

國立交通大學

電子物理學系



研究生：姚宣德

指導教授：陳煜璋 教授

中華民國一十年十二月

奈米接面系統的熱電效應

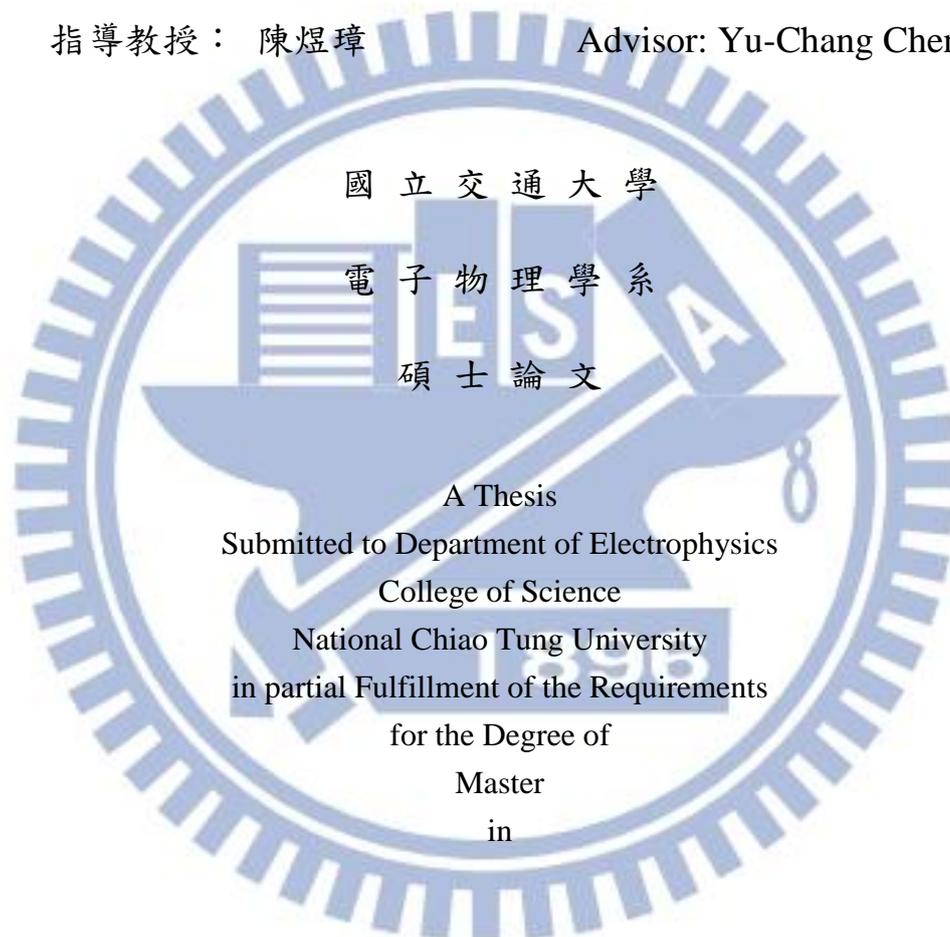
Thermoelectric effect in nanojunction

研究生： 姚宣德

Student : Hsuan-Te Yao

指導教授： 陳煜璋

Advisor: Yu-Chang Chen



國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Electrophysics

December 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一十年十二月

奈米接面系統的熱電效應

學生：姚宣德

指導教授：陳煜璋

國立交通大學電子物理學系碩士班

摘要

我們利用第一原理計算的方式去模擬分子接面的電子傳輸性質以及計算出系統的熱電效應。我們分別模擬了碳鏈以及 Br-Al-Al-Br 兩種系統。我們發現在碳鏈系統中，Seebeck 係數會隨著在電極中間的碳原子的數目不同其正負號會有奇偶效應。其中當碳鏈中碳數為奇數時 Seebeck 係數為負的，在碳數為偶數時 Seebeck 係數為正的。而奇偶效應的原因為：當碳鏈中的碳數增加時，穿隧方程式在費米能階附近的斜率會變號。而在 Br-Al-Al-Br 的系統中，我們計算了此系統的熱電效應以及能量轉換功率。因為這系統在費米能階附近擁有一個較尖銳的峰值，所以這系統擁有較大的 Seebeck 係數，利用這較大 Seebeck 係數以及溫差可將此系統視為一個電源供應器。我們另外將系統模擬成電晶體，發現改變閘極電壓可調控熱電效應所產生的電位差、電流以及熱電轉換效率。擁有這樣的 I-V 特性的奈米系統在電路設計上可當作電晶體或是開關。

Thermoelectric effect in nanojunction

Student : Hsuan-Te Yao

Professor : Yu-Chang Chen

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

Using first-principles approaches, we have investigated the thermoelectric properties of two different systems of nano-junction. The first system is Carbon-atoms chains connecting bimetal junction, and the other one is paired metal-Br-Al junction. In Carbon-atoms chains system, we observe odd-even effects in the Seebeck coefficient of carbon-atom chains as the number of carbon atoms increases. The Seebeck coefficients show minus signs for the odd-numbered atomic chains and plus signs for the even-numbered atomic chains in low temperatures regime. The reason for the odd-even effects is that the tangent of transmission functions near the chemical potential (Fermi level) change signs as the number of carbon atoms in the junction increases. In the paired metal-Br-Al junction, we have investigated the thermoelectric properties and energy conversion efficiency. Owing to the narrow states in the vicinity of the chemical potential, the nanojunction has large Seebeck coefficients such that it can be considered an efficient thermoelectric power generator. We also consider the nanojunction in a three-terminal geometry, where the current, voltage, power, and efficiency can be efficiently modulated by the gate voltages. Such current_voltage characteristics could be useful in the design of nanoscale electronic devices such as a transistor or switch.

致謝

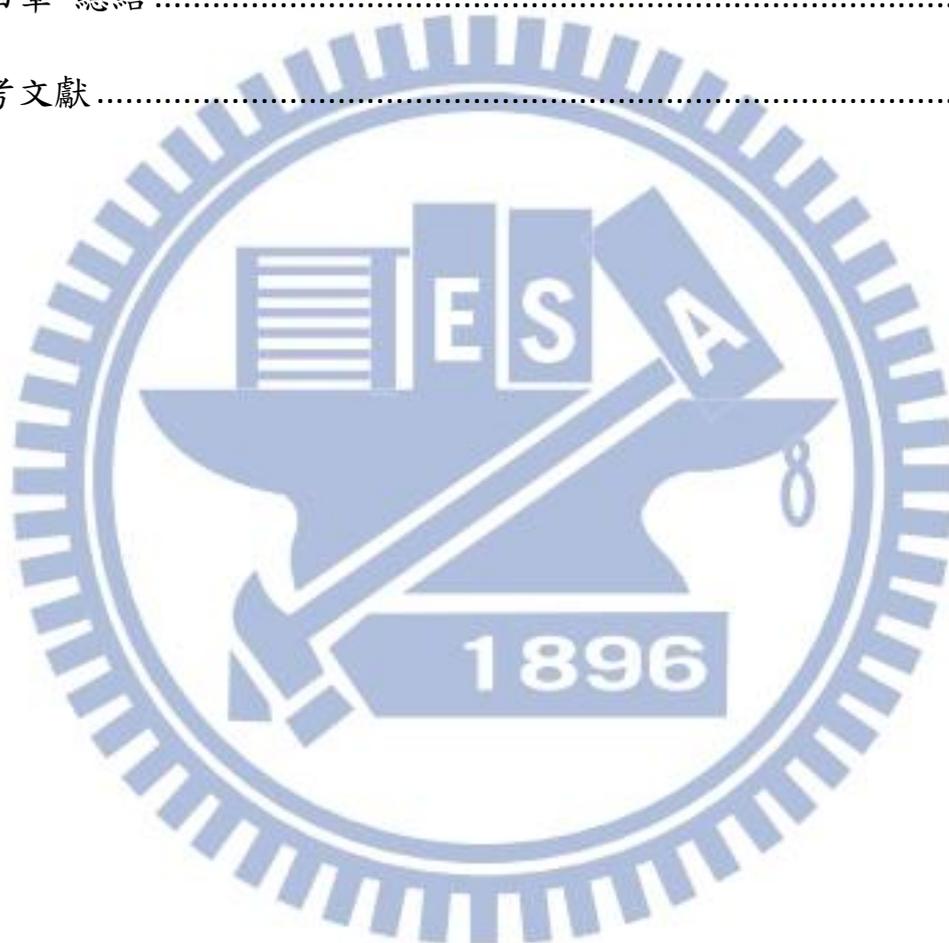
感謝我的指導教授陳煜璋老師，在我的碩士班的時間中包容我的一切過失，而且總是能先放下當時在處理的事情來解決我突如其來的問題，並且給予明確的方向。再來我要感謝實驗室中的學長們，他們將過去的經驗傳授給我，使我能夠更快的進入狀況並且解決許多問題。感謝同學們不時的分享解決問題的方法，讓我受益良多。感謝學弟妹們在我需要幫忙時也能抽空幫忙。

我要感謝我的父母讓我在求學的過程中衣食無缺，讓我能心無旁騖的處理我的學業。且讓我無時無刻都能感受到他們的關心、愛心。最後，再次感謝所有幫過我、包容我的人。

目錄

摘要(中文).....	i
摘要(英文).....	ii
目錄.....	iii
第一章 緒論.....	1
1.1 簡介.....	1
1.2 文獻回顧.....	2
第二章 理論.....	10
2.1 密度泛函理論.....	10
2.1.1 Hohenberg-Kohn 理論.....	11
2.1.2 Kohn-Sham 方程式.....	13
2.1.3 局佈密度近似 (Local Density Approximation; LDA)	15
2.2 分子接面傳輸性質的計算.....	16
2.2.1 Metal-Vacuum-Metal.....	17
2.2.2 Metal-Molecular-Metal.....	19
2.3 熱電效應.....	22
2.3.1 Seebeck 係數.....	22
2.3.2 Power generator.....	26
第三章 結果與討論.....	29

3-1 碳鏈系統.....	29
3-2 熱電效應的應用	36
3.2.1 熱電效應.....	38
3.2.2 power generator	39
第四章 總結	43
參考文獻.....	45



圖目錄

圖.1 製造單一苯環分子的分子界面系統的實驗流程以及測量出來此系統的 I-V 特性[2]。.....	4
圖.2 M. Di Ventra 和 N. D. Lang 利用第一原理計算苯環系統的電流和 Conductance 以及 Density of states(DOS) [36]。.....	5
圖.3 Pramod Reddy 量測分子界面系統的 Seebeck 係數的裝置圖以及結果[31]。.....	6
圖.4 Pramod Reddy 量測分子界面系統的 Seebeck 係數的結果[31]。.....	7
圖.5 N. D. Lang 計算碳鏈系統的結果[37]。.....	8
圖.6 N. D. Lang 模擬 Br-Al-Al-Br 連接在兩個鋁電極之間的模擬系統圖以及 DOS[38]。.....	9
圖.7 N. D. Lang 模擬 Br-Al-Al-Br 連接在兩個鋁電極之間的 I-V 特性[38]。.....	10
圖.8 自洽運算的流程圖.....	15
圖.9 整體系統圖.....	17
Fig. 10 無外加偏壓的奈米界面系統圖。.....	23
圖.11 奈米界面系統由熱電效應產生電動勢後連接一個外部	

電路時的電路示意圖。.....	26
圖. 12 模擬碳鏈的奈米界面系統圖。.....	30
圖. 13 碳鏈系統的電導對碳的個數作圖。A 為我們所計算出來的結果。B 截取自 [37]。雖然數值上有些微差異，不過趨勢是大致相同的。.....	31
圖. 14 狀態密度對能量作圖。左圖為我們的結果，我們計算了 C_4 (表示四個碳組成的碳鏈) 至 C_{10} 的狀態密度對能量的關係。右圖截至 [37]，其中包含 C_3 至 C_6 的狀態密度對能量的圖。.....	31
圖. 15 電子密度的空間分佈圖。(A) 為 $E = -1.06076Ry$ 時的電子密度的，(B) 為 $E = -0.98039Ry$ ，(C) 為 $E = -0.90542Ry$ 時，(D) 為 $E = -0.46194Ry$ 時的電子密度的空間機率分佈。..	34
圖. 16 碳鏈系統的 Seebeck 係數.....	35
圖. 17 利用第一原理模擬 Br-Al-Al-Br 系統在閘極電壓為零，鋁原子間距離為 8.6a. u. 時候的傳輸性質以及利用傳輸性質所算出的熱電效應。.....	39
圖. 18 系統在外加不同閘極電壓下的 transmission function。.....	40
圖. 19 系統圖(a)以及在系統外加不同閘極電壓下，假設左電極溫度為 200K、右電極溫度為 300K 時，系統所產生的	

電位差(b)以及電位差所驅動的電流(c)。41

圖. 20 系統外加不同閘極電壓下，假設左電極溫度為 200K、
右電極溫度為 300K 時，系統所產生的熱電效率(a)以及
熱電功率(b)。42

圖. 21 系統在外加閘極電壓為 0V 時，不同的左端(冷端)電極
溫度 $T_L = T_C$ 和不同溫度差 $\Delta T = T_R - T_L$ 時的熱電轉換效率 η_{el} 。
.....43



第一章 緒論

1.1 簡介

隨著科技的進步，電子元件越來越小。科學家 Mark Ratner 於 1974 年提出了將原子或分子連接兩個電極中來製作電子元件的想法而且也有實驗做出了單一分子接面系統[1-2]，使得近幾年，探討原子尺度下的分子接面(molecular junction)系統會有什麼樣物理特性的研究越來越多。若能成功做出分子大小般的元件，這肯定可成為一個非常有潛力的新產業。

越來越多關於分子/原子接面系統的研究，包括研究此系統的 I-V 特性(I-V characteristics)[3-5]、非彈性電子穿隧光譜(Inelastic electron tunneling spectroscopy; IETS)[6-15]、Shot noise[16-19]、counting statistic[20]、Local heating[21-22]，和 gate-controlled effect[23-27]。實驗以及理論都有重大的進展[28-29]。

熱電效應(Thermoelectric effect)為利用熱能來轉變成電能的效應，而熱電能源供應器(Thermoelectric power generator)為利用電極間存在的溫度差藉由 Seebeck 效應來產生電位差進而產生電能。最近有很多研究在奈米接面上的熱電性質，實驗上已能測量奈米接面

系統的 Seebeck 係數[30-33]。知道系統的 Seebeck 係數也能夠幫助我們得到更多這個系統的電子傳輸性質的資訊[34]。

目前研究奈米界面系統的領域中，實驗上有人用 Scanning Probe Microscopy (SPM) 和 Break Junction 這兩種方法來製作出分子界面系統。而理論計算上則主要有利用各種模型去模擬和利用密度泛函的原理去模擬分子界面系統，模型如 Tight-binding 等理論模型，需使用一些實驗上的經驗參數來計算系統的物理性質。密度泛函理論可稱為第一原理的一種，利用自洽方式來模擬分子界面系統，無需額外經驗參數，其中主要有利用解 Lippmann-Schwinger equation 和 non-equilibrium Green's function[35] 兩種方法來模擬系統，本文是利用解 Lippmann-Schwinger equation 來模擬分子界面系統。

本論文目標在計算出分子界面系統的熱電效應，系統為兩個很靠近的同金屬電極，中間放入數個原子或分子。會先利用第一原理計算系統的傳輸性質，並利用電子的傳輸性質再進一步去計算出系統的 Seebeck 係數。

1.2 文獻回顧

這一節的內容主要是介紹一些這領域上的實驗以及理論計算。1997 年 M. A. Reed 首次利用 Break Junction 的方法[2]，測量出單一苯環分子的分子界面系統的電導。Break junction 的流程為先拉出

一條細的金線，並將金線泡在溶有 benzene-1,4-dithiol 的 tetrahydrofuran(THF)溶劑中，利用這苯分子會有 self-assembled monolayer(SAM)的特性，在金線上面附著了一層 benzene-1,4-dithiol 的分子。之後利用儀器將金線慢慢的彎曲至斷裂，再慢慢讓斷裂的兩邊靠近，使分子直接連接裂縫兩邊的金，單一苯分子的分子接面系統就製做出來了。Break junction 的流程以及實驗結果如圖 1。此實驗成功製作出單一分子接面系統，為此領域開啟了一扇大門。



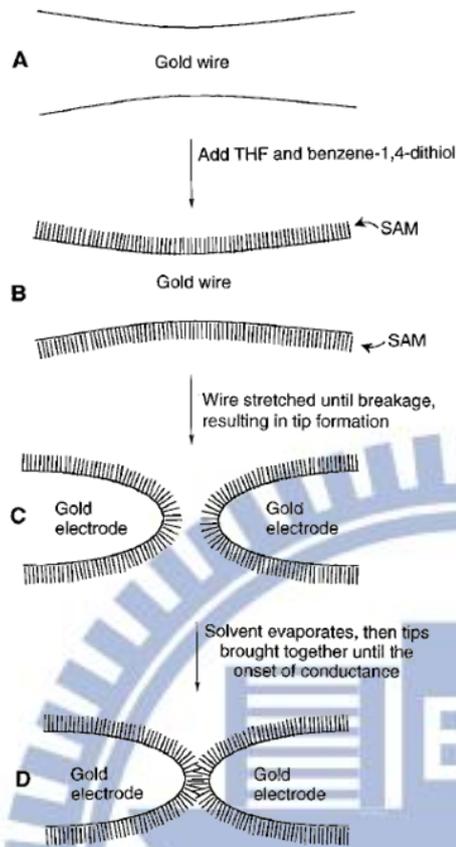


Fig. 2. Schematic of the measurement process. (A) The gold wire of the break junction before breaking and tip formation. (B) After addition of benzene-1,4-dithiol, SAMs form on the gold wire surfaces. (C) Mechanical breakage of the wire in solution produces two opposing gold contacts that are SAM-covered. (D) After the solvent is evaporated, the gold contacts are slowly moved together until the onset of conductance is achieved. Steps (C) and (D) (without solution) can be repeated numerous times to test for reproducibility.

