

CoOsCrGe的结构相变、磁性、半金属性及电子性质的第一性原理计算

吴 浩

兰州交通大学数理学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年5月6日; 录用日期: 2025年6月12日; 发布日期: 2025年6月20日

摘 要

哈斯勒合金是一类极具特色的多元多结构金属间化合物, 而具有铁磁半金属特性的哈斯勒合金凭借在自旋电子学领域展现出独特的优势, 成为自旋电子器件的关键材料。本研究聚焦新型四元哈斯勒合金 CoOsCrGe, 系统探究其相变特性与半金属行为。研究发现, CoOsCrGe合金在立方相状态下呈现显著半金属特性。同时, 该合金的四方相与立方相存在较大的能量差值, 且四方畸变程度达1.32, 为马氏体相变的发生提供了条件。除此之外, CoOsCrGe合金的居里温度高达996.48 K, 远超室温环境要求。CoOsCrGe优异的特性使其有望成为性能突出的新型功能材料。本研究成果为开发新型功能材料, 提供了坚实的理论设计依据。

关键词

磁性, 居里温度, 相变, 半金属性

First-Principles Calculations on the Structural Phase Transition, Magnetism, Half-Metallicity and Electronic Properties of CoOsCrGe

Hao Wu

School of Mathematics and Sciences, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: May 6th, 2025; accepted: Jun. 12th, 2025; published: Jun. 20th, 2025

Abstract

Heusler alloys are a kind of multi-element and multi-structural intermetallic compounds with distinctive features. The Heusler alloys with ferromagnetic half-metallic properties have shown unique advantages in the field of spintronics and thus become the key materials for spintronic devices. This research focuses on the novel quaternary Heusler alloy CoOsCrGe and systematically explores its phase transition characteristics and half-metallic behavior. It is found that the CoOsCrGe alloy exhibits remarkable half-metallic properties in the cubic phase state. Meanwhile, there is a large energy difference between the tetragonal phase and the cubic phase of this alloy, and the degree of tetragonal distortion reaches 1.32, which provides conditions for the occurrence of martensitic phase transition. Besides, the Curie temperature of the CoOsCrGe alloy is as high as 996.48 K, far exceeding the requirements of room temperature environment. The excellent properties of CoOsCrGe make it expected to become a new functional material with outstanding performance. The results of this research provide a solid theoretical design basis for the development of new functional materials.

Keywords

Magnetism, Curie Temperature, Phase Transition, Half-Metallicity

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

哈斯勒合金凭借独特的晶体结构与原子占位模式, 展现出极为丰富的磁性与功能特性, 成为材料科学领域的研究热点。这类合金不仅具备半金属铁磁性、铁磁形状记忆效应、热电效应以及磁致伸缩效应等丰富的物理现象, 在多领域展现出巨大的应用潜力。其中, 半金属铁磁特性尤为引人注目。该类材料在费米能级处呈现近乎 100% 的自旋极化率, 这种高度自旋极化特性使其成为自旋电子器件研发的理想候选材料[1]。四元哈斯勒合金以 LiMgPdSn 为结构原型, 其空间群为 $F-43m$, 并且含有 4d 和 5d 过渡金属的四元哈斯勒合金其带隙宽度显著增加, 有效提升了半金属态的稳定性[2][3]。除此之外, 四元哈斯勒合金相比于二元、三元哈斯勒合金降低了原子无序度引起的能量损耗。近年来, 理论计算与实验研究共同推动了四元哈斯勒合金的发展。如 Jin 等人对 CoFeCrSi 和 CoFeCrGe 进行研究, 发现这两种哈斯勒合金均表现出半金属特性[4]。以及 Berri 等人研究哈斯勒合金 CoMnCrSb, 其在费米能级处表现出 100% 自旋极化率, 具有半金属特性[5]。实验方面, Venkateswara 等人采用电弧熔炼法制备的 CoRuMnSi 合金在室温条件下具有稳定的半金属特性[6]。为了探究具有多种物理特性的新型功能材料, 我们对四元哈斯勒合金 CoOsCrGe 进行了详细研究。

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 系统探究四元 Heusler 合金 CoOsCrGe 的结构、半金属特性、磁性行为及结构相变规律。首先确定 CoOsCrGe 的基态, 对原子构型以及磁性进行计算, 确定其基态。通过计算四方变形过程中的能量变化, 分析材料发生马氏体相变的可能性。最后, 结合能带结构与态密度分析, CoOsCrG 的半金属特性。本研究通过为具有多种特性的新型功能材料开发提供了理论依据。

2. 计算方法

本文使采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法，运用 Vienna ab-initio Simulation Package (VASP)软件，对 CoOsCrGe 的结构稳定性、相变、磁性及电子结构展开系统研究[7]。理论计算中，对于电子交换关联作用采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函修正的广义梯度近似(GGA)进行描述。离子实与价电子的相互作用采用投影缀加平面波(PAW)赝势进行处理[8] [9]。在计算时考虑过渡金属 *d* 轨道及主族元素 *p* 轨道的电子关联效应，各元素的价电子构型分别为 $3d^74s^2$ 、 $5d^66s^2$ 、 $3d^54s^1$ 、 $4s^24p^2$ 。在计算参数的设置中，平面波截断能被设置为 800 eV。同时，采用 Monkhorst-Pack 方案构建 $11 \times 11 \times 11$ 的 *k* 点网格进行布里渊区积分[10]。为确保几何结构弛豫的精确性，对结构优化过程实施严格的收敛控制，能量收敛精度设定为 1×10^{-8} eV，原子受力收敛标准为 0.01 eV/Å。在探究立方结构的力学稳定性时，本研究采用应力 - 应变法对弹性张量进行计算分析。为保证计算结果的可靠性与准确性，将应变幅度严格控制在 0.005 的范围内。基于立方晶系的对称性特征，原本 21 个独立的弹性常数被简化为 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 。最终，通过 Born 准则对其进行评估判定，以此确定 CoOsCrGe 四元哈斯勒合金立方结构的力学稳定性。

