

Co 掺杂 ZnSe 团簇稳定性和磁性质

陈红霞

(盐城师范学院新能源与电子工程学院, 盐城 224000)

摘要: 采用密度泛函理论研究了 Co 原子单掺杂和双掺杂 $(\text{ZnSe})_{12}$ 团簇的结构、电子性质和磁性质. 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. 单掺杂时, 外掺杂团簇是最稳定结构, 双掺杂时, 内掺杂团簇是最稳定结构. 在结构优化的基础上, 对掺杂团簇又进行了磁性计算. 团簇磁矩主要来自 Co-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 Se 原子上也产生少量自旋. 最重要的是, 我们指出内双掺杂团簇是铁磁耦合, 在纳米量子器件领域有潜在的应用价值.

关键词: 密度泛函理论; 团簇; 掺杂; 稳定性

中图分类号: O469 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)06-1255-06

Stability and magnetic properties of Co-doped ZnSe clusters

CHEN Hong-Xia

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

Abstract: The structures, electronic and magnetic properties of $(\text{ZnSe})_{12}$ clusters doped with one and two Co atoms have been studied in term of a first-principles method. Substitutional, exohedral, and endohedral dopings are considered. The exohedral isomer is found to be most favorable in energy for monodoped clusters, while the endohedral isomer is found to be most favorable for bidoped clusters. The magnetic moments are contributed mainly by the 3d component of Co atom, while the 4s and 4p orbitals also have certain contributions. Due to the hybridization interaction, a small magnetic moment is induced in the nearest neighboring Se and Zn atoms. Most importantly, we demonstrate that the endohedral bidoped $(\text{ZnSe})_{12}$ clusters favor the ferromagnetic state, which has potential applications in nanoscale quantum devices.

Keywords: Density functional theory; Cluster; Doping; Stability

1 引言

ZnSe 是一种重要的化合物半导体材料, 属于面心立方闪锌矿结构, 室温下直接带隙宽度为 2.67 eV^[1]. 它具有高的发光效率和低的吸收系数, 广泛应用于光学材料、太阳能材料、压电材料和激光材料等领域^[2-3]. Matxain 等人研究 ZnSe 小团簇的结构和稳定性时发现, 在 $(\text{ZnSe})_n$ 小团簇

结构中, 当 $n < 6$ 时, 二维平面结构相对稳定; 但当 $n \geq 6$ 时, 三维空心笼状结构更稳定^[4]. 对 II-VI 族化合物团簇的大量研究工作表明, 当 $n = 12$ 时, 具有 T_h 对称性的空心笼状团簇是最稳定的结构^[5-7].

掺杂可以显著改变团簇材料的各种物性, 因而得到了越来越多的应用^[8-12]. 课题组前期开展了 Co 原子掺杂 $(\text{ZnO})_{12}$ 和 $(\text{ZnS})_{12}$ 的研究工作^[13-14].

收稿日期: 2018-03-20

基金项目: 国家自然科学基金 (11247235, 11404279, 11547263, 61504118); 江苏省青蓝工程 (QLP)

作者简介: 陈红霞 (1977-), 女, 博士, 副教授, 主要从事纳米材料物性的研究. E-mail: 13961948017@163.com

研究发现,Co 原子之间的磁性耦合是短程相互作用;团簇的稳定性既依赖于掺杂原子的种类和掺杂位置,也与掺杂的基体团簇密切相关. 大量的研究表明掺杂能够显著改善 ZnSe 体材料的物理性能^[15-18]. 目前还没有 Co 掺杂 ZnSe 团簇磁性方面的相关研究工作. 对掺杂团簇结构的深入研究是其应用的前提条件. 例如,Co 原子在团簇中将占据什么位置,Co 原子之间是什么相互作用,与其他 II-VI 族化合物团簇掺杂结果有何异同等. 为此,本文采用密度泛函理论系统地研究了 Co 原子掺杂 (ZnSe)₁₂ 团簇的结构、稳定性、电子性质以及磁性性质,为其进一步的应用提供必要的理论基础. 计算结果表明,内双掺杂团簇是铁磁耦合,在纳米量子器件领域有潜在的应用价值.

