

# CoSi 电子结构第一性原理研究<sup>\*</sup>

潘志军<sup>†</sup> 张澜庭 吴建生

(上海交通大学材料科学与工程学院教育部高温材料及测试开放实验室, 上海 200030)

(2004 年 5 月 11 日收到, 2004 年 6 月 13 日收到修改稿)

采用基于第一性原理的密度泛函理论全势线性扩展平面波法, 首先对 CoSi 的晶胞参数进行优化计算, CoSi 多粒子系统的最低能量为  $-13468.4297Ry$ , 此时其晶胞处于最稳态, 与最稳态对应的晶胞体积  $V_0$  等于  $589.9360a.u.^3$ , 晶胞参数为  $a = b = c = 0.4438nm$ , 然后计算了优化后的 CoSi 的电子结构及 Si 侧 Al 掺杂的  $CoSi_{1-x}Al_x$  的电子结构并分析了两者的电子结构特征, 计算的 CoSi 电子能态密度与已有的计算结果整体形貌相同, 但存在局部差异, Al 掺杂后费米面发生了偏移, 最后探讨了两者的电子结构对热电性能的影响, Al 掺杂可提高 CoSi 的材料参数  $B$ , 因此有望提高其热电性能.

关键词: 第一性原理, 电子结构, 热电性能

PACC: 7120, 7210, 7215J

## 1. 引 言

热电材料可实现电能与热能间的相互转换, 其在热电发电和制冷、恒温控制与温度测量及微电子制冷等领域都有极为重要的应用前景<sup>[1-5]</sup>. 热电器件具有很多优点, 如没有移动部件、结构紧凑、工作无噪声、无污染、安全不失效等, 在少数尖端科技领域已经获得了成功应用<sup>[6-9]</sup>. 近年来, 随着能源危机及环境问题的日益突出, 研制和开发高性能热电材料再次成为热点<sup>[10-12]</sup>.

热电材料的热电性能用热电优值  $Z$  表征, 热电优值的定义式为<sup>[13]</sup>

$$Z = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa}, \quad (1)$$

式中  $S$  为塞贝克系数,  $\sigma$  为电导率,  $\kappa$  为热导率.

由(1)式可知, 要提高热电材料的热电性能就必须提高其塞贝克系数和电导率的同时降低其热导率. 塞贝克系数、电导率和热导率都是热电材料的固有属性, 由热电材料的费米面附近的能带简并度、载流子(电子或空穴)有效质量、载流子迁移率、约化费米能、声子热导率等微观量决定<sup>[14-16]</sup>. 因此, 热电材料的电子结构(能带结构和电子能态密度)计算对提高现有热电材料的热电性能具有指导意义, 可以为

研究和开发新型热电材料提供方法和思路.

具有半金属性质的 CoSi 化合物, 作为一种潜在的高性能热电材料已受到科研人员的高度重视和广泛研究<sup>[17, 18]</sup>. 本文首先对 CoSi 的晶胞参数进行优化计算, 然后计算 CoSi 的电子结构及 Si 侧 Al 掺杂的  $CoSi_{1-x}Al_x$  ( $x = 0.25$ ) 的电子结构, 分析其电子结构的特征, 并阐述电子结构对其热电性能的影响.

## 2. 计算方法

本文采用基于第一性原理的密度泛函理论全势线性扩展平面波法进行计算, 使用广义梯度近似处理交换相关势能(WIEN2K 软件包<sup>[19]</sup>). CoSi 的空间群为  $P2_13$ , 属于  $B20$  结构, 晶胞参数为  $a = b = c = 0.4443nm$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , 其单胞中包含 2 个非等同原子, 每一等同原子有四个等同位置, 各原子坐标如表 1 所示. 本文对 Co, Si 原子的内层电子进行相对论计算, Co, Si 原子的 Muffin-tin 半径 ( $R_{MT}$ ) 分别取 2.0 和 1.8, 核心电子和价电子的分界能量为  $-6.0Ry$ , Co 原子的  $3d^7 4s^2$  为价电子, Si 原子的  $3s^2 3p^2$  为价电子. 为提高计算结果的精确度, 首先对  $R_{MT} \times K_{max}$  和布里渊区的  $k$  点数进行优化计算. 优化后, 整个布里渊区取 16000 点, 约化布里渊区中有 741 点,  $R_{MT} \times K_{max}$  取值为 7.0, 自洽循环计算的收敛

