

Ti<sub>3</sub>(Sn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)C<sub>2</sub> 固溶体电学、力学和热学性能的理论研究

王雪飞 马静婕 焦照勇 张现周

Theoretical studies of electronic, mechanical and thermal properties of Ti<sub>3</sub>(Sn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)C<sub>2</sub> solid solutions

Wang Xue-Fei Ma Jing-Jie Jiao Zhao-Yong Zhang Xian-Zhou

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 206201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.206201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.206201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I20>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于第一性原理计算 Rh 含量对 Ir-Rh 合金力学性能的影响

Effect of Rh content on the mechanical properties of Ir-Rh alloy based on the first principle

物理学报.2016, 65(15): 156201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.156201>

钝感高能炸药三氨基三硝基苯高温高压下热力学性质的分子动力学模拟研究

A molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene under high pressure and high temperature

物理学报.2016, 65(6): 066201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066201>

La<sup>3+</sup> 存在形式对白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃性能的影响

Effect of existence form of La<sup>3+</sup> on the properties of the Bayan Obo Mine tailing glass ceramics

物理学报.2015, 64(19): 196201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.196201>

铁钛共掺强韧化蓝宝石晶体的研究

A method to strengthen and toughen Sapphire by codoping of Fe/Ti ions

物理学报.2013, 62(6): 066201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.066201>

<100> LiF 的低压冲击响应和 1550 nm 波长下的窗口速度修正

Elastic-plastic response of shocked <100> LiF and its window correction at 1550 nm wavelength

物理学报.2012, 61(15): 156202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.156202>

# Ti<sub>3</sub>(Sn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)C<sub>2</sub> 固溶体电学、力学和热学性能的理论研究\*

王雪飞<sup>1)</sup> 马静婕<sup>2)</sup> 焦照勇<sup>1)†</sup> 张现周<sup>1)</sup>

1) (河南师范大学物理与材料科学学院, 新乡 453007)

2) (河南质量工程职业学院, 平顶山 467000)

(2016年6月27日收到; 2016年7月25日收到修改稿)

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法对 Ti<sub>3</sub>(Sn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)C<sub>2</sub> ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 固溶体的晶格结构、结构稳定性、电子结构、力学和热学性质进行了系统的理论研究. 研究结果表明: Ti<sub>3</sub>(Sn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)C<sub>2</sub> 固溶体具有金属性, 都是热力学和力学稳定的脆性材料; Sn 原子掺杂能在一定程度上提高材料的力学性能, 当 Sn 原子掺杂浓度为 0.75 时有最大的体积模量, 而掺杂浓度为 0.5 时有最大剪切模量. 此外, Ti<sub>3</sub>(Sn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)C<sub>2</sub> 固溶体都具有较高的熔点和德拜温度, 其中 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>(Sn<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>)C<sub>2</sub> 和 Ti<sub>3</sub>(Sn<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>)C<sub>2</sub> 在室温下的晶格热导率均能达到 40 W/(m·K) 以上, 是良好的导热性材料.

**关键词:** Ti<sub>3</sub>(Sn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)C<sub>2</sub> 固溶体, 力学性质, 热学性质, 第一性原理计算

**PACS:** 62.20.-x, 65.40.-b, 71.15.-m

**DOI:** 10.7498/aps.65.206201

## 1 引言

在过去的几十年中, MAX (其中:  $M$  代表过渡金属元素,  $A$  代表第三或第四主族元素,  $X$  是 C 或 N 元素) 相陶瓷材料因其兼备金属材料 and 陶瓷材料的优良性能, 如低密度、高模量、抗损伤容限性、耐腐蚀抗氧化性以及良好的导电/导热性能等, 引起了人们的广泛关注<sup>[1-12]</sup>. Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 是 MAX 相材料中比较有代表性的一种, 在 20 世纪九十年代, Piatzka 和 Schuster<sup>[13]</sup> 在研究 Ti-Al-C 三元相图的过程中发现了 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, 并随后采用反应烧结法首次合成了 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 块体材料. 然而在制备过程中, 合成纯度较高的 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 存在着很大的困难, 在数年之后, Tzenov 和 Bavsoum<sup>[14]</sup> 才首次采用热等静压工艺合成了纯度较高的致密 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 块体材料. Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub> 与 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 和 Ti<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub> 具有相同的结构, 因而在许多方面有类似的性质<sup>[15]</sup>, Dubois