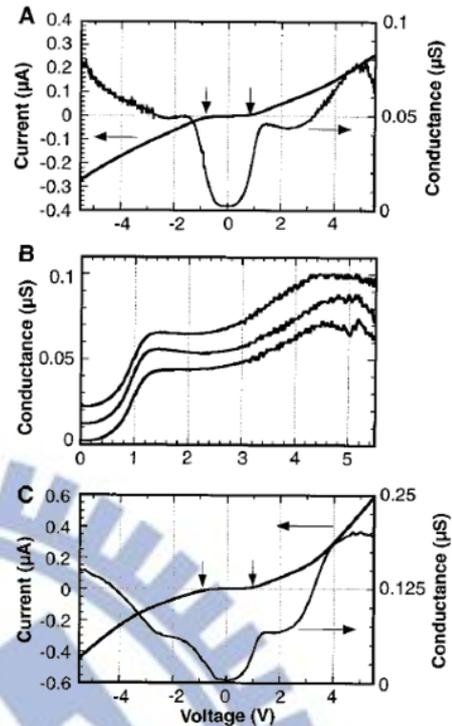


Fig. 4. (A) Typical $I(V)$ characteristics, which illustrate a gap of 0.7 V; and the first derivative $G(V)$, which shows a steplike structure. (B) Three independent $G(V)$ measurements, offset for clarity, illustrating the reproducibility of the conductance values. The measurements were made with the same MCB but for different retractions/contacts and thus different contact configurations. Offsets of 0.01 μS for the middle curve and 0.02 μS for the top curve are used for clarity. The first step for these three measurements gives values of 22.2, 22.2, and 22.7 megohm (top to bottom); the next step gives values of 12.5, 13.3, and 14.3 megohm. The middle curve is the same data as in (A). (C) An $I(V)$ and $G(V)$ measurement illustrating conductance values approximately twice the observed minimum conductance values. Resistances of ~ 14 megohm for the first step and 7.1 megohm (negative bias) and 5 megohm (positive bias) for the second step were measured.

圖.1 製造單一苯環分子的分子界面系統的實驗流程以及測量出來此系統的 I-V 特性[2]。

之後，在 2000 年 M. Di Ventra 和 N. D. Lang 利用第一原理的方式模擬剛剛所提到的系統[36]，計算系統的 I-V 特性。模擬方式為將電極用 Jellium model 近似，利用密度泛函理論(Density Functional Theory; DFT)加上局部密度近似(Local Density Approximation; LDA)

去解 Lippmann Schwinger equation，解完之後可得到此系統的電子波函數，並利用電子波函數去計算電流密度，所得到的結果如圖 2。I-V 特性的結果與實驗對照差了約兩個數量級，但趨勢大致上相同。再之後的實驗修正掉一些實驗誤差後，與此理論計算出來的結果只差一個數量級。

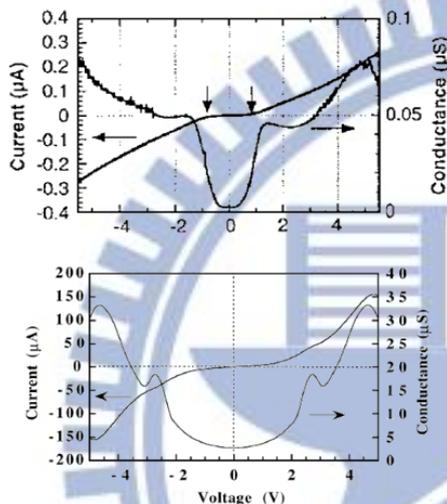


FIG. 2. Top: Experimental I - V characteristic of a benzene-1,4-dithiolate molecule measured by Reed *et al.* [1]. Bottom: Conductance of the molecule of Fig. 1 as a function of the external bias applied to the metallic contacts.

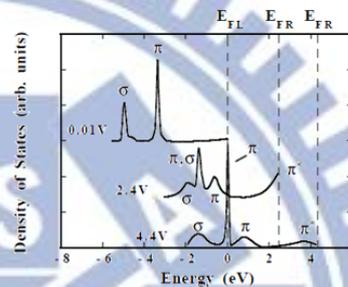


FIG. 3. Difference between the density of states of the two semi-infinite electrodes with and without the benzene-1,4-dithiolate molecule in between, for three different voltages. The left Fermi level (E_{FL}) has been chosen as the zero of energy. The labels E_{FR} correspond to the energy position of the right Fermi levels. The three curves correspond to the bias voltages indicated.

圖.2 M. Di Ventra 和 N. D. Lang 利用第一原理計算苯環系統的電流和 Conductance 以及 Density of states(DOS) [36]。

2007 年 Pramod Reddy 利用 SPM 的方式量出了分子界面系統的 Seebeck 係數[33]，SPM 的實驗方式為先在一塊基板(此次實驗所使用的基板為 Au)上長出分子(此次實驗為 BDT、DBDT、TBDT)，之後將 Scanning tunneling Microscope(STM) 的探針慢慢靠近基板，當長在基板上的分子也附著在探針上，則此分子界面系統就完成了。他們將探針包覆在一個擁有很大的熱容的物體以保持探針的溫度，加熱基

板使得基板與探針之間有溫度差，然後測量此系統的 Seebeck 係數，實驗裝置以及結果如圖 3、4。此實驗為第一個量測出單一分子界面系統的 Seebeck 係數。

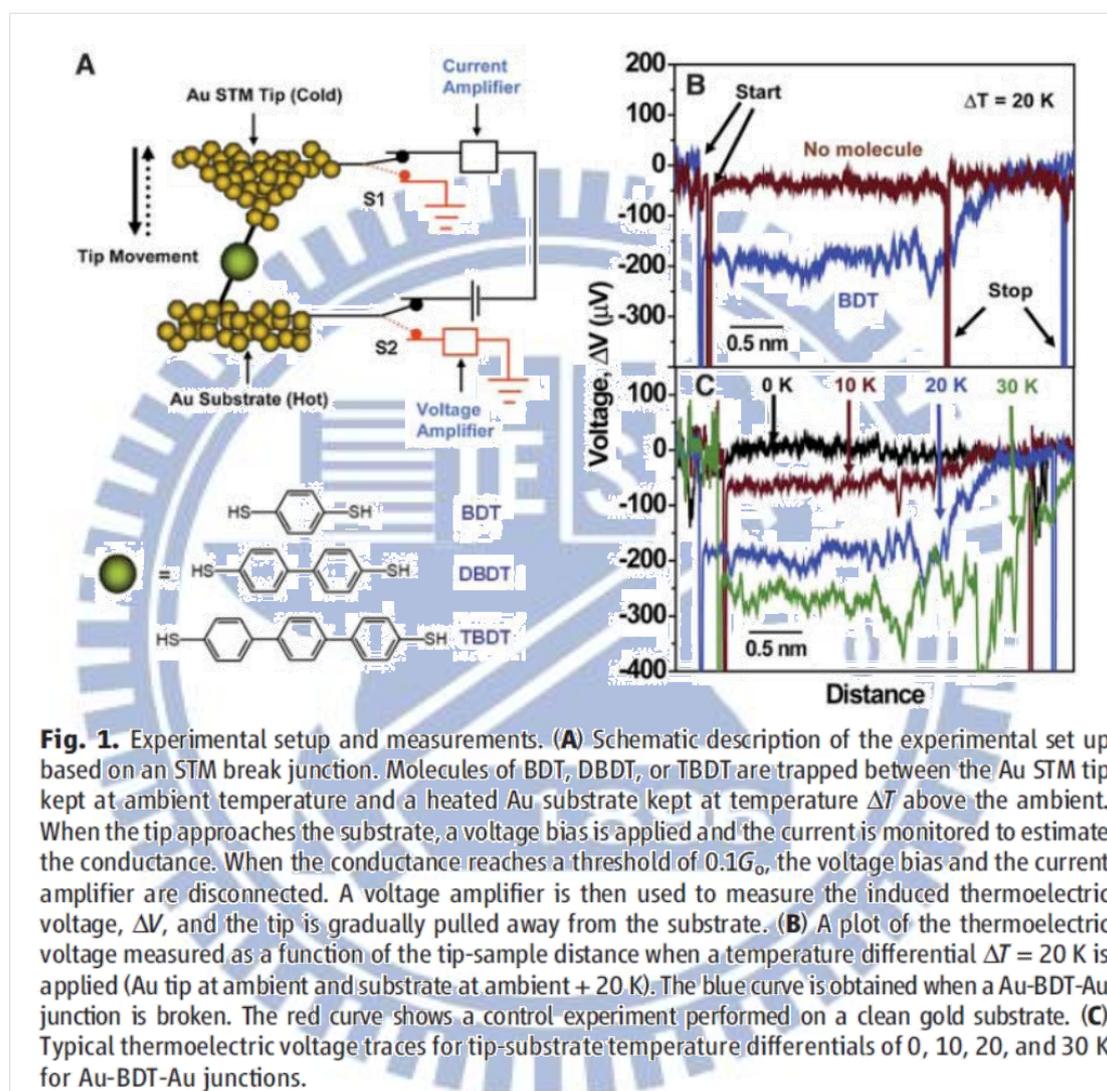


圖.3 Pramod Reddy 量測分子界面系統的 Seebeck 係數的裝置圖以及結果[31]。

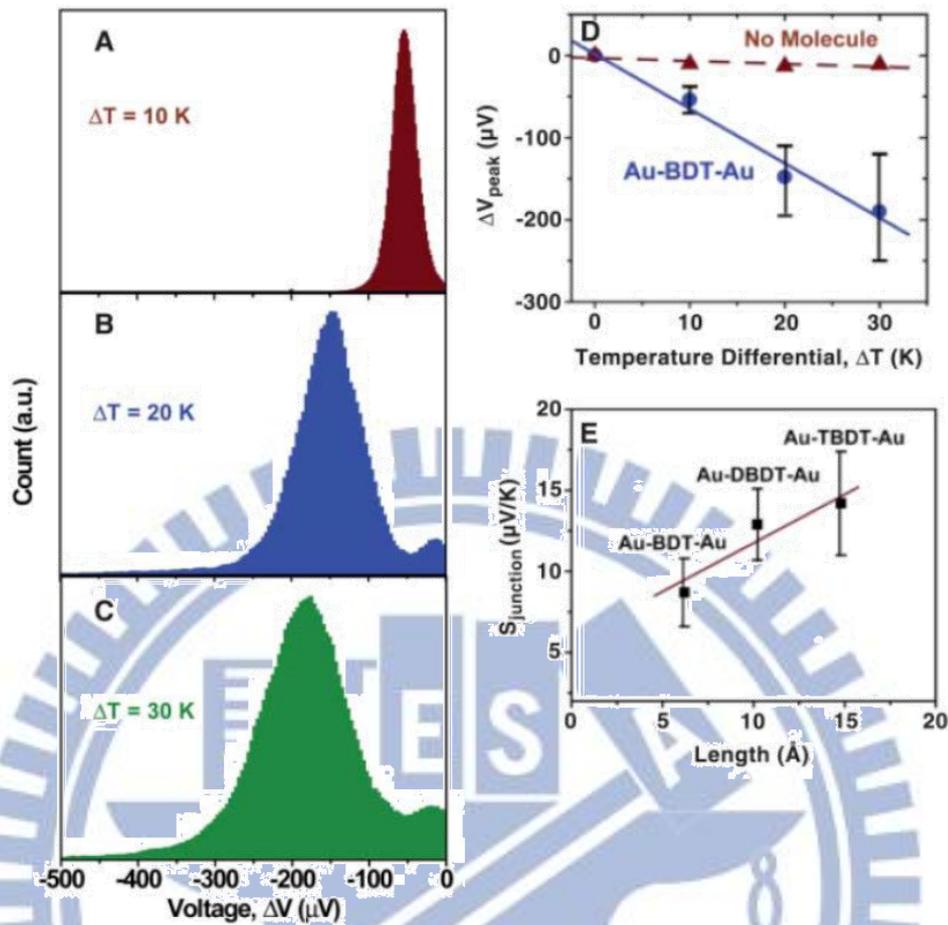


Fig. 2. Histograms obtained by analyzing approximately 1000 consecutive thermoelectric voltage curves obtained in measurements of Au-BDT-Au junctions with tip-substrate temperature differential (A) $\Delta T = 10$ K, (B) $\Delta T = 20$ K, and (C) $\Delta T = 30$ K. a.u., arbitrary units. (D) Plot of the peak values of the thermoelectric voltage in histograms as a function of the temperature differential. The error bars represent FWHM of the corresponding histograms. It can be seen that the measured voltage varies linearly with the temperature differential, as expected. (E) Plot of measured junction Seebeck coefficient as a function of molecular length for BDT, DBDT, and TBDT.