3. 结果和讨论

3.1. CoOsCrGe 的结构

为了保证计算结果的准确性，对截断能和 *k* 点进行了收敛测试计算，计算结果见图 1。在能量变化小于 0.001 eV/atom 变化区间中，选择了相应的平面波截止能量即 800 eV 以及 *k* 点 $11 \times 11 \times 11$ 。这些参数的选择确保了物质在研究条件下的精确收敛。

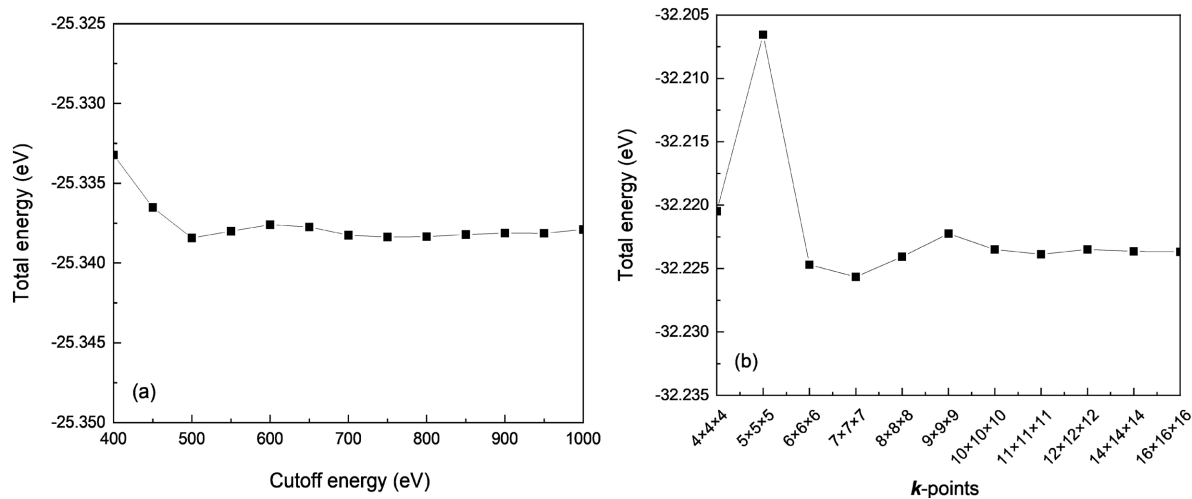


Figure 1. (a) and (b) are the cut-off energy and *k*-point convergence tests for CoOsCrGe respectively
图 1. (a)和(b)分别为 CoOsCrGe 的截断能和 *k* 点收敛性测试

Table 1. Atomic site occupation of the Heusler alloy CoOsCrGe
表 1. 哈斯勒合金 CoOsCrGe 的原子占位

相	4A (0, 0, 0)	4B (0.25, 0.25, 0.25)	4C (0.5, 0.5, 0.5)	4D (0.75, 0.75, 0.75)
type I 型	Co	Os	Cr	Ge
type II 型	Co	Cr	Os	Ge
type III 型	Os	Co	Cr	Ge

四元哈斯勒合金具有三种不同的原子占位，具体见表 1。对 CoOsCrGe 的三种不同原子占位的体积与能量的关系进行计算，确定最稳定构型，结果见图 2。CoOsCrGe 的 type II 构型在平衡体积附近具有最低的能量，因此 CoOsCrGe 的 type II 构型最稳定为基态。

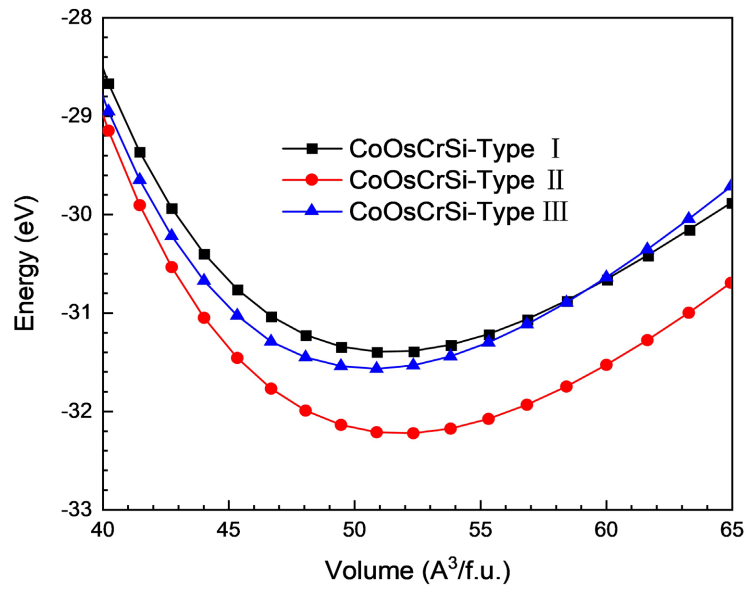


Figure 2. The E-V curves of three different atomic site occupation types of CoOsCrGe
图 2. CoOsCrGe 三种不同原子占位类型的 E-V 曲线

为确定 CoOsCrGe 的相稳定性磁性基态，在 type II 原子占位构型的基础上对 CoOsCrGe 的铁磁(FM)、顺磁(PM)和反铁磁(AFM)性进行计算，结果见图 3。CoOsCrGe 的铁磁性能量低于顺磁和反铁磁性的能量。结果表明 CoOsCrGe 的磁性基态为铁磁相。

