



**Co<sub>2</sub>-基Heusler合金Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)的结构、电子结构及热电特性的第一性原理研究**

杨艳敏 李佳 马洪然 杨广 毛秀娟 李聪聪

**First-principles study of structure, electronic structure and thermoelectric properties for Co<sub>2</sub>-based Heusler alloys Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)**

Yang Yan-Min Li Jia Ma Hong-Ran Yang Guang Mao Xiu-Juan Li Cong-Cong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 046101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181641

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181641>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ga<sub>2</sub>基Heusler合金Ga<sub>2</sub>XCr(X = Mn, Fe, Co, Ni, Cu)的四方畸变、电子结构、磁性及声子谱的第一性原理计算

First-principles investigations on tetragonal distortion, electronic structure, magnetism, and phonon dispersion of Ga<sub>2</sub>XCr (X = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) Heusler alloys

物理学报. 2015, 64(7): 077104 <https://doi.org/10.7498/aps.64.077104>

Heusler合金Co<sub>2</sub>MnAl(100)表面电子结构、磁性和自旋极化的第一性原理研究

First-principles study of the electronic structure, magnetism, and spin-polarization in Heusler alloy Co<sub>2</sub>MnAl(100) surface

物理学报. 2015, 64(14): 147301 <https://doi.org/10.7498/aps.64.147301>

第一性原理研究half-Heusler合金VLiBi和CrLiBi的半金属铁磁性

First-principles study on half-metallic ferromagnetism of half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi

物理学报. 2018, 67(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181129>

第一性原理研究semi-Heusler合金CoCrTe和CoCrSb的半金属性和磁性

First-principle studies of half-metallicities and magnetisms of the semi-Heusler alloys CoCrTe and CoCrSb

物理学报. 2016, 65(12): 127501 <https://doi.org/10.7498/aps.65.127501>

Ti掺杂NbSe<sub>2</sub>电子结构的第一性原理研究

First-principles study on the electronic structure of Ti-doped NbSe<sub>2</sub>

物理学报. 2015, 64(20): 207101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.207101>

# Co<sub>2</sub>-基 Heusler 合金 Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75$ ) 的结构、电子结构及热电特性的第一性原理研究\*

杨艳敏 李佳<sup>†</sup> 马洪然 杨广 毛秀娟 李聪聪

(河北工业大学理学院, 天津 300401)

(2018 年 9 月 3 日收到; 2018 年 12 月 24 日收到修改稿)

运用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 对 Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 系列 Heusler 合金的电子结构、四方畸变、弹性常数, 声子谱以及热电特性进行了计算研究. 结果显示, Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> 系列合金的电子结构均为半金属特性, 向下自旋态 (半导体性) 均呈现良好的热电特性, 并且随着硅原子浓度的增加功率因子随之增加. 计算的声子谱不存在虚频, 均满足动力学稳定性条件, 弹性常数均满足玻恩稳定性条件, 机械稳定性均良好. 随着晶格常数  $c/a$  的比值变化, 体系的能量最低点均出现在  $c/a = 1$  处, 即结构稳定性不随畸变度  $c/a$  的变化而变化, 说明不存在马氏体相变. 此系列合金薄膜的电子结构呈现较高的自旋极化率, 在替代浓度  $x = 0.75$  时自旋极化率达到 100%, 且当  $x = 0.75$  时薄膜在畸变度  $c/a = 1.2$  时存在马氏体相变. 随着晶格畸变度的改变, 总磁矩也发生变化, 且主要由 Fe 和 Co 两种过渡金属原子的磁矩变化所决定.

**关键词:** 半金属, 第一性原理, 电子结构, 磁性

**PACS:** 61.66.Fn, 62.20.de, 65.40.Ba, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181641

## 1 引言

Heusler 合金是一类具有丰富物理性质的功能材料, 其最早报道可以追溯到 1903 年 F. Heusler 关于 Cu<sub>2</sub>MnAl 和 Cu<sub>2</sub>MnSn 系列磁性高化学有序度合金的研究<sup>[1]</sup>, 之后的 100 多年里涌现出了大量的 Heusler 合金的相关实验和理论研究报道, 研究显示其具有磁电阻效应, 含稀土的 Heusler 合金具有超导电性、大磁感生应变效应以及半金属 (half-metal) 性等很多物理效应<sup>[2-4]</sup>. 半金属特性是近些年发现的, 因其同时具有较大的磁矩和较高的居里温度已经成为研究热点, 半金属材料自旋极化的两

条子能带分别呈现金属性和半导体特性, 以至于载流子的自旋极化率为 100%, 这为操纵电子自旋自由度开辟了新道路, 因此被广泛关注. 半金属材料、半金属和半导体异质结构<sup>[5]</sup> 等都可以应用于隧道结、自旋阀和磁随机存储器等自旋相关设备中, 因此半金属材料是一类具有广泛应用前景的自旋电子学器件材料.

Co-基 Heusler 合金是一类重要的磁性材料, 如 Co<sub>2</sub>MnAl, Co<sub>2</sub>MnSi 和 Co<sub>2</sub>MnSn 等在 20 世纪 70 年代就已经被合成并深入研究<sup>[6]</sup>. 其中 Co<sub>2</sub>MnAl 和 Co<sub>2</sub>MnSn 最先被发现在费米能级处少数自旋态消失, 导致其具有特殊的载流子输运性质<sup>[7]</sup>, 同时 de Groot 等<sup>[8]</sup> 提出了所谓的半金属铁磁体 (HMF)

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61671199)、中国博士后基金 (批准号: 61671199)、河北省博士后特别资助 (批准号: 2016M601243) 和国家春晖计划 (批准号: Z2017024) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [jiali@hebut.edu.cn](mailto:jiali@hebut.edu.cn)

的概念,即这种材料的电子在费米能级处表现出100%的自旋极化. Co-基 Heusler 合金由于具有强的磁性和高的居里温度被高度关注,其中  $\text{Co}_2\text{Fe}$ -基 Heusler 合金是自旋电子学领域研究最多的化合物,例如  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ <sup>[9]</sup> 和  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ <sup>[10]</sup> 已被实验证实属于半金属材料,具有100%自旋极化率,且  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  合金的居里温度达到1100 K,磁矩为  $6.0 \mu_B$ , 是良好的自旋电子学器件候选材料. 除此之外, Si 在集成电路和器件中有着广泛的应用,在 Si 上直接生长的超级氧化物具有优异的机械和热稳定性以及电绝缘性<sup>[11]</sup>, 并且近来发现含 Si 元素的  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{Hy}$  氢化物作为磁性制冷剂具有出色的性能<sup>[12]</sup>. 所以在本文中,我们选用 Si 原子对  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  进行掺杂. 另外,铁磁形状记忆合金 (FSMAs) 在磁场的作用下表现出丰富的物理性质,如磁场驱动形状记忆效应、磁熵变、磁场诱发应变、磁电阻和霍尔效应等,并且这些特性在磁驱动器、传感器、磁制冷等方面具有潜在应用价值<sup>[13-19]</sup>, 因此,寻找新的 FSMA 具有重要的意义. 近年来, Barman 等<sup>[20]</sup> 的计算和实验研究表明,  $\text{Ga}_2\text{MnNi}$  具有马氏体相变而成为新型的 Heusler 型 FSMA, 这为我们寻找新的 Heusler 型 FSMA 提供了重要的启示.

本文运用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理方法,研究了  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列 Heusler 合金的电子结构、热电特性、四方畸变,声子谱及弹性特性. 并且模拟了  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列合金的薄膜性质,计算了其电子结构、四方相变及磁特性等. 计算结果表明,  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列合金均为半金属材料,声子谱的计算结果表明其动力学是稳定的,且满足力学稳定性条件.  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列合金薄膜的电子结构显示其具有较高的自旋极化率,且  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$  满足马氏体相变的条件<sup>[21-27]</sup>.