<sup>\*</sup> 上海市应用材料研究与发展基金(批准号 0317) 国家自然科学基金(批准号 59902003)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: panzhijun2002@sjtu.edu.cn; 电话 021-62932440.

标准为 0.0001 电子电量. 对于 Si 侧 Al 掺杂的  $\text{CoSi}_{1-x}\text{Al}_x$ , 首先建立  $2 \times 2 \times 1$  的超晶胞 (supercell), 用一个 Al 原子置换超晶胞中的一个 Si 原子, 使其掺杂浓度为 12.5%, 掺杂后的名义分子式为  $\text{CoSi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ , 其他计算参数与没掺杂的 CoSi 的电子结构计算参数设置相同. 掺杂计算时, Al 原子的  $3s^2 3p^1$  为价电子.

表 1 CoSi 单胞中各原子的坐标

Co	Si
(0.140 0.140 0.140)	(0.843 0.843 0.843)
(0.360 0.860 0.140)	(0.657 0.157 0.343)
(0.640 0.360 0.860)	(0.343 0.657 0.157)
(0.860 0.640 0.360)	(0.157 0.343 0.657)

### 3. 计算结果

图 1 为 CoSi 费米面  $E_F$  附近的能带结构及与之对应的电子态密度 (DOS) 曲线; 图 2 为 CoSi 在  $-15\text{eV}$ — $5\text{eV}$  范围内的能带结构及与之对应的电子态密度全貌; 图 3 为 Si 侧 Al 掺杂的  $\text{CoSi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$  在费米面附近的能带结构及与之对应的 DOS 图; 图 4 为  $\text{CoSi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$  在  $-15\text{eV}$ — $5\text{eV}$  范围内的能带结构及与之对应的 DOS 全貌. 在图 1 至图 4 中分别用实线和虚线标出了费米面的位置, 费米面对应能量零点, 其他各能带能量为以费米面为参照面的相对值.

