

磁无序及合金化效应影响 Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$)合金相稳定性和弹性常数的第一性原理研究

杨顺杰 李春梅 周金萍

First-principles study of magnetic disordering and alloying effects on phase stability and elastic constants of Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) alloys

Yang Shun-Jie Li Chun-Mei Zhou Jin-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 106201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212254

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212254>

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, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ serving as cathode material for Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503>

氧化石墨烯的结构稳定性及硝酸催化作用的第一性原理研究

First-principles study on structural stability of graphene oxide and catalytic activity of nitric acid

物理学报. 2019, 68(24): 247302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191304>

Ce-La-Th合金高压相变的第一性原理计算

First-principles calculations of high pressure phase transition of Ce-La-Th alloy

物理学报. 2019, 68(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182128>

三元Nb系和Ta系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究

First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides

物理学报. 2020, 69(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234>

石墨烯纳米片大自旋特性第一性原理研究

First-principles study of graphene nanoflakes with large spin property

物理学报. 2018, 67(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180867>

Cr二维单层薄片Jahn-Teller效应的第一性原理研究

First-principles study on Jahn-Teller effect in Cr monolayer film

物理学报. 2018, 67(23): 237301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181669>

磁无序及合金化效应影响 Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金相稳定性和弹性常数的第一性原理研究*

杨顺杰 李春梅[†] 周金萍

(沈阳师范大学物理科学与技术学院, 沈阳 110034)

(2021 年 12 月 6 日收到; 2022 年 1 月 24 日收到修改稿)

采用确切的 Muffin-Tin 轨道结合相干势近似方法, 本文系统计算研究了 0 K 下, 磁无序及合金化效应影响 Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金 L_{21} 和 D_{022} 相稳定性的规律性及物理机理. 研究表明, 0 K 下, L_{21} 相合金晶格常数、体弹性模量、磁矩和弹性常数均与理论和实验值基本吻合; 铁磁下合金具有 L_{21} 结构, 随磁无序度 (y) 的增大, L_{21} 相能量相对逐渐增大, 最终由低于转变到高于 D_{022} 相, 因此, 当 $y \geq 0.1(0.2)$ 时, $Z = \text{Si}$ 和 $\text{Ge}(Z = \text{Ga})$ 的合金具有 D_{022} 相稳定结构; 随 y 的增大, L_{21} 相的四方剪切弹性模量 ($C' = (C_{11} - C_{12})/2$) 还不断软化, 表明无论在能量还是力学角度上, 磁无序都有利于 3 种合金发生四方晶格变形; 磁无序影响 L_{21} 和 D_{022} 相相对稳定性的电子结构机理归因于 Jahn-Teller 不稳定性效应; 对于 L_{21} 相 $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ 和 $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ 四元铁磁合金, 随 x 的增大, 总磁矩均按照 Slater-Pauling 定律单调增大, C' 同时也都变硬, 表明 Si 和 Ge 掺杂均有利于增强 Co_2CrGa 合金 L_{21} 相的力学稳定性, 从而抑制了其四方晶格变形的发生.

关键词: 第一性原理计算, 相稳定性, 弹性常数, Co_2CrGa 合金

PACS: 62.20.de, 63.20.dk, 71.20.-b, 81.30.Kf

DOI: 10.7498/aps.71.20212254

1 引言

1903 年, 德国化学家 Fritze Heusler^[1] 发现由非铁磁性元素组成的 Cu_2MnAl 和 Cu_2MnSn 合金具有强铁磁性, 由此将该类合金命名为 Heusler 合金. 100 多年来, 科学家们陆续发现了更多的 X_2YZ 型 Heusler 合金, 其中 X 和 Y 为过渡金属元素, Z 为主族元素, 代表性的有 X 为 Co^[2], Mn^[3], Pd^[4], Ni^[5], Cu, Fe^[6] 等. 它们绝大多数在立方相下具有 L_{21} 结构, 也有小部分合金具有 XA 或 B_2 结构. 实验研究发现, Heusler 合金可具有半金属性^[7]、超弹性^[8]、形状记忆效应^[9] 等丰富的物理性质, 广泛地应用于自旋电子学^[10]、可调带隙半导体^[11]、热电材料、磁致伸缩和磁形状记忆合金等领域. 对于

Co_2 ^[2], Ni_2 ^[5] 和 Fe_2 ^[6] 基 Heusler 型磁形状记忆合金, 它们还具有磁致冷^[12]、巨磁致和巨磁阻效应^[13]. 作为一种重要的磁性功能材料, 它们已经在医疗卫生、电子信息和航空航天系统等方面广泛应用, 与日常生活密切相关.

Co_2 -基 Heusler 合金因普遍具有较高的自旋极化率和居里温度而备受关注. 此外, 类似于 Ni_2MnGa 合金, 部分 Co_2 -基 Heusler 合金如 Co_2NbSn ^[14] 和 Co-Ni-Ga ^[15], 也能发生由立方 L_{21} 到四方 D_{022} 相的可逆马氏体相变 (martensitic transformation, MT), 展现形状记忆效应, 有望成为良好的磁形状记忆合金候选材料. 最近几年, Xu 等还实验证实了 Co-V-Ga , Co-V-Ga-Si ^[16], Co-Cr-Al-Si ^[17] 和 Co-Cr-Ga-Si ^[18] 等非化学计量比 Co_2 -基 Heusler 合金同样具有 MT 行为. 随温度的降低, 这些合金均会发生

* 国家自然科学基金 (批准号: 12174269) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: cmli@synu.edu.cn

磁转变, 由顺磁 (PM) 转变到铁磁 (FM) 状态. 其中, $\text{Co}_x\text{Cr}_{78-x}\text{Ga}_{11}\text{Si}_{11}$ 合金体系还能够发生一系列奇特的结构相变^[19]: PM L_{21} -PM D_{022} -FM D_{022} -FM L_{21} , 从而在单一冷却的过程中, 实现了 L_{21} - D_{022} - L_{21} 连续马氏体相变, 即具有冷却诱导的形状记忆效应. 其中, L_{21} - D_{022} 相变为正常 MT, 而 D_{022} - L_{21} 相变则被称为再入马氏体相变 (reentrant martensitic transformation, RMT). 进一步, 通过热磁化测量发现^[19], $\text{Co}_x\text{Cr}_{78-x}\text{Ga}_{11}\text{Si}_{11}$ 合金在 PM 状态下, L_{21} - D_{022} 正常 MT 临界温度 (T_M) 可高达 620—740 K, 而在 FM 状态下, D_{022} - L_{21} 的 RMT 对应的 T_M 值低至 150 K 左右. 该合金体系 T_M 对成分的变化范围大, 且在 FM 和 PM 状态下具有截然相反的 T_M - x 单调变化趋势, 更有望应用于复杂的温度控制系统. 然而, 在 $\text{Co}_x\text{Cr}_{79-x}\text{Al}_{10.5}\text{Si}_{10.5}$ 合金体系^[20], 仅当组分 $x > 55.8$ 时, 在室温附近能观测到磁场诱导的 L_{21} - D_{022} 正常 MT, 且 T_M 随 x 的增大而升高. 可见, 不同的合金化成分和磁有序构型均对 Co_2CrZ 基合金 L_{21} 和 D_{022} 相的相对稳定性具有重要影响.

