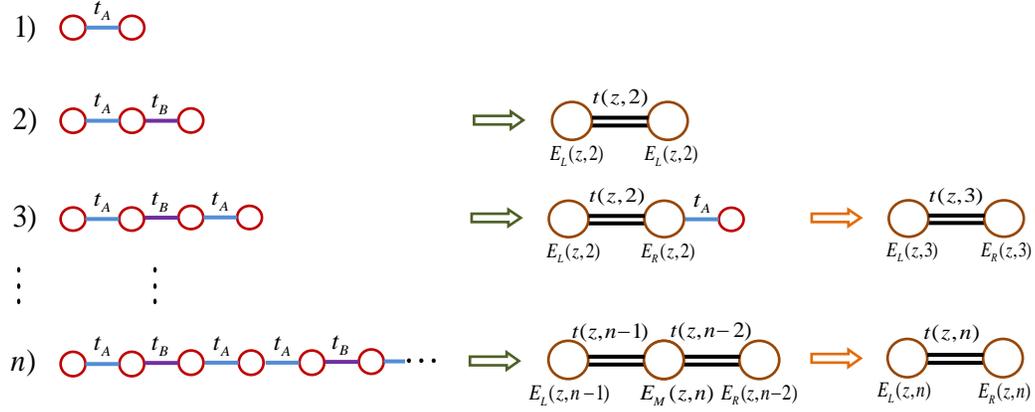


Figura. 3.2 Esquema del método de renormalización para el problema de enlaces de Fibonacci. El número n de la izquierda indica la generación. Los círculos rojos representan átomos con integrales de salto t_A (líneas azules) y t_B (líneas moradas). Al final del proceso se obtienen dos átomos efectivos (círculos cafés) con auto-energías renormalizadas $E_L(z, n)$ y $E_R(z, n)$, conectados por integrales de salto efectivas $t(z, n)$ (dobles líneas negras).

En general, la cadena de la generación n puede obtenerse por el método de adición a partir de las generaciones $n-2$ y $n-1$, como indica la primera flecha en el renglón n , cuya ecuación de Dyson se escribe como

$$\begin{pmatrix} z - E_L(z, n-1) & -t(z, n-1) & 0 \\ -t(z, n-1) & z - E_M(z, n) & -t(z, n-2) \\ 0 & -t(z, n-2) & z - E_R(z, n-2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{L,L}(z, n) & G_{L,M}(z, n) & G_{L,R}(z, n) \\ G_{M,L}(z, n) & G_{M,M}(z, n) & G_{M,R}(z, n) \\ G_{R,L}(z, n) & G_{R,M}(z, n) & G_{R,R}(z, n) \end{pmatrix} = \mathbf{I}, \quad (3.52)$$

donde $E_M(z, n) = E_R(z, n-1) + E_L(z, n-2)$ representa la auto-energía del sitio medio. Aplicando el mismo procedimiento como en el caso de la generación 2, la ecuación (3.52) puede reescribirse como

$$\begin{pmatrix} z - E_L(z, n) & -t(z, n) \\ -t(z, n) & z - E_R(z, n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{L,L}(z, n) & G_{L,R}(z, n) \\ G_{L,R}(z, n) & G_{R,R}(z, n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.53)$$

donde

$$E_L(z, n) = E_L(z, n-1) + \frac{[t(z, n-1)]^2}{z - E_M(z, n)}, \quad (3.54)$$

$$E_R(z, n) = E_R(z, n-2) + \frac{[t(z, n-2)]^2}{z - E_M(z, n)}, \quad (3.55)$$

$$t(z, n) = \frac{t(z, n-1)t(z, n-2)}{z - E_M(z, n)}. \quad (3.56)$$

En general, las propiedades físicas de un sistema dependen de las condiciones de frontera. Por ejemplo, se puede considerar la condición de fronteras libres como se expresa en la ecuación (3.53) cuyas soluciones son

$$G_{L,L}(z, n) = \frac{[z - E_R(z, n)]}{[z - E_L(z, n)][z - E_R(z, n)] - t^2(z, n)}, \quad (3.57)$$

$$G_{L,R}(z, n) = G_{R,L}(z, n) = \frac{t(z, n)}{[z - E_L(z, n)][z - E_R(z, n)] - t^2(z, n)}, \quad (3.58)$$

$$G_{R,R}(z, n) = \frac{[z - E_L(z, n)]}{[z - E_L(z, n)][z - E_R(z, n)] - t^2(z, n)}. \quad (3.59)$$

También, se puede considerar que el sistema está conectado a dos cadenas periódicas semi-infinitas en los extremos del mismo, simulando una posible configuración de la medición de resistividad, como se muestra en la Figura 3.3, donde las cadenas periódicas fueron renormalizadas a dos sitios efectivos.

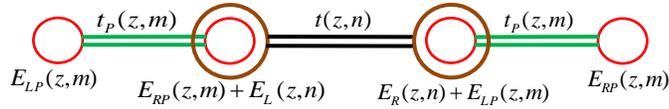


Figura. 3.3 Ilustración esquemática de una cadena de Fibonacci renormalizada (círculos cafés) conectada a dos cadenas periódicas renormalizadas (círculos rojos).

La configuración descrita por la Figura 3.3 conduce a la siguiente ecuación de Dyson

$$\begin{pmatrix} z - E_{LP}(z, m) & -t_p(z, m) & 0 & 0 \\ -t_p(z, m) & z - E_{RP}(z, m) - E_L(z, n) & -t(z, n) & 0 \\ 0 & -t(z, n) & z - E_R(z, n) - E_{LP}(z, m) & -t_p(z, m) \\ 0 & 0 & -t_p(z, m) & z - E_{RP}(z, m) \end{pmatrix} \mathbf{G} = \mathbf{I}, \quad (3.60)$$

donde $E_{LP}(z, m)$, $E_{RP}(z, m)$ y $t_p(z, m)$ son respectivamente la auto-energía del sitio izquierdo, sitio derecho e integral de salto, para una cadena periódica de generación m construida mediante el mismo procedimiento de Fibonacci con $t_A = t_B = t$.

El método de renormalización se utiliza- por ejemplo- para obtener la densidad de estados electrónica [$DOS(E)$] de una cadena de átomos dada por la ecuación (3.17), cuyo desarrollo matemático se presenta en el Apéndice B. Dicho desarrollo comienza suponiendo que la traza de la función de Green puede expresarse en términos de los sitios externos, es decir,

$$Tr[G(z, n)] = A(z, n)G_{L,L}(z, n) + B(z, n)G_{R,R}(z, n) + C(z, n)G_{L,R}(z, n) + D(z, n), \quad (3.61)$$

entonces,

$$DOS(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \left\{ A(z, n)G_{L,L}(z, n) + B(z, n)G_{R,R}(z, n) + C(z, n)G_{L,R}(z, n) + D(z, n) \right\}. \quad (3.62)$$

Los coeficientes $A(z, n)$, $B(z, n)$, $C(z, n)$ y $D(z, n)$ se calculan de forma iterativa.

El método de renormalización también puede emplearse para calcular la traza en la fórmula de Kubo-Greenwood [Ec.(1.61)]. Para el problema de enlaces de Fibonacci dicha traza está dada por

$$Tr\{p_x \text{Im} G^+(E + \hbar\omega) p_x \text{Im} G^+(E)\} = [S(z_\omega^+, z^+, n) - S(z_\omega^+, z^-, n) - S(z_\omega^-, z^+, n) - S(z_\omega^-, z^-, n)] \quad (3.63)$$

con $z_\omega^\pm = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} E + \hbar\omega \pm i\eta$, $z^\pm = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} E \pm i\eta$ y

$$S(z_\omega^\nu, z^\mu, n) = \sum_{j,k}^{N(n)-1} \{t_{j,j+1}t_{k,k+1} [2 \text{Im} G_{j+1,k}(z_\omega^\nu, n) \text{Im} G_{k+1,j}(z^\mu, n) - \text{Im} G_{j+1,k+1}(z_\omega^\nu, n) \text{Im} G_{k,j}(z^\mu, n) - \text{Im} G_{j,k}(z_\omega^\nu, n) \text{Im} G_{k+1,j+1}(z^\mu, n)]\}, \quad (3.64)$$

donde ν y μ toman los valores $+$ ó $-$.

El método propone que las sumatorias $S(z_\omega^\nu, z^\mu, n)$ pueden expresarse en términos de la función de Green de los sitios externos como

$$\begin{aligned} S(z_\omega^\nu, z^\mu, n) = & A(z_\omega^\nu, z^\mu, n)G_{L,L}(z_\omega^\nu, n)G_{L,L}(z^\mu, n) + B(z_\omega^\nu, z^\mu, n)G_{L,R}(z_\omega^\nu, n)G_{L,R}(z^\mu, n) \\ & + C(z_\omega^\nu, z^\mu, n)G_{R,R}(z_\omega^\nu, n)G_{R,R}(z^\mu, n) + D(z_\omega^\nu, z^\mu, n)G_{L,L}(z_\omega^\nu, n)G_{L,R}(z^\mu, n) \\ & + D(z^\mu, z_\omega^\nu, n)G_{L,L}(z^\mu, n)G_{L,R}(z_\omega^\nu, n) + F(z_\omega^\nu, z^\mu, n)G_{L,L}(z_\omega^\nu, n)G_{R,R}(z^\mu, n) \\ & + F(z^\mu, z_\omega^\nu, n)G_{L,L}(z^\mu, n)G_{R,R}(z_\omega^\nu, n) + I(z_\omega^\nu, z^\mu, n)G_{L,R}(z_\omega^\nu, n)G_{R,R}(z^\mu, n) \\ & + I(z^\mu, z_\omega^\nu, n)G_{L,R}(z^\mu, n)G_{R,R}(z_\omega^\nu, n) + J(z_\omega^\nu, z^\mu, n)G_{L,L}(z_\omega^\nu, n) \\ & + J(z^\mu, z_\omega^\nu, n)G_{L,L}(z^\mu, n) + K(z_\omega^\nu, z^\mu, n)G_{L,R}(z_\omega^\nu, n) \\ & + K(z^\mu, z_\omega^\nu, n)G_{L,R}(z^\mu, n) + L(z_\omega^\nu, z^\mu, n)G_{R,R}(z_\omega^\nu, n) \\ & + L(z^\mu, z_\omega^\nu, n)G_{R,R}(z^\mu, n) + Z(z_\omega^\nu, z^\mu, n), \end{aligned} \quad (3.65)$$

donde los coeficientes $A(z_\omega^\nu, z^\mu, n)$, $B(z_\omega^\nu, z^\mu, n), \dots, Z(z_\omega^\nu, z^\mu, n)$ que dependen de z_ω^ν, z^μ y n pueden obtenerse iterativamente de los coeficientes correspondientes a las generaciones anteriores $n-1$ y $n-2$. Cabe mencionar que el proceso matemático de la obtención de (3.63), así como la deducción de los coeficientes en (3.65) se detalla en el Apéndice C.

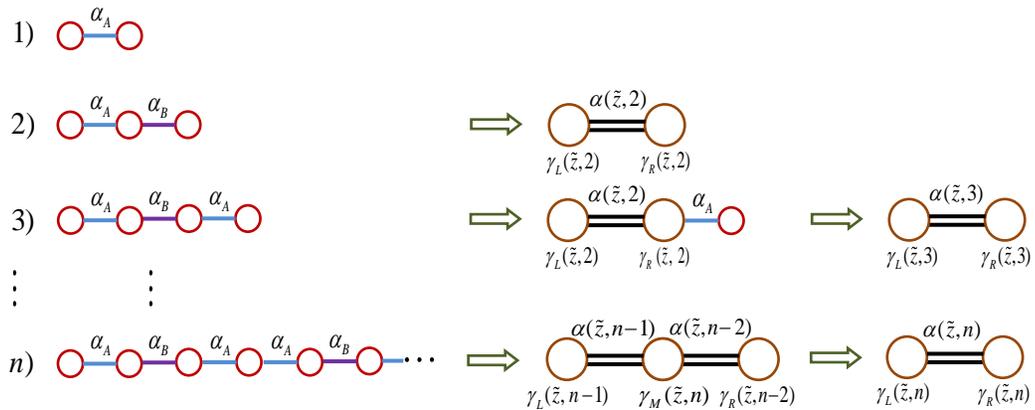


Figura. 3.4 Esquema de renormalización para el problema de enlaces de Fibonacci fonónico. El número n de la izquierda indica la generación. Los círculos rojos representan átomos que interactúan mediante constantes de fuerza centrales α_A y α_B (líneas azules y moradas). Al final del proceso se obtienen dos átomos efectivos (círculos café) con constantes renormalizadas $\gamma_L(\tilde{z}, n)$ y $\gamma_R(\tilde{z}, n)$ conectadas por constantes de fuerza centrales efectivas $\alpha(\tilde{z}, n)$ (dobles líneas negras).

Hasta aquí hemos discutido el método de renormalización para la densidad de estados electrónica y para el transporte electrónico. Este método también puede ser usado para calcular la densidad de

estados fonónica dada por la ecuación (3.31) y para la traza de la fórmula de Kubo-Greenwood correspondiente al transporte fonónico dada por la ecuación (1.75). En la Figura 3.4 se ilustra el método de renormalización para el problema de enlaces en una cadena de Fibonacci para los modos longitudinales fonónicos [Salazar, 2007].

Si se tiene la condición de frontera libre, la función de Green de los sitios $G_{L,L}(\tilde{z}, n)$, $G_{L,R}(\tilde{z}, n)$ y $G_{R,R}(\tilde{z}, n)$ se determinan a partir de la ecuación de Dyson renormalizada como

$$\begin{pmatrix} \tilde{z} - \gamma_L(\tilde{z}, n) & \alpha(\tilde{z}, n) \\ \alpha(\tilde{z}, n) & \tilde{z} - \gamma_R(\tilde{z}, n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{L,L}(\tilde{z}, n) & G_{L,R}(\tilde{z}, n) \\ G_{R,L}(\tilde{z}, n) & G_{R,R}(\tilde{z}, n) \end{pmatrix} = \mathbf{I}, \quad (3.66)$$

donde $\tilde{z} = \omega^2 + i\eta$,

$$\gamma_L(\tilde{z}, n) = \gamma_L(\tilde{z}, n-1) + \frac{[\alpha(\tilde{z}, n-1)]^2}{\tilde{z} - \gamma_M(\tilde{z}, n)}, \quad (3.67)$$

$$\gamma_R(\tilde{z}, n) = \gamma_R(\tilde{z}, n-2) + \frac{[\alpha(\tilde{z}, n-2)]^2}{\tilde{z} - \gamma_M(\tilde{z}, n)}, \quad (3.68)$$

y

$$\alpha(\tilde{z}, n) = -\frac{\alpha(\tilde{z}, n-1)\alpha(\tilde{z}, n-2)}{\tilde{z} - \gamma_M(\tilde{z}, n)}. \quad (3.69)$$

Así mismo, la función de Green de los sitios externos está dada por

$$G_{L,L}(\tilde{z}, n) = \frac{[\tilde{z} - \gamma_R(\tilde{z}, n)]}{[\tilde{z} - \gamma_L(\tilde{z}, n)][\tilde{z} - \gamma_R(\tilde{z}, n)] - \alpha^2(\tilde{z}, n)}, \quad (3.70)$$

$$G_{L,R}(\tilde{z}, n) = G_{R,L}(\tilde{z}, n) = \frac{-\alpha(\tilde{z}, n)}{[\tilde{z} - \gamma_L(\tilde{z}, n)][\tilde{z} - \gamma_R(\tilde{z}, n)] - \alpha^2(\tilde{z}, n)}, \quad (3.71)$$

y

$$G_{R,R}(\tilde{z}, n) = \frac{[\tilde{z} - \gamma_L(\tilde{z}, n)]}{[\tilde{z} - \gamma_L(\tilde{z}, n)][\tilde{z} - \gamma_R(\tilde{z}, n)] - \alpha^2(\tilde{z}, n)}. \quad (3.72)$$

En analogía con el caso electrónico, cuando el sistema está conectado en sus extremos a cadenas periódicas de generación m siguiendo la forma de construcción de las cadenas de Fibonacci, como se ilustra en la Figura 3.5.

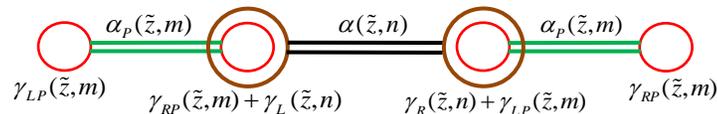


Figura. 3.5 Ilustración esquemática de una cadena de Fibonacci renormalizada (círculos cafés) conectada a dos cadenas periódicas renormalizadas (círculos rojos).

En este caso la ecuación de Dyson a resolver es

$$\begin{pmatrix} \tilde{z} - \gamma_{LP}(\tilde{z}, m) & \alpha_p(\tilde{z}, m) & 0 & 0 \\ \alpha_p(\tilde{z}, m) & \tilde{z} - \gamma_L(\tilde{z}, n) - \gamma_{RP}(\tilde{z}, m) & \alpha(\tilde{z}, n) & 0 \\ 0 & \alpha(\tilde{z}, n) & \tilde{z} - \gamma_R(\tilde{z}, n) - \gamma_{LP}(\tilde{z}, m) & \alpha_p(\tilde{z}, m) \\ 0 & 0 & \alpha_p(\tilde{z}, m) & \tilde{z} - \gamma_{RP}(\tilde{z}, m) \end{pmatrix} \mathbf{G} = \mathbf{I}. \quad (3.73)$$

La densidad de estados fonónica dada por Ec. (3.31) puede calcularse a través del método de renormalización proponiendo que

$$Tr[G(\tilde{z}, n)] = A(\tilde{z}, n)G_{L,L}(\tilde{z}, n) + B(\tilde{z}, n)G_{R,R}(\tilde{z}, n) + C(\tilde{z}, n)G_{L,R}(\tilde{z}, n) + D(\tilde{z}, n), \quad (3.74)$$

donde $\tilde{z} = \omega^2 + i\eta$, entonces

$$DOS(\omega^2) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \{A(\tilde{z}, n)G_{L,L}(\tilde{z}, n) + B(\tilde{z}, n)G_{R,R}(\tilde{z}, n) + C(\tilde{z}, n)G_{L,R}(\tilde{z}, n) + D(\tilde{z}, n)\}. \quad (3.75)$$

Por otro lado, la aplicación del método de renormalización al transporte fonónico puede realizarse siguiendo la analogía entre las ecuaciones para la conductividad eléctrica y la conductividad térmica dadas por (1.61) y (1.75) respectivamente. Tomando en cuenta la expresión del operador \hat{A}^λ [Ec. (3.41)], la traza de la conductividad térmica se reescribe como [Salazar, 2007]

$$Tr\{A^x \text{Im} G^+(\omega^2) A^x \text{Im} G^+(\omega^2)\} = -\frac{a^2}{4} [S(\tilde{z}^+, \tilde{z}^+, n) - S(\tilde{z}^+, \tilde{z}^-, n) - S(\tilde{z}^-, \tilde{z}^+, n) - S(\tilde{z}^-, \tilde{z}^-, n)], \quad (3.76)$$

donde $\tilde{z}^\pm = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \omega^2 \pm i\eta$ y

$$\begin{aligned} S(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n) = & \frac{1}{4} \sum_{j,k}^{N(n)-1} \{ \alpha_{j,j+1} \alpha_{k,k+1} [2 \text{Im} G_{j+1,k}^\nu(\tilde{z}, n) \text{Im} G_{k+1,j}^\mu(\tilde{z}, n) \\ & - \text{Im} G_{j+1,k+1}^\nu(\tilde{z}, n) \text{Im} G_{k,j}^\mu(\tilde{z}, n) - \text{Im} G_{j,k}^\nu(\tilde{z}, n) \text{Im} G_{k+1,j+1}^\mu(\tilde{z}, n)] \}, \end{aligned} \quad (3.77)$$

con μ y ν tomando valores de + ó -. La sumatoria en la ecuación (3.77) puede expresarse en términos de las funciones de Green de los sitios externos de la cadena, izquierdo (L) y derecho (R), usando el método de renormalización, es decir,

$$\begin{aligned} S(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n) = & A(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n)G_{L,L}(\tilde{z}^\nu, n)G_{L,L}(\tilde{z}^\mu, n) + B(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n)G_{L,R}(\tilde{z}^\nu, n)G_{L,R}(\tilde{z}^\mu, n) \\ & + C(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n)G_{R,R}(\tilde{z}^\nu, n)G_{R,R}(\tilde{z}^\mu, n) + D(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n)G_{L,L}(\tilde{z}^\nu, n)G_{L,R}(\tilde{z}^\mu, n) \\ & + D(\tilde{z}^\mu, \tilde{z}^\nu, n)G_{L,L}(\tilde{z}^\mu, n)G_{L,R}(\tilde{z}^\nu, n) + F(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n)G_{L,L}(\tilde{z}^\nu, n)G_{R,R}(\tilde{z}^\mu, n) \\ & + F(\tilde{z}^\mu, \tilde{z}^\nu, n)G_{L,L}(\tilde{z}^\mu, n)G_{R,R}(\tilde{z}^\nu, n) + I(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n)G_{L,R}(\tilde{z}^\nu, n)G_{R,R}(\tilde{z}^\mu, n) \\ & + I(\tilde{z}^\mu, \tilde{z}^\nu, n)G_{L,R}(\tilde{z}^\mu, n)G_{R,R}(\tilde{z}^\nu, n) + J(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n)G_{L,L}(\tilde{z}^\nu, n) \\ & + J(\tilde{z}^\mu, \tilde{z}^\nu, n)G_{L,L}(\tilde{z}^\mu, n) + K(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n)G_{L,R}(\tilde{z}^\nu, n) \\ & + K(\tilde{z}^\mu, \tilde{z}^\nu, n)G_{L,R}(\tilde{z}^\mu, n) + L(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n)G_{R,R}(\tilde{z}^\nu, n) \\ & + L(\tilde{z}^\mu, \tilde{z}^\nu, n)G_{R,R}(\tilde{z}^\mu, n) + Z(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n) \end{aligned} \quad (3.78)$$

donde los coeficientes $A(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n)$, $B(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n)$, \dots , $Z(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n)$ que dependen de \tilde{z}^ν , \tilde{z}^μ y n pueden obtenerse iterativamente a partir de los coeficientes correspondientes a las generaciones anteriores $n-1$ y $n-2$.

Para cadenas cuasiperiódicas, el método de renormalización permite evaluar la fórmula de Kubo-Greenwood sin introducir aproximaciones adicionales. En comparación con los métodos de inversión, donde el tiempo de cómputo crece de forma cúbica con el tamaño del sistema, usando el método de renormalización dicho tiempo crece logarítmicamente [Sánchez, 2004].

3.4 Teorema de convolución

Dado que sobre una base de funciones cuadráticamente integrables [Merzbacher, 1970], cualquier operador puede escribirse como una matriz. Una matriz hamiltoniana (\mathbf{H}) es separable si

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{\parallel} \otimes \mathbf{I}^{\perp} + \mathbf{H}^{\perp} \otimes \mathbf{I}^{\parallel}, \quad (3.79)$$

donde el símbolo \otimes denota el producto directo, $\mathbf{H}^{\parallel}(\mathbf{I}^{\parallel})$ y $\mathbf{H}^{\perp}(\mathbf{I}^{\perp})$ son respectivamente la matriz hamiltoniana (identidad) en el subespacio paralelo y la matriz hamiltoniana (identidad) en el subespacio perpendicular. En consecuencia, las eigen-funciones de \mathbf{H} ($|n\rangle$) son producto de las eigen-funciones de los hamiltonianos \mathbf{H}^{\parallel} y \mathbf{H}^{\perp} , es decir,

$$|n\rangle = |\alpha\rangle \otimes |\beta\rangle, \quad (3.80)$$

donde $\mathbf{H}^{\parallel}|\alpha\rangle = E_{\alpha}|\alpha\rangle$, $\mathbf{H}^{\perp}|\beta\rangle = E_{\beta}|\beta\rangle$ y $\mathbf{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$, siendo $E_n = E_{\alpha} + E_{\beta}$.

La función de Green asociada al hamiltoniano \mathbf{H} está dada por [Economou, 2006]

$$G_{(r,j)(k,l)}(z) = \sum_{\alpha,\beta} \frac{\langle r|\alpha\rangle\langle\alpha|k\rangle\langle j|\beta\rangle\langle\beta|l\rangle}{z - (E_{\alpha} + E_{\beta})} \quad (3.81)$$

donde $z = E + i\eta$, r y k son las coordenadas en el subespacio paralelo, mientras que j y l son las coordenadas en el subespacio perpendicular. Usando las propiedades de la función delta, la ecuación (3.81) puede reescribirse como

$$G_{(r,j)(k,l)}(z + \hbar\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dy \sum_{\alpha,\beta} \frac{\langle r|\alpha\rangle\langle\alpha|k\rangle\langle j|\beta\rangle\langle\beta|l\rangle}{z + \hbar\omega - (E_{\alpha} + y)} \delta(y - E_{\beta}). \quad (3.82)$$

De la ecuación (3.15) se tiene

$$-\frac{1}{\pi} \lim_{\eta' \rightarrow 0^+} \text{Im} G_{j,l}(E + i\eta') = \sum_{\beta} \langle j|\beta\rangle\langle\beta|l\rangle \delta(E - E_{\beta}), \quad (3.83)$$

entonces, la ecuación (3.82) tiene la forma

$$\begin{aligned} G_{(r,j)(k,l)}(z + \hbar\omega) &= -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta' \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} dy \sum_{\alpha} \frac{\langle r|\alpha\rangle\langle\alpha|k\rangle}{z + \hbar\omega - (E_{\alpha} + y)} \text{Im} G_{j,l}^{\perp}(y + i\eta') \\ &= -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta' \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} dy G_{r,k}^{\parallel}(z + \hbar\omega - y) \text{Im} G_{j,l}^{\perp}(y + i\eta'). \end{aligned} \quad (3.84)$$

Para un sistema multidimensional la densidad de estados electrónica [$DOS(E)$] está dada por

$$DOS(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \sum_{r,j} G_{(r,j)(r,j)}(z), \quad (3.85)$$

donde $z = E + i\eta$. Se utiliza la ecuación (3.84) para $\omega = 0$ escrita como

$$\text{Im} G_{(r,j)(r,j)}(z) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta' \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} dy \text{Im} G_{r,r}^{\parallel}(z-y) \text{Im} G_{j,j}^{\perp}(y+i\eta'), \quad (3.86)$$

y sustituyendo la ecuación (3.86) en (3.85) se tiene

$$\begin{aligned} DOS(E) &= \int_{-\infty}^{\infty} dy \left[\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \sum_r G_{r,r}^{\parallel}(z-y) \right] \left[-\frac{1}{\pi} \lim_{\eta' \rightarrow 0^+} \text{Im} \sum_j G_{j,j}^{\perp}(y+i\eta') \right] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dy DOS^{\parallel}(E-y) DOS^{\perp}(y), \end{aligned} \quad (3.87)$$

donde

$$DOS^{\parallel}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \sum_r G_{r,r}^{\parallel}(z) \quad y \quad DOS^{\perp}(y) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta' \rightarrow 0^+} \text{Im} \sum_j G_{j,j}^{\perp}(y+i\eta'). \quad (3.88)$$

Otra forma de expresar la ecuación (3.87) es

$$DOS(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dy DOS^{\parallel}(E-y) \sum_{\beta} \delta(y-E_{\beta}) = \sum_{\beta} DOS^{\parallel}(E-E_{\beta}). \quad (3.89)$$

En forma paralela, la densidad de estados fonónica $[DOS(\omega^2)]$ puede escribirse como

$$DOS(\omega^2) = \int_{-\infty}^{\infty} dy DOS^{\parallel}(\omega^2-y) DOS^{\perp}(y) \quad \text{ó} \quad DOS(\omega^2) = \sum_{\beta} DOS^{\parallel}(\omega^2-\omega_{\beta}^2). \quad (3.90)$$

Por otro lado, utilizando la ecuación (3.84) la traza de la ecuación (1.61) para un sistema multidimensional puede escribirse como [Sánchez, 2004]

$$\begin{aligned} &Tr[\hat{p} \text{Im} G^+(z + \hbar\omega) \hat{p} \text{Im} G^+(z)] \\ &= \sum_{r,j,k,l,f,s,v,w} \left\{ p_{(v,w),(r,j)} \text{Im}[G_{(r,j)(k,l)}(z + \hbar\omega)] p_{(k,l),(f,s)} \text{Im}[G_{(f,s)(v,w)}(z)] \right\}. \end{aligned} \quad (3.91)$$

En general, se elige el subespacio paralelo del sistema a lo largo de la dirección del campo eléctrico aplicado, entonces la conductividad eléctrica a lo largo de dicha dirección se relaciona únicamente con la proyección del operador de momento en el subespacio paralelo, es decir,

$$p_{(k,l),(f,s)} = p_{k,f}^{\parallel} \delta_{l,s}. \quad (3.92)$$

Entonces la ecuación (3.91) se convierte en

$$Tr[\hat{p} \text{Im} G^+(z + \hbar\omega) \hat{p} \text{Im} G^+(z)] = \sum_{r,j,k,l,f,v} \left\{ p_{v,r}^{\parallel} \text{Im}[G_{(r,j)(k,l)}(z + \hbar\omega)] p_{k,f}^{\parallel} \text{Im}[G_{(f,l)(v,j)}(z)] \right\}. \quad (3.93)$$

Usando la ecuación (3.84) se tiene

$$\begin{aligned} Tr[\hat{p} \text{Im} G^+(z + \hbar\omega) \hat{p} \text{Im} G^+(z)] &= \frac{1}{\pi^2} \sum_{r,j,k,l,f,v} p_{v,r}^{\parallel} \int_{-\infty}^{\infty} dx \text{Im}[G_{r,k}^{\parallel}(z + \hbar\omega - x)] \text{Im}[G_{j,l}^{\perp}(x + i\eta')] \\ &\quad \times p_{k,f}^{\parallel} \int_{-\infty}^{\infty} dy \text{Im}[G_{f,v}^{\parallel}(z - y)] \text{Im}[G_{l,j}^{\perp}(y + i\eta'')]. \end{aligned} \quad (3.94)$$

Considerando la ecuación (3.83) para la función de Green en el subespacio perpendicular, la ecuación (3.94) puede reescribirse como

$$\begin{aligned} Tr[\hat{p} \text{Im} G^+(z + \hbar\omega) \hat{p} \text{Im} G^+(z)] &= \sum_{r,j,k,l,f,v,-\infty}^{\infty} \int dx \int_{-\infty}^{\infty} dy p_{v,r}^{\parallel} \text{Im}[G_{r,k}^{\parallel}(z + \hbar\omega - x)] \\ &\times p_{k,f}^{\parallel} \text{Im}[G_{f,v}^{\parallel}(z - y)] \sum_{\beta'} \langle j | \beta' \rangle \langle \beta' | l \rangle \delta(x - E_{\beta'}) \sum_{\beta} \langle l | \beta \rangle \langle \beta | j \rangle \delta(y - E_{\beta}). \end{aligned} \quad (3.95)$$

Las sumas en la ecuación (3.95) pueden escribirse como

$$\sum_{l,j,\beta',\beta} \langle j | \beta' \rangle \langle \beta' | l \rangle \langle l | \beta \rangle \langle \beta | j \rangle \delta(x - E_{\beta'}) \delta(y - E_{\beta}) = \sum_{\beta} \delta(x - E_{\beta}) \delta(y - E_{\beta}), \quad (3.96)$$

y sustituyendo este resultado en (3.95) obtenemos

$$\begin{aligned} Tr[\hat{p} \text{Im} G^+(z + \hbar\omega) \hat{p} \text{Im} G^+(z)] &= \sum_{r,k,f,v,-\infty}^{\infty} \int dy p_{v,r}^{\parallel} \text{Im} G_{r,k}^{\parallel}(z + \hbar\omega - y) p_{k,f}^{\parallel} \text{Im} G_{f,v}^{\parallel}(z - y) \sum_{\beta} \delta(y - E_{\beta}) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dy Tr[p^{\parallel} \text{Im} G^{\parallel}(z - y + \hbar\omega) p^{\parallel} \text{Im} G^{\parallel}(z - y)] DOS^{\perp}(y), \end{aligned} \quad (3.97)$$

donde $DOS^{\perp}(y) = \sum_{\beta} \delta(y - E_{\beta})$. Sustituyendo la ecuación (3.97) en (1.61), la conductividad eléctrica en sistemas multidimensionales puede escribirse como

$$\begin{aligned} \sigma(\mu, \omega, T) &= \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{2e^2 \hbar}{\pi \Omega m^2} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} Tr[p^{\parallel} \text{Im} G^{\parallel}(z - y + \hbar\omega) p^{\parallel} \text{Im} G^{\parallel}(z - y)] DOS^{\perp}(y) \\ &= \frac{1}{\Omega_{\perp}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \sigma^{\parallel}(\mu - y, \omega, T) DOS^{\perp}(y), \end{aligned} \quad (3.98)$$

donde $\Omega = \Omega_{\parallel} \Omega_{\perp}$ y

$$\sigma^{\parallel}(\mu - y, \omega, T) = \frac{2e^2 \hbar}{\pi \Omega_{\parallel} m^2} \int_{-\infty}^{\infty} dE' \frac{f(E') - f(E' + \hbar\omega)}{\hbar\omega} Tr[p^{\parallel} \text{Im} G^{\parallel}(z' + \hbar\omega) p^{\parallel} \text{Im} G^{\parallel}(z')], \quad (3.99)$$

siendo $E' \equiv E - y$ y $z' \equiv z - y$. Para el caso discreto se tiene [Sánchez,2004]

$$\sigma(\mu, \omega, T) = \frac{1}{\Omega_{\perp}} \sum_{\beta} \sigma^{\parallel}(\mu - E_{\beta}, \omega, T). \quad (3.100)$$

La ecuación (3.100) es particularmente importante para sistemas con grados de libertad reducidos en el subespacio perpendicular, tal es el caso de los nanoalambres. Por último, siguiendo la analogía entre las ecuaciones (1.61) y (1.75), el método de convolución también se aplica al transporte fonónico de una manera similar.

Capítulo 4 Soluciones Analíticas

En este capítulo se desarrollarán soluciones analíticas de las propiedades termoeléctricas en cadenas y nanoalambres periódicos con y sin impurezas del tipo Fano dentro del formalismo de Kubo-Greenwood. Las conductividades eléctricas y térmicas se calcularán a partir de los modelos de amarre fuerte y de Born discutidos en la sección 3.2.