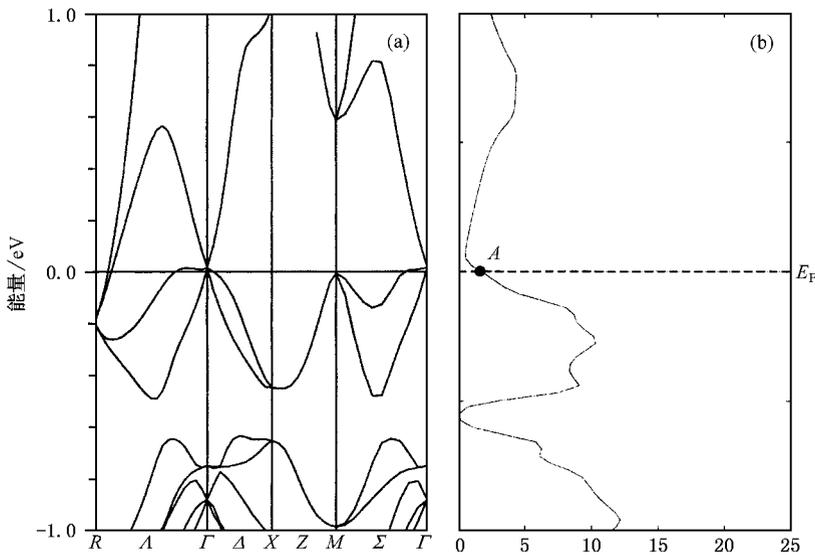
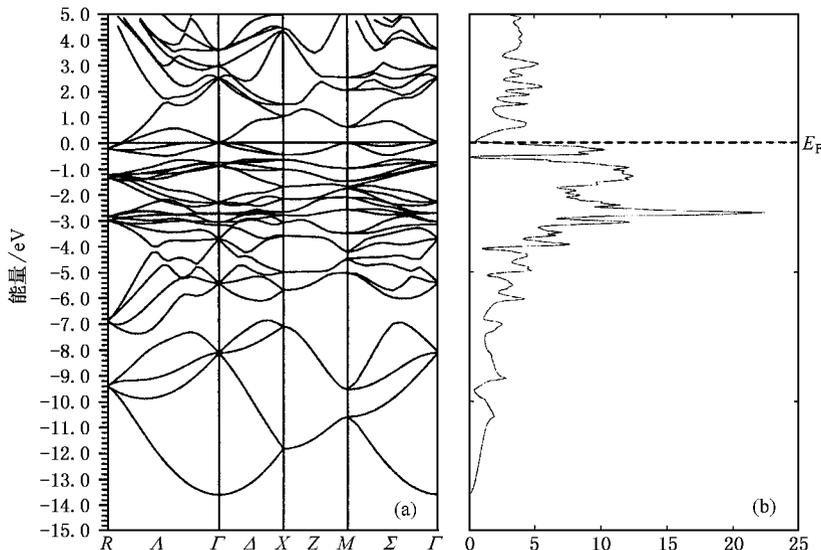
图 1 CoSi 费米面  $E_F$  附近的能带结构 (a) 及与之对应的 DOS (状态数/电子伏特) (b)

图 2 CoSi 能带结构全貌 (a) 及与之对应的 DOS (状态数/电子伏特) (b)

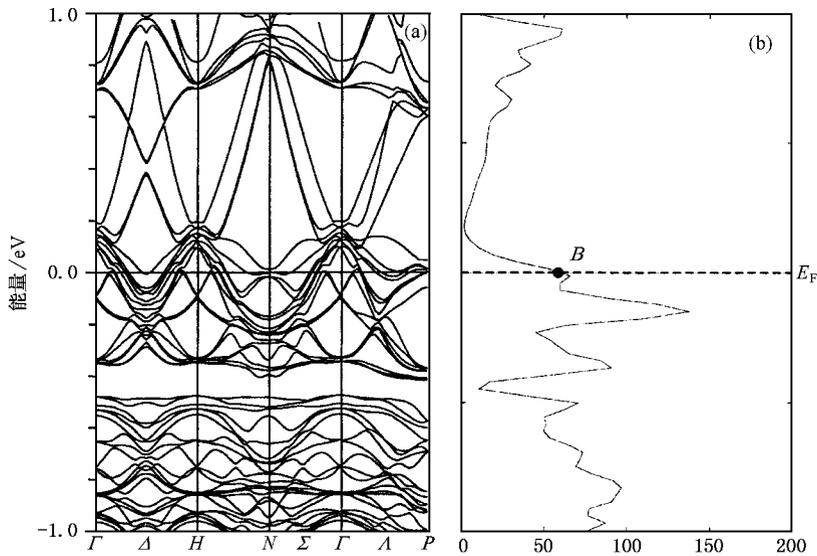


图 3  $\text{CoSi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$  费米面  $E_F$  附近的能带结构 (a) 及与之对应的 DOS (状态数/电子伏特) (b)