理论计算发现, X_2YZ 型 Heusler 合金 MT 多源于其母相四方剪切弹性常数 ($C' = (C_{11} - C_{12})/2$) 的软化, 并与合金奥氏体和马氏体相间的能量差 (ΔE_{AM})、合金原子的价电子数 (e/a) 有关. 如, 在 Ni-Mn-Ga 合金中^[21,22], T_M 实验值通常随 C' 的减小而升高; 在 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 合金中^[23], 随着 Zn 含量的不断增大, ΔE_{AM} 增大, T_M 升高; 在 $\text{Co}_x\text{Cr}_{79-x}\text{Al}_{10.5}\text{Si}_{10.5}$ 合金中^[20], T_M 还随着 e/a 的增大而升高. 此外, 类似于 Ni-Mn-Ga 合金, 部分非化学计量比 Co_2 -基 Heusler 合金 L_{21} 与 D_{022} 间的相变, 近年来也被归功于费米面附近自旋向下的电子态密度, 即 Jahn-Teller 不稳定性效应^[24]. 然而, 关于 Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金 L_{21} 和 D_{022} 相的相对稳定性电子结构机理、及其与弹性常数和两相能量差异间的关联, 目前还鲜有文献报道. 因此, 系统研究驱动它们发生 MT 和 RMT 的物理机理具有重要意义.

本文采用第一性原理精确 Muffin-Tin 轨道 (exact muffin-tin orbitals, EMTO) 结合相干势近似 (coherent potential approximation, CPA) 方法^[25,26], 系统计算确定了 L_{21} - Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金的基态性质, 给出了四方晶格变形及磁无序影响它们电子总能、磁矩、弹性常数和电子结构的规

律性, 探讨了磁无序制约其 L_{21} 和 D_{022} 相相对稳定性的物理机理. 进一步, 以 $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ 和 $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ 四元合金体系为例, 计算了合金化成分对它们基态性质、磁矩和弹性常数的影响规律, 并分析了这些成分依赖性规律与其 L_{21} 和 D_{022} 相相对稳定性间的关联. 为实验上 Co_2CrZ 基磁形状记忆合金性能的优化设计提供了理论参考.

2 结构与计算方法

Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金立方相具有 L_{21} 结构, 如图 1(a) 所示, 原子占位情况分别为: Co (0.25, 0.25, 0.25) 和 (0.75, 0.75, 0.75), Cr (0.5, 0.5, 0.5), Z (0, 0, 0). L_{21} 结构具有面心立方对称性, 空间群为 $Fm\bar{3}m$. 当发生四方马氏体相变时, Co_2CrZ 合金将沿着母相 (1, 1, 0) 方向发生四方剪切晶格变形, 形成 D_{022} 结构, 如图 1(b) 所示, 其具有体心四方对称性, 空间群为 $I4/mmm$. 随着温度的升高, Co_2CrZ 合金还会发生由 FM 到 PM 的磁相变. 根据部分原子磁无序模型^[27], 它们可以表示为赝二元合金: $(\text{Co}_2\text{CrZ})^\uparrow_y(\text{Co}_2\text{CrZ})^\downarrow_{1-y}$, $y = 0$ 表明合金处于 FM 状态, $y = 0.5$ 则意味着其处于 PM 状态.

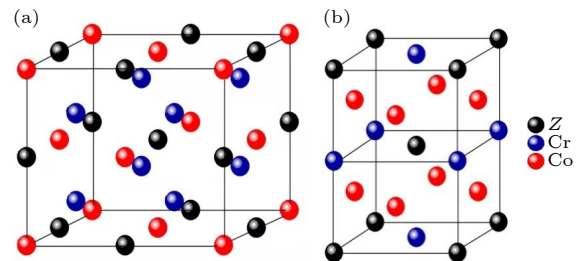


图 1 Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金晶格结构: (a) L_{21} 相; (b) D_{022} 相

Fig. 1. Crystal structures of Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) alloys: (a) L_{21} phase; (b) D_{022} phase.

第一性原理 EMTO 方法采用格林函数技巧去求解单电子 Kohn-Sham 方程, 单电子势用最优重叠的 muffin-tin 势函数近似, 总能用全电荷密度方法来求解. EMTO 方便与 CPA 方法相结合, 而后者可有效地处理金属间化合物中的原子和磁无序问题. 因此, EMTO-CPA 方法已被广泛应用于 Ni-Mn-Ga^[24], In-Ti^[28], Fe-Pd^[29] 和 Co-V-Ga^[30] 等无序合金的基态性质和弹性常数的计算. 在本文中, EMTO 波函数基组选取 s, p, d 和 f 轨道, 采用标

量相对论近似和软核近似; 格林函数的计算选取了半圆轮廓上呈指数分布的 32 个复数能量点; 电子交换-关联势采用由 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[31] 描述的广义梯度近似 (generalized gradient approximations, GGA) 方法; 布里渊区采用 $17 \times 17 \times 17$ 的均匀 k 点网格; 原子价电子组态为 Co-3d⁷ 4s², Cr-3d⁵ 4s¹, Ga-4s² p¹, Ge-4s² p² 和 Si-3s² p².

平衡态下, L2₁ 相晶格参数 (a)、体弹性模量 (B) 和磁矩均由 Morese 函数对 9 个电子总能 (E)-体积 (V) 数据点进行拟合得到. 立方晶格具有 3 个独立的弹性常数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} . 剪切弹性常数 C_{44} 和 C' 由体积守恒变形下的电子总能对二阶应变的变化关系求导给出. 这里分别采用如下体积守恒的正交和单斜变形:

$$\begin{pmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1-\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{pmatrix} \text{ 和 } \begin{pmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

对应的能量随应变的变化关系为

$$\Delta E(\delta) = 2VC'\delta^2 + O(\delta^4), \quad (2)$$

$$\Delta E(\delta) = 2VC_{44}\delta^2 + O(\delta^4). \quad (3)$$

C_{11} 和 C_{12} 可以根据 $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ 和 $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ 计算得出. 这里, 应变 δ 选取 6 个值, 分别为 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 和 0.05; 采用 Hill 平均值法求解多晶剪切模量 (G) 和杨氏模量 (E), 具体表达式参见文献 [32], 式中剪切模量 (G_V 和 G_R) 分别由 Voigt 和 Reuss 近似法确定 [32].

3 结果与讨论

3.1 L2₁ 相平衡态下的基本性质

表 1 给出了 L2₁-Co₂CrZ ($Z = \text{Ga, Si, Ge}$) 合金在 FM 和 PM 两种不同状态下, a 和 B 的 EMTO 计算结果与其他理论和实验值的对比. 在 FM 状态下, 3 种合金 L2₁ 相的 a 和 B 值大小都能够与表中其他理论结果较好地吻合 [12,33,34,36,38]; 与已有的实验值相比 [35,37], 它们 a 值的误差分别不超过 0.42% 和 0.02%, 均在第一性原理计算误差范围内, 该结果确保了本文 EMTO 方法计算 Co₂CrZ 合金基态性质的精确性. 比较发现, $Z = \text{Si}$ 合金的 a 值最小, 而其他两种合金的 a 值相差不超过 0.02 Å (1 Å = 0.1 nm), 该结果可能归功于 Si 原子的共

价半径 (1.11 Å) 相对较小, 而 Ga (1.26 Å) 和 Ge (1.22 Å) 原子的对应值大小基本相当. 值得注意的是, 当磁有序由 FM 转变到 PM 状态时, 每一种合金的 a 值均略微变大, 而 B 值变小, 表明磁无序不利于 3 种合金中原子的紧密排布, 并降低了它们体系的体弹性模量.

