

三明治结构 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 团簇的磁性和量子输运性质*

张彩霞¹⁾ 郭虹²⁾ 杨致^{1)†} 骆游桦²⁾

1) (太原理工大学物理与光电工程学院, 太原 030024)

2) (河南大学物理与电子学院, 开封 475004)

(2012 年 2 月 26 日收到; 2012 年 3 月 31 日收到修改稿)

利用密度泛函理论和非平衡格林函数方法, 本文对小尺寸团簇 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ ($n \leq 4$) 的磁性和量子输运性质进行了系统的研究. 计算结果表明, 此类体系采用三明治结构作为其基态并且具有较高的稳定性. 体系的磁矩随团簇尺寸的增大而线性增大. 当把 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 团簇耦合到 Au 电极上时, 形成的 $\text{Au-Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}\text{-Au}$ 体系在有限偏压下展示出了较强的自旋过滤能力, 因而可以被看做是一类新型的低维自旋过滤器.

关键词: $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 团簇, 三明治结构, 量子输运

PACS: 36.40.-c

1 引言

自从 20 世纪 50 年代发现二茂铁分子 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 以来, 三明治结构的分子团簇便受到了广泛的关注. 此类体系往往展现出奇异的物理和化学性质, 例如磁学性质、光学性质以及催化性质等, 并可以用来作为构建新型纳米材料的结构基元^[1].

除了 C_5H_5 以外, 以苯 C_6H_6 作为配体的三明治结构团簇和分子链也引起了广泛的关注. 利用激光蒸发合成法, 实验上已经合成了 $M_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ($M = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ti}$ 和 V , 其中 m 和 n 为整数), 并测量了这些体系的磁性^[2,3]. 理论上对于此类体系也有着较多的研究, 特别是 $\text{V}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{n+1}$ 团簇. 例如, 利用含时密度泛函理论和多体微扰理论, Martínez 等计算了此类三明治团簇的光学性质^[4]. Mokrousov 等基于密度泛函理论, 详细讨论了 $\text{V}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{n+1}$ 的磁性^[5]. 由于 Nb 和 Ta 与 V 均属同一副族, 其

原子具有类似的价电子结构, 因此文献 [5] 中还对三种一维周期性分子链 $[M(\text{C}_6\text{H}_6)]_\infty$ ($M = \text{V}, \text{Nb}$ 和 Ta) 的几何结构、能带结构和磁性进行了探讨. 除此以外, 其他一些报道也对 $\text{V-C}_6\text{H}_6$ 三明治团簇或分子链有着深入的讨论^[6-8]. 有趣的是, 这些研究表明一维周期性分子链 $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)]_\infty$ 具有半金属的电子结构, 可以作为一种有机自旋过滤器.

众所周知, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 具有与 C_6H_6 相似的结构和相同的电子数, 在某些方面具有类似的性质, 因而被称之为无机苯. 最近, Mallajosyula 等系统地研究了无机三明治团簇 $\text{V}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 和一维周期性分子链 $[\text{V}(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)]_\infty$ ^[9]. 他们的结果表明: $\text{V}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 的基态均为三明治结构, 而其他一些构型在能量上是不利的. 此外, 与 $\text{V}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{n+1}$ 类似, 较大尺寸的 $\text{V}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 中 V 原子间的局域磁矩具有铁磁序的特点. 同时他们认为 $[\text{V}(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)]_\infty$ 比 $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)]_\infty$ 具有更强的半金属性和更高的稳定性, 因而可以作为一种新型的无机自旋过滤器. 在随后的研究中, $[\text{V}(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)]_\infty$

* 国家自然科学基金 (批准号: 11104199) 资助的课题.

† E-mail: yangzhi@tyut.edu.cn

的半金属性被进一步证实^[10].