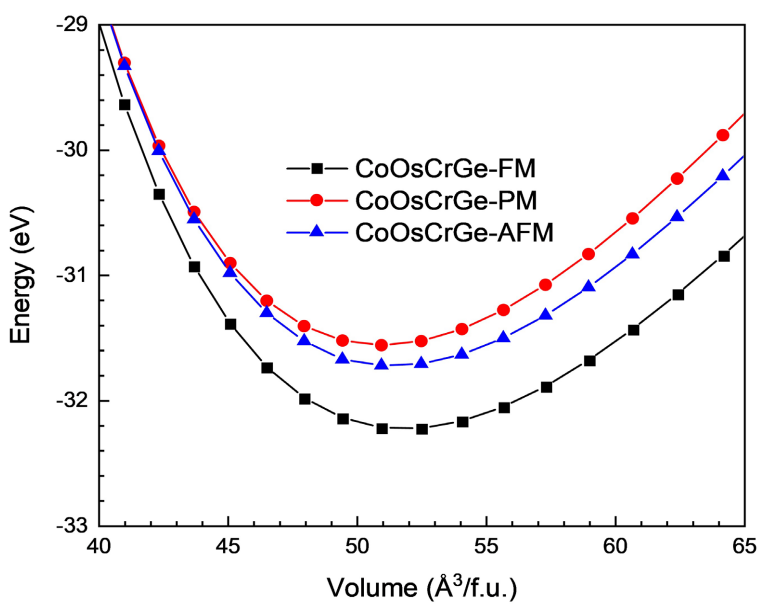


Figure 3. The E-V curves of CoOsCrGe under ferromagnetic, paramagnetic and antiferromagnetic phases
图 3. CoOsCrGe 在铁磁、顺磁和反铁磁相下的 E-V 曲线

力学性质的计算结果见表 2，立方相的 Born 准则为[11]：

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, \\ C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{12} < B < C_{11} \end{aligned} \tag{1}$$

哈斯勒合金 CoOsCrGe 的弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 满足立方相的 Born 准则，这表明 CoOsCrGe 满足力学稳定性判据，CoOsCrGe 在力学上具有良好的稳定性，能够有效抵抗外力引起的形变。

Table 2. The elastic constants, lattice constant (a) and formation enthalpy (ΔH) of CoOsCrGe
表 2. CoOsCrGe 的弹性常数、晶格常数(a)和生成焓(ΔH)

化合物	C_{11}	C_{12}	C_{44}	a	ΔH
CoOsCrGe	316.97	251.02	137.61	5.88	-6.53

四元哈斯勒合金的生成焓为[12]：

$$\Delta H(XX'YZ) = H(XX'YZ) - H(X) - H(X') - H(Y) - H(Z), \tag{2}$$

ΔH 和 H 分别为形成焓和固体单体焓。热力学稳定性可以通过 ΔH 是否为负值来判断。CoOsCrGe 生成焓的计算结果见表 2。其生成焓的数值小于零，在实验上具有可合成性。

此外，居里温度(T_C)可通过平均场近似计算[13]：

$$2\Delta E/3x = K_B T_C, \tag{3}$$

ΔE 是反铁磁相和铁磁相之间的能量差， K_B 是玻耳兹曼常数。通过公式(3)可以得到 CoOsCrGe 的居里温度为 996.48 K，远超过室温。

3.2. CoOsCrGe 的四方相变

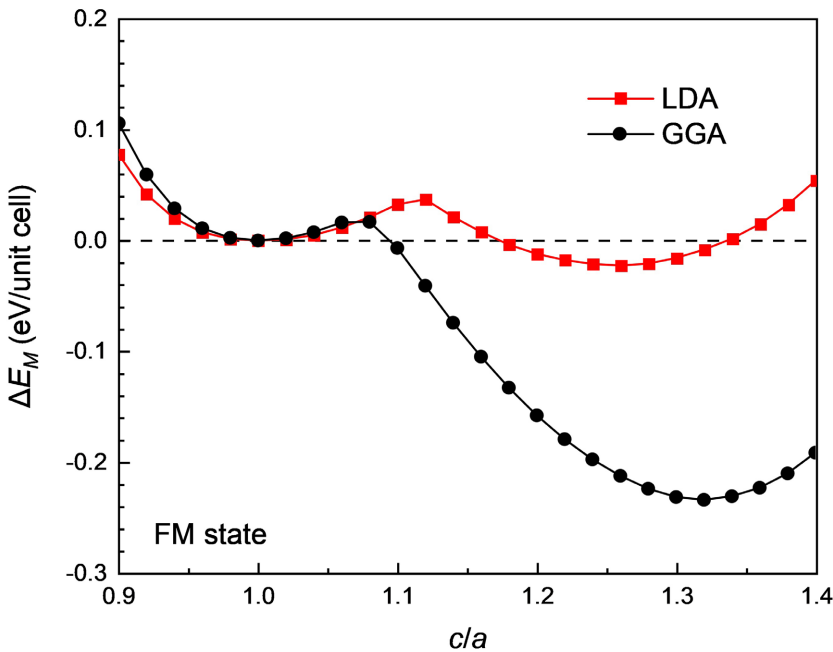


Figure 4. CoOsCrGe alloy martensitic phase energy varies with c/a , with the result of local density approximation in red and that of generalized gradient approximation in black

图 4. CoOsCrGe 合金马氏体相能量随 c/a 变化。红色为局域密度近似计算结果，黑色为广义梯度近似结果

本研究采用贝恩路径对 CoOsCrGe 的四方变形展开了深入探究。在材料发生马氏体相变，需同时满足两个条件：其一，马氏体相与奥氏体相之间应存在能量差，为 ΔE_M ；其二，材料必须呈现出四方畸变 c/a 。

对 CoOsCrGe 在四方变形过程中所发生的能量变化进行了计算，结果见图 4。当四方畸变 c/a 的取值为 1 时，CoOsCrGe 处于奥氏体相，此时对应的能量差 ΔE_M 为 0，为局部能量最小值。而随着四方畸变逐步增大，CoOsCrGe 的能量会在 $c/a = 1.32$ 处达到最小值。基于上述能量变化特征，由此可以推断出 CoOsCrGe 哈斯勒合金的马氏体相更倾向于形成四方结构，这一结论为深入理解该合金的相变行为及结构特性提供了重要依据。在对哈斯勒合金的马氏体相变研究中，为了更深入地探究 CoOsCrGe 的四方畸变路径，我们采用局域密度近似(LDA)对该合金的四方畸变情况进行了详细计算。计算结果见图 4 中的红色曲线所示，从图中可以清晰地看到，CoOsCrGe 的能量最小值处于 $c/a = 1.26$ 处，与采用广义梯度近似计算的四方畸变相差不大。

