

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.03.020

# 钒掺杂碲化锌团簇结构和磁性质

陈红霞, 庄国策

(盐城师范学院新能源与电子工程学院, 盐城 224000)

**摘要:** 本文采用第一性原理密度泛函理论系统地研究了 V 原子单掺杂和双掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的结构和磁性质. 我们考虑了替代掺杂、外掺杂和内掺杂. 不管是单掺杂还是双掺杂, 外掺杂团簇都是最稳定结构. 团簇磁矩主要来自 V-3d 态的贡献, 4s 和 4p 态也贡献了一小部分磁矩. 由于轨道杂化, 相邻的 Zn 和 Te 原子上也产生少量自旋. V 原子之间的磁性耦合是短程相互作用.

**关键词:** 掺杂; 团簇; 磁性质; 密度泛函理论

**中图分类号:** O469 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)03-0537-06

## Structure and magnetic properties of V-doped ZnTe clusters

CHEN Hong-Xia, ZHUANG Guo-Ce

(College of New Energy and Electronic Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng 224000, China)

**Abstract:** The structural and magnetic properties of  $(\text{ZnTe})_{12}$  clusters doped with one (monodoped) and two (bidoped) V atoms have been studied in term of a first-principles method. The substitutional, exohedral and endohedral dopings are considered. The exohedral isomers are found to be most favorable for both monodoped and bidoped clusters. The magnetic moments are mainly contributed by the 3d component of V atom, the 4s and 4p orbitals also have some contributions. Due to the hybridization interaction, a small magnetic moment is also induced in nearest neighboring Te and Zn atoms. The magnetic coupling between the two V atoms is short-ranged.

**Keywords:** Dopping; Cluster; Magnetic property; Density functional theory

## 1 引言

ZnTe 是一种光学性能优异的 II-VI 族化合物半导体材料, 因其禁带宽(2.26 eV)、直接跃迁等特性, 广泛应用于激光器、光波导、光电探测器、发光二极管、太阳能电池等方面<sup>[1-3]</sup>. 目前对 ZnTe 的研究主要集中在体材料上, 对其纳米结构的研究相对较少. 随着纳米科技的兴起, 掺杂团簇粒子由于其潜在的应用价值吸引了越来越多的注意<sup>[4-7]</sup>. 对纯 ZnTe 团簇的理论研究工作表明, 在 ZnTe 笼状结构中,  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇是一个对称性很高、相对稳定

性也很高的空心笼状结构<sup>[8]</sup>. 所以  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇是研究掺杂团簇粒子很好的候选结构. Yadav 等人<sup>[9]</sup>率先研究了 Cr 掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的结构和磁性质. 发现替代掺杂团簇是最稳定结构; Cr 原子之间的磁性耦合是短程相互作用. 但是他们只比较了单掺杂团簇的稳定性. 我们课题组开展了 Fe 掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的研究工作<sup>[10]</sup>. 研究发现, 单掺杂时, 外掺杂团簇是最稳定结构; 而双掺杂时, 内掺杂团簇是最稳定结构. 掺杂团簇的磁性依赖于 Fe 原子周围环境. Sato 等人研究发现 V 掺杂 ZnTe 体材料呈现室温铁磁性<sup>[11]</sup>. 目前还没有 V

收稿日期: 2016-09-27

基金项目: 国家自然科学基金(11247235, 11404279, 11547263); 江苏省青蓝工程(QLP)

作者简介: 陈红霞, 女, 博士, 副教授, 主要从事纳米材料物性的研究. E-mail: 13961948017@sina.com

原子掺杂 ZnTe 团簇的相关研究.

本文采用第一性原理密度泛函理论系统地研究了 V 原子单掺杂和双掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的结构和磁性质. 研究发现, 不管是单掺杂还是双掺杂, 外掺杂团簇都是最稳定结构. V 掺杂团簇的磁性依赖于 V 原子周围环境.

## 2 理论方法和计算方案

我们的计算采用了 Dmol 软件包中自旋极化的密度泛函理论<sup>[12,13]</sup>, 选择了全电子和 DND 基矢. DIIS 方法被用来加速自旋极化自洽场收敛. 还采用了热拖尾来加速这一收敛过程. 为了准确计算, 选择了八重计划对电荷密度和库仑势进行多极展开. 交换关联势我们选择了 GGA/PBE<sup>[14]</sup>. 自洽场计算时, 总能量的收敛标准为  $10^{-6}$  Ha, 力的收敛标准  $0.002 \text{ Ha}/\text{\AA}$ , 位置移动收敛标准为  $0.005 \text{ \AA}$ . Mulliken 布局分析被用来分析原子磁矩<sup>[15]</sup>.