在最近的一项工作中, 我们对 Nb-C₆H₆ 和 Nb-B₃N₃H₆ 两种三明治结构团簇和一维周期性分子链进行了对比研究^[11]. 结果表明虽然 Nb 和 V 的价电子结构类似, 但与 V_n(B₃N₃H₆)_{n+1} 和 V_n(C₆H₆)_{n+1} 均是铁磁序不同, 小尺寸 Nb_n(C₆H₆)_{n+1} 和 Nb_n(B₃N₃H₆)_{n+1} 的基态展示出不同的磁序. 我们发现对于 Nb_n(C₆H₆)_{n+1}, 随着 *n* 的增加体系存在着反铁磁序向铁磁序的转变. 更为重要的是, 虽然 [Nb(B₃N₃H₆)]_∞ 的基态电子结构是铁磁半金属, 但是 [Nb(C₆H₆)]_∞ 的基态却是铁磁半导体. 也就是说虽然 Nb 和 V 是同族元素, 当它们与苯和无机苯形成三明治结构团簇和分子链时却展示出不同但却丰富多彩的物理和化学性质.

在本文中, 我们利用密度泛函理论和非平衡格林函数方法对 Ta 和 B₃N₃H₆ 所构成的团簇 Ta_n(B₃N₃H₆)_{n+1} (*n* ≤ 4) 进行了系统研究. 主要解决以下三个问题: 第一, 由于 Ta 与 V 和 Nb 同族, 那么这类团簇是否也会采取三明治结构作为其基态, 团簇的稳定性如何? 第二, 体系的磁性如何? 第三, 如前所述, 无限长 [V(B₃N₃H₆)]_∞ 和 [V(C₆H₆)]_∞ 均具有半金属性和自旋过滤效应, 那么此类有限尺寸团簇的量子输运性质如何? 就我们所知, 目前还没有对 Ta_n(B₃N₃H₆)_{n+1} 团簇实验或是理论研究的系统报道. 因此, 这些问题的研究和讨论对于发现新型分子电子器件具有重要的理论意义.

2 计算方法

Ta_n(B₃N₃H₆)_{n+1} (*n* ≤ 4) 团簇的计算使用 DMOL³ 程序包^[12]. 电子的交换关联泛函选取计算中常用的广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE 泛函, 同时利用带极化的双数值原子基组 DNP 进行全电子计算, 并且在计算中充分考虑了相对论效应的影响^[13]. 在先前的报道中 PBE 泛函和 DNP 基组已经成功的用于对 Nb-C₆H₆ 和 Nb-B₃N₃H₆ 体系的研究^[11].

对于一定尺寸的团簇尝试各种可能的初始结构, 包括三明治结构和非三明治结构, 例如交叉结构、重叠结构、“米球”结构等^[14]. 对于给定的结构, 考虑不同的自旋多重度和磁序. 经过大量计算

后, 把能量最低者视为团簇的基态. 计算时还注意两点: 一是通过计算频率来证实所得体系是势能面上的局域极小而非过渡态或是高阶鞍点. 如果存在虚频, 则适当畸变后重新优化以消除虚频. 二是对于对称性比较高的体系, 特别是最高占据轨道存在未占占据的时候, 充分考虑姜-泰勒效应的影响.

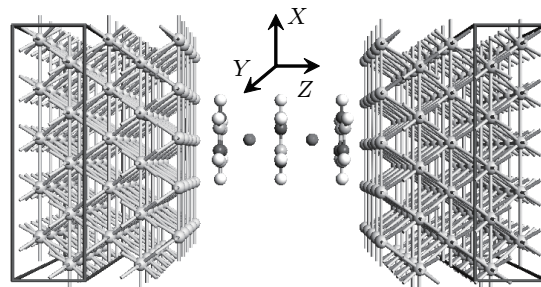


图1 计算所使用的双电极模型 (在 Ta₂(B₃N₃H₆)₃ 中黑球、灰球、白球和深灰球分别代表 N, B, H 和 Ta 原子)

