

Cr₂MC(M=Al, Ga) 的电子结构、弹性和热力学性质的第一性原理研究*

杨则金¹⁾ 令狐荣锋²⁾ 程新路³⁾ 杨向东³⁾

1) (浙江工业大学理学院, 杭州 310023)

2) (贵州师范学院物理与电子科学学院, 贵阳 550018)

3) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2011 年 10 月 18 日收到; 2011 年 11 月 11 日收到修改稿)

本文使用第一性原理的 GGA/RPBE 方法研究了 Cr₂MC(M=Al, Ga) 的电子结构、弹性和热力学性质. 研究发现两个化合物的体积压缩性几乎相同, 并且证实了在 0—50 GPa 范围内 *c* 轴始终较 *a* 轴更难以压缩并且结构始终是稳定的. 通过对内坐标的研究发现了 Cr₂AlC 中 Cr 离子的内坐标始终大于 Cr₂GaC 中 Cr 离子的内坐标. 使用准谐德拜模型得到的体弹模量在 0 GPa 下随着温度的升高而减小, 而在 300 GPa 下则随着温度的升高而增大. 对德拜温度的研究发现 Cr₂GaC 的值小于 Cr₂AlC 的值, 而对热膨胀系数、Grüneisen 参数、熵和热容的计算发现 Cr₂GaC 的值大于 Cr₂AlC 的值. 对电子结构的分析发现 Cr₂GaC 的 *s* 和 *p* 电子在费米能级处的值大于 Cr₂AlC 的 *s* 和 *p* 电子的值, 而其他离子的电子分布几乎一致.

关键词: 第一性原理, 电子结构, 弹性, 热力学性质

PACS: 63.20.dk, 62.20.D-, 65.40.-b

1 引言

三元层状陶瓷材料 ($M_{n+1}AX_n$, MAX) 自从上世纪 60 年代发现以来^[1] 就因具有独特的力学、热学和电学性能而逐渐的引起了人们的关注, 这类化合物的化学式通常被写为 $M_{n+1}AX_n$, 这里 *n* 可取 1—3, 其中 *M* 为过渡族金属元素, *A* 主要为 IIIA 或 IVA 族元素, *X* 为 C 或 N 原子, 简称为 MAX. 迄今已发现有 60 多种化合物拥有 MAX 结构^[2], 同属于 $P6_3/mmc$ 的空间群. 近些年, 随着对该系列化合物的合成技术和方法的不断改进^[3], MAX 化合物已逐渐的成为了研究的热点. 该系列化合物已展示出金属般的优良的热电性能、良好的塑性、较小的硬度、抗热震温度高和低密度; 同时又具备陶瓷的耐氧化、耐腐蚀、大的拉伸强度、高熔点以

及良好的热稳定性, 因而已在众多领域中展示出了巨大的应用前景和发展潜力.

Cr₂AlC 是近几年研究的热点物质, Schneider^[4], Walter^[5] 和 Li^[6] 等先后使用磁控溅射方法合成了 Cr₂AlC 薄膜. 另外, Cr₂AlC 粉末已通过烧结^[7] 和熔盐^[8] 的方法成功合成. Schuster 等^[9] 使用电弧熔炼技术合成得到 Cr₂AlC 粉末, 但是该项技术较难大规模推广. 近期, 很多工作^[10–19] 合成了 Cr₂AlC, 但是合成的纯度不高, 通常包含着 Cr₇C₃, Cr₂Al^[11,14–16,18] 等物质. Tian 等^[20] 实验测量了 Cr₂AlC 的压缩变形行为, 发现了 Cr₂AlC 的脆性和延展性的转变温度约为 700—800 °C. Hettlinger 等^[21] 实验测量了 Cr₂AlC 的热电和弹性性质. Ying 等^[22] 实验研究了 Cr₇C₃ 杂质对 Cr₂AlC 的力学性质和热电性质的影响. Zhou 等^[23] 实验测

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974139, 10964002, 11104247, 11176020)、贵州省科学技术基金 (批准号: 黔科合 J 字 [2009]2066 号和 LKS[2009]07)、贵州省高层次人才科研条件特助项目 (批准号: TZJF-2008 年 -42 号) 和浙江省教育厅科研项目 (批准号: Y201121807) 资助的课题.

† E-mail: yzjscu@163.com

量了 Cr_2AlC 的热学参数随温度的变化趋势. Manoun 等^[24] 实验测量了 Cr_2AlC 的压缩行为. Ying 等^[17] 实验合成和测量了高纯 Cr_2AlC 的力学性质. Tian 等^[11] 合成和测量了 Cr_2AlC 的热电性质. Xiao 等^[25] 合成并研究了 Cr_2AlC 的热稳定性. Lin 等^[13] 使用原位热压固液反应合成了 Cr_2AlC . Cr_2GaC 由于和 Cr_2AlC 具有相近的元素组成也逐渐得到了人们的重视, Sun 等^[19] 使用脉冲放电烧结技术合成了 Cr_2GaC 粉末. Etzkorn 等^[26] 使用金属熔体技术合成了 Cr_2GaC 等几个含 Ga 元素的化合物. Manoun 等^[27] 实验测量了 Cr_2GaC 的晶体结构、物态方程和体弹模量, 并与几个含 Ga 元素的化合物做了比较.

理论上, Manoun 等^[24] 计算了 Cr_2AlC 的压缩行为, 发现 a 轴较 c 轴更易压缩. Cover 等^[28] 计算了 Cr_2AlC 在常压下的力学性质, 包括弹性常数等. Schneider 等^[4] 计算了 Cr_2AlC 的电子态密度和结合能, 由于计算方法本身的精度所限和 Cr_2AlC 顺磁、铁磁和反铁磁之间很小的能量差异, 因此并不能精确确定反铁磁和顺磁结构的能量. Jia 等^[29] 计算了 Cr_2AlC 的电子态密度和能带结构以及介电常数等物理参数. Sun 等^[30] 计算了 Cr_2AlC 的弹性性质. Manoun 等^[24] 研究了 Cr_2AlC 的体积和轴向压缩性. Music 等^[31] 使用两个新旧版本的投影缀加平面波势能函数和全电子势能函数方法计算了 Cr_2AlC 的电子态密度. Schneider 等^[32] 使用从头算研究了 Cr_2AlC 薄膜的弹性性质. Sun 等^[33] 理论研究了 Cr_2AlC 剪切应变的电子结构. Music 等^[34] 研究了 Cr_2AlC 的电子结构和剪切模量. Leaffer 等^[35] 理论研究了 Cr_2AlC 的拉曼散射光谱. Sun^[36] 对 MAX 相化合物做了一个非常详细的总结和展望. Dahlqvist 等^[37] 理论研究了 Cr_2AlC 在常压下的稳定性. Sun 等^[19] 报道了使用脉冲放电沉积合成 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 等 MAX 相化合物的研究进展. Emmerlich 等^[38] 系统的研究了 Cr_2AlC 等 9 个 MAX 相化合物的轴向压缩性.

虽然 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 具有优良的热电性能并且在众多领域中具有较大的应用潜力, 但是对其高温高压下的热力学性质和弹性性质的研究至今也未见报道, 并且已报道的文献中也存在着较大的分歧^[24,39]. 基于此, 本文采用第一性原理方法研究了 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的轴向压缩性、电子结构、

热力学性质和弹性性质等. 首次得到了 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的热膨胀系数、德拜温度、Grüneisen 参数、晶格振动熵和热容等热力学物理量随外界压力和温度变化的关系. 同时, 我们也首次研究了 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的绝热、等温体弹模量和高压下的弹性性质. 另外, 我们还计算了 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的电子态密度和能带结构. 第一性原理方法是精确和可靠的理论方法, 使用该方法已得到一系列重要的成果^[40-52], 特别是使用该方法发现了金属钠在 200 万大气压下将转变为“透明”的宽带隙绝缘体^[49], 这一发现对经典高压理论提出了挑战, 为高压理论的进一步发展带来了契机^[53,54].