圖. 4 Pramod Reddy 量測分子接面系統的 Seebeck 係數的結果[31]。

接下來的兩篇論文因為其系統有些有趣的特性或結果，因此才會進一步分別去計算那些系統的熱電性質。第一篇為 1998 年 N. D. Lang 他們模擬了在鋁電極間連接不同數目的碳原子鏈[34]，此系統的電導。結果發現電導會隨著碳的個數有上下起伏的震動。結果如圖 5。他們合理推測上下震動的原因為：每增加一個碳原子，會有兩個電子增加到 π 軌域上，而 π 軌域因為有兩個方向的簡併，故一個 π 軌域可填入

四個電子，而增加碳原子只在 π 軌域上增加兩個電子，造了 π 軌域的全滿或半滿隨著碳數的增加而改變，又電導在最上層的 π 軌域為半滿時會比較高，所以電導會隨著碳數的改變而有上下震動的趨勢。這篇論文有趣的地方在電導會隨著碳數的增加而有上下震動的情形，我們想進一步得知其 Seebeck 係數是否會隨著碳數的改變而有特殊的變化。

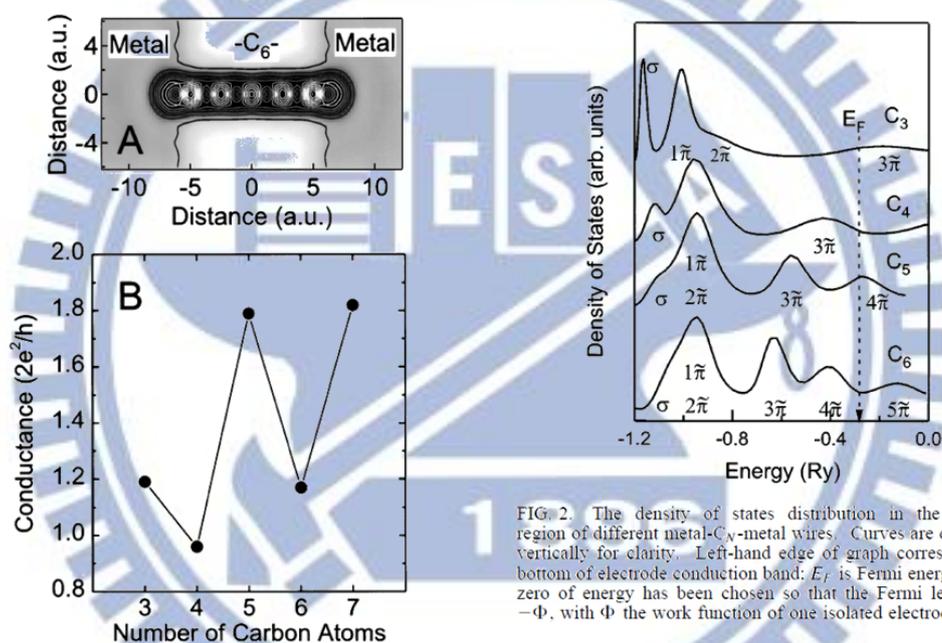


FIG. 1. (A) Charge-density contour plot for the metal-C₆-metal system. Smallest gray dots (circles for end atoms) show atomic positions. (B) Conductance of the atomic wires in units of the conductance quantum ($2e^2/h$) as a function of the number of carbon atoms in the wire.

FIG. 2. The density of states distribution in the valence region of different metal-C_N-metal wires. Curves are displaced vertically for clarity. Left-hand edge of graph corresponds to bottom of electrode conduction band; E_F is Fermi energy. (The zero of energy has been chosen so that the Fermi level is at $-\Phi$, with Φ the work function of one isolated electrode.)

圖. 5 N. D. Lang 計算碳鏈系統的結果[37]。

第二篇為 1997 年 N. D. Lang 模擬兩個連接一個鋁原子的鋁電極，但鋁原子與電極間連接著一個" spacer" 溴原子，且兩個鋁原子之間相距為 d [35]。模擬的系統圖以及他們計算出來的結果如圖 6，他們發現這種系統在 $d=8.6a.u.$ 時在某個電壓範圍擁有負的微分電導。且預

期此系統在 d 減少一些時此現象將會消失，他們模擬了 $d=5.4a.u.$ 時的系統，發現負微分電導的確消失了。此篇我們注意到了這系統態密度(Density of states)在費米能階(Fermi energy level)附近擁有很大的峰值(peak)，就我們對 Seebeck 係數與 DOS 之間的關係的了解，我們知道 Seebeck 係數會與 transmission function 在費米能階上的斜率成正比，而 transmission function 與 DOS 也大致上成正比，故我們預期此系統會擁有較大的 Seebeck 係數。

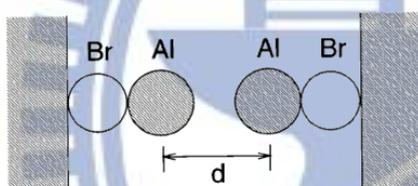


FIG. 1. Schematic diagram of the two-electrode system discussed in the text.

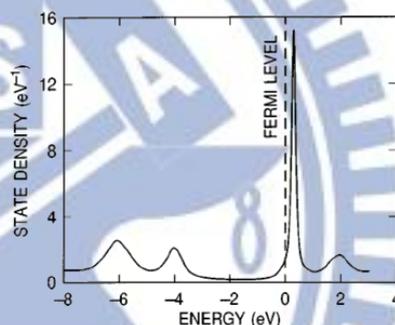


FIG. 2. Density of eigenstates associated with the presence of a single Al-Br dimer on one electrode (see Ref. 15). The upper three peaks correspond to Al orbitals, the lowest to Br orbitals. The Al peaks at -4 , $+0.3$, and $+2$ eV correspond, respectively, to $3s$, $3p_{3/2}$, and $3p_{1/2}$ states.

圖. 6 N. D. Lang 模擬 Br-Al-Al-Br 連接在兩個鋁電極之的模擬系統圖以及 DOS[38]。

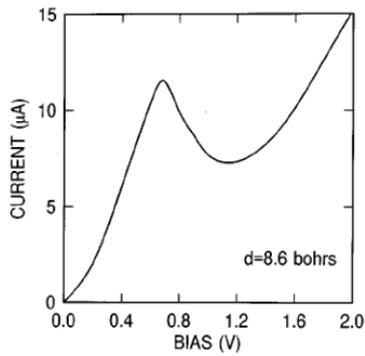


FIG. 3. Current-voltage curve for $d=8.6$ bohrs.

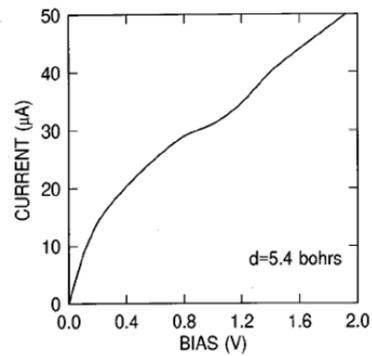


FIG. 4. Current-voltage curve for $d=5.4$ bohrs (corresponding to contact between the two Al atoms).

圖.7 N. D. Lang 模擬 Br-Al-Al-Br 連接在兩個鋁電極之間的 I-V 特性[38]。

第二章 理論

我們在密度泛函理論的架構下，利用 N. D. Lang 的方法[40]先計算出分子接面系統的傳輸性質，之後再加上了溫度的效應，去計算出熱對這系統的影響。在 2.1 節我將會介紹密度泛函理論，2.2 節為介紹 N. D. Lang 的方法是如何得到分子接面系統的傳輸性質，最後在 2.3 節介紹我們是如何計算熱電效應以及它的應用。

2.1 密度泛函理論

密度泛函理論 (Density Functional Theory; DFT) 係指在一個多電子的系統中，所有基態的物理量皆可由此系統的電子在空間上的

分佈（或電子空間密度）來決定，也就是說，所有的基態的物理量皆是電子密度的泛函。在 1946 年 Hohenberg 和 Kohn 證明了一多電子系統中，電子密度只與系統中的電荷數以及外加位能有關（external potential）[41]。之後 Kohn 和 Sham 進一步的把多電子系統的基態總能的泛函給寫出來[39]，並將其泛函分成四項：自由電子的動能項（kinetic energy）、電子與電子之間的庫倫作用力(coulomb energy)、電子與電子之間的交換相干能（exchange correlation energy），以及外界施加在系統上的位能（external potential energy）。

2.1.1 Hohenberg-Kohn 理論

1946 年 Hohenberg 和 Kohn 提出：在一個多電子系統中，電子所感受到的所有外加位能以及電子總數與基態（總能最低）時的電子空間分佈為一對一的關係。以下為上述理論的簡短證明：

我們先假設有兩個不同的外加位能 V_1 和 V_2 （ V_1 和 V_2 之間不只是相差一個常數而已， $V_1 \neq V_2 + Const$ ），且這兩個位能會得到相同的基態電子空間分佈 $n_{GS}(\vec{r})$ 。

$$H_1 = H_0 + V_1 \quad (2.1)$$

$$H_2 = H_0 + V_2 \quad (2.2)$$

其中， H_0 為自由電子的動能項， H_1 、 H_2 分別為外加位能為 V_1 、 V_2

的 Hamiltonian。解 H_1 、 H_2 的薛丁格方程式，分別得到他們的基態總能 E_{GS} 以及基態波函數 Ψ_{GS} 。

$$H_1 \Psi_{GS,1} = E_{GS,1} \Psi_{GS,1} \quad (2.3)$$

$$H_2 \Psi_{GS,2} = E_{GS,2} \Psi_{GS,2} \quad (2.4)$$

因為基態總能為最低的總能，我們得到：

$$\langle \Psi_{GS,1} | H_1 | \Psi_{GS,1} \rangle < \langle \Psi_{GS,2} | H_1 | \Psi_{GS,2} \rangle \quad (2.5)$$

式子 (2.5) 中

$$\langle \Psi_{GS,1} | H_1 | \Psi_{GS,1} \rangle = E_{GS,1} \quad (2.6)$$

$$\langle \Psi_{GS,2} | H_1 | \Psi_{GS,2} \rangle = \langle \Psi_{GS,2} | H_2 - V_2 + V_1 | \Psi_{GS,2} \rangle \quad (2.7)$$

式子 (2.7) 中：

$$\langle \Psi_{GS,2} | H_2 - V_2 + V_1 | \Psi_{GS,2} \rangle = \langle \Psi_{GS,2} | H_2 | \Psi_{GS,2} \rangle - \langle \Psi_{GS,2} | V_2 - V_1 | \Psi_{GS,2} \rangle \quad (2.8)$$

式子 (2.8) 中：

$$\langle \Psi_{GS,2} | H_2 | \Psi_{GS,2} \rangle = E_{GS,2} \quad (2.9)$$

$$\langle \Psi_{GS,2} | V_2 - V_1 | \Psi_{GS,2} \rangle = \int d^3\vec{r} (V_2 - V_1) n_{GS}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

我們得知：

$$E_{GS,1} < E_{GS,2} - \int d^3\vec{r} (V_2 - V_1) n_{GS}(\vec{r}) \quad (2.11)$$

同理得知：

$$E_{GS,2} < E_{GS,1} + \int d^3\vec{r} (V_2 - V_1) n_{GS}(\vec{r}) \quad (2.12)$$

由 (2.11)、(2.12) 得知：

$$E_{GS,2} - E_{GS,1} < \int d^3\vec{r} (V_2 - V_1) n_{GS}(\vec{r}) < E_{GS,2} - E_{GS,1} \quad (2.13)$$

式子 (2.13) 矛盾，得知原假設不成立。故得知：不同的外加位能對應到不同的基態電荷空間分佈。也由此結論得知，一多電子系統的基態總能為基態電荷分佈的泛函。

$$E_{GS}[n(\vec{r})] \rightarrow E_{GS}[n_{GS}(\vec{r})] \quad (2.14)$$

H-K 理論只證明了 $E_{GS}[n_{GS}(\vec{r})]$ 的存在，卻沒有給出明確的公式或形式。之後 Kohn 和 Sham 則給出了一個合理的 $E_{GS}[n_{GS}(\vec{r})]$ 的式子。

2.1.2 Kohn-Sham 方程式

從 Hohenberg-Kohn 理論我們可以知道：基態的系統總能量會是基態時的電荷分佈的泛函，而這總能泛函可以分成三項，分別為電子的動能 $T_m[n(\vec{r})]$ 、電荷之間的作用能 $E_{ee}[n(\vec{r})]$ 以及外加的位勢作用在系統上的作用能 $E_{ext}[n(\vec{r})]$ ：

$$E_T[n(\vec{r})] = T_m[n(\vec{r})] + E_{ee}[n(\vec{r})] + E_{ext}[n(\vec{r})] \quad (2.15)$$

式子 (2.15) 中， $T_m[n(\vec{r})]$ 和 $E_{ee}[n(\vec{r})]$ 這兩項屬於未知的泛函， $E_{ext}[n(\vec{r})]$ 為已知的泛函，其定義為：

$$E_{ext}[n] = \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (2.16)$$

式子 (2.16) 中的 $V_{ext}(\vec{r})$ 為外加位勢，由個別的問題所給定，故此項為已知。

Kohn 和 Sham 針對 $T_m[n(\vec{r})]$ 與 $T_{ee}[n(\vec{r})]$ 裡物理學家已經知道有公式可描述的效應部分，分別抽離出了各粒子在獨自運動時的總動能 $T_s[n(\vec{r})]$ ，以及古典靜電分佈的庫倫位能 $E_H[n(\vec{r})]$ ，至於 $T_m[n(\vec{r})]$ 與 $E_{ee}[n(\vec{r})]$ 剩下的部分，則合併在一起稱為交換相干能 $E_{xc}[n(\vec{r})]$ 。式子 (2.15) 則變成：

$$E_T[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{ext}[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.17)$$

如此一來，除了 $E_{xc}[n(\vec{r})]$ 外，各項泛函都有明確的公式可以使用，因此多電子系統的基態總能用電子密度 $n(\vec{r})$ 寫出明確的形式：

$$E_T[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.18)$$

若系統總共的電子數為 $N = \int n(\vec{r})d^3r$ ，藉由變分法將總能量的式子 (2.18) 對電子密度 $n(\vec{r})$ 做變分後可以得到：

$$\frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n} + \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n} = \mu \quad (2.19)$$

μ : Lagrange parameter

式子 (2.19) 可視為單電子波函數的等效位能，會得到 Kohn-Sham 方程式如下：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.20)$$

式子 (2.20) 中， $V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'$ 、 $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n}$ ，此式子

可以利用自洽運算(Self-consistent)的方式去求得單電子波函數。先假設一個合理的空間電荷密度當做輸入，由此空間電荷密度我們可以得到其對應的 Kohn-Sham 方程式，求出此 Kohn-Sham 方程式的解，可以得到波函數，而從波函數我們可以得到新的空間電荷密度，因為：

$$n(\vec{r}) = N \sum_i \Psi_i^\dagger(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}), \quad N: \text{Total charge} \quad (2.21)$$

得到新的空間電荷密度後，與前一個空間電荷密度比較，假如相差太多，我們會以一個比例將兩個電荷密度做混合，並以混合後的電荷密度當作是新的輸入，用來得到新的 Kohn-Sham 方程式，並解出新的波函數，一直重覆計算直到解 Kohn-Sham 方程式得到的電荷密度與輸入的電荷密度幾乎相同，我們稱這電荷密度為此系統的收斂後的結果。

Self-consistent scheme:

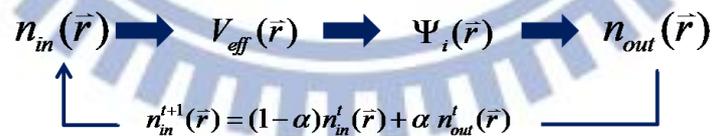


圖. 8 自洽運算的流程圖

2.1.3 局佈密度近似 (Local Density Approximation; LDA)

Kohn-Sham 方程式中，只剩下 $E_{xc}[n(\vec{r})]$ 是密度的泛函，且是個未

知的泛函，即便不知道此泛函的形式，我們依然可以定義類似位能的 $V_{xc}[n(\vec{r})]$ (exchange-correlation energy per particle)，如下：

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int V_{xc}[n(\vec{r})]n(\vec{r})d^3r \quad (2.22)$$

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

在此 $V_{xc}[n(\vec{r})]$ 仍然是未知的，Kohn-Sham 針對此項做了近似，將此密度泛函近似成密度的函數，即是：

$$V_{xc}[n(\vec{r})] \sim V_{xc}^{LDA}(n(\vec{r})) \quad (2.24)$$

此近似的用意為，原本需要知道整個 $n(\vec{r})$ 函數分佈才能知道空間中各點的 $V_{xc}[n(\vec{r})]$ 的大小。而近似後便只需要知道 $n(\vec{r})$ 在空間中某位置上的值，即可得到 $V_{xc}^{LDA}(n(\vec{r}))$ 在那位置上的大小。而 $V_{xc}^{LDA}(n(\vec{r}))$ 是透過量子蒙地卡羅方法去計算各種不同的電子密度 n 之下的均勻電子氣體的基態總能 $E_T[n]$ ，由式子(2.17)可知，將基態總能減去總動能 $T_S[n]$ 、古典靜電所造成的庫倫位能 $E_H[n]$ 以及外加位勢 $E_{ext}[n]$ ，剩下的就是 $E_{xc}[n]$ 。由上述的方法可建立一組 n 對應到 $E_{xc}[n]$ 的陣列，再將此陣列擬合成一個參數式，找出 $E_{xc}(n)$ 後，再藉由式子(2.23)可得到 $V_{xc}^{LDA}(n(\vec{r}))$ 。