PBE/DND 的准确性在前面关于 ZnS 和 ZnTe 团簇掺杂磁性质研究工作中已经得到检验<sup>[13,16-17]</sup>. 因此, 我们的计算方案对描述 V 原子掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇是可信的.

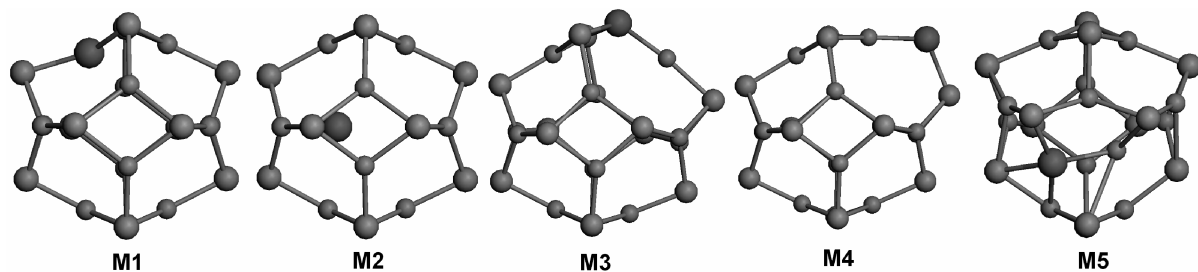


图 1 单掺杂团簇结构图. 大球代表 V 原子, 中等球代表 Te 原子, 小球代表 Zn 原子

Fig. 1 The optimized structures of monodoped  $(\text{ZnTe})_{12}$  clusters. Big ball, V atom; medium ball, Te atom; small ball, Zn atom

3.1.2 能量稳定性 为了比较掺杂团簇的热稳定性, 在结构优化的基础上, 计算了掺杂团簇的束缚能、最高占据态 (HOMO) - 最低未占据态 (LUMO) 能隙. 束缚能定义为团簇的总能量减去所有孤立原子的能量之和, 再除以总原子数. 结果列在表 1 中. 对于具有相同化学组分的掺杂团簇 M2 到 M5, M5 的束缚能最低, 表明 M5 结构最稳定. 这说明外掺杂团簇比内掺杂团簇更稳定. 这与 V 掺杂  $(\text{ZnS})_{12}$  团簇及 Fe 掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的结果相同<sup>[10,16]</sup>.

为了便于比较不同组分团簇的相对稳定性, 我们引入了分裂能的概念. 对于一个分裂过程  $A \rightarrow B$

## 3 结果和讨论

### 3.1 单掺杂 $(\text{ZnTe})_{12}$ 团簇

3.1.1 几何结构 我们考虑了三种掺杂方式: 替代掺杂、内掺杂和外掺杂, 共构建了五个团簇构型. M1 是替代掺杂, 即 1 个 V 原子替代 1 个 Zn 原子. M2 是内掺杂, 即在  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的内部中心位置放置 1 个 V 原子, 结构优化后, V 原子从中心位置偏移到一侧. M3-M5 是外掺杂. M3: 在四原子环的中心放置 1 个 V 原子, 结构优化后, V 原子占据了原来 Zn 原子的位置, 并将原来的 Zn 原子推向外侧. M4: 1 个 V 原子跨过连接 2 个四原子环的 Zn-Te 键, 结构优化后, 原来的 2 个六原子环转变为 2 个七原子环. M5: 1 个 V 原子跨过连接 2 个六原子环的 Zn-Te 键, 结构优化后, V 原子占据了其中 1 个六原子环的中间位置. 图 1 画出了优化后的结构图. 由于掺杂进 V 原子, 纯团簇的某些化学键发生了断裂, 各原子间重新成键. 替代掺杂 M1 构型和纯团簇构型很相似, 差别在于新形成的 V-Te 键的键长比 Zn-Te 键的键长伸长约  $0.08 \text{ \AA}$ .