4.1 Cadenas periódicas de longitud macroscópica

Para una cadena periódica formada por N átomos de masa M , auto-energias nulas, integral de salto (t), constantes de fuerza central (α) y no central (β) conectada en cada uno de sus extremos a dos saturadores semi-infinitos con los mismos parámetros, como se muestra en la Figura 4.2(a), las trazas de las Ecs. (2.47) y (2.48) pueden ser evaluadas analíticamente como [Wang, 2008a]

$$Tr\{\hat{p}_x \text{Im} G^+(E) \hat{p}_x \text{Im} G^+(E)\} = \frac{(N-1)^2 a^2 m^2}{2\hbar^2} \Theta(2|t| - |E|) \quad (4.1)$$

y

$$Tr\{\mathbf{A}_x \text{Im} G_{ph}^+(\omega^2) \mathbf{A}_x \text{Im} G_{ph}^+(\omega^2)\}_l = -\frac{(N-1)^2 a^2}{8} \Theta(4\omega_l^2 - \omega^2), \quad (4.2)$$

donde $\Theta(x) = \begin{cases} 0, & \text{si } x < 0 \\ 1, & \text{si } x \geq 0 \end{cases}$ es la función escalón y $\omega_l = \begin{cases} \sqrt{\alpha/M}, & \text{si } l=L \\ \sqrt{\beta/M}, & \text{si } l=T \end{cases}$. En consecuencia, la Ec.

(2.47) se puede reescribir como

$$L_0^{\text{1D}}(\mu, T) = A(-2|t| - \mu) - A(2|t| - \mu), \quad (4.3)$$

$$L_1^{\text{1D}}(\mu, T) = B(-2|t| - \mu) - B(2|t| - \mu) \quad (4.4)$$

y

$$L_2^{\text{1D}}(\mu, T) = \begin{cases} C(-2|t| - \mu) - C(2|t| - \mu), & \text{si } \mu < -2|t| \\ \frac{\pi\Omega(k_B T)^2}{3\hbar} - C(2|t| - \mu) - C(\mu + 2|t|), & \text{si } |\mu| < 2|t| \\ C(\mu - 2|t|) - C(\mu + 2|t|), & \text{si } \mu > 2|t| \end{cases}, \quad (4.5)$$

donde $\Omega = (N-1)a$ es la longitud de la cadena,

$$A(x) = \frac{\Omega}{\pi\hbar} \frac{1}{e^{x/k_B T} + 1} \quad (4.6)$$

$$B(x) = \frac{\Omega}{\pi\hbar} \left[\frac{x}{e^{x/k_B T} + 1} + k_B T \ln(e^{-x/k_B T} + 1) \right], \quad (4.7)$$

y

$$C(x) = \frac{\Omega}{\pi\hbar} \left[\frac{x^2}{e^{x/k_B T} + 1} + 2x k_B T \ln(e^{-x/k_B T} + 1) - 2(k_B T)^2 \lim_{Q \rightarrow \infty} \sum_{s=1}^Q \frac{e^{-sx/k_B T}}{(-1)^s s^2} \right]. \quad (4.8)$$

Mientras que la Ec. (2.48) se convierte en

$$\kappa_{ph}^{1D}(T) = \frac{\Omega k_B}{\pi \hbar} \sum_{l=1}^3 \left[\frac{\pi^2 k_B T}{12} + D(2\omega_l) \right] \quad (4.9)$$

donde

$$D(\omega) = \frac{\hbar^2 \omega^2 e^{-\hbar\omega/k_B T}}{4k_B T (e^{-\hbar\omega/k_B T} - 1)} + \frac{\hbar\omega}{2} \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) - \frac{k_B T}{2} \lim_{P \rightarrow \infty} \sum_{s=1}^P \frac{e^{-s\hbar\omega/k_B T}}{s^2}. \quad (4.10)$$

De las ecuaciones (4.3), (4.4) y (4.5) podemos definir las cantidades termoeléctricas adimensionales

$$\underline{L}_n^{1D} \equiv L_n^{1D} \frac{\pi \hbar}{\Omega |t|^n} \quad (4.11)$$

con $n = 0, 1, 2$, mientras que de la Ec. (4.9) definimos

$$\underline{\kappa}_{ph}^{1D} \equiv \kappa_{ph}^{1D} \frac{\pi \hbar}{\Omega k_B |t|}. \quad (4.12)$$

En la Figura 4.1 se comparan las soluciones analíticas (símbolos abiertos) de (a) \underline{L}_2^{1D} , (b) $\underline{\kappa}_{ph}^{1D}$, (c) ZT_{el} y (d) ZT para diferentes truncamientos en las Ecs. (4.8) y (4.10) con sus respectivos resultados numéricos (líneas violetas) como función de la temperatura para una cadena periódica de N átomos de masa $M = 5.12 \times 10^{-25}$ kg, con un potencial químico localizado en $\mu = -2.08|t|$, $|t| = 1$ eV y constantes de fuerza central $\alpha = 31.1$ N/m y no central $\beta = 5.36$ N/m. Estos parámetros corresponden a los usados para modelar cadenas de ADN que serán discutidas en el Capítulo 5.

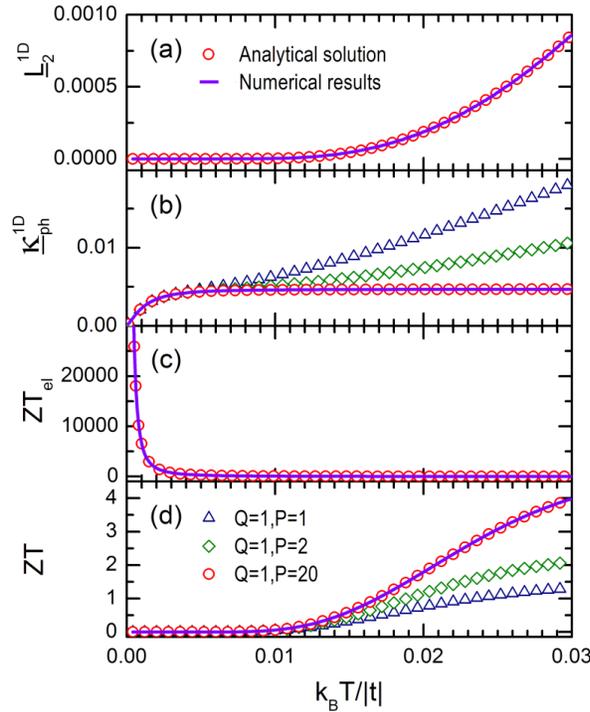


Figura 4.1 Resultados analíticos y numéricos de las cantidades termoeléctricas adimensionales (a) \underline{L}_2^{1D} , (b) $\underline{\kappa}_{ph}^{1D}$, (c) ZT_{el} y (d) ZT , como función de la temperatura (T) para una cadena atómica periódica conectada en sus extremos a dos semi-infinitos saturadores. Las soluciones analíticas fueron obtenidas de las Ecs. (4.3)-(4.13) truncando sus sumatorias hasta $Q = 1$ y $P = 1$ (triángulos

azulez abiertos), $P=2$ (rombos verdes abiertos) y $P=20$ (círculos rojos abiertos).

Los cálculos numéricos fueron realizados usando el método de renormalización desarrollado para redes periódicas y cuasiperiódicas de longitud macroscópica [Sánchez, 2004]. En la Figura 4.1(c) ZT_{el} denota la figura de merito termoeléctrica adimensional por electrones dada por

$$ZT_{el}(\mu, T) = \frac{\sigma(\mu, T)S^2(\mu, T)T}{\kappa_{el}(\mu, T)} = \frac{L_1^2(\mu, T)/L_0(\mu, T)}{L_2(\mu, T) - L_1^2(\mu, T)/L_0(\mu, T)}. \quad (4.13)$$

Las soluciones analíticas de L_2^{1D} y ZT_{el} , círculos rojos abiertos en las Figuras 4.1(a) y 4.1(c), fueron obtenidas de las Ecs. (4.3)-(4.13), considerando que la sumatoria en la Ec. (4.8) fue realizada hasta $Q=1$, mientras que en la Figura 1(b) la solución analítica de κ_{ph}^{1D} fue obtenida de las Ec. (4.9) a través de la Ec. (4.10) en la cual la sumatoria fue truncada en $P=1$ (triángulos abiertos azules), $P=2$ (rombos abiertos verdes) y $P=20$ (círculos rojos abiertos). Las correspondientes soluciones analíticas de ZT son mostradas en la Figura 1(d).

Nótese en las Figuras 4.1 la excelente coincidencia entre los resultados numéricos y analíticos, así como el número de términos requeridos en la sumatoria en las soluciones analíticas, *i.e.*, $Q=1$ para L_2^{1D} mientras $P=20$ para κ_{ph}^{1D} . La diferencia en el truncamiento de las sumatorias proviene de las energías características de los electrones y fonones respectivamente dadas por $|t|$ y $\hbar\omega_l$, donde $|t| \gg \hbar\omega_l$ ocasionando un requerimiento menor en el número de términos en la sumatoria para el caso electrónico. Más aún, la divergencia de ZT_{el} en la Figura 4.1(c) cuando T disminuye, es descrita por

$$ZT_{el} \approx \frac{(-\mu - 2|t| + k_B T)^2}{(k_B T)^2}, \quad (4.14)$$

la cual puede obtenerse tomando $\ln[e^{(\mu+2|t|)/k_B T} + 1] \approx e^{(\mu+2|t|)/k_B T}$, $1/[e^{(-\mu-2|t|)/k_B T} + 1] \approx e^{(\mu+2|t|)/k_B T}$ y despreciando $A(2|t| - \mu)$, $B(2|t| - \mu)$ y $C(2|t| - \mu)$ en las Ecs. (4.3)-(4.5), pues $\mu = -2.08|t|$ está más cerca al borde de banda inferior ($-2|t|$) y lejos del borde de banda superior ($2|t|$). En contraste, ZT tiende a cero cuando la temperatura decrece, como se muestra en la Figura 4.1(d), debido a la presencia de la conductividad térmica por fonones en la Ec. (2.49), dicha conductividad para temperaturas muy bajas puede expresarse como $\kappa_{ph}^{1D} \approx \Omega\pi k_B^2 T / (4\hbar)$ [Wang, 2008a]. Entonces la Ec. (2.49) se reescribe como

$$ZT \approx \frac{ZT_{el}}{1 + \exp[(-\mu - 2|t|)/k_B T] \pi^2 / 4}. \quad (4.15)$$

En la Figura 4.2, se presentan las cantidades adimensionales (a) L_0 y (b) ZT como función del potencial químico μ a $k_B T = 0.01|t|$ (círculos verdes abiertos) y $k_B T = 0.03|t|$ (triángulos rojos abiertos). Dichas cantidades fueron obtenidas de las Ecs. (4.3)-(4.12) correspondientes a la cadena atómica periódica ilustrada en el recuadro de la Figura 4.2(a). Nótese en la Figura 4.2 (b) la presencia de dos máximos de ZT cada uno ubicado cerca de los borde de la banda electrónica, la

cual tiene un ancho de $4|t|$ y se puede apreciar en la Figura 4.2(a). En adición, observe que la altura y la anchura a altura media de cada pico de ZT se incrementa con la temperatura, mientras que su posición se desplaza hacia afuera respecto de los borde de la banda.

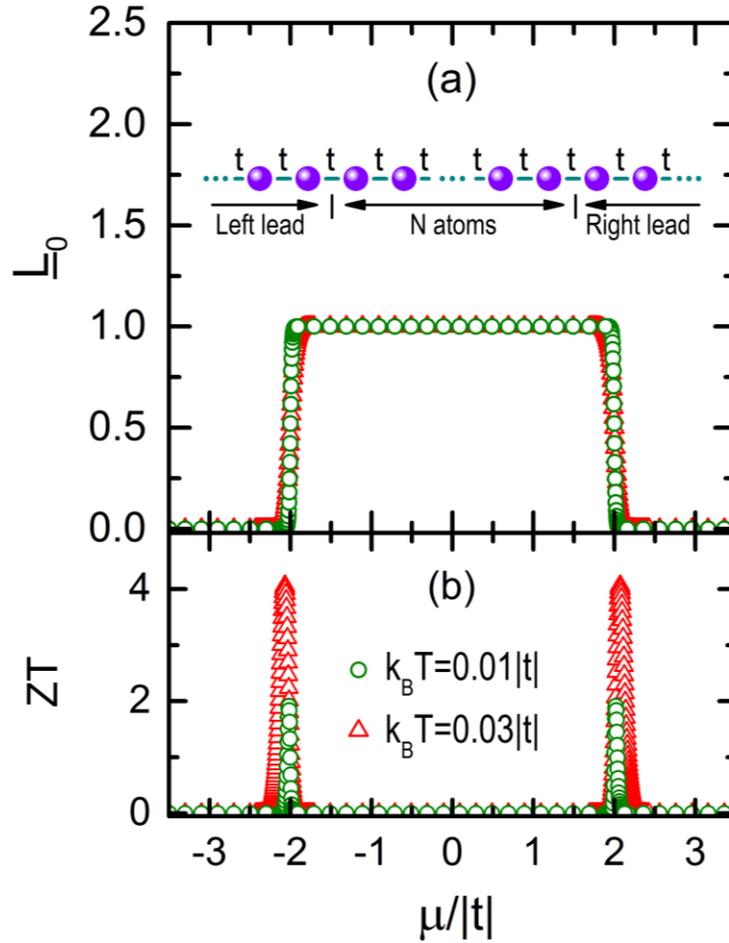


Figure 4.2 Cantidades termoeléctricas adimensionales (a) L_0 y (b) ZT versus el potencial químico para una cadena atómica periódica a $k_B T = 0.01|t|$ (círculos verdes abiertos) y $k_B T = 0.03|t|$ (triángulos rojos abiertos). La cadena está conectada en sus extremos a dos saturadores semi-infinitos, como se muestra en el recuadro de la Figura (a).

4.2 Cadenas con impurezas Fano

Esta sección, se analizarán las propiedades de una cadena de N átomos con dos impurezas atómicas del tipo Fano por cada átomo en la cadena principal, dicha cadena está conectada en sus extremos a dos saturadores con las mismas impurezas, como se aprecia en la Figura 4.3. Este nuevo sistema se estudiará con los mismos parámetros de la cadena analizada en la sección anterior. La presencia de las impurezas del tipo Fano pueden ser renormalizadas produciendo una energía de sitio efectiva en los átomos de la cadena principal ($\varepsilon_{imp} = 2t^2/E$) [Nandy, 2016], de esta manera el sistema original es reducido a un sistema unidimensional (1D). Estas impurezas producen nuevos borde de banda electrónicos localizados en $E_1 = -|t|(\sqrt{3}+1)$, $E_2 = -|t|(\sqrt{3}-1)$, $E_3 = |t|(\sqrt{3}-1)$ and $E_4 = |t|(\sqrt{3}+1)$,

siendo soluciones de la nueva relación de dispersión evaluada en sus extremos $E - 2t^2/E = \pm 2|t|$. De este modo la traza de la Eq. (2.47) puede reescribirse como

$$Tr\{\hat{p}_x \text{Im} G^+(E) \hat{p}_x \text{Im} G^+(E)\} = \frac{(N-1)^2 a^2 m^2}{2\hbar^2} \left[\Theta\left(2|t| - |E + \sqrt{3}|t|/2\right) + \Theta\left(2|t| - |E - \sqrt{3}|t|/2\right) \right]. \quad (4.16)$$

Por otro lado, hay tres diferentes modos vibracionales y ellos son longitudinal (L), transversal a lo largo de las impurezas Fano (T1) y transversal perpendicular a las impurezas Fano (T2) dentro del modelo de Born. La traza en la Ec. (2.48) está dada por

$$Tr\{\mathbf{A}_x \text{Im} G_{ph}^+(\omega^2) \mathbf{A}_x \text{Im} G_{ph}^+(\omega^2)\}_l = -\frac{(N-1)^2 a^2}{8} \left\{ \Theta[(\omega_1^l)^2 - \omega^2] + \Theta[(\omega_3^l)^2 - \omega^2] \Theta[\omega^2 - (\omega_2^l)^2] \right\}, \quad (4.17)$$

donde los nuevos borde de la banda fononica (ω_1^l , ω_2^l y ω_3^l) para los tres modos vibracionales son presentados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Bordes de banda fonónicos para una cadena atómica con impurezas del tipo Fano

	$l = L$	$l = T1$	$l = T2$
ω_1^l	$\sqrt{[4\alpha + 3\beta - \sqrt{(4\alpha + 3\beta)^2 - 16\alpha\beta}]/2M}$	$\sqrt{[4\beta + 3\alpha - \sqrt{(4\beta + 3\alpha)^2 - 16\alpha\beta}]/2M}$	$\sqrt{(4 - \sqrt{3})\beta/M}$
ω_2^l	$\sqrt{3\beta/M}$	$\sqrt{3\alpha/M}$	$\sqrt{3\beta/M}$
ω_3^l	$\sqrt{[4\alpha + 3\beta + \sqrt{(4\alpha + 3\beta)^2 - 16\alpha\beta}]/2M}$	$\sqrt{[4\beta + 3\alpha + \sqrt{(4\beta + 3\alpha)^2 - 16\alpha\beta}]/2M}$	$\sqrt{(4 + \sqrt{3})\beta/M}$

Evaluando las Ecs. (2.47) y (2.48) para este sistema se obtiene

$$L_0^F(\mu, T) = A(E_1 - \mu) - A(E_2 - \mu) + A(E_3 - \mu) - A(E_4 - \mu), \quad (4.18)$$

$$L_1^F(\mu, T) = B(E_1 - \mu) - B(E_2 - \mu) + B(E_3 - \mu) - B(E_4 - \mu), \quad (4.19)$$

$$L_2^F(\mu, T) = \begin{cases} C(E_1 - \mu) - C(E_2 - \mu) + C(E_3 - \mu) - C(E_4 - \mu), & \text{si } \mu < E_1 \\ \frac{\pi \Omega (k_B T)^2}{3\hbar} - C(E_2 - \mu) - C(\mu - E_1) + C(E_3 - \mu) - C(E_4 - \mu), & \text{si } E_1 \leq |\mu| < E_2 \\ C(\mu - E_2) - C(\mu - E_1) + C(E_3 - \mu) - C(E_4 - \mu), & \text{si } E_2 \leq |\mu| < E_3 \\ \frac{\pi \Omega (k_B T)^2}{3\hbar} - C(\mu - E_3) - C(E_4 - \mu) + C(\mu - E_2) - C(\mu - E_1), & \text{si } E_3 \leq |\mu| < E_4 \\ C(\mu - E_2) - C(\mu - E_1) + C(\mu - E_4) - C(\mu - E_3), & \text{si } \mu \geq E_4 \end{cases} \quad (4.20)$$

y

$$\kappa_{ph}^F(T) = \frac{\Omega k_B}{\pi \hbar} \sum_{l=1}^3 \left[\frac{\pi^2 k_B T}{12} + D(\omega_1^l) - D(\omega_2^l) + D(\omega_3^l) \right]. \quad (4.21)$$

En la Figura 4.3 en analogía a la Figura 4.2, se presentan las cantidades adimensionales (a) L_0 y (b) ZT como función del potencial químico μ a $k_B T = 0.01|t|$ (círculos verdes abiertos) y $k_B T = 0.03|t|$ (triángulos rojos abiertos). Dichas cantidades fueron obtenidas de las Ecs. (4.3)-(4.12) correspondientes a la cadena atómica periódica con impurezas del tipo Fano ilustrada en el

recuadro de la Figura 4.3(a). Nótese en la Figura 4.3(b) la aparición de un brecha central de ancho $2(\sqrt{3}-1)|t|$ alrededor de $\mu=0$ inducida por las impurezas Fano así como dos banda electrónicas cuya suma de sus anchos resulta en $4|t|$. En la Figura 4.3(b) se puede observar dos nuevos picos de ZT cada uno ubicado en los extremos de la brecha banda electrónica. En adición, estos picos son más grandes a los correspondientes de la cadena atómica analizada de la sección anterior. Este aumento se debe a la presencia de una brecha fonónica cuyos bordes se ilustran en la Tabla 4.1. Dicha brecha reduce la conductividad térmica y por lo tanto, produce una mejora en la figura de mérito termoeléctrica [González, 2017b].

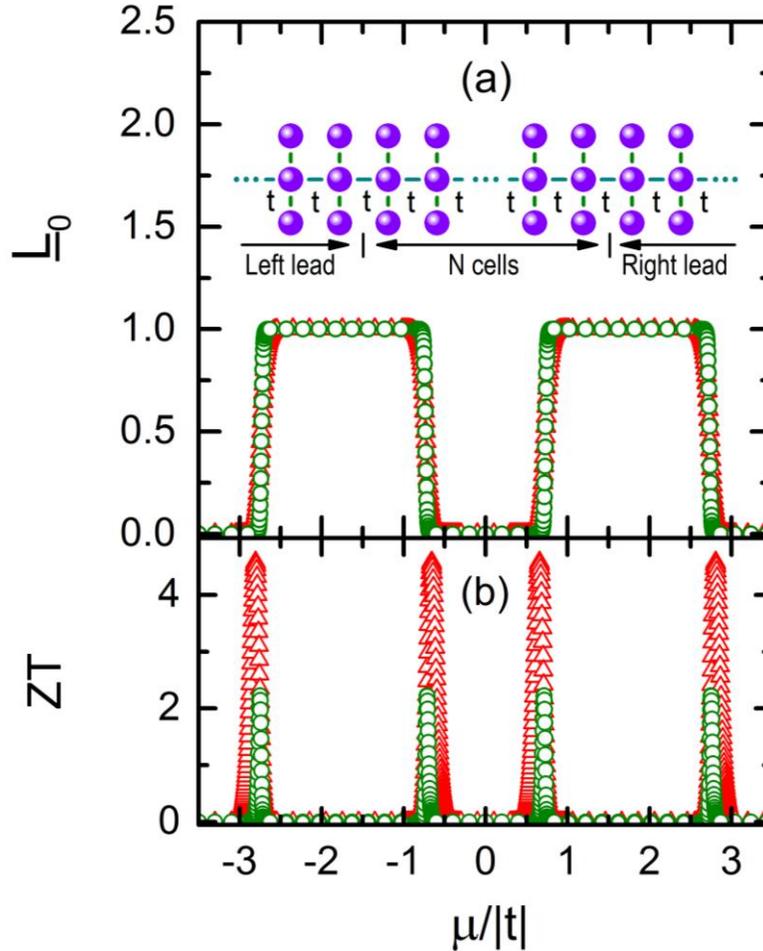


Figure 4.3 Cantidades termoeléctricas adimensionales (a) L_0 y (b) ZT versus el potencial químico para una cadena atómica periódica con impurezas del tipo Fano a $k_B T = 0.01|t|$ (círculos verdes abiertos) y $k_B T = 0.03|t|$ (triángulos rojos abiertos). La cadena está conectada en sus extremos a dos saturadores semi-infinitos, como se muestra en el recuadro de la Figura (a).

4.3 Nanoalambres periódicos

Para un nanoalambre cúbicamente estructurado de $N_{\parallel}N_{\perp}$ átomos conectado en sus extremos a dos nanoalambres periódicos semi-infinitos con una integral de salto t y constantes de fuerza central α y no central β , se pueden encontrar soluciones analíticas para las trazas de las Ecs. (2.47) y (2.48)

para nanoalambres periódicos con una sección transversal N_{\perp} átomos. Dichas trazas están dadas respectivamente por [Wang, 2008a]

$$Tr\{\hat{p}_x \tilde{G}(E) \hat{p}_x \tilde{G}(E)\} = \sum_{\lambda} [\Theta(E-E_{\lambda}+2|t|) - \Theta(E-E_{\lambda}-2|t|)] (N_{\parallel}-1)^2 a^2 m^2 / (2\hbar^2) \quad (4.22)$$

y

$$Tr\{\mathbf{A}_x \tilde{G}_{ph}(\omega^2) \mathbf{A}_x \tilde{G}_{ph}(\omega^2)\}_l = -\sum_{\lambda} [1 - \Theta(\omega^2 - \omega_{\lambda}^2 - 4\omega_l^2)] (N_{\parallel}-1)^2 a^2 / 8, \quad (4.23)$$

donde ω_l^2 puede ser $\omega_{\alpha}^2 = \alpha/M$ para el modo longitudinal o $\omega_{\beta}^2 = \beta/M$ para los modos transversales,

$$E_{\lambda} = -2|t| \left\{ \cos \left[m\pi / (N_{\perp}^{1/2} + 1) \right] + \cos \left[n\pi / (N_{\perp}^{1/2} + 1) \right] \right\}, \quad (4.24)$$

$$\omega_{\lambda_l}^2 = 2\omega_{\beta}^2 \left\{ 2 - \cos \left[(m-1)\pi / N_{\perp}^{1/2} \right] - \cos \left[(n-1)\pi / N_{\perp}^{1/2} \right] \right\} \quad (4.25)$$

y

$$\omega_{\lambda_r}^2 = 2\omega_{\alpha}^2 \left\{ 1 - \cos \left[(m-1)\pi / N_{\perp}^{1/2} \right] \right\} + 2\omega_{\beta}^2 \left\{ 1 - \cos \left[(n-1)\pi / N_{\perp}^{1/2} \right] \right\} \quad (4.26)$$

siendo $m = 1, 2, \dots, N_{\perp}^{1/2}$ y $n = 1, 2, \dots, N_{\perp}^{1/2}$.

En las Figuras 4.4, se muestran la densidad de estados $DOS(\mu) = -\frac{1}{\pi} \sum_j \text{Im}[G_j^+(\mu)]$ (líneas azules) y la conductancia eléctrica a cero temperatura $g(\mu) = \sigma(\mu) \Omega_{\perp} / \Omega_{\parallel}$ (líneas rojas) normalizada por el cuanto de conductancia eléctrica $g_0 = 2e^2/h$ como función del potencial químico (μ) para (a) una cadena periódica, (b) una nanocinta de sección transversal de 7×1 átomos y periódicos nanoalambres de sección transversal de (c) 7×3 and (d) 7×5 átomos, cuyas estructuras son esquematizadas en sus respectivos recuadros. Todas estas nanoestructuras tienen una longitud de $N_{\parallel} = 100663297$ átomos conectados a dos saturadores semi-infinitos con la misma sección transversal y los mismos parámetros eléctricos y vibracionales.

Las nanoestructuras periódicas analizadas en esta sección poseen energía de sitio nula, integral de salto $t = -1eV$, masa atómica $M = 4.81381 \times 10^{-26} kg$, constantes de fuerza central $\alpha = 100 N/m$ y no central $\beta = 20 N/m$. Estos parámetros vibracionales son cercanos a los correspondientes de silicio cristalino [Alfaro, 2011], los cuales conducen a $\hbar\omega_{\alpha} = 30 meV$. Observe los escalones de la conductancia eléctrica en estas nanoestructuras periódicas y que su número crece con la sección transversal. Más aún, obsérvese en las Figuras 4.4 la presencia de singularidades de van Hove en cada borde de los escalones de la conductancia en los espectros de DOS.

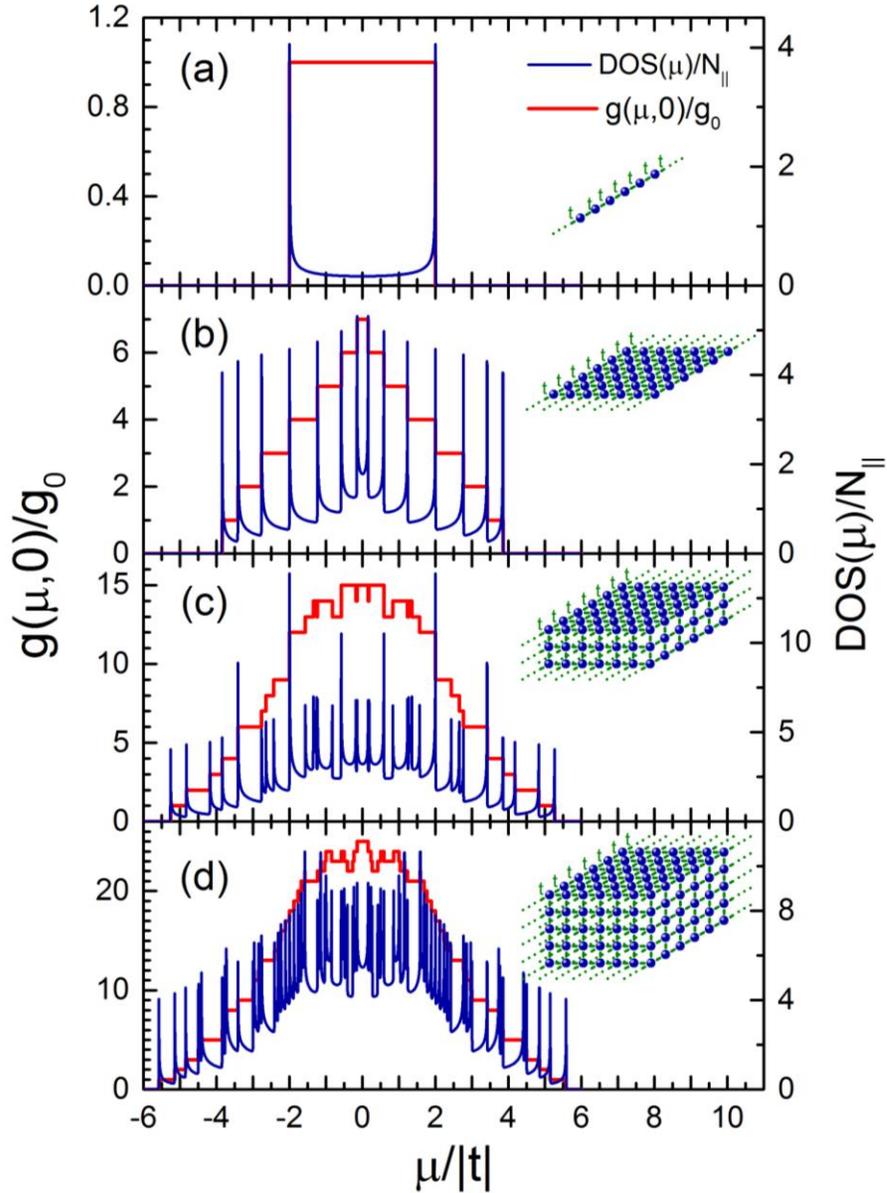


Figura 4.4 Densidad de estados (DOS) (líneas azules) y la conductancia eléctrica (g) a cero temperatura (líneas rojas) como función del potencial químico (μ) para (a) una cadena periódica, (b) una nanocinta periódica y periódicos nanoalambres con una sección transversal de (c) 7×3 and (d) 7×5 átomos, cuyas estructuras son ilustradas en sus respectivos recuadros.

En las Figuras 4.5 se muestran (a,a',a'') la densidad de estados (DOS) (líneas grises) y la conductividad eléctrica (σ) normalizada por $\sigma_0 = e^2 \Omega_{||} / (a \pi \hbar)$, (b,b',b'') el coeficiente de Seebeck (S) normalizado por $S_0 = -k_B / |e|$, (c,c',c'') la conductividad térmica por electrones (κ_{el}) y (d,d',d'') la conductividad térmica por fonones (κ_{ph}) normalizadas por $\kappa_0 = k_B \omega_{\alpha} \Omega_{||} / (2a \pi)$ (correspondiente al valor de saturación de la conductividad térmica de una cadena atómica) y (d,d',d'') la figura de mérito termoeléctrica (ZT) como función del potencial químico (μ) de los mismos nanoalambres con sección transversal de 7×1 , 7×3 y 7×5 átomos mostrados en la Figura 4.4. La dependencia con la temperatura de estas propiedades es exhibida en la Figura 4.6, donde el potencial es colocado en

$\mu_{out} = E_c - 0.01 eV$ y $\mu_{in} = E_c + 0.01 eV$, siendo E_c los bordes de banda localizados en $E_c = -3.84776 eV$, $E_c = -5.26197 eV$ y $E_c = -5.57981 eV$ para los nanoalambres con sección transversal de 7×1 , 7×3 y 7×5 átomos respectivamente.

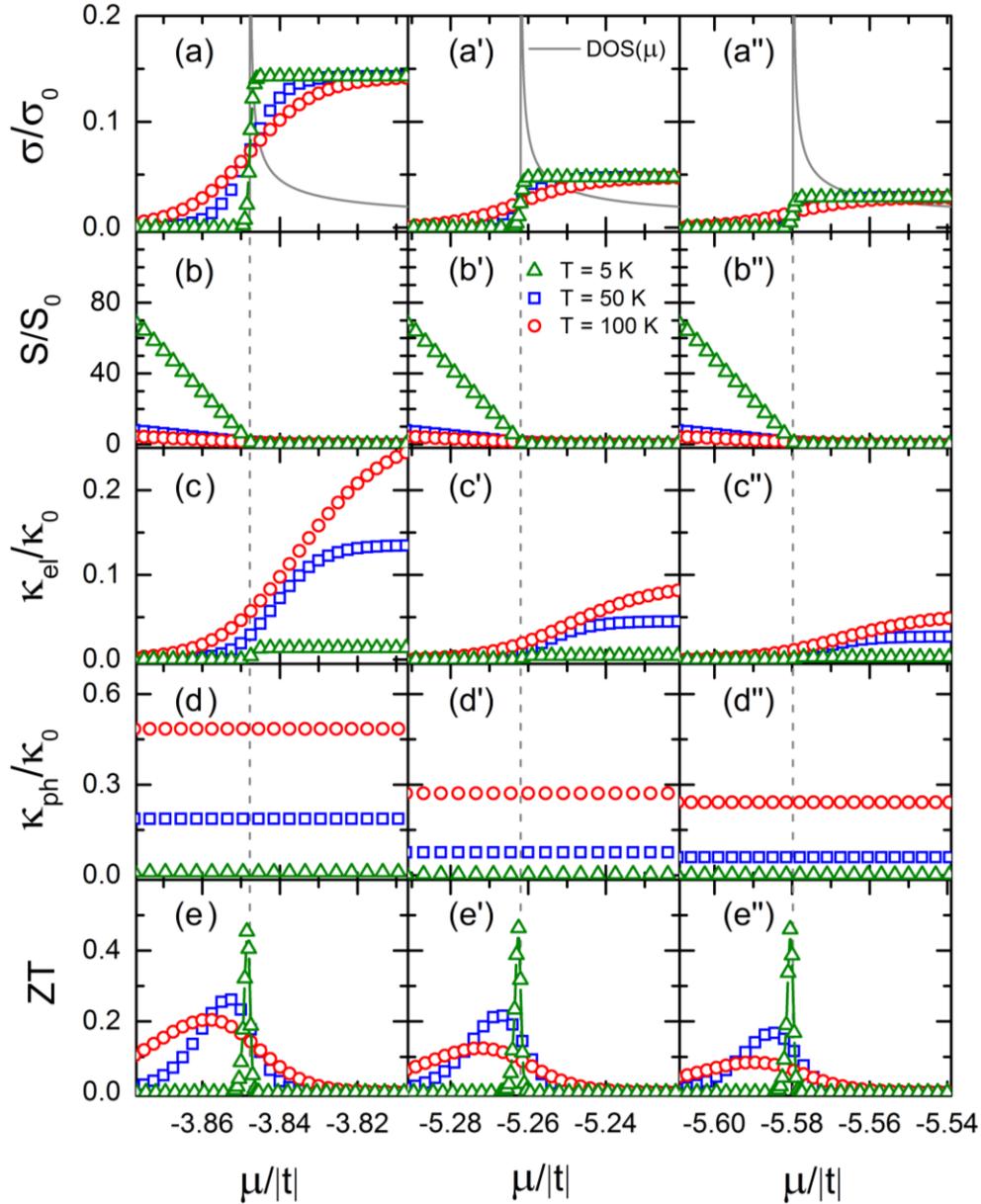


Figura 4.5 (a,a',a'') Densidad de estados (DOS) y conductividad eléctrica (σ), (b,b',b'') coeficiente de Seebeck (S), (c,c',c'') conductividad térmica por electrones (κ_{el}), (d,d',d'') conductividad térmica por fonones (κ_{ph}), y (e,e',e'') figura de mérito termoeléctrica (ZT) como función del potencial químico (μ) para nanoalambres periódicos con sección transversal de (a-e) 7×1 , (a'-e') 7×3 , y (a''-e'') 7×5 átomos.