2 计算方法

本文在计算中采用了平面波赝势密度泛函理论方法. 电子间的交换关联作用选择了广义梯度近似^[55,56](GGA-RPBE), 离子实和价电子之间的相互作用采用了 Vanderbilt 超软赝势^[57]. 所使用的离子的电子组态为 C $2s^22p^2$, Al $3s^23p^1$, Cr $3s^23p^6 3d^54s^1$, Ga $3d^{10}4s^24p^1$, 对布里渊区进行积分采用 Monkhorst-Pack 方法^[58], 对布里渊区进行采样所选用的 k 点为 $10 \times 10 \times 2$. 为了消除 pulay-stress 的影响, 计算中采用有限基组校正, 平面波基函数的截断能量为 350 eV. 在几何优化中, 采用的是 BFGS 算法, 当每个原子的能量变化小于 5.0×10^{-6} eV, 最大应力变化小于 0.02 GPa, 最大位移变化小于 5.0×10^{-4} Å 时认为自洽达到收敛. 全部计算工作使用 CASTEP 软件完成^[59,60].

3 结果与讨论

3.1 物态方程和轴向压缩性

Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的空间结构相同, 所属的空间群均为 $P6_3/mmc$ (194), 每个单包中有 8 个原子, Cr 原子位于 $(1/3, 2/3, u)$, Al 和 Ga 原子位于 $(1/3, 2/3, 3/4)$, 碳原子位于 $(0, 0, 0)$. 因此晶体的稳定结构由晶包参数 a 和 c 以及内坐标参数 u 确定. 本文计算得到的结果与实验测量和其他理论结果符合较好, 见表 1. 本文计算得到的体积压缩性、轴向压缩性和内坐标的移动列于图 1, 从图 1(a) 中可以看出当前的体积压缩性与实验测量的 Cr_2AlC ^[24,39,61]

和 Cr_2GaC ^[27,39] 的值符合较好, 另外, 从图中也可以看出计算得到的 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的压缩性几乎相同. 图 1(b) 中反映出 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 具有相同的变化规律, 即 c 轴均比 a 轴更难以压缩, 这一结论与文献 [24,39] 对 Cr_2AlC 的报道一致, 但却与

文献 [27,39] 对 Cr_2GaC 的报道相反. 比较分析发现 Cr_2AlC 的轴向压缩性差异比 Cr_2GaC 的要小很多. 另外, 我们的研究发现 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 中 Cr 离子的内坐标均随压力不断增大, 并且 Cr_2AlC 中 Cr 离子的内坐标始终大于 Cr_2GaC 中 Cr 离子的

表 1 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的晶包参数 (Å), 泊松比 σ , 体弹模量 B (GPa) 及其一阶导数 B' (GGA/PAW 代表 Generalized Gradient Approximation/Projector)

Cr_2AlC	Exp.	PAW	RPBE
a	2.86 ^[70] , 2.857 ^[70] , 2.863 ^[11] , 2.857 ^[24,39,61] , 2.854 ^[9] , 2.858 ^[23] , 2.8605 ^[17] , 2.8571 ^[68] , 2.86. ^[32]	2.848 ^[62] , 2.849 ^[38] , 2.842 ^[35] , 2.85 ^[4] , 2.84 ^[4] , 2.87 ^[4]	2.8519
c	12.82 ^[70] , 12.844 ^[70] , 12.814 ^[11] , 12.81 ^[24,39,61] , 12.82 ^[9] , 12.808 ^[23] , 12.8266 ^[17] , 12.8208 ^[68] , 12.87 ^[32]	12.72 ^[62] , 12.849 ^[38] , 12.69 ^[35] , 12.82 ^[29] , 12.72 ^[4] , 12.68 ^[4] , 12.82 ^[4]	12.7729
B	165 ^[39] , 165±2 ^[24,61] , 298/650°C ^[32] , 248/0°C ^[32] , 212/1200°C ^[32]	193 ^[68] , 235 ^[31] , 252 ^[71] , 193 ^[72] , 226 ^[30] , 221 ^[38] , 225 ^[4] , 230 ^[4] , 227 ^[4]	181.35
B'	4.1±0.1 ^[24,61] , 165 ^[68]		4.31
σ	0.153 ^[11] , 0.2 ^[21] , 0.236 ^[32]	0.236 ^[30] , 0.192 ^[29]	0.19
Cr_2GaC	Exp.	PAW	RPBE
a	2.858 ^[13] , 2.884 ^[27] , 2.891 ^[27] , 2.86 ^[70] , 2.866 ^[9] , 2.844 ^[4] , 2.9008 ^[26] , 2.893 ^[26] , 2.886 ^[39]	2.88 ^[73]	2.8859
c	12.818 ^[13] , 12.62 ^[27] , 12.63 ^[27] , 12.82 ^[70] , 12.825 ^[9] , 12.857 ^[4] , 12.632 ^[26] , 12.665 ^[26] , 12.645 ^[39]	12.61 ^[73]	12.6161
B	188±5 ^[27] , 188 ^[39]	248 ^[71]	171.96
B'	(3.6±0.3) ^[27]		4.90
σ			0.24

Augmented Wave. 理论计算均使用的 GGA 方法

内坐标, 说明在压力的作用下 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的 c 轴呈现出了一致的变化规律. 根据得到的压力 - 体积曲线拟合到三阶 Birch-Murnaghan ($P = (3/2)B[(V/V_0)^{-7/3} - (V/V_0)^{-5/3}]\{1 - (3/4)(4 - B')[(V/V_0)^{-2/3} - 1]\}$) 状态方程 (拟合精度 $R^2 > 0.9999$), 得到的 Cr_2AlC 的体弹模量及其一阶导数分别是 181.35 GPa 和 4.35, 得到 Cr_2GaC 的相应的值分别是 171.16 GPa 和 4.91, 与理论报道相比更接近实验测量, 见表 1. 本文计算得到的零温零压下 Cr_2GaC 的内坐标为 0.08376, 与实验测量值 0.08527^[26] 相一致; 计算得到的零温零压

下 Cr_2AlC 中 Cr 离子的内坐标为 0.08432, 与理论报道 0.086^[29], 0.0846^[38], 0.0847^[62] 相一致. 根据得到的原包体积, 我们计算得到了 Cr_2GaC 的密度为 6.78 g/cm³, 与理论报道的^[26] 6.7 g/cm³ 相一致. 我们计算得到的 Cr_2AlC 的密度为 5.28 g/cm³, 与理论报道结果 5.22901^[29], 5.24^[30], 5.229^[11] 和 5.2^[23] 相一致, 也与实验测量值 5.14^[20], 5.1^[15], 5.17^[22], 5.24^[21], 5.21^[11], 5.17^[17] 和 5.29^[17] 相符合. 据此就保证了本文计算的热弹性质的精确性和可靠性.