$+C$ , 分裂能定义为 B 和 C 的总能量减去 A 的能量. 我们使用两种不同方法计算掺杂团簇的分裂能. 一种是“V 掺杂团簇  $\rightarrow (\text{ZnTe})_{12}$  团簇 + 一个孤立的 V 原子”, 用  $\Delta E_1$  表示团簇的分裂能. 特殊地, 对于替代掺杂, V 掺杂团簇总能量定义为 M1 和一个 Zn 原子能量之和. 另一种是“V 掺杂团簇  $\rightarrow M1 +$  一个孤立的 Zn 原子”, 用  $\Delta E_2$  表示团簇的分裂能. 计算结果也列在表 1 中. 从表 1 可以发现, 所有掺杂团簇的分裂能  $\Delta E_1$  都为正, 表明纯  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇可以很容易接受一个 V 原子, 即 V 掺杂过程都是放热的. 说明 V 掺杂能够提高  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的稳定性. M2、M4 团簇的分裂能

$\Delta E_2$  都为负, 说明它们不如替代掺杂团簇稳定. 而 M3、M5 的分裂能  $\Delta E_2$  为正, 表明它们比替代掺杂团簇更稳定. 综上所述, M5 是单掺杂团簇结构中最稳定结构. 掺杂团簇稳定性次序为  $M5 > M3 > M1 > M2 > M4$ .

综上所述, 外掺杂团簇是单掺杂团簇最稳定构型, 即 V 原子趋于占据团簇的表面位置. 这与 Fe

掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  的结果相同<sup>[10]</sup>. 而对于 V 掺杂  $(\text{ZnS})_{12}$  团簇, 计算结果表明替代掺杂构型更稳定<sup>[16]</sup>. 这说明掺杂团簇的稳定性不仅依赖于掺杂磁性原子, 还依赖于基体团簇. 计算结果表明所有掺杂团簇的 HOMO-LUMO 能隙都小于纯  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的能隙 (2.87 eV).

表 1 单掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的束缚能 ( $E_b$ ), HOMO-LUMO 能隙 (Gap), 分裂能 ( $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ ), 团簇的总磁矩 ( $\mu_{\text{tot}}$ ), V 原子局域电荷 ( $Q$ ) 和局域磁矩 ( $\mu$ ) 以及相邻 Zn 原子和 Te 原子的磁矩 ( $\mu_{\text{Zn}}$ ,  $\mu_{\text{Te}}$ )

Tab. 1 The binding energies ( $E_b$ , in eV/atom), HOMO-LUMO gaps (Gap, in eV), and fragmentation energies ( $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ , in eV) of various monodoped  $(\text{ZnTe})_{12}$  clusters. The total magnetic moments ( $\mu_{\text{tot}}$ , in  $\mu_B$ ), local charges ( $Q$ , in a. u.) and magnetic moments ( $\mu$ , in  $\mu_B$ ) of V atom and the bonding Zn, Te atoms ( $\mu_{\text{Zn}}$  and  $\mu_{\text{Te}}$ , in  $\mu_B$ ) are also shown

|    | $E_b$  | Gap  | $\Delta E_1$ | $\Delta E_2$ | $\mu_{\text{Zn}}$ | $\mu_{\text{Te}}$ | Q     | $\mu$ |       |       |       | $\mu_{\text{tot}}$ |
|----|--------|------|--------------|--------------|-------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
|    |        |      |              |              |                   |                   |       | 4s    | 4p    | 3d    | total |                    |
| M1 | -2.252 | 0.95 | 2.53         | 0.00         | /                 | -0.27             | 0.35  | 0.168 | 0.086 | 3.173 | 3.172 | 3                  |
| M2 | -2.235 | 0.39 | 2.12         | -0.42        | 0.24              | 0.36              | -0.01 | 0.596 | 0.129 | 3.677 | 4.403 | 5                  |
| M3 | -2.254 | 1.24 | 2.58         | 0.04         | -0.09             | -0.15             | 0.31  | 0.139 | 0.059 | 3.035 | 3.234 | 3                  |
| M4 | -2.211 | 0.45 | 1.53         | -1.00        | -0.15             | -0.12             | 0.32  | 0.167 | 0.023 | 3.117 | 3.306 | 3                  |
| M5 | -2.275 | 1.06 | 3.08         | 0.55         | -0.02             | -0.01             | 0.30  | 0.106 | 0.095 | 2.848 | 3.048 | 3                  |

