

合金团簇 $(\text{FeCr})_n$ 中的非共线磁序和自旋轨道耦合效应*

张宝龙 王东红 杨致[†] 刘瑞萍 李秀燕

(太原理工大学, 新型传感器与智能控制教育部重点实验室, 物理与光电工程学院, 太原 030024)

(2013年2月28日收到; 2013年3月29日收到修改稿)

利用密度泛函理论对合金团簇 $(\text{FeCr})_n$ ($n \leq 6$) 的几何结构、稳定性和磁性进行了系统的研究. 研究表明, 对 $n \leq 3$ 的合金团簇, 其基态具有共线的反铁磁序; 而对于 $n \geq 4$ 的合金团簇, 其基态具有非共线磁序, 因此在 $n = 4$ 时体系发生了共线磁序向非共线磁序的“相变”. 此外, 虽然 3d 过渡金属原子中电子的自旋轨道耦合效应比较弱, 但计算结果表明对于某些小尺寸的合金团簇其轨道磁矩不能忽略. 对非共线磁性团簇的成键性质以及产生磁序“相变”的物理起源进行了详细讨论.

关键词: $(\text{FeCr})_n$ 合金团簇, 密度泛函理论, 非共线磁序, 自旋轨道耦合效应

PACS: 36.40.-c

DOI: 10.7498/aps.62.143601

1 引言

众所周知, 与相应的固体单晶相比, 过渡金属原子组成的小尺寸团簇往往具有不同的几何结构和磁学性质^[1-6]. 一般认为这些奇特的性质起源于体系有限的尺寸、较低的维度和较大的比表面积.

在众多的团簇研究中, Mn 团簇占有重要地位. 由于 Mn 原子的价电子结构为 $3d^5 4s^2$, 其半满的 d 壳层使得原子具有较大的局域磁矩和复杂的成键能力, 因此 Mn 团簇很早便引起了广泛关注^[7-14]. 实验上已经利用激光蒸发合成法合成了不同尺寸的 Mn 团簇, 并测量了其光学性质^[7,8]. 随后, Knickelbein^[9] 进一步研究了 Mn 团簇的磁性. 理论上对 Mn 团簇也有较多研究^[10-14]. 特别是 Longo 等^[12,13] 认为某些尺寸的 Mn 团簇具有非共线磁序. 而 Kabir 等^[14] 的研究则进一步表明随着尺寸的增加, Mn 团簇会发生共线磁序向非共线磁序的“相变”.

除了 Mn 团簇外, 其他过渡金属团簇也可以展现出非共线磁性. 例如 Kohl 和 Bertsch^[15] 以及 Tat-

suki 等^[16] 分别在小尺寸 Fe 和 Cr 团簇中发现了非共线磁性. 更为有趣的是, 最近的研究表明 Fe-Mn 和 Co-Mn 合金团簇也具有非共线磁性^[17,18]. 由于合金团簇可以展示出更为丰富的几何结构、电子结构以及更为奇特的磁学性质, 因此对其进行进一步的研究是有必要的.

基于密度泛函理论 (DFT), 本文对 $(\text{FeCr})_n$ ($n \leq 6$) 合金团簇进行了系统的研究. 对该体系的研究基于以下几点考虑. 首先, 如前所述在 Mn 团簇及相应的合金团簇中均发现了非共线磁序. 由于两个 Mn 原子与一个 FeCr 二聚体电子数相同, 因此 $(\text{FeCr})_n$ 团簇与相同尺寸的 Mn 团簇互为等电子体. 根据等电子体原理^[19], 等电子体的某些物理和化学性质往往是类似的. 因此研究该体系有利于发现新的非共线磁性团簇. 其次, 先前对合金团簇的研究无论是共线磁性体系还是非共线磁性体系均未考虑自旋轨道耦合 (SOC) 效应. 一般认为 3d 过渡金属中 SOC 效应比较弱, 所以研究中对此经常予以忽略并认为体系的磁矩完全由自旋磁矩提供. 我们的计算却表明, 至少对于某些尺寸的 $(\text{FeCr})_n$ 合金团簇, 轨道磁矩对总磁矩的贡献比较显著, 因而

* 国家自然科学基金 (批准号: 11104199) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: yangzhi@tyut.edu.cn

不能忽略. 最后, 由于不同种类的 Fe-Cr 合金材料已经在实验上合成^[20-23], 并且在其合金中观察到了自旋玻璃现象^[22], 因此对小尺寸合金团簇的研究将有利于理解体相合金中自旋玻璃现象的微观机制.