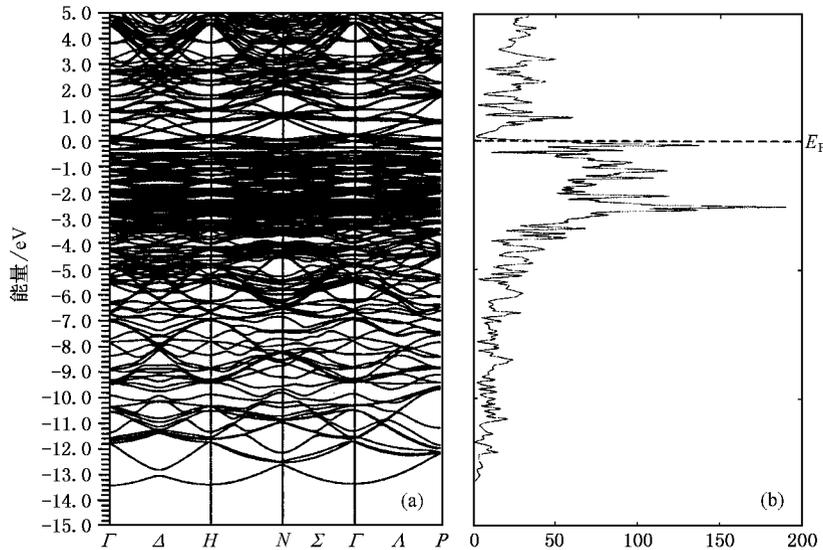


图 4  $\text{CoSi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$  能带结构全貌 (a) 及与之对应的 DOS (状态数/电子伏特) (b)

## 4. 分析与讨论

优化计算后,  $\text{CoSi}$  多粒子系统的最低能量为  $-13468.4297\text{Ry}$  此时其晶胞处于最稳态. 与最稳态对应的晶胞体积  $V_0$  等于  $589.9360\text{a.u.}^3$ , 因此优化计算后的晶胞参数为  $a = b = c = 0.4438\text{nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , 晶胞体积减小  $0.3\%$ .

图 1 至图 4 都是基于优化后的晶胞参数所计算出的  $\text{CoSi}$  的能带结构及电子态密度图. 从图 1(a) 可知, 在费米面附近  $\text{CoSi}$  的价带和导带存在部分交

叠, 且费米面处的 DOS 值很低, 因此  $\text{CoSi}$  化合物体现出半金属的性质, 即其导电性能介于半导体和金属之间, 与文献 [20] 报道的用 pseudo-potential 方法计算的结果一致. 图 2(b) 为  $\text{CoSi}$  的电子态密度全貌, 与 Imai 等人的计算结果<sup>[19]</sup> 进行比较可知, 两者的整体形貌一致, 但存在局部差异, 这可能是由于对交换相关势能采取的处理方法不同而导致的结果. 对比图 1(b) 和图 2(b),  $\text{CoSi}$  的费米面所对应的电子态密度较低 (图 1(b) 中 A 点), 而在 Si 侧 Al 掺杂后形成的  $\text{CoSi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$  的费米面所对应的电子态密度比较高 (图 2(b) 中 B 点); 另外, 由图 1(a) 和图

(a)可知,在费米面附近,CoSi 的能带数目较少且能峰与能谷的简并度较少,而 CoSi<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>的能带数目及能峰与能谷的简并度明显增多,这是由于 Al 的价电子(3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>)与 Si 的价电子(3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>)的亚层分布相同且能量相当从而提高电子简并度而造成的<sup>[21,22]</sup>;此外,Si 侧 Al 掺杂后费米面发生了偏移.对比分析图 2 和图 4 得出,CoSi 的电子能态密度曲线比较平坦,且各峰值对应的 DOS 值较小,而 CoSi<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>的电子能态密度尖峰明显增多,对应的 DOS 值也明显增大,这是由于 Al 掺杂使 CoSi<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>中的电子轨道杂化增强,增大了电子能带简并度,使电子云密度分布重排而导致的结果<sup>[23-25]</sup>.

Chung 等人提出<sup>[26]</sup>:热电材料的塞贝克系数与费米面附近的 DOS 曲线及电子能带结构的复杂度有关,即

$$S = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2 T}{e} \cdot \left. \frac{d \ln \alpha(E)}{dE} \right|_{E_F}. \quad (2)$$

由上述分析可知,Al 掺杂增大了 CoSi<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>在费米面处的 DOS 值和电子能带的能峰及能谷的简并度,即增大了其在费米面处的复杂度,从(2)式可知 Al 掺杂有望提高 CoSi 的塞贝克系数.