2 计算方法

本文的计算采用的是 Dmol 软件包中自旋极化的密度泛函理论^[19-20]. 选择了全电子和 DND 基矢,交换关联势选择 GGA/PBE^[21], Mulliken 布局分析被用来分析原子磁矩^[22]. 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 Ha/Å,位置移动收敛标准为 0.005 Å.

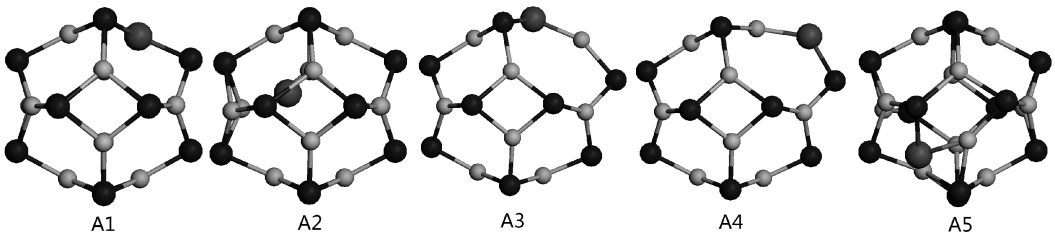


图 1 单掺杂团簇结构: 大球代表 Co 原子; 中等球代表 Se 原子; 小球代表 Zn 原子
Fig. 1 The optimized structures of monodoped (ZnSe)₁₂ clusters; big ball, Co atom; middle ball, Se atom; small ball, Zn atom

3.1.2 能量稳定性

团簇的热力学稳定性可以通过形成能来表征. 形成能定义为掺杂团簇的能量减去所有孤立原子的能量之和,再除以团簇包含的总原子数. 为了比较这些团簇的稳定性,在结构优化的基础上,首先计算了掺杂团簇的形成能和最高占据态(HOMO)-最低未占据态(LUMO)能隙. 结果列在表 1 中.

所有掺杂团簇的能隙都小于纯团簇的值. 具有相同化学组分的 A2~A5 结构, A5 的形成能最低,表明它们之中最稳定结构为 A5,说明外掺杂构型比内掺杂构型更稳定. 为了比较不同化学组分团簇的稳定性,引入了分裂能. 对于一个分裂过程

PBE/DND 的准确性在前面关于 II-VI 族化合物团簇以及纳米线掺杂的研究工作中已经得到检验^[13-14,23]. 因此本文的计算方案对描述 Co 原子掺杂 (ZnSe)₁₂ 团簇是可信的.

3 结果和讨论

3.1 单掺杂团簇

3.1.1 几何结构

根据掺杂位置的不同,考虑了五种掺杂构型: A1: 一个 Co 原子替代一个 Zn 原子; A2: 在空心笼的中心放置一个 Co 原子; A3: 在四原子环的中心放置一个 Co 原子; A4: 一个 Co 原子跨过连接两个四原子环的 Zn-Se 键; A5: 一个 Co 原子跨过连接两个六原子环的 Zn-Se 键. 图 1 画出了优化后的结构图. 由于掺杂进 Co 原子,纯团簇的某些键发生了断裂,各原子间重新成键. 由于 Co 原子和 Zn 原子的半径差异很小, A1 构型和纯团簇结构很类似. 除了 Co-Se 键比 Zn-Se 键的键长缩短了 0.04 Å. 这与 Co 掺杂 (ZnO)₁₂ 和 (ZnS)₁₂ 团簇的研究工作结果类似^[13-14]. 特殊的是内掺杂 A2 结构,结构优化后,本来位于中心位置的 Co 原子移动到偏向一侧,但依然在笼状团簇的内部.