2 计算方法

全部计算基于 Vienna *ab-initio* simulation package (VASP) 程序包^[24]. 计算采用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联泛函^[25]和投影缀加平面波 (PAW) 方法^[26]. 具体计算使用超胞法, 即团簇被放在棱长为 15 Å 的立方超胞内进行结构优化. 由于这里考虑的团簇尺寸较小而超胞边长足够大, 因此团簇与其周期镜像间的相互作用可以忽略. 进行结构优化时 *K* 点选择布里渊区的原点 (Γ 点), 平面波截断能经测试后取为 400 eV, 能量收敛标准为 10^{-5} eV. 此外, 对于每一个尺寸的团簇考虑各种可能的初始结构. 对于每个初始结构则考虑不同的共线磁序 (CL) 和非共线磁序 (NCL), 例如在 CL 情况下我们具体考虑了非磁 (NM)、铁磁 (FM) 和反铁磁 (AFM) 几种情况. 最后选择能量最低的结构为体系的基态. 计算时还充分考虑了 SOC 效应对体系结构和磁性的影响.

尽管本文使用的超胞法已经被广泛地用来研究小团簇的几何结构和电子结构^[10,12-14,17,18,27], 但为了进一步验证所选择计算参数的合理性, 我们计算了 Fe₂ 和 Cr₂ 二聚体的键长和磁矩. 计算结果表明基态 Fe₂ 的磁序为 FM, 相应的键长和总磁矩分别为 2.00 Å 和 5.950 μ_B , 与先前的结果一致 (FM 基态, 键长 1.961 Å, 总磁矩 6.00 μ_B)^[16]. 基态 Cr₂ 的磁序为 AFM, 相应的键长和总磁矩分别为 1.750 Å 和 0 μ_B , 也与先前的结果一致 (AFM 基态, 键长 1.723 Å, 总磁矩 0 μ_B)^[15]. 因此这里选择的计算参数是合理的, 可以用来描述 Fe-Fe 和 Cr-Cr 原子间的相互作用.

3 结果与讨论

3.1 团簇的结构、磁序和稳定性

(FeCr)_{*n*} (*n* ≤ 6) 合金团簇的基态和某些亚稳态结构在图 1 中给出, 图中序号根据总能量由低到高排列, 如 (*na*) 代表尺寸为 *n* 的团簇的基态结构. 同

时基态团簇的对称性、磁序和结合能等参数在表 1 中给出. 这里, 结合能的计算公式为

$$E_b = E[(\text{FeCr})_n] - nE(\text{Fe}) - nE(\text{Cr}),$$

式中 $E[(\text{FeCr})_n]$, $E(\text{Fe})$ 和 $E(\text{Cr})$ 分别代表 (FeCr)_{*n*} 团簇, Fe 原子和 Cr 原子的能量. 从图 1 可以看到, 所有稳定的团簇都具有较低的对称性.

表 1 基态团簇的磁序、对称性 Sym, 结合能 E_b /eV 和 Fe—Cr 键长范围 *R*/Å

团簇	磁序	Sym	E_b /eV	<i>R</i> /Å
FeCr	CL(AFM)	C_∞	1.261	2.294
(FeCr) ₂	CL (AFM)	C_1	6.035	2.300—2.618
(FeCr) ₃	CL (AFM)	C_1	12.760	2.414—2.700
(FeCr) ₄	NCL	C_1	17.973	2.447—2.646
(FeCr) ₅	NCL	C_1	23.677	2.350—3.145
(FeCr) ₆	NCL	C_1	30.079	2.289—2.820

FeCr 二聚体是本文研究的最小的合金团簇. 虽然 Fe₂ 的磁序为 FM, Cr₂ 的磁序为 AFM, 但 FeCr 的磁序为 AFM. 表明 Fe 原子和 Cr 原子倾向于反铁磁耦合. 这种反铁磁耦合在更大尺寸的 (FeCr)₂ 和 (FeCr)₃ 基态中也被观察到. 从图 1 及表 1 可以看到, FeCr 的总磁矩为 1.746 μ_B , 键长为 2.294 Å, 与 Ma 等^[28] 用全电子 DFT 计算的结果一致 (AFM 基态, 总磁矩 2.00 μ_B , 键长 2.308 Å). 这也表明本文所使用的计算参数能够合理描述 Fe-Cr 原子间的相互作用, 因而可以应用到更大尺寸的体系上. 有趣的是, 其等电子体 Mn₂ 的磁序为 FM^[11,12], 与 FeCr 的磁序并不相同. 不过 FeCr 二聚体也可展示出 FM 磁序 (见图 1 中 1b), 但相应的能量比 AFM 高出 0.406 eV. 此外, 对于该二聚体我们没有发现非共线磁结构.

对于 *n* = 2 和 3 的合金团簇, 计算结果表明基态团簇的磁序也是 AFM. 并且在基态和亚稳态中均未出现非共线磁序的情况. 但是某些过渡金属团簇, 例如 Fe 团簇在三聚体时就出现了非共线磁性^[16]. 对于 (FeCr)₂, 其基态为 C_1 对称性的平面四边形, 相应的结合能为 6.035 eV. 2b, 2c 和 2d 等亚稳结构均为畸变的四边形, 具有较低的结合能. 对于 (FeCr)₃, 其基态是 C_1 对称性的 AFM 三角反棱柱, 相应的总磁矩为 5.442 μ_B . 第一亚稳态 3b 也是一个三角反棱柱, 但是却具有明显高于基态的能量 ($\Delta E = 0.796$ eV) 和较大的总磁矩 ($M_{\text{tot}} = 13.442 \mu_B$).