3.1.3 磁性质 在结构优化的基础上, 我们对单掺杂团簇进行了磁性计算. 计算结果也列在表 1 中. 从表中可以发现, 团簇磁矩主要来自于 V-3d 态的贡献, 4s 和 4p 态也贡献了小部分磁矩. 由于轨道杂化, 相邻的 Te 和 Zn 原子也产生少量自旋. 除了内掺杂构型总磁矩是  $5 \mu_B$ , 其它的单掺杂团簇的总磁矩都为  $3 \mu_B$ . Mulliken 布局分析显示, 对于 M2, 相邻的 Zn、Te 原子的磁矩都与 V 原子磁矩方向相同, 表明他们之间是铁磁耦合, 体系总磁矩最大. 对于其它四种构型, V 原子和相邻的 Zn 及 Te 原子的磁矩方向相反, 表明它们之间是反铁磁耦合, 导致总磁矩显著减小. 计算结果表明 V 掺

杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的磁性依赖于 V 原子周围环境.

### 3.2 双掺杂 $(\text{ZnTe})_{12}$ 团簇

为了研究 V 原子间的相互作用, 我们重点研究了 V 原子双掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇. 同样考虑了替代双掺杂, 外双掺杂以及内双掺杂三种情况.

3.2.1 替代双掺杂 因为纯  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的高对称性, 我们只构造了五种不同的团簇构型, 随原子距离的增大依次标记为 S1~S5. 图 2 为优化后的结构图. 由于 V 原子和 Zn 原子半径大小差别不大, 除去掺杂后形成的 V-Te 键的键长比 Zn-Te 键的键长伸长一些之外, 和纯团簇的结构很相似.

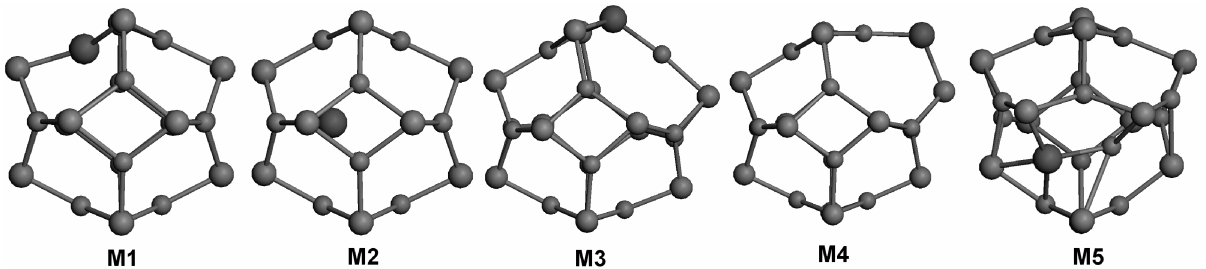


图 2 替代双掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇结构图

Fig. 2 The optimized structures of substitutional bidoped  $(\text{ZnTe})_{12}$  clusters

表 2 列出了全部的计算结果. 所有构型铁磁态的总磁矩都是  $6 \mu_B$ , 主要来源于 V-3d 态的贡献. Mulliken 布局分析显示 V 原子和最近邻 Te

原子磁矩反平行排列, 表明它们之间是反铁磁耦合. 对于 S2~S5 构型, 当 V 原子间距大于  $3 \text{ \AA}$  时, 铁磁态和反铁磁态具有相同的束缚能, 表现为顺磁

性行为. 同时,铁磁态和反铁磁态还具有相同的局域电荷和局域磁矩. 唯一的差别是反铁磁态的能量要稍微大一点. 说明 V 原子之间的磁性耦合是短程相互作用. 对于 S1 构型,铁磁态的能量比反

铁磁态形成能高 0.010 eV/atom. S1 构型 V 原子间距最小,磁性耦合最强,而反铁磁态能量最低. 说明对于替代掺杂团簇,直接的 V-V 反铁磁作用占主导地位.