近年来对三元层状陶瓷化合物的轴向压缩性的研究已经成为了研究的热点, 通过对晶体轴向压

缩性的研究有助于更深入的了解轴向原子间成键变化. 在大多数情况下 c 轴比 a 轴更易压缩, 本文使用第一性原理得到的结果表明 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的 a 轴均比 c 轴更易压缩, 并且两个化合物的体积压缩性几乎相同. 由于 Al 和 Ga 属于同族元素因此可以推断 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 应当具有相近的体积压缩性和相同的轴向压缩性. 为了精确描述 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的轴向压缩性和内坐标移动, 我们对理论计算的结果进行了拟合 ($R^2 > 0.9999$, R 是关联系数):

Cr_2GaC

$$\begin{aligned}
 u &= 0.08375 + 2.23687 \times 10^{-4}P \\
 &\quad - 3.32788 \times 10^{-6}P^2 + 2.04382 \times 10^{-8}P^3 \\
 &\quad + 6.15385 \times 10^{-11}P^4, \\
 a/a_0 &= 1.0 - 0.00212P + 2.58246 \times 10^{-5}P^2 \\
 &\quad - 2.42898 \times 10^{-7}P^3 + 8.98186 \times 10^{-10}P^4, \\
 c/c_0 &= 0.99996 - 0.00154P + 2.36805 \times 10^{-5}P^2 \\
 &\quad - 3.58245 \times 10^{-7}P^3 + 2.51279 \times 10^{-9}P^4;
 \end{aligned}$$

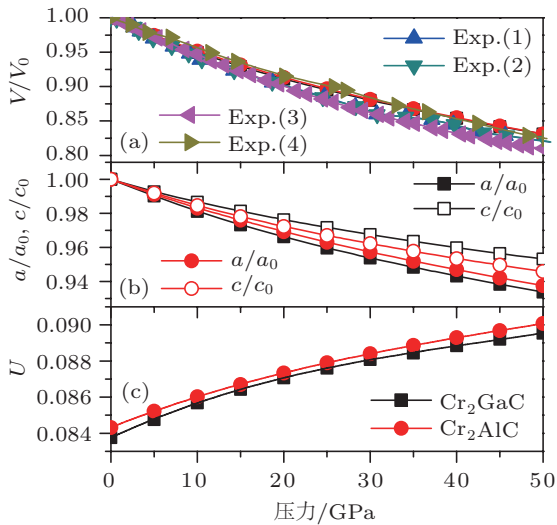


图1 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 的体积压缩性, 轴向压缩性和内坐标移动, 理论结果与实验测量相符合 Exp. (1)^[24], Exp. (2)^[61], Exp. (3)^[39] 和 Exp. (4)^[27]

Cr_2AlC

$$\begin{aligned}
 u &= 0.08433 + 1.8973 \times 10^{-4}P \\
 &\quad - 2.28786 \times 10^{-6}P^2 + 1.72028 \times 10^{-8}P^3 \\
 &\quad - 2.70396 \times 10^{-11}P^4, \\
 a/a_0 &= 0.99999 - 0.00187P + 2.02981 \times 10^{-5}P^2 \\
 &\quad - 2.17541 \times 10^{-7}P^3 + 1.18843 \times 10^{-9}P^4,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 c/c_0 &= 1 - 0.00174P + 2.12111 \times 10^{-5}P^2 \\
 &\quad - 2.10668 \times 10^{-7}P^3 + 9.25257 \times 10^{-10}P^4.
 \end{aligned}$$

其中 a_0 和 c_0 是零温零压下的晶包参数.

3.2 弹性性质

弹性性质与固体材料的许多基本性质密切相关, 弹性常数可以用来判断晶体结构的稳定性以及用来计算固体材料的其他力学性质. 我们计算得到的弹性常数列于表 2 和图 2(计算过程中所选用的应变步长为 0.003, 每个应变循环 6 步), 本文的计算结果与文献报道的符合较好. 根据弹性稳定性判断标准^[63],

$$\begin{aligned}
 C_{12} > 0, \quad C_{33} > 0, \\
 (C_{11} - C_{12})/2 > 0, \quad C_{44} > 0, \\
 (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0,
 \end{aligned} \tag{1}$$

可以得出 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 在 0—50 GPa 的范围内结构均是稳定的.

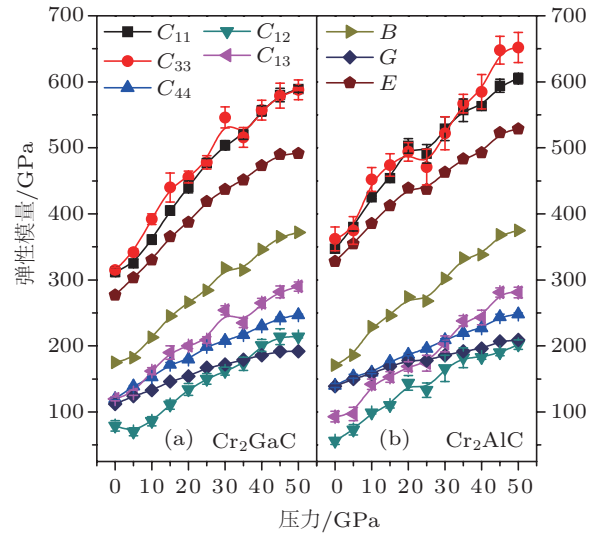


图2 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 的弹性模量随着压力的变化关系

从图 2 中可以看出 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的五个弹性常数均随着压力的增大而增大, C_{11} 和 C_{33} 在零压下数值比较接近, 随着压力的不断增大, C_{11} 和 C_{33} 的数值仍然比较接近并且表现出了较大的波动. 另外三个弹性常数 C_{12} , C_{13} 和 C_{44} 随着压力的不断增大呈现出不断增大的趋势, 在零温零压下, Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的弹性常数值的大小顺序为 $C_{44} > C_{13} > C_{12}$, 而随着压力的不断增大, C_{13} 出现了大于 C_{44} 的情况. 另外, C_{11} 和 C_{33} 的变化

较能代表晶包纵向的变化, 而 C_{44} 较能代表横向变化, 由此也可以得出 c 轴更难以压缩的结论. 当前计算的体积弹性模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E (计算方法与文献 [47] 报道的一致) 均随着压力的增大而增大, 其变化顺序为 $E > B > G$. 另外, 本文计算得到 Cr_2AlC 的体弹模量为 171 GPa, 与实验测量得到的结果符合较好, 优于已报道的理论计算结果, 详见表 2. 根据 Pugh^[64] 引入的判断材料脆性和延展性的方法 (即当 $B/G < 1.75$ 时表现为脆性, 否则表现为延展性) 可知 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的 B/G 值分别为 1.23 和 1.56, 均表现出不同程度的脆性.

3.3 热力学性质

使用准谐德拜模型^[65], 我们详细计算了 Cr_2MC ($M=\text{Al}, \text{Ga}$) 的热力学性质, 计算过程见文献 [44]. 等温体弹模量 B 和绝热体弹模量 B_S 是固体材料中常用的物理量, 它可以反映材料的强度等信息. 我们计算得到的结果列于图 3 和图 4. 从图 3 中可以看出 Cr_2MC ($M=\text{Al}, \text{Ga}$) 的等温体弹模量 B 和绝热体弹模量 B_S 均随着压力的升高而增大. 从图 4 中可以看出 Cr_2MC ($M=\text{Al}, \text{Ga}$) 的等温体弹模量 B 和绝热体弹模量 B_S 在 0 GPa 下均随着温度的升高而减小, 而在 300 GPa 下则随着温度的升高而增大. 从图 4(a) 中进一步可看出在 0 GPa 下 Cr_2AlC 的等温体弹模量 B 和绝热体弹模量 B_S 均大于 Cr_2GaC 的 B 和 B_S (比如在零压和零温下, Cr_2GaC 的弹性模量 B 为 175.17 GPa, 而在零压和 3000 K 下, 其值为 85.23 GPa, 而相应的 Cr_2AlC 的值分别为 181.75 GPa 和 119.69 GPa,