2.2 分子界面傳輸性質的計算

因為我們所有的計算是建構在 DFT 之上，所以我們的目標為先計

算出系統的空間電子分佈(電子波函數),有了電子分佈我們將可以計算系統中所有的物理量。我們使用 N. D. Lang 的方法,將整體系統分成兩部份依序來計算,整體系統圖如下圖:

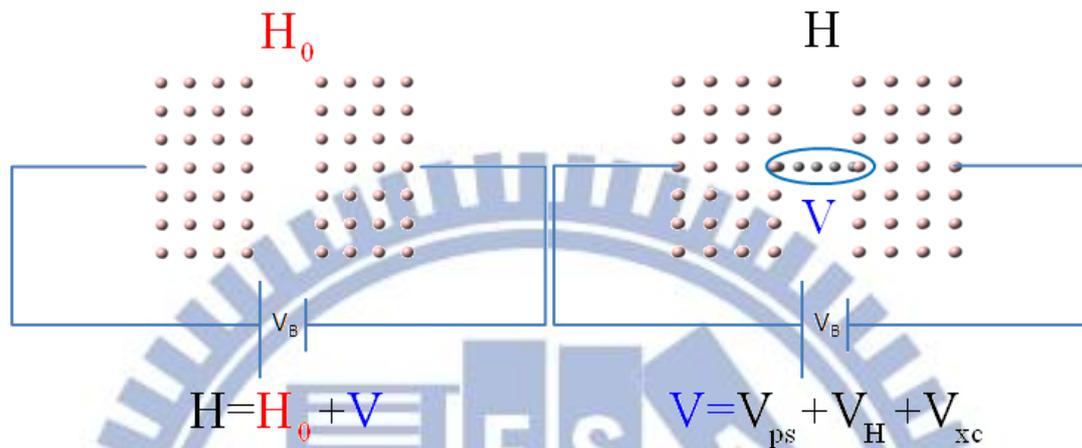


圖.9 整體系統圖

我們先計算出只考慮兩個平行的電極(空電極; Bare electrodes)時的電子波函數以及其所造成的靜電位勢,如圖九中的左圖,再將電極中間所擺放的原子視為散射位勢(scattering potential),利用格林函數(Green function)的方式解 Lippmann-Schwinger equation 可得到整體系統的電子波函數,再利用電子波函數去計算各種傳輸性質。以下將依序介紹只考慮空電極時的計算方法(2.2.1),整體系統的波函數計算(2.2.2)。

2.2.1 Metal-Vacuum-Metal

我們將電極的部份假設為兩平行且表面無限延伸的金屬塊材,兩電極中間為真空。利用 Jellium model 將電極的部分近似成均勻分佈

的正電荷，其電荷密度由金屬材料的 r_s (Wigner-Seitz radius) 來決定，如式子(2.25)，這個近似可簡化我們的計算。因為將金屬假設成表面無限延伸的關係，波函數為平面波函數，故只需要考慮一維方向的計算。我們利用自恰的方式，使用 *Poisson equation*(式子 2.26) 和 *Schrödinger equation* (式子 2.27)，並滿足一些邊界條件(式子 2.28) 來計算系統只有電極時的電子密度以及其所造成的位勢。

$$n^+(z) = \begin{cases} \left(\frac{4}{3}\pi r_s^3\right)^{-1}, & \text{in bimetal junction} \\ 0 & \text{, valuum between bimetal junction} \end{cases} \quad (2.25)$$

$$\nabla^2 V_{es}(z) = 4\pi [n^+(z) - n(z)] \quad (2.26)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(z; n(z)) - E \right] u_E(z) = 0 \quad (2.27)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} [n^+(z) - n(z)] dz = 0$$

$$\lim_{z \rightarrow \pm\infty} n(z) = \lim_{z \rightarrow \pm\infty} n^+(z) \quad (2.28)$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} V_{eff}(z) \sim -k_{FR}^2 \text{ when we set } \lim_{z \rightarrow -\infty} V_{eff}(z) = -k_{FL}^2$$

式子(2.26)中 $n^+(z)$ 表示正電荷分佈， $n(z)$ 為電子分佈， V_{es} 為靜電位勢(electro-static potential)。式子(2.27)中，已假設 $m=1$ 、 $\hbar=1$ ， V_{eff} 為等效位勢(effective potential)。因為理論建構在 DFT 之上，故在我們所解的 *Schrödinger equation* 中除了有靜電位勢及外加位勢外，還要加上交換相干位勢，三種位勢的總合即為等效位勢。式子(2.28)中， 1. 總電荷守恆(整個系統為電中性)。2. 電極深處的正電荷密度

要與電子密度相同(電極深處應為電中性)。3. 將左側電極的 Fermi Level 定為 0 位面去平移等效位勢，此時等效位勢在右電極深處的值應接近 $-k_{FR}^2$ (等效位勢的邊介條件)。

我們計算的方式為先猜測一個合理的電子密度代入至 *Poisson equation* (式 2.26) 計算出靜電位勢 V_{es} 。利用 LDA 將等效位勢 V_{eff} 求出(式 2.29)

$$V_{eff}(z) = V_{es}(z) + V_{ext}(z) + V_{XC}^{LDA}(z) \quad (2.29)$$

將 V_{eff} 帶入 *Schrödinger equation* (式 2.27) 中求出電子波函數 $u_E(\vec{r})$ ，其中，電子波函數滿足邊界條件(式 2.30)。

$$u_E^{(R)}(z) = (2\pi)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{k_R}} \times \begin{cases} e^{-ik_R z} + re^{ik_R z}, & z \rightarrow +\infty \\ te^{-ik_L z}, & z \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (2.30)$$

有了電子波函數 $u_E(\vec{r})$ 我們將可得到新的電子密度(式 2.31)

$$n(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{k_F} (k_F^2 - k^2) [u_E(z)]^2 dk \quad (2.31)$$

式 2.31 中的 k_F 為 Fermi wave number。

2.2.2 Metal-Molecular-Metal

在上一章節中我們計算出了系統中只考慮空電極時的電子密度以及其所造成的等效位勢，接下來我們將利用微擾的方式，把電極中間的各個原子或分子視為散射位勢，利用格林函數的方法解 *Lippmann-Schwinger equation* (2.32) 來計算出整體系統的電子波函數。

有了電子波函數我們將可計算此系統的電流等其它物理量。

$$\Psi^{MA}(\vec{r}) = \Psi^M(\vec{r}) + \int d^3r' d^3r'' G^M(\vec{r}, \vec{r}') \delta V(\vec{r}', \vec{r}'') \Psi^{MA}(\vec{r}'') \quad (2.32)$$

式 2.32 中 Ψ^{MA} 為整體系統(包含電極以及電極間的原子或分子)的電子波函數， Ψ^M 為空電極的電子波函數， δV 為原子或分子所造成的散射位勢(式 2.33) $G^M(\vec{r}, \vec{r}')$ 為 Green function，可由空電極的電子波函數得到(式 2.34)

$$\delta V(\vec{r}', \vec{r}'') = V_{ps}(\vec{r}', \vec{r}'') + \left[V_{xc}(n^{MA}(\vec{r}')) - V_{xc}(n^M(\vec{r}')) + \int d^3r \frac{\delta n(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \right] \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \quad (2.33)$$

$$G^M(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{2\pi^2} \int d\vec{K}^2 e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \times \frac{u_{E\vec{K}}^L(z_<) u_{E\vec{K}}^R(z_>)}{W_{E\vec{K}}} \quad (2.34)$$

式 2.33 中， V_{ps} 為電極間各原子中的原子核以及較內層的電子所造成的虛位勢(Pseudopotential)，我們是用 Hamann 所發展出來的虛位勢。 V_{xc} 為交換相干位勢，利用 LDA 得到。 n^{MA} 為整體系統的電子密度， n^M 為空電極的電子密度， δn 為 n^{MA} 跟 n^M 的差。

經過自恰運算後得到整體電子波函數 Ψ^{MA} ，我們即可利用此波函數去計算 0K 時的整體電流密度 j^{MA} (式 2.35)

$$j^{MA}(\mathbf{r}) = -2 \int_{E_{FL}}^{E_{FR}} dE \int d^2 K_{\parallel} \text{Im} \left\{ \left[\Psi_{E\mathbf{K}_{\parallel-}}^{MA}(\mathbf{r}) \right]^* \nabla \Psi_{E\mathbf{K}_{\parallel-}}^{MA}(\mathbf{r}) \right\} \quad (2.35)$$

E_{FL} 是左邊電極的費米能階(Fermi energy level)， $E_{FR} = E_{FL} + eV_B$ 為右邊電極的費米能階， V_B 是外加的偏壓， K_{\parallel} 的範圍則被限制在 $K_{\parallel} \leq \sqrt{2[E - V_{eff}^M(\infty)]}$ ，前面的 2 是因為我們設定整個系統為非極化，因

自旋的簡併(spin degeneracy)需要乘 2。然後令空電極的電流密度為 j^M ，最後我們有興趣的是扣掉空電極所產生的電流如式 2.36：

$$I = \int d^2 R \hat{z} \cdot [j^{MA} - j^M] \quad (2.36)$$

\hat{z} 為電流的方向，垂直於電極的表面。式 2.36 若用電子波函數來表示，並且令 $\Psi^{MA} = \Psi^M + \delta\Psi$ ，則式 2.36 可寫成：

$$I = -2 \int_{E_{FL}}^{E_{FR}} dE \int d^2 K_{\parallel} \int d^2 R \text{Im} \left\{ \left[\Psi_{EK_{\parallel}}^M(\mathbf{r}) \right]^* \frac{d}{dz} \delta\Psi_{EK_{\parallel}}(\mathbf{r}) + \delta\Psi_{EK_{\parallel}}^*(\mathbf{r}) \frac{d}{dz} \Psi_{EK_{\parallel}}^M(\mathbf{r}) + \delta\Psi_{EK_{\parallel}}^*(\mathbf{r}) \frac{d}{dz} \delta\Psi_{EK_{\parallel}}(\mathbf{r}) \right\} \quad (2.37)$$

式 2.37 即為 0K 時奈米界面間的電流。非 0K 或兩邊費米能階不相同的情況下的電流可寫成：

$$I(\mu_L, T_L; \mu_R, T_R) = \frac{e\hbar}{mi} \int dE \int dr_{\perp} \int dK_{\parallel} \left[f_E(\mu_R, T_R) I_{EE, K_{\parallel}}^{RR}(r) - f_E(\mu_L, T_L) I_{EE, K_{\parallel}}^{LL}(r) \right] \quad (2.38)$$

式 2.38 中， $I_{EE, K_{\parallel}}^{RR(LL)}(r) = \left[\psi_{E, K_{\parallel}}^{R(L)}(r) \right]^* \nabla \psi_{E', K_{\parallel}}^{R(L)}(r) - \nabla \left[\psi_{E, K_{\parallel}}^{R(L)}(r) \right]^* \psi_{E', K_{\parallel}}^{R(L)}(r)$ ， $\psi_{E, K_{\parallel}}^{R(L)}(r)$ 表示電子帶著能量 E 以及平行於電極表面的動量 K_{\parallel} 從右邊電極(左邊電極)入射的單電子波函數， dr_{\perp} 表式空間向量中的電極表面的分量。在此我們假設左右兩邊電極是獨立的電子儲存物，裡面的電子依照費米-迪拉克分部(Fermi-Dirac distribution)會因其各自所帶的能量與電極的化學能(chemical potential)之間的差距不同而有數量上的不同， $f_E(\mu_{R(L)}, T_{R(L)}) = 1 / \left\{ \exp \left[(E - \mu_{R(L)}) / k_B T_{R(L)} \right] + 1 \right\}$ ，其中 $\mu_{R(L)}$ 和 $T_{R(L)}$ 為右邊(左邊)電極的化學能和溫度。式 2.38 可以簡化成

Landauer-Büttiker 電流公式(2.39)

$$I(\mu_L, T_L; \mu_R, T_R) = \frac{2e}{h} \int dE \tau(E) [f_E(\mu_R, T_R) - f_E(\mu_L, T_L)] \quad (2.39)$$

式 2.39 中， $\tau(E) = \tau^R(E) = \tau^L(E)$ 為反時間對稱(time-reversal symmetry)的必然結果，此電流值若大於 0 表示電流方向為從左電極到右電極，而 $\tau^{R(L)}(E)$ 為電子帶著 E 的能量在系統中的穿隧方程式 (Transmission function)：

$$\tau^{R(L)}(E) = \frac{\pi \hbar^2}{mi} \int dr_{\perp} \int dK_{\parallel} I_{EE, K_{\parallel}}^{RR(LL)}(r) \quad (2.40)$$

2.3 熱電效應

當考慮系統的溫度為非平衡的狀況，可預期系統中會因為溫度差而產生一些現象，例如能量的流動、電子的流動……。

2.3.1 Seebeck 係數

我們考慮當兩側電極之間有了溫度差 ΔT 時，這溫度差讓電極之間產生了偏壓差 ΔV ，此偏壓差和溫度差的比值我們稱為 Seebeck 係數。

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.41)$$

欲計算 Seebeck 係數，我們先考慮一個奈米界面系統如圖 10(左)，其中 μ 和 T 表示左、右電極一開始的化學能階和溫度，外加偏壓為 $V_B = 0$ 。若我們在右電極加上溫度差 ΔT ，且外加偏壓 $V_B = \Delta V$ 時，由

Landauer-Büttiker 電流公式(式 2.39)我們可以知道若此時系統會有電流 ΔI 如式 2.42 所表示。

$$\begin{aligned}\Delta I(\mu, T; \mu, T) &= (\Delta I)_{\Delta V} + (\Delta I)_{\Delta T} \\ &= I(\mu, T; \mu + e\Delta V, T) + I(\mu, T; \mu, T + \Delta T)\end{aligned}\quad (2.42)$$

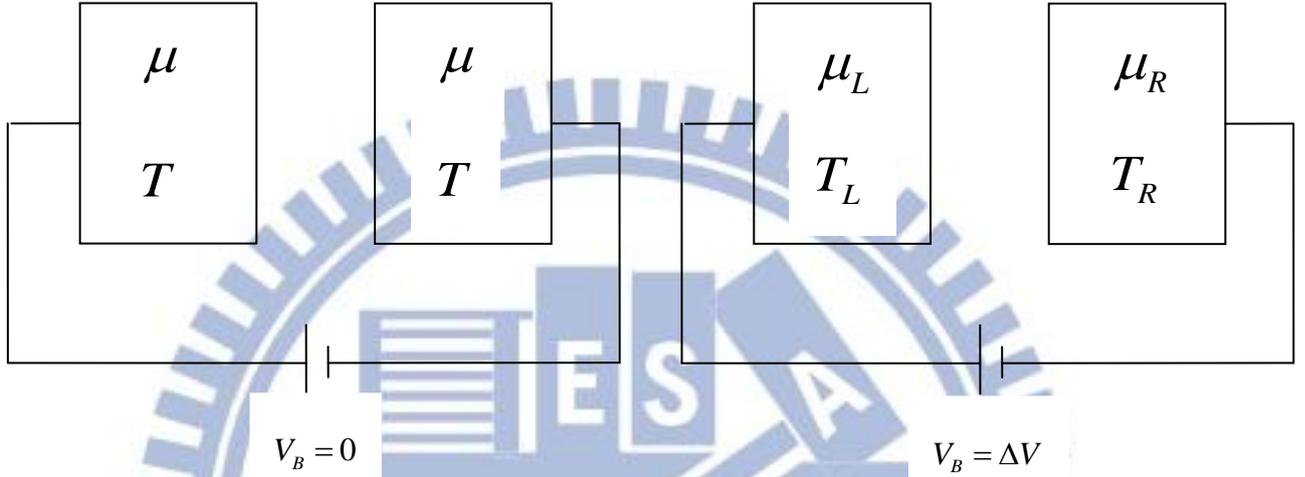


Fig. 10 無外加偏壓的奈米界面系統圖。

式 2.42 中，當右邊電極的溫度上升，若假設我們給予的外加偏壓其所產生的電流可底銷溫度差所產生的電流，讓此系統不會有電流，即 ΔI 為 0。利用泰勒級數(Taylor series)展開式 2.42 後，我們得到 Seebeck 係數：

$$S(\mu, T) = -\frac{1}{eT} \frac{K_1(\mu, T)}{K_0(\mu, T)} \quad (2.43)$$

式 2.43 中，

$$K_n(\mu, T) = -\int dE (E - \mu)^n \tau(E) \frac{\partial f_E(\mu, T)}{\partial E} \quad (2.44)$$