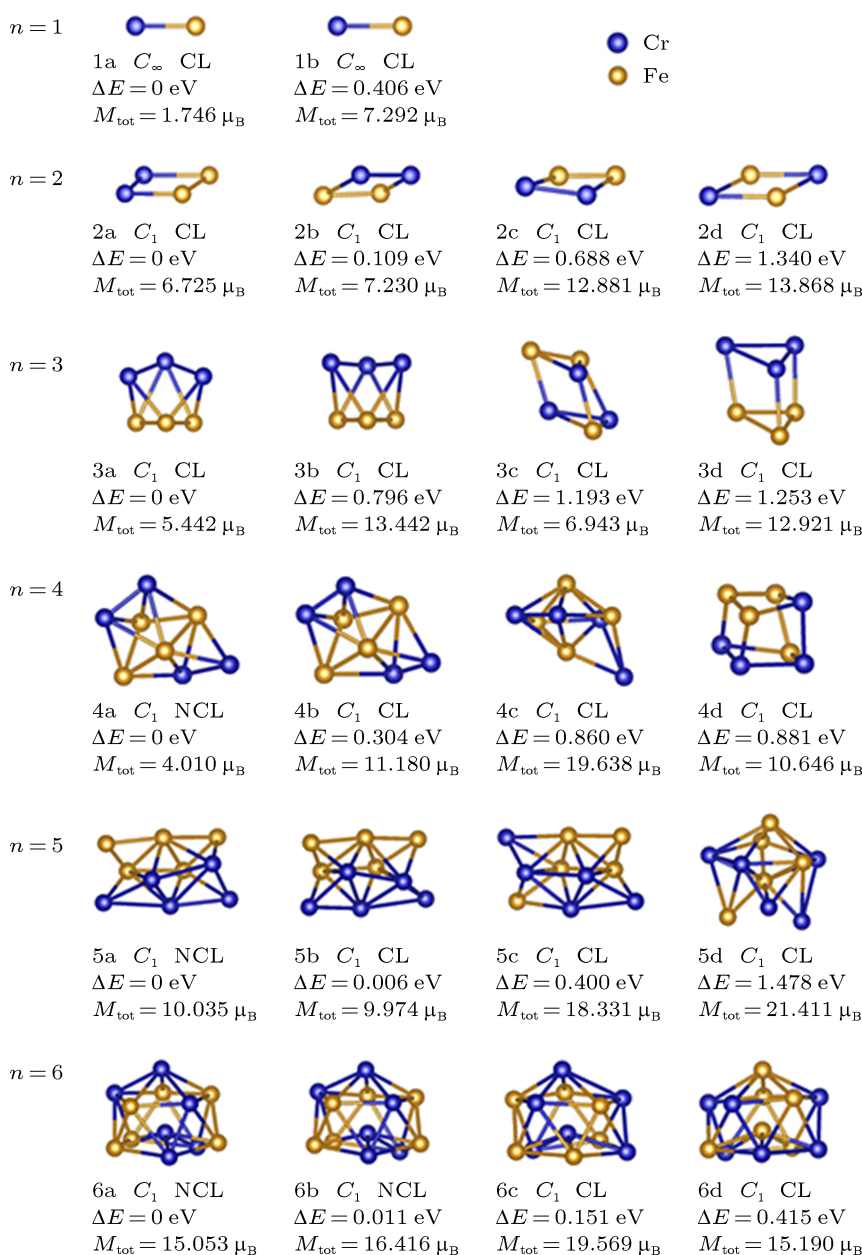


图1 (FeCr)_n (n ≤ 6) 合金团簇的基态及若干亚稳态结构 ΔE 表示相应结构相对于基态结构的能量差, M_{tot} 表示总磁矩; 图中 1a—6a 分别为代表尺寸为 n 的团簇的基态结构

图 2 给出了 (FeCr)_n 合金团簇的总磁矩随尺寸的变化曲线, Mn 团簇的结果也一并给出. 图中展现的一个显著的特点是 (FeCr)_n 团簇总磁矩的变化趋势与相应等电子体 Mn 团簇的变化趋势基本相同. 例如都是在四聚体处出现了峰值, 随后磁矩逐渐减小. 不同的是, Mn₆ 团簇就出现了非共线磁性, 但相应的 (FeCr)₃ 团簇基态仍然是共线 AFM 序. 两种团簇磁矩变化趋势相似或许是由于二者为等电子体, 因此可以展示出某些类似的物理和化学性质. 至于非共线磁性出现的尺寸不同则可能是由于 Fe—Cr 键与 Mn—Mn 键本质上不同引起的.

