

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.01.021

# Mn 掺杂 $(\text{ZnTe})_{12}$ 团簇结构和磁性质

谢建明, 汪 恒, 刘成林

(盐城师范学院新能源与电子工程学院, 盐城 224002)

**摘要:** 本文采用第一性原理密度泛函理论系统地研究了 Mn 原子单掺杂和双掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的结构和磁性质. 我们考虑了两种掺杂方式: 替代掺杂和间隙掺杂. 首先比较了各种掺杂团簇的稳定性. 结果表明, 对于单掺杂, 替代掺杂团簇是最稳定结构, 而对于双掺杂, 间隙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 Mn-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.

**关键词:** 团簇; 掺杂; 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)01-0129-06

## Structures and magnetic properties of Mn-doped $(\text{ZnTe})_{12}$ cluster

XIE Jian-Ming, WANG Heng, LIU Cheng-Lin

(College of New Energy and Electronic Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng 224002, China)

**Abstract:** The structural and magnetic properties of Mn atom monodoped and bidoped  $(\text{ZnTe})_{12}$  clusters have been studied in term of a first-principles method. Substitutional and interstitial dopings are considered. The substitutional isomers are found to be most favorable for monodoped clusters, while the interstitial isomers are found to be most favorable for bidoped clusters. The magnetic moments are mainly contributed by the 3d component of Mn 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.

**Keywords:** Cluster; Doped; Density functional theory

## 1 引言

ZnTe 是一种重要的 II-VI 族直接带隙半导体, 带隙为 2.26 eV, 广泛应用于激光器<sup>[1,2]</sup>、光波导<sup>[3]</sup>、光电探测器<sup>[4]</sup>、发光二极管<sup>[5]</sup>、太阳能电池<sup>[6]</sup>等方面. 前人对 ZnTe 的研究工作主要集中于它的光学特性, 对其磁性质的研究内容则相对较少. 随着纳米科学和纳米技术的兴起, 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>[7-11]</sup>. 理论上已经开展了对纯 ZnTe 团簇的研究工

作<sup>[12,13]</sup>. 研究发现, 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, 是研究过渡金属原子掺杂 ZnTe 团簇很好的候选结构<sup>[14]</sup>. 理论上已经开展了很多关于过渡金属掺杂  $(\text{ZnO})_{12}$ 、 $(\text{GaAs})_{12}$ 、 $(\text{ZnS})_{12}$  和  $(\text{ZnTe})_{12}$  的研究工作<sup>[15-18]</sup>. 例如, Liu 等人<sup>[15]</sup>研究了 Mn 掺杂  $(\text{ZnO})_{12}$  团簇, 发现 Mn 原子趋于形成团簇, 并且磁性耦合是短程的反铁磁耦合. Chen 等人<sup>[17]</sup>研究了 Mn 掺杂  $(\text{ZnS})_{12}$  团簇, 同样发现 Mn 原子间磁性耦合是短程的反铁磁耦合.

收稿日期: 2016-05-04

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: 谢建明(1976-), 男, 江苏东台人, 实验师, 主要从事稀磁半导体材料的研究. E-mail: dtxiejianming@sina.com

Yadav 等人<sup>[18]</sup>研究了 Cr 掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇时发现短程的铁磁耦合和反铁磁耦合同时存在,依赖于 Cr-Cr 间距以及 Cr 原子周围环境. Guo 等人<sup>[19]</sup>研究了 Mn 和 V 掺杂闪锌矿 ZnTe 的磁性和电子结构. 发现 Mn 低浓度掺杂时,基态是稳定的铁磁态,而高浓度掺杂时,基态是非铁磁态. 他们只考虑了替代掺杂,并没有考虑其它可能的掺杂方式.

本文采用第一性原理密度泛函理论系统地研究了 Mn 原子单掺杂和双掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的结构和磁性. 我们考虑了替代掺杂和间隙掺杂两种模式. 研究发现,对于单掺杂,替代掺杂团簇是最稳定结构,而对于双掺杂,间隙掺杂团簇是最稳定结构. 团簇磁矩主要来自 Mn-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. 对于 Mn-Mn 间距最小,磁性耦合最强的结构 C6,反铁磁态能量最低,表明直接的 Mn-Mn 反铁磁相互作用是占主导地位的.

## 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>[20,21]</sup>. 我们选择了全电子和 DND 基矢. DIIS 方法被用来加速自旋极化自洽场收敛. 我们还采用了热拖尾来加速这一收敛过程. 为了准确计算,我们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>[22]</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>[23]</sup>.