表 2 替代双掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇中, V 原子间距 ( $d$ ), 束缚能 ( $E_b$ ), HOMO-LUMO 能隙 (Gap), 团簇的总磁矩 ( $\mu_{\text{tot}}$ ), V 原子局域电荷 ( $Q$ ) 和局域磁矩 ( $\mu$ ) 以及相邻 Te 原子的磁矩 ( $\mu_{\text{Te}}$ )

Tab. 2 The distances ( $d$ , in Å) of two V atoms, binding energies ( $E_b$ , in eV/atom), HOMO-LUMO gaps (Gap, in eV), and total magnetic moments ( $\mu_{\text{tot}}$ , in  $\mu_B$ ) of substitutional bidoped  $(\text{ZnTe})_{12}$  clusters. The magnetic moments ( $\mu$ , in  $\mu_B$ ) of V atom and the bonding Te atoms ( $\mu_{\text{Te}}$ , in  $\mu_B$ ) are also shown

|    | 铁磁态  |        |      |       |                   |                    | 反铁磁态 |        |      |       |                   |                    |
|----|------|--------|------|-------|-------------------|--------------------|------|--------|------|-------|-------------------|--------------------|
|    | $d$  | $E_b$  | Gap  | $\mu$ | $\mu_{\text{Te}}$ | $\mu_{\text{tot}}$ | $d$  | $E_b$  | Gap  | $\mu$ | $\mu_{\text{Te}}$ | $\mu_{\text{tot}}$ |
| S1 | 2.85 | -2.364 | 0.74 | 3.22  | -0.56             | 6                  | 2.64 | -2.374 | 0.35 | 2.63  | 0                 | 0                  |
| S2 | 3.08 | -2.359 | 0.46 | 3.19  | -0.54             | 6                  | 2.83 | -2.359 | 0.62 | 2.74  | 0.02              | 0                  |
| S3 | 5.32 | -2.352 | 0.82 | 3.17  | -0.24             | 6                  | 5.22 | -2.352 | 0.95 | 3.17  | -0.28             | 0                  |
| S4 | 5.74 | -2.352 | 0.82 | 3.17  | -0.53             | 6                  | 5.70 | -2.352 | 0.95 | 3.17  | 0                 | 0                  |
| S5 | 6.39 | -2.352 | 0.82 | 3.17  | -0.55             | 6                  | 6.50 | -2.352 | 0.95 | 3.17  | 0                 | 0                  |

3.2.2 外双掺杂 根据掺杂位置的不同,我们也构建了五种团簇的构型. 随原子距离的增大依次标记为 E1~E5. 图 3 画出了优化后的结构图. 和

替代掺杂团簇不同,由于外掺杂了两个 V 原子,掺杂后的团簇结构相对于纯团簇有较大的变形.

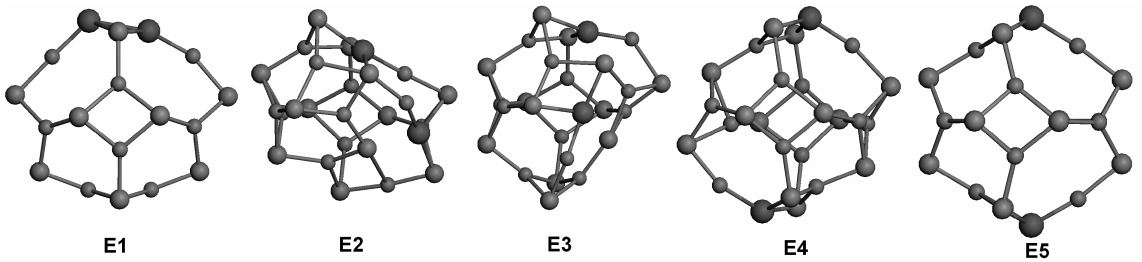


图 3 外双掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇结构图

Fig. 3 The optimized structures of exohedral bidoped  $(\text{ZnTe})_{12}$  clusters

表 3 列出了全部的计算结果. 所有团簇铁磁态的总磁矩都是  $6 \mu_B$ , 和替代双掺杂的结果类似. 团簇的总磁矩主要来源于 V-3d 态的贡献. Mulliken 布局分析表明, V 原子和最近邻 Te、Zn 原子的磁矩反平行排列, 表明它们之间是反铁磁耦合. 所有团簇反铁磁态总磁矩都为零.