En la Figura 4.5 las conductividades eléctrica (σ) y térmicas (κ_{el} y κ_{ph}) disminuyen con el crecimiento de la sección transversal, debido a la interferencia cuántica entre los canales de conducción. Para una temperatura dada, el coeficiente de Seebeck (S) se incrementa linealmente cuando μ se aleja hacia afuera de la banda electrónica y su dependencia lineal tiene una débil influencia del tamaño de la sección transversal. Además, un valor máximo de ZT es encontrado

como consecuencia del crecimiento de σ y del decaimiento de S cuando μ se incrementa, la posición de dicho máximo se aleja del borde de la banda cuando la temperatura crece.

Las Figuras 4.6 exhiben las propiedades termoeléctricas obtenidas de los mismos nanoalambres de la Figura 4.5 ahora versus la temperatura (T). Se observa un comportamiento metálico (triángulos azules) y uno semiconductor (círculos rojos) de la conductividad eléctrica (σ) cuando el potencial químico (μ) está colocado respectivamente dentro ($\mu_{in} = E_c + 0.01|t|$) y fuera ($\mu_{out} = E_c - 0.01|t|$) de la banda electrónica.

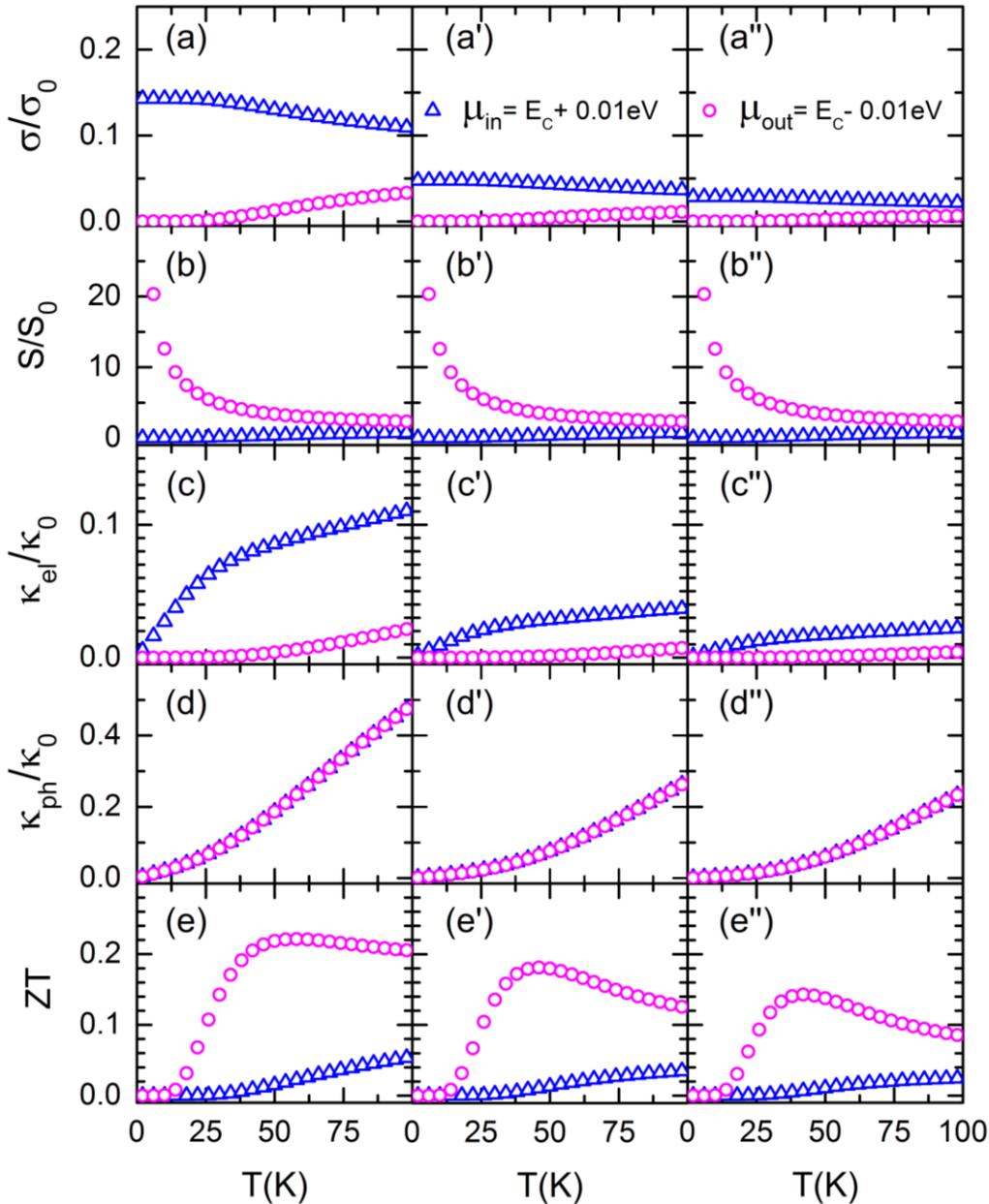


Figura 4.6 (a,a',a'') Conductividad eléctrica (σ), (b,b',b'') coeficiente de Seebeck (S), (c,c',c'') conductividad térmica por electrones (κ_{el}), (d,d',d'') conductividad térmica por fonones (κ_{ph}), y (e,e',e'') figura de mérito termoeléctrica (ZT) versus la temperatura (T) para nanoalambres periódicos con sección transversal de (a-e) 7×1 , (a'-e') 7×3 , y (a''-e'') 7×5 átomos.

De hecho, la conductividad térmica por electrones (κ_{el}) está relacionada con σ a través de la ley de Wiedemann-Franz dada por $\kappa_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 \sigma T$ ($3e^2$) cuando $\mu = \mu_{in}$. Más aún, la conductividad térmica por fonones (κ_{ph}) crece con T y el coeficiente Seebeck (S) decrece. Así mismo, el máximo de ZT en el espacio de temperaturas disminuye con el crecimiento de la sección transversal cuando $\mu = \mu_{out}$.

Capítulo 5 Nanoalambres Segmentados y Nanoestructuras Ramificadas

En este capítulo analizaremos primeramente las propiedades termoeléctricas de nanoalambres segmentados con dos tipos de bloques colocados para formar ya sea una secuencia periódica o una cuasiperiódica. Se analizará la dependencia de las propiedades termoeléctricas con crecimiento de la sección transversal de dichos nanoalambres. Así mismo, investigaremos la termoelectricidad en nanoestructuras ramificadas basadas en segmentos de ADN auto-ensamblados.

5.1 Segmentación periódica

Para el caso de nanoalambres segmentados periódicamente, los bloques de átomos A y B están colocados en una secuencia binaria periódica en forma de ABABAB, mientras que para el caso cuasiperiódicos dichos bloques son ordenados siguiendo una secuencia de Fibonacci (F) construida mediante la regla de adición $F(n) = F(n-1) \oplus F(n-2)$, donde n es el número de generación y \oplus indica el proceso de encadenamiento. Si $F(1)=A$ y $F(2)=AB$, la cadena de Fibonacci de generación 4 es $F(4)=ABAAB$.

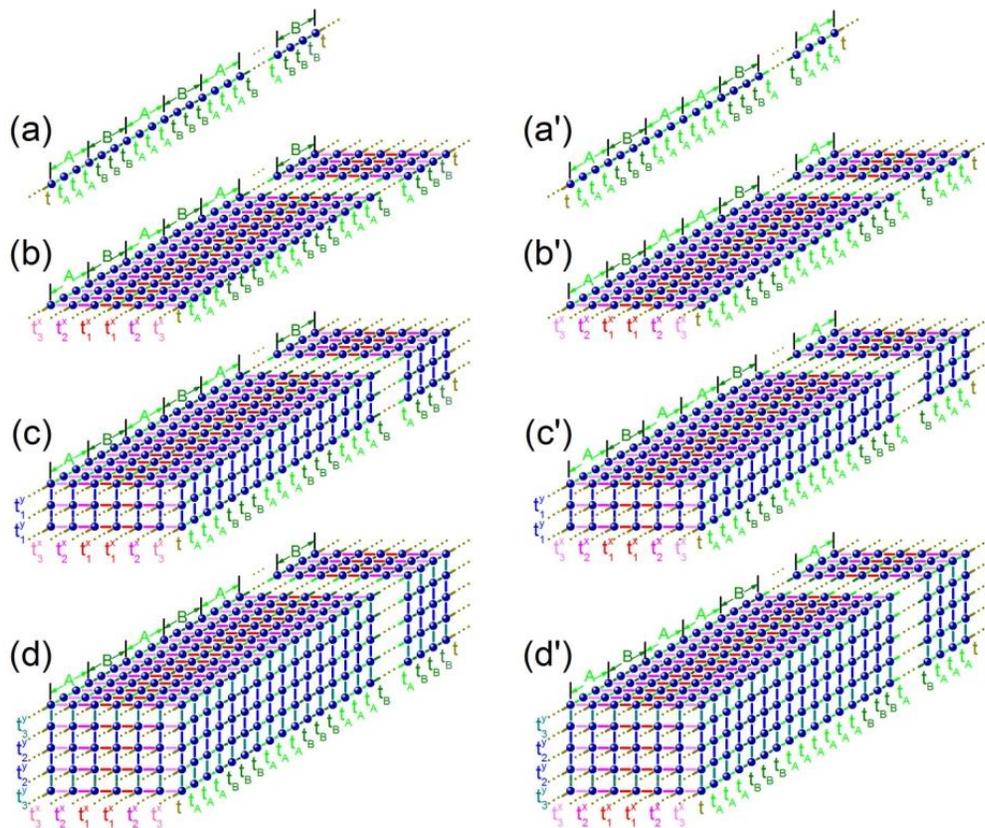


Figura 5.1 Representación esquemática de nanoestructuras (a-d) periódicamente y (a'-d') cuasiperiódicamente segmentadas, siendo (a,a') una cadena periódica, nanoalambres con sección transversal de (b,b') 7×1 , (c,c') 7×3 y (d,d') 7×5 respectivamente. Ambos bloques atómicos A y B contienen tres enlaces caracterizados por integrales de salto t_A o t_B . Las secciones transversales tienen integrales de salto constante distribuidas siguiendo una simetría de

espejo.

Para este estudio, se eligieron bloques de tres distancias interatómicas de longitud, los cuales pueden ser caracterizados por integrales de salto (t_A , t_B) y constantes de fuerza central (α_A , α_B) y no central (β_A , β_B), cuando el transporte electrónico y fonónico es calculado. En el estudio de los nanoalambres con sección transversal inhomogénea se consideraron integrales de salto (t_j^x y t_j^y) colocadas de tal manera que mantuviera una simetría de espejo a lo largo de las direcciones X y Y , como se ilustra en la Figura 5.1.

La Figura 5.2 muestra la densidad de estados DOS (líneas azules) y la conductancia eléctrica g a cero-temperatura (líneas rojas) versus el potencial químico μ para (a,a') cadenas atómicas, nanoalambres con sección transversal de (b,b') 7×1 , (c,c') 7×3 y (d,d') 7×5 cuyos segmentos están colocados en una secuencia (a-d) periódica y cuasiperiódica (a',d') como se mostró en la Figura 5.1. Los cálculos de las propiedades termoeléctricas fueron realizados tomando $t_A = 0.3t$, $t_B = t$, $\alpha_A = 0.3\alpha$, $\alpha_B = \alpha$, $\beta_A = 0.3\beta$, $\beta_B = \beta$ y una masa atómica de $M = 4.81381 \times 10^{-26} \text{ kg}$, donde $t = -1 \text{ eV}$, $\alpha = 100 \text{ N/m}$ y $\beta = 20 \text{ N/m}$ son respectivamente la integral de salto, las constantes de fuerza central y no central de los saturadores.

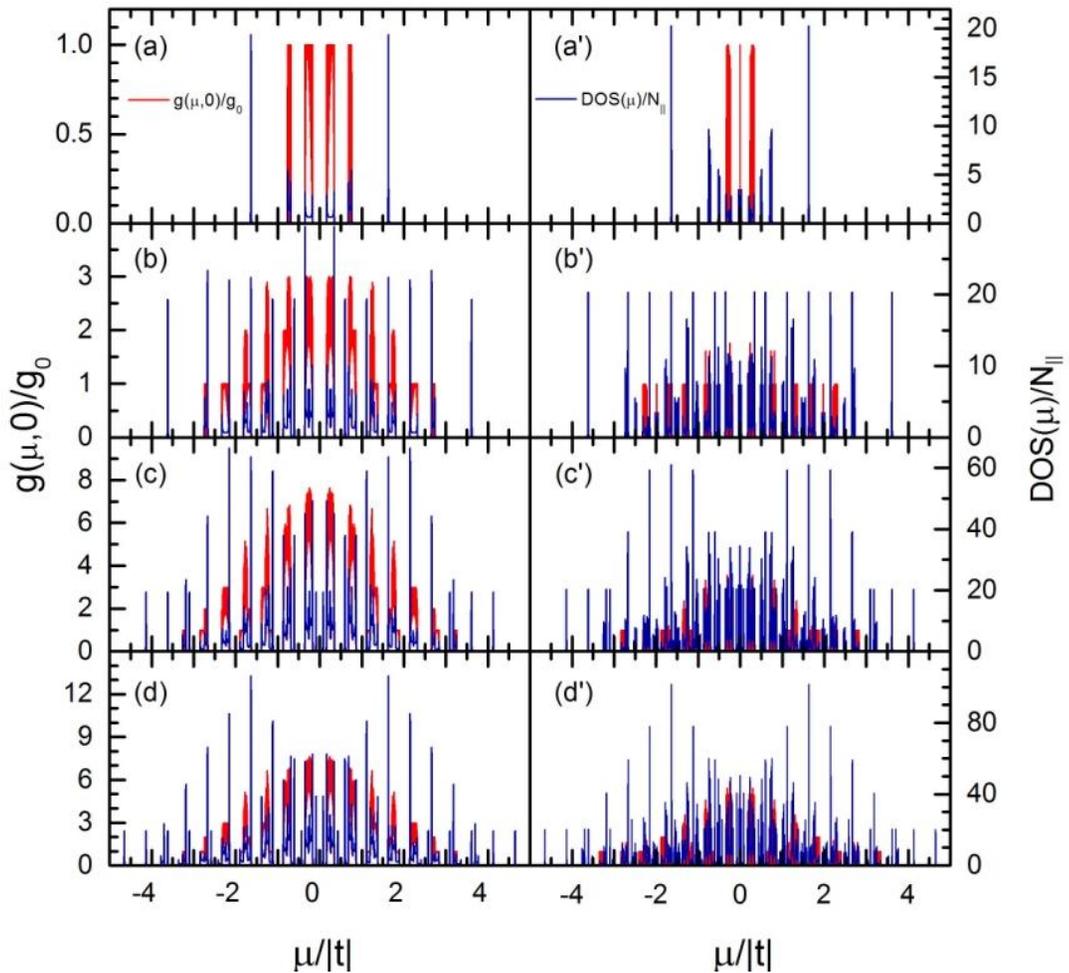


Figura 5.2 Densidad de estados DOS (líneas azules) y la conductancia eléctrica g a cero-temperatura (líneas rojas) versus el potencial químico μ para (a,a') cadenas atómicas, nanoalambres con sección

transversal de (b,b') 7×1, (c,c') 7×3 y (d,d') 7×5 respectivamente cuyos segmentos están colocados en una secuencia (a-d) periódica y cuasiperiódica (a',d').

Las nanoestructuras presentadas en la Figura 5.2 tienen una sección transversal cuyos átomos están conectados por integrales de salto $t_j^v = c_j^v t$ y constantes de fuerza central $\alpha_j^v = c_j^v \alpha$ y no central $\beta_j^v = c_j^v \beta$ donde $j=1, 2, \text{ ó } 3$ y $v = x \text{ ó } y$ con $c_1^x = 1.249$, $c_2^x = 0.855$, $c_3^x = 0.579$, $c_1^y = 0.365$, $c_2^y = 0.517$ y $c_3^y = 0.632$. Los nanoalambres periódicamente segmentados tienen una longitud total de $N_{\parallel} = 100663297$ átomos y conectados a dos saturadores semi-infinitos periódicos con las mismas secciones transversales. En las Figuras 5.2(a-d) se puede observar la estructura de bandas permitidas, cuyo origen está relacionado con la segmentación periódica. Por ejemplo, hay seis bandas electrónicas en la Figura 5.2(a) proveniente de los dobleces de la primera zona de Brillouin para una nueva constante de red de $\tilde{a} = 6a$ [Sutton, 1994]. Además, los valores de la integral de salto en la sección transversal fueron elegidos para preservar la brecha energética central alrededor de $\mu = 0$ en las Figuras 5.2(b-d). Para el caso cuasiperiódico, hay una banda angosta en el centro del espectro de la Figura 5.2(a') que contiene un estado transparente [Wang, 2015a] rodeado por dos brechas, dicha característica es casi preservada en las Figuras 5.2(b'-d'). En general, los picos de la conductancia de los sistemas cuasiperiódicos son más pequeños que los correspondientes en el caso periódico, debido a la ausencia de simetría traslacional. Sin embargo, esta reducción en la conductancia eléctrica podría conducir a una mejor eficiencia termoeléctrica [González, 2016], como se verá en las próximas secciones.

En la Figura 5.3, se muestran (a,a',a'') la densidad de estados (DOS) (líneas grises) y la conductividad eléctrica (σ) normalizada por $\sigma_0 = e^2 \Omega_{\parallel} / (a\pi\hbar)$, (b,b',b'') el coeficiente de Seebeck (S) normalizado por $S_0 = -k_B / |e|$, (c,c',c'') la conductividad térmica por electrones (κ_{el}) y (d,d',d'') la conductividad térmica por fonones (κ_{ph}) normalizadas por $\kappa_0 = k_B \omega_{\alpha} \Omega_{\parallel} / (2a\pi)$ y (d,d',d'') la figura de mérito termoeléctrica adimensional (ZT) como función del potencial químico (μ) para los mismos nanoalambres periódicamente segmentados con sección transversal de 7×1, 7×3 y 7×5 átomos mostrados en la Figura 5.1 a temperaturas de 5 K (triángulos verdes), 50 K (cuadrados azules) y 100 K (círculos rojos). Las líneas punteadas en estas figuras indican el borde de la banda electrónica para cada nanoalambre. Nótese que σ , S y κ_{el} conservan prácticamente sus valores ante el cambio de nanoalambres, en contraste con la clara reducción de κ_{ph} cuando crece la sección transversal, en similitud con las Figuras 4.5(d-d'') para nanoalambres periódicos sin segmentación. La combinación de estos comportamientos conduce a un incremento en los valores máximos de ZT conforme la sección transversal aumenta de tamaño. Dichos máximos están localizados fuera de la banda electrónica y se mueven hacia el borde de la banda localizada en $E_c = -0.348652 \text{ eV}$ cuando la temperatura disminuye.

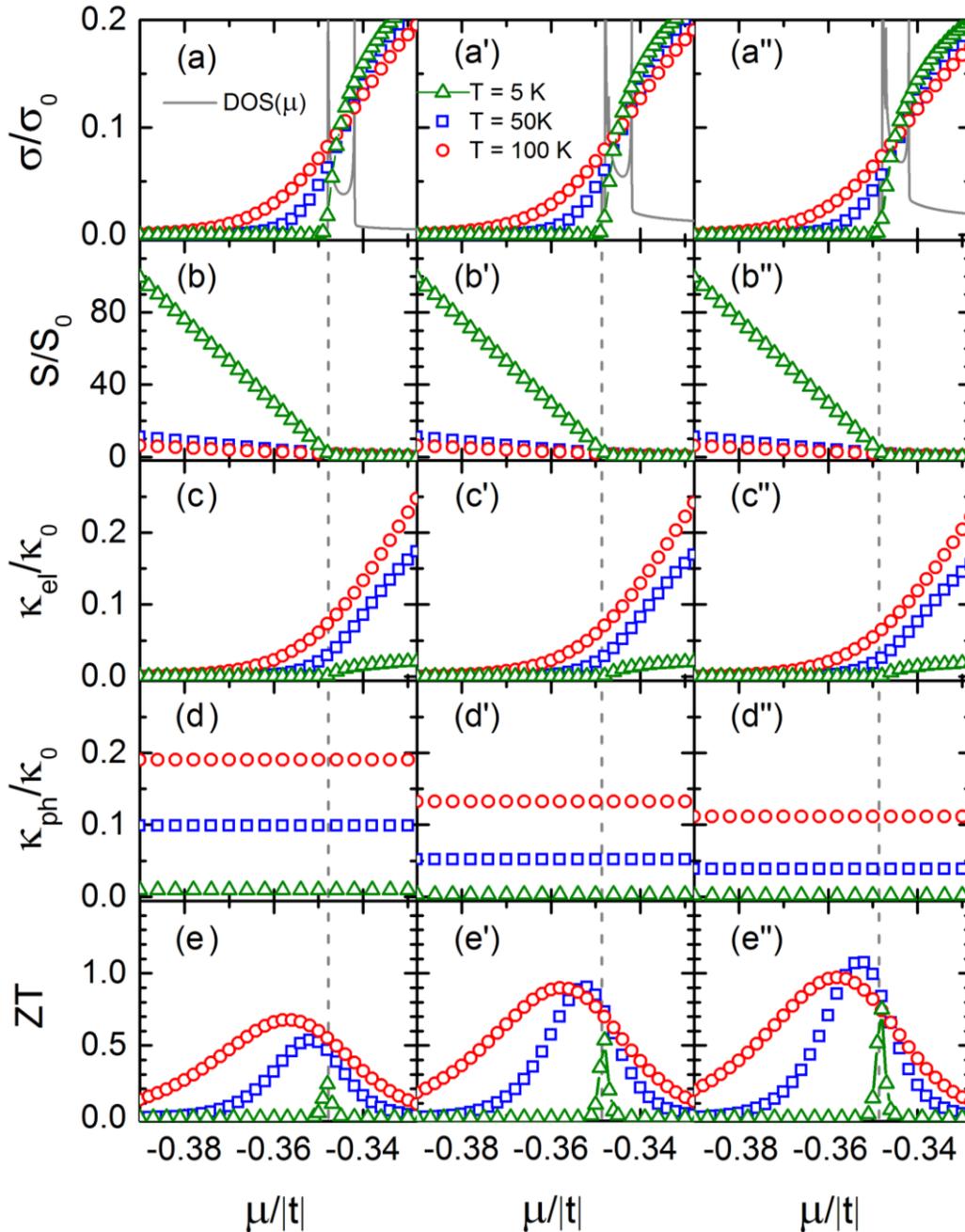


Figura 5.3 (a,a',a'') Densidad de estados (DOS) (líneas grises) y conductividad eléctrica (σ), (b,b',b'') coeficiente de Seebeck (S), (c,c',c'') conductividad térmica por electrones (κ_{el}), (d,d',d'') conductividad térmica por fonones (κ_{ph}), y (e,e',e'') figura de mérito termoeléctrica (ZT) como función del potencial químico (μ) para nanoalambres periódicamente segmentados de sección transversal de (a-e) 7×1 , (a'-e') 7×3 , y (a''-e'') 7×5 átomos a temperaturas de 5 K, 50 K y 100 K.

En la Figura 5.4 se muestran las propiedades termoeléctricas versus la temperatura (T) de los mismos nanoalambres analizados en la Figura 5.3. La posición del potencial químico fue elegida en $\mu_{in} = E_c + 0.01 eV$ (triángulos azules) y $\mu_{out} = E_c - 0.01 eV$ (círculos rojos) para el mismo borde de banda mostrado en la Figura 5.3. Se puede observar un crecimiento de ZT de 0.2 en la Figura 4.5 a casi la unidad y su mejora con el área transversal, cuando se introducen la segmentación y la inhomogeneidad en la sección transversal, a pesar de la similitud cualitativa entre las Figuras 4.5 y 5.4.

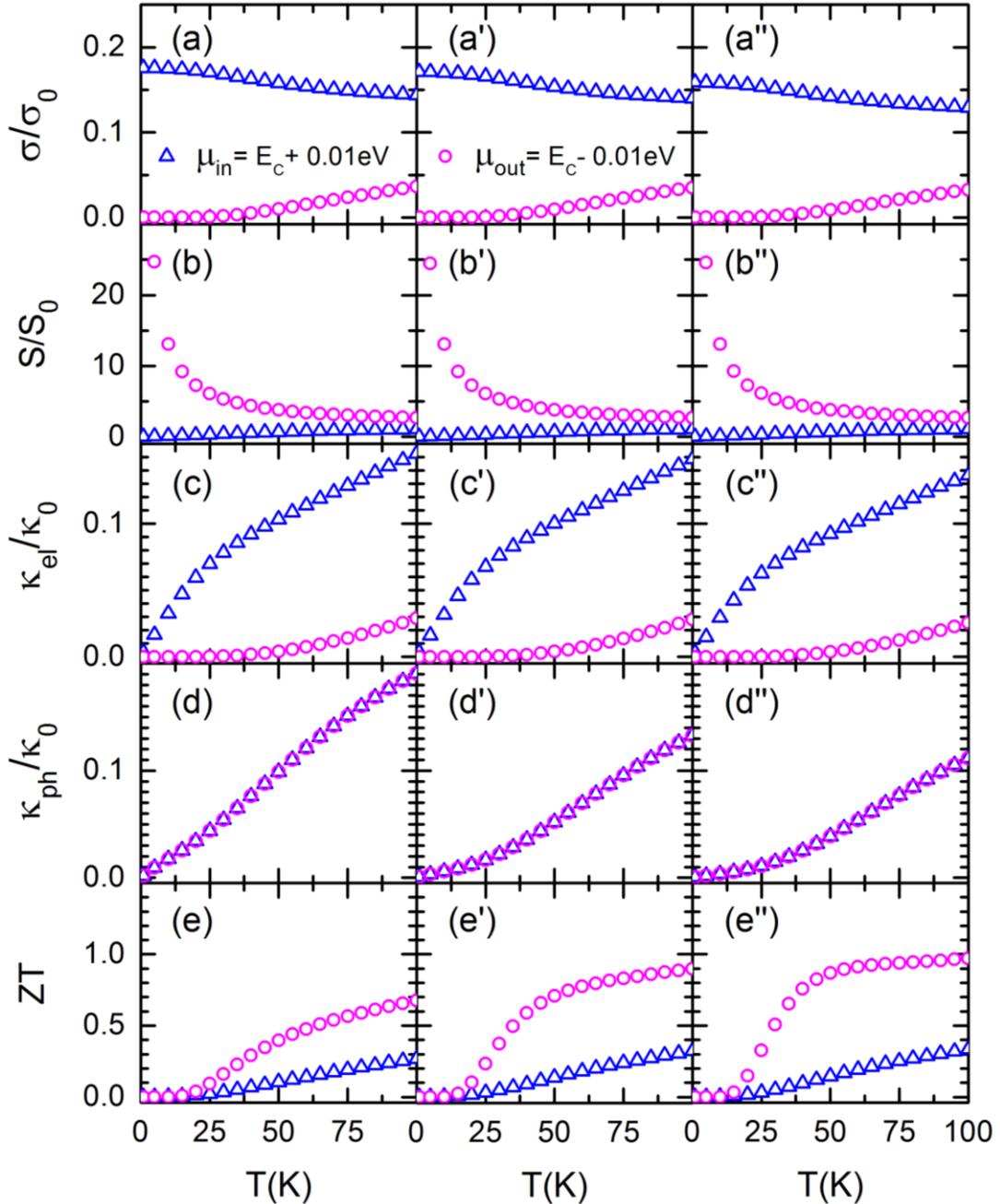


Figura 5.4 Dependencia en la temperatura (T) de (a,a',a'') conductividad eléctrica (σ), (b,b',b'') coeficiente de Seebeck, (c,c',c'') conductividad térmica por electrones (κ_{el}), (d,d',d'') conductividad térmica por fonones (κ_{ph}), y (e,e',e'') figura de merito termoeléctrica (ZT) para nanoalambres periódicamente segmentados de sección transversal de (a-e) 7×1 , (a'-e') 7×3 , y (a''-e'') 7×5 átomos

5.2 Segmentación cuasiperiódica

En esta sección se analizará la termoelectricidad en nanoalambres cuasiperiódicamente segmentados, cuando los segmentos se ordenan siguiendo la secuencia de Fibonacci. Dichos nanoalambres tienen una longitud total de $N_{||}=117264509$ átomos correspondiente a la generación $n=36$ y sus extremos son conectados a dos saturadores periódicos semi-infinitos con la misma sección transversal.

En la Figura 5.5, se presentan las mismas propiedades termoeléctricas de la Figura 5.3 como función del potencial químico (μ) para nanoalambres cuasiperiódicamente segmentados con sección transversal de (a-e) 7×1 , (a'-e') 7×3 and (a''-e'') 7×5 átomos mostrados en las Figuras 5.1(b'-d'). El borde de banda analizado se encuentra en $E_c = -0.33234 \text{ eV}$. Obsérvese la fluctuación de la conductividad eléctrica (σ) a 5 K alrededor de $\mu = -0.32 \text{ eV}$, en consistencia con el espectro de la DOS (líneas grises solidas). Estas fluctuaciones son causadas por la densa distribución de minibandas y minibrechas y se suavizan cuando la temperatura crece. Además, nótese un adicional incremento de 20% en el máximo de ZT a 100 K, principalmente debido a la reducción de la conductividad térmica.

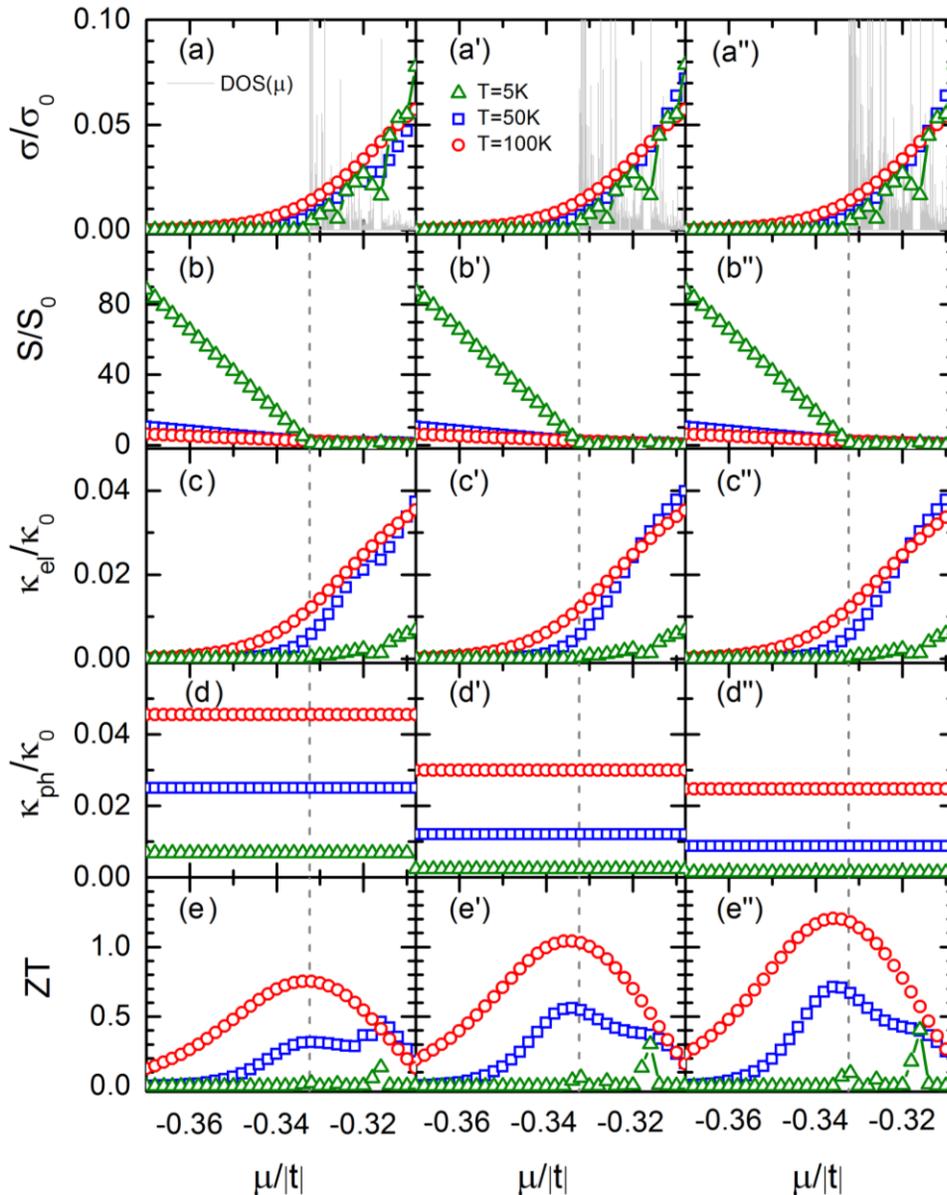


Figura 5.5 (a,a',a'') Densidad de estados (DOS) y conductividad eléctrica (σ), (b,b',b'') coeficiente de Seebeck (S), (c,c',c'') conductividad térmica por electrones (κ_{el}), (d,d',d'') conductividad térmica por fonones (κ_{ph}), y (e,e',e'') figura de mérito termoeléctrica (ZT) como función del potencial químico (μ) para nanoalambres cuasiperiódicamente segmentados de sección transversal de (a-e) 7×1 , (a'-e') 7×3 , y (a''-e'') 7×5 átomos a temperaturas de 5 K, 50 K y 100 K.

Figura 5.6 muestra la dependencia con la temperatura de las propiedades termoeléctricas correspondientes a las nanoestructuras cuasiperiódicamente segmentadas de la Figura 5.5. El potencial químico analizado (μ) fue elegido en $\mu_{in} = E_c + 0.01 eV$ (triángulos azules) y $\mu_{out} = E_c - 0.01 eV$ (círculos rojos) con $E_c = -0.33234 eV$. Obsérvese, en contraste con las Figuras 5.4, ZT para μ_{in} es más cercano a la de μ_{out} , proveniente de un comportamiento no metálico ni semiconductor de σ como función de la temperatura. También, se observa un casi lineal crecimiento de ZT con la temperatura alrededor de 100 K.