表 1 铁磁 (FM) 和顺磁 (PM) 状态下 L2₁-Co₂CrZ ($Z = \text{Ga, Si, Ge}$) 合金晶格常数和体弹性模量的 EMTO 计算结果与其他源于文献 [12, 33–38] 理论和实验值的对比

Table 1. Lattice constant and bulk modulus of the FM and PM L2₁-Co₂CrZ ($Z = \text{Ga, Si, Ge}$) alloys calculated with the EMTO program are in comparison with the other theoretical and experimental data from Refs. [12, 33–38].

Alloys	Phases	Methods	$a/\text{\AA}$	B/GPa
Co ₂ CrGa	FM L2 ₁	EMTO	5.736	203.5
		The.[12]	5.802	208.8
		The.[33]	5.797	204.8
		The.[34]	5.720	—
		Exp.[35]	5.760	—
Co ₂ CrSi	PM L2 ₁	EMTO	5.749	177.8
	FM L2 ₁	EMTO	5.651	234.3
		The.[36]	5.630	227.0
		Exp.[37]	5.650	—
	PM L2 ₁	EMTO	5.652	202.4
Co ₂ CrGe	FM L2 ₁	EMTO	5.755	207.7
		The.[38]	5.770	250.4
		The.[33]	5.754	227.1
	PM L2 ₁	EMTO	5.764	180.4

如图 2 所示, 对于 FM 状态下 Co₂CrGa_{1-x}Si_x 和 Co₂CrGa_{1-x}Ge_x 四元合金体系, 随着 x 从 0 增至 1, L2₁ 相的 a 和 B 值均呈单调变化趋势: 前者 a 减小, B 增大; 后者 a 和 B 均略显增大的趋势. 在图 2(a) 中, 对于 Si 掺杂的四元合金体系, EMTO-CPA 计算给出的 a - x 变化关系与实验测量结果 [18] 基本一致. 对于 Co₂CrGa_{1-x}Ge_x 四元合金, Seema 等 [33] 利用赝势超晶胞方法计算给出 a 随 x 的增大略微单调降低. 事实上, 对比表 1, 从图 2(a) 更能清晰地看出, 由于 Ga 和 Ge 原子共价半径相差不多, a 对 x 从 0 增至 1 时的变化量甚至小于对应 $x = 0$ 时, 不同计算给出的 a 值的差异, 导致 Co₂CrGa 和 Co₂CrGe 合金的 a 值大小关系并非十分清晰, 其依赖于第一性原理计算方法的不

同而不同. 在图 2(b) 中, 针对 $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ 四元合金体系, EMT0-CPA 和赝势超晶胞方法 [33] 都能够计算给出 B 随 x 的增大近乎缓慢增大的趋势. 因此, 这里将本文与文献 [33] 计算给出的该四元合金体系 a 对 x 的略微变化关系不同, 归因于二者方法的不同所致.

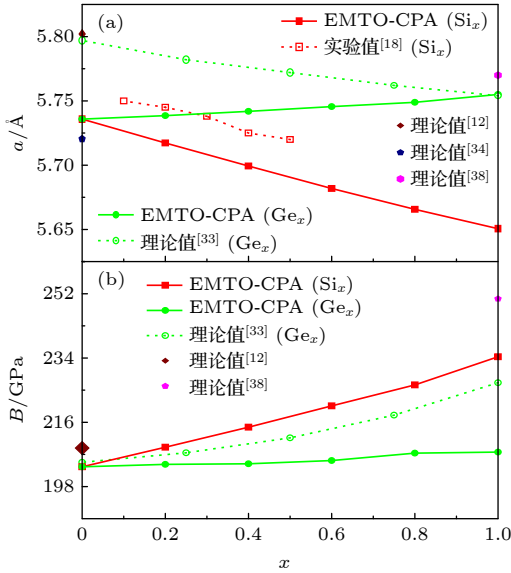


图 2 铁磁状态下 $\text{L2}_1\text{-Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ 和 $\text{L2}_1\text{-Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 合金晶格常数和体弹性模量随 x 的变化关系与文献 [12, 18, 33, 34, 38] 的理论和实验结果的对比 (a) a ; (b) B

Fig. 2. x -dependence of the lattice constant and bulk modulus of the FM $\text{L2}_1\text{-Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ and $\text{L2}_1\text{-Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys are in comparison with the available theoretical and experimental data from Refs. [12, 18, 33, 34, 38]: (a) a ; (b) B .

3.2 马氏体相变

图 3 给出了 Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金相对电子总能 (ΔE) 随四方晶格变形 (c/a) 的变化关系. 这里, 在任意 y 下, 每一 c/a 值对应的 ΔE 值均等于该结构的电子总能减去合金 FM 状态 L2_1 结构 (即 $y = 0, c/a = 1$) 的电子总能. 当 $y = 0$ 时, 即在 FM 状态下, 3 种合金的 ΔE 均具有两个局域极小值, 一个在 $c/a = 1$ 处, 对应 L2_1 相; 一个在 1.2—1.3 附近, 对应 D0_{22} 相, 且其 ΔE 值均为正数, 分别约为 2.03 mRy, 2.68 mRy 和 2.27 mRy. 因此, 0 K 下, D0_{22} 相比 L2_1 相的电子总能更高, 各合金在 FM 状态下具有 L2_1 稳定结构.

随着 y 从 0 增至 0.5, 各合金由 FM 逐渐转变到 PM 状态, L2_1 和 D0_{22} 相的 ΔE 值均相应地逐

渐增大; 相比 D0_{22} 相, L2_1 相下 ΔE 增大的速度更大, 表明磁无序的增大, 有助于降低 D0_{22} 相对 L2_1 相的能量, 从而促进了 D0_{22} 相的相对稳定性. 类似于 $y = 0$, 当 $y \neq 0$ 时, 两相相比, ΔE 值越低, 对应的结构同样则越稳定; 反之, 则越不稳定. 对于 Co_2CrGa 合金 (图 3(a)), 当 y 增至 0.2 时, D0_{22} 相变得比 L2_1 相能量更低, 约低 0.21 mRy; 随着 y 继续增大, 相比 L2_1 相, D0_{22} 相的 ΔE 值相对越来越更低. 可见, 当 $y \geq 0.2$ 时, 电子总能有利于 Co_2CrGa 合金具有 D0_{22} 稳定结构, 且随 y 的增大, D0_{22} 相的稳定性相对 L2_1 相越来越更强. 对于 Co_2CrSi (图 3(b)) 和 Co_2CrGe 合金 (图 3(c)), 当 y 增至 0.1 时, D0_{22} 相就开始变得比 L2_1 相能量更低, 分别低约 0.49 mRy 和 0.41 mRy. 因此, 当 $y \geq 0.1$ 时, 两种合金 D0_{22} 结构也变得更加稳定, 且随 y 的增大, 该相的相对稳定性越来越强.