等<sup>[16]</sup> 采用热等静压技术首次合成了 Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub>.

目前关于 MAX 相陶瓷材料的研究主要集中在三个方面: 一是 MAX 相陶瓷材料合成纯度的提高; 二是 MAX 相陶瓷材料性能的改善; 三是新 MAX 相材料的合成. 其中, 为了实现 MAX 相陶瓷材料的强化, 一个有效的方法是对 MAX 相材料中的  $M$ ,  $A$  或  $X$  位置进行固溶掺杂, 可以在一定程度上提高 MAX 相陶瓷材料的性能. 如 Zhou 等<sup>[17]</sup> 通过原位热压/固液反应模型合成了 Ti<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub> ( $x \leq 0.25$ ) 固溶体, 并在性能测试中发现当  $x = 0.25$  时, Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.75</sub>Si<sub>0.25</sub>C<sub>2</sub> 固溶体的维氏硬度、抗弯强度以及抗压强度比 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 相分别提高了 26%, 12% 和 29%. Huang 等<sup>[18]</sup> 通过二次热压烧结法在 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 中 Al 原子位置加入 Sn 原子进行固溶强化, 实验合成 Ti<sub>3</sub>Al<sub>1.2-x</sub>Sn<sub>x</sub>C<sub>2</sub> ( $x = 0, 0.2, 0.4$ ) 并测得其抗弯强度在 560—620 MPa 之间, 相对于 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 分别有 51% 和 67% 的提高.

目前为止, 关于 Ti<sub>3</sub>(Sn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)C<sub>2</sub> 固溶体的晶

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11347004) 和河南省教育厅自然科学研究计划 (批准号: 14B140007) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhy\_jiao@htu.cn

体结构、结构稳定性、电学性质、力学以及热学性能的相关系统理论研究鲜见报道. 基于此, 本文将采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算方法对  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 固溶体体系进行系统的研究, 对比分析其晶格结构、电子结构、力学和热学性能的变化趋势, 以及 Sn 掺杂浓度对  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体性质的影响.

## 2 理论模型和计算方法

本文采用基于 DFT 的平面波超软赝势方法 (CASTEP 软件包) 对  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 固溶体体系进行模拟计算. 计算中, 体系波函数由平面波基组展开, 采用超软赝势描述体系芯电子与离子实间的相互作用, 电子-电子间的交换关联势采用广义梯度近似下的 PW91 泛函描述. 动能截断值设为 500.0 eV,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  和  $\text{Ti}_3\text{SnC}_2$  的布里渊区积分  $k$  网格采用  $16 \times 16 \times 4$  取样方法,  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 体系建立了  $2 \times 2 \times 1$  的超胞, 其布里渊区积分  $k$  网格使用了  $8 \times 8 \times 2$  的取样方法, 为保证体系能量和构型能在准完备平面波基水平上的收敛, 其自洽精度设为  $10^{-6}$  eV/atom, 原子间相互作用力收敛标准为  $10^{-3}$  eV/Å, 总应力的收敛标准设为  $0.02$  eV/Å<sup>3</sup>.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 晶体结构、热力学稳定性和电子结构特征