## 2 结构与计算方法

Heusler 合金属于立方  $L2_1$  结构,空间群为  $Fm\bar{3}m$ , 化学式可表示为  $X_2YZ$ , 其中  $X$  和  $Y$  为过渡金属元素,  $Z$  为主族元素 (也称 sp 元素), 各原子在一个单胞结构中的 Wyckoff 位置为  $A(0, 0, 0)$ ,  $B(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $C(1/2, 1/2, 1/2)$  和  $D(3/4, 3/4, 3/4)$ . 一般主族元素占据 D 位, 过渡金属元素占据 A, B 和 C 三个位置. Heusler 合金原子占位规律往往是含较多 3d 电子的过渡金属元素原子占据 (A, C) 位, 称为  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  型, 含较少 3d 电子的过渡金属元素原子占据 (A, B), 称为  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  型. 在  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列合金中, Co 原子比 Fe 原子多一个 3d 电子, 因此 Co 原子占据 (A, C) 位, Fe 原子占据 B 位, Al 和 Si 原子占据 D 位, 形成高有序的  $L2_1$  面心结构, 例如替代浓度  $x = 0.25$  的结构如图 1 所示. 我们设置铁磁和反铁磁两种磁序进行能量优化, 来确定最稳定的结构以及磁序. 此外, 我们模拟了相应的薄膜特性, 薄膜结构采用在图 1 基础上, 在 [001] 方向周期性扩展三层, 然后加 15 Å 的真空层, 薄膜的厚度在掺杂浓度  $x = 0.25$ ,  $x = 0.5$  和  $x = 0.75$  下分别为 1.6956, 1.6982 和 1.6922 nm. 在四方畸变计算过程中, 保持体系的体积不变, 沿  $c$  轴方向进行拉伸或压缩.

本文的第一性原理计算采用基于赝势平面波方法的 vasp 软件包<sup>[28]</sup>, 交换关联能处理采用 PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerh, generalized gradient approximations) 方案<sup>[29-31]</sup>, 原子核和电子之间的相互作用采用 PAW (projector augmented wave) 势方法, 选用 GGA 近似能显著提高计算的基态性质, 能给出金属正确的基态, 且计算的晶格常数更贴近实验值. 考虑到过渡金属元素 d 电子的库仑排斥, 计算时加  $U$  值进行修正, 即采用 GGA+ $U$  方

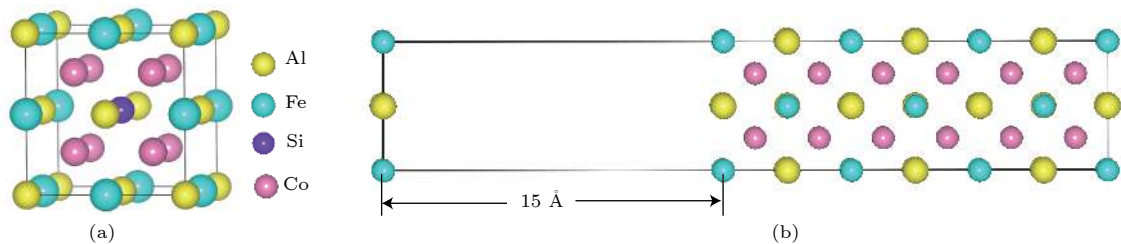


图 1 (a)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25$ ) 的  $L2_1$  结构; (b)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$  的薄膜结构

Fig. 1. (a)  $L2_1$  structure of  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25$ ); (b) thin film structure of  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ .

法<sup>[28]</sup>, 这样计算得到的过渡金属 d 电子符合局域特征, 且带隙增大, 计算结果更为准确. Gercsi 等<sup>[10]</sup>研究了  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  的电子结构与磁特性, 测试结果显示  $U$  值范围取 1.8—2.0 eV 时与实验数据吻合较好. 因此, 本文计算中  $U$  值取为 2 eV. 为了保证计算具有良好的收敛性, 平面波截断能选取为 500 eV. 结构优化时  $k$  空间取点采用  $5 \times 5 \times 5$  网格, 力的收敛标准取为  $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$ . 总能和态密度计算采用  $15 \times 15 \times 15$  的  $k$  点网格, 自洽迭代收敛精度选取为  $1 \times 10^{-5} \text{ eV}/\text{原子}$ . 本文中的热电性能计算采用弛豫时间近似的玻尔兹曼输运理论, 计算采用 BoltzTrap 软件包<sup>[32]</sup>, 计算过程中提高  $k$  点至 10000, 基本理论如下. 电导张量定义为

$$\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{\alpha\beta}(i,k) \frac{\sigma(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{d\varepsilon}, \quad (1)$$

其中  $N$  为采样点的数目,  $\varepsilon_{i,k}$  为电子能带能量.

输运张量包含: 电导张量  $\varepsilon_{\alpha\beta}$ , 群速度  $v_{\alpha\beta}$ , 电子热导  $\kappa_{\alpha\beta}^0$  和 Seebeck 系数  $S_{i,j}$ . 它们均能通过电导率分别被计算:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (2)$$

$$v_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{eT\Omega} \int s_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (3)$$

$$\kappa_{\alpha\beta}^0(T; \mu) = \frac{1}{eT\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^2 \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (4)$$

其中,  $\mu$  是电子化学势,  $\Omega$  是晶胞的体积,  $e$  是电子电荷,  $T$  是绝热温度,  $f_{\mu}$  是分布函数.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ 系列合金的结构特性与磁特性

为了获得  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列合金的平衡晶格常数, 分别对铁磁和反铁磁序下的  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  型结构进行了优化, 能量最低点均出现在铁磁态, 优化结果如图 2 所示. 表 1 为平衡晶格常数、各原子分磁矩以及合金原胞总磁矩的计算结果. 可以看出三种化合物中 Fe 原子的总磁矩分别为 2.998, 3.037 和 3.094  $\mu_B$ , 对合金总磁矩的贡献最大; Co 原子总磁矩分别为 1.262, 1.337 和 1.400  $\mu_B$ , 对合金总磁矩也有较大的贡献; Al 和 Si 原子只贡献很

小的磁矩, 磁矩几乎为零. Heusler 合金的磁矩由 Slater-Pauling(SP) 定律  $M_t = Z_t - 24$  描述<sup>[33]</sup>, 其中  $M_t$  为原胞总磁矩,  $Z_t$  为原胞内的总价电子数. 其中各原子价电子布局分别为 Co  $3d^74s^2$ , Fe  $3d^64s^2$ , Al  $3s^23p^1$ , Si  $3s^23p^2$ , 当 Si 原子的掺杂浓度为 0.25, 0.5, 0.75 时, 三种化合物按 SP 定律原胞总磁矩分别为 5.25, 5.5, 5.75  $\mu_B$ , 与我们计算出的磁矩非常接近, 仅有约 0.2  $\mu_B$  的偏离. Heusler 合金的磁性与其晶体结构密切相关, 如图 1 所示, 在  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  晶体中, Co 原子占据 (A, C) 位, Fe 原子

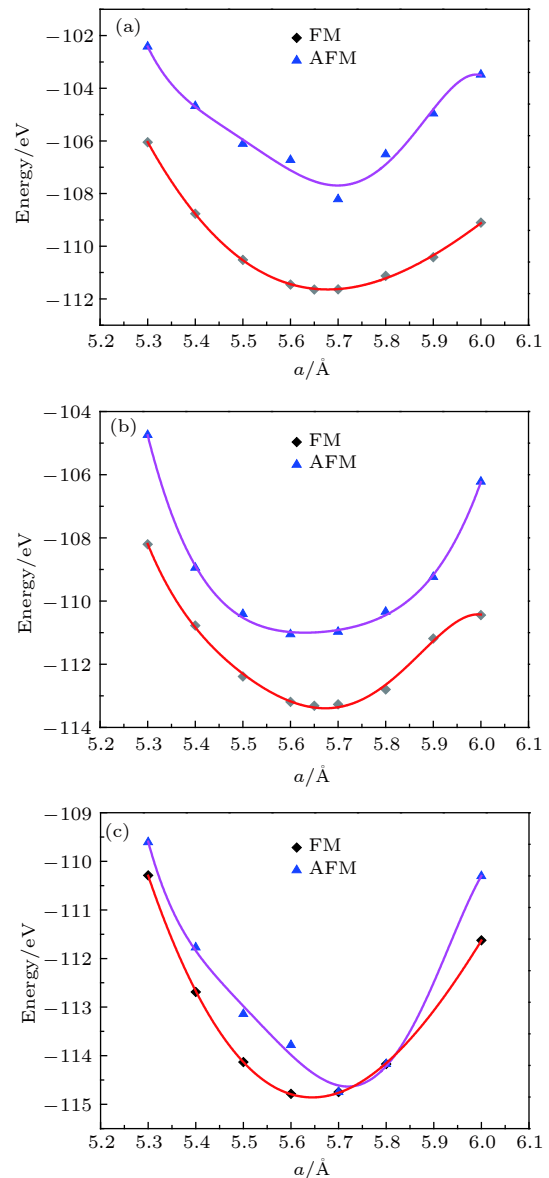


图 2  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  合金在铁磁态 (FM) 和反铁磁态 (AFM) 下的晶格常数优化曲线 (a)  $x = 0.25$ ; (b)  $x = 0.5$ ; (c)  $x = 0.75$

Fig. 2. Optimization curves of lattice constant for  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  alloy under ferromagnetic and antiferromagnetic magnetic order.