除此之外，对 CoOsCrGe 发生四方畸变后的态密度展开了计算，来探究 CoOsCrGe 马氏体相变的内在机理，计算结果见图 5。在相变过程中，过渡金属原子间的 d 电子发生杂化，这种杂化作用有效降低了各峰值之间的能差，使局部峰值变化趋于平滑。将相变后的态密度与图 6 中 CoOsCrGe 立方相的态密度进行对比，可以明显观察到自旋上升态与自旋下降态的密度分布对称性显著增强。与此同时，四方畸变使得过渡金属原子中 d 电子的局部性被削弱，进而导致合金四方结构中的态密度分布更为分散。这种分散性带来的直接结果是，相变后的态密度图中费米能级附近的尖峰现象明显减少。费米能级上态密度的降低，提高了晶体的稳定性，产生了 Jahn-Teller 效应。

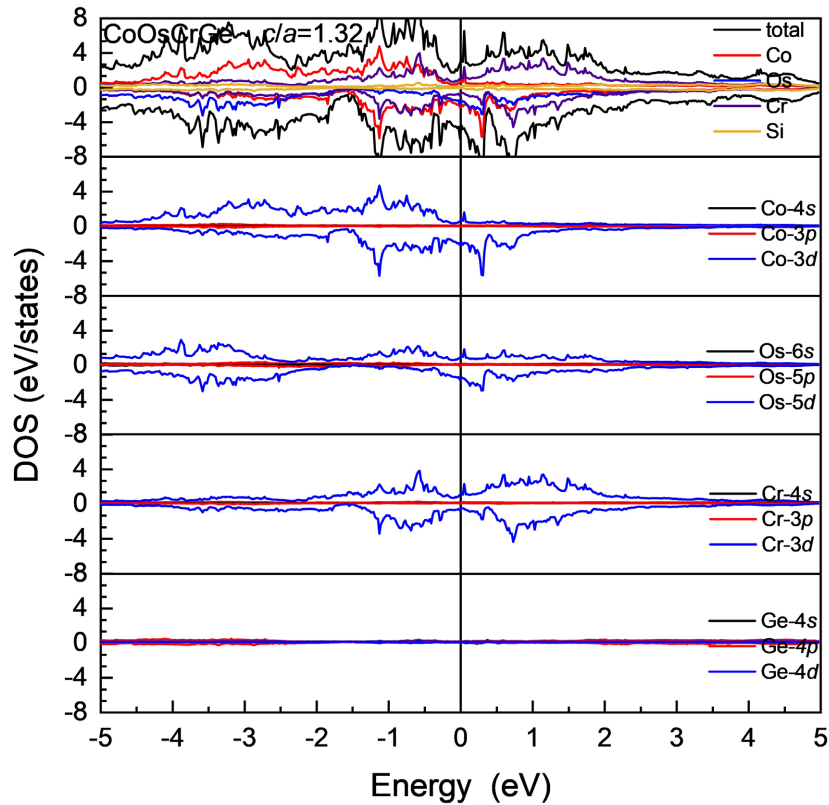


Figure 5. The total density of states and the partial density of states of the tetragonal structure of CoOsCrGe
图 5. CoOsCrGe 四方结构的总态密度与分波态密度