$A \rightarrow B + C$, 分裂能定义为 B 和 C 的总能量减去 A 的总能量. 使用两种方法计算了掺杂团簇的分裂能. 一种是“Co 掺杂团簇 \rightarrow (ZnSe)₁₂ 团簇 + 一个孤立的 Co 原子”,用于比较掺杂对团簇稳定性的影响,用 ΔE_1 表示. 对于替代掺杂,Co 掺杂团簇总能量定义为 A1 和一个 Zn 原子能量之和. 所有掺杂团簇的 ΔE_1 都为正,表明 Co 掺杂提高了纯团簇的稳定性. 另一种是“Co 掺杂团簇 \rightarrow A1 + 一个孤立的 Zn 原子”,用于比较不同化学组分团簇间的相对稳定性,用 ΔE_2 表示. A4 结构的分裂能 ΔE_2 为负,表明它没有替代掺杂团簇结构 A1 稳定. 而 A2、A3 和 A5 结构的分裂能 ΔE_2 为正,表明它们比替代掺杂团簇结构 A1 稳定. 即当 Co 原子掺杂进

表 1 单掺杂团簇的形成能 (E_f), HOMO-LUMO 能隙 (Gap), 分裂能 (ΔE_1 , ΔE_2), 团簇的总磁矩 (μ_{tot}), Co 原子磁矩 (μ) 以及相邻 Zn 原子和 Se 原子的磁矩 (μ_1 , μ_2).

Tab. 1 The formation energies (E_f , in eV/atom), HOMO-LUMO gaps (Gap, in eV), and fragmentation energies (ΔE_1 and ΔE_2 , in eV) of various monodoped $(\text{ZnSe})_{12}$ clusters. The total magnetic moments (μ_{tot} , in μ_B), magnetic moments (μ , in μ_B) of Co atom and the bonding Zn, Se atoms (μ_1 and μ_2 , in μ_B) in these clusters are also shown.

	E_f	Gap	ΔE_1	ΔE_2	μ_1	μ_2	μ				μ_{tot}
							4s	4p	3d	total	
A1	-2.551	1.25	1.68	0.00	/	0.45	0.061	0.081	2.299	2.44	3
A2	-2.552	0.68	1.69	0.01	0.11	0.34	0.507	0.101	1.944	2.55	3
A3	-2.557	0.81	1.82	0.13	0.19	0.28	0.108	0.111	2.194	2.41	3
A4	-2.533	0.84	1.24	-0.44	0.15	0.17	0.230	0.111	2.226	2.57	3
A5	-2.575	1.03	2.24	0.56	-0.11	-0.04	0.005	0.015	1.201	1.22	1

$(\text{ZnSe})_{12}$ 团簇后, 它更趋向占据团簇表面位置. 这与 Co 掺杂 $(\text{ZnS})_{12}$ 和 $(\text{ZnO})_{12}$ 结果相同^[13-14].

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, 结果也列在表 1 中. 研究发现, 除了 A5 总磁矩是 $1 \mu_B$, 其它的单掺杂团簇的总磁矩都为 $3 \mu_B$. 团簇磁矩主要来自于 Co-3d 态的贡献, 4s 和 4p 态也贡献了少量磁矩. 由于轨道杂化, 相邻的 Se 和 Zn 原子也产生少量自旋. Mulliken 布局分析表明, 对于 A1~A4 构型, Co 原子和相邻的 Zn 及 Se 原子的磁矩方向相同, 表明它们之间是铁磁耦合. 对于 A5, 相邻的 Zn、Se 原子的磁矩都与 Co 原子磁矩方向相反, 导致总磁矩显著减小. 不同掺杂位置会得到不同的磁矩, 说明 Co 掺杂团簇在可调磁矩的磁性材料的领域有潜在应用价值.

3.2 双掺杂团簇

3.2.1 替代双掺杂

由于纯团簇的高对称性, 我们只构造了五种不同构型, 随原子距离的增大依次标记为 B1~B5. 图 2 为优化后的结构图. 由于 Co 原子和 Zn 原子

的原子半径大小差距不大, 所以除了有一点变形外, 所有掺杂团簇结构都与纯团簇结构十分相似.