表 1  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  合金在  $x = 0.25, 0.5, 0.75$  时的晶格参数及磁矩  
Table 1. Lattice parameters and magnetic moments of  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  alloys at  $x = 0.25, 0.5$  and  $0.75$ .

	$a/\text{\AA}$	$m_{\text{Al}}/\mu_{\text{B}}$	$m_{\text{Si}}/\mu_{\text{B}}$	$m_{\text{Fe}}/\mu_{\text{B}}$	$m_{\text{Co}}/\mu_{\text{B}}$	$M_t/\mu_{\text{B}}$
$\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$	5.6520	-0.053	-0.039	2.998	1.262	5.473
$\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$	5.6607	-0.046	-0.028	3.037	1.337	5.688
$\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$	5.6406	-0.038	-0.012	3.094	1.400	5.891

占据 B 位, Al 原子占据 D 位, 当 Si 原子替代 Al 原子后, 由于原子半径大小不同以及原子间相互作用的改变, 使得原子之间距离发生变化, 因此对 3d 电子杂化产生影响, 从而磁矩相应产生变化. 由表 1 可以看到, 随着 Si 原子浓度的增加, Fe 和 Co 原子总磁矩也在逐渐增大, 因此总磁矩也在逐渐增加; Si 和 Al 原子磁矩变化很小. 说明合金的总磁矩主要受 Fe 和 Co 原子影响.

### 3.2 $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ 系列合金的电子结构

我们运用 GGA+ $U$  的方法对  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 的能带结构进行了计算,  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 系列合金体相在布里渊区沿着特殊  $K$  点高对称方向的电子能带结构如图 3(a)–(c) 所示, 图中的虚线表示费米能级, 将费米能级处选为能量零点, 能带计算选取的能量范围是  $-3 \sim 3$  eV. 图 3(a)–(c) 中, 红色曲线为自旋向下方向的能带结构, 蓝色线为自旋向上方向的能带结构, 显示出在费米能级附近三种合金自旋向下方向均可以看到清晰的带隙, 这表明  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 系列合金体相在自旋向上方向均具有金属性质, 自旋向下方向均有半导体特性, 即材料为半金属特性. 从图 3(a)–(c) 可以看出,  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 系列合金的电子能带的色散是非常的相似, 这是因为它们的 sp 原子都具有相同的原子壳层. 电子能带结构的带隙宽度分别为  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$  (0.65 eV),  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  (0.79 eV) 和  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$  (0.61 eV).

我们使用 GGA +  $U$  方法对  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列合金的电子结构进行了计算, 计算的态密度如图 4(a)–(c) 所示. 三种替代浓度下, 即  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  和  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$  的向下自旋态在费米能级附近有明显的带隙, 向上自旋态是金属特性, 自旋极化率公式为  $P = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) / (N_{\uparrow} + N_{\downarrow}) \times 100\%$ , 其中  $N_{\uparrow}$  和  $N_{\downarrow}$  分别代表自旋向上和向下态在费米面处的态密度 [34], 计算出三种化

合物的自旋极化率  $P$  均为 100%, 呈现很好的半金属特性. 由图中的各原子的轨道态密度可以看出, 各个合金的 Co 原子的向下自旋态在  $-0.5$  和  $1.2$  eV 处 ( $x = 0.25$ ),  $-1.25$  和  $1.02$  eV 处 ( $x = 0.5$ ),  $-0.81$  和  $0.82$  eV 处 ( $x = 0.75$ ) 分别有两个峰, 这是由于

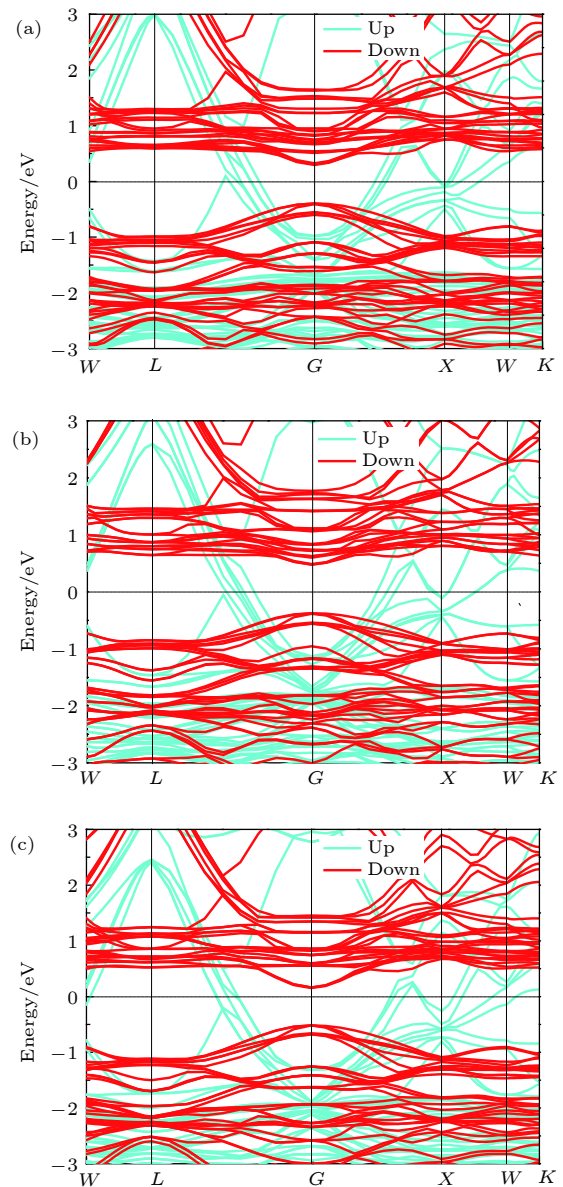


图 3 (a)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ , (b)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  和 (c)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$  的能带结构

Fig. 3. Energy band structure of (a)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ , (b)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  and (c)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$ .

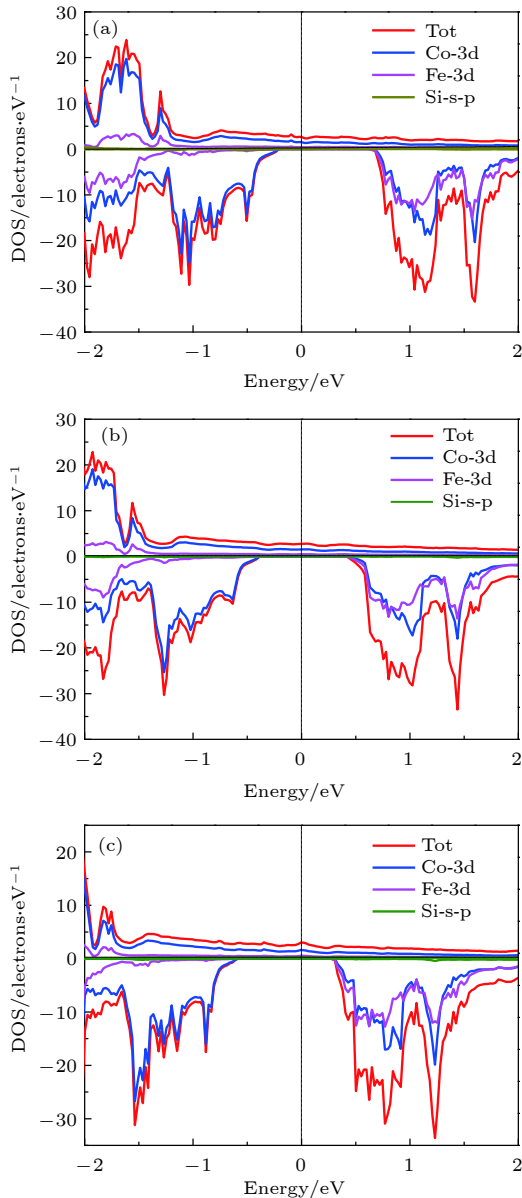


图 4 (a)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ , (b)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  和 (c)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$  的总态密度和分态密度

Fig. 4. The total and atom-projected density of states for Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) film in (a), (b) and (c).

在立方晶体场下 3d 电子的  $e_g$  与  $t_{2g}$  轨道产生交换劈裂所导致的, Fe 原子的态密度同样具有此特点. 因此, 过渡金属 Co 原子和 Fe 原子都具有显著的 3d 电子劈裂特性. 由于强烈的 3d 轨道杂化, 使得总态密度在费米能级上下分别形成了明显的杂化峰, 位于费米能级下方的峰值出现在  $-0.51, -1.25$  eV 和  $-0.81$  eV 处, 费米能级以上峰值出现在  $1.18, 0.81$  和  $0.82$  eV 处. 可见, 合金带隙两侧的峰恰恰和 Co 原子以及 Fe 原子态密度中的那两个峰完全对应, 表明 Co 与 Fe 原子的 3d 电子劈裂以

及它们之间的杂化是形成带隙的主要原因, 并决定了带隙的宽度.