随着尺寸的增加, (FeCr)_n 体系的磁性发生了根本的变化. 对于 (FeCr)₄, 结果表明其基态具有非共线磁序, 相应的总磁矩为 4.010 μ_B. 此外, 非共线磁序也在 (FeCr)₅ 和 (FeCr)₆ 的基态中被发现. 因此在 (FeCr)_n 合金团簇中随着尺寸的增大, 在 n = 4 处发生了共线到非共线的磁序“相变”. 从图 2 可以看到 Mn₈ 也具有非共线磁序, 但相应的总磁矩更大 [14]. 有趣的是, (FeCr)₄ 的第二个同分异构体 4b 与基态 4a 结构类似, 但却具有共线 AFM 序, 能量比基态高约 0.3 eV. 这表明对于小尺寸团簇来说, 考虑可能的非共线磁序很有必要, 否则可能会丢失能量更低的

状态. 类似的情况也在 $n = 5$ 和 6 中被发现.

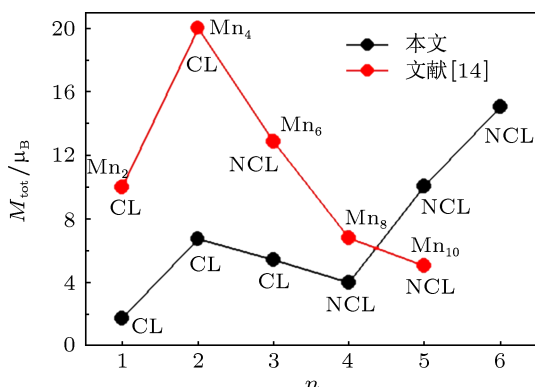


图2 基态 $(\text{FeCr})_n$ 团簇和等电子体 Mn_n 团簇总磁矩随尺寸的变化, 图中给出了每个团簇的磁序

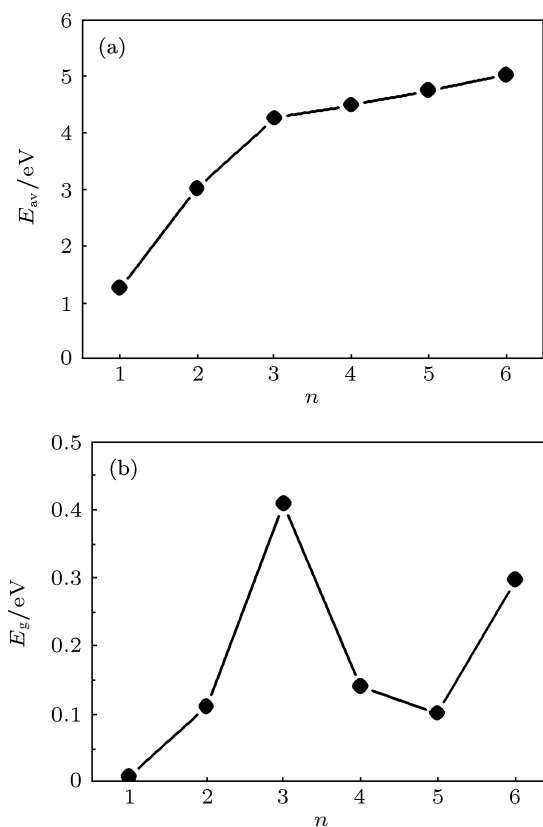


图3 基态团簇的 (a) 平均结合能 E_{av} 和 (b) HOMO-LUMO 能隙 E_g

尽管 $(\text{FeCr})_5$ 和 $(\text{FeCr})_6$ 团簇的基态也具有非共线磁序, 但两者却具有明显大于 $(\text{FeCr})_4$ 的总磁矩. 对于 $n = 5$ 的情况, 除了 $5d$ 外, 基态 $5a$ 和其他两个亚稳态 $5b$ 和 $5c$ 都是畸变的四带帽八面体. $(\text{FeCr})_5$ 基态总磁矩为 $10.035 \mu_B$, 比其等电子体 Mn_{10} 磁矩高 (见图 2). 因此通过对比 $n = 4$ 和 5 两种情况发现 $(\text{FeCr})_n$ 团簇的总磁矩可以大于或小于相应的 Mn 团簇, 依赖于具体的团簇尺寸. 对于 $(\text{FeCr})_6$, 无论其基态或是亚稳态均为笼状结构.

有趣的是, 虽然优化中我们选取了不同的构型, 但是很多构型最终都收敛到了 $6a$, 表明该结构的确是基态.

为了分析合金团簇的热力学稳定性和动力学稳定性, 图 3 中给出了平均结合能和最高占据轨道 (HOMO) 与最低未占据轨道 (LUMO) 之间的能隙. 这里平均结合能的定义为 $E_{\text{av}} = E_b/n$, E_b 已经在表 1 中给出. 从图 3(a) 可以看到, 随着团簇尺寸的增加, 体系的平均结合能单调增加, 说明团簇的生长过程是一个不断放热的过程, 所有团簇在热力学上都是稳定的. 在所研究的范围内团簇尺寸越大, 热力学稳定性就越高.