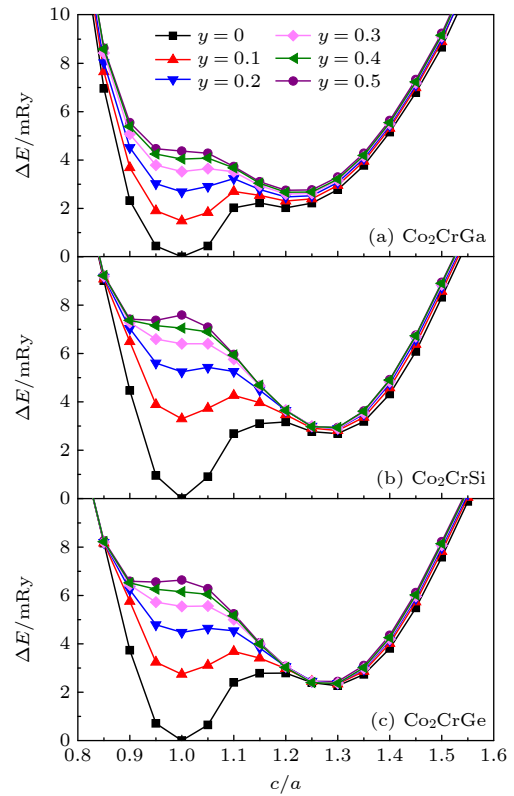


图 3 Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金 ΔE 随四方晶格 c/a 的变化关系, 本文 ΔE 的计算以各合金 FM 状态下 L2_1 相 (即 $y = 0, c/a = 1$) 的电子总能作为参考值 (a) $Z = \text{Ga}$; (b) $Z = \text{Si}$; (c) $Z = \text{Ge}$

Fig. 3. ΔE of Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) alloys change with respect to the c/a of tetragonal lattice, here, the electronic energy of the FM L2_1 structure ($y = 0, c/a = 1$) is as reference for ΔE calculations of each alloy: (a) $Z = \text{Ga}$; (b) $Z = \text{Si}$; (c) $Z = \text{Ge}$.

在不考虑能量其他温度依赖性因素的情况下,从图 3 得出结论, 3 种 Co_2CrZ 合金 PM 下, 由于 D0_{22} 相能量更低, 它们可发生 $\text{L2}_1\text{-D0}_{22}$ 的正常 MT; 当它们由 PM 转变到 FM 状态的过程中, 磁有序化则最终会导致 L2_1 相的电子总能低于 D0_{22} 相, 从而有助于 $\text{D0}_{22}\text{-L2}_1$ 的 RMT 行为的发生. 目前, 实验上测得, $\text{Co}_x\text{Cr}_{78-x}\text{Ga}_{11}\text{Si}_{11}$ 四元合金体系 RMT 对应的 T_M 值处于 150—350 K 之间^[19], 即处于室温附近及以下. 然而, 除此之外, 关于其他 Co_2CrZ 基三元、四元合金 RMT 相变行为还少有实验报道. 通过考虑能量的成分和温度双重依赖性^[39], 可以计算并比较 L2_1 和 D0_{22} 相的自由能随成分及温度的双重变化规律, 从而预测出合金马氏体相变的临界成分及相应的 T_M 值. 此项工作也是我们接下来正进行的研究内容.

3.3 磁矩

在 FM 状态下, $\text{L2}_1\text{-Co}_2\text{CrZ}$ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金的总磁矩 (μ_{tot}) 分别为: $3.02 \mu_B$, $4.01 \mu_B$ 和 $4.01 \mu_B$, 与实验测量值 ($3.01 \mu_B$ ^[40], $4.00 \mu_B$ ^[24] 和 $3.99 \mu_B$ ^[12]) 非常吻合. 如图 4(a) 所示, 在四方变形下, 当 $c/a < 1$ 时, 各合金 μ_{tot} 随 c/a 的增大而增大; 当 $c/a > 1$ 时, μ_{tot} 则随 c/a 的增大而减小. 可见, 3 种合金均在 L2_1 相下具有相对最大的 μ_{tot} 值, 而 D0_{22} 相的 μ_{tot} 值均比 L2_1 相小很多, 近乎达小 $2 \mu_B$ 左右. 进一步, 通过对比 Co, Cr 和 Z 原子的局域

磁矩 (μ_{Co} , μ_{Cr} 和 μ_Z) 还发现, 各合金总磁矩主要源于 μ_{Co} 和 μ_{Cr} 的贡献 (图 4(b) 和 4(c)), 且它们对 c/a 的变化趋势与 μ_{tot} - c/a 基本相同. μ_Z 非常小, 接近于 0, 说明 Z 原子近乎是非自旋极化的.

在 PM 状态下, 3 种合金的 μ_{tot} 均为 0. Co 和 Z 原子一样, 也变为几乎非自旋极化, 只有 Cr 原子具有局域磁矩, 其绝对值大小随 c/a 的变化如图 4(d) 所示. 可见, 随 Z 从 Ga 变化到 Ge、再到 Si, L2_1 相 μ_{Cr} 绝对值大小逐渐增大. 同样地, PM 合金 μ_{Cr} 绝对值大小也倾向于随体系四方晶格变形量 $|1-c/a|$ 的增大而减小, 即 L2_1 相 μ_{Cr} 绝对值相对最大. 相比 D0_{22} 相, 其近乎大 $0.5 \mu_B$ 左右.

随温度的升高, Co_2CrZ 合金由 FM 转变到 PM 状态, 即体系 y 从 0 增至 0.5. 图 3 证明在此过程中, L2_1 和 D0_{22} 相相对电子总能 ΔE 均发生常规变化, 即单调升高, 然而, 相比 L2_1 相, D0_{22} 相 ΔE 值随 y 增大而增大的趋势并非十分明显, 尤其是 $Z = \text{Si}$ 和 Ge 的合金. 对比图 4(a), 可将其归因于 L2_1 相具有相对 D0_{22} 相巨大的 μ_{tot} , 大 $2 \mu_B$ 左右. μ_{tot} 越大, 合金磁激发能 (即 FM 和 PM 状态电子总能差异) 通常会越高. 相应地在图 3 中, 随 y 从 0 增至 0.5, L2_1 相 ΔE 升高得就会更快些, 并最终由低于转变到高于 D0_{22} 相的对应值, 从而导致 D0_{22} 相比 L2_1 相更稳定.

图 5 给出了 FM 状态下 $\text{L2}_1\text{-Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ 和 $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金磁矩随组分 x 的变化关系. 可见, 随着 x 的增大, μ_{Co} 和 μ_{Cr} 单调增大, μ_{tot} 因