均大于前者), 而在图 4(b) 则出现了与图 4(a) 中刚好相反的情形 (当压力升高到 300 GPa 时, Cr_2GaC 的弹性模量 B 在零温和 3000 K 下分别为 1211.11 GPa 和 1337.32 GPa, 而相应的 Cr_2AlC 的值分别为 1132.16 GPa 和 1175.58 GPa, 均小于前者). 另外, 从图 4(a) 中可以看出在 0 GPa 与低温下 Cr_2AlC (以及 Cr_2GaC) 的等温体弹模量 B 和绝热体弹模量 B_S 之间的差异很小, 但是随着温度的升高 B 与 B_S 之间的差异逐渐变大 (比如在 0 GPa 和 273 K 下, Cr_2AlC 的 B 和 B_S 分别为 179.76 GPa 和 181.13 GPa, 而在 0 GPa 和 3000 K 下相应的值分别为 119.69 GPa 和 147.95 GPa). 图 4(a) 进一步揭示了 Cr_2AlC 与 Cr_2GaC 之间等温体弹模量 B (以及绝热体弹模量 B_S) 在低温下差异较小, 在高温下差异较大 (比如在 0 GPa 和 0 K 下, Cr_2AlC 与 Cr_2GaC 的 B 分别为 181.75 GPa 和 175.17 GPa, 而在 0 GPa 和 3000 K 下对应的值分别为 119.69 GPa 和 85.23 GPa). 在图 4(b) 中 300 GPa 的作用下, Cr_2MC ($M=\text{Al}, \text{Ga}$) 的等温体弹模量 B 和绝热体弹模量 B_S 之间的差异随着温度的升高缓慢的增大 (比如在 300 GPa 和 273 K 下, Cr_2GaC 的 B 和 B_S 分别为 1214.44 GPa 和 1214.86 GPa, 而当温度升高到 3000 K 时相应的值分别为 1337.32 GPa 和 1353.43 GPa). 另外, 从图 4(b) 中还可以看出低温下 Cr_2MC ($M=\text{Al}, \text{Ga}$) 两个化合物之间体弹模量 (包括 B 和 B_S) 的差距远大于图 4(a) 中低温下的差距. 总之, 从图 3 和图 4 中可以发现在高温下体弹模量的变化要明显大于在低温下的变化, 并且在高压下体弹模量随着温度的变化趋势与低压下随着温度的变化趋势刚好相反.

表 2 使用 GGA/RPBE 方法得到的 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 的弹性模量 (GPa). 理论计算均使用的 GGA 方法. B 和 G 通过 Voigt-Reuss-Hill 近似得到.

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{13}	B	G	E
Cr_2GaC	312	315	120	79	120	175	112	277
PAW ^[28]	312	325	128	81	139	185	114	283
Cr_2AlC	347	362	140	56	93	171	139	328
PAW ^[72]	384	382	147	79	107	193	148	
PAW ^[28]	365	369	140	84	102	186	138	
PAW ^[30]	396	382	173	117	156	226 ^[30,62]	145	358
PW91 ^[29]	344	332	153	67	95	170	132	315
PAW ^[67]						203		
Exp.						139 ^[67]	138 ^[21] 165 ^[68]	116 ^[15] 105 ^[21,68] 288 ^[11] 245 ^[21]

固体的德拜温度与物体的许多性质密切相关,比如比热和熔点等等.我们使用准谐德拜模型得到的德拜温度随着温度和压力变化的关系列于图 5.从图 5(a)中可以看出 Cr_2AlC 的德拜温度在任何情况下都始终大于 Cr_2GaC 的值,而且两者都展示出了相同的变化规律,即随着压力的增大而迅速增大,随着温度的增大缓慢的减小.图 5(b)揭示了德拜温度在固定的压力下随着外界温度的变化趋势, Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的德拜温度在 0 GPa 下随着温度的增大而逐渐减小,在高压下随着温度的增大减小的趋势变缓,并且 Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的差异也逐渐变大.我们计算得到的零温零压下的德拜温度分别是 Cr_2GaC 的 662.1 K 和 Cr_2AlC 的 849.82 K,与理论计算的 Cr_2AlC 的 644 K^[21], 735 K^[29] 和 774 K^[30] 相一致,也与实验测量的 589 K^[21], 732 K^[66] 和 673 K^[67] 相一致.

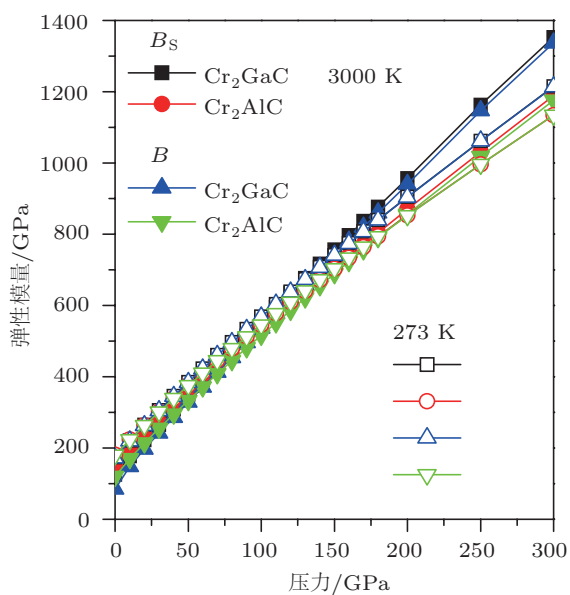


图 3 在 273 K 和 3000 K 的温度下 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 的体弹模量随着压力的变化关系

热膨胀系数可以反映材料的热膨胀属性.我们计算的热膨胀系数列于图 6.从图中可以看出 Cr_2GaC 的热膨胀系数始终大于 Cr_2AlC 的值.从图 6(a)中可以看出,热膨胀系数在恒温下随着压力的增大而减小,并且在低压下(约 50 GPa 以内)变化较快,在高压下趋近于一个常数.从图 6(b)中可以看出,在恒压下热膨胀系数随着温度的升高而增大,并且在低温下(约 500 K 以下)变化的幅度要远大于在高温下的幅度,而在高压下热膨胀

系数几乎不再随着温度的变化而变化.另外,随着压力的不断增大,热膨胀系数在高压下也趋近于一个常数,表明强大的压力已使固体物质形成了非常致密的结构,温度效应已经不再明显了.从图 6 中我们不难发现,热膨胀系数在低温和低压下变化最为敏感.而在高压下(如 300 GPa) Cr_2AlC 和 Cr_2GaC 的热膨胀系数几乎完全相同.由此可以得出压力对热膨胀系数的影响要大于温度对热膨胀系数的影响.当前计算得到的 Cr_2AlC 的热膨胀系数在 273, 300, 1000 K 时的值分别为 $(1.35, 1.4, 2.17) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 与理论报道的室温值^[22] $0.97 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 和 1000 K 的 $1.33 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 相符合,也与实验测量^[22] 的 $1.25 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 相一致.

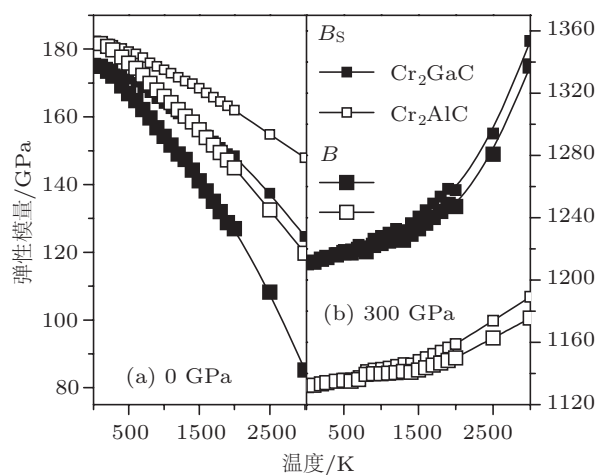


图 4 在 0 GPa 和 300 GPa 的压力下 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 的体弹模量随着温度的变化关系

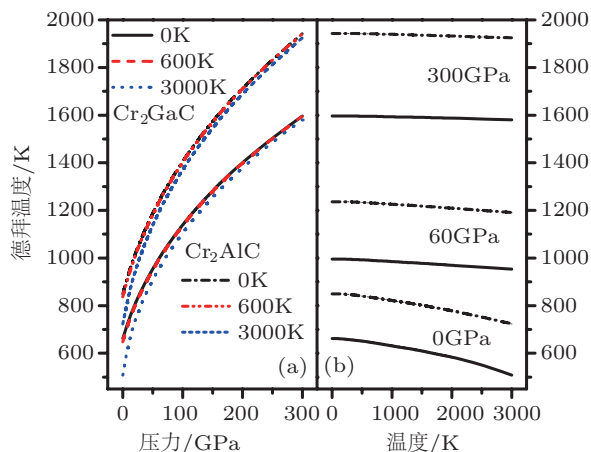


图 5 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 的德拜温度随着压力和温度的变化关系

我们计算得到的 Grüneisen 参数随着压力的增大而减小,随着温度的升高而增大,见图 7.从图中可以看出 Cr_2GaC 的结果始终大于 Cr_2AlC 的结果,

并且在低压和高温下的变化较为明显. 从图 7(a) 中可以看出, 两个化合物的 Grüneisen 参数在不同的恒温下随压力变化的差异并不明显, 从图 7(b) 中也可以看出在高压下两个化合物的 Grüneisen 参数差异减小并且几乎不再随着温度的升高而增大, 而是一个常量. 我们计算得到的零温零压下的 Grüneisen 参数是 2.056, 与理论报道 [68] 的 1.99 一致.