PBE/DND 的准确性在前面关于 ZnTe 团簇掺杂磁性研究工作中已经得到检验<sup>[24]</sup>. 因此,

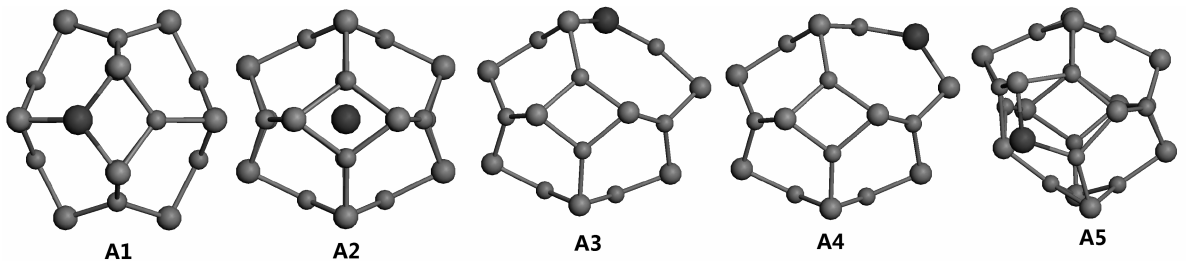


图 1 单掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇结构图. 大球代表 Mn 原子,中等球代表 Te 原子,小球代表 Zn 原子

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

3.1.2 能量稳定性 为了比较这些团簇的稳定性,在结构优化的基础上,我们计算了掺杂团簇的

我们的计算方案对描述 Mn 原子掺杂  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇是可信的.

纯  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的结构和性质已经做了相关研究,它的 HOMO-LUMO 能隙是  $2.87 \text{ eV}$ ,显示了它的半导体特性,自旋极化计算表明纯  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇没有磁性<sup>[24]</sup>. 当 Mn 原子掺杂进  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇后,它们可能替代 Zn 原子,也可以占据空心笼中心位置或吸附在笼子表面的任意位置. 分别称之为替代掺杂和间隙内、外掺杂. 团簇的热力学稳定性可以通过束缚能来确定. 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. 此外,为了便于比较不同组分的团簇的相对稳定性,我们引入了分裂能的概念. 对于一个分裂过程  $A \rightarrow B+C$ ,分裂能定义为 B 和 C 的总能量减去 A 的能量.

## 3 结果和讨论

### 3.1 单掺杂 $(\text{ZnTe})_{12}$ 团簇

3.1.1 几何结构 我们考虑了五种掺杂构型. A1 是替代掺杂,即一个 Mn 原子替代一个 Zn 原子;A2 是间隙内掺杂,即在  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇的内部中心位置放置一个 Mn 原子;A3-A5 是间隙外掺杂. A3:在四原子环的中心放置一个 Mn 原子,结构优化后,原来 Zn 原子的位置被 Mn 原子占据,同时将原来的 Zn 原子向外推;A4:一个 Mn 原子跨过连接两个四原子环的 Zn-Te 键;A5:一个 Mn 原子跨过连接两个六原子环的 Zn-Te 键. 图 1 为优化后的结构图. 由于掺杂进 Mn 原子,纯团簇的某些键发生了断裂,各原子间重新成键. 替代掺杂 A1 构型和纯  $(\text{ZnTe})_{12}$  团簇构型很类似,差别在于掺杂后形成的 Mn-Te 键长比 Zn-Te 键长伸长了  $0.05 \text{ \AA}$ .

束缚能、HOMO-LUMO 能隙. 结果列在表 1 中. 对于具有相同的化学组分的 A2 到 A5 间隙掺杂团

簇, A3 的束缚能最低, 表明 A3 结构最稳定. 说明间隙外掺杂构型更稳定. 这与 Mn 掺杂 (ZnO)<sub>12</sub> 团簇和 Mn 掺杂 (ZnS)<sub>12</sub> 团簇的结果相同<sup>[15,17]</sup>. 而对于 Mn 掺杂 (GaAs)<sub>12</sub> 团簇, 间隙内掺杂构型更稳

定<sup>[16]</sup>. 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 (ZnTe)<sub>12</sub> 团簇的值 (2.87 eV).

表 1 单掺杂 (ZnTe)<sub>12</sub> 团簇的束缚能 ( $E_b$ ), HOMO-LUMO 能隙 (Gap), 分裂能 ( $\Delta E$ ), 团簇的总磁矩 ( $\mu_{tot}$ ), Mn 原子局域电荷 ( $Q_{Mn}$ ) 和局域磁矩 ( $\mu_{Mn}$ ) 以及相邻 Zn 原子和 Te 原子的磁矩 ( $\mu_{Zn}, \mu_{Te}$ ).