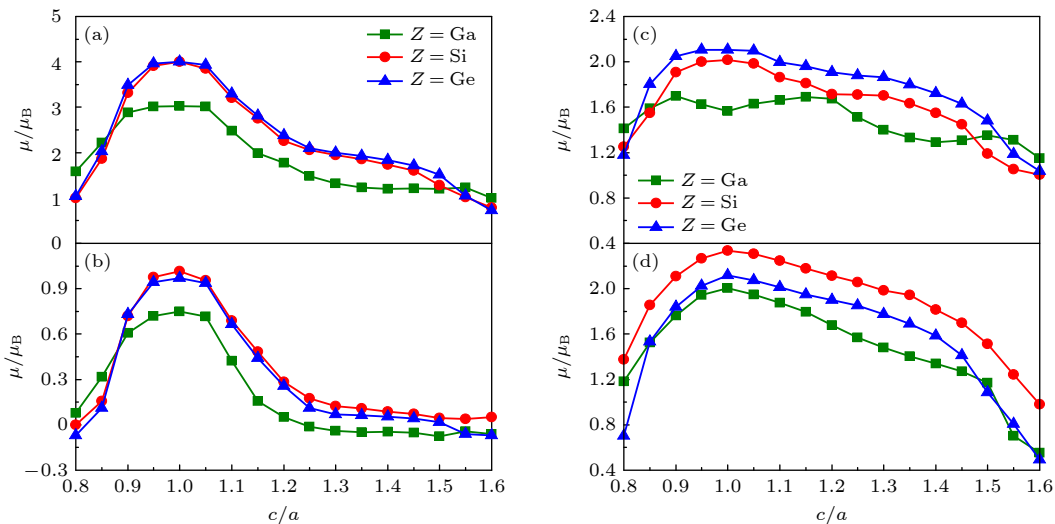


图 4 FM 状态下 Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金总磁矩 (μ_{tot}) 及 $\text{Co}(\mu_{\text{Co}})$, $\text{Cr}(\mu_{\text{Cr}})$ 原子局域磁矩随四方晶格 c/a 的变化关系、及其顺磁 PM 状态下 μ_{Cr} 绝对值大小随 c/a 的变化关系 (a) FM- μ_{tot} ; (b) FM- μ_{Co} ; (c) FM- μ_{Cr} ; (d) PM- μ_{Cr}

Fig. 4. μ_{tot} and μ_{Co} and μ_{Cr} atoms of the FM Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) alloys change with respect to c/a , together with the trends of $\mu_{\text{Cr}}\text{-}x$ of the three PM alloys in their absolute values: (a) FM- μ_{tot} ; (b) FM- μ_{Co} ; (c) FM- μ_{Cr} ; (d) PM- μ_{Cr} .

而也逐渐增大. 通常, 根据 Slater-Pauling (S-P) 定律^[41], FM 状态下 $L2_1$ 相 Heusler 合金的 μ_{tot} 值可用公式 $\mu_{\text{tot}} = M - 24$ 来描述, 其中 M 为合金原子总价电子数. 显然, 如图 5 所示, 本文 EMTO-CPA

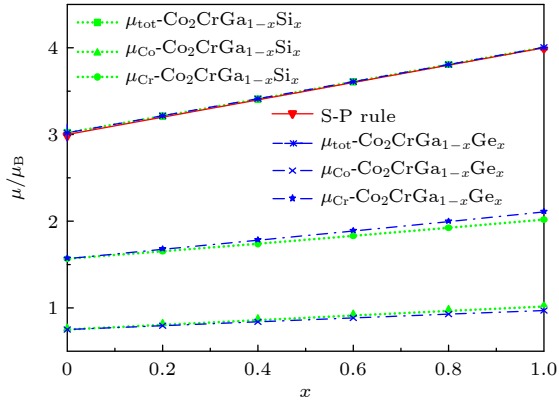


图 5 FM 状态下 $L2_1$ - $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ 和 $L2_1$ - $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 合金 μ_{tot} 与 μ_{Co} , μ_{Cr} 原子磁矩随 x 的变化关系、及其与 Slater-Pauling(S-P) 定律计算给出 $\mu_{\text{tot}}-x$ 关系的对比

Fig. 5. μ_{tot} and μ_{Co} , μ_{Cr} atoms of the FM $L2_1$ - $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ and $L2_1$ - $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys change with respect to x , in comparison with their calculated trends of $\mu_{\text{tot}}-x$ according to the Slater-Pauling (S-P) rule.

表 2 FM 状态下 $L2_1$ - Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金单晶弹性常数 (C_{11} , C_{12} , C_{44} , $C' = (C_{11} - C_{12})/2$)、 $A = C_{44}/C'$ 及多晶 G 和 E 的 EMTO 计算结果与源于文献^[36, 42] 理论值的对比

Table 2. Single-crystal elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{44} , and $C' = (C_{11} - C_{12})/2$), elastic anisotropy ($A = C_{44}/C'$), G , and E of the FM $L2_1$ - Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) alloys are shown in comparison with the available theoretical results from Refs. ^[36, 42].

Alloys	Methods	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	C'/GPa	A	G/GPa	E/GPa
Co_2CrGa	EMTO	241.27	184.65	136.96	28.31	4.84	71.07	190.99
	FPLAPW ^[42]	233.00	182.80	136.80	25.10	5.45	67.30	—
Co_2CrSi	EMTO	306.87	196.56	155.88	55.15	2.83	102.04	267.17
	FPLAPW ^[36]	297	193	145	52	—	—	—
Co_2CrGe	EMTO	268.28	177.35	128.81	45.47	2.83	54.06	147.74

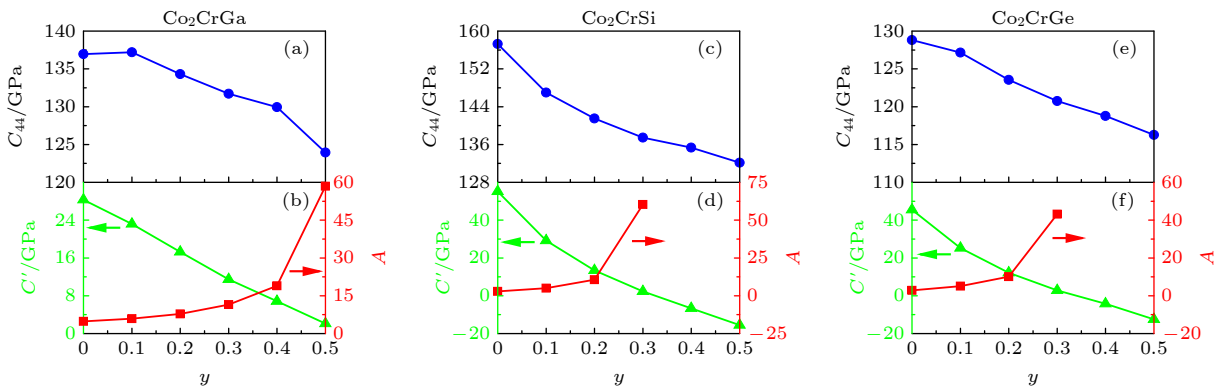


图 6 FM 状态下 $L2_1$ - Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金单晶弹性常数 (C_{44} 和 $C' = (C_{11} - C_{12})/2$) 和 $A = C_{44}/C'$ 随 y 的变化关系 (a) (b) $Z = \text{Ga}$; (c) (d) $Z = \text{Si}$; (e) (f) $Z = \text{Ge}$

Fig. 6. Single-crystal elastic constants (C_{44} and $C' = (C_{11} - C_{12})/2$) and elastic anisotropy ($A = C_{44}/C'$) of the FM $L2_1$ - Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) alloys change with respect to the magnetic disordering degree (y): (a) (b) $Z = \text{Ga}$; (c) (d) $Z = \text{Si}$; (e) (f) $Z = \text{Ge}$.

结果与 S-P 定律计算给出的 $\mu_{\text{tot}}-x$ 关系十分吻合. 在任意 x 值下, 由于 Si 和 Ge 原子的价电子数都是 4, 两种合金的 M 值相同, 它们的 μ_{tot} , μ_{Co} 和 μ_{Cr} 值也基本类似, 表明其确实与合金价电子数有重要关联.

3.4 弹性常数

如表 2 所示, Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金 FM 状态下 $L2_1$ 相的单晶弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{44} , C' , 弹性各向异性 ($A = C_{44}/C'$) 及 G 和 E 的 EMTO 计算结果均接近于其他理论值^[36, 42]. 该结果再次证明了本文所采用的 EMTO 软件及其相关参数计算 Co_2CrZ 合金的精确性.