表 2 列出了计算结果. 所有掺杂团簇反铁磁态的总磁矩都为零. 除了 B1 构型铁磁态总磁矩为 $4 \mu_B$, 其他构型铁磁态的总磁矩都是 $6 \mu_B$, 主要来源于 Co-3d 态的贡献. Mulliken 布局分析显示 Co 原子和最近邻 Se 原子磁矩平行排列, 表明它们之间是铁磁耦合. 对 B3 结构, 铁磁态比反铁磁态的形成能低 0.002 eV/atom , 表明 B3 团簇是铁磁耦合占主导地位. 而其他团簇都是反铁磁态形成能更低, 特别是 B1, 铁磁态的能量比反铁磁态形成能高 0.012 eV/atom . B1 构型的反铁磁态形成能最低, 说明 B1 是替代双掺杂团簇中最稳定的结构. B1 结构 Co-Co 间距最小, 磁性耦合最强, 而反铁磁态能量最低. 这说明对于替代双掺杂团簇, 直接的 Co-Co 反铁磁耦合占主导地位.

3.2.2 外双掺杂

根据掺杂位置的差异构建了五种不同的构型, 随原子距离的增大依次标记为 C1 到 C5. 图 3 画出了优化后的结构图. 因为外双掺杂了 2 个 Co 原子, 优化后的团簇结构相较于纯团簇有较大变形.

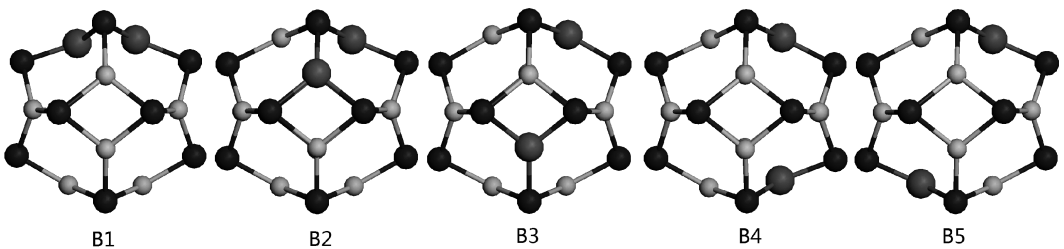


图 2 替代双掺杂团簇结构

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

表 2 替代双掺杂团簇中,Co 原子间距(d),形成能(E_f),HOMO-LUMO 能隙(Gap),总磁矩(μ_{tot}),Co 原子及相邻 Se 原子的磁矩(μ, μ_2)

Tab. 2 The distances of two Co atoms (d , in Å), formation energies (E_f , in eV/atom), HOMO-LUMO gaps (Gap, in eV), and total magnetic moments (μ_{tot} , in μ_B) of substitutional bidoped $(ZnSe)_{12}$ clusters. The magnetic moments (μ , in μ_B) of Co atom and the bonding Se atoms (μ_2 , in μ_B) in these clusters are also shown

	铁磁态						反铁磁态					
	d	E_f	Gap	μ_2	μ	μ_{tot}	d	E_f	Gap	μ_2	μ	μ_{tot}
B1	2.37	-2.618	0.57	0.13	2.04 1.61	4	2.62	-2.639	1.33	0	2.14	0
B2	3.76	-2.624	1.03	0.76	2.48	6	3.08	-2.626	1.02	0.12	2.33	0
B3	5.52	-2.622	1.13	0.43	2.48	6	5.39	-2.620	1.09	-0.33	2.45	0
B4	5.70	-2.617	0.96	0.67	2.45	6	5.75	-2.619	1.26	0	2.43	0
B5	6.45	-2.623	1.12	0.72	2.45	6	6.45	-2.624	1.28	0	2.44	0