$\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  和  $\text{Ti}_3\text{SnC}_2$  晶体与其他 312 型 MAX 相结构相似, 具有层状结构, 同属六方晶系 (空间群为  $P6_3/mmc$ ). 晶体中原子空间占位分别为:  $\text{Ti}^1(0, 0, 0)$ ,  $\text{Ti}^2(1/3, 2/3, Z_{\text{Ti}})$ ,  $\text{Al/Sn}(0, 0, 1/4)$ ,  $\text{C}(1/3, 2/3, Z_{\text{C}})$ , 这里  $Z_{\text{Ti}}$  和  $Z_{\text{C}}$  是  $\text{Ti}^2$  原子和 C 原子的内禀坐标.  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{SnC}_2$  的晶格结构以及  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 固溶体  $2 \times 2 \times 1$  超胞的晶格结构如图 1 所示. 从图 1 可以看出, Ti 原子与 C 原子交错构成的  $M_6X$  原子层, 与 Al/Sn 原子构成的原子层交替排列构成六方层状结构, 这种层状结构对于  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体的性质而言有着重要的意义.

我们首先对  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 固溶体进行结构优化, 得到其稳定的晶格结构, 优化后的晶格常数和相关实验值以及其他理论值分别列于表 1 中. 通过比较表 1 结果可以发现, 本文的计算结果和相关实验值以及其他理论值符合得很好.

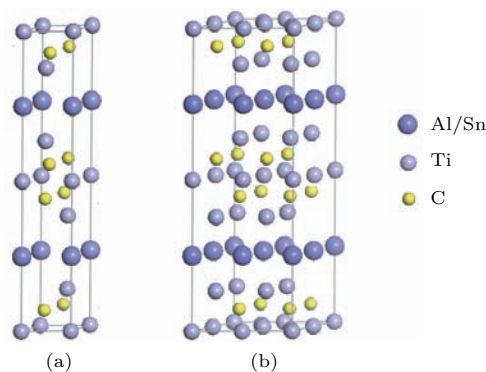


图 1 (网刊彩色) (a)  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  和  $\text{Ti}_3\text{SnC}_2$  的晶格结构; (b)  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 固溶体  $2 \times 2 \times 1$  超胞的晶格结构

Fig. 1. (color online) (a) Crystal structures of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  and  $\text{Ti}_3\text{SnC}_2$ ; (b) crystal structures of  $2 \times 2 \times 1$  supercell for the  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) solid solutions.

良好的热力学稳定性对于材料而言是至关重要的, 我们可以通过计算晶格形成焓 ( $\Delta H$ ) 来判断材料的热力学稳定性. 在本文中我们计算了  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体体系的晶格形成焓  $\Delta H$ , 计算公式如下:

$$\begin{aligned} \Delta H = [E_{\text{tot}}(\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2, \text{cell}) \\ - 2xE(\text{Sn}) - 2(1-x)E(\text{Al}) - 6E(\text{Ti}) \\ - 4E(\text{C})]/12, \end{aligned} \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{tot}}(\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2, \text{cell})$  是  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 固溶体的晶胞处在最稳定状态下的总能量, 而  $E(\text{Ti})$ ,  $E(\text{Al})$ ,  $E(\text{Sn})$  和  $E(\text{C})$  分别是稳定块体材料 Ti, Al, Sn 的单个原子能量和 C 单原子最稳定状态下的能量.

通过计算, 我们得到  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 固溶体的晶格形成焓 ( $\Delta H$ ) 分别为  $-0.847$ ,  $-0.868$ ,  $-0.880$ ,  $-0.883$ ,  $-0.880$  eV/atom, 其值均小于零, 这意味着  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体体系都是热力学稳定的.

表1  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 固溶体的晶格常数, 内禀坐标和晶格形成焓  
 Table 1. The lattice parameters, internal free coordinate and enthalpy formation energy for  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) solid solutions.