对于 Ta_n(B₃N₃H₆)_{n+1} (*n* ≤ 4) 团簇量子输运性质的计算, 采用基于密度泛函理论和非平衡格林函数的 SMEAGOL 程序^[15]. 以 Ta₂(B₃N₃H₆)₃ 团簇为例, 这里所使用的双电极模型在图 1 中给出. 该理论模型分为三个部分: 左电极、中央散射区和右电极. 其中中央散射区包括所研究的分子和电极屏蔽层, 而左右两个电极均采用 fcc 晶格 Au 的 (001) 面. 实验上团簇可以通过金属原子或是环状配体跟电极连接^[16], 不同的连接方式对体系的量子输运性质, 例如接触电导或接触电阻有明显的影响. 这里我们仅仅考虑 B₃N₃H₆ 跟 Au 电极相连接的方式, 并从能量有利的角度选取 B₃N₃H₆ 吸附在 Au (001) 面的顶位原子上. 同时对双电极体系进行结构优化, 使团簇和电极之间的距离处于一个合理的位置. 对于 *n* 不同的体系, 无机苯到顶位原子的距离分别为 1.53 Å (*n* = 1), 1.56 Å (*n* = 2), 1.54 Å (*n* = 3) 和 1.53 Å (*n* = 4). 此外, 我们的计算结果表明优化前后团簇的构型基本保持不变.

计算时对于 Au 原子选取 SZP 基组, 其他原子则选取 DZP 基组, 内层电子选取 Troullier-Martins 赝势^[17]. 对于双电极系统的自洽计算, 仍采取 GGA 下的 PBE 泛函, 能量收敛标准为 10⁻⁵ eV. 对 XY 方向上的 Au 电极尺寸选择的足够大 (见图 1), 使得团簇与其在 XY 方向周期镜像的相互作用可以忽略不计. 双电极模型中体系的自旋极化电流由著名的 Landauer-Büttiker 公式给出, 关于计算

公式以及此类双电极模型的一些具体计算细节可以参看文献 [18—21].

3 结果与讨论

3.1 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ ($n \leq 4$) 团簇的基态结构和磁性

图 2 中给出了计算所得到的 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ ($n \leq 4$) 团簇的基态结构, 详细的数据在表 1 中列出. 虽然在计算过程中得到了不少亚稳结构, 但这里主要讨论体系的基态结构.

从图 2 可以清楚看到, 类似于先前研究的 $\text{V}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 和 $\text{Nb}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$, $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ ($n \leq 4$) 团簇的基态仍然是三明治结构 [9,11]. 而“米球”结构等其他一些构型被证明是亚稳或者不稳定的. 在基态结构中相邻两个 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 分子中的 B 和 N 是交错的. 这是由于 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 中的 B 和 N 分别带有相反符号的电荷, 采取这种结构时相邻 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 分子中的 B 和 N 可以产生最大的静电吸引, 从而降低体系的总能量.

$\text{Ta}(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_2$ 是这里研究的最小团簇. 计算结果表明该团簇具有 C_{2h} 的对称性, 团簇高度为 3.701 Å. 为了比较团簇的稳定性, 表 1 中给出了团簇的结合能, 其计算公式为

$$E_b = E[\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}] - (n+1)E(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)$$

$$- nE(\text{Ta}), \quad (1)$$

式中 $E[\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}]$, $E(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)$ 和 $E(\text{Ta})$ 分别为 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 团簇、 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 分子和 Ta 原子的能量. 从表 1 可以看到, $\text{Ta}(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_2$ 的平均结合能为 4.644 eV, 表明 Ta 和两个 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 结合形成三明治的过程中可以显著地降低能量, 体系在热力学上是稳定的.

较大尺寸的 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 可以看做是在 $\text{Ta}(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_2$ 的基础上添加若干个 $\text{Ta}(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)$ “半三明治”组装而成. 与 $\text{Ta}(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_2$ 类似, 大尺寸的三明治也具有较高的平均结合能, 因此可以稳定存在. 更为有趣的是, 从表 1 可以看到, 每当增加一个“半三明治”时, 团簇增加的结合能基本不变, 均在 4 eV 左右浮动. 这意味着团簇的生长是一个稳定放热的过程, 增加一个“半三明治”所放出的热量与原有体系尺寸关系不大. 可以预料, 更大尺寸的团簇 ($n \geq 5$) 甚至是一维周期性分子链也是可以稳定存在的.