Tab. 1 The binding energies ( $E_b$ , in eV/atom), HOMO-LUMO gaps (Gap, in eV), and fragmentation energies ( $\Delta E$ , in eV) of various monodoped (ZnTe)<sub>12</sub> clusters. The total magnetic moments ( $\mu_{tot}$ , in  $\mu_B$ ), local charges ( $Q_{Mn}$ , in a. u.) and magnetic moments ( $\mu_{Mn}$ , in  $\mu_B$ ) of Mn atom and the bonding Zn, Te atoms ( $\mu_{Zn}$  and  $\mu_{Te}$ , in  $\mu_B$ ) are also shown

Isomer	$E_b$	Gap	$\Delta E$	$\mu_{Zn}$	$\mu_{Te}$	$Q_{Mn}$	$\mu_{Mn}$				$\mu_{tot}$
							4s	4p	3d	total	
A1	-2.229	1.58	0.00	/	0.13	0.45	0.16	0.14	4.44	4.74	5
A2	-2.205	0.45	-0.58	-0.10	0.16	0.01	0.15	0.05	4.75	4.94	5
A3	-2.223	1.25	-0.14	0.02	0.12	0.36	0.19	0.16	4.44	4.78	5
A4	-2.199	1.23	-0.72	-0.03	0.05	0.30	0.32	0.12	4.49	4.93	5
A5	-2.214	0.82	-0.37	0.06	0.14	0.25	0.25	0.15	4.32	4.72	5

为了比较不同化学组分团簇的相对稳定性, 我们计算了掺杂团簇的分裂能. “Mn 掺杂团簇  $\rightarrow$  A1+一个孤立的 Zn 原子”, 用  $\Delta E$  表示团簇的分裂能. 计算结果也列在表 1 中. 从表 1 中我们可以发现, 掺杂团簇 A2-A5 的分裂能  $\Delta E$  都为负, 表明替代掺杂团簇结构 A1 是最稳定结构. 即当 Mn 原子掺杂进 (ZnTe)<sub>12</sub> 团簇后, 它更趋向于替代团簇中的一个 Zn 原子. 掺杂团簇稳定性次序为 A1>A3>A5>A2>A4. 经结构分析, 我们发现, 掺杂团簇中 Mn 原子和 S 原子成键越多, 团簇体系越稳定. A1 包含三个 Mn-S 键, A3 和 A5 包含两个 Mn-S 键, A4 结构只有一个 Mn-S 键. Mn-S 键的数目和团簇结构的稳定性成正比关系.

3.1.3 磁性性质 在结构优化的基础上, 我们还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, 所有单掺杂团簇的总磁矩都为 5  $\mu_B$ . 磁矩大部分来自于 Mn-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. 对于 A1、A3 和 A5 构型, Mn 原子和相邻的 Zn 磁矩同向, 表明它们之间是铁磁耦合. 对于 A2 和 A4, 相邻的 Mn 原子和 Zn 原子与磁矩反向, 表明他们之间是反铁磁耦合. 而在所有构型中, Mn 原子与 Te 原子的磁矩同向, 表明它们之间是铁磁耦合.

### 3.2 双掺杂 (ZnTe)<sub>12</sub> 团簇

为了研究 Mn 原子间的相互作用, 我们重点研究了 Mn 原子双掺杂 (ZnTe)<sub>12</sub> 团簇. 同样考虑了替代掺杂和间隙掺杂两种情况.

3.2.1 替代双掺杂 因为纯 (ZnTe)<sub>12</sub> 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 B1 到 B5. 图 2 为优化后的结构图. 由于 Mn 原子和 Zn 原子半径大小差别不大, 除去掺杂后形成的 Mn-Te 键键长比 Zn-Te 键长伸长一些之外, 和纯团簇的结构很相似.