Mahan 也提出了相似的理论,他认为<sup>[27]</sup>:热电材料的热电性能与热电材料固有的特征参数——材料参数  $B$  成单调上升函数.材料参数  $B$  与热导率、简并度、载流子有效质量等有关系,即

$$B_j = T \cdot e \cdot \mu \cdot n_j (T) \chi (k_B/e) (4k_L), \quad (3)$$

$$n_j(T) = N_j \cdot (2\pi m_j^* k_B T/h^2)^{3/2}, \quad (4)$$

(2)-(4)式中  $k_B$  为波尔兹曼常数, $\mu$  为迁移率, $k_L$  为晶格热导率, $N_j$  为第  $j$  能带能峰或能谷的简并度, $m_j^*$  为第  $j$  能带的电子能态密度有效质量, $h$  为普朗克常数.

由于热电材料的热电性能与材料参数  $B$  成单调上升函数,因此要提高热电材料的热电性能,就必须提高材料参数  $B$ .从 CoSi 的电子能带结构(图 1(a)和图 3(a))可知,CoSi 的能带边缘位于低对称性的  $k$  矢量处,从而具有高的能带简并度  $N_j$ ;CoSi 能带的电子能态密度有效质量具有很强的各向异性,可以得到比较大的有效质量  $m_j^*$ ;由于具有很强的各向异性,因此可以选择一个有效质量比较小的方向作为电传输方向,从而得到高的载流子迁移率.这些微观因素综合显示 CoSi 化合物具有良好的热电性能.图 4 显示,Al 掺杂可提高 CoSi 能带简并度  $N_j$ ,得到更大的载流子有效质量  $m_j^*$ ,因此可以提高其材料参数  $B$ ,从而提高其热电性能.但由于有效质量的增大,即使选择有效质量比较小的方向作为电传输方向,仍然有可能降低载流子的迁移率,从而降低其电导率,最后影响其热电性能,这是掺杂带来的不利因素.

## 5. 结 论

CoSi 的最稳态为其多粒子系统的能量最低点,该点的晶胞体积为 589.9360 a. u.<sup>3</sup>,比实验所测值要小 0.3%;由于 Al 的核外电子排布(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>)与 Si 的核外电子排布(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>)很相似,Al 掺杂使 CoSi<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>中的电子轨道杂化增强,电子能带简并度增大,从而导致 Si 侧 Al 掺杂的 CoSi<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>在费米面附近的 DOS 与电子能带结构变化很明显.CoSi 的电子结构显示,从理论上 CoSi 可以成为性能良好的热电材料;另外,虽然 Si 侧 Al 掺杂有可能降低 CoSi<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>的电导率,但可提高其材料参数  $B$ ,因此掺杂有可能提高热电材料 CoSi 的热电性能.

[1] Majumdar A 2004 *Science* **303** 777

[2] Tang X F et al 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 2823 (in Chinese) 唐新峰等 2002 物理学报 **51** 2823

[3] Sales B C 2002 *Science* **295** 1248

[4] Disalvo F J 1999 *Science* **285** 703

[5] Yang L et al 2002 *Acta. Phys. Sin.* **53** 537 (in Chinese) 杨磊等 2004 物理学报 **53** 537

[6] Cadoff I B and Miller E 1959 *Thermoelectric Materials and Devices* (New York: Reinhold) 236

[7] Goldsmid H J 1986 *Electronic Refrigeration* (London: Pion Limited) 122

[8] Burshteyn A I 1961 *Semiconductor Thermoelectric Devices* (London: Temple Press) 217

[9] Rossell F E and Vogt J F 1978 *Proceedings of the 13th IECEC* (San Diego: California) 1969