表 1 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ ($n \leq 4$) 团簇的点群 PG、结合能 E_b , HOMO-LUMO 能隙 E_g , 最低频率 w_L 和磁序

	PG	E_b/eV	E_g/eV	w_L/cm^{-1}	磁序
$\text{Ta}(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_2$	C_{2h}	4.644	0.889	53.2	—
$\text{Ta}_2(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_3$	C_{2v}	8.448	0.742	108.1	铁磁
$\text{Ta}_3(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_4$	C_1	12.522	0.415	74.4	铁磁
$\text{Ta}_4(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_5$	D_{3h}	16.631	0.402	89.5	铁磁

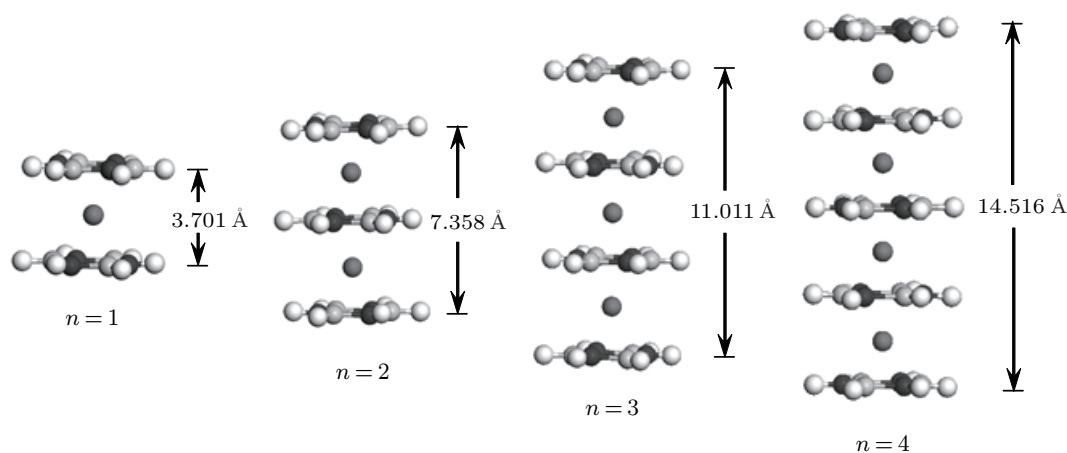


图 2 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ ($n \leq 4$) 团簇的基态结构

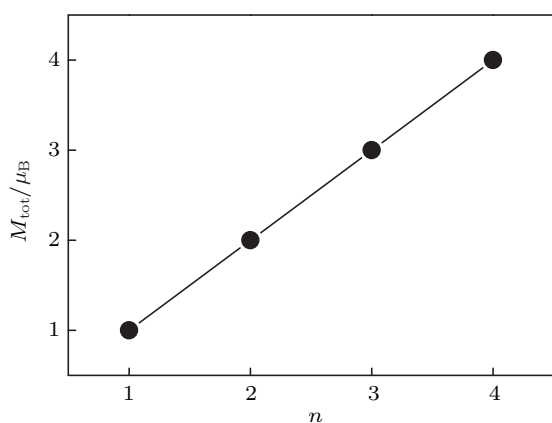
图3 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ ($n \leq 4$) 基态团簇的总磁矩 M_{tot}