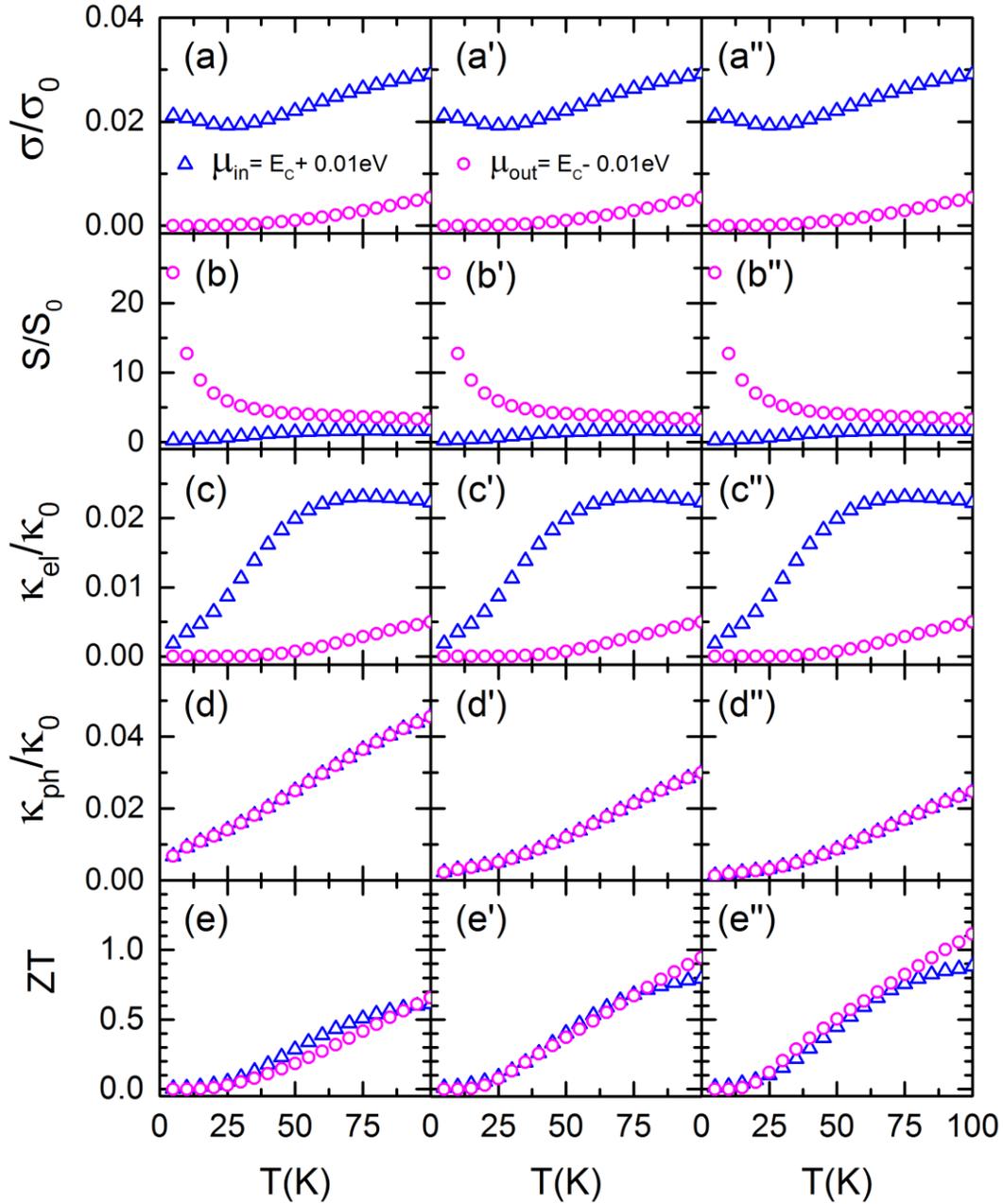


Figura 5.6 Dependencia en la temperatura (T) de (a,a',a'') conductividad eléctrica (σ), (b,b',b'') coeficiente de Seebeck, (c,c',c'') conductividad térmica por electrones (κ_{el}), (d,d',d'') conductividad térmica por fonones (κ_{ph}), y (e,e',e'') figura de merito termoeléctrica (ZT) para nanoalambres cuasiperiódicamente segmentados de sección transversal de (a-e) 7×1 , (a'-e') 7×3 , y (a''-e'') 7×5 átomos.

5.3 Análisis de parámetros

Esencialmente hay cuatro parámetros en los hamiltonianos electrónico y fonónico de sistemas periódicos y ellos son la integral de santo (t), la masa atómica (M), las constantes de fuerza central (α) y no central (β). De hecho, los resultados sólo dependen de dos parámetros normalizados $\hbar\omega_\alpha/|t|$ y $\hbar\omega_\beta/|t|$, donde $\omega_\alpha = \sqrt{\alpha/M}$ and $\omega_\beta = \sqrt{\beta/M}$. En la Figura 5.7, la figura de mérito termoeléctrica (ZT) a 300 K es graficada como función de estos parámetros normalizados para $t_A/t_B=1$, $t_A/t_B=0.5$ y $t_A/t_B=0.3$. En estos dos últimos casos, los nanoalambres segmentados cuasiperiódicamente con sección transversal de 7×5 átomos fueron considerados, como en la Figura 5.6(a''-e'').

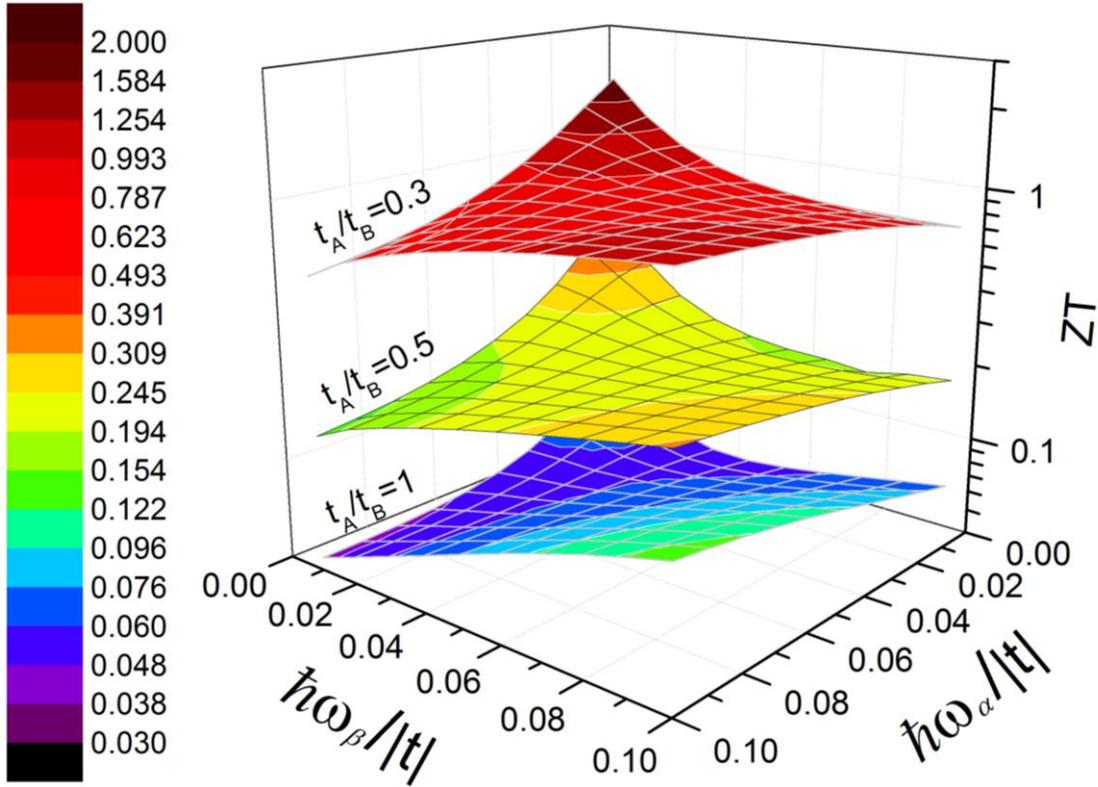


Figura 5.7. Figura de mérito termoeléctrica (ZT) a 300K como función de los parámetros normalizados $\hbar\omega_\alpha/|t|$ y $\hbar\omega_\beta/|t|$, para un nanoalambre periódico con $t_A/t_B=1$ y un nanoalambre cuasiperiódicamente segmentado con $t_A/t_B=0.5$ y $t_A/t_B=0.3$. Todos los nanoalambres tienen una sección transversal de 7×5 átomos, como en la Figura 5.1.

En la Figura 5.7 se puede apreciar un general mejoramiento de ZT con la presencia de la cuasiperiodicidad, *i.e.*, ZT crece cuando la razón t_A/t_B se aleja del caso periódico con $t_A/t_B=1$. Una similar dependencia de ZT con $\hbar\omega_\alpha/|t|$ y $\hbar\omega_\beta/|t|$ se observa en los tres casos analizados. Nótese además la existencia de dos máximos de ZT localizados en $\hbar\omega_\alpha \approx \hbar\omega_\beta \rightarrow 0$ y en $\hbar\omega_\alpha \approx \hbar\omega_\beta \approx 0.1|t|$ para cada valor de t_A/t_B , donde el primero se debe a desaparición de la conductividad térmica por fonones. El segundo máximo de ZT en $\hbar\omega_\alpha \approx \hbar\omega_\beta \approx 0.1|t|$ es originado

por el incremento del ancho de la banda fonónica cuando $\hbar\omega_\alpha$ y $\hbar\omega_\beta$ crecen, cuyas $DOS(\omega^2)$ y $Tr\{\mathbf{A}_x\tilde{\mathbf{G}}_{ph}(\omega^2)\mathbf{A}_x\tilde{\mathbf{G}}_{ph}(\omega^2)\}_l$ son similares a las mostradas en la Figura 4.4 (d) para el caso electrónico en sistemas periódicos [Wang, 2008a]. Dicho en otras palabras, el incremento de $\hbar\omega_\alpha$ y $\hbar\omega_\beta$ conduce a un desplazamiento del máximo de DOS y de $Tr\{\mathbf{A}_x\tilde{\mathbf{G}}_{ph}(\omega^2)\mathbf{A}_x\tilde{\mathbf{G}}_{ph}(\omega^2)\}_l$ hacia altas frecuencias y entonces, para una temperatura fija la distribución de Bose-Einstein en la Ec. (2.48) cubrirá una pequeña porción de la 3D banda fonónica. En consecuencia una menor conductividad térmica por fonones y una ZT más grande.

La Figura 5.7 muestra una asimétrica dependencia de ZT con $\hbar\omega_\alpha$ y con $\hbar\omega_\beta$, pues para ambos modos de vibración longitudinal y transversal la interacción no central a primeros vecinos (β) tiene una doble contribución a la conductividad térmica por fonones que la contribución de la interacción central (α) dentro del modelo de Born. Vale la pena mencionar que los resultados de ZT presentados en la sección previa corresponden a dos puntos específicos de $\hbar\omega_\alpha = 0.03|t|$ and $\hbar\omega_\beta = 0.0134|t|$ en la superficie de $t_A/t_B = 1$ y $t_A/t_B = 0.3$ en la Figura 5.7. Por lo tanto, el mejoramiento de ZT a través de la cuasiperiodicidad parece ser general e independiente de la elección de los parámetros [González, 2017a].

5.4 Nanoestructuras basadas en ADN

Los defectos e impurezas en los semiconductores tienen efectos decisivos en sus propiedades ópticas y de transporte, como se ha demostrado en los dispositivos microelectrónicos actuales. Recientemente, los nanoalambres ramificados han captado una gran atención debido a sus propiedades físicas únicas para aplicaciones en la fotovoltaica y en la fotocatalisis [Cheng, 2012]. En el lado teórico, estas ramificaciones pueden ser modeladas como impurezas tipo Fano que consisten en cadenas de átomos unidas a un sistema de baja dimensionalidad [Miroshnichenko, 2010]. En los últimos años, se ha demostrado analíticamente la existencia de estados de conducción nula y balística en cadenas periódicas con un solo defecto de Fano [Ramírez, 2013], así como un nuevo estado de conducción balística en nanocintas bidimensionales con un arreglo de átomos no periódico a lo largo del plano Fano [Wang, 2015a]. Por otra parte, se ha logrado superar la conductividad de corriente alterna balística cuando defectos tipo Fano son colocados cuasiperiódicamente en cadenas y nanoalambres [Sánchez, 2015]. Estas peculiares propiedades de transporte de los sistemas Fano podrían ser utilizadas para la conversión de energía limpia a través de dispositivos termoeléctricos.

Consideremos una cadena lineal N átomos con N_F defectos tipo Fano unidos perpendicularmente a cada átomo de la cadena. El hamiltoniano de amarre fuerte de esta cadena puede escribirse como

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left(\varepsilon_j |j\rangle\langle j| + t_{j,j+1} |j\rangle\langle j+1| + t_{j,j-1} |j\rangle\langle j-1| + \sum_{s=1}^{N_F} \left(\varepsilon_s |s\rangle\langle s| + t_{j,s} |j\rangle\langle s| + t_{j,s} |s\rangle\langle j| \right) \right) \quad (5.1)$$

donde ε_j es la auto-energía del j -ésimo átomo en la cadena, ε_s denota la auto-energía de su s -ésimo defecto tipo Fano, $t_{j,j+1}$ representa la integral de salto entre el j -ésimo átomo y su vecino más

cercano el $j+1$ átomo y $t_{j,s}$ especifica la integral de salto entre el j -ésimo átomo y sus defectos Fano. Por otro lado, para el modelaje de los modos vibracionales en cadenas con defectos tipo Fano, el potencial de interacción interatómico de Born $V(l, j)$ dado por la Ec. (3.23), el índice j corre sobre todos los vecinos más cercanos del átomo l de la cadena principal, incluyendo los defectos tipo Fano. Cabe mencionar que este modelo microscópico tanto para electrones como para fonones incluyendo la presencia de defectos tipo Fano puede aplicarse al estudio de las propiedades termoeléctricas de moléculas basadas en ADN, tales como una cadena de poly(G)-poly(C) esquemáticamente ilustrada en la Figura 5.8(a).

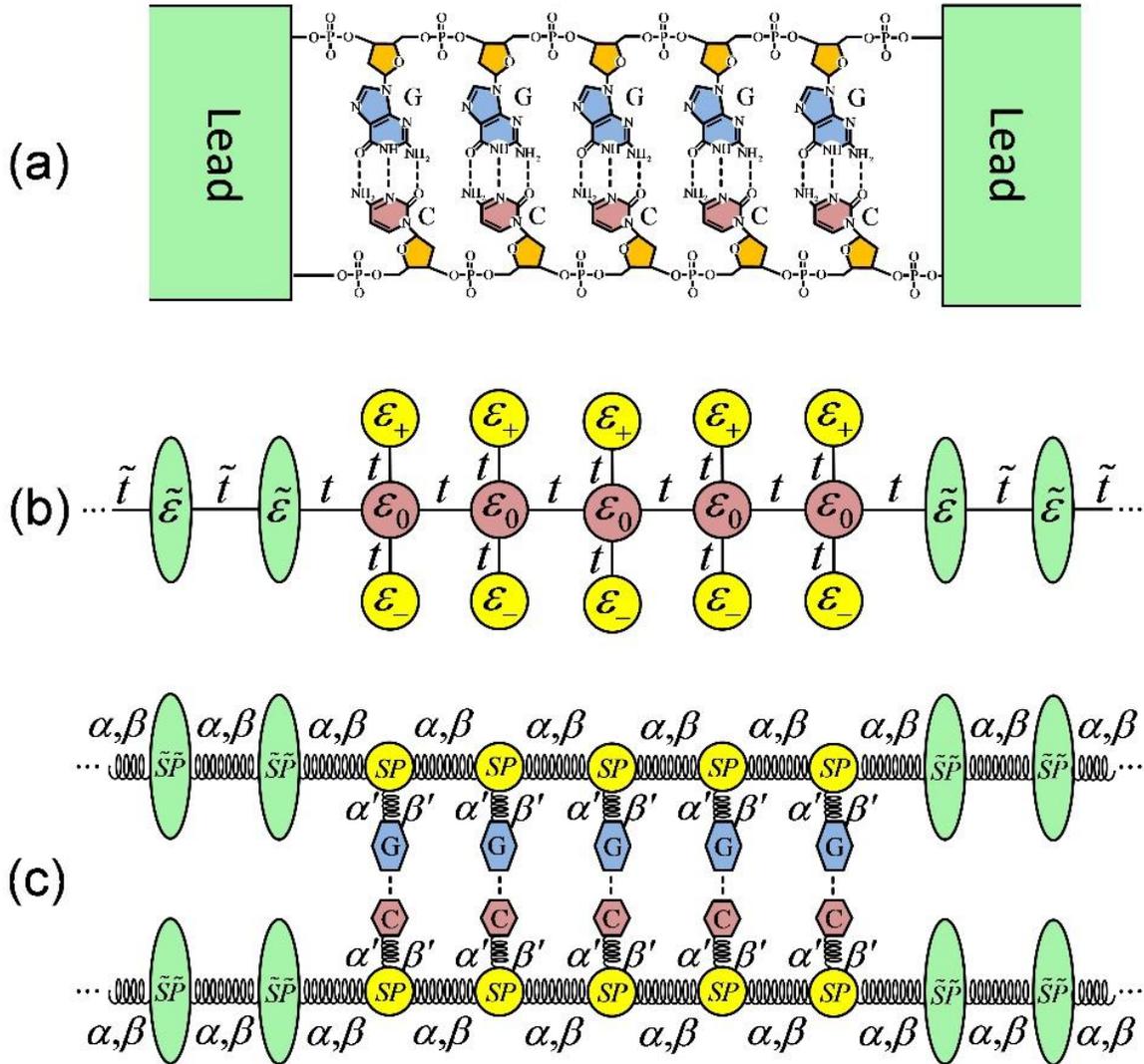


Figure 5.8 Representación esquemática de (a) un segmento de poly(G)-poly(C) conectado en sus extremos a dos saturadores, (b) modelo espina de pez para electrones y (c) modelo de grano grueso de dos sitios para fonones. Ambos modelos incluyen dos saturadores semi-infinitos en sus extremos.

Estas moléculas se pueden auto-ensamblar para crear cadenas de longitud macroscópica [Cuevas, 2010]. Uno de los modelos semi-empíricos más utilizados para investigar las propiedades electrónicas de ADN es el denominado modelo espina de pez [Cuniberti, 2011], en el que cada par de bases, guanina-citosina (GC) o adenina-timina (AT), se considera como un único sitio con auto-

energía ε_0 . Además, este modelo incluye las integrales de saltos de electrones tipo π entre los pares bases más cercanos, así como entre las nucleobases y las moléculas de azúcar-fosfato representadas como defectos tipo Fano, cuyas auto-energías de sitio denotadas por ε_+ y ε_- en la Figura 5.8(b) dependen del medio en que se encuentran [Cuniberti, 2007]. Las moléculas de azúcar-fosfato son cruciales para el transporte electrónico en la doble hélice de ADN, ya que pueden inducir una transición de metal-aislante [Guo, 2008] [Guo, 2010]. En particular, el comportamiento semiconductor de moléculas de ADN se puede utilizar para aplicaciones termoeléctricas [Maciá, 2007]. Por ejemplo, un notable crecimiento del coeficiente Seebeck se observó cuando pares base AT se introducen en un segmento de pares base GC [Li, 2016]. Recientemente, se ha reportado una figura de mérito termoeléctrica gigante por electrones (ZT_{el}) en una cadena finita de ADN poly(G)-poly (C) [Fu, 2015].

En esta sección se presenta un cálculo semi-empírico de las propiedades termoeléctricas de moléculas de ADN que incluye la participación de los fonones a través de un modelo 2D de grano grueso con dos sitios por nucleótido, similar al de la Ref. [Maffeo, 2014]. Nuestro modelo consiste en un sitio que representa la nucleobase que podría ser guanina, citosina, adenina o timina, y el otro que denota la molécula de azúcar-fosfato, tal como se presenta en la Figura 5.8 (c). La interacción entre estos dos sitios es modelada por constantes de fuerza central (α') y no central (β'), mientras que la interacción entre las moléculas de azúcar-fosfato más cercanas se caracterizan por $\alpha = 31.1 \text{ N/m}$ y $\beta = 5.36 \text{ N/m}$. Estas dos últimas constantes de fuerza se obtuvieron a partir de las velocidades del sonido longitudinal ($v_L = 2650 \text{ m/s}$) y transversal ($v_T = 1100 \text{ m/s}$) en fibras de ADN medidas por la dispersión inelástica de rayos X [Krisch, 2006], a través de las relaciones $v_L = a\sqrt{\alpha/(M_{sp}+M_B)}$ y $v_T = a\sqrt{\beta/(M_{sp}+M_B)}$ donde $a = 3.4 \times 10^{-10} \text{ m}$ es la distancia entre los pares de bases más cercanos, $M_{sp} \approx 2.96 \times 10^{-25} \text{ kg}$ es la masa de la molécula de azúcar-fosfato y $M_B = (M_G + M_C + M_A + M_T)/4 \approx 2.19 \times 10^{-25} \text{ kg}$ es la masa promedio de los cuatro tipos de nucleobases, ya que se presentan casi aleatoriamente en una doble hélice de ADN. En este modelo de grano grueso, se omiten las interacciones entre nucleobases complementarias y entre bases apiladas a través de enlaces de hidrógeno, ya que las constantes de fuerza correspondientes son típicamente menores que $0,1 \text{ N/m}$ [Yakushevich, 2004]. Por lo tanto, los modos de vibración en segmentos de poly(G)-poly (C) se pueden describir a través de dos cadenas independientes con defectos tipo Fano de guanina y citosina, como se muestra en la Figura 5.8(c).

En la Figura 5.9 se presentan los resultados denotados por esferas rojas de (a) conductancia térmica 1D por electrones y por fonones (línea punteada magenta) definida como $K(\mu, T) = \kappa(\mu, T)\Omega_{\perp}/\Omega_{\parallel}$, (b) conductancia eléctrica 1D dada por $G(\mu, T) = \sigma(\mu, T)\Omega_{\perp}/\Omega_{\parallel}$, (c) coeficiente de Seebeck (S), figuras de mérito termoeléctricas adimensionales (d) por electrones (ZT_{el}) y (e) total (ZT) como funciones de la auto-energía de los pares base (ε_0) con $\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_0 \pm 0.1|t|$, $\alpha' = \alpha$, $\beta' = \beta$ y $k_B T = 0.01|t|$ para un segmento poly(G)-poly(C) de cinco pares base GC conectado en sus extremos a dos saturadores semi-infinitos con $\tilde{\varepsilon} = 0$, $\tilde{t} = 2t$ y $M_{\tilde{sp}} = M_{sp}$, como se ilustra en la Figura 5.8(b).

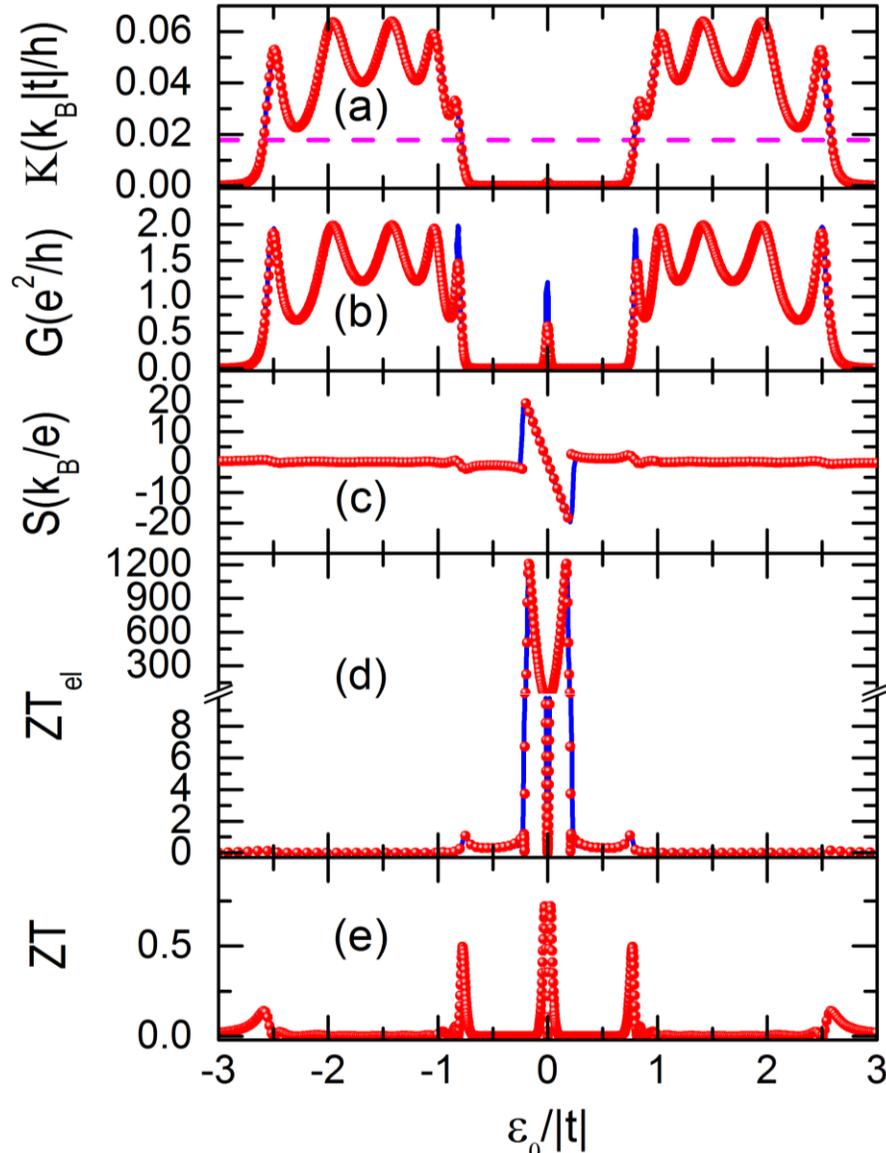


Figura 5.9 (a) Conductancia térmica (K) por electrones (esferas rojas) y por fonones (línea punteada magenta), (b) conductancia eléctrica (G), (c) coeficiente de Seebeck (S), adimensionales figuras de merito termoeléctricas (d) electrónica (ZT_{el}) y (e) completa (ZT) como funciones de la energía de sitio de la nucleobase (ε_0) para un segmento poly(G)-poly(C) de cinco nucleótidos conectado a dos saturadores semi-infinitos como en la Ref. [Fu, 2015], cuyos resultados se ilustran como líneas azules en (a-d).

En la Figura 5.9(a-d), los resultados de la Ref. [Fu, 2015] son mostrados como líneas azules para comparar con los obtenidos en esta tesis. Se puede observar la excelente coincidencia de ZT_{el} de ambos cálculos y la diferencia observada en la Figura 5.9(b) es relacionada a la diferencia del modelaje de los saturadores. Así mismo, en la Figura 5.9(e) se muestran los resultados de ZT incluyendo la contribución fonónica dada por la Ec. (2.49), la cual disminuye el valor de ZT . El valor inicial de $ZT_{el} \approx 1200$ es originado por un denominador casi nulo en la Ec. (4.13) y la inclusión de una finita conductividad térmica por fonones, ver Figura 5.9(a), en la Ec. (2.49) rectifica este efecto y produce una final $ZT \approx 0.75$. Cabe mencionar que en la Figura 5.9 se

consideró $\alpha'=\alpha$ y $\beta'=\beta$, como se asumió en la Ref. [Kovaleva, 2009], y un análisis de estos parámetros será presentado a continuación.

En la Figura 5.10 se presenta la variación de ZT como función de los parámetros vibratoriales α y β para el caso de $\alpha'/\alpha=\beta'/\beta=1$ y otro caso de $\alpha'/\alpha=\beta'/\beta=0$ para el mismo segmento poly(G)-poly(C) de la Figura 6.2 con una energía de sitio de los pares base de $\varepsilon_0=-0.027|t|$ correspondiente al máximo ZT de la Figura 5.9(e).

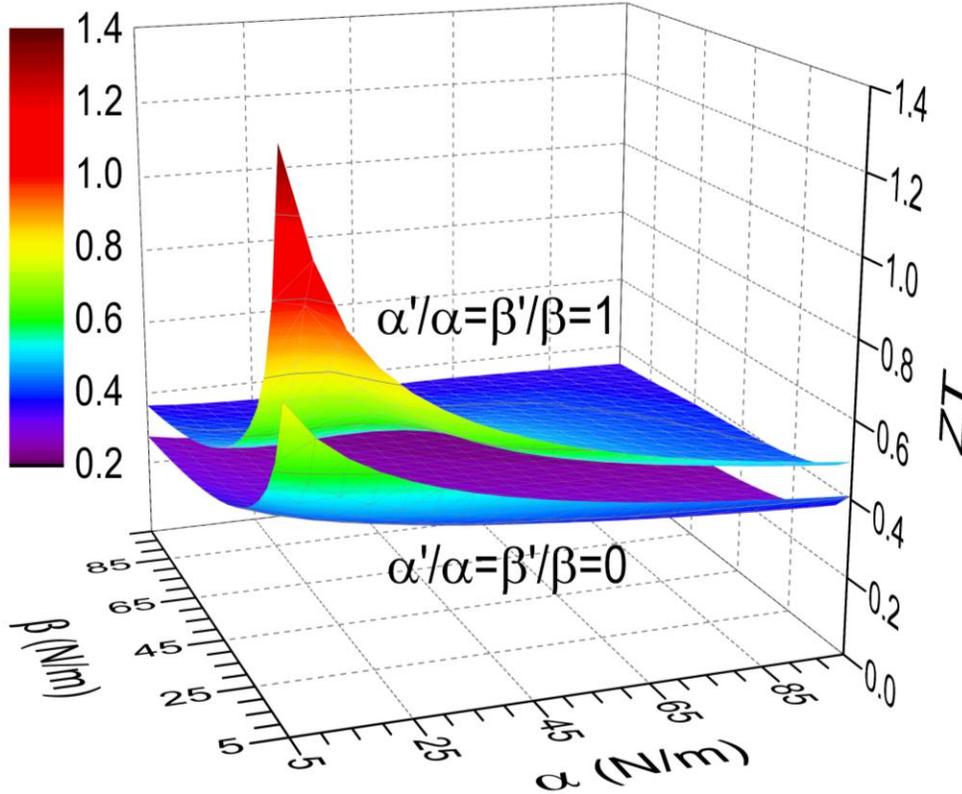


Figure 5.10 Figura de mérito termoelectrica (ZT) en función de las constantes de fuerza central (α) y no central (β) con $\varepsilon_0=-0.027|t|$ para un segmento poly(G)-poly(C) de cinco pares bases GC conectado a dos saturadores semi-infinitos con los mismos parámetros electrónicos de la Figura 5.9.

Como se puede observar en la Figura 5.10 ZT se incrementa con la disminución de α y/o β , ya que se reduce el ancho de banda fonónica y entonces su participación en la conductividad térmica. También se observa la disminución de ZT cuando $\alpha'=\beta'=0$, lo cual corresponde al caso sin defectos Fano, cuya presencia induce una brecha en la banda fonónica como ocurre en el caso electrónico mostrado en la Figura 4.3(a). Dicha brecha disminuye la conductividad térmica por fonones y en consecuencia esto conduce a una ZT más grande. Para el caso límite $\alpha=\beta=\alpha'=\beta'=0$, debería recuperarse el valor de ZT_{el} [González, 2017b].

Por último, consideremos un segmento Poly(G)-Poly(C) de longitud macroscópica, donde las bases complementarias en el bloque A se ordenan en forma invertida con respecto al bloque B. Dichos bloques se encadenan siguiendo la secuencia de Fibonacci. Para este sistema, las propiedades eléctricas se calculan a través del modelo hueso de pez, donde para ambos bloques A y

B los pares base GC tienen una auto-energía ε_0 y los defectos tipo Fano (moléculas de azúcar-fosfato) poseen una auto-energía ε_+ o ε_- dependiendo de las condiciones ambientales locales. Asimismo, una sola integral de salto t es considerada dentro de dicho modelo.

Para el caso fonónico, en nuestro modelo de grano grueso de dos sitios por nucleótido, los modos de vibración se pueden describir a través de dos cadenas de Fibonacci independientes, donde los bloques A y B se ordenan siguiendo la secuencia de Fibonacci. En el bloque A, la cadena superior posee una base guanina y la inferior una base citosina, mientras que en el bloque B la cadena superior tiene una base citosina y la inferior una base guanina.

En la Figura 5.11 se muestra la dependencia de la figura de mérito termoeléctrica (ZT) con la auto-energía de los pares base (ε_0) con $\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_0 \pm 0.2|t|$, $\alpha' = \alpha$, $\beta' = \beta$ y $k_B T = 0.02|t|$ para segmentos Poly(G)-Poly(C) periódico (círculos azules) y cuasiperiódico (cuadrados rojos) ambos de longitud 1346269 pares base correspondiente a la generación $n = 30$ de la secuencia de Fibonacci cuyos bloques A y B contienen un solo defecto tipo Fano.

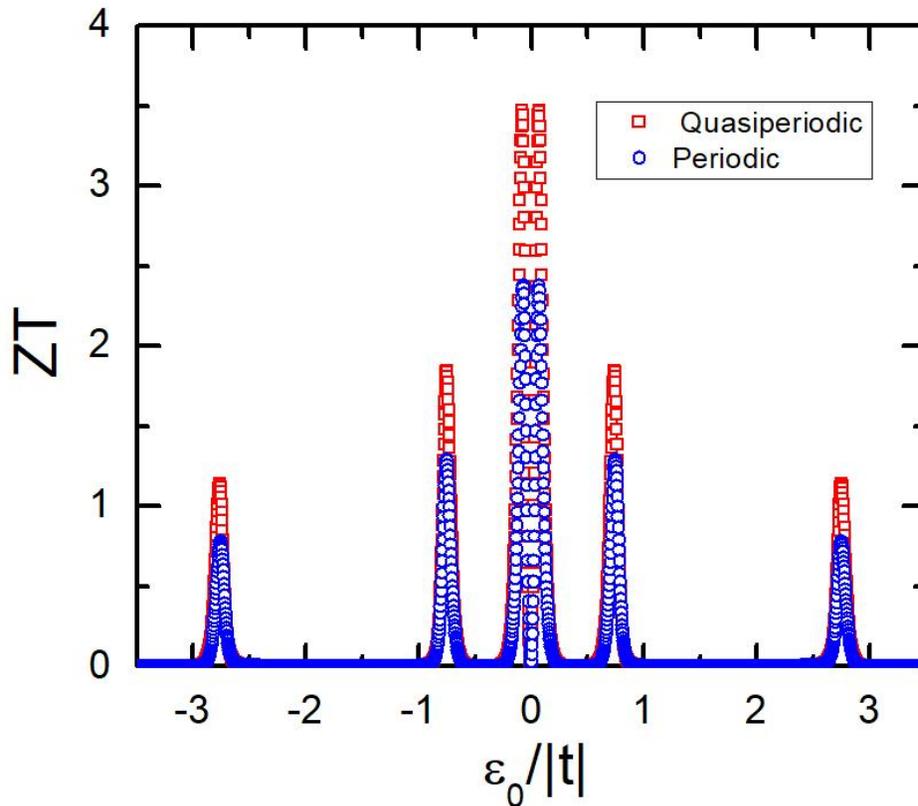


Figure 5.11. Figura de mérito termoeléctrica (ZT) como función de la energía de los pares base (ε_0) con $\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_0 \pm 0.2|t|$, $\alpha' = \alpha$, $\beta' = \beta$ y $k_B T = 0.02|t|$ para segmentos Poly(G)-Poly(C) periódico (círculos azules) y cuasiperiódico (cuadrados rojos) de longitud de 1346269 de pares base correspondiente a la generación $n = 30$ de la secuencia de Fibonacci. Dichos segmentos macroscópicos están conectados en sus extremos a dos saturadores semi-infinitos.