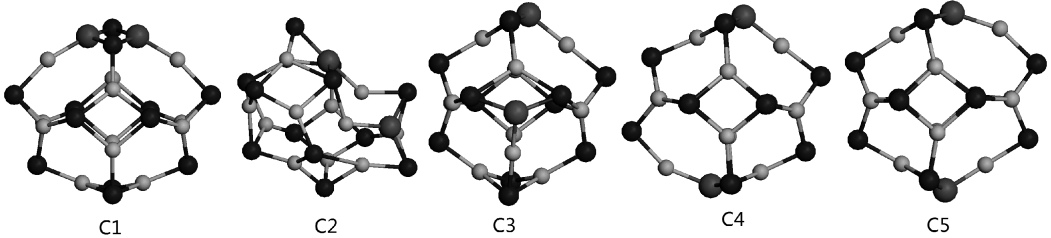


图 3 外双掺杂团簇结构

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

表 3 列出了计算后的结果. 除了 C5 外其余团簇反铁磁态的总磁矩都为零. C5 团簇中两个 Co 原子的局域磁矩不相等,使得体系反铁磁态总磁矩为 $2 \mu_B$,体系呈现亚铁磁态. 团簇 C1、C2 和 C5 构

型铁磁态的总磁矩为 $4 \mu_B$,而 C3、C4 构型铁磁态的总磁矩都只有 $2 \mu_B$. 总磁矩主要来源于 Co-3d 态的贡献,且 Co 原子和与它最相邻的 Se、Zn 原子磁矩反向,这表明它们之间是反铁磁耦合.

表 3 外双掺杂团簇中,Co 原子间距(d),形成能(E_f),HOMO-LUMO 能隙(Gap),总磁矩(μ_{tot}),Co 原子磁矩(μ),相邻 Zn、Se 原子的磁矩(μ_1, μ_2)

Tab. 3 The distances of two Co atoms (d , in Å), formation energies (E_f , in eV/atom), HOMO-LUMO gaps (Gap, in eV), and total magnetic moments (μ_{tot} , in μ_B) of exohedral bidoped $(ZnSe)_{12}$ clusters. The magnetic moments (μ , in μ_B) of Co atom and the bonding Zn and Se atoms (μ_1 and μ_2 , in μ_B) in these clusters are also shown

	铁磁态							反铁磁态						
	d	E_f	Gap	μ_1	μ_2	μ	μ_{tot}	d	E_f	Gap	μ_1	μ_2	μ	μ_{tot}
C1	2.45	-2.443	0.81	-0.07	0.17	1.95	4	2.54	-2.443	1.11	-0.04	0.04	1.81	0
C2	4.68	-2.472	1.02	0.01	0.19	1.91	4	4.70	-2.472	1.07	0.01	-0.04	1.92	0
C3	6.24	-2.434	1.15	-0.23	-0.07	1.20	2	6.24	-2.434	1.18	0	-0.01	1.20	0
C4	8.28	-2.427	0.83	-0.28	-0.11	1.24	2	8.52	-2.427	1.11	-0.01	0	1.20	0
C5	8.48	-2.424	0.66	0.09	0.25	2.40 1.19	4	8.47	-2.424	0.65	0.30	0.32	2.40 1.19	2

比较发现,所有外双掺杂团簇铁磁态和反铁磁态几乎具有相同的形成能,表现为顺磁行为. 与 Co 掺杂 $(\text{ZnO})_{12}$ 团簇的研究工作结果类似^[13]. 表明 Co 原子间的磁性耦合是短程相互作用. 形成能次序为 $C2 > C1 > C3 > C4 > C5$.

3.2.3 内双掺杂

由于空心笼内部有较大空间,我们考虑了内掺杂两个 Co 原子. 图 4 画出了优化后结构图. 对于铁磁态构型,两个 Co 原子的位置相对结构优化之前发生了很大的变化. 外层笼状结构中的两个 Zn 原子也发生较大形变,整个团簇结构发生了扭曲变

形. 而反铁磁态构型中两个 Co 原子位置以及团簇结构基本保持不变. 表 4 列出了全部的计算结果.