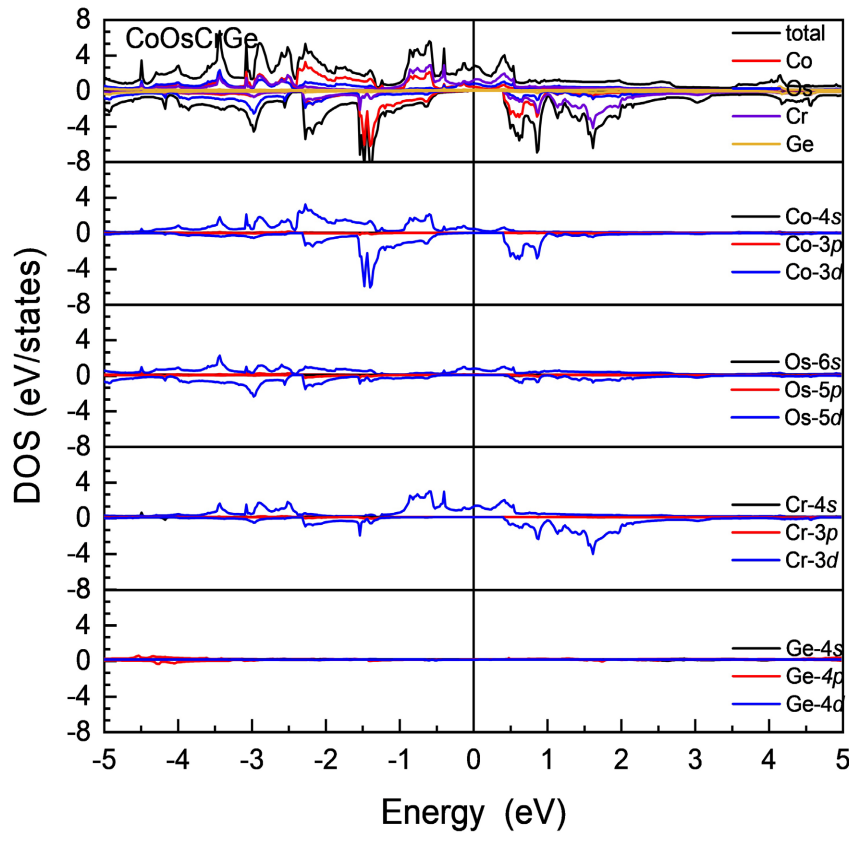


Figure 6. The projected density of states of CoOsCrGe
图 6. CoOsCrGe 的总态密度和分波态密度

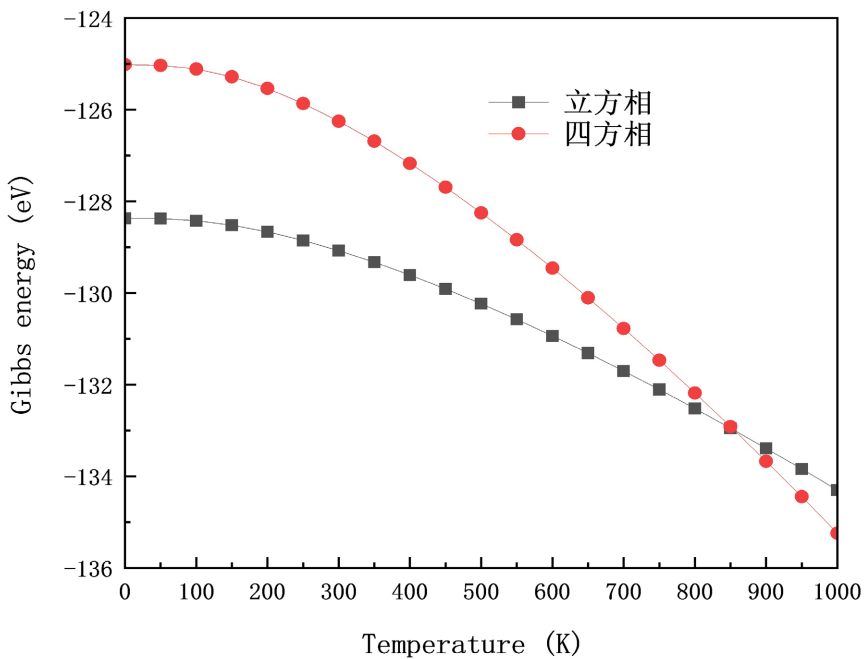


Figure 7. The Gibbs free energy of the cubic and tetragonal structure of CoOsCrGe
图 7. CoOsCrGe 立方相和四方相的吉布斯自由能

相变温度为立方相和四方相的吉布斯自由能差为零时的温度[14]。基于此，我们针对 CoOsCrGe 的立方相和四方相，在不同温度条件下分别开展了吉布斯自由能的计算工作，CoOsCrGe 的相变温度为 850.6 K。同时，依据计算所得的数据绘制了 $\Delta G(T)$ 曲线，结果见图 7。

3.3. CoOsCrGe 的半金属特性

对 CoOsCrGe 的能带和态密度展开了相应计算，探究合金的半金属特性，计算结果见图 8。在未考虑电子关联效应时，发现该合金的自旋向上能带与费米能级相交，这一现象使得在费米能级处产生了非零的态密度状态，自旋向下能带以及对应的电子态密度在费米能级处展现出了明显的带隙。此外，经过测算，哈斯勒合金 CoOsCrGe 的磁矩为 $3 \mu_B$ ，这一数值符合 Slater-Pauling 规则，即 $M_t = Z_t - 24$ [15]。此时哈斯勒合金 CoOsCrGe 具备半金属特性。随后，进一步考虑电子关联效应了，针对合金中的 Co、Os、Cr 元素分别加 U 进行计算，所选取的 U 值依次为 2.5、2.2 和 2.5 [16]。对哈斯勒合金 CoOsCrGe 能带的计算结果则见图 8 中虚线。除此之外，对合金的自旋极化率进行计算，结果虽然大于 90%，但经过 U 值修正后的哈斯勒合金 CoOsCrGe 已不再满足半金属特性的要求。由于 U 值对 d 轨道局域电子有着显著影响，在将 U 值引入后，哈斯勒合金 CoOsCrGe 的 d 轨道电子变得更为局域化，其能带宽度随之减小，自旋向下的能带也向上发生了移动，使半金属性所依赖的能带消失。

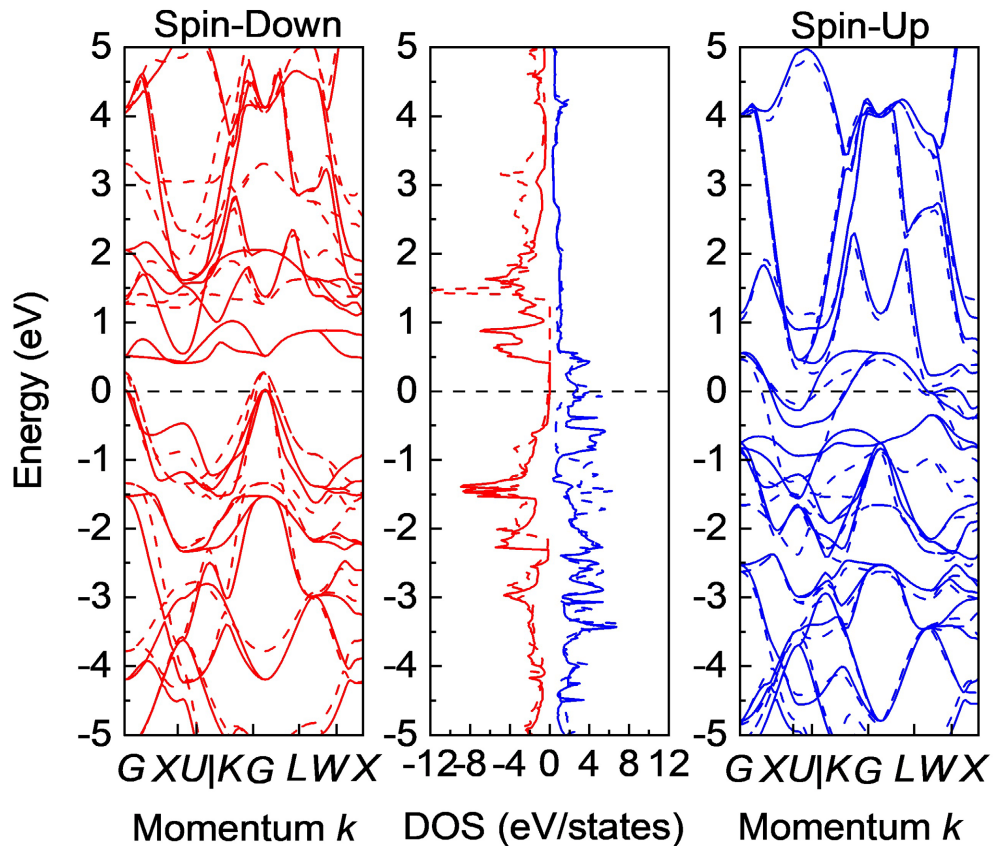


Figure 8. Band structure and total density of states of CoOsCrGe, with dashed line for U-corrected result and solid line for result without U