Obsérvese en la Figura 5.11 que los picos de ZT correspondientes al caso cuasiperiódico (cuadrados rojos) son más altos que los del caso periódico (círculos azules). Esto se debe a que la introducción de cuasiperiodicidad ocasiona que la banda fonónica se convierte a un espectro fractal

[Kohmoto, 1987] resultando en una menor conductividad térmica por fonones y un incremento en la figura de mérito termoeléctrica resultante.

En la Figura 5.12, se muestra la figura de mérito termoeléctrica (ZT) en función de la temperatura (T) y del número de generación de la secuencia de Fibonacci (n) con $\varepsilon_0 = 0.0718|t|$, $\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_0 \pm 0.2|t|$, $\alpha' = \alpha$ y $\beta' = \beta$ para el mismo sistema analizado en la Figura 5.11.

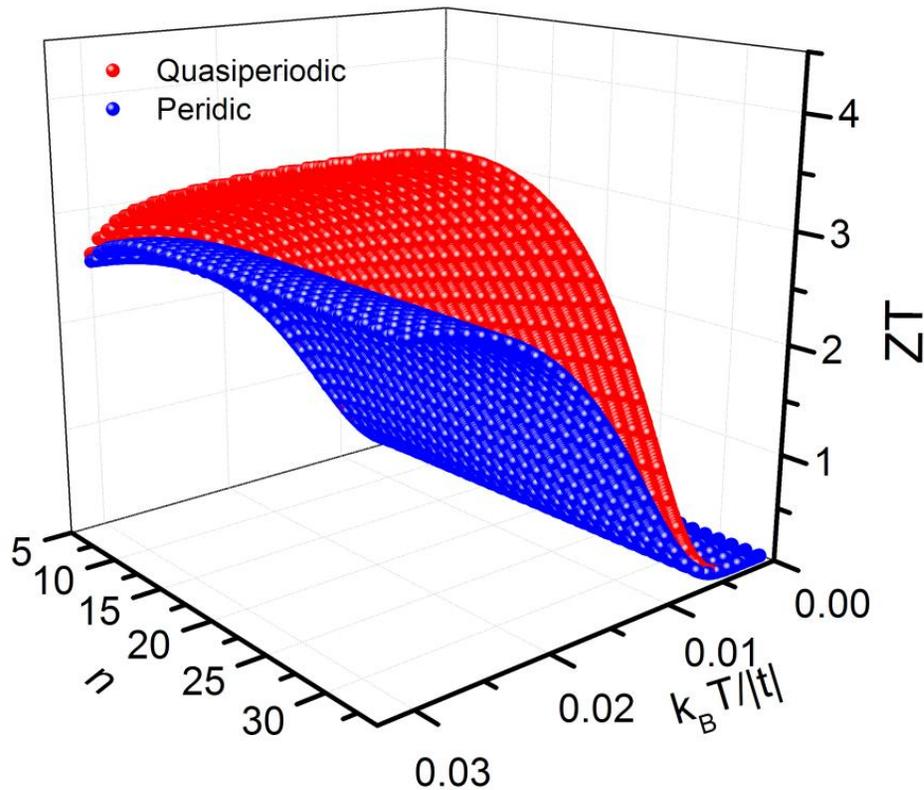


Figure 5.12 Figura de mérito termoeléctrica (ZT) en función del número de generación de la secuencia de Fibonacci (n) y la temperatura (T) con $\varepsilon_0 = 0.0718|t|$, $\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_0 \pm 0.2|t|$, $\alpha' = \alpha$ y $\beta' = \beta$ para los mismos segmentos Poly(G)-Poly(C) periódico y cuasiperiódicos de la Figura 5.11.

Nótese en la Figura 5.12 que el valor de ZT crece conforme se aumenta la temperatura y/o el tamaño de los segmentos poly(G)-poly(C). Así mismo, la superficie de ZT cuasiperiódica es mayor a la del caso periódico debido a que el desorden estructural de largo alcance, ocasionado por la cuasiperiodicidad en el ordenamiento de los pares base, inhibe las vibraciones de larga longitud de onda y en consecuencia una menor conductividad térmica por fonones.

Conclusiones

A lo largo del desarrollo de esta tesis hemos estudiado la termoelectricidad de nanoestructuras periódicas y cuasiperiódicas a través del formalismo de Boltzmann y la fórmula de Kubo-Greenwood dentro de la aproximación de respuesta lineal. Con el fin de aislar los efectos del desorden estructural en la termoelectricidad, dicho estudio se llevó a cabo utilizando el hamiltoniano de amarre fuerte a primeros vecinos de una sola banda electrónica y el modelo de Born incluyendo fuerzas interatómicas centrales y no centrales. Para las nanoestructuras periódicas con y sin defectos Fano se encontraron soluciones analíticas, mientras que para nanoestructuras cuasiperiódicas el método de renormalización más convolución nos permitió estudiar sistemas de tamaño macroscópico sin introducir aproximaciones adicionales. Las conclusiones específicas de esta tesis son las siguientes.

- 1.- El método de renormalización más convolución utilizado en esta tesis es extraordinariamente eficiente en el costo computacional para abordar sólidos aperiódicos de tamaño macroscópico y su aplicación por primera vez a los fenómenos termoeléctricos muestra su funcionalidad.
- 2.- Las soluciones analíticas encontradas en esta tesis para nanoestructuras periódicas de tamaño macroscópico con y sin defectos Fano permiten analizar la contribución de cada componente de ZT , así como las correlaciones intrínsecas entre ellos, como se establece en la ley de Wiedemann-Franz para los metales.
- 3.- Estas soluciones analíticas de casos límite resumen las correlaciones intrínsecas entre los componentes de ZT y pueden servir de guía para el análisis de los resultados numéricos para dispositivos aperiódicos, donde las cancelaciones de distintos términos de ZT frecuentemente son difíciles de realizar en los cálculos numéricos, ya que involucran la suma de cantidades que difieren en más de cuarenta órdenes de magnitud en el numerador y/o denominador de ZT .
- 4.- Los resultados numéricos obtenidos en nanoestructuras revelan un claro aumento de su ZT cuando se introduce la segmentación periódica, en consistencia con los datos experimentales. La presencia de esta superestructura ocasiona la aparición de brechas energéticas en el espectro fonónico y dicha aparición reduce la conductividad térmica por fonones.
- 5.- La cuasiperiodicidad disminuye adicionalmente la conductividad térmica por fonones acústicos de larga longitud de onda, los cuales son los responsables de dicha conductividad a bajas temperaturas y difícil de suprimir ya que éstos no son susceptibles a defectos ni impurezas locales.
- 6.- Hemos extendido el estudio a los sistemas de poly(G)-poly(C) basados en segmentos de ADN usando el concepto de granos para el modelaje de electrones y de fonones. Los resultados revelan una participación crucial de las contribuciones vibracionales, corrigiendo las divergencias de ZT electrónica, obtenida recientemente en la literatura [Fu, 2015], hacia un valor cerca de uno en ZT .
- 7.- A pesar de que el estudio se llevó a cabo mediante modelos semi-empíricos basados en un conjunto de parámetros, el análisis de los mismos muestra que las conclusiones anteriores son

válidas para un amplio rango de parámetros, es decir, la posibilidad de mejorar ZT mediante la introducción de aperiodicidad de largo alcance es independiente de los parámetros usados.

8.- Los resultados obtenidos sugieren que el método de renormalización más convolución podría ser útil en el diseño de nuevos dispositivos termoeléctricos nanoestructurados que contienen interfaces aperiódicamente ubicadas con una alta ZT .

Cabe mencionar que el presente estudio se realizó dentro de la aproximación de respuesta lineal en el régimen armónico despreciando las interacciones tanto electrón-electrón como electrón-fonón. La primera es válida para sistemas en campos eléctricos y gradientes de temperatura pequeños, mientras que las últimas conducen el sistema a un problema de muchos cuerpos que no tiene solución general hasta la fecha. En particular, la inclusión de modos anarmónicos conduce a una disminución de la conductividad térmica por fonones a altas temperaturas, lo cual mejoraría ZT de los dispositivos. Así mismo, la interacción electrón-fonón podría tomarse en cuenta dentro de la aproximación de polarones pequeños [Mahan, 2000], la cual es actualmente bajo estudio.

Apéndice A Relaciones de Onsager

Dentro de la termodinámica irreversible lineal, la entropía (S) de un sistema fuera de equilibrio satisface la siguiente ecuación de balance [García-Colin, 2003]

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_s = \frac{dS}{dt} = \sigma_s \geq 0, \quad (\text{A.1})$$

donde \vec{J}_s y $\sigma_s = dS/dt$ son el flujo y la producción de entropía, respectivamente.

A partir de la relación de Gibbs para un dispositivo Seebeck-Peltier dada por

$$TdS = dU - \phi de, \quad (\text{A.2})$$

donde U es la energía interna, ϕ es el potencial eléctrico y e es la carga eléctrica. La producción de entropía puede describirse como [Biel, 1998]

$$\sigma_s = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \vec{J}_e \cdot \nabla \phi. \quad (\text{A.3})$$

La ecuación (A.3) es la suma de productos de flujos (\vec{J}_e y \vec{J}_q) por sus respectivas fuerzas termodinámicas ($\nabla \phi$ y ∇T). Dichos flujos de corriente \vec{J}_e y de calor \vec{J}_q pueden calcularse a primer orden como

$$\vec{J}_e = -L_{ee} \frac{\nabla \phi}{T} - L_{eq} \frac{\nabla T}{T^2} \quad (\text{A.4})$$

y

$$\vec{J}_q = -L_{qe} \frac{\nabla \phi}{T} - L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2}, \quad (\text{A.5})$$

donde L_{ee} , L_{eq} , L_{qe} y L_{qq} son los coeficientes cinéticos de Onsager. El principio de reciprocidad de Onsager asegura que

$$L_{qe} = L_{eq}, \quad (\text{A.6})$$

es decir, el incremento en el flujo de calor producido isotérmicamente por un incremento en el potencial eléctrico es igual al incremento en el flujo de carga producido por un incremento en la temperatura a campo eléctrico constante.

Se puede corroborar la igualdad entre las Ecs. (A.4) y (1.28), así como entre las Ecs. (A.5) y (1.29) a través de las siguientes relaciones

$$\nabla \phi = -\vec{E}_{eff}, \quad (\text{A.7})$$

$$L_{ee} = e^2 T L_0, \quad (\text{A.8})$$

$$L_{qe} = L_{eq} = e T L_1 \quad (\text{A.9})$$

y

$$L_{qq} = T L_2, \quad (\text{A.10})$$

donde L_n está dado por la ecuación (1.27). En resumen, el transporte termoeléctrico puede modelarse mediante los coeficientes de Onsager dentro de la termodinámica irreversible lineal o a través de los coeficientes L_n usando el tiempo de relajación (τ) determinado por la fórmula de Kubo-Greenwood.

Apéndice B Renormalización para la Densidad de Estados

La densidad de estados electrónica de una cadena de generación n [$DOS(E,n)$] se puede calcular a partir de la función de Green [$\mathbf{G}(z,n)$] mediante la ecuación (3.17), es decir,

$$DOS(E,n) \equiv -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \{ \text{Tr}[\mathbf{G}(z,n)] \}, \quad (\text{B.1})$$

donde $z = E + i\eta$. Se propone que la traza de la ecuación (B.1) pueda expresarse en términos de la función de Green de los sitios externos como

$$\text{Tr}[\mathbf{G}(z,n)] = A(z,n)G_{L,L}(z,n) + B(z,n)G_{R,R}(z,n) + C(z,n)G_{L,R}(z,n) + D(z,n), \quad (\text{B.2})$$

entonces

$$DOS(E,n) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \{ A(z,n)G_{L,L}(z,n) + B(z,n)G_{R,R}(z,n) + C(z,n)G_{L,R}(z,n) + D(z,n) \}, \quad (\text{B.3})$$

donde los coeficientes $A(z,n)$, $B(z,n)$, $C(z,n)$ y $D(z,n)$ se determinan de forma iterativa. Para el problema de enlaces en una cadena de Fibonacci se tiene que

$$\text{Tr}[\mathbf{G}(z,n)] = \text{Tr}[\mathbf{G}(z,n-1)] + \text{Tr}[\mathbf{G}(z,n-2)] - G_{M,M}(z,n), \quad (\text{B.4})$$

donde

$$\begin{aligned} \text{Tr}[\mathbf{G}(z,n-1)] = & A(z,n-1)G_{L,L}(z,n-1) + B(z,n-1)G_{R,R}(z,n-1) \\ & + C(z,n-1)G_{L,R}(z,n-1) + D(z,n-1) \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

y

$$\begin{aligned} \text{Tr}[\mathbf{G}(z,n-2)] = & A(z,n-2)G_{L,L}(z,n-2) + B(z,n-2)G_{R,R}(z,n-2) \\ & + C(z,n-2)G_{L,R}(z,n-2) + D(z,n-2) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

A partir del método de adición para las cadenas de Fibonacci, la función de Green de los sitios externos en diferentes generaciones se relaciona como

$$\begin{aligned} G_{L,L}(z,n) = G_{L,L}(z,n-1), \quad G_{L,M}(z,n) = G_{L,R}(z,n-1), \quad G_{M,M}(z,n) = G_{R,R}(z,n-1), \\ G_{R,R}(z,n) = G_{R,R}(z,n-2), \quad G_{R,M}(z,n) = G_{L,R}(z,n-2), \quad G_{M,M}(z,n) = G_{L,L}(z,n-2). \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Sustituyendo las relaciones de las ecuaciones (B.7) en (B.5) y (B.6) se tienen

$$\begin{aligned} \text{Tr}[\mathbf{G}(z,n-1)] = & A(z,n-1)G_{L,L}(z,n) + B(z,n-1)G_{M,M}(z,n) \\ & + C(z,n-1)G_{L,M}(z,n) + D(z,n-1) \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

y

$$\begin{aligned} \text{Tr}[\mathbf{G}(z,n-2)] = & A(z,n-2)G_{M,M}(z,n) + B(z,n-2)G_{R,R}(z,n) \\ & + C(z,n-2)G_{M,R}(z,n) + D(z,n-2) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Consideremos ahora la ecuación de Dyson para una cadena de Fibonacci de generación n sin saturadores dada por

$$\begin{pmatrix} z - E_L(z, n-1) & -t(z, n-1) & 0 \\ -t(z, n-1) & z - E_M(z, n) & -t(z, n-2) \\ 0 & -t(z, n-2) & z - E_R(z, n-2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{L,L}(z, n) & G_{L,M}(z, n) & G_{L,R}(z, n) \\ G_{M,L}(z, n) & G_{M,M}(z, n) & G_{M,R}(z, n) \\ G_{R,L}(z, n) & G_{R,M}(z, n) & G_{R,R}(z, n) \end{pmatrix} = \mathbf{I}, \quad (\text{B.10})$$

donde $E_M(z, n) = E_R(z, n-1) + E_L(z, n-2)$ para el problema de enlaces. La ecuación (B.10) puede reescribirse como

$$[z - E_L(z, n-1)]G_{L,l}(z, n) - t(z, n-1)G_{M,l}(z, n) = \delta_{L,l}, \quad (\text{B.11})$$

$$[z - E_M(z, n)]G_{M,l}(z, n) - t(z, n-1)G_{L,l}(z, n) - t(z, n-2)G_{R,l}(z, n) = \delta_{M,l}, \quad (\text{B.12})$$

$$[z - E_R(z, n-2)]G_{R,l}(z, n) - t(z, n-2)G_{M,l}(z, n) = \delta_{R,l}, \quad (\text{B.13})$$

donde $l = L, M$ o R y δ es la delta de Kronecker. De la ecuación (B.12) se tiene

$$G_{M,l}(z, n) = \frac{\delta_{M,l} + t(z, n-1)G_{L,l}(z, n) + t(z, n-2)G_{R,l}(z, n)}{[z - E_M(z, n)]}. \quad (\text{B.14})$$

Al sustituir la ecuación (B.14) en las ecuaciones (B.11) y (B.13) se tiene

$$\left([z - E_L(z, n-1)] - \frac{t^2(z, n-1)}{z - E_M(z, n)} \right) G_{L,l}(z, n) - \frac{t(z, n-1)t(z, n-2)}{z - E_M(z, n)} G_{R,l}(z, n) = \delta_{L,l} + \frac{t(z, n-1)}{z - E_M(z, n)} \delta_{M,l}, \quad (\text{B.15})$$

y

$$\left(z - E_R(z, n-2) - \frac{t^2(z, n-2)}{z - E_M(z, n)} \right) G_{R,l}(z, n) - \frac{t(z, n-1)t(z, n-2)}{z - E_M(z, n)} G_{L,l}(z, n) = \delta_{R,l} + \frac{t(z, n-2)}{z - E_M(z, n)} \delta_{M,l}. \quad (\text{B.16})$$

Definiendo

$$E_L(z, n) = E_L(z, n-1) + t^2(z, n-1)/[z - E_M(z, n)], \quad (\text{B.17})$$

$$E_R(z, n) = E_R(z, n-2) + t^2(z, n-2)/[z - E_M(z, n)], \quad (\text{B.18})$$

$$t(z, n) = t(z, n-1)t(z, n-2)/[z - E_M(z, n)], \quad (\text{B.19})$$

y tomando $l = L$ ó R , las ecuaciones (B.15) y (B.16) se reescribe como

$$\begin{pmatrix} z - E_L(z, n) & -t(z, n) \\ -t(z, n) & z - E_R(z, n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{L,L}(z, n) & G_{L,R}(z, n) \\ G_{R,L}(z, n) & G_{R,R}(z, n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.20})$$

donde $E_L(z, n)$ es la auto-energía del sitio izquierdo, $E_R(z, n)$ es la auto-energía del sitio derecho y $t(z, n)$ es la integral de salto efectiva entre ambos sitios. Resolviendo la ecuación (B.20) se tiene

$$G_{L,L}(z, n) = \frac{[z - E_R(z, n)]}{[z - E_L(z, n)][z - E_R(z, n)] - t^2(z, n)}, \quad (\text{B.21})$$

$$G_{L,R}(z, n) = G_{R,L}(z, n) = \frac{t(z, n)}{[z - E_L(z, n)][z - E_R(z, n)] - t^2(z, n)}, \quad (\text{B.22})$$

$$G_{R,R}(z,n) = \frac{[z - E_L(z,n)]}{[z - E_L(z,n)][z - E_R(z,n)] - t^2(z,n)}. \quad (\text{B.23})$$

Sustituyendo las ecuaciones (B.14), (B.21), (B.22) y (B.23) en (B.8) y (B.9), a su vez el resultado en la ecuación (B.4), se obtienen las expresiones de recurrencia de los coeficientes $A(z,n)$, $B(z,n)$, $C(z,n)$ y $D(z,n)$, es decir,

$$A(z,n) = A(z,n-1) + [\Theta_1(z,n)]^2[A(z,n-2) + B(z,n-1) - 1] + \Theta_1(z,n)C(z,n-1) \quad (\text{B.24})$$

$$B(z,n) = B(z,n-2) + [\Theta_2(z,n)]^2[A(z,n-2) + B(z,n-1) - 1] + \Theta_2(z,n)C(z,n-2) \quad (\text{B.25})$$

$$C(z,n) = \Theta_2(z,n)C(z,n-1) + \Theta_1(z,n)C(z,n-2) + 2\Theta_1(z,n)\Theta_2(z,n)[A(z,n-2) + B(z,n-1) - 1] \quad (\text{B.26})$$

$$D(z,n) = D(z,n-1) + D(z,n-2) + \Theta_0(z,n)[A(z,n-2) + B(z,n-1) - 1] \quad (\text{B.27})$$

donde $\Theta_0(z,n) = 1/[z - E_M(z,n)]$, $\Theta_1(z,n) = t(z,n-1)\Theta_0(z,n)$ y $\Theta_2(z,n) = t(z,n-2)\Theta_0(z,n)$.

Las condiciones iniciales para la primera generación son

$$E_L(z,1) = \varepsilon_1, \quad E_R(z,1) = \varepsilon_1, \quad t(z,1) = t_A, \quad (\text{B.28})$$

$$A(z,1) = 1, \quad B(z,1) = 1, \quad C(z,1) = 0, \quad D(z,1) = 0, \quad (\text{B.29})$$

y para la segunda generación

$$E_L(z,2) = \varepsilon_1 + t_A^2/(z - \varepsilon_2), \quad E_R(z,2) = \varepsilon_3 + t_B^2/(z - \varepsilon_2), \quad t(z,2) = t_A t_B/(z - \varepsilon_2), \quad (\text{B.30})$$

$$A(z,2) = 1 + t_A^2/(z - \varepsilon_2)^2, \quad B(z,2) = 1 + t_B^2/(z - \varepsilon_2)^2, \quad (\text{B.31})$$

$$C(z,2) = t_A t_B/(z - \varepsilon_2)^2, \quad D(z,2) = 1/(z - \varepsilon_2)$$

donde para el problema electrónico de enlaces se tienen $\varepsilon_j = 0, \forall j$.

Para el caso fonónico de modo longitudinal, las ecuaciones de recurrencia (B.17)-(B.27) y las de condiciones iniciales (B.28)-(B.31) son las mismas que el caso electrónico, excepto que se debe de reemplazar E por ω^2 , ε_1 por α_A/M , ε_2 por $(\alpha_A + \alpha_B)/M$, ε_3 por α_B/M , t_A por $-\alpha_A/M$, t_B por $-\alpha_B/M$, $t(z,n)$ por $-\alpha(\tilde{z},n)$, $E_L(z,n)$ por $\gamma_L(\tilde{z},n)$, $E_R(z,n)$ por $\gamma_R(\tilde{z},n)$ y $E_M(z,n)$ por $\gamma_M(\tilde{z},n)$, donde α_A y α_B son los constantes de fuerza central del modelo de Born discutido en la sección 3.2.

Apéndice C Renormalización para la Fórmula de Kubo-Greenwood

En este apéndice discutiremos los detalles del método de renormalización para la fórmula de Kubo-Greenwood tanto para el transporte electrónico como el fonónico.

- Caso electrónico

La conductividad eléctrica en el formalismo de Kubo-Greenwood está dada por [Economou, 2006]

$$\sigma_{x,x}(\mu, \omega, T) = \frac{2e^2 \hbar}{\pi \Omega m^2} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \text{Tr}\{\hat{p}_x \text{Im} G^+(E + \hbar\omega) \hat{p}_x \text{Im} G^+(E)\}. \quad (\text{C.1})$$

Donde el operador de momento lineal está dada por

$$\hat{p}_x = \frac{im}{\hbar} [\hat{H}, \hat{x}], \quad (\text{C.2})$$

ya que $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V(x)$ y $[\hat{H}, x] = [\hat{p}^2, x]/2m = [\hat{p}_x^2, x]/2m = -i\hbar \hat{p}_x/m$. Utilizando el hamiltoniano (3.18) y tomando en cuenta la forma del operador de posición $\hat{x} = \sum_j x_j |j\rangle\langle j|$, donde x_j es la coordenada del sitio j , el operador de momento puede escribirse como

$$\hat{p}_x = \frac{ima}{\hbar} \sum_j \{t_{j,j+1} |j\rangle\langle j+1| - t_{j,j-1} |j\rangle\langle j-1|\}. \quad (\text{C.3})$$

Sustituyendo (C.3) en la ecuación (C.1) se tiene

$$\begin{aligned} & \text{Tr}\{\hat{p}_x \text{Im} G^+(E_\omega) \hat{p}_x \text{Im} G^+(E)\} \\ &= -\frac{m^2 a^2}{\hbar^2} \sum_{l,j,k=1}^{N-1} \{ \langle l|t_{j,j+1}|j\rangle\langle j+1|\text{Im} G^+(E_\omega)t_{k,k+1}|k\rangle\langle k+1|\text{Im} G^+(E)|l\rangle \\ & \quad - \langle l|t_{j,j+1}|j\rangle\langle j+1|\text{Im} G^+(E_\omega)t_{k-1,k}|k\rangle\langle k-1|\text{Im} G^+(E)|l\rangle \\ & \quad - \langle l|t_{j-1,j}|j\rangle\langle j-1|\text{Im} G^+(E_\omega)t_{k,k+1}|k\rangle\langle k+1|\text{Im} G^+(E)|l\rangle \\ & \quad + \langle l|t_{j-1,j}|j\rangle\langle j-1|\text{Im} G^+(E_\omega)t_{k-1,k}|k\rangle\langle k-1|\text{Im} G^+(E)|l\rangle \} \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

donde $E_\omega = E + \hbar\omega$. Esta última ecuación puede reescribirse como

$$\begin{aligned} & \text{Tr}\{\hat{p}_x \text{Im} G^+(E_\omega) \hat{p}_x \text{Im} G^+(E)\} \\ &= -\frac{m^2 a^2}{\hbar^2} \sum_{j,k=1}^{N-1} \{ t_{j,j+1} t_{k,k+1} [2 \text{Im} G_{j+1,k}^+(E_\omega) \text{Im} G_{k+1,j}^+(E) \\ & \quad - \text{Im} G_{j+1,k+1}^+(E_\omega) \text{Im} G_{k,j}^+(E) - \text{Im} G_{j,k}^+(E_\omega) \text{Im} G_{k+1,j+1}^+(E)] \} \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

donde $\text{Im} G_{j,k}^+(E_\omega) = \langle j|\text{Im} G^+(E_\omega)|k\rangle$ y $\text{Im} G_{j,k}^+(E) = \langle j|\text{Im} G^+(E)|k\rangle$. Usando la propiedad $\text{Im} G^+ = (G^+ - G^-)/2i$ la ecuación (C.5) se puede reescribir como

$$\text{Tr}\{\hat{p}_x \text{Im} G^+(E_\omega) \hat{p}_x \text{Im} G^+(E)\} = [S(z_\omega^+, z^+) - S(z_\omega^+, z^-) - S(z_\omega^-, z^+) - S(z_\omega^-, z^-)], \quad (\text{C.6})$$

donde $z_\omega^\pm \equiv \lim_{\eta \rightarrow 0^+} E + \hbar\omega \pm i\eta$, $z^\pm \equiv \lim_{\eta \rightarrow 0^+} E \pm i\eta$ y

$$\begin{aligned} S(z_\omega^\nu, z^\mu) \equiv & \sum_{j,k}^{N-1} t_{j,j+1} t_{k,k+1} [2 \text{Im} G_{j+1,k}(z_\omega^\nu) \text{Im} G_{k+1,j}(z^\mu) \\ & - \text{Im} G_{j+1,k+1}(z_\omega^\nu) \text{Im} G_{k,j}(z^\mu) - \text{Im} G_{j,k}(z_\omega^\nu) \text{Im} G_{k+1,j+1}(z^\mu)]. \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

A continuación se calcularán las sumatorias $S(E_\omega^\nu, E^\mu, n)$ para una cadena de generación n mediante el método de renormalización, proponiendo

$$\begin{aligned} S(z_\omega^\nu, z^\mu, n) = & A(z_\omega^\nu, z^\mu, n) G_{L,L}(z_\omega^\nu, n) G_{L,L}(z^\mu, n) + B(z_\omega^\nu, z^\mu, n) G_{L,R}(z_\omega^\nu, n) G_{L,R}(z^\mu, n) \\ & + C(z_\omega^\nu, z^\mu, n) G_{R,R}(z_\omega^\nu, n) G_{R,R}(z^\mu, n) + D(z_\omega^\nu, z^\mu, n) G_{L,L}(z_\omega^\nu, n) G_{L,R}(z^\mu, n) \\ & + D(z^\mu, z_\omega^\nu, n) G_{L,L}(z^\mu, n) G_{L,R}(z_\omega^\nu, n) + F(z_\omega^\nu, z^\mu, n) G_{L,L}(z_\omega^\nu, n) G_{R,R}(z^\mu, n) \\ & + F(z^\mu, z_\omega^\nu, n) G_{L,L}(z^\mu, n) G_{R,R}(z_\omega^\nu, n) + I(z_\omega^\nu, z^\mu, n) G_{L,R}(z_\omega^\nu, n) G_{R,R}(z^\mu, n) \\ & + I(z^\mu, z_\omega^\nu, n) G_{L,R}(z^\mu, n) G_{R,R}(z_\omega^\nu, n) + J(z_\omega^\nu, z^\mu, n) G_{L,L}(z_\omega^\nu, n) \\ & + J(z^\mu, z_\omega^\nu, n) G_{L,L}(z^\mu, n) + K(z_\omega^\nu, z^\mu, n) G_{L,R}(z_\omega^\nu, n) \\ & + K(z^\mu, z_\omega^\nu, n) G_{L,R}(z^\mu, n) + L(z_\omega^\nu, z^\mu, n) G_{R,R}(z_\omega^\nu, n) \\ & + L(z^\mu, z_\omega^\nu, n) G_{R,R}(z^\mu, n) + Z(z_\omega^\nu, z^\mu, n). \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Los coeficientes $A(z_1, z_2, n), B(z_1, z_2, n), \dots, Z(z_1, z_2, n)$ en la ecuación (C.8) se obtienen iterativamente de los coeficientes correspondientes a las generaciones $n-1$ y $n-2$ de la siguiente manera [Sánchez, 2004]

$$A(z_1, z_2, n) = -[A_1(z_1, z_2, n) - A_1(z_2, z_1, n)]^2, \quad (\text{C.9})$$

$$\begin{aligned} B(z_1, z_2, n) = & 2[A_1(z_1, z_2, n) - A_1(z_2, z_1, n)][B_1(z_2, z_1, n) - B_1(z_1, z_2, n)] \\ & + 2[C_1(z_1, z_2, n) - D_1(z_2, z_1, n)][C_1(z_2, z_1, n) - D_1(z_1, z_2, n)], \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

$$C(z_1, z_2, n) = -[B_1(z_1, z_2, n) - B_2(z_2, z_1, n)]^2, \quad (\text{C.11})$$

$$D(z_1, z_2, n) = 2[A_1(z_1, z_2, n) - A_1(z_2, z_1, n)][D_1(z_2, z_1, n) - C_1(z_1, z_2, n)], \quad (\text{C.12})$$

$$F(z_1, z_2, n) = -[C_1(z_1, z_2, n) - D_1(z_2, z_1, n)][D_1(z_1, z_2, n) - C_1(z_2, z_1, n)], \quad (\text{C.13})$$

$$I(z_1, z_2, n) = 2[B_1(z_1, z_2, n) - B_1(z_2, z_1, n)][D_1(z_2, z_1, n) - C_1(z_1, z_2, n)], \quad (\text{C.14})$$

$$\begin{aligned} J(z_1, z_2, n) = & J(z_1, z_2, n-1) + \theta_0(z_2, n) F(z_1, z_2, n-1) + \theta_1(z_1, n) K(z_1, z_2, n-1) \\ & + \theta_1^2(z_1, n) \theta_0(z_2, n) [C(z_1, z_2, -1) + A(z_1, z_2, n-2) + A_0(z_1, z_2, n)] \\ & + \theta_1(z_1, n) \theta_0(z_2, n) [I(z_1, z_2, n-1) + B_0(z_1, z_2, n)] \\ & + \theta_1^2(z_1, n) [L(z_1, z_2, n-1) + J(z_1, z_2, n-2)], \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

$$\begin{aligned}
K(z_1, z_2, n) &= \theta_2(z_1, n)K(z_1, z_2, n-1) + \theta_1(z_1, n)K(z_1, z_2, n-2) \\
&\quad + 2\theta_1(z_1, n)\theta_2(z_1, n)[L(z_1, z_2, n-1) + J(z_1, z_2, n-2)] \\
&\quad + \theta_0(z_2, n)\theta_2(z_1, n)[I(z_1, z_2, n-1) + B_0(z_1, z_2, n)] \\
&\quad + \theta_0(z_2, n)C_0(z_1, z_2, n) + \theta_0(z_2, n)\theta_1(z_1, n)[D(z_2, z_1, n-2) + D_0(z_2, z_1, n)] \\
&\quad + 2\theta_0(z_2, n)\theta_1(z_1, n)\theta_2(z_1, n)[C(z_1, z_2, n-1) + A(z_1, z_2, n-2) + A_0(z_1, z_2, n)],
\end{aligned} \tag{C.16}$$

$$\begin{aligned}
L(z_1, z_2, n) &= L(z_1, z_2, n-2) + \theta_0(z_2, n)F(z_2, z_1, n-2) + \theta_2(z_1, n)K(z_1, z_2, n-2) \\
&\quad + \theta_2^2(z_1, n)\theta_0(z_2, n)[C(z_1, z_2, n-1) + A(z_1, z_2, n-2) + A_0(z_1, z_2, n)] \\
&\quad + \theta_2(z_1, n)\theta_0(z_2, n)[D(z_2, z_1, n-2) + D_0(z_2, z_1, n)] \\
&\quad + \theta_2^2(z_1, n)[L(z_1, z_2, n-1) + J(z_1, z_2, n-2)],
\end{aligned} \tag{C.17}$$

$$\begin{aligned}
Z(z_1, z_2, n) &= Z(z_1, z_2, n-1) + Z(z_1, z_2, n-2) \\
&\quad + \theta_0(z_1, n)[L(z_1, z_2, n-1) + J(z_1, z_2, n-2)] \\
&\quad + \theta_0(z_2, n)[L(z_2, z_1, n-1) + J(z_2, z_1, n-2)] \\
&\quad + \theta_0(z_1, n)\theta_0(z_2, n)[C(z_1, z_2, n-1) + A(z_1, z_2, n-2) + A_0(z_1, z_2, n)],
\end{aligned} \tag{C.18}$$

donde

$$\theta_0(z_1, n) = \frac{1}{z_1 - E_M(z_1, n)}, \quad \theta_1(z_1, n) = \frac{t(z_1, n-1)}{z_1 - E_M(z_1, n)}, \quad \theta_2(z_1, n) = \frac{t(z_1, n-2)}{z_1 - E_M(z_1, n)}, \tag{C.19}$$

$$\begin{aligned}
A_1(z_1, z_2, n) &= A_1(z_1, z_2, n-1) + \theta_1(z_2, n)C_1(z_1, z_2, n-1) + \theta_1(z_1, n)D_1(z_1, z_2, n-1) \\
&\quad + \theta_1(z_1, n)\theta_1(z_2, n)[A_1(z_1, z_2, n-2) + B_1(z_1, z_2, n-1)],
\end{aligned} \tag{C.20}$$

$$\begin{aligned}
B_1(z_1, z_2, n) &= B_1(z_1, z_2, n-2) + \theta_2(z_1, n)C_1(z_1, z_2, n-2) + \theta_2(z_2, n)D_1(z_1, z_2, n-2) \\
&\quad + \theta_2(z_1, n)\theta_2(z_2, n)[A_1(z_1, z_2, n-2) + B_1(z_1, z_2, n-1)],
\end{aligned} \tag{C.21}$$

$$\begin{aligned}
C_1(z_1, z_2, n) &= \theta_1(z_1, n)\theta_2(z_2, n)[A_1(z_1, z_2, n-2) + B_1(z_1, z_2, n-1)] \\
&\quad + \theta_2(z_2, n)C_1(z_1, z_2, n-1) + \theta_1(z_1, n)C_1(z_1, z_2, n-2),
\end{aligned} \tag{C.22}$$

$$\begin{aligned}
D_1(z_1, z_2, n) &= \theta_2(z_1, n)\theta_1(z_2, n)[A_1(z_1, z_2, n-2) + B_1(z_1, z_2, n-1)] \\
&\quad + \theta_2(z_1, n)D_1(z_1, z_2, n-1) + \theta_1(z_2, n)D_1(z_1, z_2, n-2),
\end{aligned} \tag{C.23}$$

$$\begin{aligned}
A_0(z_1, z_2, n) &= 2[A_1(z_1, z_2, n-2) - A_1(z_2, z_1, n-2)] \\
&\quad \times [B_1(z_2, z_1, n-1) - B_1(z_1, z_2, n-1)],
\end{aligned} \tag{C.24}$$

$$\begin{aligned}
B_0(z_1, z_2, n) &= 2[A_1(z_1, z_2, n-2) - A_1(z_2, z_1, n-2)] \\
&\quad \times [D_1(z_2, z_1, n-1) - C_1(z_1, z_2, n-1)],
\end{aligned} \tag{C.25}$$

$$\begin{aligned}
C_0(z_1, z_2, n) &= 2[D_1(z_1, z_2, n-2) - C_1(z_2, z_1, n-2)] \\
&\quad \times [D_1(z_2, z_1, n-1) - C_1(z_1, z_2, n-1)],
\end{aligned} \tag{C.26}$$

$$D_0(z_1, z_2, n) = 2[B_1(z_1, z_2, n-1) - B_1(z_2, z_1, n-1)] \quad (C.27)$$

$$\times [D_1(z_2, z_1, n-2) - C_1(z_1, z_2, n-2)],$$

donde z_1 y z_2 pueden ser z_ω^v ó z^μ . Para la generación n , la integral de salto efectiva $t(z_1, n)$ y las auto-energías efectivas de los sitios izquierdo $E_L(z_1, n)$, centro $E_M(z_1, n)$ y derecho $E_R(z_1, n)$ están dadas por

$$t(z_1, n) = t(z_1, n-1)t(z_1, n-2)\theta_0(z_1, n), \quad (C.28)$$

$$E_L(z_1, n) = E_L(z_1, n-1) + t^2(z_1, n-1)\theta_0(z_1, n), \quad (C.29)$$

$$E_M(z_1, n) = E_R(z_1, n-1) + E_L(z_1, n-2), \quad (C.30)$$

$$E_R(z_1, n) = E_R(z_1, n-2) + t^2(z_1, n-2)\theta_0(z_1, n). \quad (C.31)$$

Para el caso de fronteras libres, las funciones de Green del sistema normalizado son

$$G_{L,L}(z_1, n) = \frac{[z_1, -E_R(z_1, n)]}{[z_1 - E_L(z_1, n)][z_1, -E_R(z_1, n)] - t^2(z_1, n)}, \quad (C.32)$$

$$G_{R,R}(z_1, n) = \frac{[z_1, -E_L(z_1, n)]}{[z_1 - E_L(z_1, n)][z_1, -E_R(z_1, n)] - t^2(z_1, n)}, \quad (C.33)$$

$$G_{L,R}(z_1, n) = \frac{t(z_1, n)}{[z_1 - E_L(z_1, n)][z_1, -E_R(z_1, n)] - t^2(z_1, n)}. \quad (C.34)$$