磁态和反铁磁态能量几乎相同, 呈现顺磁行为. 再次说明 V 原子之间的磁性耦合是短程相互作用. 对于 E1 和 E2 结构, 铁磁态能量比反铁磁态能量分别高 0.003 和 0.001 eV/atom. 束缚能变化次序为  $E2 > E1 > E3 > E4 > E5$ . 说明对于外双掺杂团簇, 直接的 V-V 反铁磁相互作用依然占主导地位.

对于 V 原子间距较大的 E3、E4、E5 结构, 铁

表 3 外双掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇中, V 原子间距 ( $d$ ), 束缚能 ( $E_b$ ), HOMO-LUMO 能隙 (Gap), 团簇的总磁矩 ( $\mu_{\text{tot}}$ ), V 原子局域磁矩 ( $\mu$ ) 以及相邻 Zn 原子和 Te 原子的磁矩 ( $\mu_{\text{Zn}}$ ,  $\mu_{\text{Te}}$ )

Tab. 3 The distances ( $d$ , in Å) of two V atoms, binding energies ( $E_b$ , in eV/atom), HOMO-LUMO gaps (Gap, in eV), and total magnetic moments ( $\mu_{\text{tot}}$ , in  $\mu_B$ ) of exohedral bidoped  $(\text{ZnTe})_{12}$  clusters. The magnetic moments ( $\mu$ , in  $\mu_B$ ) of V atom and the bonding Zn, Te atoms ( $\mu_{\text{Zn}}$  and  $\mu_{\text{Te}}$ , in  $\mu_B$ ) are also shown

|    | 铁磁态  |        |      |                   |                   |       |                    | 反铁磁态 |        |      |                   |                   |       |                    |
|----|------|--------|------|-------------------|-------------------|-------|--------------------|------|--------|------|-------------------|-------------------|-------|--------------------|
|    | $d$  | $E_b$  | Gap  | $\mu_{\text{Zn}}$ | $\mu_{\text{Te}}$ | $\mu$ | $\mu_{\text{tot}}$ | $d$  | $E_b$  | Gap  | $\mu_{\text{Zn}}$ | $\mu_{\text{Te}}$ | $\mu$ | $\mu_{\text{tot}}$ |
| E1 | 3.03 | -2.158 | 0.68 | -0.16             | -0.33             | 3.25  | 6                  | 2.96 | -2.161 | 1.07 | 0                 | 0                 | 3.28  | 0                  |
| E2 | 5.10 | -2.205 | 0.74 | -0.10             | -0.36             | 3.13  | 6                  | 5.05 | -2.206 | 0.71 | 0                 | 0                 | 3.15  | 0                  |
| E3 | 4.53 | -2.185 | 0.66 | -0.15             | -0.21             | 3.15  | 6                  | 4.48 | -2.185 | 0.77 | 0                 | 0                 | 3.15  | 0                  |
| E4 | 9.77 | -2.165 | 0.95 | -0.22             | -0.26             | 3.23  | 6                  | 9.64 | -2.165 | 1.22 | 0                 | 0                 | 3.23  | 0                  |
| E5 | 9.80 | -2.158 | 1.21 | -0.20             | -0.29             | 3.23  | 6                  | 9.80 | -2.158 | 1.24 | 0                 | 0                 | 3.23  | 0                  |

3.2.3 内双掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇 由于空心笼内部有较大空间, 可以容纳两个 V 原子, 我们构造了内双掺杂构型. 图 4 画出了优化后结构图. 由于内掺杂了两个 V 原子, 团簇结构有较大的变形, 笼子被拉伸了.

表 4 列出了计算结果. 对于铁磁态和反铁磁

态, V 原子间距分别是 2.452 和 2.458 Å, 相比于其他掺杂, V 原子间距是最小的, 反铁磁态能量要低 0.038 eV/atom. 这在所有的双掺杂结构中能量差异是最大的. 我们认为直接 V-V 反铁磁相互作用最强, 使得它趋于反铁磁态.