立方晶系的稳定性要求为: $C_{11} > |C_{12}|$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ 和 $C_{44} > 0$ ^[32]. 显然, 表 2 给出的 3 种合金 0 K 下的弹性常数均满足该力学稳定性要求. 其中, 四方剪切弹性常数 C' 和 A 对描述立方相的稳定性还具有更重要的意义. 通常情况下, C' 越小、而 A 越大, 对应体系则越容易发生 $L2_1$ - D_{022} 的 MT. 如图 6 所示, 随 y 的增大, 3 种合金 C' 和 C_{44} 均减小, 而 A 逐渐增大, 表明 C' 减小的速度

更快, 因而对体系的稳定性随 y 的变化具有更重要的贡献. 随 y 从 0 增至 0.5, $Z = \text{Ga}$ (图 6(a) 和 (b)) 的合金弹性常数总能满足晶格稳定性要求; 然而, 在 $y \geq 0.4$ 时, $Z = \text{Si}$ (图 6(c) 和 (d)) 和 Ge (图 6(e) 和 (f)) 的合金 C' 已减小到负值, 即 $C_{11} < |C_{12}|$, 具有力学不稳定性, 因而更容易发生 $\text{L2}_1\text{-D0}_{22}$ 相变. 对比图 3 和图 6, 不难得出, 无论从能量还是力学角度上看, 磁无序均降低了 3 种合金 L2_1 相的稳定性, 但也促进了 D0_{22} 相的相对稳定性, 导致了 $\text{L2}_1\text{-D0}_{22}$ 的 MT 行为.

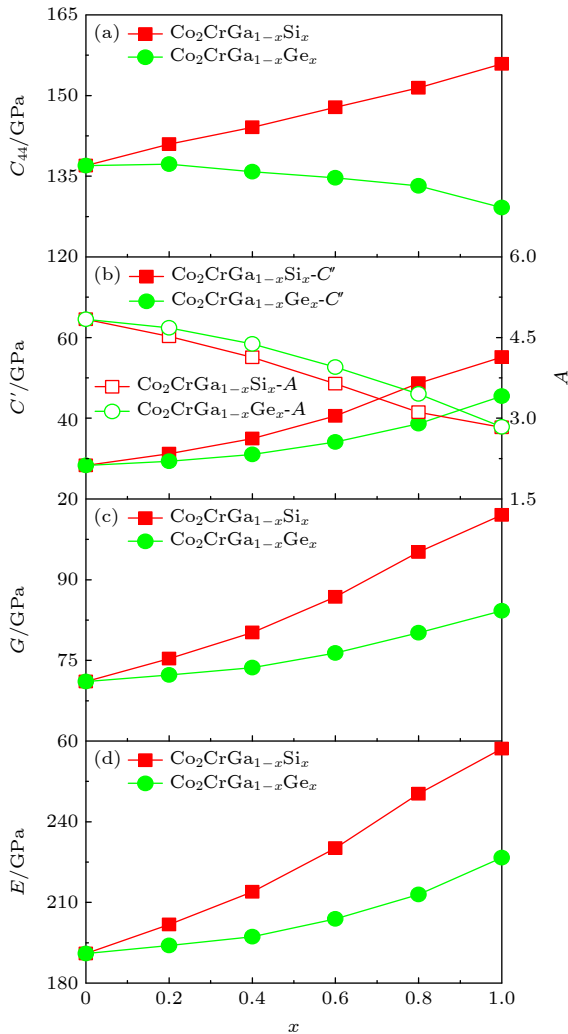


图 7 FM 状态下 $\text{L2}_1\text{-Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ 和 $\text{L2}_1\text{-Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 合金单晶弹性常数 (C_{44} 和 $C' = (C_{11} - C_{12})/2$)、 $A = C_{44}/C$ 及 G 和 E 随 x 的变化关系 (a) $C_{44}-x$; (b) $C'-x$ 和 $A-x$; (c) $G-x$; (d) $E-x$

Fig. 7. Single-crystal elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{44} , and $C' = (C_{11} - C_{12})/2$), elastic anisotropy ($A = C_{44}/C$), polycrystal shear modulus (G), and Young's modulus (E) of the FM $\text{L2}_1\text{-Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ and $\text{L2}_1\text{-Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys change with respect to x : (a) $C_{44}-x$; (b) $C'-x$ and $A-x$; (c) $G-x$; (d) $E-x$.

在图 7 中, FM 状态下 $\text{L2}_1\text{-Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ 和 $\text{L2}_1\text{-Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 合金的弹性常数均满足力学稳定性要求. 对于 $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ 合金, 随着 x 的增大, C' 和 C_{44} 增大、而 A 减小, 说明 C' 相对 x 的变化速度更快些, 即其对合金相稳定性随成分的变化也起到了更重要的贡献. 对于 $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金, 随着 x 的增大, C' 同样增大、而 C_{44} 减小, 结果导致 A 随 x 的增大单调减小, C' 和 C_{44} 因而对它们相稳定性随成分的变化都具有重要意义. 两种合金体系 G 和 E 对 x 的变化趋势与其 $C'-x$ 曲线相同, 说明 Si 和 Ge 掺杂均能提高 Co_2CrGa 合金 L2_1 相多晶弹性模量, 从而有利于促进体系相稳定性. 0 K 下, 各四元合金组分同样具有 L2_1 相稳定结构. 结合图 3 理论结果, 可推测磁无序的增大也将会导致该相相对 D0_{22} 相的电子总能逐渐增大, 最终高于后者. 在不考虑能量其他温度依赖性因素的情况下, 当这些四元合金随温度的降低, 逐渐由 PM 转变到 FM 状态的过程中, 磁有序化则反过来最终导致 L2_1 相的电子总能低于 D0_{22} 相, 从而有助于其发生 $\text{D0}_{22}\text{-L2}_1$ 的 RMT 行为.

3.5 电子结构

为了探讨 FM 和 PM 状态下 Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金 L2_1 和 D0_{22} 相相对稳定性的电子结构机理, 分别计算了它们总电子态密度 (DOS) 及 Co, Cr 和 Z 原子的局域 DOS, 如图 8 所示. 这里, 对于 D0_{22} 相, DOS 计算采用各合金 L2_1 相相同的晶格体积; 参考图 3 计算结果, 对于 $Z = \text{Ga}$ 的合金, $c/a = 1.2$, 而 $Z = \text{Si}$ 和 Ge 的合金均有 $c/a = 1.3$. 根据 Jahn-Teller 不稳定性效应^[24,43], 费米面附近自旋向下 DOS 越多, 说明该体系相对能量越高, 则越不稳定. 因此, 本文重点分析费米面附近的 DOS.