Sí el sistema está conectado a dos saturadores periódicos de generación m , las condiciones son

$$G_{L,L}(z_1, n) = \left\{ z_1 - E_{ML}(z_1, m, n) - \frac{t_P^2(z_1, m)}{z_1 - E_{LP}(z_1, m)} - \frac{t^2(z_1, n)}{z_1 - E_{MR}(z_1, m, n) - t_P^2(z_1, m)/[z_1 - E_{RP}(z_1, m)]} \right\}^{-1} \quad (C.35)$$

$$G_{R,R}(z_1, n) = \left\{ z_1 - E_{MR}(z_1, m, n) - \frac{t_P^2(z_1, m)}{z_1 - E_{RP}(z_1, m)} - \frac{t^2(z_1, n)}{z_1 - E_{ML}(z_1, m, n) - t_P^2(z_1, m)/[z_1 - E_{LP}(z_1, m)]} \right\}^{-1} \quad (C.36)$$

$$G_{L,R}(z_1, n) = \frac{G_{R,R}(z_1, n)t(z_1, n)}{z_1 - E_{ML}(z_1, m, n) - t_P^2(z_1, m)/[z_1 - E_{LP}(z_1, m)]}, \quad (C.37)$$

donde

$$t_P(z_1, m) = t_P(z_1, m-1)t_P(z_1, m-1)/[z_1 - E_{MP}(z_1, m)], \quad (C.38)$$

$$E_{LP}(z_1, m) = E_{LP}(z_1, m-1) + t_P^2(z_1, m-1)/[z_1 - E_{MP}(z_1, m)], \quad (C.39)$$

$$E_{RP}(z_1, m) = E_{RP}(z_1, m-2) + t_P^2(z_1, m-2)/[z_1 - E_{MP}(z_1, m)], \quad (C.40)$$

$$E_{MP}(z_1, m) = E_{RP}(z_1, m-1) + E_{LP}(z_1, m-2), \quad (C.41)$$

$$E_{ML}(z_1, m, n) = E_{RP}(z_1, m) + E_L(z_1, n), \quad (C.42)$$

$$E_{MR}(z_1, m, n) = E_{LP}(z_1, m) + E_R(z_1, n). \quad (C.43)$$

Las condiciones iniciales para la primera generación ($n = 1$ ó $m = 1$) son

$$t_p(z_1, 1) = t, \quad E_{LP}(z_1, 1) = E_{RP}(z_1, 1) = 0, \quad (C.44)$$

$$t(z_1, 1) = t_A, \quad E_L(z_1, 1) = E_R(z_1, 1) = 0, \quad (C.45)$$

$$A_1(z_1, z_2, 1) = B_1(z_1, z_2, 1) = C_1(z_1, z_2, 1) = 0, \quad D_1(z_1, z_2, 1) = t_A, \quad (C.46)$$

$$A(z_1, z_2, 1) = C(z_1, z_2, 1) = D(z_1, z_2, 1) = I(z_1, z_2, 1) = 0, \quad B(z_1, z_2, 1) = 2t_A^2, \quad (C.47)$$

$$F(z_1, z_2, 1) = -t_A^2, \quad J(z_1, z_2, 1) = K(z_1, z_2, 1) = L(z_1, z_2, 1) = Z(z_1, z_2, 1) = 0. \quad (C.48)$$

Las condiciones iniciales para la segunda generación ($n = 2$ ó $m = 2$) son

$$t_p(z_1, 2) = E_{LP}(z_1, 2) = E_{RP}(z_1, 2) = \frac{t^2}{E_\omega^v} \quad (C.49)$$

$$t(z_1, 2) = \frac{t_A t_B}{E_\omega^v}, \quad E_L(z_1, 2) = \frac{t_A^2}{E_\omega^v}, \quad E_R(z_1, 2) = \frac{t_B^2}{E_\omega^v}, \quad (C.50)$$

$$A_1(z_1, z_2, 2) = \frac{t_A^2}{E_\omega^v}, \quad B_1(z_1, z_2, 2) = \frac{t_B^2}{E_\omega^v}, \quad C_1(z_1, z_2, 2) = 0, \quad D_1(E_\omega^v, E^\mu, 2) = \frac{t_A t_B}{E_\omega^v} + \frac{t_A t_B}{E^\mu} \quad (C.51)$$

$$A(z_1, z_2, 2) = -[t(z_1, 2) - t(z_2, 2)]^2 \frac{t_A^2}{t_B^2}, \quad B(z_1, z_2, 2) = 4[t^2(z_1, 2) + t^2(z_2, 2)], \quad (C.52)$$

$$C(z_1, z_2, 2) = -[t(z_1, 2) - t(z_2, 2)]^2 \frac{t_B^2}{t_A^2}, \quad D(z_1, z_2, 2) = 2[t^2(z_1, 2) - t^2(z_2, 2)] \frac{t_A}{t_B}, \quad (C.53)$$

$$F(z_1, z_2, 2) = -[t(z_1, 2) + t(z_2, 2)]^2, \quad I(z_1, z_2, 2) = 2[t^2(z_2, 2) - t^2(z_1, 2)] \frac{t_B}{t_A}, \quad (C.54)$$

$$J(z_1, z_2, 2) = -t(z_2, 2) \frac{t_A}{t_B}, \quad K(z_1, z_2, 2) = 2t(z_2, 2), \quad L(z_1, z_2, 2) = -t(z_2, 2) \frac{t_B}{t_A}, \quad Z(z_1, z_2, 2) = 0. \quad (C.55)$$

- Caso fonónico

La conductividad térmica en el formalismo de Kubo-Greenwood está dada por [Flicker, 1973]

$$\kappa_{x,x}(T) = \frac{-2\hbar^2}{\pi\Omega k_B T^2} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^2 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \text{Tr}\{\hat{A}^x \text{Im} G^+(\omega^2) \hat{A}^x \text{Im} G^+(\omega^2)\}, \quad (C.56)$$

donde el operador fonónico \hat{A}^x para el problema de enlaces con modos longitudinales es

$$\hat{A}^x = -\frac{a}{2} \sum_j \{\alpha_{j,j+1} |j\rangle \langle j+1| - \alpha_{j,j-1} |j\rangle \langle j-1|\}. \quad (C.57)$$

Sustituyendo (C.57) en la ecuación (C.56) se tiene

$$\begin{aligned}
& Tr\{\hat{A}^x \text{Im} G^+(\omega^2) \hat{A}^x \text{Im} G^+(\omega^2)\} \\
&= \frac{a^2}{4} \sum_{l,j,k=1}^{N-1} \{ \langle l | \alpha_{j,j+1} | j \rangle \langle j+1 | \text{Im} G^+(\omega^2) \alpha_{k,k+1} | k \rangle \langle k+1 | \text{Im} G^+(\omega^2) | l \rangle \\
&\quad - \langle l | \alpha_{j,j+1} | j \rangle \langle j+1 | \text{Im} G^+(\omega^2) \alpha_{k-1,k} | k \rangle \langle k-1 | \text{Im} G^+(\omega^2) | l \rangle \\
&\quad - \langle l | \alpha_{j-1,j} | j \rangle \langle j-1 | \text{Im} G^+(\omega^2) \alpha_{k,k+1} | k \rangle \langle k+1 | \text{Im} G^+(\omega^2) | l \rangle \\
&\quad + \langle l | \alpha_{j-1,j} | j \rangle \langle j-1 | \text{Im} G^+(\omega^2) \alpha_{k-1,k} | k \rangle \langle k-1 | \text{Im} G^+(\omega^2) | l \rangle \}.
\end{aligned} \tag{C.58}$$

Esta última ecuación puede reescribirse como

$$\begin{aligned}
& Tr\{\hat{A}^x \text{Im} G^+(\omega^2) \hat{A}^x \text{Im} G^+(\omega^2)\} \\
&= -\frac{a^2}{4} \sum_{j,k=1}^{N-1} \{ \alpha_{j,j+1} \alpha_{k,k+1} [2 \text{Im} G_{j+1,k}^+(\omega^2) \text{Im} G_{k+1,j}^+(\omega^2) \\
&\quad - \text{Im} G_{j+1,k+1}^+(\omega^2) \text{Im} G_{k,j}^+(\omega^2) - \text{Im} G_{j,k}^+(\omega^2) \text{Im} G_{k+1,j+1}^+(\omega^2)] \}
\end{aligned} \tag{C.59}$$

donde $\text{Im} G_{j,k}^+(\omega^2) = \langle j | \text{Im} G^+(\omega^2) | k \rangle$. Usando la propiedad $\text{Im} G^+ = (G^+ - G^-)/2i$, la ecuación (C.59) se puede reescribir como

$$Tr\{\hat{A}^x \text{Im} G^+(\omega^2) \hat{A}^x \text{Im} G^+(\omega^2)\} = -\frac{a^2}{4} [S(\tilde{z}^+, \tilde{z}^+) - S(\tilde{z}^+, \tilde{z}^-) - S(\tilde{z}^-, \tilde{z}^+) - S(\tilde{z}^-, \tilde{z}^-)], \tag{C.60}$$

donde $\tilde{z}^\pm \equiv \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \omega^2 \pm i\eta$ y

$$\begin{aligned}
S(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu) &= \frac{1}{4} \sum_{j,k}^{N-1} \alpha_{j,j+1} \alpha_{k,k+1} [2 \text{Im} G_{j+1,k}(\tilde{z}^\nu) \text{Im} G_{k+1,j}(\tilde{z}^\mu) \\
&\quad - \text{Im} G_{j+1,k+1}(\tilde{z}^\nu) \text{Im} G_{k,j}(\tilde{z}^\mu) \\
&\quad - \text{Im} G_{j,k}(\tilde{z}^\nu) \text{Im} G_{k+1,j+1}(\tilde{z}^\mu)].
\end{aligned} \tag{C.61}$$

A continuación se calcularán las sumatorias $S(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n)$ para una cadena de generación n mediante el método de renormalización, proponiendo

$$\begin{aligned}
S(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n) &= A(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n) G_{L,L}(\tilde{z}^\nu, n) G_{L,L}(\tilde{z}^\mu, n) + B(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n) G_{L,R}(\tilde{z}^\nu, n) G_{L,R}(\tilde{z}^\mu, n) \\
&\quad + C(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n) G_{R,R}(\tilde{z}^\nu, n) G_{R,R}(\tilde{z}^\mu, n) + D(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n) G_{L,L}(\tilde{z}^\nu, n) G_{L,R}(\tilde{z}^\mu, n) \\
&\quad + D(\tilde{z}^\mu, \tilde{z}^\nu, n) G_{L,L}(\tilde{z}^\mu, n) G_{L,R}(\tilde{z}^\nu, n) + F(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n) G_{L,L}(\tilde{z}^\nu, n) G_{R,R}(\tilde{z}^\mu, n) \\
&\quad + F(\tilde{z}^\mu, \tilde{z}^\nu, n) G_{L,L}(\tilde{z}^\mu, n) G_{R,R}(\tilde{z}^\nu, n) + I(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n) G_{L,R}(\tilde{z}^\nu, n) G_{R,R}(\tilde{z}^\mu, n) \\
&\quad + I(\tilde{z}^\mu, \tilde{z}^\nu, n) G_{L,R}(\tilde{z}^\mu, n) G_{R,R}(\tilde{z}^\nu, n) + J(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n) G_{L,L}(\tilde{z}^\nu, n) \\
&\quad + J(\tilde{z}^\mu, \tilde{z}^\nu, n) G_{L,L}(\tilde{z}^\mu, n) + K(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n) G_{L,R}(\tilde{z}^\nu, n) \\
&\quad + K(\tilde{z}^\mu, \tilde{z}^\nu, n) G_{L,R}(\tilde{z}^\mu, n) + L(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n) G_{R,R}(\tilde{z}^\nu, n) \\
&\quad + L(\tilde{z}^\mu, \tilde{z}^\nu, n) G_{R,R}(\tilde{z}^\mu, n) + Z(\tilde{z}^\nu, \tilde{z}^\mu, n).
\end{aligned} \tag{C.62}$$

Los coeficientes $A(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n), B(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n), \dots, Z(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n)$ en la ecuación (C.62) se obtienen iterativamente de los coeficientes correspondientes a las generaciones anteriores $n-1$ y $n-2$ de manera [Salazar, 2007]

$$A(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = -[A_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) - A_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n)]^2, \quad (\text{C.63})$$

$$B(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = 2[A_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) - A_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n)][B_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n) - B_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n)] \\ + 2[C_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) - D_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n)][C_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n) - D_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n)], \quad (\text{C.64})$$

$$C(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = -[B_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) - B_2(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n)]^2, \quad (\text{C.65})$$

$$D(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = 2[A_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) - A_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n)][D_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n) - C_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n)], \quad (\text{C.66})$$

$$F(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = -[C_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) - D_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n)][D_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n) - C_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n)], \quad (\text{C.67})$$

$$I(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = 2[B_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) - B_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n)][D_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n) - C_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n)], \quad (\text{C.68})$$

$$J(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = J(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) + \theta_0(\tilde{z}_2, n)F(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) - \theta_1(\tilde{z}_1, n)K(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) \\ + \theta_1^2(\tilde{z}_1, n)\theta_0(\tilde{z}_2, n)[C(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) + A(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) + A_0(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n)] \\ - \theta_1(\tilde{z}_1, n)\theta_0(\tilde{z}_2, n)[I(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) + B_0(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n)] \\ + \theta_1^2(\tilde{z}_1, n)[L(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) + J(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2)], \quad (\text{C.69})$$

$$K(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = -\theta_2(\tilde{z}_1, n)K(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) - \theta_1(\tilde{z}_1, n)K(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) \\ + 2\theta_1(\tilde{z}_1, n)\theta_2(\tilde{z}_1, n)[L(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) + J(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2)] \\ - \theta_0(\tilde{z}_2, n)\theta_2(\tilde{z}_1, n)[I(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) + B_0(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n)] \\ + \theta_0(\tilde{z}_2, n)C_0(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) \\ - \theta_0(\tilde{z}_2, n)\theta_1(\tilde{z}_1, n)[D(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n-2) + D_0(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n)] \\ + 2\theta_0(\tilde{z}_2, n)\theta_1(\tilde{z}_1, n)\theta_2(\tilde{z}_1, n)[C(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) \\ + A(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) + A_0(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n)], \quad (\text{C.70})$$

$$L(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = L(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) + \theta_0(\tilde{z}_2, n)F(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n-2) - \theta_2(\tilde{z}_1, n)K(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) \\ + \theta_2^2(\tilde{z}_1, n)\theta_0(\tilde{z}_2, n)[C(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) + A(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) + A_0(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n)] \\ - \theta_2(\tilde{z}_1, n)\theta_0(\tilde{z}_2, n)[D(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n-2) + D_0(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n)] \\ + \theta_2^2(\tilde{z}_1, n)[L(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) + J(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2)], \quad (\text{C.71})$$

$$Z(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = Z(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) + Z(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) \\ + \theta_0(\tilde{z}_1, n)[L(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) + J(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2)] \\ + \theta_0(\tilde{z}_2, n)[L(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n-1) + J(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n-2)] \\ + \theta_0(\tilde{z}_1, n)\theta_0(\tilde{z}_2, n)[C(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) + A(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) + A_0(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n)], \quad (\text{C.72})$$

donde

$$\theta_0(\tilde{z}_1, n) = \frac{1}{\tilde{z}_1 - \gamma_M(\tilde{z}_1, n)}, \quad \theta_1(\tilde{z}_1, n) = \frac{\alpha(\tilde{z}_1, n-1)}{\tilde{z}_1 - \gamma_M(\tilde{z}_1, n)}, \quad \theta_2(\tilde{z}_1, n) = \frac{\alpha(\tilde{z}_1, n-2)}{\tilde{z}_1 - \gamma_M(\tilde{z}_1, n)}, \quad (\text{C.73})$$

$$A_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = A_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) - \theta_1(\tilde{z}_2, n)C_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) - \theta_1(\tilde{z}_1, n)D_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) \\ + \theta_1(\tilde{z}_1, n)\theta_1(\tilde{z}_2, n)[A_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) + B_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1)], \quad (C.74)$$

$$B_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = B_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) - \theta_2(\tilde{z}_1, n)C_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) - \theta_2(\tilde{z}_2, n)D_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) \\ + \theta_2(\tilde{z}_1, n)\theta_2(\tilde{z}_2, n)[A_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) + B_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1)], \quad (C.75)$$

$$C_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = \theta_1(\tilde{z}_1, n)\theta_2(\tilde{z}_2, n)[A_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) + B_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1)] \\ - \theta_2(\tilde{z}_2, n)C_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) - \theta_1(\tilde{z}_1, n)C_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2), \quad (C.76)$$

$$D_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = \theta_2(\tilde{z}_1, n)\theta_1(\tilde{z}_2, n)[A_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) + B_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1)] \\ - \theta_2(\tilde{z}_1, n)D_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) - \theta_1(\tilde{z}_2, n)D_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2), \quad (C.77)$$

$$A_0(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = 2[A_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) - A_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n-2)] \\ \times [B_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n-1) - B_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1)], \quad (C.78)$$

$$B_0(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = 2[A_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) - A_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n-2)] \\ \times [D_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n-1) - C_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1)], \quad (C.79)$$

$$C_0(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = 2[D_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2) - C_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n-2)] \\ \times [D_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n-1) - C_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1)], \quad (C.80)$$

$$D_0(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n) = 2[B_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-1) - B_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n-1)] \\ \times [D_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_1, n-2) - C_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, n-2)], \quad (C.81)$$

donde z_1 y z_2 pueden tomar los valores \tilde{z}_0^v ó \tilde{z}^μ . Para la generación n , la constante de fuerza longitudinal efectiva $\alpha(\tilde{z}_1, n)$ y las constantes izquierda $\gamma_L(\tilde{z}_1, n)$, central $\gamma_M(\tilde{z}_1, n)$ y derecha $\gamma_R(\tilde{z}_1, n)$ están dadas por

$$\alpha(\tilde{z}_1, n) = -\alpha(\tilde{z}_1, n-1)\alpha(\tilde{z}_1, n-2)\theta_0(\tilde{z}_1, n), \quad (C.82)$$

$$\gamma_L(\tilde{z}_1, n) = \gamma_L(\tilde{z}_1, n-1) + \alpha^2(\tilde{z}_1, n-1)\theta_0(\tilde{z}_1, n), \quad (C.83)$$

$$\gamma_M(\tilde{z}_1, n) = \gamma_R(\tilde{z}_1, n-1) + \gamma_L(\tilde{z}_1, n-2), \quad (C.84)$$

$$\gamma_R(\tilde{z}_1, n) = \gamma_R(\tilde{z}_1, n-2) + \alpha^2(\tilde{z}_1, n-2)\theta_0(\tilde{z}_1, n). \quad (C.85)$$

Para el caso de fronteras libres, las funciones de Green del sistema normalizado son

$$G_{L,L}(\tilde{z}_1, n) = \frac{[\tilde{z}_1 - \gamma_R(\tilde{z}_1, n)]}{[\tilde{z}_1 - \gamma_L(\tilde{z}_1, n)][\tilde{z}_1 - \gamma_R(\tilde{z}_1, n)] - \alpha^2(\tilde{z}_1, n)}, \quad (C.86)$$

$$G_{R,R}(\tilde{z}_1, n) = \frac{[\tilde{z}_1 - \gamma_L(\tilde{z}_1, n)]}{[\tilde{z}_1 - \gamma_L(\tilde{z}_1, n)][\tilde{z}_1 - \gamma_R(\tilde{z}_1, n)] - \alpha^2(\tilde{z}_1, n)}, \quad (C.87)$$

$$G_{L,R}(\tilde{z}_1, n) = \frac{-\alpha(\tilde{z}_1, n)}{[\tilde{z}_1 - \gamma_L(\tilde{z}_1, n)][\tilde{z}_1 - \gamma_R(\tilde{z}_1, n)] - \alpha^2(\tilde{z}_1, n)}. \quad (C.88)$$

Sí el sistema está conectado a dos saturadores periódicos de generación m , las condiciones son

$$G_{L,L}(\tilde{z}_1, n) = \left\{ \tilde{z}_1 - \gamma_{ML}(\tilde{z}_1, m, n) - \frac{\alpha_P^2(\tilde{z}_1, m)}{\tilde{z}_1 - \gamma_{LP}(\tilde{z}_1, m)} - \frac{\alpha^2(\tilde{z}_1, n)}{\tilde{z}_1 - \gamma_{MR}(\tilde{z}_1, m, n) - \alpha_P^2(\tilde{z}_1, m)/[\tilde{z}_1 - \gamma_{RP}(\tilde{z}_1, m)]} \right\}^{-1}, \quad (C.89)$$

$$G_{R,R}(\tilde{z}_1, n) = \left\{ \tilde{z}_1 - \gamma_{MR}(\tilde{z}_1, m, n) - \frac{\gamma_P^2(\tilde{z}_1, m)}{\tilde{z}_1 - \gamma_{RP}(\tilde{z}_1, m)} - \frac{\alpha^2(\tilde{z}_1, n)}{\tilde{z}_1 - \gamma_{ML}(\tilde{z}_1, m, n) - \alpha_P^2(\tilde{z}_1, m)/[\tilde{z}_1 - \gamma_{LP}(\tilde{z}_1, m)]} \right\}^{-1}, \quad (C.90)$$

$$G_{L,R}(\tilde{z}_1, n) = \frac{-G_{R,R}(\tilde{z}_1, n)\alpha(\tilde{z}_1, n)}{\tilde{z}_1 - \gamma_{ML}(\tilde{z}_1, m, n) - \alpha_P^2(\tilde{z}_1, m)/[\tilde{z}_1 - \gamma_{LP}(\tilde{z}_1, m)]}, \quad (C.91)$$

donde

$$\alpha_P(\tilde{z}_1, m) = -\alpha_P(\tilde{z}_1, m-1)\alpha_P(\tilde{z}_1, m-1)/[\tilde{z}_1 - \gamma_{MP}(\tilde{z}_1, m)], \quad (C.92)$$

$$\gamma_{LP}(\tilde{z}_1, m) = \gamma_{LP}(\tilde{z}_1, m-1) + \alpha_P^2(\tilde{z}_1, m-1)/[\tilde{z}_1 - \gamma_{MP}(\tilde{z}_1, m)], \quad (C.93)$$

$$\gamma_{RP}(\tilde{z}_1, m) = \gamma_{RP}(\tilde{z}_1, m-2) + \alpha_P^2(\tilde{z}_1, m-2)/[\tilde{z}_1 - \gamma_{MP}(\tilde{z}_1, m)], \quad (C.94)$$

$$\gamma_{MP}(\tilde{z}_1, m) = \gamma_{RP}(\tilde{z}_1, m-1) + \gamma_{LP}(\tilde{z}_1, m-2), \quad (C.95)$$

$$\gamma_{ML}(\tilde{z}_1, m, n) = \gamma_{RP}(\tilde{z}_1, m) + \gamma_L(\tilde{z}_1, n), \quad (C.96)$$

$$\gamma_{MR}(\tilde{z}_1, m, n) = \gamma_{LP}(\tilde{z}_1, m) + \gamma_R(\tilde{z}_1, n). \quad (C.97)$$

Las condiciones iniciales del proceso de iteración para la primera generación ($n = 1$) son

$$\alpha_P(\tilde{z}_1, 1) = \alpha, \quad \gamma_{LP}(\tilde{z}_1, 1) = \gamma_{RP}(\tilde{z}_1, 1) = \alpha, \quad (C.98)$$

$$\alpha(\tilde{z}_1, 1) = \alpha_A, \quad \gamma_L(\tilde{z}_1, 1) = \gamma_R(\tilde{z}_1, 1) = \alpha_A, \quad (C.99)$$

$$A_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 1) = B_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 1) = C_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 1) = 0, \quad D_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 1) = \alpha_A, \quad (C.100)$$

$$A(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 1) = C(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 1) = D(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 1) = I(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 1) = 0, \quad B(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 1) = 2\alpha_A^2, \quad (C.101)$$

$$F(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 1) = -\alpha_A^2, \quad J(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 1) = K(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 1) = L(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 1) = Z(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 1) = 0. \quad (C.102)$$

Las condiciones iniciales del proceso de iteración para la segunda generación ($n = 2$) son

$$\alpha_P(\tilde{z}_1, 2) = -\frac{\alpha^2}{\tilde{z}_1 - 2\alpha}, \quad \gamma_{LP}(\tilde{z}_1, 2) = \alpha + \frac{\alpha^2}{\tilde{z}_1 - 2\alpha}, \quad \gamma_{RP}(\tilde{z}_1, 2) = \alpha + \frac{\alpha^2}{\tilde{z}_1 - \alpha}, \quad (C.103)$$

$$\alpha(\tilde{z}_1, 2) = -\frac{\alpha_A\alpha_B}{\tilde{z}_1 - (\alpha_A + \alpha_B)}, \quad \gamma_L(\tilde{z}_1, 2) = \gamma_R(\tilde{z}_1, 2) = \alpha_A + \frac{\alpha_A^2}{\tilde{z}_1 - (\alpha_A + \alpha_B)}, \quad (C.104)$$

$$A_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 2) = -\frac{\alpha_A^2}{\tilde{z}_1 - (\alpha_A + \alpha_B)}, \quad B_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 2) = -\frac{\alpha_B^2}{\tilde{z}_1 - (\alpha_A + \alpha_B)}, \quad (C.105)$$

$$C_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 2) = 0, \quad D_1(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 2) = -\frac{\alpha_A\alpha_B}{\tilde{z}_1 - (\alpha_A + \alpha_B)} - \frac{\alpha_A\alpha_B}{\tilde{z}_2 - (\alpha_A + \alpha_B)}, \quad (C.106)$$

$$A(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 2) = -[\alpha(\tilde{z}_1, 2) - \alpha(\tilde{z}_2, 2)]^2 \frac{\alpha_A^2}{\alpha_B}, \quad B(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 2) = 4[\alpha^2(\tilde{z}_1, 2) + \alpha^2(\tilde{z}_2, 2)], \quad (C.107)$$

$$C(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 2) = -[\alpha(\tilde{z}_1, 2) - \alpha(\tilde{z}_2, 2)]^2 \frac{\alpha_B^2}{\alpha_A^2}, \quad D(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 2) = 2[\alpha^2(\tilde{z}_1, 2) - \alpha^2(\tilde{z}_2, 2)] \frac{\alpha_A}{\alpha_B}, \quad (\text{C.108})$$

$$F(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 2) = -[\alpha(\tilde{z}_1, 2) + \alpha(\tilde{z}_2, 2)]^2, \quad I(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 2) = 2[\alpha^2(\tilde{z}_2, 2) - \alpha^2(\tilde{z}_1, 2)] \frac{\alpha_B}{\alpha_A}, \quad (\text{C.109})$$

$$J(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 2) = \alpha(\tilde{z}_2, 2) \frac{\alpha_A}{\alpha_B}, \quad K(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 2) = -2\alpha(\tilde{z}_2, 2), \quad L(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 1) = \alpha(\tilde{z}_2, 2) \frac{\alpha_B}{\alpha_A}, \quad Z(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, 2) = 0. \quad (\text{C.110})$$

Para éstas condiciones iniciales, se redefinió α_A por α_A/M , α_B por α_B/M y α por α/M . Cabe mencionar que las ecuaciones de los métodos de renormalización electrónico y fonónico no son exactamente iguales ya que sus ecuaciones de Dyson correspondientes a la de generación n [ecuaciones (3.53) y (3.66)] no tienen la misma forma funcional, además las condiciones iniciales en ambos casos son diferentes pues las integrales de salto son de naturaleza negativa, mientras que las constantes de fuerza longitudinales son positivas.

Apéndice D Artículo Publicado

Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 46, No. 5, 2017
DOI: 10.1007/s11664-016-4946-y
© 2016 The Minerals, Metals & Materials Society



Improving Thermoelectric Properties of Nanowires Through Inhomogeneity

J. EDUARDO GONZÁLEZ,¹ VICENTA SÁNCHEZ,² and CHUMIN WANG^{1,3}

1.—Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, Mexico. 2.—Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, Mexico. 3.—e-mail: chumin@unam.mx

Inhomogeneity in nanowires can be present in the cross-section and/or by breaking the translational symmetry along the nanowire. In particular, the quasiperiodicity introduces an unusual class of electronic and phononic transport with a singular continuous eigenvalue spectrum and critically localized wave functions. In this work, the thermoelectricity in periodic and quasiperiodically segmented nanobelts and nanowires is addressed within the Boltzmann formalism by using a real-space renormalization plus convolution method developed for the Kubo–Greenwood formula, in which tight-binding and Born models are, respectively, used for the calculation of electric and lattice thermal conductivities. For periodic nanowires, we observe a maximum of the thermoelectric figure-of-merit (ZT) in the temperature space, as occurred in the carrier concentration space. This maximum ZT can be improved by introducing into nanowires periodically arranged segments and an inhomogeneous cross-section. Finally, the quasiperiodically segmented nanowires reveal an even larger ZT in comparison with the periodic ones.

Key words: Thermoelectricity, Kubo–Greenwood formula, real-space renormalization method, nanowire heterostructures

INTRODUCTION

The direct conversion between thermal and electrical energies by thermoelectric devices has attracted great attention in recent years. Low-dimensional materials seem to be promising candidates for high-performance thermoelectric devices, whose efficiency is determined by the dimensionless figure-of-merit defined as $ZT \equiv (\sigma S^2 T) / (\kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{ph}})$, where the Seebeck coefficient (S), electrical conductivity (σ), electronic (κ_{el}) and phononic (κ_{ph}) thermal conductivities can be calculated by using the Boltzmann formalism.¹ The inherent correlation between these thermoelectric quantities makes difficult to improve the value of ZT .

In general, the Seebeck coefficient (S) is proportional to the average transported electron energy relative to the chemical potential (μ), i.e., $S \propto \langle E - \mu \rangle$.² Thus, S is null for μ located at the

center of a symmetric electronic band. When μ moves towards the band edges in a three-dimensional system, the magnitude of S grows and σ diminishes. The combination of these two trends leads to the existence of a maximum ZT in the carrier concentration space.³

In the temperature space, the power factor (σS^2) is null at zero temperature, since σ or S is, respectively, nil for μ located outside or inside the electronic band. Hence, the power factor increases with T in the low-temperature regime, because it is a positively defined quantity. This trend has been observed in single nanowires.^{4,5} For the extreme high-temperature limit, both electrons and holes of a semiconductor have contributions to S with different sign and almost the same magnitude, leading to a significant reduction of the Seebeck coefficient. Consequently, a maximum ZT is often observed in the temperature space.⁶

This maximum ZT can be improved by reducing the cross-section of a nanowire, as reported by many

(Received June 2, 2016; accepted September 7, 2016; published online October 14, 2016)

theoretical⁷ and experimental⁸ studies, where a rapid growth of the power factor with the reduction of cross-section area is observed. On the other hand, nanowire (NW) heterostructures constitute another important alternative to improve thermoelectric properties, because the phonon scattering at the compositional interfaces leads to a lower lattice thermal conductivity.⁹ For example, $M_2O_3(\text{ZnO})_n$ ($M = \text{In, Ga, Fe}$) segmented nanowires reveal the importance of segmentation in nanowires.¹⁰ In fact, a quasiperiodic arrangement of these segments following the Fibonacci sequence could induce interesting changes in the thermoelectric properties of a nanowire, since its energy spectrum is singular continuous on a Cantor set of zero Lebesgue measure¹¹ whose wavefunctions are critical and self-similarly localized in the real space.¹² In this article, we analyze the dependence of ZT on the temperature, carrier concentration, cross-section area and longitudinal inhomogeneity of a nanowire, by using the Boltzmann and Kubo–Greenwood formalisms and a previously developed renormalization plus convolution method.