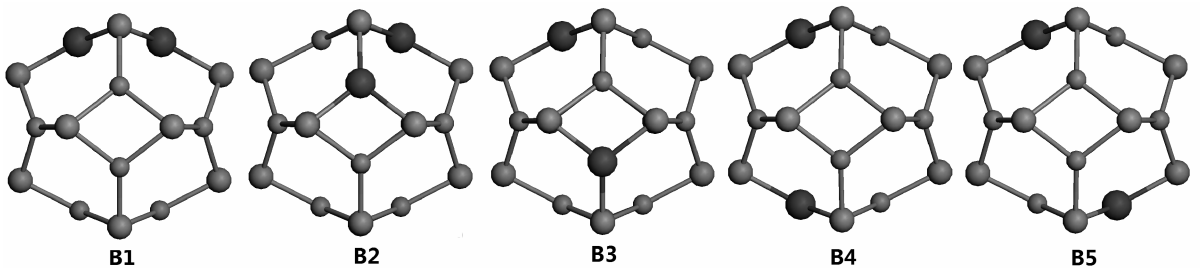


图 2 替代双掺杂 (ZnTe)<sub>12</sub> 团簇

Fig. 2 The optimized structures of substitutional bidoped (ZnTe)<sub>12</sub> 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 10  $\mu_B$ , 主要来源于 Mn-3d 态的贡

献. Mulliken 布局分析显示 Mn 原子和最近邻 Te 原子磁矩同向, 表明它们之间是铁磁耦合. 对于

B3、B4 和 B5, 当 Mn-Mn 间距大于 5 Å 时, 反铁磁态和铁磁态的能量很接近, 表现为顺磁性行为. 并且反铁磁态和铁磁态具有一样的结构, 相同的局域磁矩和局域电荷. 唯一的不同是反铁磁态的 HOMO-LUMO 能隙要稍微大一点. 这表明 Mn 原子之间的磁性耦合是短程相互作用. 这与 Mn 掺杂 (ZnO)<sub>12</sub> 团簇和 Mn 掺杂 (ZnS)<sub>12</sub> 团簇的结果相

同<sup>[15,17]</sup>. 对于 B1 和 B2, 反铁磁态能量比铁磁态的能量分别高 0.012 和 0.002 eV/atom. 反铁磁态的 HOMO-LUMO 能隙依然稍微大一点. 其中, B1 构型反铁磁态能量最低, 说明 B1 是替代双掺杂团簇中最稳定的结构. 对于 Mn-Mn 间距最小, 磁性耦合最强的结构 B1, 反铁磁态能量最低, 表明直接的 Mn-Mn 反铁磁相互作用是占主导地位的.

表 2 替代双掺杂 (ZnTe)<sub>12</sub> 团簇中, Mn 原子间距 ( $d$ ), 束缚能 ( $E_b$ ), HOMO-LUMO 能隙 (Gap), 团簇的总磁矩 ( $\mu_{tot}$ ), Mn 原子局域磁矩 ( $\mu_{Mn}$ ) 以及相邻 Zn 原子和 Te 原子的磁矩 ( $\mu_{Zn}, \mu_{Te}$ )

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

Isomer	铁磁态						反铁磁态					
	$d$	$E_b$	Gap	$\mu_{Mn}$	$\mu_{Te}$	$\mu_{tot}$	$d$	$E_b$	Gap	$\mu_{Mn}$	$\mu_{Te}$	$\mu_{tot}$
B1	3.28	-2.303	1.18	4.78	0.22	10	2.91	-2.315	1.68	4.58	0	0
B2	4.08	-2.307	1.30	4.76	0.28	10	3.96	-2.309	1.59	4.70	0	0
B3	6.11	-2.307	1.47	4.74	0.28	10	6.11	-2.307	1.60	4.73	0	0
B4	6.66	-2.307	1.47	4.74	0.28	10	6.65	-203.7	1.61	4.73	0	0
B5	7.35	-2.307	1.50	4.74	0.26	10	7.36	-2.307	1.57	4.74	0	0

3.2.2 间隙双掺杂 根据掺杂位置的差异, 我们构建了六种不同的构型. 其中 C1-C5 是间隙外掺杂结构, C6 是间隙内掺杂结构. 图 3 画出了优化

后的结构图. 和替代掺杂团簇不同, 由于间隙掺杂了两个 Mn 原子, 掺杂后的团簇结构相对于纯团簇有较大的变形.