$x$	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$c/a$	$Z_{\text{Ti}}$	$Z_{\text{C}}$	$\Delta H/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$	Ref.
0	3.080	18.642	6.053	0.127	0.569	-0.847	This work
	3.0753	18.578		0.1280	0.5640		Exp. [13]
	3.093	18.687	6.042				Calc. [19]
0.25	3.095	18.666	6.031	0.126	0.569	-0.868	This work
0.5	3.115	18.681	5.997	0.125	0.568	-0.880	This work
	3.1053	18.589		0.1274			Exp. [20]
0.75	3.131	18.684	5.967	0.124	0.568	-0.883	This work
	3.1227	18.613		0.1297			Exp. [20]
1	3.151	18.698	5.934	0.124	0.568	-0.880	This work
	3.1366	18.650		0.1204	0.5701		Exp. [16]
	3.1173	18.436		0.1266			Calc. [15]

为了研究  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 固溶体的成键特征, 我们在结构优化的基础上计算了该固溶体的电子结构(包括总态密度和分波态密度), 见图 2(a)—图 2(e). 由图 2 可以看出  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体的态密度分布以及变化趋势较为相似.  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体的价带和导带在费米面 ( $E_{\text{F}} = 0 \text{ eV}$ ) 处有交叠, 因而材料表现出金属性, 其导电性也表现出较强的金属材料的特征, 并且随着 Sn 掺杂浓度的增大金属性逐渐增强. 从图 2(a)—图 2(e) 还可以看出,  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体的价带可主要分为三个部分: 第一部分, 在  $-12.3$ — $-8.9 \text{ eV}$  能量区间出现的态密度峰主要来自 C 原子 2s 电子的贡献; 第二部分, 在能量区间约为  $-5.7$ — $-1.93 \text{ eV}$ , 主要源自于 Ti 原子的 3d 态和 C 原子的 2p 态电子的贡献, 在此能量区间, Ti 原子的 3d 和 C 原子的 2p 电子相互重叠, 电子轨道发生很强的杂化, 这表明 Ti 原子和 C 原子间具有很强的共价键结合, 从而使  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体具有稳定的结构; 而位于价带顶的部分 ( $-1.93$ — $0 \text{ eV}$  能量范围), 主要来自于 Ti 原子 3d 态和 Al/Sn 原子 p 态电子轨道的贡献, Ti 原子和 Al/Sn 原子之间为弱结合键.

### 3.2 弹性性质和力学性能

晶体的弹性性质与晶体的一些基本属性, 如状态方程、热熔和声子谱等有密切关系. 弹性

常数决定了晶体对于外界应力的响应, 是决定晶体材料多种强度的重要参数, 并为力学性质的研究提供了相关信息. 通过弹性常数的计算, 还可以得到晶体材料的各向同性、各向异性以及晶体结构稳定性等方面的信息. 为了进一步探究  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 固溶体的弹性性质和力学性质, 我们在结构优化的基础上, 计算了  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  体系的弹性常数和弹性模量并分别列于表 2 和表 3 中. 对于六方晶系, 有五个独立的弹性常数 ( $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ ). 根据六方晶体力学稳定性要求, 弹性常数需要满足玻恩力学稳定性判据 [21]:

$$C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2. \quad (2)$$

由表 2 可知,  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  体系的弹性常数都满足上述力学稳定性条件, 表明  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体体系都是力学稳定的.

表 3 中列出了  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 固溶体的体积模量  $B$  和剪切模量  $G$  的计算值, 其中体积模量  $B$  可用于判断晶体中平均价键强度的大小, 其值越高, 相应的平均价键就越强, 剪切模量  $G$  用来衡量材料抵抗外部压力导致的剪切形变能力. 由表 3 可以看出, Sn 原子掺杂能在一定程度上提高材料的力学性能. 当 Sn 原子掺杂浓度为 0.75 时有最大的体积模量, 而掺杂浓度为 0.5