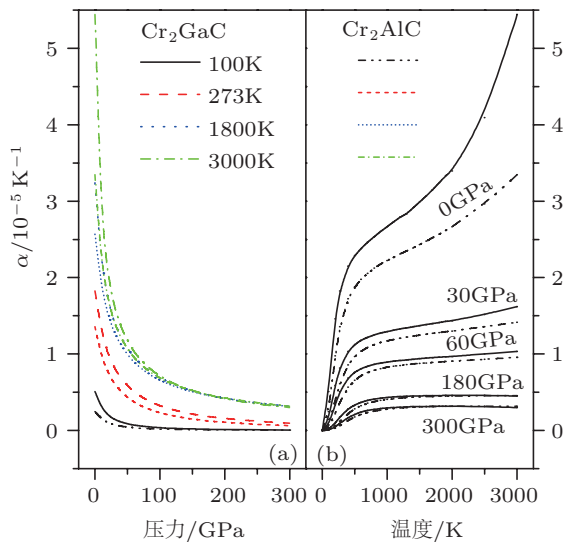


图 6 Cr₂GaC 和 Cr₂AlC 的热膨胀系数随着压力和温度的变化关系

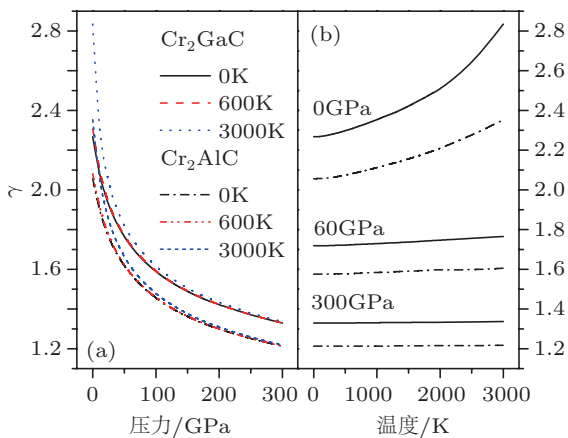


图 7 Cr₂GaC 和 Cr₂AlC 的 Grüneisen 参数随着压力和温度的变化关系

熵是热力学中一个非常重要的物理量, 由熵的变化可以判断物体受热振动的变化情况. 我们计算得到的熵列于图 8. 从图 8 中可以看出熵随着压力的增大而减小, 随着温度的升高而增大. 并且 Cr₂GaC 的熵始终大于 Cr₂AlC 的结果. 从图 8(a)

中可以看出, 当温度保持不变时, 熵在低压下的变化要大于在高压下的变化, 从图 8(b) 中可以看出, 熵随着温度变化非常明显. 另外从图 8 中也可以看出在高温和高压下熵的变化趋势保持不变.

图 9 是计算得到的热容随着温度和压力的变化关系. 图 9(a) 和 (b) 是当温度保持不变 (100 K, 273 K, 600 K, 1800 K, 3000 K) 时 Cr₂GaC 和 Cr₂AlC 的热容 C_V 和 C_P 随着压力变化的关系. 总的来说, 当温度保持不变时 C_V 和 C_P 随着压力的增大而减小, 并且 Cr₂GaC 的热容始终大于 Cr₂AlC 的热容, 但是在高温下两者之间的差异减小. 图 9(c) 和 (d) 是 Cr₂GaC 和 Cr₂AlC 的热容 C_V 和 C_P 在恒压下的温度变化曲线. 图 9(c) 反映的是 C_V 在不同压力 (0 GPa, 60 GPa, 300 GPa) 下的温度变化曲线, 我们发现 C_V 在高温下趋近于一个常数值, 即 Dulong-Petit 极限, 但是在高压下达到该极限的温度升高. 图 9(d) 的 C_P 在 0 GPa 时并不趋近于一个常数值, 而在高压下仍然趋近于一个常数值 (约 100 J/mol⁻¹K⁻¹), 与图 9(c) 的结论一致. 当前计算得到的 Cr₂AlC 的热容 C_P 在 273 K 时的值为 64.91 J/(mol·K), 在 600 K 时的值为 92.94 J/mol·K, 1500 K 时的值为 106.1 J/mol·K, 与理论报道 [22] 的 200 °C 和 1200 °C 的 96.07 J/mol·K 和 133.69 J/mol·K 相一致, 也与 25 °C 时实验测量的 89.27 J/mol·K [23] 和 84.41 J/mol·K [11] 相一致, 当前计算的 900 K 时的热容值为 99.64 J/mol·K, 比 600 °C 时的实验测量 [23] 123.86 J/mol·K 值低.