### 3.3 $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ 系列合金的热电输运特性

热电材料种类很多, 如  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{SiGe}$ ,  $\text{GeTe}$  及 half-Heusler 合金等. 迄今为止, 发现的已有 100 多种 [35], 其中 half-Heusler 合金是一类重要的中温区热电材料 (500—800 K), 由于 Heusler 合金在结构上与 half-Heusler 合金非常相近, 因此近年来其热电性能也引起了广泛关注 [36,37].

我们采用弛豫时间近似的玻尔兹曼输运理论分别计算了  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列合金在 100, 300, 500, 900 和 1200 K 温度下的热电输运特性, 由于本系列合金没有相关热电数据报道, 因此, 弛豫时间采取拟合与本体系统接近的  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  的电导率实验数据得到 [38], 拟合的弛豫时间结果为  $1.3 \times 10^{-14}$  s. 计算的输运特性如图 5(a)—(i) 所示. 图 5(a), (e) 和 (i) 分别为  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  在掺杂浓度  $x$  为 0.25, 0.5 和 0.75 下的向下自旋态 (半导体特性) 的 Seebeck 系数随化学势的变化. 如图所示, 分别在化学势正值区域 (电子掺杂) 和负值区域 (空穴掺杂) 出现峰值, 且峰值均随温度的增大而减小, 当  $T = 100$  K 时, Seebeck 系数均可取得最大值. 当  $x = 0.25$  时, 位于负值区域的峰值为  $235.98 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 位于正值区域的峰值的绝对值为  $197.70 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 当  $x = 0.5$  和  $x = 0.75$  时, 位于负值区域的峰值分别为  $329.86$  和  $376.61 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 位于正值区域的峰值的绝对值分别为  $278.18$  和  $328.93 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 因此, 三种替代浓度空穴掺杂下易获得较高的 Seebeck 系数.

图 5(b), (f) 和 (j) 分别为  $x = 0.25, 0.5$  和  $0.75$  的电导率随化学势的变化. 可以看出在化学势  $-0.35$ — $0.4$  eV 范围内, 电导均随着化学势的增加而增加, 随着温度的升高而升高, 显示出明显的半导体特征. 图 5(c), (g) 和 (k) 分别为  $x = 0.25, 0.5$  和  $0.75$  时的热导率随化学势的变化. 可以看出热导均随化学势的增加略有增加, 随温度升高而显著增加. 图 5(d), (h) 和 (l) 分别为  $x = 0.25, 0.5$  和  $0.75$  的功率因子随化学势的变化, 三种化合物的功率因子在化学势正值区域和负值区域各有一个峰值, 总趋势都是随着温度的升高而增大. 在温度  $T = 1200$  K 时达到最大值,  $x = 0.25, 0.5$  和

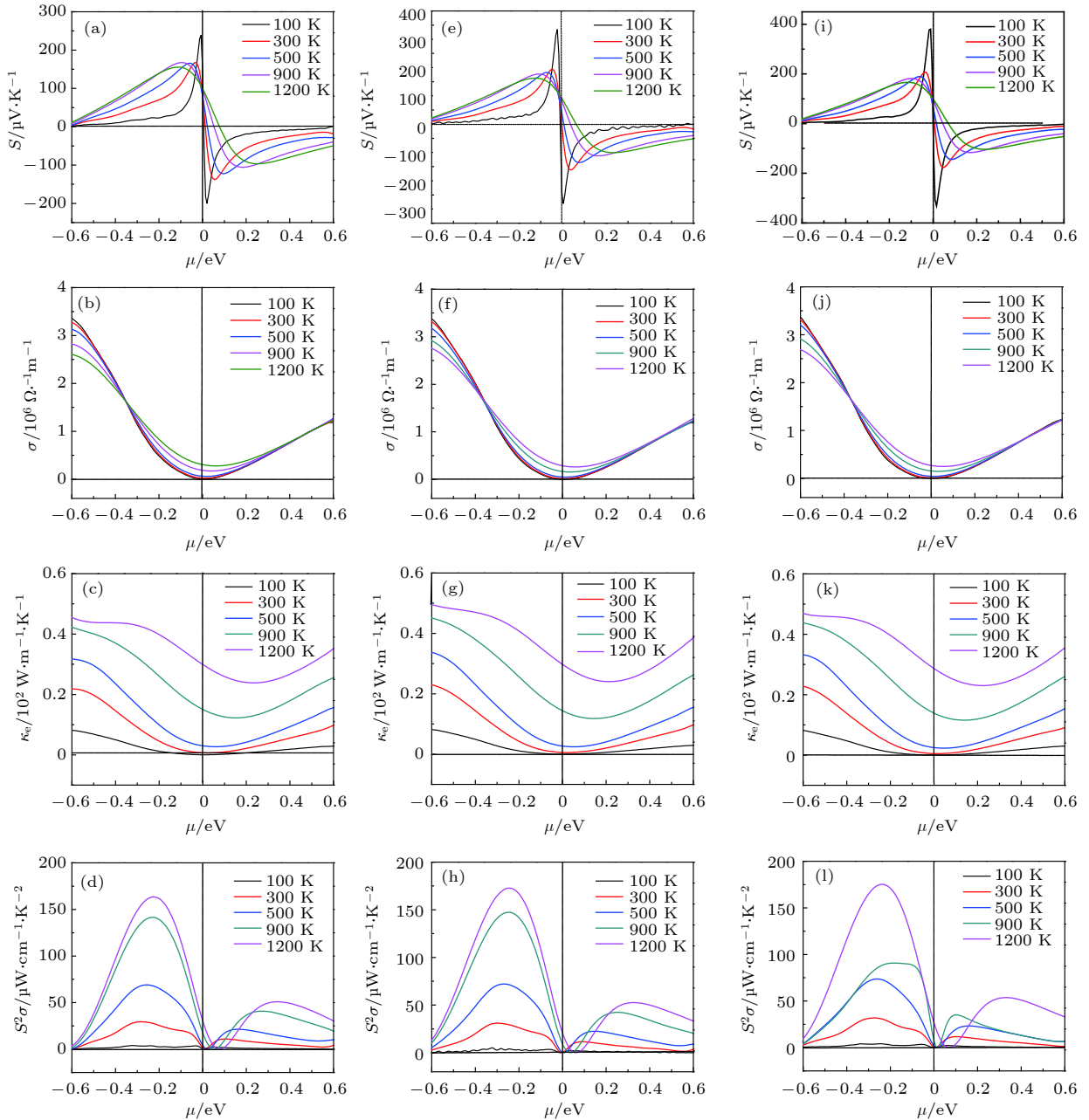


图5  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$  向下自旋态的 (a) Seebeck 系数, (b) 电导, (c) 热导和 (d) 功率因子随化学势的变化;  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  向下自旋态的 (e) Seebeck 系数, (f) 电导, (g) 热导和 (h) 功率因子随化学势的变化;  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$  向下自旋态的 (i) Seebeck 系数, (j) 电导, (k) 热导和 (l) 功率因子随化学势的变化

Fig. 5. The transport properties with variation of chemical potential  $\mu$  for  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25, 0.5$  and  $0.75$ ). The case of  $x = 0.25$  corresponds to (a), (b), (c) and (d), and the case of  $x = 0.5$  corresponds to (e), (f), (g) and (h), and the case of  $x = 0.75$  corresponds to (i), (j), (k) and (l). The four columns from left to right correspond to the Seebeck coefficients  $S$ , electrical conductivity  $\sigma$ , electronic thermal conductivity  $\kappa_e$  and PF ( $S^2\sigma$ ), respectively.