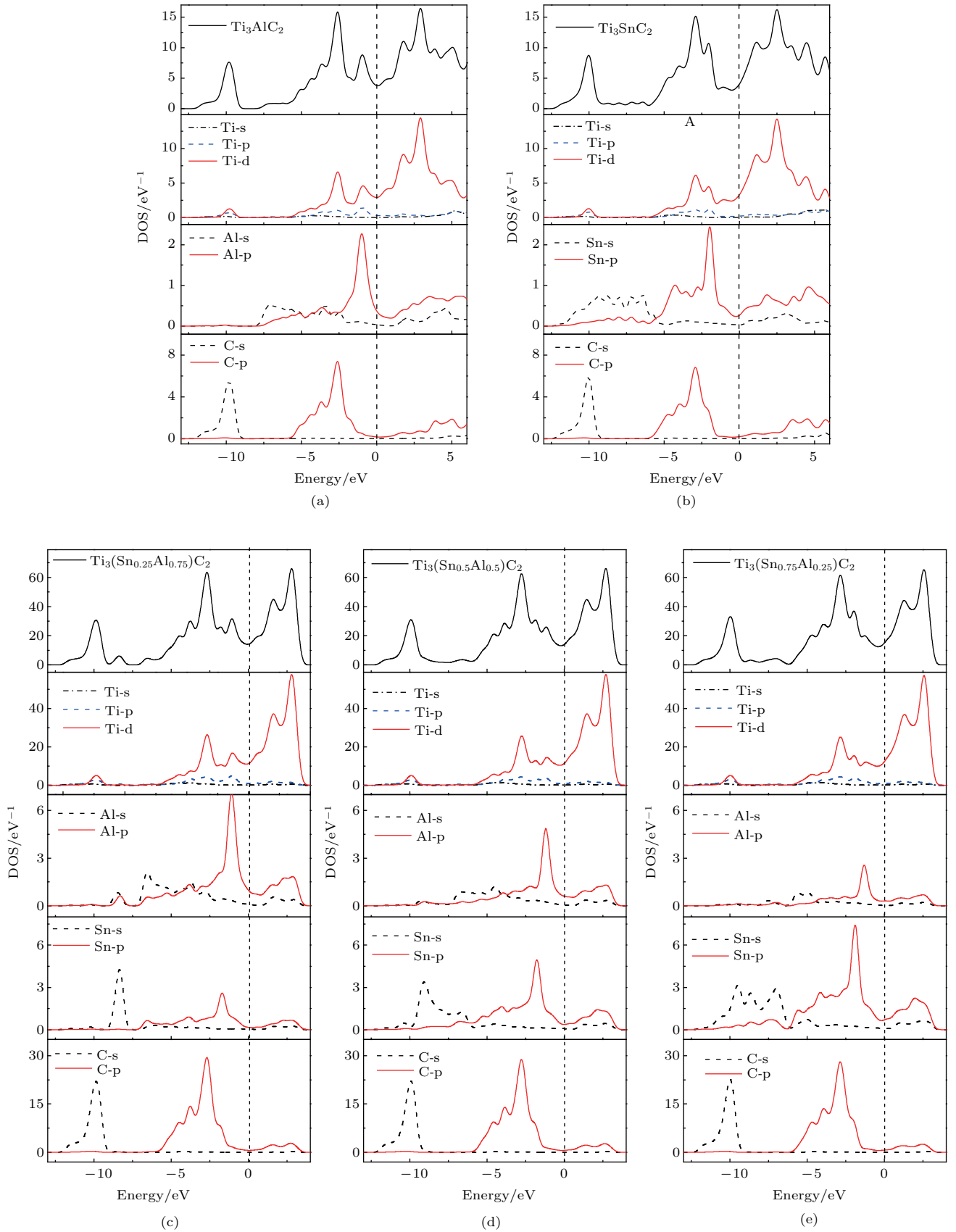


图2 (网刊彩色)  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体的态密度

Fig. 2. (color online) Calculated total DOSs and PDOSs of  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  solid solutions.