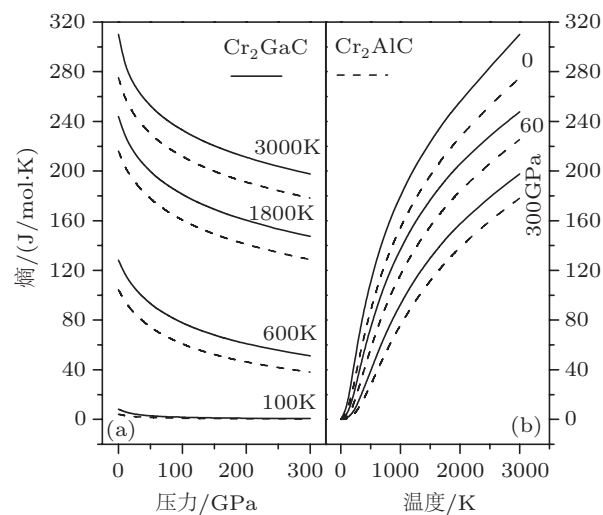


图 8 Cr₂GaC 和 Cr₂AlC 的熵随着压力和温度的变化关系

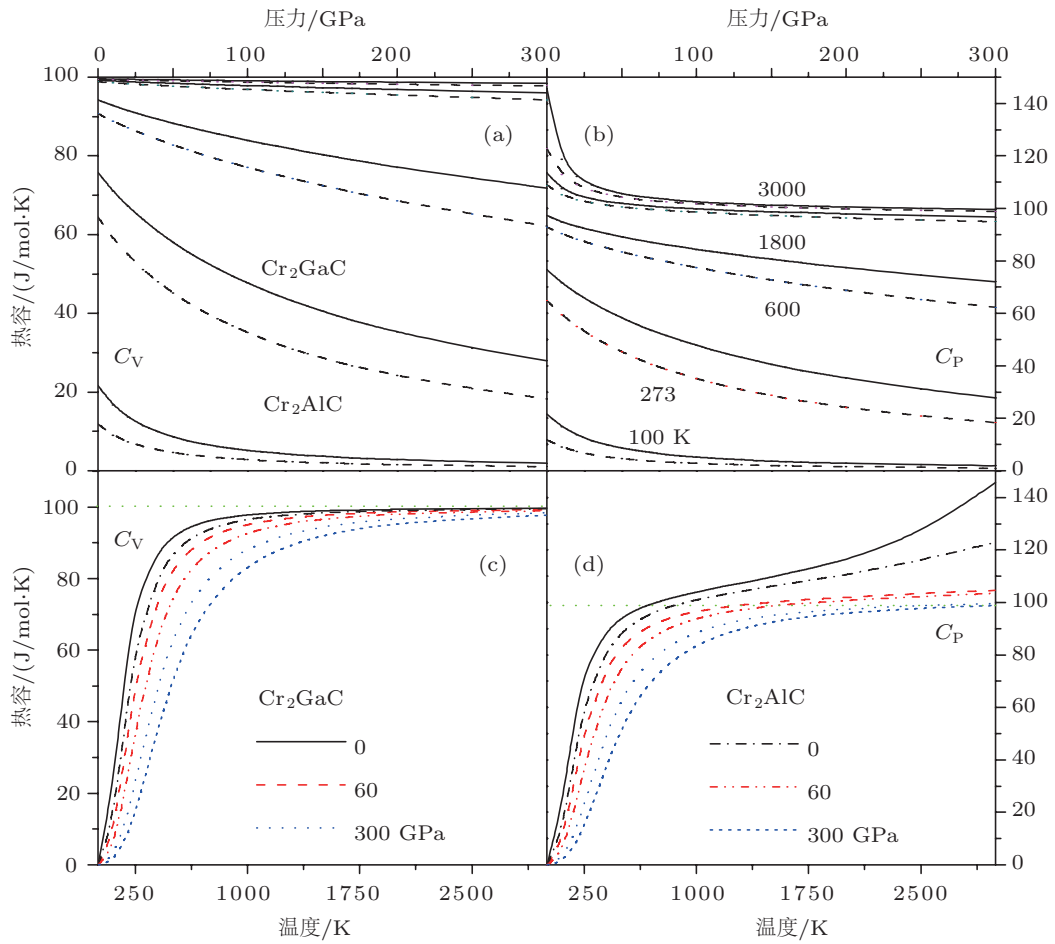


图9 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 的热容随着压力和温度的变化关系

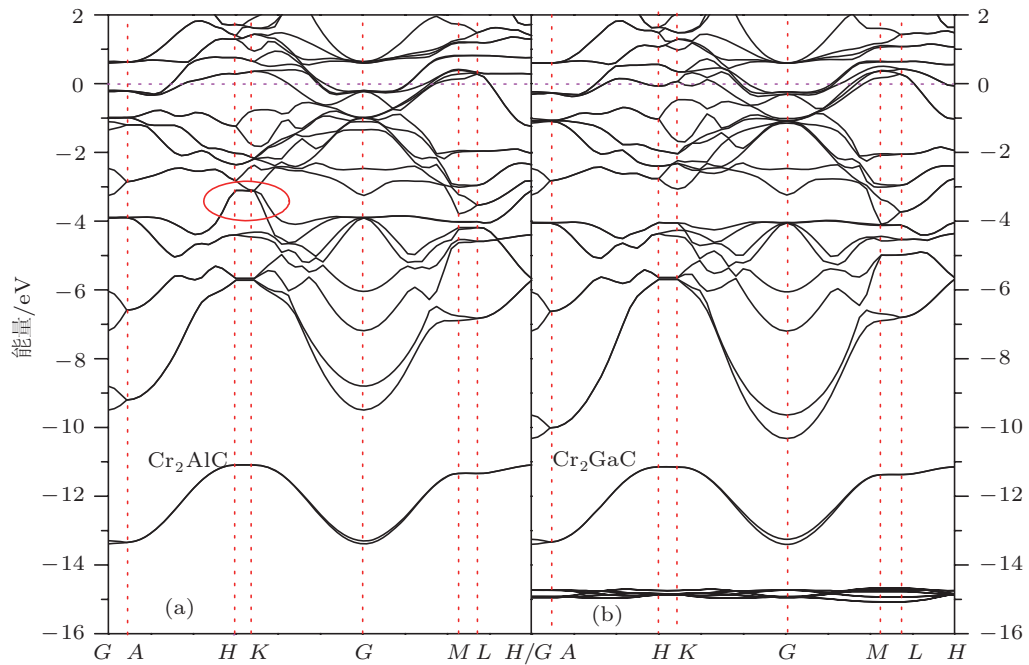
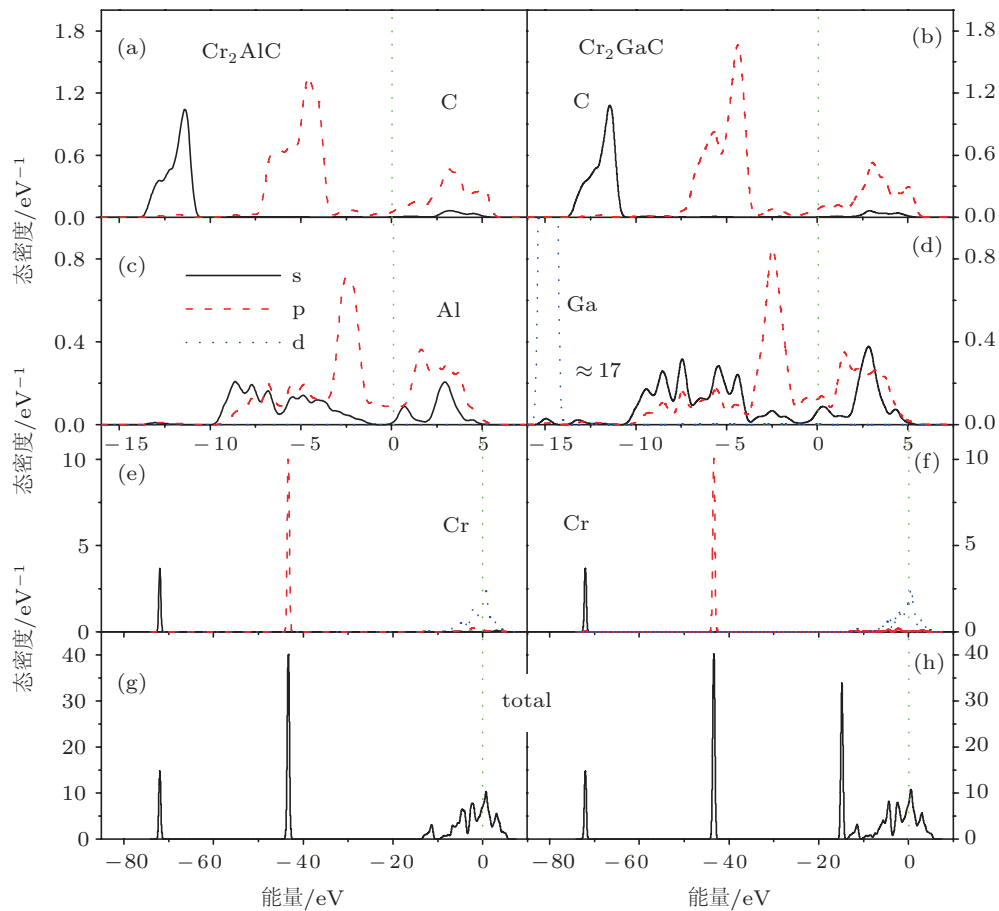


图10 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 的能带结构

图 11 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 的电子态密度

3.4 电子态密度和能带结构

我们计算得到的电子能带图列于图 10, 从中可以看出 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 的能带分布很相似, 所不同的是 Cr_2GaC 在约 -15 eV 处出现了一个能带, 并且在约 -4 eV 处 H 和 K 点处的能级分布较为平滑, 而在同样位置处的 Cr_2AlC 的能级则往高能级方向发生了一个移动, 这说明电子的能级分布略有不同. 因此我们详细计算了 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 的电子态密度, 见图 11. 从图 11 中可以看出 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 的 C 和 Cr 原子的电子分波态密度很相似, 而唯一不同的就是 Al 和 Ga 的分波态密度分布, Ga 的 s 和 p 电子分布的相对强度均大于 Al 的 s 和 p 电子分布. 另外, Ga 的 d 电子分布在约 -15 eV 附近, 与能带图中的能级分布位置一致. 此外, Ga 的 s 电子相对于 Al 的 s 电子往低能级方向整体移动了约 0.75 eV, 并且 Ga 的 s 电子的相对强度除了在 -3 — -4 eV 之间小于 Al 的 s 电子以外, 在其余地方均大于 Al 的 s 电子的相对强