在各 FM 合金的费米面附近 (图 8(a), (e) 和 (i)), L2_1 相自旋向上的总 DOS 均出现了一个显著的峰值, 而自旋向下 DOS 非常小, 自旋极化率均超过 90%, 证实其 L2_1 相的确具有接近半金属性. 此外, 相比 D0_{22} 相, 3 种合金 L2_1 相自旋向下的 DOS 均更小, 对应 L2_1 相能量则相对更低、体系更加稳定, 因此该立方相对应着它们的基态结构. 在各 PM 合金的费米面附近, L2_1 相的总 DOS 均具有明显的峰值. 然而, 在 D0_{22} 相, 该峰发生劈裂,

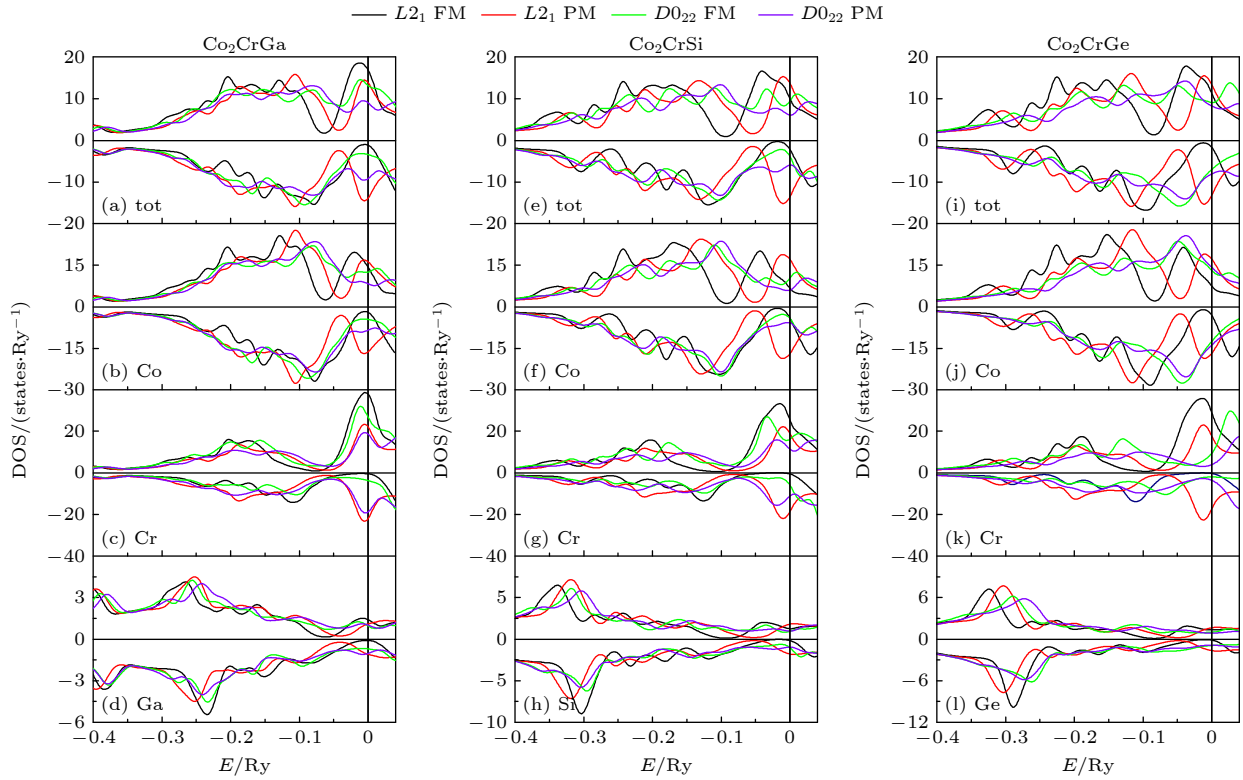


图 8 FM 和 PM 状态下 L_{21} -和 D_{022} - Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金电子总态密度 (DOS) 及 Co, Cr 和 Z 原子局域 DOS 的对比: (a)–(d) $Z = \text{Ga}$; (e)–(h) $Z = \text{Si}$; (i)–(l) $Z = \text{Ge}$

Fig. 8. Total electronic density of states (DOS) and local density of states of Co, Cr and Z atoms of the Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) alloys with both the FM and PM L_{21} and D_{022} phases: (a)–(d) $Z = \text{Ga}$; (e)–(h) $Z = \text{Si}$; (i)–(l) $Z = \text{Ge}$.

分布于此处的 DOS 被重新分布在更高或更低能量轨道上, 结果导致费米面附近形成一个赝带隙, 该处的 DOS 相对 L_{21} 相明显减少, 能量相对更低. 因此, 3 种 PM 合金具有 D_{022} 相稳定结构.

当 Co_2CrZ 合金随温度的升高逐渐由 FM 转变到 PM 状态的过程中, 在费米面附近, L_{21} 相自旋向下的 DOS 均会增多, 则体系能量相对升高 (图 3), 对应着 C' (图 6) 也会发生软化, 说明磁无序度的增大逐渐削弱了合金 L_{21} 相的相对稳定性, 促进了合金发生四方晶格变形. 在不考虑能量其他温度依赖性因素的情况下, 根据 Jahn-Teller 不稳定性效应^[43], 我们证实了, 磁无序度的增大有利于 Co_2CrZ 合金 D_{022} 相的电子总能低于 L_{21} 相, 从而发生 L_{21} - D_{022} 的正常 MT; 反过来, 磁有序度的增大则有利于其 L_{21} 相的电子总能低于 D_{022} 相, 导致 D_{022} - L_{21} 的 RMT 行为出现.

对比 Co, Cr 和 Z 原子的局域 DOS, 发现合金 Co_2CrZ 总 DOS 随晶格和磁有序结构的变化主要源于 Co 和 Cr 原子, 尤其 Co 原子, 其贡献似乎最大. 对于 Z 原子, 由于其在费米面附近 DOS 相

对较少, 因此对合金总 DOS 及其随晶格和磁有序结构的变化影响不大.

4 结 论

采用第一性原理 EMTO-CPA 方法, 本文系统计算研究了 0 K 下, 磁无序和合金化影响 Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金基态性质、弹性常数、电子总能、及电子结构的规律性及物理机理. 得出结论如下:

1) 0 K 下, L_{21} 相 Co_2CrZ 三元和 $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$, $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ 四元合金晶格常数、体弹性模量、磁矩和弹性常数均与理论和实验值基本吻合; FM 下合金总磁矩 μ_{tot} 主要来源于 Cr 和 Co 原子, PM 下只有 Cr 原子具有局域磁矩;

2) FM 下各合金具有 L_{21} 稳定结构, 随 y 的增大, L_{21} 相电子总能相对逐渐增大, 由低于转变到高于 D_{022} 相, 因此, 当 $y \geq 0.1(0.2)$ 时, $Z = \text{Si}$ 和 $\text{Ge}(Z = \text{Ga})$ 的化学计量比合金则具有 D_{022} 相稳定结构;

3) 随 y 的增大, 3 种 Co_2CrZ 合金 L_{21} 相四方剪切弹性模量 C' 均不断软化, 表明在力学角度上,

磁无序也有利于它们发生四方晶格变形;

4) 分析 Co_2CrZ 合金电子态密度发现, 磁无序影响它们 L_{21} 和 D_{022} 相相对稳定性的电子结构机理可归因于 Jahn-Teller 不稳定性效应;

5) 对于 L_{21} 相 $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ 和 $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ 四元 FM 合金, 随 x 的增大, μ_{tot} 均按照 Slater-Pauling 定律单调增大, C 同时也都变硬, 表明 Si 和 Ge 掺杂均有利于增强 Co_2CrGa 合金 L_{21} 相力学稳定性, 从而抑制了其四方晶格变形的发生.