表2  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体的弹性常数  $C_{ij}$  和剪切各向异性因子  $A_{\text{an}}$

Table 2. Calculated elastic constants  $C_{ij}$  and shear anisotropic factors ( $A_{\text{an}}$ ) for  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  solid solutions.

$x$	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{33}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{13}/\text{GPa}$	$A_{\text{an}}$	Ref.
0	359.5	295.0	132.4	76.3	68.0	1.021	This work
	361	299	124	75	70		Calc. [22]
	353	296	119	75	69		Calc. [23]
0.25	353.1	302.7	139.3	75.0	74.0	1.097	This work
0.5	350.7	307.5	143.2	79.1	76.3	1.132	This work
0.75	344.6	304.4	138.8	86.6	81.0	1.140	This work
1	332.6	287.4	121.3	86.7	73.7	1.027	This work
	346	313	123	92	84		Calc. [15]

时有最大剪切模量. 此外, 根据  $B/G$  的值能够判断材料是延展性还是脆性材料, 其中  $B/G = 1.75$  是区分延展性材料与脆性材料的临界值 [24]. 由表 3 可以得到,  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 固溶体的  $B/G$  值分别为 1.18, 1.19, 1.20, 1.26, 1.30, 这意味着  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  化合物均为脆性相. 判断晶体材料的延展性和脆性还可以通过 Cauchy 压力 [25] ( $C_{12} - C_{44}$ ) 来进一步验证, 当 Cauchy 压力  $C_{12} - C_{44}$  的值为正值时则材料是具有延展性的, 为负值则说明材料是脆性的. 从表 2 可知  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体 Cauchy 压力  $C_{12} - C_{44}$  的计算值均为负值, 这进一步表明该固溶体体系均

为脆性相.

众所周知, 材料的各向同性和各向异性在工程和晶体物理学中有着重要的应用. 为了全面研究  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体的弹性性质, 我们计算了  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  体系的各向异性因子  $A_{\text{an}}, A_B, A_G$  和  $A^U$ , 对于六方晶系, 其中

$$A_{\text{an}} = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}}, \quad (3)$$

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R}, \quad A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R},$$

$$A^U = 5\frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6. \quad (4)$$

表3  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 固溶体的弹性模量, 各向异性因子 ( $A_B, A_G$  和  $A^U$ )

Table 3. Calculated elastic moduli, anisotropy index ( $A_B, A_G$  and  $A^U$ ) for  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) solid solutions.

$x$	$B_V/\text{GPa}$	$B_R/\text{GPa}$	$B/\text{GPa}$	$G_V/\text{GPa}$	$G_R/\text{GPa}$	$G/\text{GPa}$	$B/G$	$A_B$	$A_G$	$A^U$	Ref.
0	159.8	158.3	159.1	134.7	134.2	134.4	1.18	0.0047	0.0019	0.0281	This work
			165			124					Exp. [26]
			160			131					Calc. [22]
			159			128	1.24				Calc. [23]
0.25	161.8	161.0	161.4	135.7	135.2	135.4	1.19	0.0025	0.0018	0.0235	This work
0.5	163.4	162.8	163.1	136.0	135.5	135.7	1.20	0.0018	0.0018	0.0221	This work
0.75	165.4	164.7	165.0	131.2	130.7	131.0	1.26	0.0021	0.0019	0.0234	This work
1	157.9	156.8	157.3	121.0	120.8	120.9	1.30	0.0035	0.0008	0.0153	This work
	169	168		124	124						Calc. [15]
			178								Calc. [27]

各向异性因子  $A_{an}$ ,  $A_B$ ,  $A_G$  和  $A^U$  是衡量材料弹性各向异性的指标. 其中当  $A_{an} = 1$  时, 表明材料的弹性是各向同性的,  $A_{an}$  与 1 的差值越大意味着材料的弹性各向异性越强 [28];  $A^U$  的值偏离零的大小对应着材料各向异性的强弱,  $A_B$  和  $A_G$  的值越接近 1, 则其弹性各向异性越强 [29]. 从表 2 和表 3 可以看出,  $Ti_3(Sn_xAl_{1-x})C_2$  体系的  $A_{an}$  接近于 1,  $A_B$ ,  $A_G$  和  $A^U$  的值都接近于 0, 表明  $Ti_3(Sn_xAl_{1-x})C_2$  体系都具有微弱的各向异性, 本质上属于各向同性材料.