度. 另外, 在 -12 — -16 eV 间仍然有 Ga 的 s 电子分布, 而 Al 的 s 电子则非常少, 因此 Ga 的 s 电子呈现出了较大的离散性和强度值. Al 的 s 电子在费米能级处的强度值接近于 0, 而 Ga 的 s 电子的相对强度值却约为 0.08, 远大于前者的值. Al 的 p 电子在 -0.8 — 0.8 eV 间为一个平台, 值约为 0.1, 而 Ga 的 p 电子的相对强度为 0.15, 远大于前者. 该结论可通过材料的泊松比得到检验. 对于共价材料, 泊松比约为 0.1, 而对离子性材料其值约为 0.25(或者 $G = 0.6B$)^[69]. 我们计算得到的 Cr_2GaC 的泊松比约为 0.24, Cr_2AlC 的值约为 0.19, 表明前者离子性强于后者的离子性, 该结论也与 $G = 0.64B$ 的结论相一致. 在费米能级以上的导带, Al 和 Ga 的 p 电子的分布特征较相似. 而在费米能级以下的价带, 两者出现了较大的差别, 比如在 -1 — -3.5 eV 之间的峰中 Ga 的 p 电子的强度显著的大于 Al 的 p 电子的强度. 而在 -3.5 — -10 eV 的能带范围内, Al 的 p 电子的强度略微大于 Ga 的 p 电子的强度, Ga 的 p 电子的能带宽度要大于 Al 的 p 电子的能带宽度,

展宽的范围约为 1.0 eV. 进一步的比较可以发现 Al 的s和p电子在 -3 — -4 eV 之间的分布强度大于同位置处的 Ga 的s和p电子, 表明 Al 的电子间的杂化强于 Ga 的电子间的杂化, 这一情形也与 Al 的能带结构中 H , K 点在 -3 — -4 eV 之间出现了一个较为明显的移动的事实一致. 对两者总的态密度的比较可以发现 Cr_2GaC 除了在约 -5 eV 处强度较大和约 -15 eV 出现了d电子的分布以外, 在其他能级处与 Cr_2AlC 的分布差异很小. 总之, 由于 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 结构上的相似, 导致其电子的分布也较为相似, 因此外在的宏观性质也应较为相似.

4 结论

本文采用密度泛函理论平面波赝势广义梯度近似的第一性原理方法研究了 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 的压缩性质、热弹力学性质和电学性质. 计算所

得到的晶格常数、体弹模量及其对压力的一阶导数和实验测量以及其他理论计算结果相一致. 对轴向压缩性的计算表明 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 具有相同的轴向压缩性, 即 a 轴均比 c 轴更易压缩. 对 Cr 离子内坐标的研究发现 Cr_2AlC 中 Cr 离子的内坐标始终大于 Cr_2GaC 中 Cr 离子的内坐标. 当前的研究还发现了 Cr_2GaC 和 Cr_2AlC 的体积压缩性几乎完全相同. 另外使用准谐德拜模型证实了体弹模量 B 和 B_S 在 0 GPa 下随着温度的增大而减小, 而在 300 GPa 下随着温度的增大而增大. 对德拜温度的研究发现 Cr_2GaC 的值小于 Cr_2AlC 的值, 而对热膨胀系数、Grüneisen 参数、熵和热容的研究发现 Cr_2GaC 的值大于 Cr_2AlC 的值. 对电子结构的分析发现 Cr_2GaC 的s和p电子在费米能级处的值大于 Cr_2AlC 的s和p电子的值. 而其他电子的分布几乎一致.

-
- [1] Nowotny H 1970 *Prog. Solid State Chem.* **2** 27
- [2] Barsoum M W, Radovic M 2011 *Annu. Rev. Mater. Res.* **41** 1
- [3] Barsoum M W, El-Raghy T 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 1953
- [4] Schneider J M, Sun Z M, Mertens R, Uestel F, Ahuja R 2004 *Solid State Commun.* **130** 445
- [5] Walter C, Sigumonrong D P, El-Raghy T, Schneider J M 2006 *Thin Solid Films* **515** 389
- [6] Li J J, Hu L F, Li F Z, Li M S, Zhou Y C 2010 *Surf. Coat. Technol.* **204** 3838
- [7] Panigrahi B B, Chu M C, Kim Y I, Cho S J, Gracio J J 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 1530
- [8] Tian W B, Wang P L, Kan Y M, Zhang G J 2008 *J. Alloys Compd.* **461** L5
- [9] Schuster J C, Nowotny H, Vaccaro C 1980 *J. Solid State Chem.* **32** 213
- [10] Lin Z J, Li M S, Wang J Y, Zhou Y C 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 3930
- [11] Tian W B, Wang P L, Zhang G J, Kan Y M, Li Y X, Yan D S 2006 *Scripta Mater.* **54** 841
- [12] Lin Z J, Li M S, Wang J Y, Zhou Y C 2007 *Acta Mater.* **55** 6182
- [13] Lin Z J, Zhou Y C, Li M S, Wang J Y 2005 *Z. Metallkd* **96** 291
- [14] Tian F B, Wang P L, Zhang G J, Kan Y M, Li Y X 2007 *J. Inorg. Mater.* **22** 189
- [15] Tian W B, Wang P L, Zhang G J, Kan Y M, Li Y X 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 1663
- [16] Tian W B, Wang P L, Zhang G J, Kan Y M, Li Y X, Yan D S 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **454** 132
- [17] Ying G B, He X D, Li M W, Han W B, He F, Du S Y 2010 *Mater. Sci. Eng. A* **528** 2635
- [18] Tian W B, Wang P L, Kan Y M, Zhang G J, Li Y X, Yan D S 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **3** 229
- [19] Sun Z M, Hashimoto H, Tian W, Zou Y 2010 *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **7** 704
- [20] Tian W B, Sun Z M, Hashimoto H, Du Y L 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 102
- [21] Hettinger J D, Loflang S E, Finkel P, Meehan T, Palma J, Harrell K, Gupta S, Ganguly A, El-Raghy T, Barsoum M W 2005 *Phys. Rev. B* **72** 115120
- [22] Ying G B, He X D, Li M W, Du S Y, Han W B, He F 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 8022
- [23] Zhou W B, Mei B C, Zhu J Q 2009 *Mater. Sci. Poland* **27** 973
- [24] Manoun B, Gulve R P, Saxena S K, Gupta S, Barsoum M W, Zha C S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 024110
- [25] Xiao L O, Li S B, Song G M, Sloof W G 2011 *J. Eur. Ceramic Soc.* **31** 1497
- [26] Etzkorn J, Ade M, Kotzott D, Kleczek M, Hillebrecht H 2009 *J. Solid State Chem.* **182** 995
- [27] Manoun B, Kulkarni S, Pathak N, Saxena S K, Amini S, Barsoum M W 2010 *J. Alloys Compd.* **505** 328
- [28] Cover M F, Warschkow O, Bilek M M M, McKenzie D R 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 305403
- [29] Jia G Z, Yang L J 2010 *Physica B* **405** 4561
- [30] Sun Z M, Li S, Ahuja R, Schneider J M 2004 *Solid State Commun.* **129** 589
- [31] Music D, Sun Z M, Ahuja R, Schneider J M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 134117
- [32] Schneider J M, Sigumonrong D P, Music D, Walter C, Emmerlich J, Iskandar R, Mayer J 2007 *Scripta Mater.* **57** 1137