图 8. CoOsCrGe 的能带结构及总态密度，虚线为加 U 修正结果，实线为未加 U 结果

除此之外，具有半金属特性哈斯勒合金其自旋极化率为 100% [17]：

$$S_P = \frac{DOS(E_F \uparrow) - DOS(E_F \downarrow)}{DOS(E_F \uparrow) + DOS(E_F \downarrow)}, \quad (4)$$

S_P 为自旋极化率, $DOS(E_F \uparrow)$ 为自旋向上电子的态密度, $DOS(E_F \downarrow)$ 为自旋向下电子态密度。

在考虑电子关联效应的情况下, 对哈斯勒合金 CoOsCrGe 采用加 U 方法进行修正后, 系统研究了缺陷和有序对其半金属特性的影响, 见图 9。通过对四种空位无序结构的态密度和能带分析发现, 所有空位无序构型均在自旋向下子能带区域出现明显的局域态峰, 这些局域态的出现直接破坏了体系的半金属特性。从能量位置和分布特征来看, CoOsCrGe 的半金属性对缺陷和有序扰动表现出较低的鲁棒性。通过公式 4 计算的自旋极化率结果进一步佐证了这一结论: Co 空位无序、Os 空位无序、Cr 空位无序和 Ge 空位无序的自旋极化率分别为 40.6%、11.3%、15.9%和 20.4%, 均显著降低, 其中 Os 空位无序的影响最为显著。CoOsCrGe 的性质主要受过渡金属原子 d 轨道电子相互作用的调控。Os 在费米面附近的电子贡献较小, 但 Os 空位无序对能带结构和态密度的影响反而更显著, 其自旋极化率降幅对比其他三种空位无序更为突出。上述结果表明, 缺陷和有序对 CoOsCrGe 的半金属性具有显著破坏作用, 其半金属特性的鲁棒性较低。

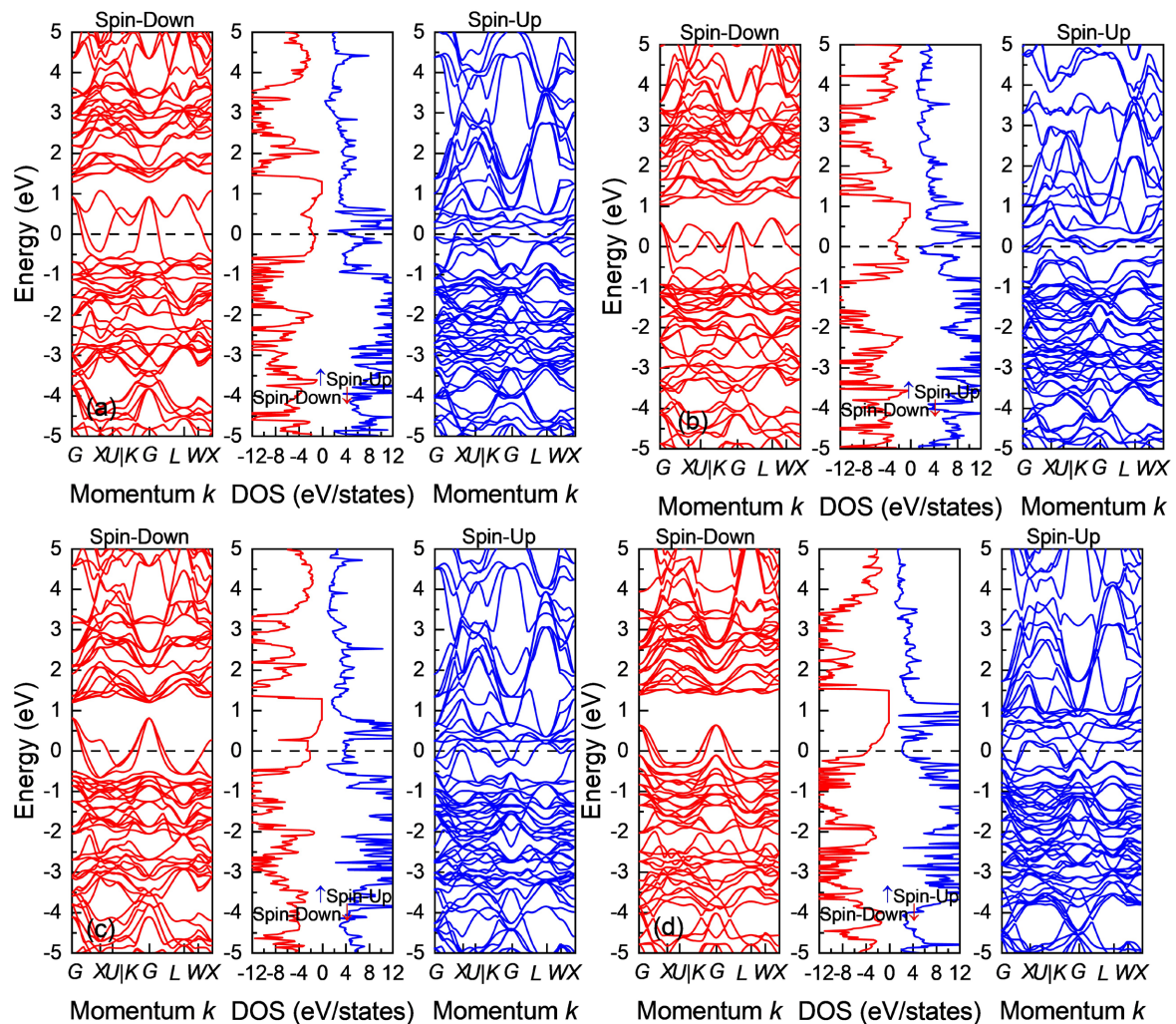


Figure 9. (a), (b), (c) and (d) represent the band structures and total densities of states of Co, Os, Cr and Ge vacancy disorders respectively