利用 Sommerfeld expansion 展開式 2.43 至第一階，可以得到

$$K_0(\mu, T) \approx \tau(\mu) \text{、} K_1(\mu, T) \approx [\pi^2 k_B^2 \tau'(\mu)/3] T^2 \text{、} K_2(\mu, T) \approx [\pi^2 k_B^2 \tau(\mu)/3] T^2 \text{。}$$

則式 2.43 在溫度很小時可表示成：

$$S(\mu, T) \approx -\frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \frac{\tau'(\mu)}{\tau(\mu)} T \quad (2.45)$$

由式 2.45 知道系統的穿隧方程式在左右電極的化學能附近的斜率影響著 Seebeck 係數的正負號。當左右電極的化學能附近的穿隧方程式的斜率的總合為負值時，Seebeck 係數為正值。

若兩相同的電極之間有個有限的溫度差 $\Delta T = T_R - T_L > 0$ ，由 Seebeck 效應知其間會產生一有限的電位差 ΔV ：

$$\Delta V(T_L, T_R) \approx \int_{T_L}^{T_R} S(\mu_L, T) dT \quad (2.46)$$

式 2.44 中的 T_L 、 T_R 表示左右電極的溫度， μ_L 為左電極的化學能， $S(\mu_L, T)$ 可由式 2.43 得知。此式子在 $\Delta T \rightarrow 0$ 時為等號。而此式子更精確的形式為：

$$\Delta V(T_L, T_R) \approx \int_0^{\Delta T/2} S\left(\mu - \frac{e\Delta V(\bar{T}-T, \bar{T}+T)}{2}, \bar{T}-T; \mu + \frac{e\Delta V(\bar{T}-T, \bar{T}+T)}{2}, \bar{T}+T\right) dT \quad (2.47)$$

式 2.47 中， $\bar{T} = (T_L + T_R)/2$ 為兩電極的平均溫度， $\mu = E_F$ 為令電極的化學能等於費米能階，當穿隧方程式在化學能附近的變化是很少且溫差不是很大的時候，可將式 2.47 簡化成式 2.46 的形式。之後的 ΔV 的數據是用式 2.46 來計算。因為式子中的 ΔV 為外加偏壓為了中和溫度差所產生的電流所產生，而外加偏壓在系統圖中的方向為逆時針，

故因溫度差而產生的偏壓差的方向為在系統圖中的順時針方向。

如同前面電子流的表示形式，改變的能量流 dJ_{el} 也可以寫成由溫度差所產生的能量流 $(dJ_{el})_T$ 加上由偏壓差所產生的能量流 $(dJ_{el})_V$ 。

$$dJ_{el} = (dJ_{el})_T + (dJ_{el})_V \quad (2.48)$$

式中 2.48 中：

$$(dJ_{el})_T = J_{el}(\mu, T; \mu, T + \Delta T) \quad (2.49)$$

$$(dJ_{el})_V = J_{el}(\mu, T; \mu + e\nabla V, T) \quad (2.50)$$

式 2.48 中的偏壓差的來源是 Seebeck 系數所產生(式 2.46)。而電子熱傳導 $\kappa_{el} = dJ_{el}/dT$ 也可看成兩部份，由溫度差所產生的 $\kappa_{el}^T = (dJ_{el})_T/dT$ 以及由偏壓差所產生的 $\kappa_{el}^V = (dJ_{el})_V/dT$ ，經由 Sommerfeld expansion 我們可以得到：

$$\kappa_{el}^T(\mu, T) = \frac{2}{h} \frac{K_2(\mu, T)}{T} \quad (2.51)$$

$$\kappa_{el}^V(\mu, T) = \frac{2e}{h} K_1(\mu, T) S(\mu, T) \quad (2.52)$$

式 2.51、2.52 中的 $K_1(\mu, T)$ 和 $K_2(\mu, T)$ 由式 2.44 來計算。其中，將 $K_n(\mu, T)$ 以及 $S(\mu, T)$ 展開至 T 的最低階我們可以得到：

$$\kappa_{el}^T \approx \beta_T T \text{ 和 } \kappa_{el}^V \approx \beta_V T^3 \quad (2.53)$$

式 2.53 中， $\beta_T = 2\pi^2 k_B^2 \tau(\mu)/3h$ 和 $\beta_V = -2\pi^4 k_B^4 [\tau'(\mu)]^2 / [9h\tau(\mu)]$ 。
 $K_n(\mu, T)$ 的展開是用 Sommerfeld expansion 去展開至 T 的最低階，如前面所提： $K_1(\mu, T) \approx [\pi^2 k_B^2 \tau'(\mu)/3]T^2$ 、 $K_2(\mu, T) \approx [\pi^2 k_B^2 \tau(\mu)/3]T^2$ 。

2.3.2 Power generator

這章節將介紹一個封閉迴路的奈米接面系統，並將此奈米接面系統視作為一個能量供應器，計算其可供給自己本身的最大能量及各種物理量。

由 2.3.1 可計算出一個奈米接面系統在沒有外加偏壓時的 Seebeck 係數，若考慮兩邊電極有一個穩定的溫度差，我們可知電極間會因為 Seebeck 效應而產生了電位差(式 2.46、2.47)，此時奈米接面系統可視作為一個電源，將此系統接上外部迴路形成了通路後，即會有電流的產生。

Thermoelectric Junction as a Self-powered Device

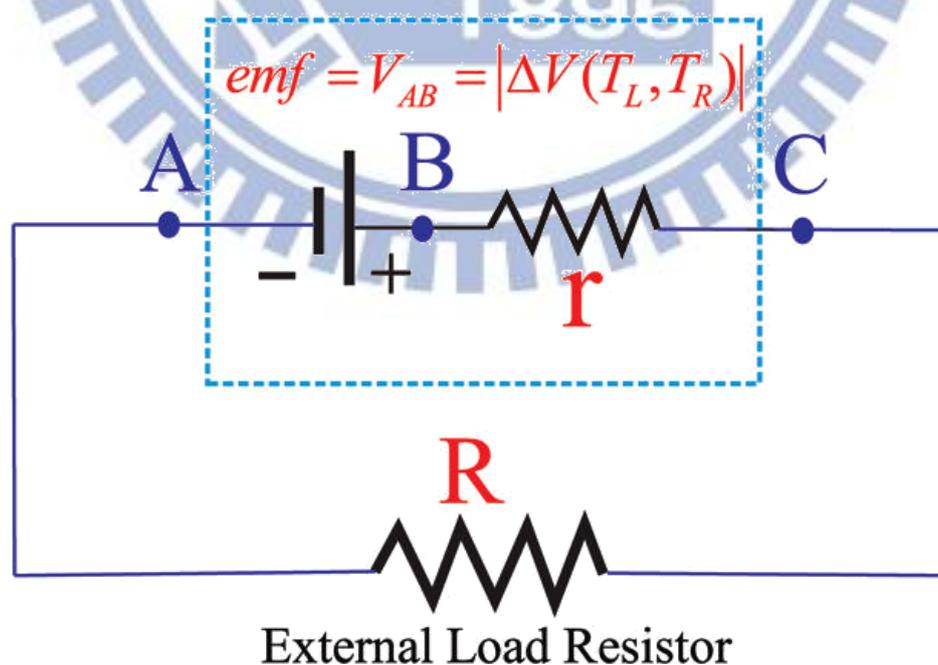


圖. 11 奈米接面系統由熱電效應產生電動勢後連接一個外部電路時的

電路示意圖。

此電源可表示成一個電動勢 emf 和一個內電阻 r ，如圖 11， $emf = \Delta V(T_L, T_R)$ ， $\Delta V(T_L, T_R)$ 由式 2.46、2.47 計算出來， emf 的方向為系統圖中的順時針方向， $r \approx \frac{1}{G}$ ， G 為此奈米接面系統的電導 (Conductance)，定義 $G = \frac{dI}{dV}$ ， I 可由式 2.39 得知，對 V 微分後可得到：

$$G(T) = \frac{2e^2}{h} \int dE f_E(\mu, T) [1 - f_E(\mu, T)] \tau(E) / k_B T \quad (2.54)$$

由圖 11 可知，總電阻為 $r+R$ ，當外接電阻 $R \ll r$ 時，總電阻為 r ，此時電流 $I = emf / (r+R) \sim emf / r \sim emf \cdot G$ (逆時針方向為正)，因系統圖中我們令 emf 為順時針方向且為正，故當電動勢 $emf > 0$ 時，電流應為順時針方向而電流值 $I < 0$ 。有了內電阻兩端的電位差以及電流，我們可以計算其消耗的電功率：

$$\Delta P \approx G \cdot (emf)^2 \approx \int_{T_L}^{T_R} S dT \int_{T_L}^{T_R} G \cdot S dT \quad (2.55)$$

式 2.55 也可表示成：

$$\Delta P = -\Delta V(T_L, T_R) \cdot I(T_L, T_R) > 0 \quad (2.56)$$

式 2.56 中的電流項是由溫度差所生成的偏壓差所產生的：

$$\begin{aligned} I(T_L, T_R) &= -\frac{2e}{h} \int dE \tau(E) [f_E(\mu_L - e(emf), T_L) - f_E(\mu_L, T_L)] \\ &= -\frac{2e}{h} \int dE \tau(E) [f_E(\mu_L - e\Delta V(T_L, T_R), T_L) - f_E(\mu_L, T_L)] \end{aligned} \quad (2.57)$$

此電流值若大於 0 則其的方向為逆時針。我們還可以從電子流在

左右電極中所帶的能量來推出式 2.56 的結果。帶著能量 E 的電子射入右(左)電極射出時所帶的能量為 $(E - \mu_{R(L)})$ ，而帶著能量 E 並且在溫度 T 時的狀態下的電子數量符合費米-迪拉克分佈 $f_E(\mu, T)$ ，此時因溫度差所產生偏壓所造成電子帶著能量的流動 J_{el} 流出右(流入左)電極為：

$$\begin{aligned} (J_{el}^{R(L)})_{\Delta V} = & \\ -\frac{2}{h} \int dE (E - \mu_{R(L)}) \tau(E) [f_E(\mu_L - e\Delta V(T_L, T_R), T_L) - f_E(\mu_L, T_L)] & \end{aligned} \quad (2.58)$$

而因溫度差所造成的熱流 $(J_{el})_{\Delta T}$ 為：

$$(J_{el})_{\Delta T} = \frac{2}{h} \int dE (E - \mu_L) \tau(E) [f_E(\mu_L, T_L + \Delta T) - f_E(\mu_L, T_L)] \quad (2.59)$$

左右電極間的能量流動的差值即為此系統所產生的電功率：

$$\Delta P = (J_{el}^R)_{\Delta V} - (J_{el}^L)_{\Delta V} = -\Delta V(T_L, T_R) \cdot I(T_L, T_R) > 0 \quad (2.60)$$

此功率大於 0 表示此系統能提供能量給外界使用。由數值計算得到，當我們計算的系統的 $S < 0$ ，我們得到 $\Delta V(T_L, T_R) < 0$ 、 $I(T_L, T_R) > 0$ 。而當系統的 $S > 0$ ，我們得到 $\Delta V(T_L, T_R) > 0$ 、 $I(T_L, T_R) < 0$ ，兩種情況皆讓產生得功率 $\Delta P > 0$ 。

有了因熱電效應所產生的功率後，我們定義熱電效率 η_{el} 為因熱電效應所產的生功率 ΔP 以及由熱端流出的熱流 $J_{el}^R = (J_{el}^R)_{\Delta V} + (J_{el})_{\Delta T}$ 的比值(我們忽略聲子所產生的熱流和聲子的幅射熱。)

$$\eta_{el} = \frac{\Delta P}{J_{el}^R} \quad (2.61)$$

第三章 結果與討論

此章節我主要分成兩個部分，第一個部份所計算的系統為鋁電極之間連接了不同碳原子數目的碳鏈，分別計算出其電性和熱電效應與碳鏈中的碳原子數目之間的關係。第二部份所計算的系統為鋁電極間連接了 $-Br-Al-Al-Br-$ ，計算此系統的電性以及熱電效應。

3-1 碳鏈系統

此節將給出我們利用第一原理計算碳鏈連結兩個金屬電極的 Seebeck，碳鏈為碳與碳之間用雙鍵所構成的線性碳原子鏈，被視為是理想的一維分子線。之前的理論計算我們得知在碳鏈系統(在兩個奈米接面之間以碳原子所構成的直鏈連接)中，系統的電導會隨著碳鏈中碳的個數增加而上下震動，而我們想進一步知道此系統的 Seebeck 係數隨著碳鏈中碳數的增加而有什麼樣的改變。

我們將系統設定成：電極假設為鋁電極，利用 Jellium model 去近似，其均勻正電荷密度的 r_s 值定為 2，碳與碳之間的距離定為 2.5a. u.，碳鏈中兩端點的碳的位置定在電極的 Jellium surface 下 1.4a. u. 處，如圖 12 所示，其中，碳原子的內層電子和原子核的部份

我們用 Hamann 的虛位勢來表示。利用 DFT 加 LDA 去計算整個系統的空間電荷分佈，並由此電荷分佈去計算出系統的各種電性以及 Seebeck 係數。

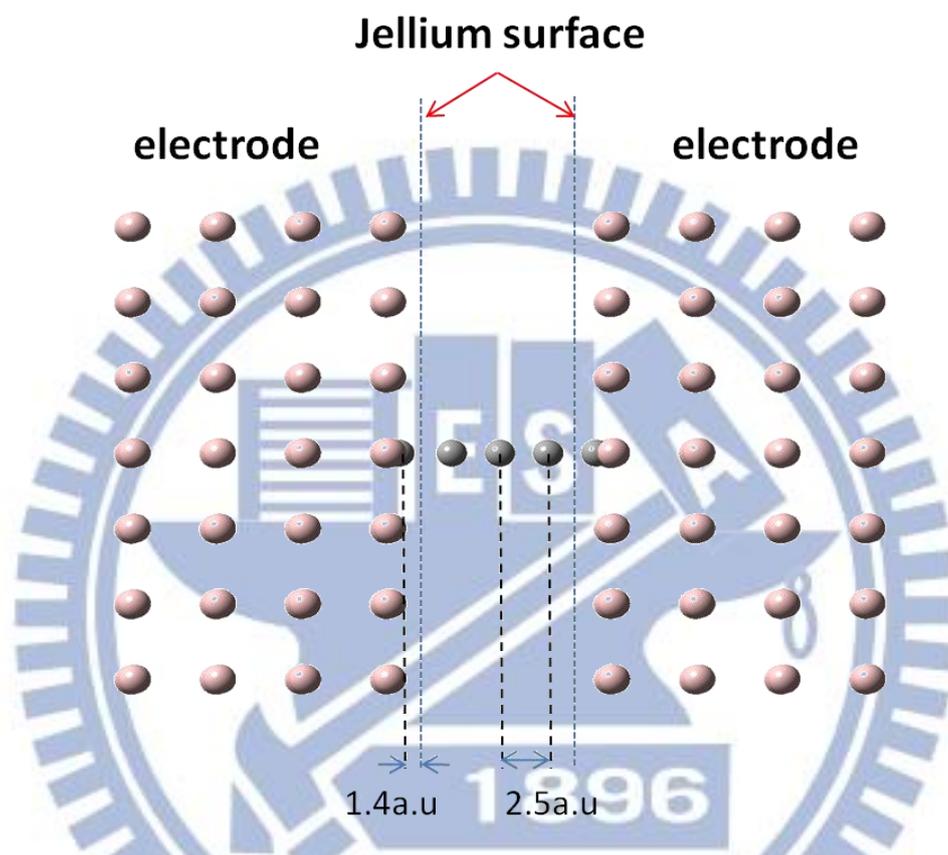


圖. 12 模擬碳鏈的奈米界面系統圖。

圖 13、14 為我們所計算出的結果與前人所計算出來的結果比較。圖 13 是碳鏈系統在低偏壓時的電導與碳鏈中碳的個數的關係，而圖 14 是各個不同碳數的碳鏈系統在低偏壓時的狀態密度(Density of State; DOS)對能量所畫的圖(實際用於計算的偏壓為 0.01V)。經比較後，我們的結果與之吻合的。