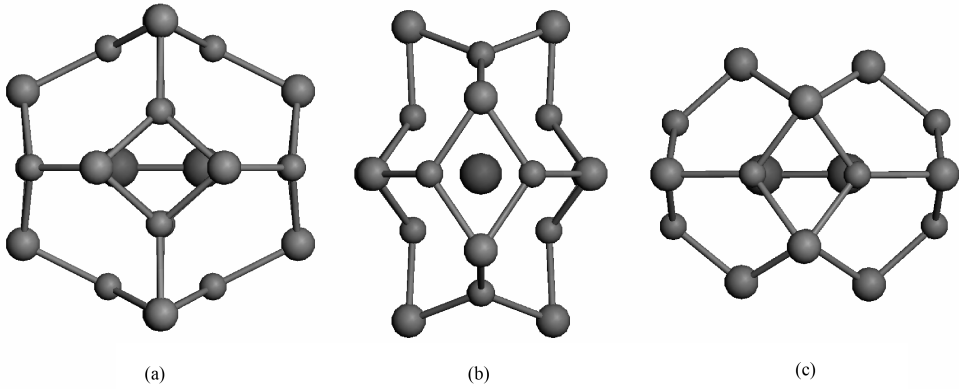


图 4 内双掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇结构图. (a) 正视图; (b) 侧视图; (c) 俯视图

Fig. 4 The optimized structures of endohedral bidoped  $(\text{ZnTe})_{12}$  clusters. (a) front view; (b) side view; (c) top view

接着, 我们对铁磁态和反铁磁态结构进行振动谱分析, 没有发现虚频. 说明它们都是势能面上的极小值点而不是鞍点. 为了研究它的稳定性, 我们进一步计算了它的分裂能, 即内双掺杂团簇反铁磁态  $\rightarrow (\text{ZnTe})_{12} +$  两个孤立的 V 原子. 结果为 6.39 eV, 表明  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇能稳定地拥有两个 V 原子.

和其它双掺杂团簇类似, 团簇磁矩主要来自 V-3d 态的贡献, 4s 和 4p 态也贡献了一小部分磁矩. 对铁磁态, 总磁矩只有  $2\mu_B$ , 明显小于其它双掺杂结构以及单个 V 原子的磁矩. 当我们移走一个 V 原子, 总磁矩变为  $5\mu_B$ , 表明磁矩减小主要来源于 V 原子间的强相互作用.

表 4 内双掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇中, V 原子间距 ( $d$ ), 束缚能 ( $E_b$ ), HOMO-LUMO 能隙 (Gap), 团簇的总磁矩 ( $\mu_{\text{tot}}$ ), V 原子局域电荷 ( $Q$ ) 和局域磁矩 ( $\mu$ ) 以及相邻 Zn 原子和 Te 原子的磁矩 ( $\mu_{\text{Zn}}$ ,  $\mu_{\text{Te}}$ )

Tab. 4 The distances ( $d$ , in Å) of two V atoms, binding energies ( $E_b$ , in eV/atom), HOMO-LUMO gaps (Gap, in eV), and total magnetic moments ( $\mu_{\text{tot}}$ , in  $\mu_B$ ) of endohedral bidoped  $(\text{ZnTe})_{12}$  clusters. local charges ( $Q$ , in a. u.) and magnetic moments ( $\mu$ , in  $\mu_B$ ) of V atom and the bonding Zn, Te atoms ( $\mu_{\text{Zn}}$  and  $\mu_{\text{Te}}$ , in  $\mu_B$ ) are also shown

|      | $d$   | $E_b$  | Gap  | $Q$  | $\mu_{\text{Zn}}$ | $\mu_{\text{Te}}$ | $\mu_{\text{tot}}$ | $\mu$ |       |       |       |
|------|-------|--------|------|------|-------------------|-------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|
|      |       |        |      |      |                   |                   |                    | 4s    | 4p    | 3d    | total |
| 铁磁态  | 2.452 | -2.193 | 0.33 | 0.08 | -0.028            | -0.105            | 2                  | 0.022 | 0.026 | 1.019 | 1.07  |
| 反铁磁态 | 2.458 | -2.227 | 0.16 | 0.09 | 0                 | 0                 | 0                  | 0.117 | 0.096 | 2.472 | 2.68  |

3.2.4 双掺杂最稳定结构间的比较 对于具有相同的化学组分的外双掺杂和内双掺杂团簇, 外双掺杂团簇的束缚能更低, 表明外双掺杂团簇比内双掺杂团簇更稳定. 这与 V 掺杂  $(\text{ZnS})_{12}$  团簇<sup>[16]</sup> 的结果相同. 而对于 Fe 掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇<sup>[10]</sup>, 内双掺杂团簇更稳定.