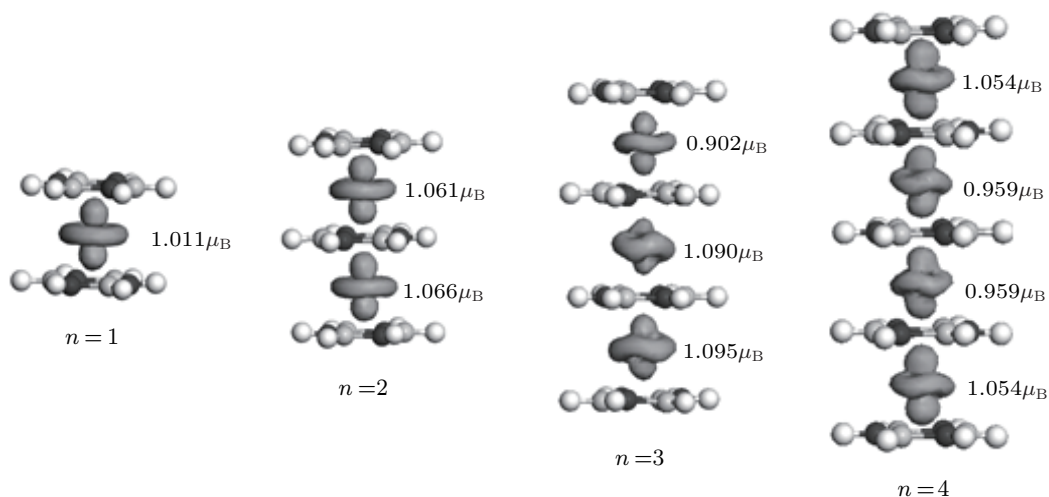
图3给出了团簇总磁矩 (M_{tot}) 随团簇尺寸的变化曲线. 很显然, 体系的总磁矩随团簇尺寸的增加而线性增加. 我们在 $\text{Nb}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 体系中也发现了类似的行为^[11]. 这意味着更大大尺寸的 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ ($n \geq 5$) 团簇以及一维周期性分子链或许可以展现出显著的磁性. 具体的电荷布居分析表明, $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 中 Ta 的局域磁矩以铁磁序耦合, 而反铁磁或非磁的磁结构在能量上是不利的. 图4中给出了 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 的自旋密度图以及每个 Ta 原子上的局域磁矩. 这里的自旋密度图由自旋向上电子密度减去自旋向下电子密度得到. 从图中可以看到磁矩有两个特点: 第一, 不同尺寸 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 中 Ta 的局域磁矩方向一致且大小基本相同, 约 $1 \mu_{\text{B}}$ (μ_{B} 为波尔磁子), 这与电荷布局分析的结果一致, 同时 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 分子提供

的磁矩基本可以忽略不计. 第二, Ta 的局域磁矩主要由 d_{σ} 分子轨道上的电子提供, 该分子轨道局域分布在 Ta 上并具有 d_{z^2} 原子轨道的特点, 因此是一种非键轨道. 这种由非键轨道电子提供磁矩的现象也在 $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 中被发现^[2]. 总之, 基态 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 团簇的磁序是铁磁序, 因此直接交换作用或许在此类有限尺寸团簇中仍然起着主导作用^[7].

对于团簇来说, 其 HOMO(最高占据轨道)-LUMO(最低未占据轨道) 之间的能隙 E_{g} 是一个重要的物理量, 反映了团簇的动力学稳定性^[14]. 由表1可以看到, 尺寸最小的三明治 $\text{Ta}(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_2$ 的能隙最大, 为 0.889 eV, 因此具有最高的动力学稳定性. 而这里所研究的最大尺寸的 $\text{Ta}_4(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_5$ 的能隙最小, 为 0.402 eV, 因而具有较低的动力学稳定性. 总体来说, $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 团簇的 E_{g} 随团簇尺寸的增加而有所减小, 其动力学稳定性有所降低. 事实上, E_{g} 随团簇增大而逐渐减小的行为也在 $\text{Nb}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 体系中被观察到, 并最终导致了一维周期性分子链 $[\text{Nb}(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)]_{\infty}$ 的半金属属性^[11].

3.2 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ ($n \leq 4$) 团簇的量子输运性质

利用图1所示的双电极模型, 我们计算了 $\text{Au}-\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}-\text{Au}$ 结构的量子输运性质. 表2给出了零偏压下, 不同体系的电导 G 和自旋过滤效率 SFE. 对于零偏压的情况, SFE 的定义为

图4 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ ($n \leq 4$) 团簇的自旋密度图 (图中同时给出了 Ta 原子的局域磁矩)

$$\text{SFE} = \frac{T_{\uparrow}(E_F) - T_{\downarrow}(E_F)}{T_{\uparrow}(E_F) + T_{\downarrow}(E_F)}, \quad (2)$$

这里, $T_{\uparrow}(E_F)$ 和 $T_{\downarrow}(E_F)$ 分别代表了零偏压时费米能级 E_F 上自旋向上($\uparrow$)和自旋向下($\downarrow$)电子的透射系数. 不难看出所有体系都具有着较大的电导和较高的 SFE 系数, 具有良好的自旋过滤性质.