此外, 团簇 HOMO 与 LUMO 之间的能隙 E_g 是一个重要的物理量, 它可以在一定程度上描述体系中电子跃迁的难易, 因此可以定性地反映团簇的动力学稳定性和化学活性 [29]. 从图 3(b) 可以看到, 由于团簇的能隙都比较小 ($< 0.5 \text{ eV}$), 所以这里研究的所有合金团簇的动力学稳定性都比较低、化学活性比较强. 更为重要的是, 团簇的动力学稳定性随着尺寸变化展现出复杂的行为. FeCr 的稳定性最低而 $(\text{FeCr})_3$ 的稳定性则相对较高. 较高的热力学稳定性和较强的化学活性表明 $(\text{FeCr})_n$ 合金团簇或许可以被用作一种新的催化剂.

3.2 团簇的自旋磁矩、轨道磁矩和 SOC 效应

为了进一步分析合金团簇的磁性, 表 2 给出了基态团簇的自旋总磁矩、轨道总磁矩和各个方向的磁矩分量. 自旋总磁矩和轨道总磁矩分别为各个方向上相应磁矩分量的平方和再开方 [30]. 由表 2 可以看出体系的磁矩有如下几个特点: 第一, 团簇的总磁矩主要由自旋磁矩来提供, 但对于某些小尺团簇轨道磁矩的贡献不能忽略, 例如对于 $(\text{FeCr})_4$, 总磁矩 $4.010 \mu_B$ (见图 1 4a), 自旋磁矩为 $3.741 \mu_B$, 因此忽略轨道磁矩会引起近 10% 的误差, 误差较大, 在二聚体 FeCr 中这个现象更为突出; 第二, 除了 FeCr 的 x 分量外, 团簇轨道磁矩的各个分量与相应自旋磁矩的分量方向总是一致的, 也就是 SOC 效应会增强总的磁矩, 以 $(\text{FeCr})_3$ 为例, 在其 x 方向, M_x^s 和 M_x^o 均沿着负 x 轴, 大小分别为 1.693 和 $0.078 \mu_B$; 第三, 在 $n = 4$ 时磁矩减小到最小, 这是由于团簇的磁序由共线转变为非共线, 使得各个原子的磁矩分量在一定程度上相互抵消, 导致总磁矩变小.

表 2 基态团簇的自旋磁矩和轨道磁矩

团簇	自旋磁矩				轨道磁矩			
	M_x^s/μ_B	M_y^s/μ_B	M_z^s/μ_B	M_{tot}^s/μ_B	M_x^o/μ_B	M_y^o/μ_B	M_z^o/μ_B	M_{tot}^o/μ_B
FeCr	-0.005	-0.003	-1.250	1.250	0.048	-0.001	-0.495	0.497
(FeCr) ₂	-1.027	0.899	6.413	6.557	-0.052	0.020	0.161	0.170
(FeCr) ₃	-1.693	3.823	-3.099	5.211	-0.078	0.171	-0.146	0.238
(FeCr) ₄	-0.114	3.556	1.157	3.741	-0.015	0.244	0.117	0.271
(FeCr) ₅	-0.140	9.323	-2.531	9.661	-0.003	0.353	-0.127	0.375
(FeCr) ₆	-11.693	3.264	8.215	14.658	-0.356	0.024	0.194	0.406

M_x^s, M_y^s, M_z^s 和 M_{tot}^s 分别表示 x, y, z 方向的自旋磁矩和总自旋磁矩; M_x^o, M_y^o, M_z^o 和 M_{tot}^o 分别表示 x, y, z 方向的轨道磁矩和总轨道磁矩.

为了解 $n = 4$ 时体系产生共线到非共线磁序“相变”的原因,我们在图 4 中给出了 (FeCr)₄ 团簇 4a 和 4b 的总态密度 (TDOS) 和局域态密度 (LDOS). 其中 LDOS 只给出了 d 电子的结果. 如前所述,由于 4a 和 4b 的结构基本相同而磁序不同,前者为非共线磁序而后者为共线 AFM 序,但是 4a 具有更低的总能量,因此通过比较二者的差别可以揭

示为何 $n = 4$ 时体系基态是非共线磁序而不是共线磁序. 需要指出的是,与传统的自旋极化计算结果不同,在考虑非共线磁性和 SOC 的情况下 4a 结构的 TDOS 和 LDOS 无法区分为自旋向上和自旋向下两种自旋状态. 为了便于对比,4b 结构的态密度则是自旋极化计算的结果.