图 9. (a), (b), (c)和(d)分别为 Co、Os、Cr 和 Ge 空位无序的能带结构和总态密度

Table 3. Atomic magnetic moments (μ_B) of the Heusler alloy CoOsCrGe
表 3. 哈斯勒合金 CoOsCrGe 的原子磁矩(μ_B)

化合物	Co	Os	Cr	Ge
CoOsCrGe	1.084	-0.107	1.975	-0.006

Table 4. Atomic orbital magnetic moments (μ_B) of the Heusler alloy CoOsCrGe
表 4. 哈斯勒合金 CoOsCrGe 的原子轨道磁矩(μ_B)

原子	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>
Co	0.002	-0.007	1.090
Os	0.005	-0.018	-0.094
Cr	0.015	0.011	1.949
Ge	0.017	-0.018	-0.006

为了更深入地分析哈斯勒合金 CoOsCrGe 的电子结构进行分析, 对哈斯勒合金 CoOsCrGe 的总态密度以及分波态密度进行了计算, 结果见图 6。态密度主要由 Cr 原子、Co 原子和 Os 原子的 *d* 轨道贡献, Ge 原子对态密度的贡献可以忽略不计。结果表明, CoOsCrGe 的性质主要受过渡金属原子 *d* 轨道电子相互作用的影响。除此之外, 并对哈斯勒合金 CoOsCrGe 原子磁矩和轨道磁矩进行了计算, 来进一步分析哈斯勒合金 CoOsCrGe 磁矩的来源情况, 结果见表 3 和表 4。哈斯勒合金 CoOsCrGe 中四种原子的 *s* 和 *p* 轨道磁矩相较 *d* 轨道磁矩很小。而 Os 原子的 4*d* 轨道对总磁矩的贡献与 Co 和 Cr 原子 3*d* 轨道磁矩相比则显得很小, Os 原子和 Ge 原子对于总磁矩的贡献几乎可以忽略不计。结果表明, 哈斯勒合金 CoOsCrGe 的磁性主要有 Cr 和 Co 原子的贡献。相比之下, Os 对磁性贡献很小, 而 Ge 原子对合金磁性的贡献更是微乎其微, 几乎可以忽略不计。

在交换相互作用中 Co (A)-Co (A)、Co (A)-Cr (B)和 Cr (B)-Cr (B)起主导作用, 而 Co (A)-Os (C)、Co (A)-Ge (D)、Os (C)-Ge Os (C)、Os (C)-Ge (D)以及 Ge (D)-Ge (D)的交换相互作用值较小, 故忽略这些相互作用。正的交换相互作用表明铁磁耦合, 表明存在铁磁耦合相互作用[18]。对 CoOsCrGe 的交换耦合参数 J_{ij} 进行计算, 结果见表 5。CoOsCrGe 的交换耦合参数为正, 表明哈斯勒合金 CoOsCrGe 存在铁磁耦合相互作用。

Table 5. The exchange coupling parameter J_0 (meV) of CoOsCrGe, where the subscripts 1 and 2 represent Co and Cr atoms, respectively
表 5. CoOsCrGe 的交换耦合参数 J_{ij} (meV), 下标 1 和 2 代表 Co 和 Cr 原子

化合物	J_{11}	J_{12}	J_{22}
CoOsCrGe	0.1094	11.1368	0.9406

晶体结构中, Co 原子和 Os 原子分别位于 A 位即(0, 0, 0)处和 C 位(0.5, 0.5, 0.5)处, 呈现精确的八面体对称性。CoOsCrGe 的 *d-d* 轨道杂化见图 10。起初, 它们会发生杂化, 其 *d* 轨道会分裂成能量更高的双重简并 e_g (d_{x^2} 和 $d_{x^2-y^2}$)和三重简并 t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} 和 d_{zx})。此外, 费米能级以上还存在五个反键态, 即具有四面体对称性的 Cr 原子位于(0.25, 0.25, 0.25)处, 其双重简并 e_u 轨道和三重简并 t_{1u} 轨道。杂化轨道进一步与具有四面体对称性的 Cr 原子的双重简并 e_g 轨道和三重简并 t_{2g} 轨道杂化, 从而形成占位的成键 e_g 和 t_{2g} 轨道以及未占位的反键 e_g^* 和 t_{2g}^* 轨道。