[10] Harman T C, Taylor P J and Walsh M P 2002 *Science* **297** 2229

[11] Rontani M and Sham L J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3033

[12] Hsu K F, Loo S and Guo F Cubic 2004 *Science* **303** 818

[13] Shi X et al 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 1469 (in Chinese) 史迅等 2004 物理学报 **53** 1469

[14] Scheidemantel T J and Badding J V 2003 *Solid State Commun.* **127** 667

- [ 15 ] Filonov A B , Migas D B and Shaposhnikov V L 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7708
- [ 16 ] Youn S J and Freeman A J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 85112
- [ 17 ] Kim S W , Mishima Y and Choi D C 2002 *Intermetallics* **10** 177
- [ 18 ] Asanabe S , Shinoda D and Sasaki Y 1964 *Phys. Rev. A* **134** 774
- [ 19 ] Imai Y , Mukaida M , Kobayashi K and Tsunoda T 2001 *Intermetallics* **9** 261
- [ 20 ] Schwarz K , Blaha P and Madsen G K H 2002 *Computer Phys. Commun.* **147** 71
- [ 21 ] Zhao C D 1997 *Quantum Chemistry of Solids* ( Beijing : High Education Press ) 318 ( in Chinese 赵成大 1997 固体量子化学 ( 北京 : 高等教育出版社 ) 318 ]
- [ 22 ] Kurt A , Hans V and Baldereschi A 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4364
- [ 23 ] Xie X D and Lu D 1998 *Solid States Band Theory* ( Shanghai : Fudan University Press ) 198 ( in Chinese 谢希德、陆 栋 1998 固体能带理论 ( 上海 : 复旦大学出版社 ) 198 ]
- [ 24 ] Uher C , Yang J and Hu S 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8615
- [ 25 ] Kittel C 1963 *Quantum Theory of Solids* ( New York : John Wiley and Sons Inc ) 216
- [ 26 ] Chung D Y , Hogan T and Brazis P 2000 *Science* **287** 1024
- [ 27 ] Mahan G D 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 1578

## First-principles study of electronic structure for CoSi<sup>\*</sup>

Pan Zhi-Jun<sup>†</sup> Zhang Lan-Ting Wu Jian-Sheng

( Key Laboratory of the Ministry of Education for High Temperature Materials and Testing , School of Materials Science and Engineering , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030 , China )

( Received 11 May 2004 ; revised manuscript received 13 June 2004 )

### Abstract

In this paper , by using the linearized augmented plane wave based on the density functional theory of the first principles , the parameters of a unit cell were optimized for CoSi firstly. The steady state energy of a many-particle system was  $-13468.4297Ry$ . The corresponding volume and lattice parameter of the unit cell in the steady state were  $589.9360a.u.^3$  and  $0.4438nm$  respectively. Secondly , the calculations of the electronic structures for CoSi and  $CoSi_{0.75}Al_{0.25}$  were performed. At the same time , the characteristics of electronic structures of CoSi and  $CoSi_{0.75}Al_{0.25}$  were analyzed. The shape of density of states of CoSi in this paper is almost the same as that of the existing calculations except for some differences. The Fermi level of  $CoSi_{0.75}Al_{0.25}$  shifted slightly , compared with that of CoSi. Finally , the intrinsic relations between the electronic structures of CoSi and  $CoSi_{0.75}Al_{0.25}$  and their respective thermoelectric properties were discussed in detail. The increase of material factor  $B$  of  $CoSi_{0.75}Al_{0.25}$  was attributed to the doping with Al. Therefore , doping was a practicable means to improve the thermoelectric property of CoSi.

**Keywords** : first-principles , electronic structure , thermoelectric property

**PACC** : 7120 , 7210 , 7215J

\*Project Supported by the Applied Materials Research and Development Foundation of Shanghai( Grant No. 0317 ) and the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 59902003 ).

<sup>†</sup> E-mail : panzhijun2002@sjtu.edu.cn , Tel 021-62932440.