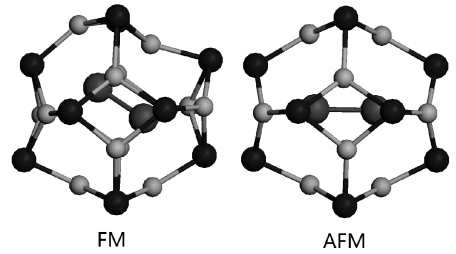


图 4 内双掺杂团簇结构

Fig. 4 The optimized structures of endohedral bidoped $(\text{ZnSe})_{12}$ cluster

表 4 内双掺杂团簇中,Co 原子间距(d),形成能(E_f),HOMO-LUMO 能隙(Gap),总磁矩(μ_{tot}),Co 原子磁矩(μ),相邻 Zn、Se 原子的磁矩(μ_1, μ_2)

Tab. 4 The distances of two Co atoms (d , in Å), formation energies (E_f , in eV/atom), HOMO-LUMO gaps (Gap, in eV), and total magnetic moments (μ_{tot} , in μ_B) of endohedral bidoped $(\text{ZnSe})_{12}$ clusters. The magnetic moments (μ , in μ_B) of Co atom and the bonding Zn and Se atoms (μ_1 and μ_2 , in μ_B) in these clusters are also shown

	d	E_f	Gap	μ_1	μ_2	μ_{tot}	μ			
							4s	4p	3d	total
铁磁态	2.37	-2.493	1.19	-0.10	0.15	4	0.031	0.031	1.912	1.98
反铁磁态	2.40	-2.486	0.01	0	0	0	0.065	0.038	1.811	1.92

内双掺杂团簇铁磁态总磁矩只有 $4\mu_B$. 当我们移走一个 Co 原子,总磁矩变为 $3\mu_B$,表明磁矩减小主要来源于 Co 原子间的强相互作用. 铁磁态比反铁磁态的形成能低了 0.007 eV/atom,说明内双掺杂团簇是铁磁耦合,在纳米量子器件领域有潜在的应用价值.

3.2.4 双掺杂最稳定结构

对于具有相同的化学组分的内、外双掺杂团簇,内双掺杂团簇 D 的形成能更低,表明内双掺杂团簇比外双掺杂团簇更稳定.

为了比较不同化学组分的双掺杂团簇的稳定性,我们计算了从最稳定的内双掺杂团簇 D 到最稳定的替代掺杂团簇 B1 的分裂能, $D \rightarrow B1 + 2\text{Zn}$. 计算结果为 1.49 eV. 表明内掺杂构型是双掺杂团簇中最稳定的结构.

4 结 论

本文采用第一性原理密度泛函理论系统地研究了 Co 原子单掺杂和双掺杂 $(\text{ZnSe})_{12}$ 团簇的结构、电子性质及磁性质. 我们考虑了三种掺杂方式:替代掺杂、外掺杂和内掺杂. 发现外掺杂构型

是单掺杂团簇中的最稳定结构,而内掺杂构型是双掺杂中的最稳定结构. 所有掺杂团簇的能隙都显著减小. 团簇磁矩主要来自 Co-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,相邻的原子上也产生少量自旋. Co 原子之间的磁性耦合由直接的 Co-Co 反铁磁耦合和 Co 和 Se 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. 最重要的是,我们指出内双掺杂团簇是铁磁耦合,在纳米量子器件领域有潜在的应用价值.

参考文献:

- [1] Prete P, Lovergine A, Petroni S, *et al.* Functional validation of novel Se and S alkyl precursors for the low temperature pyrolytic MOVPE growth of ZnSe, ZnS and ZnSSe [J]. Mater Chem Phys, 2000, 66: 253.
- [2] Hamdi I, Aouissi M. Pressure dependence of vibrational, thermal, and elastic properties of ZnSe: an ab initio study [J]. Phys Rev B, 2006, 73: 174114.
- [3] 郭雷, 胡舸, 张胜涛. ZnSe 掺 Cu 与 Zn 空位缺陷的稳定性、电子结构与光学性质 [J]. 物理化学学报, 2012, 28: 2845.