参考文献

- [1] Heusler F 1903 *Deut. Phys. Ges.* **5** 219
- [2] Ram S, Kanchana V 2013 *AIP. Conf. Proc.* **1512** 1102
- [3] Algethami O A, Li G T, Liu Z H, Ma X Q 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 058102 (in Chinese) [Algethami O A, 李歌天, 柳祝红, 马星桥 2020 物理学报 **69** 058102]
- [4] Zhan K, Zhang K, Wang J J, Yu J, Wu S X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 127101 (in Chinese) [赵昆, 张坤, 王家佳, 于金, 吴三械 2011 物理学报 **60** 127101]
- [5] Krenke T, Acet M, Wassermann E F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 174413
- [6] Du Y, Wang W H, Zhang X M, Liu E K, Wu G H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 147304 (in Chinese) [杜音, 王文洪, 张小明, 刘恩克, 吴光恒 2012 物理学报 **61** 147304]
- [7] Terada M, Fujita Y, Endo K 1974 *J. Phys. Soc.* **36** 620
- [8] Ritcey S P, Dunlap R A 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 2050
- [9] Li Y, Xin Y, Chai L, Ma Y Q, Xu H B 2010 *Acta. Mater.* **58** 3655
- [10] Guezlane M, Baaziz H, Ei Haj Hassan F, Charifi Z, Djaballah Y 2016 *J. Magn. Magn. Mater.* **414** 219
- [11] Hirata K, Xu X, Omori T, Nagasako M, Kainuma R 2015 *J. Alloys Compd.* **642** 200
- [12] Rai D P, Thapa R K 2012 *J. Alloys Compd.* **542** 257
- [13] Liu C Q, Li Z, Zhang Y L, Huang Y S, Ye M F, Sun X D, Zhang G J, Gao Y M 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 211903
- [14] Shinpei F, Shoji I, Setsuro A 1989 *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** 3657
- [15] Manfred W, Jian L, Corneliu C 2001 *Scr. Mater.* **40** 2393
- [16] Xu X, Omori T, Nagasako M, Okubo A, Umetsu R Y, Kanomata T, Ishida K, Kainuma R 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 164104
- [17] Hirata K, Xu X, Omori T, Kainuma R 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **500** 166311
- [18] Umetsu R Y, Okubo A, Xu X, Kainuma R 2014 *J. Alloys Compd.* **588** 153
- [19] Bentouaf A, Mebsout R, Aissa B 2019 *J. Alloys Compd.* **77** 1062
- [20] Odaira T, Xu X, Miyake A, Omori T, Tokunaga M, Kainuma R 2018 *Scr. Mater.* **153** 35
- [21] Hu Q M, Li C M, Yang R, Kulkova S E, Bazhanov D I, Johansson B, Vitos L 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144112
- [22] Li C M, Luo H B, Hu Q M, Yang R, Johansson B, Vitos L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 024201
- [23] Sun K C, Liu S, Gao R R, Shi X Y, Liu H Y, Luo H Z 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 137101 (in Chinese) [孙凯晨, 刘爽, 高瑞瑞, 时翔宇, 刘何燕, 罗鸿志 2021 物理学报 **70** 137101]
- [24] Li C M, Zhang Y, Feng W J, Huang R Z, Gao M 2020 *Phys. Rev. B* **101** 054106
- [25] Vitos L, Abrilsosv I A, Johansson B 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 156401
- [26] Gyorff B L 1972 *Phys. Rev. B* **5** 2382
- [27] Dutta B, Bhandary S, Ghosh S, Sanyal B 2012 *Phys. Rev. B* **86** 024419
- [28] Li C M, Hu Q M, Yang R, Johansson B, Vitos L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094201
- [29] Hu Y F 2020 *M. S. Dissertation* (Shenyang: Shangyang Normal University)(in Chinese) [胡岩菲 2020 硕士学位论文 (沈阳: 沈阳师范大学)]
- [30] Zhang Y 2021 *M. S. Dissertation* (Shenyang: Shangyang Normal University)(in Chinese) [张扬 2021 硕士学位论文 (沈阳: 沈阳师范大学)]
- [31] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [32] Vitos L 2007 *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers* (London: Springer-Verlag) pp98–121
- [33] Seema K, Kumar R 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* **377** 70
- [34] Ram S, Chauhan M R, Agarwal K, Kanchana V 2011 *Phil. Mag. Lett.* **91** 545
- [35] Umetsu R Y, Okubo A, Xu X, Kainuma R 2014 *Journal of Alloys and Compounds* **588** 153
- [36] Chen X Q, Podloucky R, Rogl P 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 113901
- [37] Bai Z Q, Lu Y H, Shen L, Ko V Han G C, Feng Y P 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 093911
- [38] Rai D P, Shankar A, Sandeep, Ghimire M P, Thapa R K 2012 *Material Science Research India* **9** 155
- [39] Li C M, Hu Q M, Yang R, Johansson B, Vitos L 2015 *Phys. Rev. B* **91** 174112
- [40] Umetsu R Y, Kobayashi K, Kainuma R, Yamaguchi Y, Ohoyama K, Sakuma A, Ishida K 2010 *J. Alloys Compd.* **499** 1
- [41] Galanakis I, Dederichs P H 2002 *Phys. Rev. B* **66** 174429
- [42] Roy T, Pandey D, Chakrabarti A 2016 *Phys. Rev. B* **93** 184102
- [43] Ayuela A, Enkovaara J, Ullakko K, Nieminen E M 1999 *J. Phys. Condens. Matter.* **11** 2017

First-principles study of magnetic disordering and alloying effects on phase stability and elastic constants of Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) alloys^{*}

Yang Shun-Jie Li Chun-Mei[†] Zhou Jin-Ping

(College of Physical Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

(Received 6 December 2021; revised manuscript received 24 January 2022)

Abstract

Using the exact Muffin-Tin orbital method combined with the coherent potential approximation, the effects of magnetic disordering and alloying effects on the phase stability of L2_1 - and D0_{22} - Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) alloys are systematically investigated at 0 K in the present work. It is shown that at 0 K, the lattice parameter, bulk modulus, magnetic moments, and elastic constants of the studied L2_1 alloys are in line with the available theoretical and experimental data. In the ferromagnetic state, these alloys possess L2_1 structure; with the magnetic disordering degree (y) increasing, the energy of the phase increases relatively and finally turns from lower than D0_{22} phase to higher than D0_{22} phase. As a result, when $y \geq 0.1$ (0.2), then $Z = \text{Si}$ and Ge ($Z = \text{Ga}$) alloys are stabilized by the D0_{22} phase. With y increasing, the tetragonal shear elastic modulus ($C' = (C_{11} - C_{12})/2$) also turns soft, indicating that the magnetic disordering is conducive to the lattice tetragonal deformation in the three alloys from both the energetic view and the mechanical view. The electronic origination of the magnetic disordering effect on the stabilities of the L2_1 and D0_{22} phases can be ascribed to the Jahn-Teller instability effect. In the FM L2_1 - $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ and L2_1 - $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ quaternary alloys, with x increasing, the total magnetic moment increases monotonically according to the Slater-Pauling rule, and C' also stiffens, reflecting that the adding of Si and Ge can promote the mechanical stability of L2_1 - Co_2CrGa alloy, thereby depressing the lattice tetragonal deformation.

Keywords: first-principles calculation, phase stability, elastic constants, Co_2CrGa alloy

PACS: 62.20.de, 63.20.dk, 71.20.-b, 81.30.Kf

DOI: 10.7498/aps.71.20212254

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12174269).

[†] Corresponding author. E-mail: cmli@syu.edu.cn