为了比较化学组分不同的双掺杂团簇的相对稳定性, 我们计算了从最稳定的外双掺杂团簇 E2 到最稳定的替代掺杂团簇 B1 的分裂能,  $E2 \rightarrow B1 + 2\text{Zn}$ . 计算结果为 0.62 eV. 这表明外双掺杂构型

是双掺杂团簇最稳定结构. 这与 V 掺杂  $(\text{ZnS})_{12}$  团簇<sup>[16]</sup> 以及 Fe 掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的结果相同<sup>[10]</sup>. 振动谱分析 E2 和 B1, 没有发现虚频, 说明它们都是势能面上的极小值点而不是鞍点.

## 4 结论

本文采用第一性原理密度泛函理论系统地研究了 V 原子单掺杂和双掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的结构和磁性. 我们考虑了三种掺杂方式: 替代掺杂、外掺杂和内掺杂. 首先比较了各种掺杂团簇的稳定性. 结果表明, 不管是单掺杂还是双掺杂, 外掺

杂团簇都是最稳定结构. 在结构优化的基础上, 我们对掺杂团簇进行了磁性计算. 发现 V 掺杂团簇的磁性依赖于 V 原子周围环境. 团簇磁矩主要来自 V-3d 态的贡献, 4s 和 4p 态也贡献了一小部分磁矩. 由于轨道杂化, 相邻的 Zn 和 Te 原子上也产生少量自旋. V 原子之间的磁性耦合由直接的 V-V 反铁磁耦合与 V 和 Te 原子之间通过 p-d 杂化产生的铁磁耦合这两种相互作用的竞争来决定.

#### 参考文献:

- [1] Haase M A, Qiu J, DePuydt J M, *et al.* Blue-green laser diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 1991, 59: 1272.
- [2] Sato K, Asahi T, Hanafusa M, *et al.* Development of pure green LEDs based on ZnTe [J]. *Phys Stat Sol A*, 2000, 180: 267.
- [3] Bozzini B, Bader M A, Cavallotti P L, *et al.* Electrodeposition of ZnTe for photovoltaic cells [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 361-362: 388.
- [4] Norris D J, Efros A L, Erwin S C. Doped nanocrystals [J]. *Science*, 2008, 319: 1776.
- [5] Talapin D V, Murray C B. PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors [J]. *Science*, 2005, 310: 86.
- [6] Shim M, Guyot-Sionnest P. N-type colloidal semiconductor nanocrystals [J]. *Nature*, 2000, 407: 981.
- [7] Yu D, Wang C J, Guyot-Sionnest P. N-type conducting CdSe nanocrystal solids [J]. *Science*, 2003, 300: 1277.
- [8] Matxain J M, Mercero J M, Fowler J E, *et al.* Small clusters of group-(II-VI) materials:  $Zn_iX_i$ , X = Se, Te,  $i=1-9$  [J]. *Phys Rev A*, 2001, 64: 053201.
- [9] Yadav M K, Sanyal B, Mookerjee A. Structural, electronic and magnetic properties of Cr-doped  $(ZnTe)_{12}$  clusters [J]. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321: 235.
- [10] 陈红霞. Fe 掺杂 ZnTe 团簇结构和磁性质[J]. *原子与分子物理学报*, 2014, 31: 909.
- [11] Sato K, Katayama-Yoshida H. Ab initio study on the magnetism in ZnO-, ZnS-, ZnSe and ZnTe-based diluted magnetic semiconductors [J]. *Phys Stat Soli B*, 2002, 229: 673.
- [12] Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. *J Chem Phys*, 1990, 92: 508.
- [13] Delley B. From molecules to solids with the DMol<sup>3</sup> approach [J]. *J Chem Phys*, 2000, 113: 7756.
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.
- [15] Mulliken R S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies [J]. *J Chem Phys*, 1955, 23: 1841.
- [16] 谢建明, 陈红霞. 钒掺杂硫化锌团簇稳定性和磁性质研究这[J]. *原子与分子物理学报*, 2016, 33: 627.
- [17] Chen H X, Shi D N, Qi J S, *et al.* First-principles study on the magnetic properties of transition-metal atoms doped  $(ZnS)_{12}$  clusters [J]. *J Magn Magn Mater*, 2011, 323: 781.