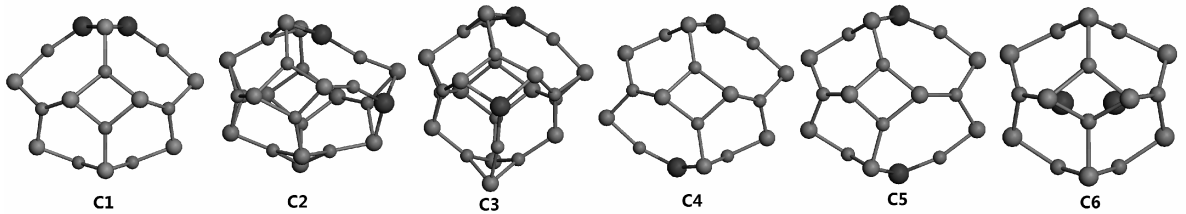


图 3 间隙双掺杂 (ZnTe)<sub>12</sub> 团簇结构图

Fig. 3 The optimized structures of interstitial bidoped (ZnTe)<sub>12</sub> clusters

表 3 列出了计算后的结果. 所有间隙外双掺杂结构铁磁态的磁矩都是 10  $\mu_B$ , 与团簇结构无关, 和替代掺杂结果相同. 而间隙内双掺杂团簇 C6 总磁矩只有 8  $\mu_B$ , 小于其它双掺杂构型总磁矩. 当我们移走一个 Mn 原子, 总磁矩变为 5  $\mu_B$ , 表明磁矩减小主要来源于 Mn 原子间的强相互作用. 所有掺杂团簇的总磁矩主要来源于 Mn-3d 态的贡献. Mulliken 布局分析表明, 在 C1 结构中, Mn 原子和最近邻 Te 原子与 Zn 原子的磁矩反平行排列, 表明它们之间是反铁磁耦合. 而在 C2-C5 结构中, Mn 原子和最近邻 Te 原子与 Zn 原子的磁

矩平行排列, 表明它们之间是铁磁耦合. 在 C6 结构中, Mn 原子和最近邻 Zn 原子的磁矩反平行排列, 和近邻的 Te 原子的磁矩平行排列.

对于 C2-C5 结构, 当 Mn-Mn 间距大于 5 Å 时, 反铁磁态和铁磁态的能量几乎相同, 表现为顺磁性行为. 并且具有相似的局域磁矩和局域电荷. 不同的是反铁磁态的 HOMO-LUMO 能隙要稍微大一点. 这表明 Mn 原子之间的磁性耦合是短程相互作用. 对于 Mn-Mn 间距最小, 磁性耦合最强的 C6 结构, 反铁磁态能量最低, 表明直接的 Mn-Mn 反铁磁相互作用是占主导地位的. 束缚能次序为

表 3 间隙双掺杂 (ZnTe)<sub>12</sub> 团簇中, Mn 原子间距 ( $d$ ), 束缚能 ( $E_b$ ), HOMO-LUMO 能隙 (Gap), 团簇的总磁矩 ( $\mu_{\text{tot}}$ ), Mn 原子局域磁矩 ( $\mu_{\text{Mn}}$ ) 以及相邻 Zn 原子和 Te 原子的磁矩 ( $\mu_{\text{Zn}}$ ,  $\mu_{\text{Te}}$ ).

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

Isomer	铁磁态						反铁磁态					
	$d$	$E_b$	Gap	$\mu_{\text{Zn}}$	$\mu_{\text{Te}}$	$\mu_{\text{Mn}}$	$d$	$E_b$	Gap	$\mu_{\text{Zn}}$	$\mu_{\text{Te}}$	$\mu_{\text{Mn}}$
C1	2.61	-2.112	0.70	-0.09	-0.23	4.13	2.87	-2.123	1.31	0	0	4.55
C2	5.28	-2.138	0.86	0.05	0.30	4.76	5.24	-2.138	0.97	-0.06	-0.09	4.76
C3	6.67	-2.119	1.24	0.05	0.25	4.78	6.69	-2.119	1.27	-0.07	-0.09	4.78
C4	8.82	-2.115	1.09	0.06	0.26	4.76	8.80	-2.115	1.17	0	0	4.76
C5	8.93	-2.107	1.02	0.07	0.26	4.76	8.81	-2.107	1.15	0	0	4.76
C6	2.56	-2.140	0.80	-0.21	0.11	4.05	2.60	-2.142	0.73	0	0	4.26

C6>C2>C1>C3>C4>C5, 说明间隙内双掺杂构型比间隙外双掺杂构型稳定. 这与单掺杂结果正好相反.

3.2.3 双掺杂最稳定结构比较 为了比较化学组分不同替代掺杂团簇和间隙掺杂团簇的相对稳定性, 我们计算了从最稳定的间隙掺杂团簇构型 C6 到最稳定的替代掺杂团簇 B1 的分裂能, C6→B1+2Zn. 计算结果为 0.14 eV. 这表明间隙双掺杂构型是双掺杂团簇最稳定结构, 这与单掺杂团簇的结论相反. 此外, 从磁性耦合强弱也可得出相同结论. 对于 B1 和 C6 结构, 由于 C6 结构反铁磁态的 Mn-Mn 间距更小, 反铁磁耦合更强, 反铁磁态能量当然更低.