表 2 零偏压下 $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ 团簇的自旋过滤效率 SFE 和电导 G

	SFE/%	$G/\mu\text{S}$
Au-Ta($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) ₂ -Au	90.3	10.8
Au-Ta ₂ ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) ₃ -Au	93.2	18.4
Au-Ta ₃ ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) ₄ -Au	85.7	10.5
Au-Ta ₄ ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) ₅ -Au	80.8	11.7

有限偏压下电子输运特性能够更丰富的描述分子器件的电学特性, 因此有必要研究有限偏压下电子的输运性质. 以 $\text{Au-Ta}_2(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_3\text{-Au}$ 为例, 我们在图 5 中给出了体系在有限偏压下的电流 - 电压 (I - V) 曲线以及 SFE 曲线. 需要注意的是, 在有限偏压下 SFE 的计算公式由 (2) 式变为

$$\text{SFE} = \frac{I_{\uparrow} - I_{\downarrow}}{I_{\uparrow} + I_{\downarrow}}, \quad (3)$$

其中 $I_{\uparrow}$ 和 $I_{\downarrow}$ 分别代表了给定偏压 V 下, 自旋向上和自旋向下的电流. 如果 SFE 为正值说明自旋极化电流中以自旋向上电子为主, 反之则以自旋向下电子为主. 而总电流 $I = I_{\uparrow} + I_{\downarrow}$.

由图 5(a) 可以看到, 在 0—1 V 的有限偏压下, $\text{Au-Ta}_2(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_3\text{-Au}$ 体系的 I - V 曲线表现出了较好的线性特性, 没有发现负微分电阻行为. 这表明在不同偏压下该体系的电导值没有太大的波动, 具有较好的稳恒电导特性. 类似的特性在 $\text{Au-C}_{20}\text{F}_{20}\text{-Au}$ 体系中也观察到^[21]. 在有限偏压下, $\text{Au-Ta}_2(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_3\text{-Au}$ 体系 SFE 的最大值为 90.1%, 出现在偏压为 0.6 V 处; SFE 的最小值为 71.2%, 出现在偏压为 0.7 V 处. 而平均自旋过滤值 (ASFE) 则高达 80.7%, 这说明在有限偏压下 $\text{Au-Ta}_2(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_3\text{-Au}$ 体系的自旋过滤效率也是比较高的, 因此该体系的确能够展现出较好的自旋过滤效应. $\text{Ta}_2(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_3$ 的高稳定性和较高的 ASFE 表明 $\text{Au-Ta}_2(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_3\text{-Au}$ 体系可以作为一种新型低维自旋过滤器.

当偏压范围为 0—1 V 时, 不同 Au-Ta_n

($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) _{$n+1$} -Au ($n = 1-4$) 体系的 ASFE 随团簇尺寸 n 的变化曲线在图 6 中给出. 计算结果表明, ASFE 与中央散射区团簇的尺寸 n 并没有简单的关系, 而展现出较为复杂的振荡行为. 从图中可以看到当 $n = 2$ 时, 即前面讨论的 $\text{Au-Ta}_2(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_3\text{-Au}$ 体系的 ASFE 最高. 图 6 同时说明在有限偏压下, 其他 $\text{Au-Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}\text{-Au}$ 体系也具有较好的自旋过滤输运性质, 其 ASFE 分别为 56.2% ($n = 1$), 64.4% ($n = 3$) 和 71.7% ($n = 4$).