- [33] Sun Z M, Music D, Ahuja R, Schneider J M 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 7169
- [34] Music D, Sun Z M, Voevodin A A, Schneider J M 2006 *Solid State Commun.* **139** 139
- [35] Leaffer O D, Gupta S J, Barsoum M W, Spanier J E 2007 *J. Mater. Res.* **22** 2651
- [36] Sun Z M 2011 *Int. Mater. Rev.* **56** 143
- [37] Dahlqvist M, Alling B, Rosen J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 220102
- [38] Emmerlich J, Music D, Houben A, Dronskowski R, Schneider J M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 224111
- [39] Phatak N A, Kulkarni S R, Drozd V, Saxena S K, Deng L W, Fei Y W, Hu J Z, Luo W, Ahuja R 2008 *J. Alloys Compd.* **463** 220
- [40] Chen Y H, Du R, Zhang Z L, Wang W C, Zhang C R, Kang L, Luo Y C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 086801 (in Chinese) [陈玉红, 杜瑞, 张致龙, 王伟超, 张材荣, 康龙, 罗永春 2011 物理学报 **60** 086801]
- [41] Cheng Z M, Wang X Q, Wang F, Lu L Y, Liu G B, Duan Z F, Nie Z X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 096301 (in Chinese) [程志梅, 王新强, 王凤, 鹵丽娅, 刘高斌, 段壮芬, 聂招秀 2011 物理学报 **60** 096301]
- [42] He J P, Lu W Z, Wang X H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 097102 (in Chinese) [何建平, 吕文中, 汪小红 2011 物理学报 **60** 097102]
- [43] Jiang L, Wang P J, Zhang C W, Feng X Y, Lu Y, Zhang G L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 093101 (in Chinese) [蒋雷, 王培吉, 张昌文, 冯现祥, 逯瑶, 张国莲 2011 物理学报 **60** 093101]
- [44] Li X F, Liu Z L, Peng W M, Zhao A K 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 076501 (in Chinese) [李晓凤, 刘中利, 彭卫民, 赵阿可 2011 物理学报 **60** 076501]
- [45] Li X M, Han H L, He G P 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087104 (in Chinese) [李雪梅, 韩会磊, 何光谱 2011 物理学报 **60** 087104]
- [46] Liu C H, Ouyang C Y, Ji Y H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077103 (in Chinese) [刘春华, 欧阳楚英, 嵇英华 2011 物理学报 **60** 077103]
- [47] Yu B H, Liu M L, Chen D 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087105 (in Chinese) [余本海, 刘墨林, 陈东 2011 物理学报 **60** 087105]
- [48] Yuang D, Luo H F, Huang D H, Wang F H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077101 (in Chinese) [袁娣, 罗华锋, 黄多辉, 王藩侯 2011 物理学报 **60** 077101]
- [49] Ma Y M, Eremets M, Oganov A R, Xie Y, Trojan I, Medvedev S, Lyakhov A O, Valle M, Prakapenka V 2009 *Nature* **458** 182
- [50] Gao G Y, Oganov A R, Li P F, Li Z W, Wang H, Cui T, Ma Y M, Bergara A, Lyakhov A O, Litaka T, Zou G T 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 1317
- [51] Lv J, Wang Y C, Zhu L, Ma Y M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 015503
- [52] Zhu L, Wang H, Wang Y C, Lv J, Ma Y M, Cui Q L, Ma Y M, Zou G T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 145501
- [53] Li Q, Ma Y M 2011 *Prog. Chem.* **23** 829 (in Chinese) [李全, 马琰铭 2011 化学进展 **23** 829]
- [54] Li Y W, Ma Y M 2010 *SCIENTIA SINICA Phys, Mech & Astron* **40** 146 (in Chinese) [李印威, 马琰铭 2010 中国科学: 物理学力学天文学 **40** 146]
- [55] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [56] Hammer B, Hansen L B, Norskov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413
- [57] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [58] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [59] Payne M C, Teter M P, Allen D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [60] Milman V, Winkler B, White A, Packard C J, Payne M C, Akhmatkaya E V, Nobes R H 2000 *Int. J. Quantum. Chem.* **77** 895
- [61] Manoum B, Amini S, Gupta S, Saxena S K, Barsoum M W 2007 *J. Phys.: Condensed Matter* **19** 456218
- [62] Sun Z, Ahjua R, Li S, Schneiger J M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 899
- [63] Born M 1940 *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **36** 160
- [64] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 833
- [65] Blanco M A, Francisco E, Luana V 2004 *Comp. Phys. Comm.* **158** 57
- [66] Drulis M K, Drulis H, Hackemer A E, Ganguly A, El-Raghy T, Barsoum M W 2007 *J. Alloys Compd.* **433** 59
- [67] Loftland S E, Hettlinger J D, Harell K, Finkel P, Gupta S, Barsoum M W, Hug G 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 508
- [68] Scabarozzi T H, Amini S, Leaffer O, Ganguly A, Gupta S, Tambussi W, Clipper S, Spanier J E, Barsoum M W, Hettlinger J D, Lofland S E 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 013543
- [69] Haines J, Leger J M, Boequillon G 2001 *Ann. Rev. Mater. Res.* **31** 1
- [70] Jeitschko W, Nowotny H, Benesovsky F 1963 *Monatsh. Chem.* **94** 672
- [71] Sun Z M, Music D, Ahuja R, Schneider J M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 193402
- [72] Wang J Y, Zhou Y C 2004 *Phys. Rev. B* **69** 214111
- [73] Barsoum M W 2000 *Prog. Solid State Chem.* **28** 201

First-principles investigations on the electronic, elastic and thermodynamic properties of $\text{Cr}_2\text{MC}(M=\text{Al}, \text{Ga})^*$

Yang Ze-Jin^{1)†} Linghu Rong-Feng²⁾ Cheng Xin-Lu³⁾ Yang Xiang-Dong³⁾

1) (School of Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

2) (School of Physics, Guizhou Normal College, Guiyang 550018, China)

3) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 18 October 2011; revised manuscript received 11 November 2011)

Abstract

We investigate the electronic, elastic and thermodynamic properties of nanolaminate $\text{Cr}_2\text{MC}(M=\text{Al}, \text{Ga})$ by using the *ab initio* pseudopotential total energy method. Our results show that they have shown almost identical volume compressibilities. The axial compressibility investigations show that the *c* axis is always stiffer than *a* axis. The internal coordinate calculations revealed that the values of Cr atoms in Cr_2AlC are always larger than those in Cr_2GaC . The elastic constants calculations demonstrated the structural stability within 0–50 GPa. The obtained bulk moduli by quasi-harmonic Debye model observed that the bulk moduli of $\text{Cr}_2\text{MC}(M=\text{Al}, \text{Ga})$ decrease with temperature at 0 GPa, but increase at 300 GPa. We also found that the Debye temperatures of Cr_2GaC are always smaller than those of Cr_2AlC at any conditions. However, the opposite cases can be found in thermal expansion coefficients, Grüneisen parameter, entropy and heat capacity when comparing their respective counterparts between Cr_2GaC and Cr_2AlC . The electronic density of states and energy band distribution demonstrated that the $\text{Cr}_2\text{MC}(M=\text{Al}, \text{Ga})$ have shown similar profiles with the only exception of the more localized s and p electrons in Cr_2GaC than their respective counterparts in Cr_2AlC .

Keywords: first-principles, electronic structure, elasticity, thermodynamic properties

PACS: 63.20.dk, 62.20.D–, 65.40.–b

* Projects supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974139, 10964002, 11104247, 11176020), the Natural Science Foundation of Guizhou Province, China (Grant Nos. [2009]2066 and [2009]07), the Project of Aiding Elites' Research Condition of Guizhou Province, China (Grant No. TZJF-2008-42), and the Science Foundation from Education Ministry of Zhejiang Province, China (Grant No. Y201121807).

† E-mail: yzjscu@163.com