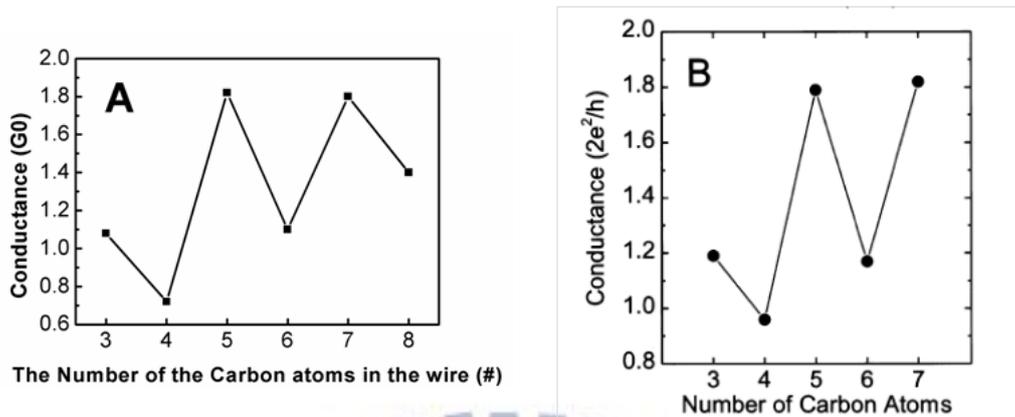


圖. 13 碳鏈系統的電導對碳的個數作圖。A 為我們所計算出來的結果。B 截取自 [37]。雖然數值上有些微差異，不過趨勢是大致相同的。

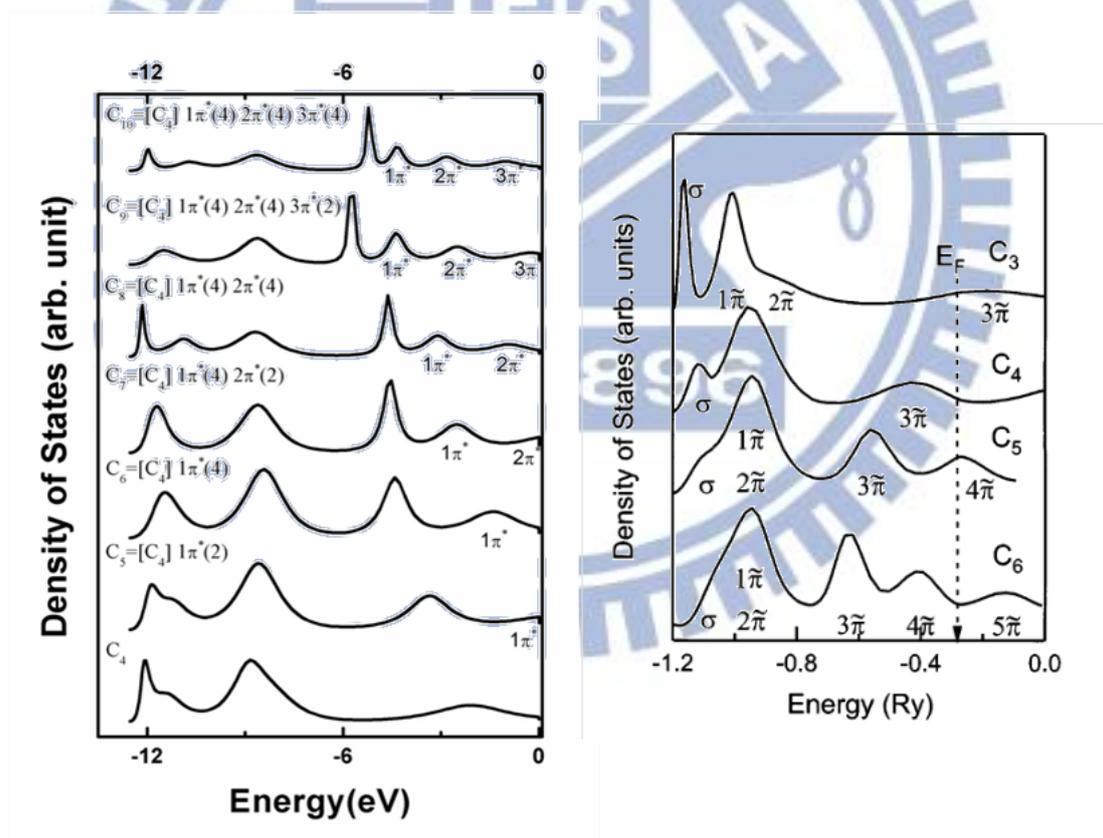


圖. 14 狀態密度對能量作圖。左圖為我們的結果，我們計算了 C_4 (表示四個碳組成的碳鏈) 至 C_{10} 的狀態密度對能量的關係。右圖截取自 [37]，其中包含 C_3 至 C_6 的狀態密度對能量的圖。

圖 13 的結果顯示碳鏈系統在低偏壓下的電導並不是隨著碳鏈中的碳數增加而減少或是增加，呈現出的結果是會隨著碳數的增加而有上下起伏的改變，值大約介於 $G_0 \sim 2G_0$ 之間，其中 $G_0 \equiv 2e^2/h$ 為量子電導(Quantum of Conductance)，碳鏈中的碳數為奇數時電導會比偶數時高。我們可以從碳原子的性質以及碳原子間鍵結的方式來解釋電導會因碳數的增加而有上下震動的現象。首先，分子所形成的能階中，共價鍵中的 π 的狀態(valence π state)所在的能階上擁有兩個簡併態(degeneracy)(換句話說，就是在空間中令原子連線為 Z 方向的話，我們所討論的原子鏈的 X 方向與 Y 方向是相同的。)，一個狀態可以有自旋向上(spin up)跟自旋向下(spin down)兩種電子存在，所以一個 π 狀態可以允許擁有四個電子。在碳鏈系統中，每增加一個碳原子，碳原子會提供 4 個自由電子，其中 2 個電子增加到了整個系統中的 Core state，另外 2 個電子填到了整個系統中 π 軌域上。單純的碳鏈中，若碳原子有 N 個時，當 N 為基數時，碳鏈的軌域中將會有 $(N-1)/2$ 個 π 軌域被填滿，當 N 為偶數時，會有 $(N/2)-1$ 個 π 軌域被填滿以及兩顆電子填至下一個 π 軌域的能階。所以，單純的 C_3 碳鏈將 π 軌域的能階填成 $1\pi(4)$ ， C_4 為 $1\pi(4)2\pi(2)$ ， C_5 為 $1\pi(4)2\pi(4)\dots$ 等等。而我們知道軌域被填至半滿時可造成較大的電導。而上述這些結果只是單純的碳鏈而非我們在算的系統：金屬-碳鏈-金屬(Metal-Carbon wire-Metal)

系統。我們所設定的電極是屬於金屬塊材，其電子的能態結構在該金屬的費米能量(Fermi energy)到其導帶最低能量(Band bottom)之間是屬於連續的能帶，而分子的能態結構是離散的能階，當系統為分子連接金屬電極時，其總能態結構會結合能帶以及能階的特性，在該區(Fermi energy 與 band bottom 之間)呈現連續性的能態分布且機率高有低(高的部分可以想成是系統中間的分子與電極之間交互作用所得到的能階)。圖 14 為我們計算碳鏈系統所得到的狀態密度的圖，我們列出了 C_4 到 C_8 的結果，為總系統(金屬-碳鏈-金屬)扣去只有電極(金屬-真空-金屬)後所得的結果，即為中間分子以及分子與金屬電極之間的交互作用後的能態結構。為了確認能量高的電子是否為 π 軌域，我將電子在各個狀態密度峰值附近的能量上對空間的分布畫出來，觀察其分布情形是否為 π 軌域。

圖 15 為 C_4 在各個狀態密度峰值所對應的能量所畫出的電子在 $Z-X$ 平面上的分部， Y 的座標位置取在最靠近 0 的地方(碳鏈的位置我們設定在 Z 軸上，原點位置在兩個電極的正中央。)

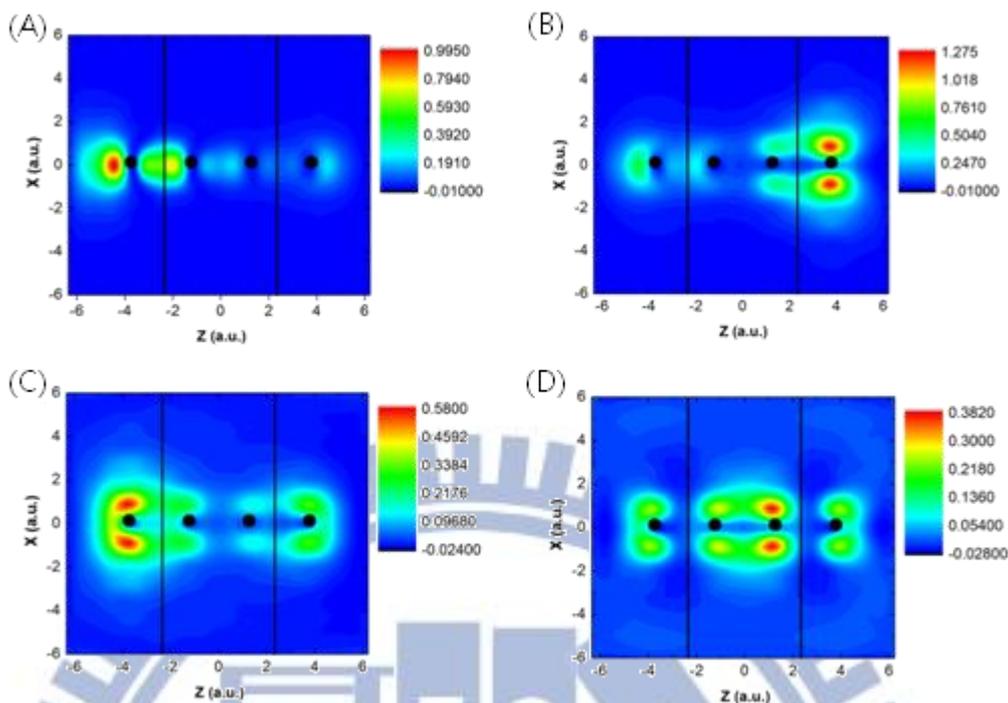


圖. 15 電子密度的空間分佈圖。(A)為 $E = -1.06076Ry$ 時的電子密度的，(B)為 $E = -0.98039Ry$ ，(C)為 $E = -0.90542Ry$ 時，(D)為 $E = -0.46194Ry$ 時的電子密度的空間機率分佈。

從圖 15 的結果我們可以知道，碳鏈系統中只有在電子所帶能量非常低的時候，電子密度的空間分佈是屬於 σ 鍵結的分佈方式(原子與原子的中心連線上有較多的電子存在機率)，而能量較高時的電子在空間分佈上是屬於 π 鍵結的分佈方式(原子與原子之間的中心連線上很少有電子，而在連線的兩側有較高的電子機率分佈)。從狀態密度的圖我們可以歸納出：碳鏈每增加一個碳原子，會提供兩個電子給高能階的 π 軌域，又因為 π 軌域擁有兩個簡併態，固會讓在費米能量上的狀態密度的值會隨著碳數的增加而有上下起伏的變化。而 0K 時

的電導會跟費米能量上的狀態密度的值呈正相關，所以碳鏈系統在 0K 時的電導會隨著碳數的增加而有高低起伏的變化。

比較電導的結果後，我們將進一步計算碳鏈系統的 Seebeck 係數，結果如圖 16。

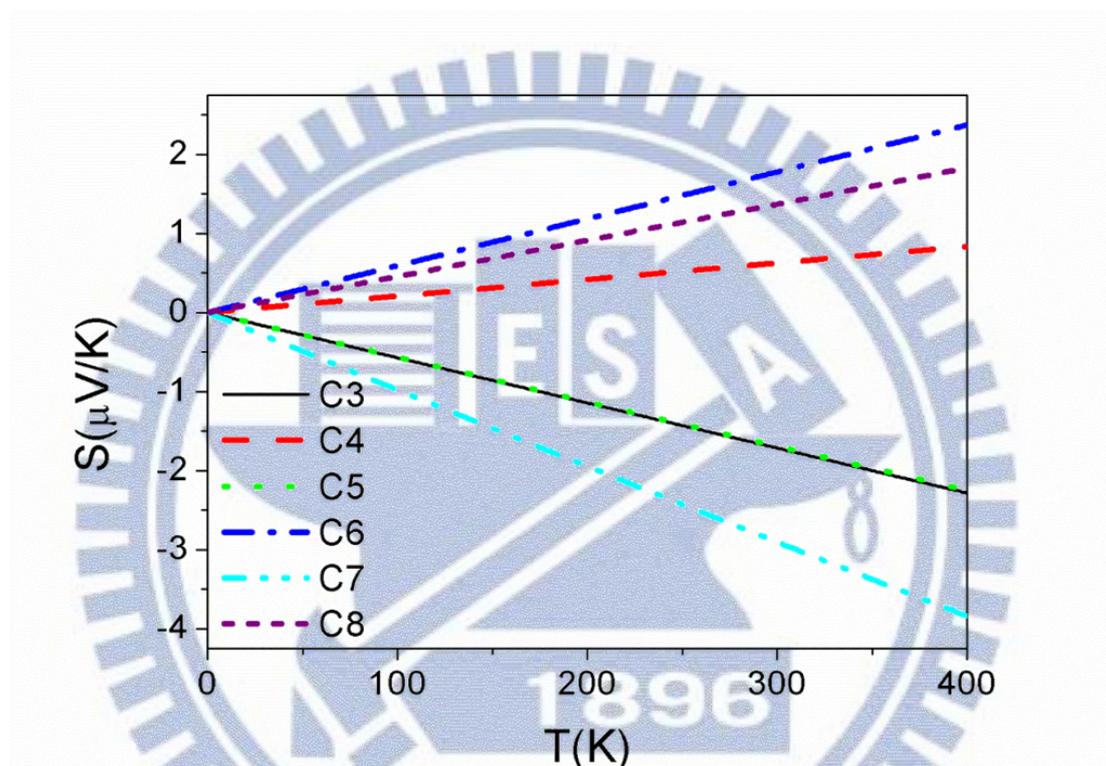


圖. 16 碳鏈系統的 Seebeck 係數

從圖 16 可以知道碳鏈系統的 Seebeck 係數有以下特性：絕對值會隨著碳鏈中碳原子數的改變而有上下起伏的現象，碳原子數為奇數時的絕對值較高，偶數時較低。以及正負號隨著碳原子的增加而改變，當碳原子數為奇數時是負的，偶數時是正的。

由式 2.45 得知，在溫度較低時，Seebeck 係數與狀態密度在費米能量上的值成反比，與狀態密度在費米能量上的斜率成正比。絕對值

因與狀態密度在費米能量上的值及斜率有關，若討論的系統之間差別非常大的情況下比較難直接由一些簡單的判斷去比較其之間的高低，如果討論的系統差距不大，例如只改變電極間距離，在原子鏈中改變原子個數，因為這兩種情況對於狀態密度在費米能量上的值的影響相對於斜率的影響來說不大，所以可以簡單的從斜率可能會怎樣改變去判斷 Seebeck 係數的值的正負號。而 Seebeck 係數的正負號只與狀態密度在費米能量上的斜率有關，因為狀態密度在費米能量上的值必為正值，而斜率可能為正的也可能為負的，故 Seebeck 係數的正負值只與狀態密度在費米能量上的斜率有關。