### 3.3 热学性质和晶格热导率

德拜温度 ( $\Theta_D$ ) 是晶体材料的一个重要参数, 它可以用来确定材料的热学性质, 并将材料的热学性质与力学性质联系起来. 德拜温度越高, 晶体的共价键强度越强, 表明其结构具有明显的稳定性. 德拜温度可通过以下公式计算 [30]:

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3nN_A\rho}{4\pi M} \right)^{1/3} v_m, \quad (5)$$

其中,  $h$ ,  $k_B$  和  $N_A$  分别是普朗克常数、玻尔兹曼常数和阿伏伽德罗常数;  $\rho$ ,  $M$  和  $n$  分别是密度、分子质量和分子中原子的数目. 而  $v_m$  是平均声子波速, 由以下公式给出 [31]:

$$v_m = \sqrt[3]{\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}}^{-1/3}, \quad (6)$$

其中,  $v_t$  和  $v_l$  分别是横波和纵波声速, 它们可以由以下公式得到:

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}}, \quad (7)$$

其中,  $G$  和  $B$  分别是剪切模量和体积模量.

表 4 列出了  $Ti_3(Sn_xAl_{1-x})C_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 固溶体体系的声速 ( $v_l$ ,  $v_t$  和  $v_m$ ) 以及德拜温度 ( $\Theta_D$ ) 的计算值. 由表 4 可以看出,  $Ti_3(Sn_xAl_{1-x})C_2$  固溶体都具有较高的德拜温度, 表明  $Ti_3(Sn_xAl_{1-x})C_2$  固溶体中异类原子之间的共价性较强,  $Ti_3(Sn_xAl_{1-x})C_2$  固溶体的结构均较稳定, 这与之前的形成焓数据和电子态密度 (DOS) 的结论一致.

此外, 晶格热导率是 MAX 相陶瓷材料最基本也是最重要的物理性质之一, 尤其是对于该类材料在高温下的应用有着重要意义. 本文采用基于 Debye 模型的 Slack 方程 [32] 计算  $Ti_3(Sn_xAl_{1-x})C_2$  晶体的晶格热导率  $\kappa_{ph}$ :

$$\kappa_{ph} = A \frac{\bar{M}\Theta_D\delta^3}{\gamma^2 n^{2/3} T}, \quad (8)$$

其中,  $\bar{M}$  是平均原子质量 (单位为 kg/mol),  $\delta^3$  是晶胞中每个原子的平均体积 (单位为  $m^3$ ),  $A$  是取决于  $\gamma$  的系数,  $\gamma$  是 Grüneisen 参数 (单位为  $(W \cdot mol)/(kg \cdot m^2 \cdot K^3)$ ),  $n$  是晶胞中原子的数目,  $T$  是绝对温度. 这里, Grüneisen 参数  $\gamma$  可以通过以下公式求解 [33]:

表 4  $Ti_3(Sn_xAl_{1-x})C_2$  固溶体的密度 ( $g/cm^3$ ), 声速  $v_l$ ,  $v_t$  和  $v_m$  (m/s), 德拜温度  $\Theta_D$  (K), 1300 K 下的晶格热导率  $\kappa_{ph}$  (W/(m·K)), 最小热导率  $\kappa_{min}$  (W/(m·K)) 和熔点  $T_m$  (K)

Table 4. Calculated density ( $g/cm^3$ ), sound velocity  $v_l$ ,  $v_t$  and  $v_m$  (m/s), Debye temperature  $\Theta_D$  (K), lattice thermal conductivity  $\kappa_{ph}$  (W/(m·K)) at 1300 K, minimum thermal conductivity  $\kappa_{min}$  (W/(m·K)) and melting point  $T_m$  (K) for  $Ti_3(Sn_xAl_{1-x})C_2$  solid solutions.