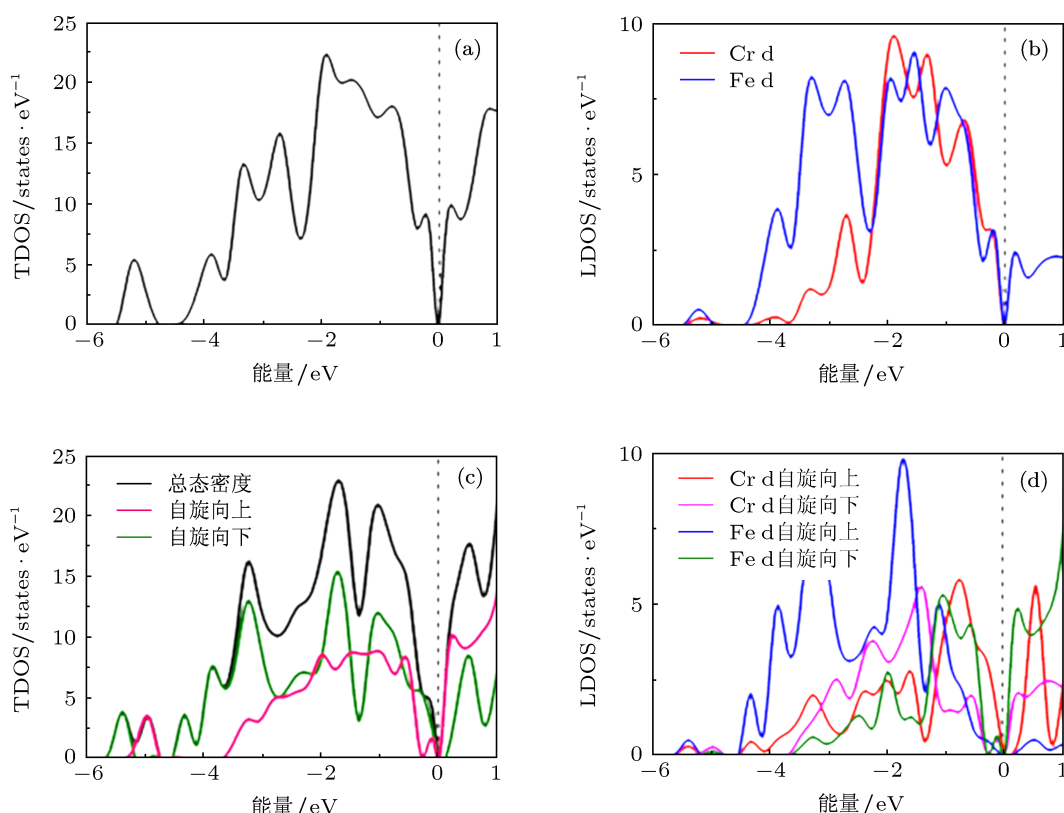


图 4 (FeCr)₄ 团簇的总态密度 TDOS 和局域态密度 LDOS 费米能级为能量零点 (a), (b) 4a 结构的 TDOS 和 LDOS; (c), (d) 4b 结构的 TDOS 和 LDOS

对比 TDOS 和 LDOS 可以发现,无论是对非共线磁性 4a 还是对共线磁性 4b,体系费米能级附近的态主要由过渡金属的 d 电子态组成. 对于基态 4a,从图 4(b) 可以清楚看到 Fe 的 d 电子与 Cr 的 d

电子有着非常强烈的杂化,特别是在费米能级以下两个电子伏的范围内这种杂化非常显著. 但是对共线磁性体系 4b,Fe 的 d 电子与 Cr 的 d 电子杂化程度则相对较弱. 因此 Fe 原子和 Cr 原子的 d-d 杂化

是体系出现非共线磁性的根本原因. 正是由于这种较强的 d-d 杂化, 有利于 $(\text{FeCr})_4$ 中原子间成键并产生较强的相互作用, 从而使体系出现能量更低的非共线磁性状态. 类似的现象也在 $n = 5$ 和 6 的非共线磁性团簇中被发现. 另外, 先前的研究表明非共线磁序是由于团簇中 FM 与 AFM 磁序之间相互竞争产生所谓的“失措”效应引起的^[15,18], 考虑到失措效应起源于电子之间复杂的相互作用, 本文提出的 d-d 电子杂化机制同先前结论一致并更深入地解释了非共线磁序产生的原因.

为了分析团簇的磁序和成键性质, 图 5 以 $(\text{FeCr})_4$ 为例给出了 4a 和 4b 的局域磁矩、三维差分电荷密度和相应的二维差分电荷密度. 图 5(a₁)

和 (b₁) 中每个原子旁边的数字标明了 Fe 或 Cr 原子的排列序号. 表 3 则给出了两个团簇中每个原子的 Bader 电荷^[31,32]. 从图 5(a₁) 和 (b₁) 可以看到非共线磁序和共线磁序的局域磁矩方向差异的确非常显著, 但两种磁结构下都是 Fe 原子提供较大的磁矩、Cr 原子提供较小的磁矩. 另外, 虽然磁序有明显的不同, 但是从图 5(a₂) 和 (b₂) 中可以看到两者的差分电荷密度基本相同, 均为原子失去电子而在不同原子之间形成较强的共价键. 这意味着不同磁序下团簇中共价键的成分基本相同, 是化学键的主要方面. 相应的二维差分电荷密度也证实了这一点.