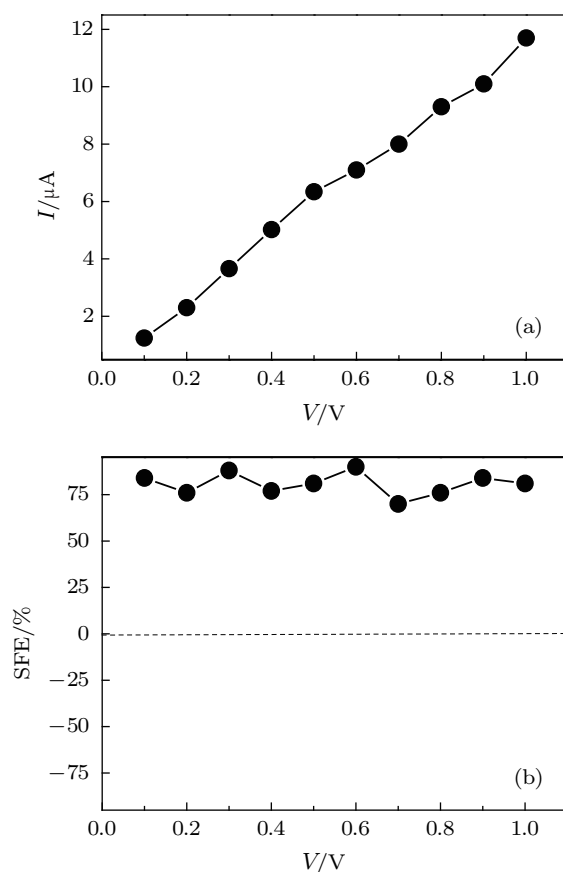


图 5 有限偏压下 $\text{Au-Ta}_2(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_3\text{-Au}$ 体系的 I - V 曲线和 SFE 曲线 (a) I - V ; (b) SFE

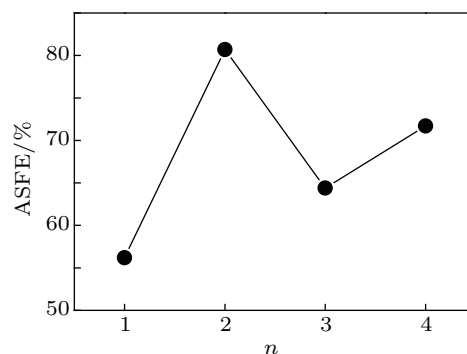


图 6 有限偏压下不同 $\text{Au-Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}\text{-Au}$ 体系的 ASFE 曲线

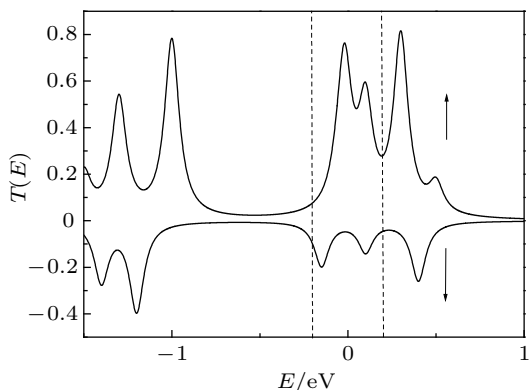


图7 在 0.4 V 偏压下 Au-Ta₂(B₃N₃H₆)₃-Au 体系的传输谱 $T(E)$ (虚线代表偏压窗, 而箭头代表自旋向上和自旋向下电子的传输谱)

为了理解此类体系的自旋过滤性质, 图7中以 Au-Ta₂(B₃N₃H₆)₃-Au 为例给出了偏压为 0.4 V 时电子的传输谱. 图中的虚线代表了偏压窗, 而体系的自旋极化电流由偏压窗内的电子输运谱确定. 从图7中可以看到, 在偏压窗内, 相对于自旋向下的电子来讲, 自旋向上的电子明显具有较高的输运谱值, 因此在总的电流中 $I_{\uparrow}$ 成分较大, 从而产生了较大的 SFE 值. 另外我们的结果还表明, 相对于其他体系, 当外加偏压为零时 Au-Ta₂(B₃N₃H₆)₃-Au

费米能级处具有较高的传输谱, 意味着电子更容易通过该体系. 从而也揭示了零偏压下该体系具有较大电导的物理根源 (见表2).