0.75 时负值区域的峰值分别为  $163.60, 173.09$  和  $176.29 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ , 正值区域的峰值分别为  $52.47, 53.00$  和  $54.63 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ , 位于正值区域的峰值均大于位于负值区域的峰值, 因此空穴掺杂比电子掺杂更能获得高的功率因子。

在室温  $300 \text{ K}$  时,  $x = 0.25, 0.5$  和  $0.75$  时的化合物分别对应的功率因子值为  $28.70, 30.07,$

$30.74 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ , 这和广泛商用的热电材料  $\text{PbTe}$  在室温下的功率因子  $21.0 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  相接近<sup>[39]</sup>, 所以这三种化合物有望成为有价值的候选热电材料. 总体来看, 随着  $\text{Si}$  原子替代浓度的增加, Seebeck 系数峰值不断增大, 电导率、热导与功率因子的值均在逐渐增加, 由此可见  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  在  $\text{Si}$  的掺杂浓度为  $0.75$  下的热电性能最好。

### 3.4 $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ 系列合金的声子振动谱及比热容

为了验证  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列合金的动力学稳定性, 我们计算了它们的声子谱, 如图 6(a)–(c) 所示. 对于  $L2_1$  相的  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列合金, 每个立方晶胞具有 16 个原子, 因此有 48 个声子振动模式 ( $3n$  个自由度), 其中 3 个为声学支, 其余是光学支<sup>[40]</sup>. 由图可以看出在  $X$ - $\Gamma$ - $L$  高对称方向之间, 色散曲线处于声子频率正值范围内, 没有出现虚频, 因此它们满足动力学稳定性. 图 6(d) 为计算的三种化合物的热容量随温度的变化曲线, 三种化合物的声子谱色散曲线极为相似, 因此图 6(d) 中三种化合物的定压热容  $C_v$  随温度的变化曲线也很相近, 热容在温度从零到大约 350 K 之间显著增加, 而在大于约 350 K 之后缓慢上升, 且基本趋于一个定值, 这与经典的 Dulong-Petit 定律相一致<sup>[41]</sup>. 在 0–350 K 范围, 比热随着 Si 原子替代浓度增加而逐渐增加.

### 3.5 $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ 系列合金的弹性性质及力学稳定性

对于立方相, 只有三个弹性常数是独立的, 即  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  和  $C_{44}$ . 一个稳定的立方相应满足的机械稳定性标准, 即 Born 标准为:  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} > C_{12}$ ,  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ . 已知 Voigt 模量和 Reuss 模量是实际有效模量的上限和下限, Voigt-Reus-Hill 模量是 Voigt 模量和 Reuss 模量的算术平均<sup>[41]</sup>. 对于立方相, Voigt 剪切模量  $G_V$ , Reuss 剪切模量  $G_R$ , Voigt-Reuss-Hill 剪切模量  $G_H$  以及体模量  $B$  由以下算式给出:

$$G_V = \frac{1}{5}[(C_{11} - C_{12}) + 3C_{44}], B_V = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}),$$

$$G_R = \frac{5}{4(S_{11} - S_{12}) + 3S_{44}}; B_R = \frac{1}{3S_{11} + 6S_{12}}; \quad (5)$$

$$C_{44} = S_{44}^{-1}, C_{11} - C_{12} = (S_{11} - S_{12})^{-1},$$

$$C_{11} + 2C_{12} = (S_{11} + 2S_{12})^{-1}; \quad (6)$$

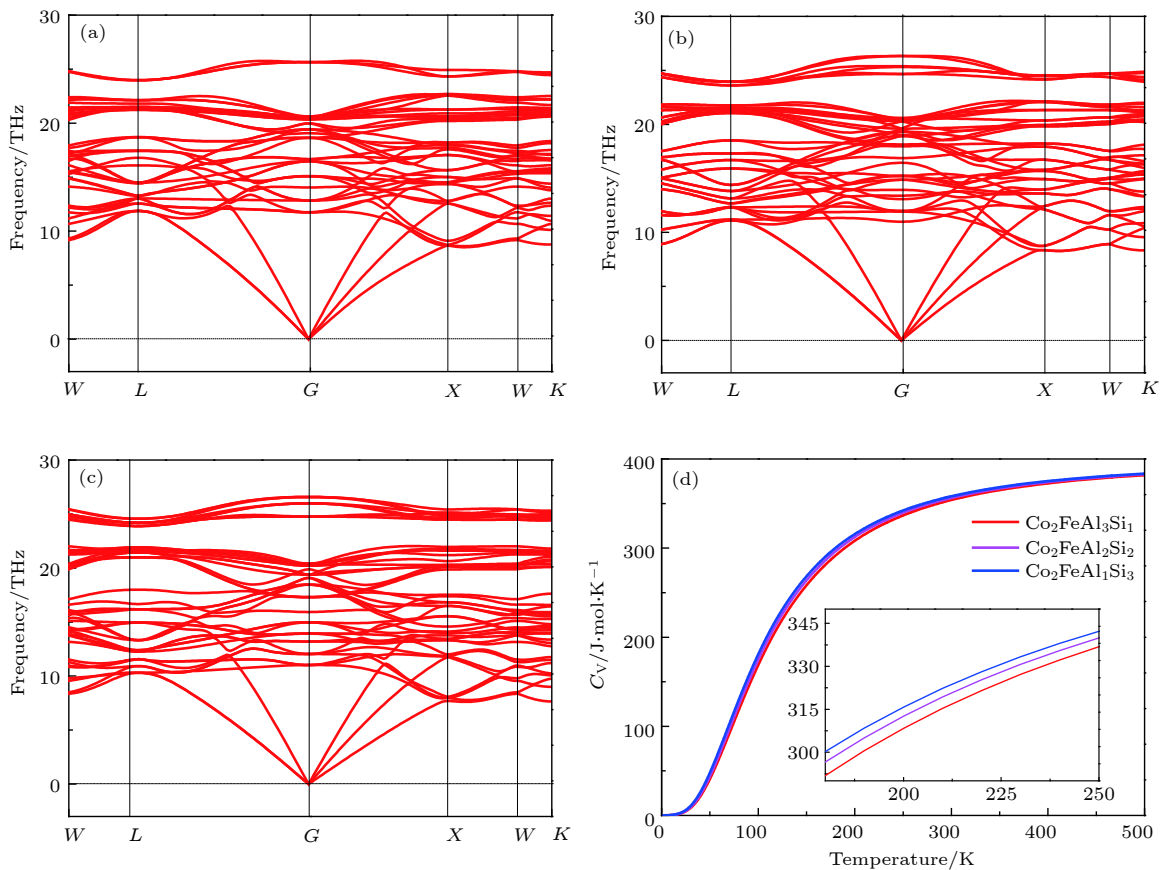


图 6  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  合金在  $x = 0.25, 0.5, 0.75$  时的声子谱及比热容 (a)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25$ ), (b)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.5$ ) 和 (c)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.75$ ) 的声子谱; (d)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 的比热容随温度的变化

Fig. 6. Full phonon spectra of  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25, 0.5$  and  $0.75$ ) alloys in (a), (b) and (c). The temperature dependent heat capacity  $C_v$  with an inset graph showing the temperature from 180 K to 250 K in (d).



表 2 计算的  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75$ ) 合金的弹性常数、体模量及剪切模量  
Table 2. The calculated cubic elastic constant  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ , shear modulus  $G_V, G_R$  and  $G_H$  in GPa.

	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$B/\text{GPa}$	$G_V/\text{GPa}$	$G_R/\text{GPa}$	$G_H/\text{GPa}$
$\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$	247.38	166.97	142.33	193.77	101.48	70.60	86.04
$\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$	266.15	143.57	141.73	184.43	109.55	92.94	101.25
$\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$	176.46	51.042	137.67	92.85	107.69	93.14	100.42

$$G_R = \left[ \frac{4}{5}(C_{11} - C_{12})^{-1} + \frac{3}{5}C_{44}^{-1} \right]^{-1},$$

$$B_R = \frac{1}{3}[(C_{11} + 2C_{12})] = B_V. \quad (7)$$

所以,

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{5}[(C_{11} - C_{12}) + 3C_{44}] + \left[ \frac{4}{5}(C_{11} - C_{12})^{-1} + \frac{3}{5}C_{44}^{-1} \right]^{-1} \right\}$$

$$B = B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3. \quad (8)$$

利用第一性原理计算的弹性常数、体模量及剪切模量如表 2 所列. 三种化合物的弹性常数均满足上述机械稳定性条件:  $C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, C_{11} + 2C_{12} > 0$ , 说明它们在立方相下均是稳定的. 三种化合物在替代浓度  $x = 0.25, 0.5$  和  $0.75$  时, 分别对应的体模量  $B$  的值为 193.77, 184.43 和 92.85 GPa, 可见随着 Si 原子的增加体模量在减小, 当  $x = 0.25$  时合金的体模量值最大, 即合金的抗压缩能力最好. 在  $x = 0.75$  时, 合金的体模量值最小, 抗压缩能力相对较弱. 三种化合物在替代浓度  $x = 0.25, 0.5$  和  $0.75$  时, 分别对应的剪切模量  $G_H$  值为 86.04, 101.25 和 100.42 GPa, 可以看到当  $x = 0.5$  时合金的剪切模量值最大, 即抵抗切应变的能力最大, 合金的刚性最强. 当  $x = 0.25$  时合金的剪切模量值最小, 合金的刚性最弱.