## 4 结 论

本文采用第一性原理密度泛函理论系统地研究了 Mn 原子单掺杂和双掺杂 (ZnTe)<sub>12</sub> 团簇的结构和磁性性质. 我们考虑了两种掺杂方式: 替代掺杂和间隙掺杂. 比较了各种掺杂团簇的稳定性. 结果表明, 对于单掺杂, 替代掺杂团簇是最稳定结构, 而对于双掺杂, 间隙掺杂团簇是最稳定结构. 在结构优化的基础上, 我们对掺杂团簇又进行了磁性计算. 研究发现团簇磁矩主要来自 Mn-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 原子也产生少量自旋. 对于 Mn-Mn 间距最小, 磁性耦合最强的结构 C6, 反铁磁态能量最低, 表明直接的 Mn-Mn 反铁磁相互作用是占主导地位的.

## 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] Pan A L, Liu R B, Zhang Q L, *et al.* Fabrication and red-rolor lasing of individual highly uniform single-crystal CdSe nanobelts [J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 14253.  
 [3] Pan A L, Liu D, Liu R B, *et al.* Optical waveguide through CdS nanoribbons [J]. Small, 2005, 1: 980.  
 [4] Singh A, Li X Y, Protasenko V, *et al.* Polarization-sensitive nanowire photodetectors based on solution-synthesized CdSe quantum-wiresolids [J]. Nano Lett, 2007, 7: 2999.  
 [5] Sato K, Asahi T, Hanafusa M, *et al.* Development of pure green LEDs based on ZnTe [J]. Phys Stat Sol A, 2000, 180: 267.  
 [6] Bozzini B, Bader M A, Cavallotti P L, *et al.* Electrodeposition of ZnTe for photovoltaic cells [J]. Thin Solid Films, 2000, 361-362: 388.  
 [7] Norris D J, Efros A L, Erwin S C. Doped nanocrystals [J]. Science, 2008, 319: 1776.  
 [8] Talapin D V, Murray C B. PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors [J]. Science, 2005, 310: 86.  
 [9] Shim M, Guyot-Sionnest P. N-type colloidal semiconductor nanocrystals [J]. Nature, 2000, 407: 981.  
 [10] Yu D, Wang C J, Guyot-Sionnest P. N-type conducting CdSe nanocrystal solids [J]. Science, 2003, 300: 1277.  
 [11] 王青, 张旭东, 魏智强, 等. Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S 纳米颗粒的制备及发光性质 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53: 152.  
 [12] 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.
- [13] Matxain J M, Mercero J M, Fowler J E, *et al.* Electronic excitation energies of  $Zn_iO_i$  clusters [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 9494.
- [14] Kasuya A, Sivamohan R, Barnakov Y A, *et al.* Ultra-stable nanoparticles of CdSe revealed from mass spectrometry [J]. Nature Mater, 2004, 3: 99.
- [15] Liu H T, Wang S Y, Zhou G, *et al.* Structural, electronic, and magnetic properties of manganese-doped  $Zn_{12}O_{12}$  clusters; a first-principles study [J]. J Chem Phys, 2006, 124: 174705.
- [16] Wang J G, Ma L, Zhao J J, *et al.* Electronic and magnetic properties of manganese and iron-doped  $Ga_nAs_n$  nanocages ( $n = 7-12$ ) [J]. J Chem Phys, 2008, 129: 044908.
- [17] Chen H X, Shi D N, Qi J S, *et al.* First-principles study on the structure, electronic, and magnetic properties of Mn-doped  $(ZnS)_{12}$  clusters [J]. Physica E, 2010, 43: 117.
- [18] 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.
- [19] Guo M, Gao G Y, Hu Y X. Magnetism and electronic structure of Mn- and V-doped zinc blende ZnTe from first-principles calculations [J]. J Magn Magn Mater, 2011, 323: 122.
- [20] Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. J Chem Phys, 1990, 92: 508.
- [21] Delley B. From molecules to solids with the DMol<sup>3</sup> approach [J]. J Chem Phys, 2000, 113: 7756.
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865.
- [23] 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.
- [24] Chen H X. Structure and magnetic properties of Fe-doped ZnTe cluster [J]. J At Mol Phys(原子与分子物理学报), 2014, 31: 909.