根据以上讨论, 我们的结果表明有限尺寸的 Ta_n(B₃N₃H₆)_{n+1} 团簇在采取合适的电极后的确可以作为一类新型的低维自旋过滤器, 这类体系或许能够在将来的分子电子学和自旋电子学中发挥重要作用.

4 结论

利用密度泛函理论和非平衡格林函数方法, 本文系统研究了 Ta_n(B₃N₃H₆)_{n+1} ($n \leq 4$) 团簇的基态结构、磁学性质和输运性质. 所得结论如下:

1. Ta_n(B₃N₃H₆)_{n+1} 团簇的基态均为三明治结构, 而较大的平均结合能表明 Ta_n(B₃N₃H₆)_{n+1} 团簇非常稳定.
2. 随着团簇尺寸的增加体系的总磁矩线性增加, 并且基态 Ta_n(B₃N₃H₆)_{n+1} 团簇中不同 Ta 原子的局域磁矩是以铁磁序耦合的.
3. 对于 Au-Ta_n(B₃N₃H₆)_{n+1}-Au 体系量子输运性质的研究则表明此类体系具有较高的自旋过滤能力, 因此可以作为一类新型的低维自旋过滤器.

[1] Long N M 1998 *Metalloenes* (Oxford: Blackwell Science)
 [2] Miyajima K, Nakajima A, Yabushita S, Knichkelbein M B, Kaya K 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 13202
 [3] Miyajima K, Yabushita S, Knichkelbein M B, Nakajima A 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 8473
 [4] Martínez J I, García-Lastra J M, López M J, Alonso J A 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 044314
 [5] Mokrousov Y, Atodiresei N, Bihlmayer G, Heinze S, Blugel S 2007 *Nanotechnology* **18** 495402
 [6] Kandalam A K, Rao B K, Jena P, Pandey R 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 10414
 [7] Maslyuk V V, Bagrets A, Meded V, Arnold A, Evers F, Brandbyge M, Bredow T, Mertig I 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 097201
 [8] Shen L, Yang S W, Ng M F, Ligatchev V, Zhou L P, Feng Y P 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 13956
 [9] Mallajosyula S S, Parida P, Pati S K 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 1761
 [10] Zhu L Y, Wang J L 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 8767
 [11] Yang Z, Liu X G, Liu S D, Yang Y Z, Li X Y, Xiong S J, Xu B S

2012 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45** 025102
 [12] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
 [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
 [14] Wang J L, Zhang X Y, Schleyer P V R, Chen Z F 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 104706
 [15] Rungger I, Sanvito S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 035407
 [16] Nagao S, Kato A, Nakajima A, Kaya K 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 4221
 [17] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
 [18] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207
 [19] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
 [20] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121104
 [21] An Y P, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Wang D H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2010 (in Chinese) [安义鹏, 杨传路, 王美山, 马晓光, 王德华 2010 物理学报 **59** 2010]

The magnetic and quantum transport properties of sandwich-structured $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ clusters*

Zhang Cai-Xia¹⁾ Guo Hong²⁾ Yang Zhi¹⁾† Luo You-Hua²⁾

1) (College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

2) (School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China)

(Received 26 February 2012; revised manuscript received 31 March 2012)

Abstract

Using density functional theory and non-equilibrium Green's function technique, we investigate the magnetic and quantum transport properties of $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ ($n \leq 4$) clusters. The results show that these clusters have sandwich structures as the ground states and their stabilities are all very high, and that the total magnetic moment increases linearly with cluster size increasing. When these sandwich clusters are coupled to Au electrodes, the Au- $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ -Au system could exhibit high spin-filter capability under finite bias voltage and can be viewed as a new kind of low-dimensional spin filter.

Keywords: $\text{Ta}_n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_{n+1}$ cluster, sandwich structure, quantum transport

PACS: 36.40.-c

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11104199).

† E-mail: yangzhi@tyut.edu.cn