Seebeck 係數是一種物質的特性，在塊材中，其值在同一溫度下為一定值，而在碳鏈的奈米系統中，Seebeck 係數的絕對值會隨著碳鏈中碳原子個數的增加而上下改變，更重要的是其正負號的改變，這算是一種很大的物理性質的改變。

3-2 熱電效應的應用

這部分的計算我們選用了另外一個系統來計算，我們將系統模擬成場效應電晶體(Field Effect Transistor; FET)，將我們系統中的電極視作 FET 的源極(Source)和汲極(Drain)，並在電極中間設定一個帶電圓盤，並且此圓盤距離電極中間所放的原子或分子有段距離，使其只提供電位能給電極中間的原子或分子且不會與原子或分子有

交互作用，視這帶電圓盤為閘極(Gate)，控制兩電極之間的電位大小進而影響電子的穿隧機率，改變其傳輸性質。

我們從 N. D. Lang 之前的論文所計算的結果得知，在鋁電極中間所擺放的原子為 $-\text{Br}-\text{Al}-\text{Al}-\text{Br}-$ ，其狀態密度在費米能階附近有很高的峯值，由此可知此系統的 Seebeck 值應該會很大，所以我們對此系統的 Seebeck 值有興趣，其系統圖如圖 6(左)。這系統在費米能量附近擁有較窄的狀態函數，其原因為電極中間連接了一個“spacer”再連接到了鋁，而這 spacer 的功用是找一個在電極的傳導態的能量區間中沒有狀態(state)存在的原子，使電極與裡面的原子或分子之間的交互作用降低，導致整體的狀態函數更像是原子或分子的能階的樣子，使得狀態函數中有狀態(state)存在的地方更尖瑞、狹窄，而鋁在費米能量附近有狀態(state)的存在，故此系統在費米能量附近擁有較狹窄且尖銳的狀態函數。而我們從前面得知，Seebeck 系數的值在低溫時與狀態函數在費米能量上的值與斜率有關，我們可以預知此系統的 Seebeck 值會比較大(比系統在電極之間擺放四個鋁原子的金屬鏈的結果還來得大)。

由理論得知當電極兩端有溫度差時，會因為 Seebeck 效應而在電極間產生了偏壓，若系統無外加元件時，此偏壓將會完全提供給此系統，並驅動系統中的電子移動，進而產生電流，並消耗功率，而此功

率為熱能所提供，即為熱電效應。

3.2.1 熱電效應

我們利用第一原理計算了此模擬系統在鋁原子間距為 8.6a. u. 時，外加不同閘極電壓(Gate Voltage; V_G)下的傳輸性質，並利用此傳輸性質去計算在不同外加閘極電壓下的 Seebeck 係數，並計算在預設的固定溫度差之下所產生的偏壓、電流以及所產生的電功率和效率。

圖 17 為利用第一原理模擬此系統在閘極電壓為零時候的傳輸性質以及利用傳輸性質所算出的熱電效應。其中包含了這系統的能態密度 DOS、穿隧方程式 transmission function、Seebeck 係數以及熱導。由圖 17-(a)可知這系統有較尖銳的 DOS 在費米能階附近，且由 [] 得知會隨著兩個鋁原子之間的距離變大而越來越尖銳，而這樣的 DOS 可以有較大的 Seebeck。如圖 17-(b)所示，這系統的 Seebeck 在低溫時為負的，transmission 在費米能階上的斜率為正的，由式子 2.43 可知 Seebeck 係數與 transmission function 之間的關係，兩者之間相符合。而熱導如圖 17-(c)、(b)，其結果在低溫時如前面所提的式 2.59 吻合，在低溫時 $\kappa_{el}^T \approx \beta_T T$ 和 $\kappa_{el}^V \approx \beta_V T^3$ 。圖 17-(c)中的小圖為這系統的電導。

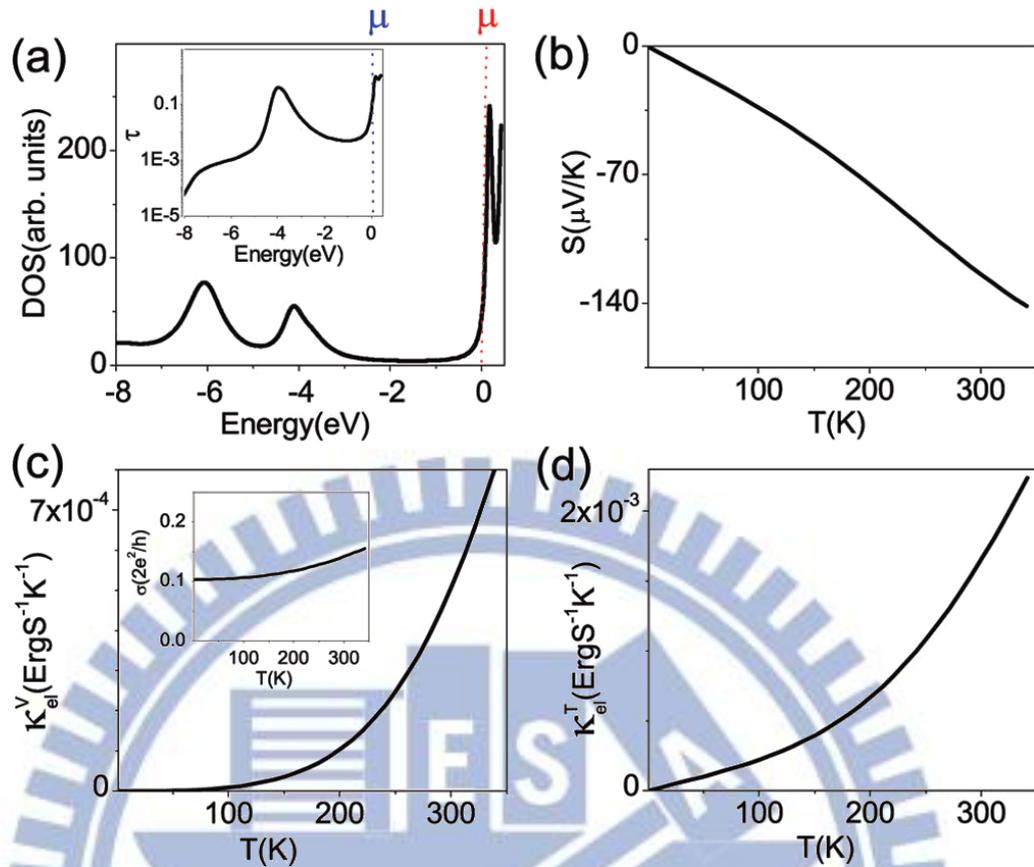


圖. 17 利用第一原理模擬 Br-Al-Al-Br 系統在閘極電壓為零，鋁原子間距離為 8.6a. u. 時候的傳輸性質以及利用傳輸性質所算出的熱電效應。

3.2.2 power generator

這章節我們將預設 Br-Al-Al-Br 這系統的兩邊電極間一開始沒有溫度差 ($T_L = T_R = T$) 並且在無外加偏壓的系統中 ($\mu_R = \mu_L = \mu$)，左邊電極溫度固定，將右邊電極的溫度加上一個溫度差 ($T_R = T + \Delta T$)，電子因為溫度差而藉由熱電效應去產生電位差 ΔV (式 2.46)，進而驅動電子產生了電流 $I(T_L, T_R)$ ，並且提供電能 ΔP 。此外，我們還改變了閘極

偏壓 V_G ，計算這系統隨著閘極電壓的改變而有什麼樣的影響。

圖 18 為我們所計算出來 Br-Al-Al-Br 接面系統在外加不同閘極電壓 V_G 下的 transmission function，利用圖 18 的結果，我們將可計算出在外加不同閘極電壓時候系統的 Seebeck 係數(式 2.44)。我們假設此系統的左電極所帶的溫度為 $T_L = 200K$ ，右電極所帶的溫度為 $T_R = 300K$ ，利用式 2.46、2.57 分別去計算因溫差所產生的電位差(圖 19-(b))以及此電位差驅動電子所產生的電流(圖 19-(c))。利用式 2.60 去計算出熱電功率(圖 20-(a))及式 2.61 去計算熱電效率(圖 20-(b))。

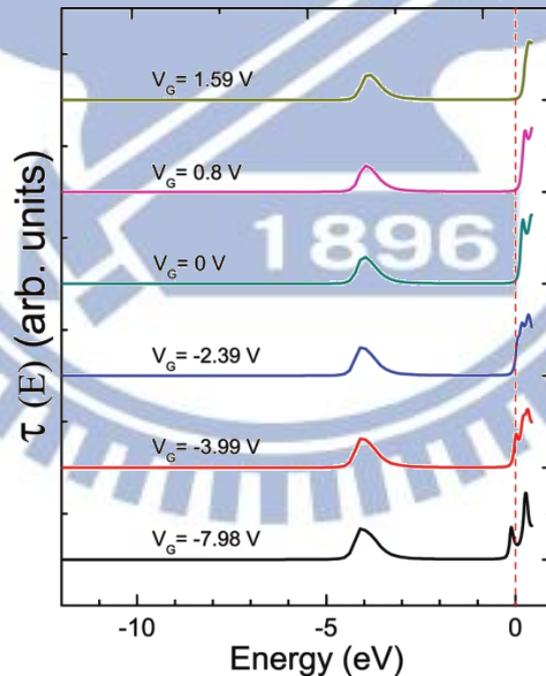


圖.18 系統在外加不同閘極電壓下的 transmission function。

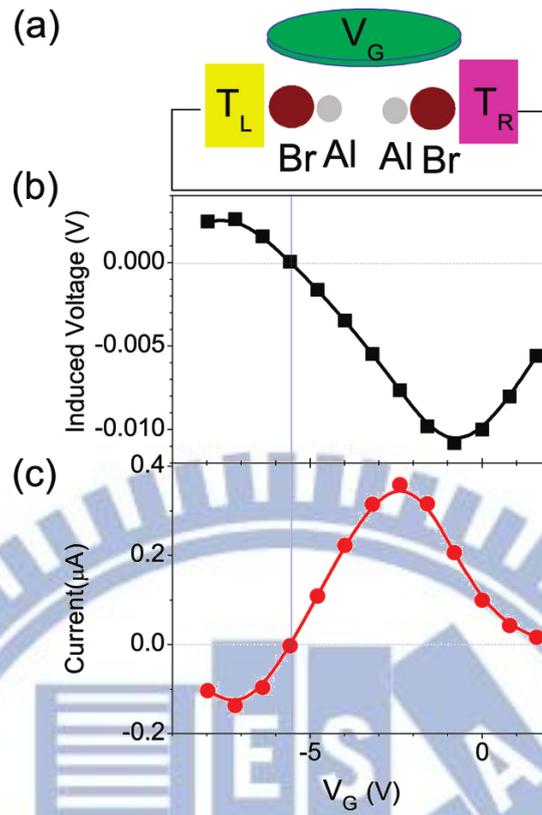


圖. 19 系統圖(a)以及在系統外加不同閘極電壓下，假設左電極溫度為 200K、右電極溫度為 300K 時，系統所產生的電位差(b)以及電位差所驅動的電流(c)。

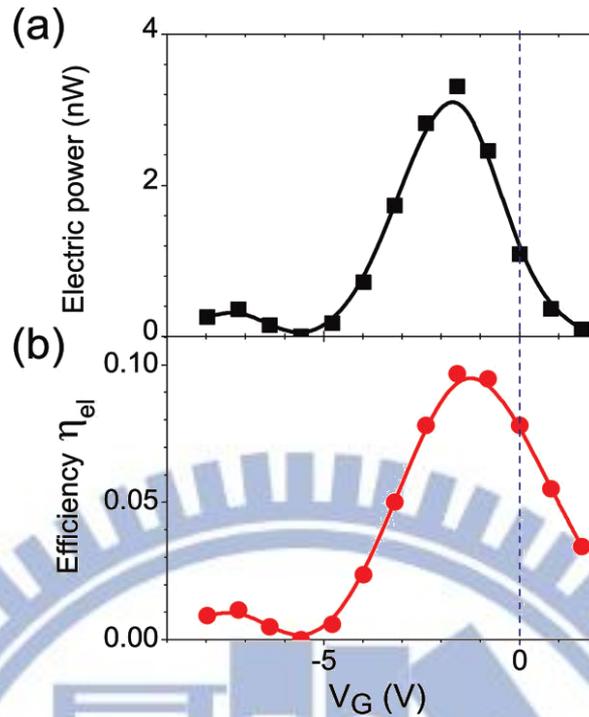


圖. 20 系統外加不同閘極電壓下，假設左電極溫度為 200K、右電極溫度為 300K 時，系統所產生的熱電效率(a)以及熱電功率(b)。

奈米界面系統是可以做成場效電晶體的，如果電極間有溫度差的產生，可以藉由熱電效應提供能量給自己。從圖 18 我們知道閘極電壓可以平移(調控)這系統在費米能階附近的 DOS 和 transmission。圖 19 知道閘極電壓可以調控這系統因溫度差藉由熱電效應而產生的電位差 $\Delta V(T_L, T_R)$ 以及電流 $I(T_L, T_R)$ ，跟電導 $(\sigma = I(T_L, T_R) / \Delta V(T_L, T_R))$ 。閘極電壓可以控制電位差和產生的電流的量值大小、正負以及可當開關。擁有這樣的 I-V 特性的奈米系統在電路設計上可當作電晶體或是開關。圖 20 我們可以知道這系統在閘極電壓 V_G 約為 -2V 時會有最佳的熱電功率 3.5nW 以及熱電效率約為 0.09。

圖 21 為，我們假設系統不外加開極電壓以及左電極溫度 $T_L (=T_C)$ 和左右電極溫度差 $\Delta T = T_R - T_L$ 時的熱電轉換效率 η_{el} 。圖 21 顯示出此系統當此系統在無外加開極電壓以及 $T_C = 300K$ 和 $\Delta T = 60K$ 的時候擁有約 0.05 的熱電轉換效率。而這效率是用熱電效應來驅動的。

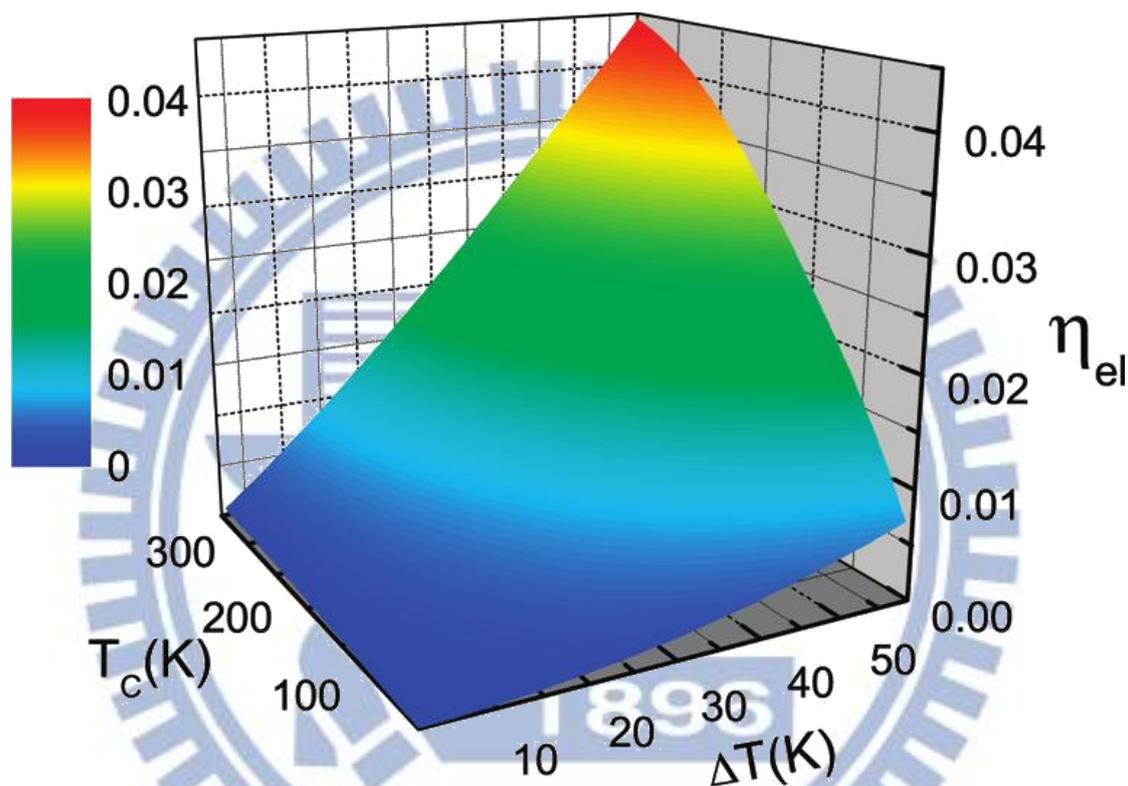


圖. 21 系統在外加開極電壓為 0V 時，不同的左端(冷端)電極溫度 $T_L = T_C$ 和不同溫度差 $\Delta T = T_R - T_L$ 時的熱電轉換效率 η_{el} 。