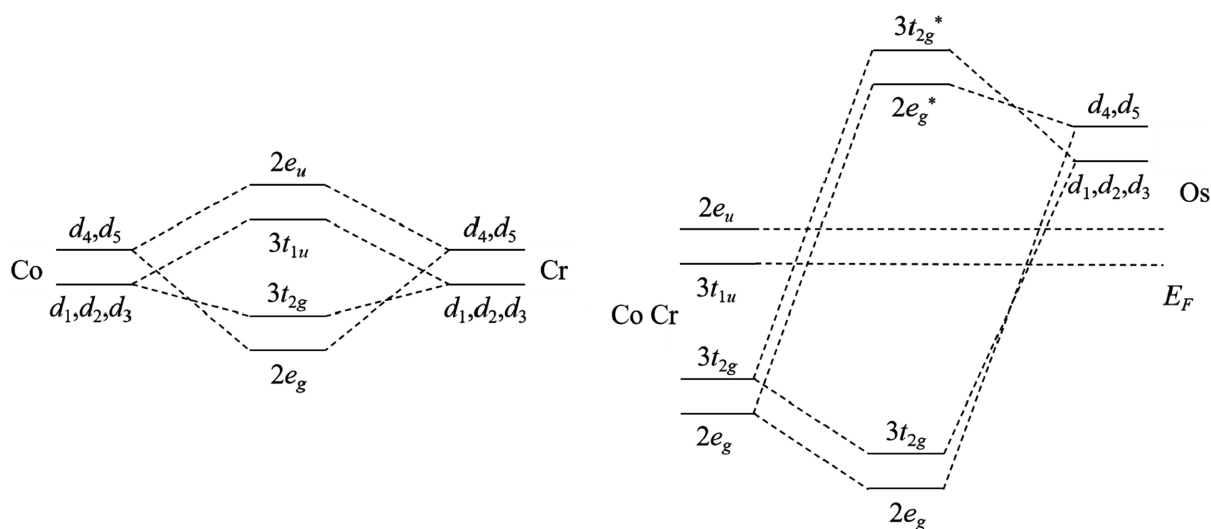


Figure 10. The d - d orbital hybridization of CoOsCrGe

图 10. CoOsCrGe 的 d - d 轨道杂化

4. 结论

本文运用第一性原理方法，针对 CoOsCrGe 的结构、相变、磁性以及半金属特性展开深入探究。CoOsCrGe 的基态为 type II 型铁磁相，采用平均场近似计算方法，得出 CoOsCrGe 的居里温度高达 996.48 K，远超室温。此外，在对 OsZrTiGe 的相变研究中发现，其四方马氏体相所具有的能量明显小于奥氏体相的能量值，并且两相之间的磁矩存在较大差距，这一现象充分展现出该合金具备磁致形状记忆合金所特有的功能特性。CoOsCrGe 具有铁磁性形状记忆效应。不考虑电子相互作用时，CoOsCrGe 的能带呈现出半金属特性，其自旋极化率能够达到 100%，且具有整数磁矩，符合 Slater-Pauling 规则。缺陷和有序对 CoOsCrGe 的半金属性具有显著破坏作用，其半金属特性的鲁棒性较低。CoOsCrGe 表现出优异的多功能特性，是新型哈斯勒合金的候选材料，在自旋电子学和形状记忆合金领域具有重要的应用潜力。

参考文献

- [1] Jourdan, M., Minár, J., Braun, J., Kronenberg, A., Chadov, S., Balke, B., *et al.* (2014) Direct Observation of Half-Metallicity in the Heusler Compound Co_2MnSi . *Nature Communications*, **5**, Article No. 3974. <https://doi.org/10.1038/ncomms4974>
- [2] Bainsla, L., Mallick, A.I., Coelho, A.A., Nigam, A.K., Varaprasad, B.S.D.C.S., Takahashi, Y.K., *et al.* (2015) High Spin Polarization and Spin Splitting in Equiatomic Quaternary CoFeCrAl Heusler Alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **394**, 82-86. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.095>
- [3] Guo, R., Liu, G., Wang, X., Rozale, H., Wang, L., Khenata, R., *et al.* (2016) First-Principles Study on Quaternary Heusler Compounds ZrFeVZ ($Z=\text{Al, Ga, In}$) with Large Spin-Flip Gap. *RSC Advances*, **6**, 109394-109400. <https://doi.org/10.1039/c6ra18873g>
- [4] Jin, Y., Kharel, P., Lukashev, P., Valloppilly, S., Staten, B., Herran, J., *et al.* (2016) Magnetism and Electronic Structure of CoFeCrX ($X=\text{Si, Ge}$) Heusler Alloys. *Journal of Applied Physics*, **120**, Article 053903. <https://doi.org/10.1063/1.4960350>
- [5] Berri, S. (2016) First-Principles Study on Half-Metallic Properties of the CoMnCrSb Quaternary Heusler Compound. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **29**, 1309-1315. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3404-7>
- [6] Venkateswara, Y., Rani, D., Suresh, K.G. and Alam, A. (2020) Half-Metallic Ferromagnetism and Ru-Induced Localization in Quaternary Heusler Alloy CoRuMnSi . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **502**, Article 166536. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166536>
- [7] Kresse, G. and Joubert, D. (1999) From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical*

- Review B*, **59**, 1758-1775. <https://doi.org/10.1103/physrevb.59.1758>
- [8] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
- [9] Blöchl, P.E. (1994) Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, **50**, 17953-17979. <https://doi.org/10.1103/physrevb.50.17953>
- [10] Monkhorst, H.J. and Pack, J.D. (1976) Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, **13**, 5188-5192. <https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>
- [11] Enamullah, and Lee, S. (2018) High-Efficient and Defect Tolerant CO₂MnSb Ternary Heusler Alloy for Spintronic Application. *Journal of Alloys and Compounds*, **765**, 1055-1060. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.295>
- [12] Kang, X. and Zhang, J. (2017) The Structural, Electronic and Magnetic Properties of a Novel Quaternary Heusler Alloy TiZrCoSn. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **105**, 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.01.016>
- [13] Gencer, A., Surucu, O., Usanmaz, D., Khenata, R., Candan, A. and Surucu, G. (2021) Equiatomic Quaternary Heusler Compounds TiVFeZ (Z=Al, Si, Ge): Half-Metallic Ferromagnetic Materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **883**, Article 160869. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160869>
- [14] 宋婷. 哈斯勒型 Mn₂RuZ(Z=Si, Ge, Sn)合金的结构相变及其高压物性的模拟研究[D]: [博士学位论文]. 兰州: 兰州理工大学, 2017.
- [15] Fecher, G.H., Kandpal, H.C., Wurmehl, S., Felser, C. and Schönhense, G. (2006) Slater-Pauling Rule and Curie Temperature of CO₂-Based Heusler Compounds. *Journal of Applied Physics*, **99**, Article 08J106. <https://doi.org/10.1063/1.2167629>
- [16] Zhang, C., Huang, H., Wu, C., Zhu, Z., He, Z. and Liu, G. (2020) GGA and GGA Plus U Study of Half-Metallic Quaternary Heusler Compound CoCrScSn. *Frontiers in Physics*, **8**, Article 232. <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.00232>
- [17] Boldin, A.M. (2015) Analysis of Spin Polarization in Half-Metallic Heusler Alloys. *Macalester Journal of Physics and Astronomy*, **3**, Article 3.
- [18] Liu, J., Wei, X., Chang, W. and Tao, X. (2022) Structural Stability, Electronic, Magnetic and Thermoelectric Properties for Half-Metallic Quaternary Heusler Alloys CrLaCoZ. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **163**, Article 110600. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110600>