### 3.6 $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ 系列合金薄膜的电子结构

近些年, 半金属薄膜材料越来越受到研究者的关注. 例如: Okamura 等 [42] 将  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  作为铁磁层制备出  $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{Al-O}_x/\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$  磁隧道结, 得到 47% 的室温磁电阻. 文献 [43–48] 在 MgO 基底 001 面上制备了  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  (CFAS)/Ag/CFAS 的结构, 膜厚度为 20 nm, 证明了使用 CFAS Heusler 合金作为铁磁电极在 Ag 作为底部缓冲层时可产生相对大的巨磁阻 (MR), 并且通过增加两个 CFAS 层的有序度, 预期 MR 值的进一步增强.

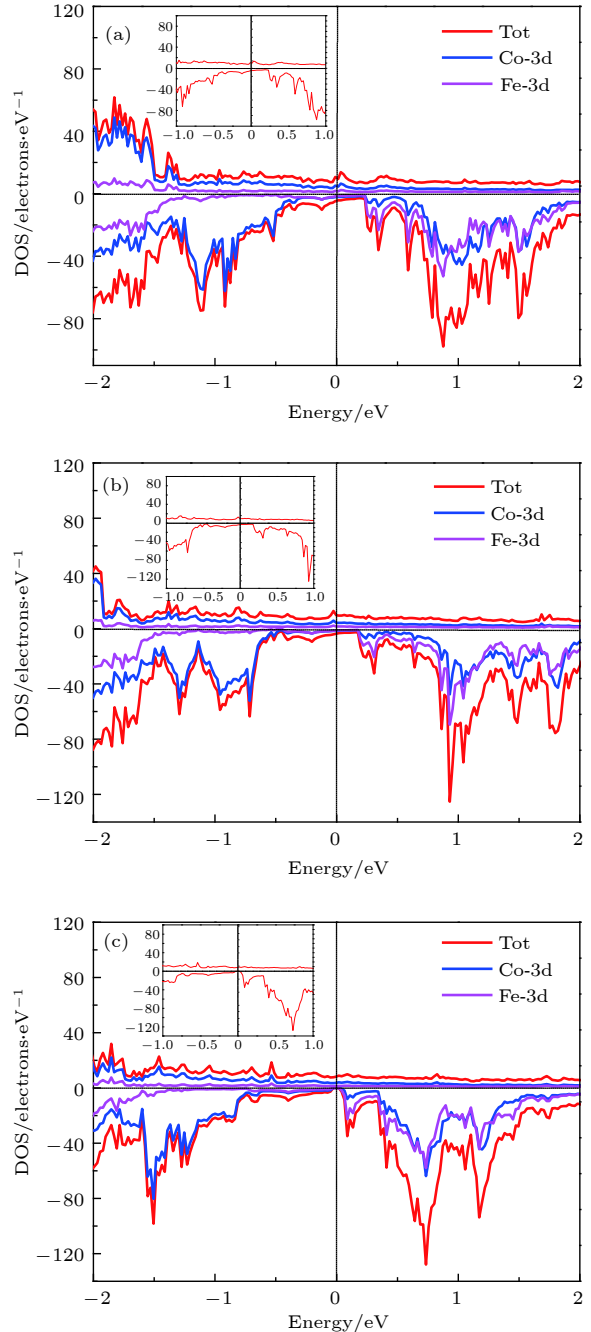


图 7 (a)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ , (b)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  和 (c)  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$  薄膜的总态密度和原子分态密度

Fig. 7. The total and atom-projected density of states for  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25, 0.5$  and  $0.75$ ) film in (a), (b) and (c).

本节对  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列合金薄膜的电子结构进行了模拟计算, 建模采用如图 1(a) 所示的晶胞, 沿  $z$  方向扩充 3 倍再加真空层, 结构图如图 1(b) 所示. 当  $x = 0.25$ ,  $x = 0.5$ ,  $x = 0.75$  时, 膜的厚度分别为 1.6956, 1.6982 和 1.6922 nm. 图 7(a) — (c) 分别为  $x = 0.25$ ,  $x = 0.5$ ,  $x = 0.75$  时的态密度, 费米能级处的电子自旋极化率分别为 43.09%, 59.07%, 100%, 由此看出随着 Si 原子的增加, 自旋极化率在不断提高, 且当  $x = 0.75$  时, 合金的自旋极化率达到 100%, 属于半金属, 可见  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列合金的薄膜也可以呈现出很好

的半金属特性. 图 7(a) — (c) 显示, 掺杂浓度  $x = 0.25, 0.5, 0.75$  时, 自旋向下方向的态密度分别在费米能级之上 0.35, 0.31, 0.1 eV 处出现峰值, 化合物总的态密度主要来自过渡金属元素 Fe 和 Co 原子的 3d 电子之间的强烈的 d-d 杂化. 而且, 总态密度与 Co 原子的分态密度趋势一致, 这也说明薄膜材料的电子结构主要受 Co 原子的影响.

### 3.7 $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ 系列合金体相及其薄膜的四方畸变

近年来, 铁磁形记忆合金 (FSMA<sub>S</sub>) 在磁场的

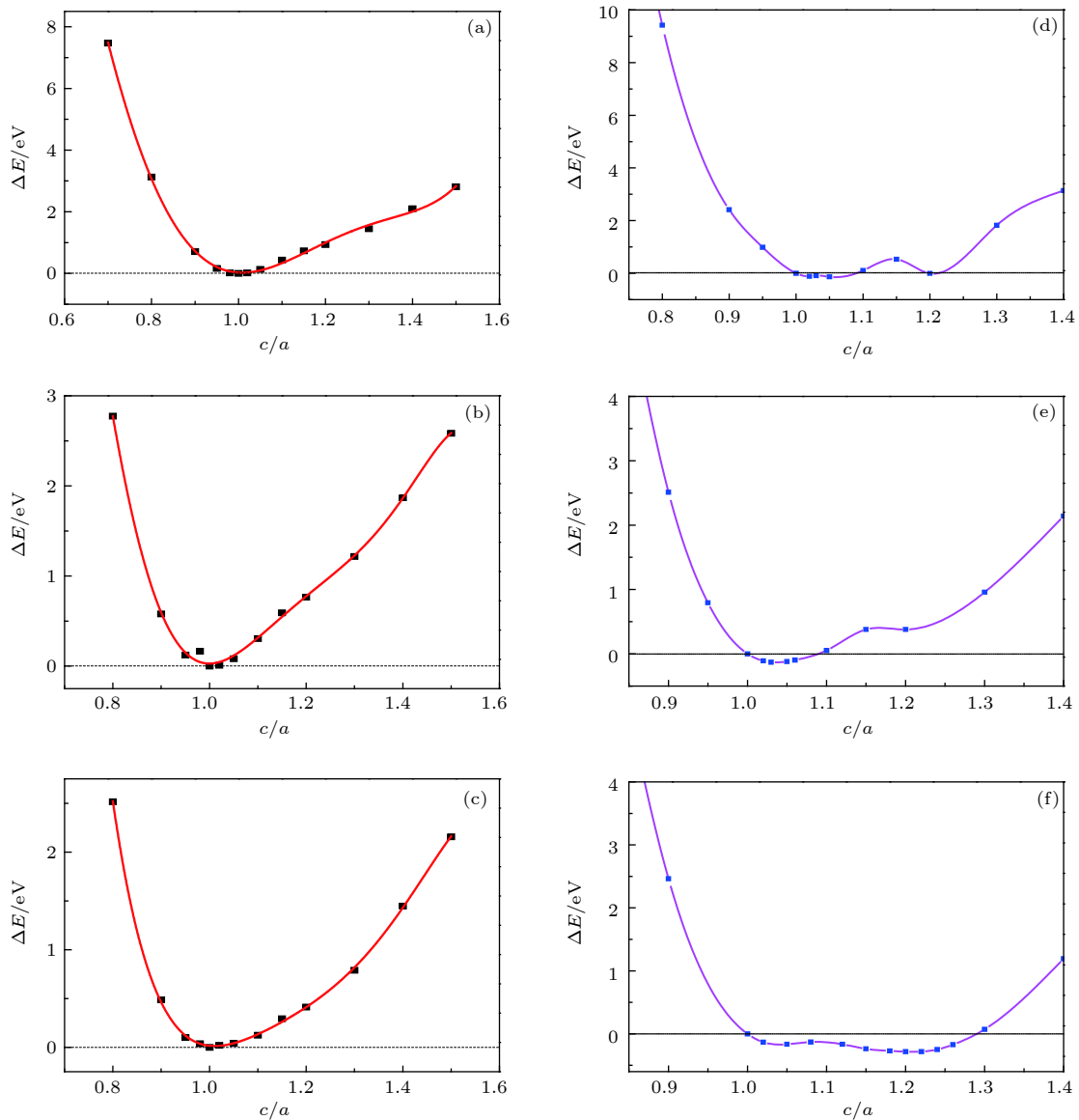


图 8 (a)  $x = 0.25$ , (b)  $x = 0.5$  和 (c)  $x = 0.75$  替代浓度下  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  合金体相的总能量差  $\Delta E$  与畸变度  $c/a$  的关系; (d)  $x = 0.25$ , (e)  $x = 0.5$  和 (f)  $x = 0.75$  替代浓度下  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  薄膜的驱动力  $\Delta E$  与畸变度  $c/a$  的关系

Fig. 8. Calculated total energies as a function of the  $c/a$  ratio for  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25, 0.5$  and  $0.75$ ) Heusler alloys in (a), (b) and (c) and film materials in (d), (e) and (f).