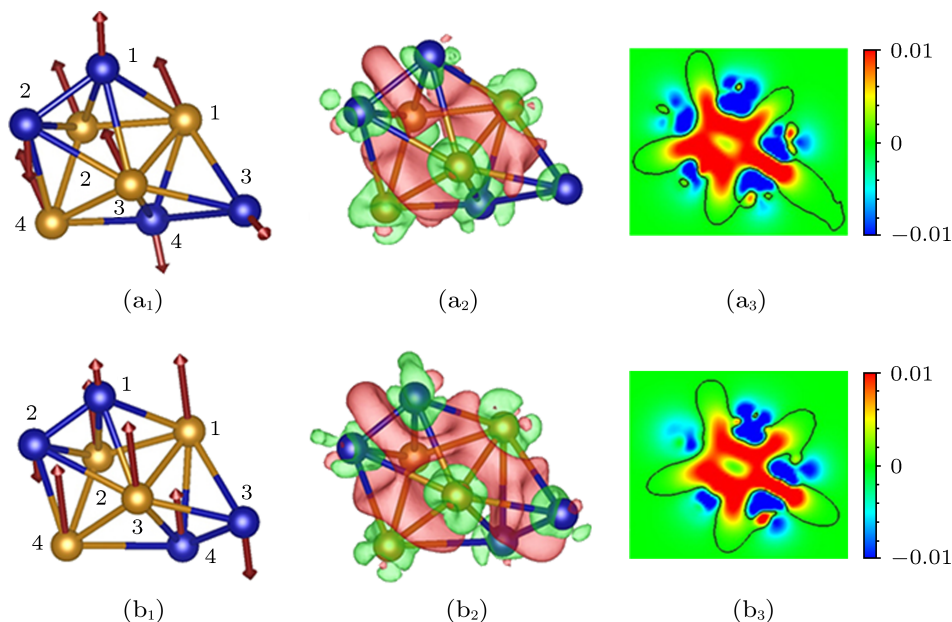


图 5 (a₁), (a₂) 和 (a₃) 分别为 4a 结构的局域磁矩、三维差分电荷密度图和二维差分电荷密度图; (b₁), (b₂) 和 (b₃) 为 4b 结构的结果; (a₁) 和 (b₁) 中原子磁矩的大小与箭头的长度成正比; (a₂) 和 (b₂) 中绿色区域代表失去电子而红色区域代表得到电子

表 3 $(\text{FeCr})_4$ 基态 4a 和第一亚稳态 4b 中各个原子的 Bader 电荷

团簇	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄	Fe ₁	Fe ₂	Fe ₃	Fe ₄
4a	0.1178	0.1158	0.1426	0.8460	-0.1540	-0.1025	-0.1917	-0.0858
4b	0.1130	0.0991	0.1018	0.1388	-0.1039	-0.1017	-0.1713	-0.0759

不同磁序的团簇除了存在较强的共价键, 表 3 中的 Bader 电荷表明两个体系中都还存在一定的离子键. 对于两种磁序, Bader 电荷在 Cr 原子上总是正的, 在 Fe 原子上总是负的, 这与 Cr 原子的电负性较小而 Fe 原子的电负性较大一致. 由于 Fe 原子和 Cr 原子电负性相差不大, 因此电子的转移并不显著、离子键相对较弱. 以上讨论表明非共线磁

性体系和共线磁性体系的成键性质是相同的, 都以共价键为主、离子键为辅而与磁序无关. 此外, 基态 4a 中 Cr 原子总是比亚稳态 4b 中相应的 Cr 原子失去更多的电子, 而 4a 中的 Fe 原子总是比 4b 中相应的 Fe 原子得到更多的电子, 表明 4a 中的离子键比 4b 更强, 因此 4a 中 Fe 原子和 Cr 原子相互作用更强, 这也是 4a 中 Fe 原子和 Cr 原子之间 d-d 强相

互作用的体现.

4 结论

利用密度泛函理论, 本文系统地研究了 $(\text{FeCr})_n$ ($n \leq 6$) 合金团簇的结构、稳定性和磁学性质. 所得结论如下:

1) 当 $n \leq 3$ 时基态团簇为共线反铁磁序, 当 $n \geq 4$ 时基态团簇为非共线磁序, 在 $n = 4$ 时我们发现了体系由共线到非共线的磁序“相变”, 计算表明

这种“相变”是由 Fe 原子和 Cr 原子之间较强的 d-d 电子杂化而引起的;

2) 磁性计算中我们考虑了 SOC 效应, 结果表明在某些情况下合金团簇中轨道磁矩对总磁矩的贡献还是非常显著的, 一般不能忽略, 而且 SOC 效应往往可以增强体系的磁性;

3) 共线磁性体系和非共线磁性体系的成键性质是相同的, 都以共价键为主、离子键为辅, 成键类型与磁序无关.