In order to isolate the effects of long-range quasiperiodic order on thermoelectric properties, we will carry out this analysis by means of a simple single-electron tight-binding Hamiltonian and a first-neighbor Born model on cubically structured nanowires, without considering the electron–electron and electron–phonon interactions nor the anharmonicity. This kind of electronic Hamiltonians has been successfully used in the description of electronic properties of semiconductors,¹³ while its vibrational behavior derived from covalent bonds can be properly reproduced by the nearest-neighbor Born model including central and non-central forces.^{14,15} Despite the simplicity of this semi-empirical model, its results can be extended beyond the analyzed parameters, as discussed in “Analysis of Parameter Dependence”.

THE MODEL

Based on the Boltzmann formalism and the Kubo–Greenwood formula, thermoelectric quantities can be calculated through^{16,17}

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{ph}}}, \quad (1)$$

$$\sigma(\mu, T) = e^2 L_0(\mu, T), \quad (2)$$

$$S(\mu, T) = -\frac{L_1(\mu, T)}{|e| T L_0(\mu, T)}, \quad (3)$$

and

$$\kappa_{\text{el}}(\mu, T) = \frac{L_2(\mu, T)L_0(\mu, T) - L_1^2(\mu, T)}{T L_0(\mu, T)}, \quad (4)$$

where

$$L_n(\mu, T) = \frac{-2\hbar}{\pi m^2 \Omega} \int_{-\infty}^{\infty} dE (E - \mu)^n \frac{\partial f}{\partial E} \text{Tr} \left\{ \hat{p}_x \tilde{G}(E) \hat{p}_x \tilde{G}(E) \right\}, \quad (5)$$

being Ω the system volume, \hat{p}_x the projection of momentum operator along the nanowire, $f(E) = \{1 + \exp[(E - \mu)/(k_B T)]\}^{-1}$ the Fermi-Dirac distribution with chemical potential μ and temperature T , $\tilde{G}(E) = G^+(E) - G^-(E)$ the discontinuity of Green’s functions with $G^+(E)$ and $G^-(E)$ being the retarded and advanced single-electron Green’s functions, respectively.¹⁸

On the other hand, the lattice thermal conductivity (κ_{ph}) can be calculated by using the Kubo–Greenwood formula for phonons given by^{19,20}

$$\kappa_{\text{ph}}(T) = \frac{-2\hbar^2}{\pi \Omega k_B} \sum_l \int_0^{\infty} d\omega \frac{\omega^2 e^{\hbar\omega/k_B T}}{T^2 (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \text{Tr} \left\{ A_x \tilde{G}_{\text{ph}}(\omega) A_x \tilde{G}_{\text{ph}}(\omega) \right\}_l, \quad (6)$$

where the summation of l is over the longitudinal (L) and transversal (T) modes, $\tilde{G}_{\text{ph}}(\omega)$ is the discontinuity of phononic Green’s functions determined by $(M\omega^2 I - \Phi)G_{\text{ph}}(\omega) = I$ and the elements of matrix A_x are $[A_x]_{vv'}(l, j) \equiv \frac{1}{2}(R_l - R_j)_x \Phi_{vv'}(l, j)$, being M the atomic mass, I the matrix identity and $\Phi_{vv'}(l, j) = \partial^2 V_{lj} / \partial u_v(l) \partial u_{v'}(j)$ the dynamic matrix. The interaction potential (V_{lj}) between nearest-neighbor atoms l and j in the Born model is given by¹⁵ $V_{lj} = \frac{1}{2}(\alpha - \beta)|[u(l) - u(j)] \cdot \hat{n}_{lj}|^2 + \frac{1}{2}\beta|[u(l) - u(j)]|^2$, where $u(j)$ is the displacement of atom j with respect to its equilibrium position, α and β are the central and non-central restoring force constants, respectively. The unitary vector \hat{n}_{lj} indicates the bond direction between atoms l and j . Notice that in this article the temperature dependence of thermoelectric properties arises from the statistical factors in Eqs. 5 and 6, while the electronic band structure is independent on the carrier concentration determined by the position of chemical potential.

Let us consider a single-band tight-binding Hamiltonian (\hat{H}) with null on-site self-energies given by $\hat{H} = \sum_{\langle l, j \rangle} \{t_{lj}|l\rangle\langle j| + t_{jl}|j\rangle\langle l|\}$, where $t_{lj} = t_{jl}$ is the nearest-neighbor hopping integral. For the sake of simplicity, a uniform bond length (a) is taken and $\hat{p}_x = \frac{im}{\hbar} [\hat{H}, x] = \frac{im a}{\hbar} \sum_l \{t_{l, l+1}|l\rangle\langle l+1| - t_{l-1, l}|l\rangle\langle l-1|\}$. For a cubically structured nanowire with planar defects, the Hamiltonian \hat{H} and the dynamic matrix Φ are separable, i.e., $\hat{H} = \hat{H}_{\parallel} \otimes \hat{I}_{\perp} + \hat{I}_{\parallel} \otimes \hat{H}_{\perp}$, where \hat{H}_{\parallel} (\hat{I}_{\parallel}) and \hat{H}_{\perp} (\hat{I}_{\perp}) are Hamiltonians (identity matrices) of the parallel and perpendicular subsystems, respectively. The convolution theorem can be expressed as²¹

$$\begin{aligned} & \text{Tr}\left(\hat{p}_x \tilde{G}(E) \hat{p}_x \tilde{G}(E)\right) \\ &= \sum_{\lambda} \text{Tr}\left(\hat{p}_x \tilde{G}^{\parallel}(E - E_{\lambda}) \hat{p}_x \tilde{G}^{\parallel}(E - E_{\lambda})\right) \end{aligned} \quad (7)$$

for electrons and

$$\begin{aligned} & \text{Tr}\left\{A_x \tilde{G}_{\text{ph}}(\omega^2) A_x \tilde{G}_{\text{ph}}(\omega^2)\right\}_l \\ &= \sum_{\lambda} \text{Tr}\left\{A_x \tilde{G}_{\text{ph}}^{\parallel}(\omega^2 - \omega_{\lambda}^2) A_x \tilde{G}_{\text{ph}}^{\parallel}(\omega^2 - \omega_{\lambda}^2)\right\}_l \end{aligned} \quad (8)$$

for phonons, where E_{λ} and $M\omega_{\lambda}^2$ are eigenvalues of \hat{H}_{\perp} and Φ_{\perp} , respectively. In this article, we only analyze the bond problem, i.e., nanowires with null self-energies and a constant atomic mass (M).

PERIODIC NANOWIRES

For cubically structured periodic NW of $N_{\parallel}N_{\perp}$ atoms connected to two semi-infinite periodic NW leads with hopping integrals t and Born central (α) and non-central (β) interactions, analytical solutions of thermoelectric quantities can be found, since the traces of Eqs. 7 and 8 for a periodic NW with square cross-section of N_{\perp} atoms are, respectively, given by,²²

$$\begin{aligned} & \text{Tr}\left\{\hat{p}_x \tilde{G}(E) \hat{p}_x \tilde{G}(E)\right\} \\ &= \sum_{\lambda} [\Theta(E - E_{\lambda} + 2|t|) - \Theta(E - E_{\lambda} - 2|t|)] \\ & (N_{\parallel} - 1)^2 a^2 m^2 / (2\hbar^2) \end{aligned} \quad (9)$$

and

$$\begin{aligned} & \text{Tr}\left\{A_x \tilde{G}_{\text{ph}}(\omega^2) A_x \tilde{G}_{\text{ph}}(\omega^2)\right\}_l \\ &= - \sum_{\lambda} \left[[1 - \Theta(\omega^2 - \omega_{\lambda}^2 - 4\omega_t^2)] (N_{\parallel} - 1)^2 a^2 / 8 \right], \end{aligned} \quad (10)$$

where $\Theta(x)$ is the Heaviside step function, ω_t^2 could be $\omega_{\alpha}^2 = \alpha/M$ for longitudinal or $\omega_{\beta}^2 = \beta/M$ for transversal vibrational modes,

$$\begin{aligned} E_{\lambda} &= -2|t| \left\{ \cos \left[m\pi / (N_{\perp}^{1/2} + 1) \right] \right. \\ & \left. + \cos \left[n\pi / (N_{\perp}^{1/2} + 1) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \omega_{\lambda_L}^2 &= 2\omega_{\beta}^2 \left\{ 2 - \cos \left[(m-1)\pi / N_{\perp}^{1/2} \right] \right. \\ & \left. - \cos \left[(n-1)\pi / N_{\perp}^{1/2} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (12)$$

and

$$\begin{aligned} \omega_{\lambda_T}^2 &= 2\omega_{\alpha}^2 \left\{ 1 - \cos \left[(m-1)\pi / N_{\perp}^{1/2} \right] \right\} \\ & + 2\omega_{\beta}^2 \left\{ 1 - \cos \left[(n-1)\pi / N_{\perp}^{1/2} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (13)$$

being $m = 1, 2, \dots, N_{\perp}^{1/2}$ and $n = 1, 2, \dots, N_{\perp}^{1/2}$.

In Fig. 1, we show (a–d) the electronic density of states $\text{DOS}(\mu) = -\frac{1}{\pi} \sum_j \text{Im} [G_j^+(\mu)]$ (blue lines) and (a'–d') the zero-temperature electrical conductance $g(\mu) = \sigma(\mu)\Omega_{\perp}/\Omega_{\parallel}$ (red lines) normalized by the quantum conductance $g_0 = 2e^2/h$ as functions of the chemical potential (μ) for (a,a') a periodic chain, (b,b') a periodic nanobelt with cross-section of 7×1 atoms, and periodic nanowires with cross-sections of (c,c') 7×3 and (d,d') 7×5 atoms, whose structures are schematically presented in the respective figures (a''–d''). All these nanostructures have a length of $N_{\parallel} = 100663297$ atoms connected to two semi-infinite periodic leads with the same cross-section and Hamiltonian parameters of the system. The figures of this section correspond to periodic nanostructures with null self-energies, hopping integral $t = -1$ eV, atomic mass $M = 4.81381 \times 10^{-26}$ kg, central and non-central restoring force constants $\alpha = 100$ N/m and $\beta = 20$ N/m, respectively. These vibrational parameters are close to those of crystalline silicon¹⁵ and lead to $\hbar\omega_{\alpha} = 30$ meV. The imaginary part of energy used in this article has been $\eta = 10^{-3}|t|$ for DOS and $\eta = 10^{-3}|t|/N_{\parallel}$ for conductance. Observe the quantized conductance steps present in these periodic nanostructures and its number grows with the cross-section area. Furthermore, in DOS spectra, the van Hove singularity is found at the edge of each step.

In Fig. 2, we show (a, a', a'') the density of states (DOS) (gray lines) and electrical conductivity (σ) normalized by $\sigma_0 = e^2\Omega_{\parallel}/(a\pi\hbar)$ of a periodic chain, (b, b', b'') Seebeck coefficient (S) normalized by $S_0 = -k_B/|e|$, (c, c', c'') thermal conductivity by electrons (κ_{el}), (d, d', d'') lattice thermal conductivity (κ_{ph}) normalized by $\kappa_0 = k_B\omega_{\alpha}\Omega_{\parallel}/(2a\pi)$ of a periodic chain, and (e, e', e'') ZT as functions of chemical potential (μ) for the same periodic (a–e) nanobelt, (a'–e') nanowire with cross-section of 7×3 atoms and (a''–e'') nanowire with cross-section of 7×5 atoms as in Fig. 1. The temperature (T) dependence of these thermoelectric properties is exhibited in Fig. 3 for the same nanostructures analyzed in Fig. 2, where the chemical potentials are chosen at $\mu_{\text{out}} = E_c - 0.01$ eV and $\mu_{\text{in}} = E_c + 0.01$ eV, being band edges at $E_c = -3.84776$ eV, $E_c = -5.26197$ eV and $E_c = -5.57981$ eV, respectively, for the periodic nanobelt with cross-section of 7×1 , and nanowires with cross-sections of 7×3 and 7×5 atoms.

Observe that the electrical (σ) and thermal conductivities (κ_{el} and κ_{ph}) in Fig. 2 diminish with the growth of cross-section area, due to the quantum interference between conduction channels. For a given temperature, the Seebeck coefficient (S) linearly increases when μ moves away from the band edge and this linear dependence has a weak influence of the cross-section area. Furthermore, maximum values of ZT are found, as a consequence of the growth of σ and the decay of S when μ increases, and

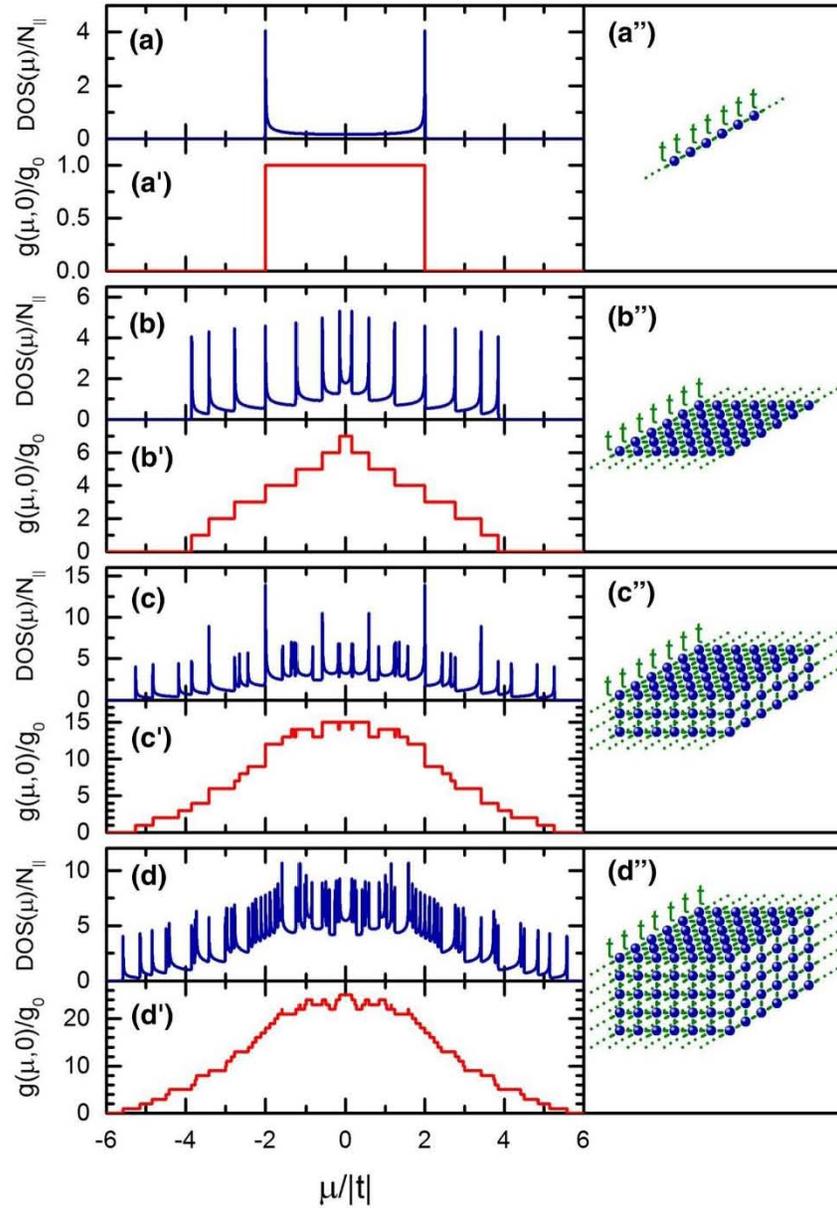


Fig. 1. (a–d) Density of states (DOS) (blue lines) and (a'–d') zero-temperature electrical conductance (g) (red lines) as functions of chemical potential (μ) for (a, a') a periodic chain, (b, b') a periodic nanobelt, and periodic nanowires with cross-sections of (c, c') 7×3 and (d, d') 7×5 atoms, whose structure sketches are, respectively, shown in (a''–d'') (Color figure online).

their locations go away from the band edge when the temperature increases.

Figure 3 exhibit thermoelectric properties obtained from the same nanobelt and nanowires of Fig. 2, now versus the temperature (T). Observe the metallic (blue triangles) and semiconducting (magenta circles) behaviors of the electrical

conductivity (σ), when the chemical potential (μ) is, respectively, placed inside ($\mu_{\text{in}} = E_c + 0.01|t|$) and outside ($\mu_{\text{out}} = E_c - 0.01|t|$) the electronic band. In fact, the thermal conductivity by electrons (κ_{el}) is related to σ through the Wiedemann-Franz law given by $\kappa_{\text{el}} = \pi^2 k_B^2 \sigma T / (3e^2)$ when $\mu = \mu_{\text{in}}$. Furthermore, the thermal conductivity by phonons (κ_{ph})

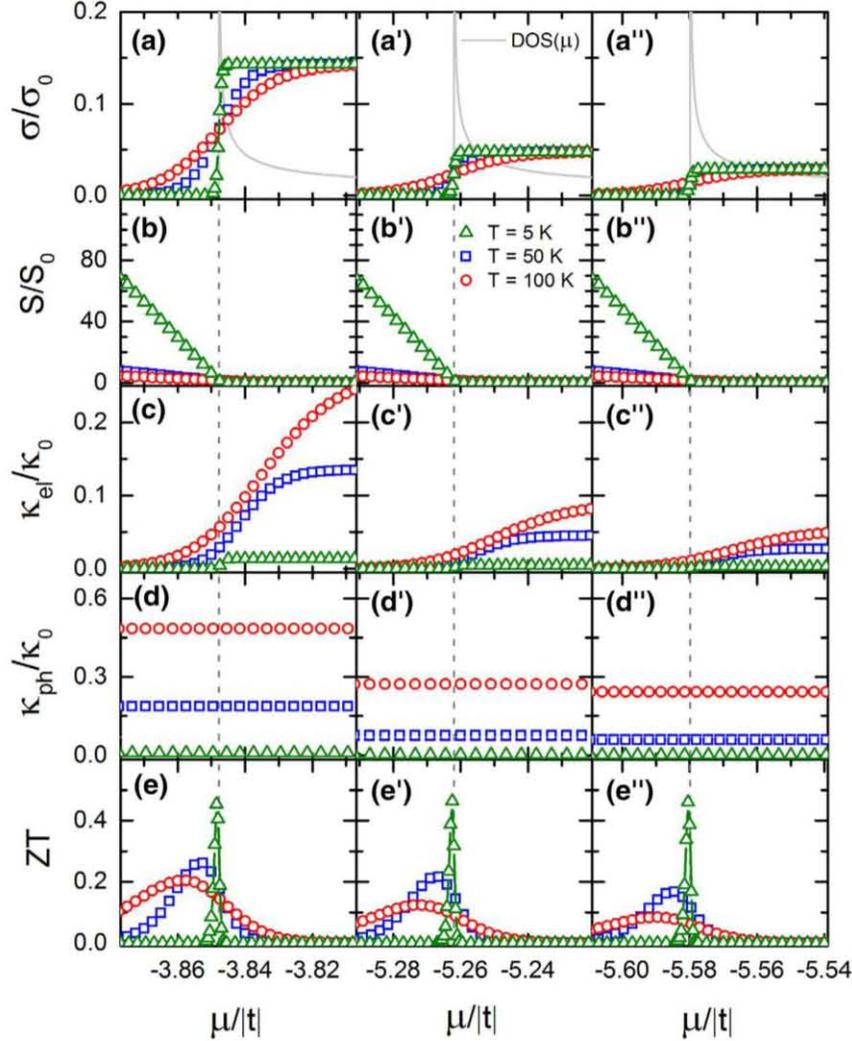


Fig. 2. (a, a', a'') Density of states (DOS) and electrical conductivity (σ), (b, b', b'') Seebeck coefficient (S), (c, c', c'') thermal conductivity by electrons (κ_{el}), (d, d', d'') thermal conductivity by phonons (κ_{ph}), and (e, e', e'') figure-of-merit (ZT) as functions of chemical potential (μ) for periodic nanobelt and nanowires with cross-sections of (a-e) 7×1 , (a'-e') 7×3 , and (a''-e'') 7×5 atoms.

grows with T , the Seebeck coefficient (S) decreases with T , and the maxima of ZT in the temperature space diminish with the growth of cross-section area, when $\mu = \mu_{out}$.

SEGMENTED NANOWIRES

In this section, we study segmented nanobelts and nanowires with two types of blocks, A and B , which can be periodic or quasiperiodically arranged, as respectively shown in Fig. 4a-d and a'-d'. For the quasiperiodic case, these blocks are ordered following the Fibonacci sequence (F) defined by the

addition rule given by $F(n) = F(n-1) \oplus F(n-2)$, where n is the generation number and \oplus indicates the catenation process. If $F(1) = A$ and $F(2) = AB$, the Fibonacci chain of generation four is $F(4) = ABAAB$.

For this study, we chose blocks of three bonds, which can be characterized by hopping integrals (t_A , t_B) or by central (α_A , α_B) and non-central (β_A , β_B) restoring force constants, when the electronic or phononic transport is addressed. The studied nanobelts and nanowires have inhomogeneous cross-sections with non-constant hopping integrals (t_n^x and t_n^y) placed in such a way that maintains the mirror

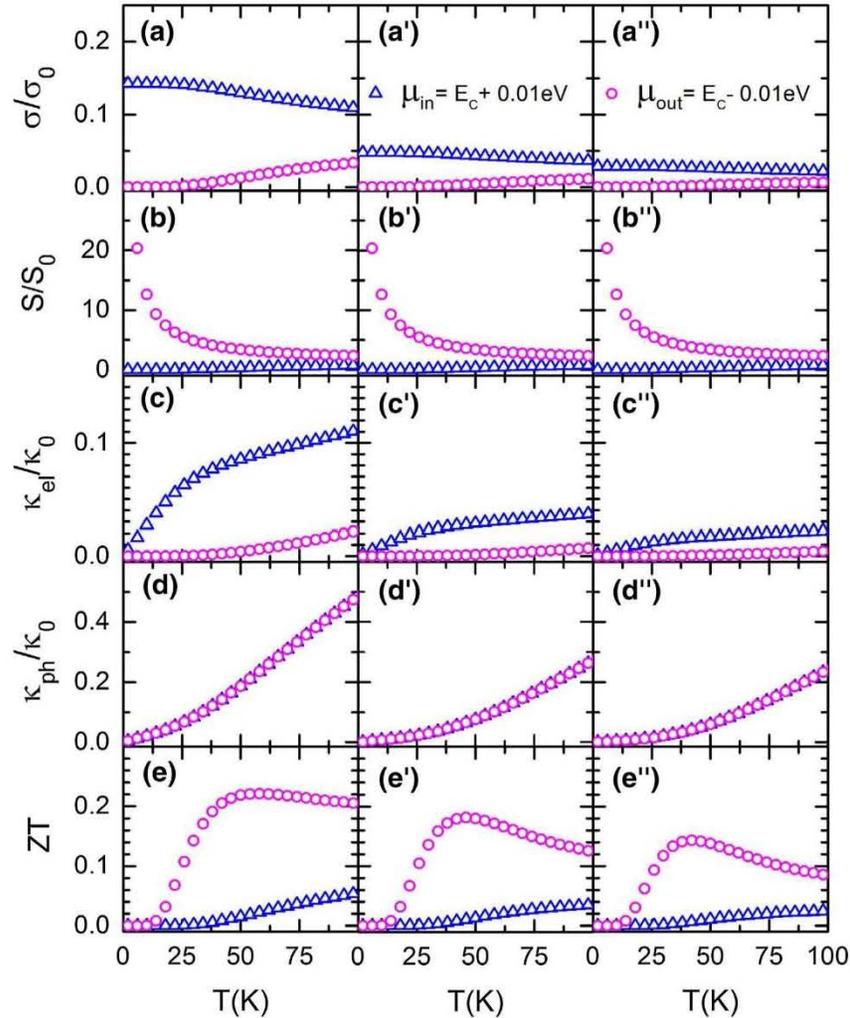


Fig. 3. Temperature (T) dependence of (a, a', a'') electrical conductivity (σ), (b, b', b'') Seebeck coefficient (S), (c, c', c'') thermal conductivity by electrons (κ_{el}), (d, d', d'') thermal conductivity by phonons (κ_{ph}), and (e, e', e'') figure-of-merit (ZT) for periodic nanobelt and nanowires with cross-sections of (a–e) 7×1 , (a'–e') 7×3 , and (a''–e'') 7×5 atoms.

symmetry along both x and y directions, as illustrated in Fig. 4.

Figure 5 shows the electronic density of states (DOS) (blue lines) and the zero-temperature electrical conductance (g) (red lines) versus the chemical potential (μ) for (a–d) periodically and (a'–d') quasiperiodically segmented (a, a') single chains, (b, b') nanobelts with cross-section of 7×1 atoms, and nanowires with cross-sections of (c, c') 7×3 and (d, d') 7×5 atoms, whose atomic ordering is sketched in Fig. 4. The numerical calculations were performed by taking $t_A = 0.3t$, $t_B = t$, $\alpha_A = 0.3\alpha$, $\alpha_B = \alpha$, $\beta_A = 0.3\beta$, $\beta_B = \beta$ and a uniform atomic mass $M = 4.81381 \times 10^{-26}$ kg, where $t = -1$ eV is the hopping integral, $\alpha = 100$ N/m and $\beta = 20$ N/m are,

respectively, central and non-central restoring force constants of the periodic leads.

The analyzed nanobelts and nanowires in Fig. 5 have an inhomogeneous cross-section, whose atoms are connected by hopping integrals $t_j^v = c_j^v t$, central $\alpha_j^v = c_j^v \alpha$ and non-central $\beta_j^v = c_j^v \beta$ restoring force constants, where $j = 1, 2, \text{ or } 3$ and $v = x$ or y with $c_1^x = 1.249$, $c_2^x = 0.855$, $c_3^x = 0.579$, $c_1^y = 0.365$, $c_2^y = 0.517$, and $c_3^y = 0.632$. The periodically segmented nanostructures have a length of $N_{||} = 100663297$ atoms and quasiperiodic ones have a length of $N_{||} = 117264509$ atoms corresponding to generation $n = 36$. Notice the multiband structure in Fig. 5a–d, which are related to the periodic

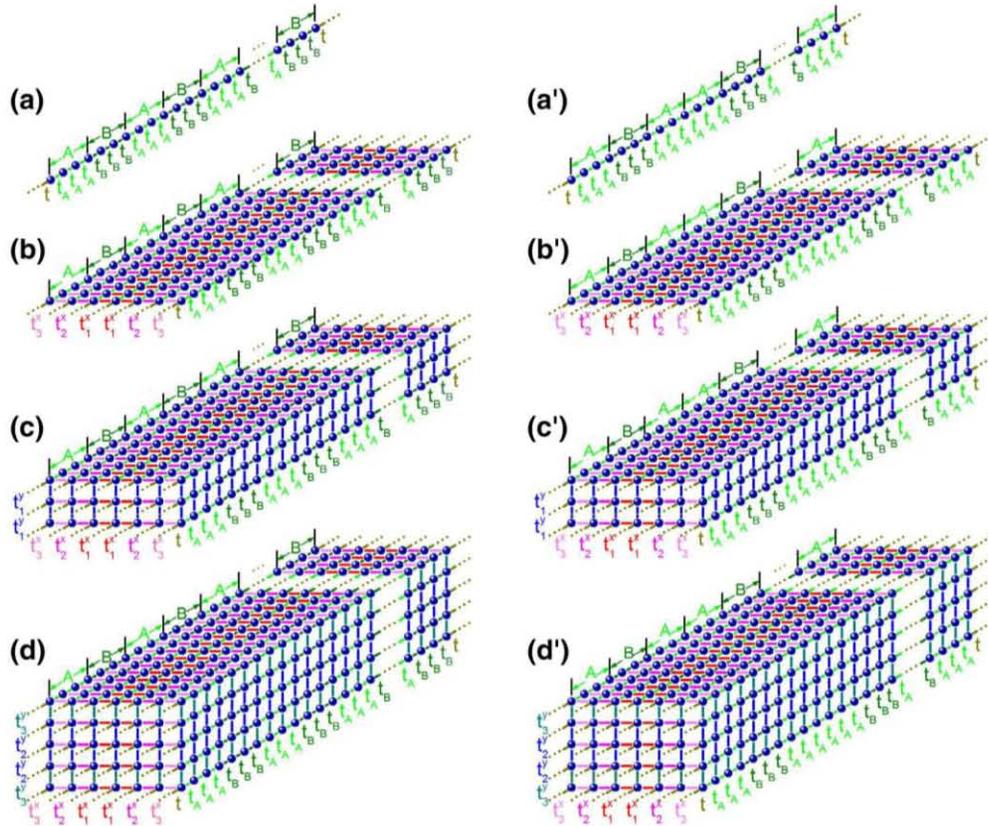


Fig. 4. Schematic representation of (a–d) periodic and (a’–d’) quasiperiodically segmented nanostructures, being (a, a’) single chains, (b, b’) nanobelts with cross-section of 7×1 atoms, (c, c’) and (d, d’) nanowires with cross-sections of 7×3 and 7×5 atoms, respectively. Both segments, A and B, contain three bonds characterized by hopping integrals t_A or t_B . The cross-sections have non-constant hopping integrals distributed by keeping the mirror symmetry.

segmentation. For example, there are six electronic bands in Fig. 5a, which is originated by folding the first Brillouin zone of a non-segmented linear chain with a new lattice constant $\tilde{a} = 6a$.²³ Moreover, the values of hopping integral in the cross-section were chosen in order to preserve true band gaps around the spectrum center ($\mu = 0$) in Fig. 5b–d. For the quasiperiodic case, at the spectrum center of Fig. 5a’ there is a narrow band containing a transparent state²⁴ surrounded by two band gaps, and such feature is almost preserved in Fig. 5b’–d’. In general, the conductance peaks of quasiperiodic systems are smaller than those of periodic ones, due to the absence of translational symmetry. However, this reduction of electrical conductance does not necessarily imply a worse thermoelectric efficiency.

In Fig. 6, we show (a, a’, a’’) the density of states (DOS) (gray lines) and electrical conductivity (σ), (b, b’, b’’) Seebeck coefficient (S), (c, c’, c’’) thermal conductivity by electrons (κ_{el}), (d, d’, d’’) lattice thermal conductivity (κ_{ph}), and (e, e’, e’’) ZT as

functions of chemical potential (μ) for the same periodically segmented (a–e) nanobelts and nanowires with cross-sections of (a’–e’) 7×3 and (a’’–e’’) 7×5 atoms as in Fig. 5, at temperatures of 5 K (green triangles), 50 K (blue squares) and 100 K (red circles). The dashed lines in these figures indicate the electronic band edges.

Notice that in Fig. 6 the values of σ , S and κ_{el} are unchanged when the cross-section area grows, in contrast to the clear reduction of κ_{ph} , as occurred in Fig. 2a–a’’, c–c’’ and d–d’’ for periodic nanobelts and nanowires without segmentation. These collective behavior leads to an increase of the maximum values of ZT when the cross-section area goes up. These maxima are located out of the electronic band and approach to the band edge located at $E_c = -0.348652$ eV when the temperature diminishes.

Figure 7 exhibit the thermoelectric properties versus temperature (T) for the same nanobelts and nanowires analyzed in Fig. 6. The chemical

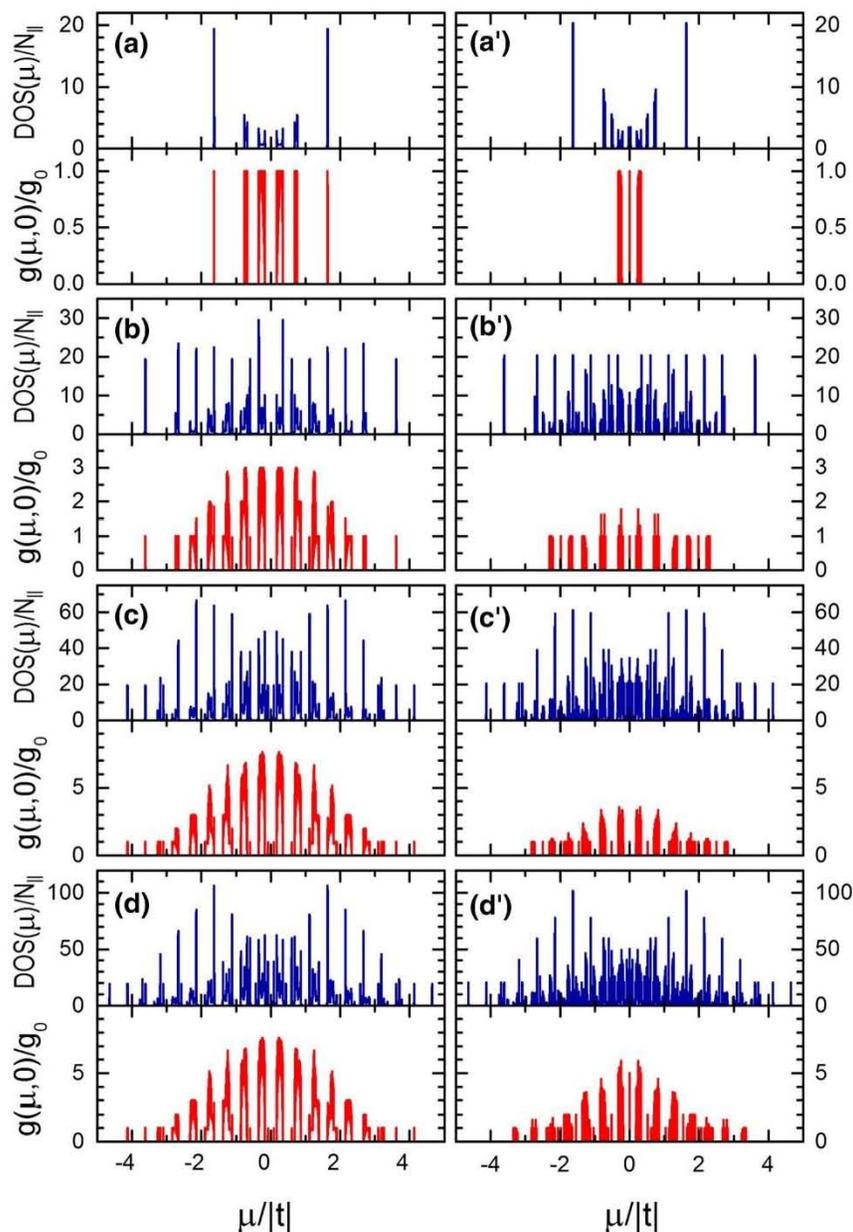


Fig. 5. Density of states (DOS) (blue lines) and zero-temperature electrical conductance (g) (red lines) versus chemical potential (μ) for (a–d) periodic and (a'–d') quasiperiodically segmented (a, a') single chains, (b, b') nanobelts with a cross-section of 7×1 atoms, and nanowires with cross-sections of (c, c') 7×3 and (d, d') 7×5 atoms (Color figure online).

potentials (μ) were chosen for $\mu_{\text{in}} = E_c + 0.01$ eV (blue triangles) and $\mu_{\text{out}} = E_c + 0.01$ eV (magenta circles) for the same band edge of Fig. 6. Notice the growth of ZT from 0.2 of Fig. 3 to almost unity and its enhancement with the cross-section area, when the segmentation and inhomogeneous cross-section are introduced, in spite of the qualitative likeness between Figs. 3 and 7.