作用下表现出很好的物理性质而备受关注, 目前已经报道过的 Heusler 型 FSMAs 主要有 Ni-基, Mn-基, Fe-基和 Co-基体系. 基于前人的结论可知, Heusler 合金体系要发生马氏体相变需要满足一定的条件: 首先要有充足的相变驱动力即四方相与立方相之间的能量差值  $\Delta E$ ; 其次, 畸变度, 即晶格常数  $c$  与  $a$  的比值也是关键, 满足马氏体相变的适当的畸变度  $c/a$  通常在 1.2—1.3 之间<sup>[18]</sup>. 图 8(a)—(f) 分别为  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列合金体相及其薄膜的相变驱动力随畸变度的变化. 可以看到, 体相的  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列合金能量最低点均出现在  $c/a = 1$  处, 没有发生马氏体相变.  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列合金薄膜的能量最低点均未出现在畸变度  $c/a = 1$  处, 当掺杂浓度  $x = 0.25, 0.5, 0.75$  时, 能量最低点分别出现在畸变度  $c/a = 1.05, c/a = 1.02, c/a = 1.2$  处, 即在  $x = 0.25, x = 0.5$  时不存在马氏体相变, 而在  $x = 0.75$  时存在马氏体相变.

### 3.8 $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ 系列合金薄膜的磁性在四方畸变下的响应

我们知道, 在立方相到四方相的结构畸变的过程中, 由于原子间距发生改变, 原子轨道之间的杂化强度会发生变化, 从而影响电子态密度, 进而影响磁性. 图 9(a)—(c) 分别为  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  系列合金薄膜在掺杂浓度  $x = 0.25, 0.5$  和  $0.75$  下总磁矩及各原子磁矩随畸变度的变化. 由图可知, 当  $x = 0.25$  时, 当  $c/a < 1$  即对  $c$  轴进行压缩时, 总磁矩随着  $c/a$  的值的增大而增大, 由图可知 Fe 原子的磁矩变化决定了总磁矩的变化, 在  $1.0 < c/a < 1.05$  的范围内, 总磁矩先减小后增大, Fe 和 Co 原子共同决定了总磁矩的变化, 在  $c/a > 1.05$  时, 由图可知总磁矩的变化趋势主要决定于 Co 原子的磁矩变化. 当  $x = 0.5$  时, 由图可知磁矩的主要变化在畸变度  $c/a$  在 1.0 到 1.1 之间, 在  $c/a < 1.0$  时, 总磁矩主要趋势由 Fe 和 Co 两种原子磁矩变化决定, 当  $1.0 < c/a < 1.1$  时, 总磁矩先减小后增加, 主要变化趋势由 Fe 和 Co 两种原子变化趋势决定,  $c/a > 1.1$  时, 总磁矩略有减小, 变化趋势主要由 Co 原子变化趋势决定. 当  $x = 0.75$  时, 在  $c/a < 1.06$  范围内磁矩未产生明显变化, 在  $1.08 < c/a < 1.15$  之间, 磁矩先增加后减小, 磁矩的主要变化趋势决定于 Co 原子的主要变化趋势,  $c/a > 1.15$  时, 随着畸变度的增加, 总磁矩略有减小, 而且总磁矩变化趋势主要由 Co 原子磁矩变化决定.

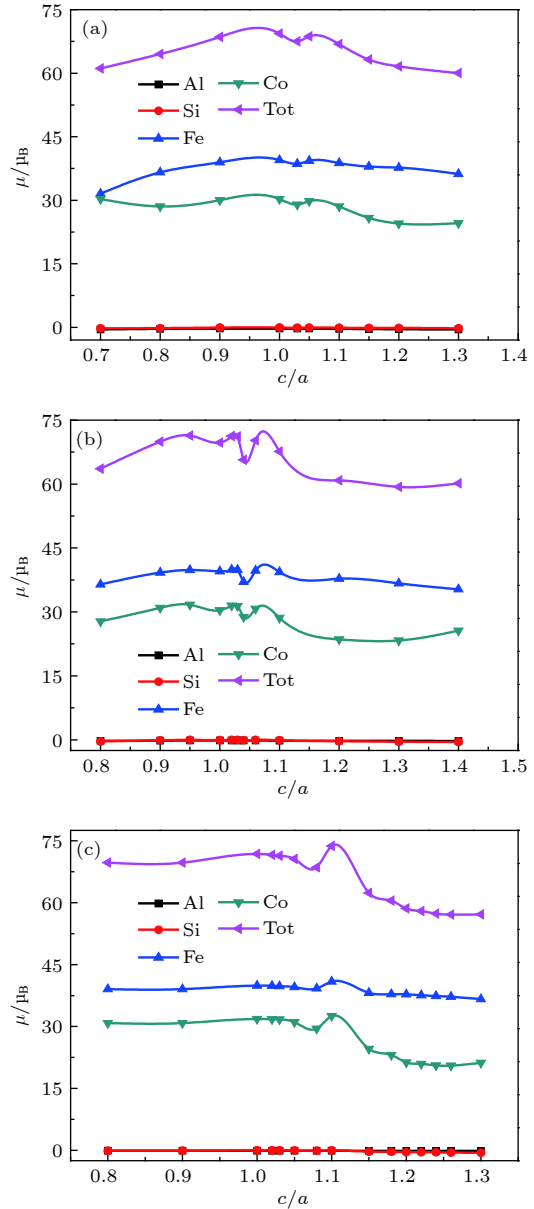


图 9 (a)  $x = 0.25$ , (b)  $x = 0.5$  和 (c)  $x = 0.75$  替代浓度下  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  合金薄膜的总磁矩及各原子总磁矩随畸变度的变化

Fig. 9. The total magnetic moment and the magnetic moment of each atom of  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  film change with distortion at  $x = 0.25, x = 0.5$  and  $x = 0.75$  in (a), (b) and (c).

## 4 结 论

本文运用基于 DFT 的第一性原理方法, 对  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 系列合金体相及其薄膜的结构特性、电子结构, 磁性及热电输运特性进行了计算研究. 通过分析计算结果得出以下结论:  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 立方相均为半金属材料, 且均机械稳定性及动力学稳定性良好, 当  $x = 0.25$  时材料抗压缩能力最好, 当  $x =$

0.5 时材料的刚性最强, 三种材料在随着 Si 原子替代浓度的增加, 自旋向下 (半导体特性) 态的 Seebeck 系数峰值不断增大, 电导、热导与功率因子的值均在逐渐增加, 是有价值的候选热电材料. 合金的总磁矩主要由 Fe 和 Co 两种过渡金属原子磁矩所决定. 在畸变度  $c/a = 0.3\text{--}1.4$  范围内, 三种替代浓度下的体相均未出现马氏体相变.  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 系列合金薄膜的自旋极化率随着 Si 原子的增加而增加, 当  $x = 0.75$  时自旋极化率为 100%, 且当  $x = 0.75$  时结构的能量最低点在  $c/a = 1.2$  处, 存在马氏体相变. 薄膜材料的总磁矩也主要由 Fe 和 Co 两种过渡金属原子决定.