- [1] Liu F, Khanna S N, Jena P 1991 *Phys. Rev. B* **40** 8179
- [2] Rodríguez-López J L, Aguilera-Granja F, Michaelian K, Vega A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 174413
- [3] Zhang X R, Gao C H, Wu L Q, Tang S H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5429 (in Chinese) [张秀荣, 高从花, 吴礼清, 唐师会 2010 物理学报 **59** 5429]
- [4] Wang J L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 155422
- [5] Haraldsen J T, Barnes T, Sinclair J W, Thompson J R, Sacci R L, Turner J F C 2009 *Phys. Rev. B* **80** 064406
- [6] Lü J, Xu X H, Wu H S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1050 (in Chinese) [吕瑾, 许小红, 武海顺 2004 物理学报 **53** 1050]
- [7] Baumann C A, van Zee R J, Bhat S V, Weltner W 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 190
- [8] Geoffrey M K, Mark B K 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 9810
- [9] Knickelbein M B 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5255
- [10] Tina M B, Marcel H F S, Vijay K, Yoshiyuki K 2002 *Phys. Rev. B* **66** 064412
- [11] Bobadova-Parvanova P, Jackson K A, Srinivas S, Horoi M 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 014310
- [12] Longo R C, Noya E G, Gallego L J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 174409
- [13] Longo R C, Alemany M M G, Ferrer J, Vega A, Gallego L J 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 114315
- [14] Kabir M, Kanhere D G, Mookerjee A 2007 *Phys. Rev. B* **75** 214433
- [15] Kohl C, Bertsch G F 1999 *Phys. Rev. B* **60** 4205
- [16] Tatsuki O, Alfredo P, Roberto C 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 3622
- [17] Longo R C, Alemany M M G, Vega A, Ferrer J, Gallego L J 2008 *Nanotechnology* **19** 245701
- [18] Du J L, Shen N F, Zhu L Y, Wang J L 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 015006
- [19] Bent H A 1966 *J. Chem. Educ.* **43** 170
- [20] Gupta R, Singh Raman R K, Koch C C 2008 *Mater. Sci. Eng. A* **494** 253
- [21] Singh Raman R K, Gupta R K, Koch C C 2010 *Philos. Mag.* **90** 3233
- [22] Drovosekov A B, Kreines N M, Kholin D I 2010 *J. Low. Temp. Phys.* **36** 808
- [23] Drovosekov A B, Kreines N M, Kholin D I, Korolev A V, Milyaev M A, Romashev L N, Ustinov V V 2008 *JETP Lett.* **88** 118
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1999 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [27] Lin Q B, Li R Q, Wen Y H, Zhu Z Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 181 (in Chinese) [林秋宝, 李仁全, 文玉华, 朱梓忠 2008 物理学报 **57** 181]
- [28] Ma Q M, Xie Z, Wang B R, Liu Y, Li Y C 2011 *Solid State Commun.* **151** 806
- [29] Wang J L, Zhang X Y, Schleyer P V R, Chen Z F 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 9810
- [30] Ataca C, Cahangirov S, Durgun E, Jang Y R, Ciraci S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 214413
- [31] Henkelman G, Arnalsson A, Jónsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [32] Zin V, Dabalà M 2010 *Acta Mater.* **58** 311

Noncollinear magnetic order and spin-orbit coupling effect in $(\text{FeCr})_n$ alloying clusters*

Zhang Bao-Long Wang Dong-Hong Yang Zhi[†] Liu Rui-Ping Li Xiu-Yan

(Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System, Ministry of Education, College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(Received 28 February 2013; revised manuscript received 29 March 2013)

Abstract

Using density functional theory, the structures, stabilities and magnetic properties of $(\text{FeCr})_n$ ($n \leq 6$) alloying clusters are systematically investigated. For smaller clusters with $n \leq 3$, the results show that the ground-state system possesses collinear antiferromagnetic order. For $n \geq 4$ cases, however, the ground-state cluster has noncollinear magnetic order. Therefore, there is a collinear-to-noncollinear magnetic transition at $n = 4$ in $(\text{FeCr})_n$ systems. In addition, although the spin-orbit coupling effect of 3d transition metal atom is often weak, the results indicate that the orbital magnetic moments of some certain clusters are significant and important. Finally, the chemical bond of noncollinear magnetic clusters and the physical origin of the magnetic transition are analyzed.

Keywords: $(\text{FeCr})_n$ alloying clusters, density functional theory, noncollinear magnetic order, spin-orbit coupling effect

PACS: 36.40.-c

DOI: 10.7498/aps.62.143601

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

[†] Corresponding author. E-mail: yangzhi@tyut.edu.cn