In Fig. 8, the same thermoelectric properties of Fig. 6 are exhibited as functions of the chemical potential (μ) for quasiperiodically segmented (a–e) nanobelts and nanowires with cross-sections of (a'–e') 7×3 and (a''–e'') 7×5 atoms sketched in Fig. 4b'–d'. The analyzed band edge is located at $E_c = -0.33234$ eV. Observe the fluctuation of the electrical conductivity (σ) at 5 K around

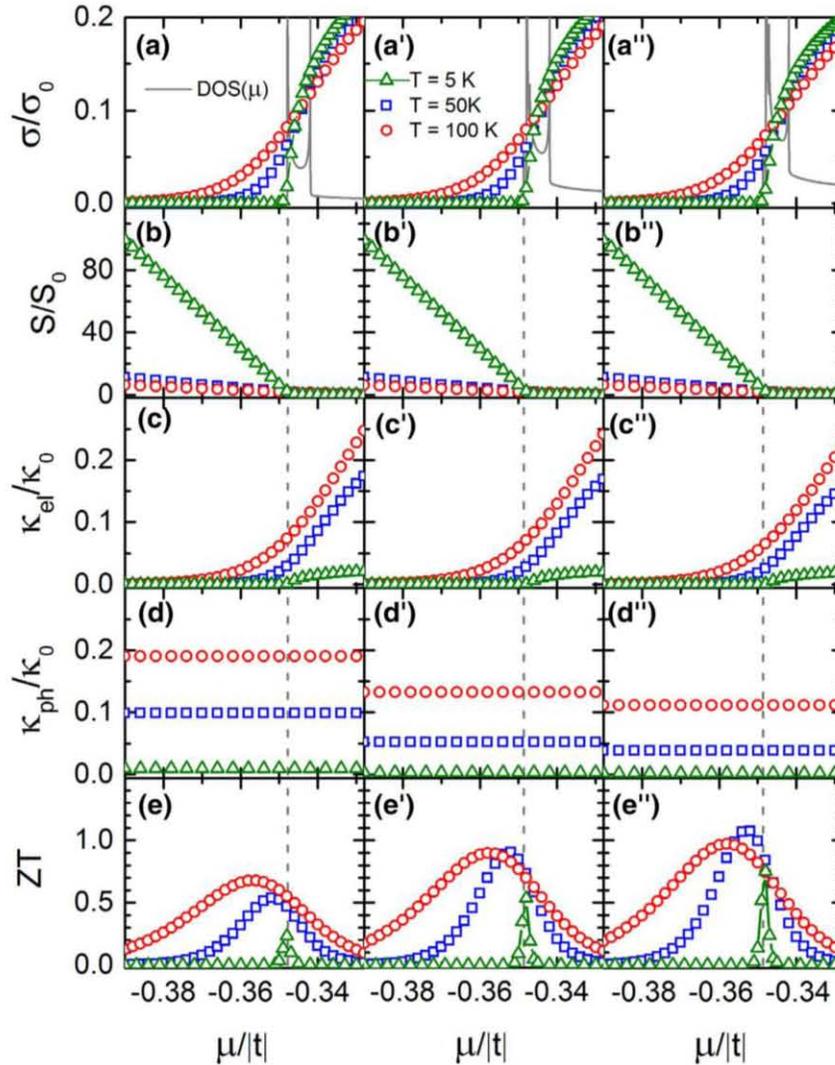


Fig. 6. (a, a', a'') Density of states (DOS) and electrical conductivity (σ), (b, b', b'') Seebeck coefficient (S), thermal conductivities by (c, c', c'') electrons (κ_{el}) and (d, d', d'') phonons (κ_{ph}), and (e, e', e'') figure-of-merit (ZT) as functions of chemical potential (μ) for periodically segmented nanobelts and nanowires with inhomogeneous cross-sections of (a-e) 7×1 , (a'-e') 7×3 , and (a''-e'') 7×5 atoms.

$\mu = -0.32$ eV, consistent with the density of states spectra (solid gray lines). These fluctuations caused by a dense distribution of bands and gaps smooth out as the temperature grows. Moreover, we note an additional increase of 20% in the maximum ZT at 100 K, mainly due to the reduction of thermal conductivities.

Figure 9 show the temperature dependence of thermoelectric properties corresponding to quasiperiodically segmented nanostructures of Fig. 8. The analyzed chemical potentials (μ) were $\mu_{in} = E_c + 0.01$ eV (blue triangles) and $\mu_{out} = E_c -$

0.01 eV (magenta circles) with $E_c = -0.33234$ eV. In contrast to Fig. 7, ZT for μ_{in} is close to that for μ_{out} , raised from a neither metallic nor semiconductor temperature dependence of σ . Also, we observe an almost linear growth of ZT with temperature around 100 K, which suggests a possible larger ZT close to the room temperature.

ANALYSIS OF PARAMETER DEPENDENCE

There are essentially four parameters in the electronic and vibrational Hamiltonians of periodic

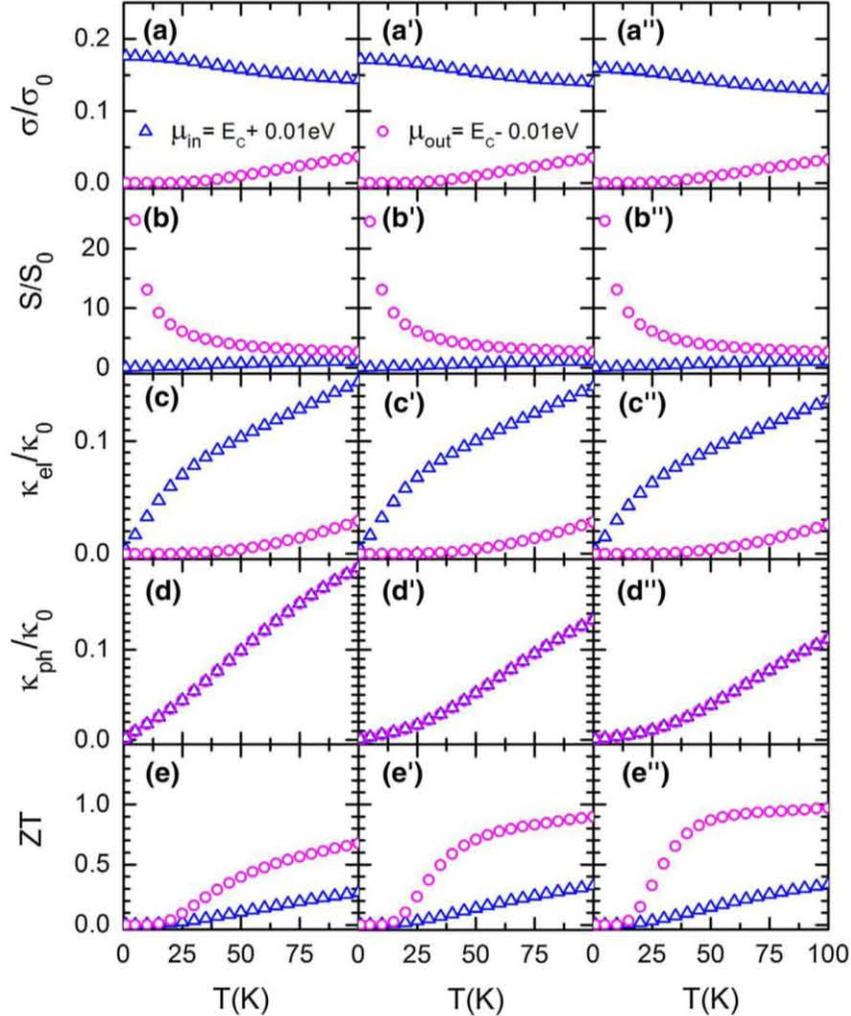


Fig. 7. Temperature (T) dependence of (a, a', a'') electrical conductivity (σ), (b, b', b'') Seebeck coefficient (S), thermal conductivities by (c, c', c'') electrons (κ_{el}) and (d, d', d'') phonons (κ_{ph}), and (e, e', e'') figure-of-merit (ZT) for periodically segmented nanobelt and nanowires with cross-sections of (a–e) 7×1 , (a'–e') 7×3 , and (a''–e'') 7×5 atoms.

systems and they are the hopping integral (t), atomic mass (M), central (α) and non-central (β) restoring force constants. Actually, the results only depend on two normalized ones $\hbar\omega_\alpha/|t|$ and $\hbar\omega_\beta/|t|$, where $\omega_\alpha = \sqrt{\alpha/M}$ and $\omega_\beta = \sqrt{\beta/M}$. In Fig. 10, the room-temperature ($T = 300$ K) thermoelectric ZT is plotted as a function of these normalized parameters for $t_A/t_B = 1, 0.5$, and 0.3 . In the last two cases, quasiperiodically segmented nanowires with cross-section of 7×5 atoms are considered, as in Fig. 8. Notice a general enhancement of ZT in Fig. 10 with the quasiperiodicity strength, i.e., ZT grows when the ratio t_A/t_B moves away from the periodic case

with $t_A/t_B = 1$, and a similar dependence of ZT on $\hbar\omega_\alpha/|t|$ and $\hbar\omega_\beta/|t|$ for the three analyzed cases. Observe also the existence of two maximums of ZT located at $\hbar\omega_\alpha \approx \hbar\omega_\beta \rightarrow 0$ and at $\hbar\omega_\alpha \approx \hbar\omega_\beta \approx 0.1|t|$ for each value of t_A/t_B , where the first one is due to the vanish of lattice thermal conductivity. The second maximum of ZT at $\hbar\omega_\alpha \approx \hbar\omega_\beta \approx 0.1|t|$ is originated from the increase of the vibrational band width when $\hbar\omega_\alpha$ and $\hbar\omega_\beta$ grow, whose phononic DOS(ω^2) and $\text{Tr}\{A_x \tilde{G}_{ph}(\omega^2) A_x \tilde{G}_{ph}(\omega^2)\}_l$ for the periodic case are similar to those shown in Fig. 1d.²² In other words, the growth of $\hbar\omega_\alpha$ and $\hbar\omega_\beta$ leads to a

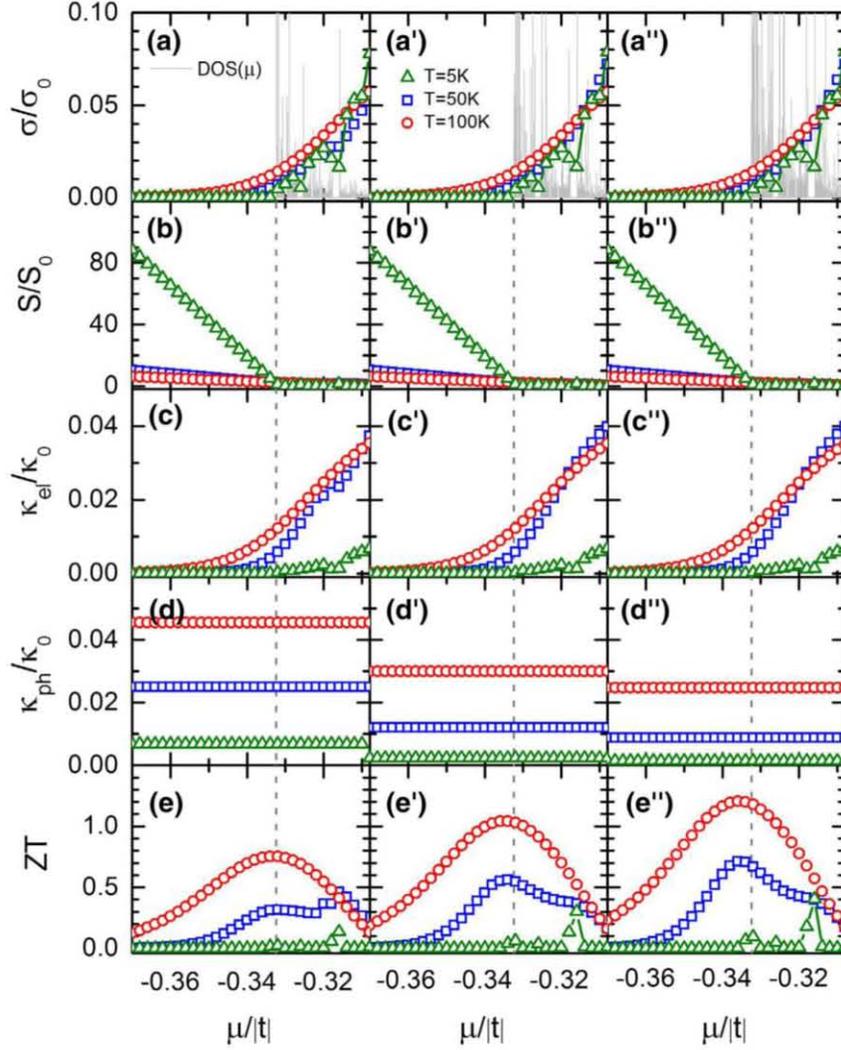


Fig. 8. (a, a', a''). Density of states (DOS) and electrical conductivity (σ), (b, b', b'') Seebeck coefficient (S), (c, c', c'') thermal conductivity by electrons (κ_{el}), (d, d', d'') thermal conductivity by phonons (κ_{ph}), and (e, e', e'') figure-of-merit (ZT) as functions of chemical potential (μ) for quasiperiodically segmented nanobelts and nanowires with inhomogeneous cross-sections of (a-e) 7×1 , (a'-e') 7×3 , and (a''-e'') 7×5 atoms.

shift of the maximum of both phononic DOS and $\text{Tr}\{A_x \tilde{G}_{ph}(\omega^2) A_x \tilde{G}_{ph}(\omega^2)\}_l$ toward high frequency and then, for a fixed temperature the Bose-Einstein distribution in Eq. 6 will cover a smaller portion of three-dimensional phonon band. In consequence, a minor lattice thermal conductivity and a larger ZT .

Moreover, Fig. 10 shows an asymmetrical dependence of ZT on $\hbar\omega_x$ and on $\hbar\omega_\beta$, since for both longitudinal and transversal vibration modes the

non-central first-neighbor interactions (β) has a double contribution to the lattice thermal conductivity than the central one (α) within the Born model. It would be worth stressing that the results of ZT presented in the previous sections correspond to two specific points of $\hbar\omega_x = 0.03|t|$ and $\hbar\omega_\beta = 0.0134|t|$ on the surfaces of $t_A/t_B = 1$ and $t_A/t_B = 0.3$ in Fig. 10. Hence, the enhancement of ZT through the quasiperiodicity seems to be general and independent of the Hamiltonian parameters chosen.

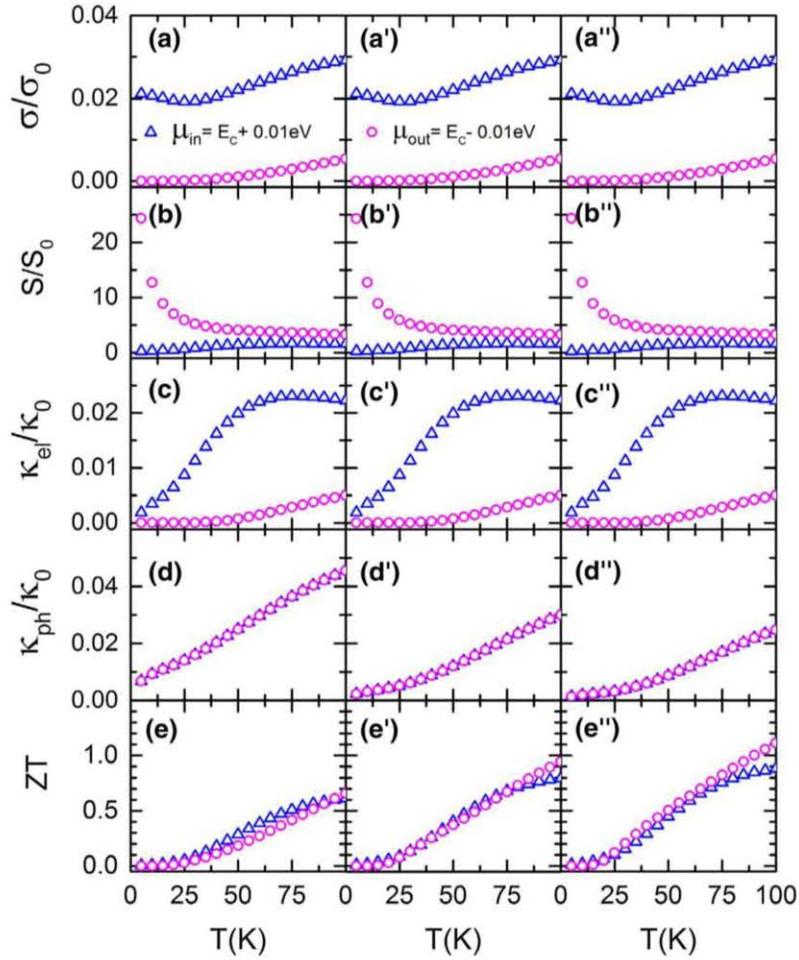


Fig. 9. Temperature (T) dependence of (a, a', a'') electrical conductivity (σ), (b, b', b'') Seebeck coefficient (S), (c, c', c'') thermal conductivity by electrons (κ_{el}), (d, d', d'') thermal conductivity by phonons (κ_{ph}), and (e, e', e'') figure-of-merit (ZT) for quasiperiodically segmented nanobelts and nanowires with inhomogeneous cross-sections of (a-e) 7×1 , (a'-e') 7×3 , and (a''-e'') 7×5 atoms.

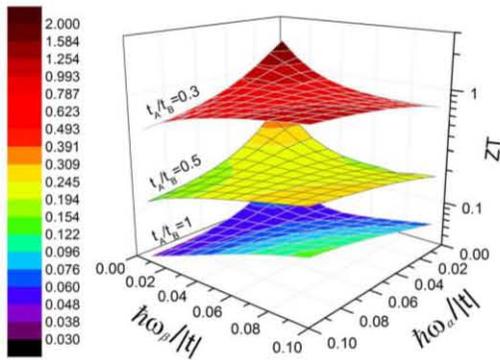


Fig. 10. Thermoelectric figure-of-merit (ZT) at 300 K as a function of normalized Hamiltonian parameters $\hbar\omega_s/|t|$ and $\hbar\omega_p/|t|$, for a periodic nanowire with $t_A/t_B = 1$ and quasiperiodically segmented nanowires with $t_A/t_B = 0.5$ and 0.3 . All these nanowires have a cross-section of 7×5 atoms, as in Fig. 8.

CONCLUSIONS

The effects of structural inhomogeneity on the thermoelectric properties of nanobelt and nanowires with macroscopic length are analyzed by means of a real-space renormalization plus convolution method. The results reveal a clear increase of the thermoelectric figure-of-merit (ZT) when the segmentation is introduced, in accordance with experimental data.¹⁰ In fact, the quasiperiodicity significantly diminishes the thermal conduction of long wavelength acoustic phonons, which are responsible of the phononic conductivity at low temperature, and it is not easy to block their transmission since they do not feel local defects nor impurities. Contrary to periodic nanowires, there is no reduction of ZT when the cross-section area grows. In summary, the results of this work

suggest the possibility of optimizing the thermoelectricity through the inhomogeneity under design.

This analysis was carried out by means of semi-empirical models applied to cubically structured nanowires with a specific set of parameters. However, its main result of the possibility to improve ZT by introducing long-range inhomogeneity into nanowires could not depend on the parameters chosen as shown in “Analysis of Parameter Dependence”, and it would be useful in the design and fabrication of efficient thermoelectric devices, as suggested by the results of $M_2O_3(ZnO)_n$ ($M = \text{In, Ga, Fe}$) segmented nanowires.¹⁰

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been partially supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México, Project 252943, and by Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica of Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) through Projects IN113714 and IN114916. Computations were performed at Miztli of Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación of UNAM, where technical assistance of Silvia E. Frausto del Río and José Luis Gordillo is fully appreciated.

REFERENCES

1. T.M. Tritt, eds., *Thermal Conductivity—Theory, Properties and Applications* (New York: Kluwer Academic-Plenum, 2004), p. 3.
2. J. Kim, J.H. Bahk, J. Hwang, H. Kim, H. Park, and W. Kim, *Phys. Status Solidi RRL* 7, 767 (2013).
3. G.J. Snyder and E.S. Toberer, *Nat. Mater.* 7, 105 (2008).
4. P. Mensch, S. Karg, V. Schmidt, B. Gotsmann, H. Schmid, and H. Riel, *Appl. Phys. Lett.* 106, 093101 (2015).
5. S. Bäßler, T. Böhnert, J. Gooth, C. Schumacher, E. Pippel, and K. Nielsch, *Nanotechnology* 24, 495402 (2013).
6. Z.M. Gibbs, H.-S. Kim, H. Wang, and J. Snyder, *Appl. Phys. Lett.* 106, 022112 (2015).
7. J.E. Cornett and O. Rabin, *Phys. Rev. B* 84, 205410 (2011).
8. J. Kim, S. Lee, Y. Brovman, P. Kim, and W. Lee, *Nanoscale* 7, 5053 (2015).
9. J. Kang, W. Shim, S. Lee, J.W. Roh, J.S. Noh, P.W. Voorhees, and W. Lee, *J. Mater. Chem. A* 1, 2395 (2013).
10. S.C. Andrews, M.A. Fardy, M.C. Moore, S. Aloni, M. Zhang, V. Radmilovic, and P. Yang, *Chem. Sci.* 2, 706 (2011).
11. A. Suto, *J. Stat. Phys.* 56, 525 (1989).
12. M. Kohmoto and B. Sutherland, *Phys. Rev. B* 35, 1020 (1987).
13. P.Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*, 4th ed. (Berlin: Springer, 2010), p. 83.
14. C. Wang and R.A. Barrio, *Phys. Rev. Lett.* 61, 191 (1988).
15. P. Alfaro, R. Cisneros, M. Bizarro, M. Cruz-Irisson, and C. Wang, *Nanoscale* 3, 1246 (2011).
16. T. Markussen, *Nano Lett.* 12, 4698 (2012).
17. B. Kramer and A. MacKinnon, *Rep. Prog. Phys.* 56, 1469 (1993).
18. E.N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, 3rd ed. (Berlin: Springer, 2006), p. 6.
19. J.K. Flicker and P.L. Leath, *Phys. Rev. B* 7, 2296 (1973).
20. R.J. Elliott, J.A. Krumhansl, and P.L. Leath, *Rev. Mod. Phys.* 46, 465 (1974).
21. V. Sánchez and C. Wang, *Phys. Rev. B* 70, 144207 (2004).
22. C. Wang, F. Salazar, and V. Sánchez, *Nano Lett.* 8, 4205 (2008).
23. A.P. Sutton, *Electronic Structure of Materials* (Oxford: Oxford University Press, 1993), p. 109.
24. C. Wang, C. Ramirez, F. Sánchez, and V. Sánchez, *Phys. Status Solidi B* 252, 1370 (2015).

Bibliografía

- [Alfaro, 2011] P. Alfaro, R. Cisneros, M. Bizarro, M. Cruz-Irisson, y C. Wang, *Nanoscale* **3**, 1246 (2011).
- [Ali, 2017] A. Ali, Y. Chen, V. Vasiraju y S. Vaddiraju, *Nanotechnology* **28**, 282001 (2017).
- [Andrews, 2011] S. C. Andrews, M. A. Fardy, M. C. Moore, S. Aloni, M. Zhang, V. Radmilovic y P. Yang, *Chem. Sci.* **2**, 706 (2011).
- [Ashcroft, 1976] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt, 1976).
- [Ball, 1985] M. D. Ball y D. J. Lloyd, *Scr. Metall.* **19**, 1065 (1985).
- [Bancel, 1986] P. A. Bancel y P. A. Heiney, *Phys. Rev.* **B33**, 7917 (1986).
- [Barrio, 1988] R. A. Barrio y M. del Castillo-Mussot, *Solid State Commun.* **65**, 775 (1988).
- [Besicovitch, 1932] A. S. Besicovitch, *Almost Periodic Functions* (Cambridge University Press, 1932).
- [Biel, 1998] J. Biel, *Formalismo y los Métodos de la Termodinámica Vol 2* (Reverté, 1998).
- [Bos, 2012] J. W. Bos, *Education in Chemistry of RSC* **49** (2), 15 (2012).
- [Boukai, 2008] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. K. Yu, W. A. Goddard III y J. R. Heath, *Nature Letters* **451**, 168 (2008).
- [Callaway, 1974] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State* (Academic Press, 1974).
- [Callen, 1985] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (John Wiley and Son Inc, 1985).
- [Cao, 2008] Y. Q. Cao, X. B. Zhao, T. J. Zhun, X. B. Zhang y J. P. Tu, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 142106 (2008).
- [Cheng, 2012] C. Cheng y H. J. Fan, *Nano Today* **7**, 327 (2012).
- [Cuevas, 2010] J. C. Cuevas y E. Scheer, *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment* (World Scientific Publishing, Singapore, 2010) p. 6.
- [Cuniberti, 2011] G. Cuniberti, L. Craco, D. Porath y C. Dekker, *Phys. Rev. B* **65**, 241314 (2011).
- [Cuniberti, 2007] G. Cuniberti, E. Maciá, A. Rodríguez, y R. A. Römer, in *Charge Migration in DNA*, editado por T. Chakraborty (Springer-Verlag, Berlin, 2007) p. 3.
- [Datta, 1995] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic System* (Cambridge University Press, 1995).
- [Dresselhaus, 2001] M. S. Dresselhaus, *Solid State Physics, Part 1, Transport Properties of Solids* (2001).
- [Economou, 1981] E. N. Economou y M. C. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 168 (1981).
- [Economou, 2006] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, 3rd Ed. (Springer-Verlag, 2006).
- [Elliott, 1974] R. J. Elliott, J. A. Krumhansl y P. L. Leath, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 465 (1974).
- [Flicker, 1973] J. K. Flicker y P. L. Leath, *Phys. Rev. B* **6**, 2296 (1973).
- [Fu, 2015] H. H. Fu, L. Gu, D. D. Wu y Z. Q. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 11077 (2015).

- [García-Colin, 2003] L. García-Colin y P. Goldstein, *La Física de los Procesos Irreversibles* (El Colegio Nacional, 2003).
- [Geisel, 1991] T. Geisel, R. Ketzmerick y G. Petschel, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1651 (1991).
- [Goldsmid, 1954] H. J. Goldsmid, y R. W Douglas, *Brit. J. Appl. Phys* **5**, 386 (1954).
- [Goldsmid, 2010] H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity* (Springer–Verlag, 2010).
- [Goldstein, 1980] H. Goldstein, *Classical Mechanics*, 2nd Ed. (Addison-Wesley, 1980).
- [González, 2016] J. E. González, V. Sánchez y C. Wang, *MRS Advances* **1**, 3953 (2016).
- [González, 2017a] J. E. González, V. Sánchez y C. Wang, *J. Electron. Mater.* **46**, 2724 (2017).
- [González, 2017b] J. E. González, V. Sánchez y C. Wang, enviado para su publicación (2017).
- [Guo, 2008] A. M. Guo, S. J. Xiong, Z. Yang y H. J. Zhu, *Phys. Rev. E* **78**, 061922 (2008).
- [Guo, 2010] A. M. Guo, Z. Yang, H. J. Zhu y S. J. Xiong, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 065102 (2010).
- [Hardy, 1963] R. J. Hardy, *Phys. Rev.* **132**, 168 (1963).
- [He, 1988] L. X. He, Y. K. Wu y K. H. Kuo, *J. Mater. Sci. Lett.* **7**, 1284 (1988).
- [Hicks, 1993] L. D. Hicks y M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B.* **42**, 16631 (1993).
- [Hochbaum, 2008] A. I. Hochbaum, *Nature* **451**, 163 (2008).
- [Hsu, 2004] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis y M. G. Kanatzidis, *Science* **303**, 818 (2004).
- [Imry, 1999] Y. Imry y R. Landauer, *Rev. Mod. Phys.* **71**, S306 (1999).
- [Janot, 1984] C. Janot, *Quasicrystals: A Primer* (Oxford Science Publications, 1994).
- [Kim, 2006] W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri y A. Mandujar, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 045901 (2006).
- [Kim, 2007] W. Kim, R. Wang, y A. Majumdar, *NanoToday* **2**, 40 (2007).
- [Kim, 2011] W. Kim, *Mater. Res. Innov.* **15**, 375 (2011).
- [Kim, 2013] J. Kim, J. H. Bahk, J. Hwang, H. Kim, H. Park y W. Kim, *Phys. Status Solidi RRL* **7**, 767 (2013).
- [Kohmoto, 1983] M. Kohmoto, L. P. Kadanoff y C. Tang, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1870 (1983).
- [Kohmoto, 1987] M. Kohmoto y B. Sutherland, *Phys. Rev. B* **35**, 1020 (1987)
- [Koshikawa, 1992] N. Koshikawa, S. Sakamoto, K. Edagawa y S. Takeushi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L966 (1992).
- [Kovaleva ,2009] N. A. Kovaleva, L. I. Manevich, A. I. Musienko, y A. V. Savin, *Polymer Science, Ser. A* **51**, 833 (2009).
- [Krisch, 2006] M. Krisch, A. Mermet, H. Grimm, V. T. Forsyth, y A. Rupprecht, *Phys. Rev. E* **73**, 061909 (2006).
- [Kubo, 1957] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 570 (1957).
- [Lan, 2010] Y. Lan, A. J. Minnichi, G. Chen y Z. Ren, *Adv. Funct. Mater.* **20**, 357 (2010).
- [Landauer, 1970] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957).
- [Lee, 2012] E. K. Lee, L. Yin y Y. Lee, *Nano Letters* **12**, 2918 (2012).

- [Levine, 1984] D. Levine y P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2477 (1984).
- [Li, 2015] L. Li, S. Xu y G. Li, *Energy Technol.* **3**, 825 (2015).
- [Li, 2016] Y. Li, L. Xiang, J. L. Palma, Y. Asai y N. Tao, *Nature Commun.* **7**, 11294 (2016).
- [Lin, 2016] S. Lin., W. Li, Z. Chen, J. Shen, B. Ge y Y. Pei, *Nature Commun.* **7**, 10287 (2016).
- [Liu, 2012] Y. B. Liu, S. M. Zhou, X. Y. Yuan, S. Y. Lou, T. Gao, X. J. Shi, X. P. Wu, *Materials Letters* **84**, 116 (2012).
- [Luo, 1993] Z. Luo, S. Zhang, Y. Tang y D. Zhao, *Scr. Metal.* **28**, 1513 (1993).
- [Machida, 1986] K. Machida y M. Fujita, *Phys. Rev. B* **34**, 7367 (1986).
- [Maciá, 2007] E. Maciá, *Phys. Rev. B* **75**, 035130 (2007).
- [Maciá, 2015] E. Maciá, *Thermoelectric Materials Advances and Applications* (Taylor & Francis, 2015) pp. 38.
- [Maffeo, 2014] C. Maffeo, T. T. M. Ngo, T. Ha, y A. Aksimentiev, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 2891 (2014).
- [Mahan, 2000] G. D. Mahan, *Many-Particles Theory*, (Kluwer Academic- Plenum Publishers, 2000) p 26.
- [Makala, 2003] R.S. Makala, K. Jagannadham y B.C. Sales, *J. Appl. Phys.* **94**, 3907 (2003).
- [Merzbacher, 1970] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (John Wiley, 1970).
- [Miroshnichenko, 2010] A. E. Miroshnichenko, S. Flach y Y. S. Kivshar, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2257 (2010).
- [Moore, 2009] A. L. Moore, M. T. Pettes, F. Zhou, y L. Shi, *J. Appl. Phys.* **106**, 034310 (2009).
- [Nandy, 2016] A. Nandy, B. Pal, y A. Chakrabarti, *Europhys. Lett.* **115**, 37004 (2016).
- [Park, 2015] H. Park, W. Son, S. H. Lee, S. Kim, J. J. Lee, W. Cho, H. H. Choia y J. H. Kim, *Cryst. Eng. Comm.* **17**, 1092 (2015)
- [Poon, 1992] S. J. Poon, *Adv. Phys.* **41**, 303 (1992).
- [Poudel, 2008] B. Poudel, *Science* **320**, 634 (2008).
- [Ohashi, 1987] W. Ohashi y F. Spaepen, *Nature* **330**, 555 (1987).
- [Ramírez, 2013] C. Ramírez y V. Sánchez, *Phys. Status Solidi A* **210**, 2431 (2013).
- [Sakurai, 1994] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, 1994).
- [Salazar, 2007] F. Salazar, *Localización y Transporte Fonónico en Sistemas Cuasiperiódicos* (Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2007).
- [Sánchez, 2001] V. Sánchez, L.A. Pérez, R. Oviedo-Roa y C. Wang, *Phys. Rev. B.* **64**, 174205 (2001).
- [Sánchez, 2004] V. Sánchez y C. Wang, *Phys. Rev. B.* **70**, 144207 (2004).
- [Sánchez, 2015] V. Sánchez y C. Wang, *Phil. Mag.* **95**, 326 (2015).
- [Sato, 1997] T. J. Sato, E. Abe y A. P. Tsai, *Jpn. J. Appl. Phys. A* **36**, L1038 (1997).
- [Shechtman, 1989] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias y J. W. Chahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).

- [Snyder, 2008] G. J. Snyder y E. S. Toberer, *Nature Materials*. **7**, 105 (2008).
- [Sütő, 1994] A. Sütő, en *Beyond Quasicrystal*, editado por F. Axel y D. Gratias (Les Editions de Physique, France, 1994) p.483.
- [Sutton, 1994] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials* (Oxford University Press, 1994).
- [Torres, 1984] V. J. B. Torres y A. M. Stoneham, *Handbook of Interatomic Potentials III Semiconductors* (Atomic Energy Research Establishment, 1984).
- [Tsai, 1989] A. P. Tsai, A. Inoue y T. Masumoto, *Mater Trans. Jpn. Inst. Met.* **30**, 150 (1989).
- [Tritt, 2004] M. Tritt, *Thermal Conductivity* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004).
- [Vining, 2009] C. B. Vining, *Nature Mater.* **8**, 83 (2009).
- [Wang, 2008a] C. Wang, F. Salazar y V. Sánchez, *Nano Letters* **8**, 4205 (2008).
- [Wang, 2008b] H. Wang, J.F. Li, M. Zou y T. Sui, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 202106 (2008).
- [Wang, 2015a] C. Wang, C. Ramírez, F. Sánchez y V. Sánchez, *Phys. Status Solidi B* **252**, 1370 (2015).
- [Wang, 2015b] C. Wang, J. E. González y V. Sánchez, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1735**, doi: 10.1557/opl.2015.307 (2015).
- [Yakushevich, 2004] L. V. Yakushevich, *Nonlinear Physics of DNA*, 2nd Ed. (Wiley-VCH, Weinheim, 2004) p. 174.
- [Zhang, 2015] X. Zhang y L. D. Zhao, *Journal of Materiomics* **1**, 92 (2015).
- [Zhou, 2005] J. Zhou, C. Jin, J. H. Seol, X. Li y L. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 133109 (2005).