第四章 總結

本篇論文利用第一原理的計算方法模擬分子接面的電子傳輸性質以及計算出系統的熱電效應。我們模擬了碳鏈以及 Br-Al-Al-Br 兩

種系統。

在碳鏈系統中，Seebeck 係數會隨著在電極中間的碳原子的數目不同其正負號會有奇偶效應。其中當碳鏈中碳數為奇數時 Seebeck 係數為負的，在碳數為偶數時 Seebeck 係數為正的。這現象在一般塊材中是很難發現的，一般塊材在同個溫度下只會有一種 Seebeck 係數，而在碳鏈系統上，不但會因碳數的不同改變 Seebeck 的值，正負號更會隨著碳數的改變而有所不同。

而奇偶效應的原因為：當每增加一個碳原子時，碳原子提供了四個自由電子，其中有兩個電子跑到了系統中的 core state，而另外兩個電子填入了費米能階附近的 π 軌域，進而造成 DOS 在費米能階附近有全滿半滿的情況，又恰好造成了穿隧方程式在費米能階附近的斜率會變號。

在 Br-Al-Al-Br 的系統中，我們計算了此系統的熱電效應以及能量轉換功率。因為這系統在費米能階附近擁有一個較尖銳的峰值，所以這系統擁有較大的 Seebeck 係數，利用這較大 Seebeck 係數以及溫差可將此系統視為一個電源供應器。我們另外將系統模擬成電晶體，發現改變閘極電壓可調控熱電效應所產生的電位差、電流以及熱電轉換效率。在閘極電壓 V_G 約為 $-2V$ 時會有最佳的熱電功率 $3.5nW$ 以及熱電效率約為 0.09 。在無外加閘極偏壓以及 $T_c = 300K$ 和 $\Delta T = 60K$ 擁有約

0.05 的熱電轉換效率。而這效率是用熱電效應來驅動的。擁有這樣的 I-V 特性的奈米系統在電路設計上可當作電晶體或是開關。

熱電效應是用熱能來驅動電子來產生電能，不會產生其他廢料，是一種綠能。透過以上的計算，讓我們了解在奈米接面系統中，熱電效應擁有的一些特性，希望能對未來在製作奈米尺度的元件上有所幫助。

參考文獻

- [1] Aviram, A. and M.A. Ratner, *Molecular rectifiers*. Chemical Physics Letters, 1974. **29**(2): p. 277-283.
- [2] Reed, M.A., et al., *Conductance of a molecular junction*. Science, 1997. **278**(5336): p. 252.
- [3] Kaun, C.C. and H. Guo, *Resistance of alkanethiol molecular wires*. Nano letters, 2003. **3**(11): p. 1521-1525.
- [4] Di Ventra, M. and N.D. Lang, *Transport in nanoscale conductors from first principles*. Physical Review B, 2001. **65**(4): p. 045402.
- [5] Nitzan, A. and M.A. Ratner, *Electron transport in molecular wire junctions*. Science, 2003. **300**(5624): p. 1384.
- [6] Wang, W., et al., *Inelastic electron tunneling spectroscopy of an alkanedithiol self-assembled monolayer*. Nano letters, 2004. **4**(4): p. 643-646.
- [7] Galperin, M., A. Nitzan, and M.A. Ratner, *Inelastic transport in the Coulomb blockade regime within a nonequilibrium atomic limit*. Physical Review B, 2008. **78**(12): p. 125320.
- [8] Jiang, J., et al., *First-principles simulations of inelastic electron tunneling spectroscopy of molecular electronic devices*. Nano letters, 2005. **5**(8): p. 1551-1555.
- [9] Yu, L.H., C.D. Zangmeister, and J.G. Kushmerick, *Origin of discrepancies in inelastic electron tunneling spectra of molecular junctions*. Physical review letters, 2007. **98**(20): p. 206803.

- [10] Paulsson, M., T. Frederiksen, and M. Brandbyge, *Inelastic transport through molecules: Comparing first-principles calculations to experiments*. Nano letters, 2006. **6**(2): p. 258-262.
- [11] Solomon, G.C., et al., *Understanding the inelastic electron-tunneling spectra of alkanedithiols on gold*. The Journal of chemical physics, 2006. **124**: p. 094704.
- [12] Kushmerick, J.G., et al., *Vibronic contributions to charge transport across molecular junctions*. Nano letters, 2004. **4**(4): p. 639-642.
- [13] Chen, Y.C., M. Zwolak, and M. Di Ventra, *Inelastic effects on the transport properties of alkanethiols*. Nano letters, 2005. **5**(4): p. 621-624.
- [14] Chen, Y.C., *Effects of isotope substitution on local heating and inelastic current in hydrogen molecular junctions*. Physical Review B, 2008. **78**(23): p. 233310.
- [15] Kristensen, I., et al., *Inelastic scattering in metal-H₂-metal junctions*. Physical Review B, 2009. **79**(23): p. 235411.
- [16] Djukic, D. and J. van Ruitenbeek, *Shot noise measurements on a single molecule*. Nano letters, 2006. **6**(4): p. 789-793.
- [17] Kiguchi, M., et al., *Highly conductive molecular junctions based on direct binding of benzene to platinum electrodes*. Physical review letters, 2008. **101**(4): p. 46801.
- [18] Wheeler, P., et al., *Shot noise suppression at room temperature in atomic-scale Au junctions*. Nano letters, 2010. **10**(4): p. 1287-1292.
- [19] Chen, Y.C. and M. Di Ventra, *Effect of electron-phonon scattering on shot noise in nanoscale junctions*. Physical review letters, 2005. **95**(16): p. 166802.
- [20] Liu, Y.S. and Y.C. Chen, *Counting statistics in nanoscale junctions*. Physical Review B, 2011. **83**(3): p. 035401.
- [21] Chen, Y.C., M. Zwolak, and M. Di Ventra, *Local heating in nanoscale conductors*. Nano letters, 2003. **3**(12): p. 1691-1694.
- [22] Huang, Z., et al., *Measurement of current-induced local heating in a single molecule junction*. Nano letters, 2006. **6**(6): p. 1240-1244.
- [23] Di Ventra, M., S. Pantelides, and N. Lang, *The benzene molecule as a molecular resonant-tunneling transistor*. Applied Physics Letters, 2000. **76**: p. 3448.
- [24] Ma, C.L., D. Nghiem, and Y.C. Chen, *Alkanethiol-based single-molecule transistors*. Applied Physics Letters, 2008. **93**: p. 222111.

- [25] Solomon, P.M. and N.D. Lang, *The Biphenyl Molecule as a Model Transistor*. ACS nano, 2008. **2**(3): p. 435-440.
- [26] Lang, N.D. and P.M. Solomon, *Gating of a Three-Leg Molecule*. ACS nano, 2009. **3**(6): p. 1437-1440.
- [27] Song, H., et al., *Observation of molecular orbital gating*. Nature, 2009. **462**(7276): p. 1039-1043.
- [28] Ahn, C., et al., *Electrostatic modification of novel materials*. Reviews of modern physics, 2006. **78**(4): p. 1185.
- [29] Lindsay, S.M. and M.A. Ratner, *Molecular transport junctions: Clearing mists*. Advanced Materials, 2007. **19**(1): p. 23-31.
- [30] Ludoph, B. and J. Van Ruitenbeek, *Thermopower of atomic-size metallic contacts*. Physical Review B, 1999. **59**(19): p. 12290.
- [31] Reddy, P., et al., *Thermoelectricity in molecular junctions*. Science, 2007. **315**(5818): p. 1568.
- [32] Baheti, K., et al., *Probing the chemistry of molecular heterojunctions using thermoelectricity*. Nano letters, 2008. **8**(2): p. 715-719.
- [33] Malen, J.A., et al., *Identifying the length dependence of orbital alignment and contact coupling in molecular heterojunctions*. Nano letters, 2009. **9**(3): p. 1164-1169.
- [34] Malen, J.A., et al., *Fundamentals of energy transport, energy conversion, and thermal properties in organic–inorganic heterojunctions*. Chemical Physics Letters, 2010. **491**(4): p. 109-122.
- [35] Taylor, J., H. Guo, and J. Wang, *Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices*. Physical Review B, 2001. **63**(24): p. 245407.
- [36] Di Ventra, M., S. Pantelides, and N. Lang, *First-principles calculation of transport properties of a molecular device*. Physical review letters, 2000. **84**(5): p. 979-982.
- [37] Lang, N. and P. Avouris, *Oscillatory conductance of carbon-atom wires*. Physical review letters, 1998. **81**(16): p. 3515-3518.
- [38] Lang, N., *Negative differential resistance at atomic contacts*. Physical Review B, 1997. **55**(15): p. 9364.
- [39] Liu, Y.S., H.T. Yao, and Y.C. Chen, *Atomic-Scale Field-Effect Transistor as a Thermoelectric Power Generator and Self-Powered Device*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010.
- [40] Lang, N., *Resistance of atomic wires*. Physical Review B, 1995. **52**(7): p. 5335.
- [41] Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical

- Review, 1964. **136**(3B): p. B864.
- [42] Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
- [43] Paulsson, M. and S. Datta, *Thermoelectric effect in molecular electronics*. Physical Review B, 2003. **67**(24): p. 241403.
- [44] Zheng, X., et al., *Thermoelectric transport properties in atomic scale conductors*. The Journal of chemical physics, 2004. **121**: p. 8537.
- [45] Wang, B., et al., *Oscillatory thermopower of carbon chains: First-principles calculations*. Physical Review B, 2005. **71**(23): p. 233406.
- [46] Pauly, F., J. Viljas, and J. Cuevas, *Length-dependent conductance and thermopower in single-molecule junctions of dithiolated oligophenylene derivatives: A density functional study*. Physical Review B, 2008. **78**(3): p. 035315.
- [47] Dubi, Y. and M. Di Ventra, *Thermoelectric Effects in Nanoscale Junctions*. Nano letters, 2008. **9**(1): p. 97-101.
- [48] Markussen, T., A.P. Jauho, and M. Brandbyge, *Surface-decorated silicon nanowires: a route to high-ZT thermoelectrics*. Physical review letters, 2009. **103**(5).
- [49] Ke, S.H., et al., *Thermopower of Molecular Junctions: An ab Initio Study*. Nano letters, 2009. **9**(3): p. 1011-1014.
- [50] Finch, C., V. Garcia-Suarez, and C. Lambert, *Giant thermopower and Figure of merit in single-molecule devices*. Physical Review B, 2009. **79**(3): p. 033405.
- [51] Markussen, T., A.P. Jauho, and M. Brandbyge, *Electron and phonon transport in silicon nanowires: Atomistic approach to thermoelectric properties*. Physical Review B, 2009. **79**(3): p. 035415.
- [52] Bergfield, J. and C. Stafford, *Thermoelectric Signatures of Coherent Transport in Single-Molecule Heterojunctions*. Nano letters, 2009. **9**(8): p. 3072-3076.
- [53] Liu, Y.S., Y.R. Chen, and Y.C. Chen, *Thermoelectric Efficiency in Nanojunctions: A Comparison between Atomic Junctions and Molecular Junctions*. ACS nano, 2009. **3**(11): p. 3497-3504.
- [54] Dubi, Y. and M. Di Ventra, *Colloquium: Heat flow and thermoelectricity in atomic and molecular junctions*. Reviews of modern physics, 2011. **83**(1): p. 131.
- [55] Adachi, H., et al., *Gigantic enhancement of spin Seebeck effect by*

- phonon drag*. Applied Physics Letters, 2010. **97**(25): p. 252506-252506-3.
- [56] Galperin, M., A. Nitzan, and M.A. Ratner, *Inelastic effects in molecular junction transport: scattering and self-consistent calculations for the Seebeck coefficient*. Molecular Physics, 2008. **106**(2-4): p. 397-404.
- [57] Entin-Wohlman, O., Y. Imry, and A. Aharony, *Three-terminal thermoelectric transport through a molecular junction*. Physical Review B, 2010. **82**(11): p. 115314.
- [58] Hsu, B.C., et al., *Seebeck coefficients in nanoscale junctions: Effects of electron-vibration scattering and local heating*. Physical Review B, 2011. **83**(4): p. 041404.
- [59] Jorn, R. and T. Seideman, *Implications and Applications of Current-Induced Dynamics in Molecular Junctions*. Accounts of chemical research, 2010. **43**(9): p. 1186-1194.
- [60] Esposito, M., K. Lindenberg, and C. Van den Broeck, *Universality of efficiency at maximum power*. Physical review letters, 2009. **102**(13): p. 130602.
- [61] Liu, Y.S. and Y.C. Chen, *Seebeck coefficient of thermoelectric molecular junctions: First-principles calculations*. Physical Review B, 2009. **79**(19): p. 193101.
- [62] Dubi, Y. and M. Di Ventra, *Thermospin effects in a quantum dot connected to ferromagnetic leads*. Physical Review B, 2009. **79**(8): p. 081302.
- [63] Galperin, M., et al., *Cooling mechanisms in molecular conduction junctions*. Physical Review B, 2009. **80**(11): p. 115427.
- [64] Liu, Y.S., B.C. Hsu, and Y.C. Chen, *Effect of Thermoelectric Cooling in Nanoscale Junctions*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(13): p. 6111-6125.
- [65] Hirjibehedin, C.F., C.P. Lutz, and A.J. Heinrich, *Spin coupling in engineered atomic structures*. Science, 2006. **312**(5776): p. 1021.
- [66] Lyo, I.W. and P. Avouris, *Negative differential resistance on the atomic scale: Implications for atomic scale devices*. Science, 1989. **245**(4924): p. 1369.
- [67] Yu, M.L., et al., *New Evidence for Localized Electronic States on Atomically Sharp Field Emitters*. Physical review letters, 1996. **77**(8): p. 1636-1639.
- [68] Bergfield, J.P., M.A. Solis, and C.A. Stafford, *Giant Thermoelectric*

Effect from Transmission Supernodes. ACS nano, 2010. **4**(9): p. 5314-5320.

- [69] Lang, N., *Field-induced transfer of an atom between two closely spaced electrodes.* Physical Review B, 1992. **45**(23): p. 13599.
- [70] Thygesen, K.S. and A. Rubio, *Conserving GW scheme for nonequilibrium quantum transport in molecular contacts.* Physical Review B, 2008. **77**(11): p. 115333.
- [71] Sai, N., et al., *Dynamical corrections to the DFT-LDA electron conductance in nanoscale systems.* Physical review letters, 2005. **94**(18): p. 186810.
- [72] Chen, Y.C. and M. Di Ventra, *Shot noise in nanoscale conductors from first principles.* Physical Review B, 2003. **67**(15): p. 153304.