- [4] Matxain J M, Mercero J M, Fowler J E, *et al.* Small clusters of group-(II-VI) materials: Zn_iX_i , $X = \text{Se, Te}$, $i = 1 - 9$ [J]. *Phys Rev A*, 2001, 64: 053201.
- [5] Yadav M K, Sanyal B, Mookerjee A. Structural, electronic and magnetic properties of Cr-doped $(\text{ZnTe})_{12}$ clusters [J]. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321: 235.
- [6] Chen H X, Shi D N, Wang B L, *et al.* An unbiased structural optimization of zinc sulfide clusters $(\text{ZnS})_n$ ($n = 2-18$) [J]. *J Comput Theor Nanosci*, 2011, 8: 2454.
- [7] Matxain J M, Mercero J E, Ugalde J M. Electronic excitation energies of Zn_nO_i clusters [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 9494.
- [8] Hou R, Li S T, Niu F, *et al.* Geometries, stabilities and electronic properties of the RuSi_n ($n=1-6$) cluster: a density functional investigation [J]. *J At Mol Phys*(原子与分子物理学报), 2016, 33: 252.
- [9] Bai X, Lv J, Gao H, *et al.* Electronic structure and magnetic properties of Ge_nMn ($n \leq 8$) clusters: the density functional calculations [J]. *J At Mol Phys*(原子与分子物理学报), 2016, 33: 463.
- [10] Yang Z Q, Bai X H, Zheng W W, *et al.* Electronic properties of bare and doped $(\text{TiO}_2)_3$ clusters - a density functional theory investigation [J]. *J At Mol Phys*(原子与分子物理学报), 2015, 32: 962.
- [11] Cheng Z F, Fu C P, Bai J. First principles study of geometry structures and properties of Co_mAg_n ($m+n=13$) clusters [J]. *J At Mol Phys*(原子与分子物理学报), 2015, 32: 993.
- [12] 张利国, 王芳. 氮自掺杂 Ta_2O_5 微球制备及其光催化性能研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2017, 34: 255.
- [13] Xie J M, Chen H X. Researches on the structure and magnetic properties of Co-doped $(\text{ZnO})_{12}$ cluster [J]. *Chin J Comput Phys*, 2014, 31: 372.
- [14] Chen H X, Shi D N, Qi J S, *et al.* First-principles study on the magnetic properties of transition-metal atoms doped $(\text{ZnS})_{12}$ clusters [J]. *J Magn Magn Mater*, 2011, 323: 781.
- [15] 陈红霞, 庄国策. Fe 掺杂 ZnSe 团簇稳定性和磁性性质 [J]. *原子与分子物理学报*, 2018, 35: 607.
- [16] Radevici I, Nedeoglo N, Sushkevich K, *et al.* Magnetic and luminescent properties of vanadium-doped ZnSe crystals [J]. *Physica B*, 2016, 503: 11.
- [17] Mahmood Q, Alay-e-Abbas S M, Hassan M, *et al.* First-principles evaluation of Co-doped ZnS and ZnSe ferromagnetic semiconductors [J]. *J Alloys Compd*, 2016, 688: 899.
- [18] Behloul M, Salmania E, Ez-Zahraouya H, *et al.* Theoretical investigation of electronic, magnetic and optical properties of ZnSe doped *TM* and co-doped with *MnTM* (*TM*: Fe, Cr, Co): ab-initio study [J]. *J Magn Magn Mater*, 2016, 419: 233.
- [19] Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. *J Chem Phys*, 1990, 92: 508.
- [20] Delley B. From molecules to solids with the DMol³ approach [J]. *J Chem Phys*, 2000, 113: 7756.
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.
- [22] 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.
- [23] 陈红霞. Cr 掺杂 ZnSe 团簇稳定性和磁性性质研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2018, 35: 429.

引用本文格式:

中文: 陈红霞. Co 掺杂 ZnSe 团簇稳定性和磁性性质 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 1255.

英文: Chen H X. Stability and magnetic properties of Co-doped ZnSe clusters [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2018, 55: 1255.