## 参考文献

- [1] Heusler F 1903 *Deut. Phys. Ges.* **5** 219
- [2] Murray S J, Marioni M, Allen S M, O'Handley R C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 886
- [3] Donni A, Fischer P, Fauth F, Convert P, Aoki Y, Sugawara H, Sato H 1999 *Physica B* **259** 705
- [4] Wu G H, Yu C H, Meng L Q, Chen J L, Yang F M, Qi S R, Zhan W S 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2990
- [5] Saha B, Shakouri A, Sands T D 2018 *Appl. Phys. Rev.* **5** 021101
- [6] Webster P J 1971 *J. Phys. Chem. Solids* **32** 1221
- [7] Kübler J, William A R, Sommers C B 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1745
- [8] de Groot R A, Müller F M, van Engen P G, Buschow K H J 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024
- [9] Comtesse D, Geisler B, Entel P, Kratzer P, Szumyogh L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 094410
- [10] Fecher G H, Felser C 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 1582
- [11] Li X M, Li T, Chen Z F, Hui F, Li X S, Wang X R, Xu J B, Zhu H W 2017 *Appl. Phys. Rev.* **4** 021306
- [12] Balli M, Jandl S, Fournier P, Kedous-Lebouc A 2017 *Appl. Phys. Rev.* **4** 021305
- [13] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Sutou Y, Morito H, Okamoto S, Kitakami O, Oikawa K, Fujita A, Kanomata T, Ishida K 2006 *Nature* 439957
- [14] Yu S Y, Liu Z H, Liu G D, Chen J L, Cao Z X, Wu G H, Zhang B, Zhang X X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 162503
- [15] Dubenko I, Pathak A K, Stadler S, Ali N, Kovarskii Y, Prudnikov V N, Perov N S, Granovsky A B 2009 *Phys. Rev. B* **80** 092408
- [16] Karaca H E, Karaman I, Basaran B, Ren Y, Chumlyakov Y I, Maier H J 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 983
- [17] Chmielus M, Zhang X X, Witherspoon C, Dunand D C, Mullner P 2009 *Nat. Mater.* **8** 863
- [18] Sarawate N, Dapino M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 121923
- [19] Mañosa L, González-Alonso D, Planes A, Bonnot E, Barrio M, Tamarit J L, Aksoy S, Acet M 2010 *Nat. Mater.* **9** 478
- [20] Barman S R, Chakrabarti A, Singh S, Banik S, Bhardwaj S, Paulose P L, Chalke B A, Panda A K, Mitra A, Awasthi A M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134406
- [21] Zayak A T, Entel P, Rabe K M, Adeagbo W A, Acet M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 054113
- [22] Luo L J, Zhong C G, Dong Z C, Fang J H, Zhou P X, Jiang X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8037 (in Chinese) [罗礼进, 仲崇贵, 董正超, 方靖淮, 周朋霞, 江学范 2010 物理学报 **59** 8037]
- [23] Luo L J, Zhong C G, Jiang X F, Fang J H, Jiang Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 521 (in Chinese) [罗礼进, 仲崇贵, 江学范, 方靖淮, 蒋青 2010 物理学报 **59** 521]
- [24] Luo L J, Zhong C G, Zhao Y L, Fang J H, Zhou P X, Jiang X F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 127502 (in Chinese) [罗礼进, 仲崇贵, 赵永林, 方靖淮, 周朋霞, 江学范 2011 物理学报 **60** 127502]
- [25] Luo L J, Zhong C G, Dong Z C, Fang J H, Zhou P X, Jiang X F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 207503 (in Chinese) [罗礼进, 仲崇贵, 董正超, 方靖淮, 周朋霞, 江学范 2012 物理学报 **61** 207503]
- [26] Luo H Z, Jia P Z, Liu G D, Meng F B, Liu H Y, Liu E K, Wang W H, Wu G H, 2013 *Solid State Commun.* 17044
- [27] Luo H Z, Meng F B, Liu G D, Liu H Y, Jia P Z, Liu E K, Wang W H, Wu G H 2013 *Intermetallics* **38** 139
- [28] Kress G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [29] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [30] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [31] Kandpal H C, Fecher G H, Felser C 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 1507
- [32] Madsen G K H, Singh D J 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 67
- [33] Galanakis I, Mavropoulos P, Dederichs P H 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 765
- [34] Sargolzaei M, Richter M, Koepfner K, Opahle I, Eschrig H, Chaplygin I 2006 *Phys. Rev. B* **74** 224410
- [35] Jansen H J F, Freeman A J 1984 *Phys. Rev. B* **30** 561
- [36] Li J, Li J, Zhang Q, Zhang Z D, Yang G, Ma H R, Lu Z M, Fang W, Xie H X, Liang C Y, Yin F X 2016 *Comp. Mater. Sci.* **125** 183
- [37] Li J, Yang G, Yang Y M, Ma H R, Zhang Q, Zhang Z D, Fang W, Yin F X, Li J 2017 *J. Magn. Magn. Mater.* **442** 371
- [38] Kourov N I, Marchenkov V V, Perevozchikova Y A, Weber H W 2017 *Phys. Solid State* **59** 898
- [39] Bilc D I, Mahanti S D, Kanatzidis M G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 125202
- [40] Al S, Arikani N, Demir S, Iyigör A 2018 *Physica B* **531** 16
- [41] Li J, Zhang Z D, Sun Y B, Zhang J, Zhou G X, Luo H Z, Liu G D 2013 *Physica B* **409** 35
- [42] Okamura S, Miyazaki A, Sugimoto S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 232503
- [43] Zhu W H, Wu D, Zhao B C, Zhu Z D, Yang X D, Zhang Z Z, Jin Q Y 2017 *Phys. Rev. Appl.* **8** 034012
- [44] Hazra B K, Raja M M, Srinath S 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 065007
- [45] Xu Z, Zhang Z, Hu F, Liu E, Xu F 2016 *Mater. Res. Express* **3** 116103
- [46] Yadav A, Chaudhary S 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 193902
- [47] Chen J, Sakuraba Y, Masuda K, Miura Y, Li S, Kasai S, Furubayashi T, Hono K 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 242401
- [48] Huang X F, Dai Z W, Huang L, Lu G D, Liu M, Piao H G, Kim D H, Yu S C, Pan L Q 2016 *J. Phys.: Condens. Matter* **28** 76006

# First-principles study of structure, electronic structure and thermoelectric properties for Co<sub>2</sub>-based Heusler alloys Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75$ )\*

Yang Yan-Min   Li Jia<sup>†</sup>   Ma Hong-Ran   Yang Guang   Mao Xiu-Juan   Li Cong-Cong

(School of Science, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

(Received 3 September 2018; revised manuscript received 24 December 2018)

## Abstract

In the recent decades, the half-metallic materials have become a research hotspot because of their unique electronic structure. The 100% spin polarization at the Fermi level makes them widely used in spintronic devices. The Co-based Heusler alloys belong to an important class of magnetic material, and Co<sub>2</sub>FeAl and Co<sub>2</sub>FeSi have been experimentally confirmed to be half-metallic materials with 100% spin polarization at the Fermi level, and the Co<sub>2</sub>FeSi has a high Curie temperature of 1100 K and a large magnetic moment of 6.0  $\mu\text{B}$ , which is a good candidate for spintronic devices. We here choose and substitute Al atoms in Co<sub>2</sub>FeAl with Si atoms, and then carry out the theoretical predictions of Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) for both bulk and film. In this paper, using the first principles calculations based on the density functional theory (DFT) we study the electronic structure, tetragonal distortion, elastic constants, phonon spectrum and thermoelectric properties of Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) series alloys. The calculation results show that the electronic structure of Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) series alloys are all half-metallic with 100% spin polarization, and the down spin states (semiconducting character) all exhibit good thermoelectric properties, and the power factor increases with the substitution concentration of Si atoms increasing. The calculated phonon spectrum does not have virtual frequency, indicating its dynamic stability, and all cubic phases fulfill the mechanical stability criteria, i.e. Born criteria:  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11}-C_{12} > 0$ ,  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ , and  $C_{12} < B < C_{11}$ . With the variation of lattice constant ratio  $c/a$ , the lowest energy point of the structure for Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) series alloys are all at  $c/a = 1$ , showing that the stability of the structure does not change with the variation of distortion  $c/a$ , and further the martensitic transformation cannot occur. For the Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) series alloy thin films, the calculated electronic structures all show a high spin polarization, and it reaches 100% at  $x = 0.75$ , and for  $x = 0.75$ , the lowest energy point of the structure is at  $c/a = 1.2$ , suggesting the martensitic transformation in this structure. With the variation of the tetragonal distortion, the total magnetic moment also changes and it is mainly determined by the changes of atomic magnetic moment of transition-metals Fe and Co.

**Keywords:** half-metallic, first principles, electronic structure, magnetism

**PACS:** 61.66.Fn, 62.20.de, 65.40.Ba, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181641

\* Project supported by the National Natural Science Foundation (Grant No. 61671199), the China Postdoctoral Foundation (Grant No. 61671199), Hebei Provincial Postdoctoral Special Foundation (Grant No. 2016M601243), and the National Chunhui Plan (Grant No. Z2017024).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [jjiali@hebut.edu.cn](mailto:jjiali@hebut.edu.cn)