$x$	$\rho$	$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\Theta_D$	$\kappa_{ph}$	$\kappa_{min}$	$T_m$	Ref.
0	4.222	8951.4	5642.1	6209.6	791.2	10.216	1.570	1875.0	This work
		8832	5526	6087	780				Calc. [22]
0.25	4.667	8559.6	5386.3	5929.1	752.7	9.725	1.488	1867.4	This work
0.5	5.100	8213.3	5158.3	5679.4	718.2	9.217	1.415	1867.4	This work
0.75	5.517	7846.3	4872.7	5371.5	676.5	7.838	1.327	1844.4	This work
1	5.917	7336.8	4520.3	4987.1	625.2	6.393	1.221	1782.9	This work
		7395	4504	4975	631				Calc. [15]

$$\gamma = \frac{9(v_l^2 - (4/3)v_t^2)}{2(v_l^2 - 2v_t^2)} = \frac{3(1 + \sigma)}{2(2 - 3\sigma)}. \quad (9)$$

而  $A(\gamma)$  可以由 Julian 公式来求解 [34]:

$$A(\gamma) = \frac{5.720 \times 0.849 \times 10^7}{2[1 - (0.514/\gamma) + (0.228/\gamma^2)]}. \quad (10)$$

此外, 在高温下声子是完全非耦合的而热能在相邻原子之间传递, 此时晶格热导率收敛于最小值  $\kappa_{\min}$  而与温度无关 [35]. 在这个限制下, 声子平均自由程可近似于平均原子间距离. 因此, 我们可以在分子中用“等效原子”来替换不同的原子, 其中“等效原子”的质量为平均相对原子质量  $M/n$ . 晶格热导率的最小值  $\kappa_{\min}$  可以由以下公式得到 [9]:

$$\kappa_{\min} = k_B v_m \left( \frac{M}{n\rho N_A} \right)^{-2/3}, \quad (11)$$

其中,  $k_B$  和  $N_A$  分别是玻尔兹曼常数和阿伏伽德罗常数,  $v_m$  和  $\rho$  分别是平均声子波速和密度.

MAX 相材料的另一个重要参数是熔点 ( $T_m$ ), 可以使用弹性常数 ( $C_{ij}$ ) 利用经验公式来计算 [36]:

$$T_m = 354 + 4.5 \frac{2C_{11} + C_{33}}{3}. \quad (12)$$

我们计算了  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 体系在 1300 K 温度下的晶格热导率  $\kappa_{\text{ph}}$ 、最小热导率  $\kappa_{\min}$  以及熔点  $T_m$ , 计算结果列于表 4 中. 计算结果表明,  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体均具有较高的德拜温度、晶格热导率和熔点, 这意味着该体系具有稳定的晶格结构和良好的导热性. 同时我们还发现,  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体的晶格热导率  $\kappa_{\text{ph}}$  和最小热导率  $\kappa_{\min}$  随着 Sn 原子掺杂浓度的增大而降低. 此外, 晶格热导率  $\kappa_{\text{ph}}$  与温度有关, 根据 Slack 公式 [32] 我们研究了  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体的晶格热导率  $\kappa_{\text{ph}}$  在 300—2000 K 的温度范围内的变化规律, 在图 3 中我们还给出了  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  在  $T = 300$  K 时热导率的实验值 [37], 在室温下我们计算得到的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  晶格热导率与其实验值符合得很好. 从图 3 可以看出,  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体体系的晶格热导率  $\kappa_{\text{ph}}$  随温度  $T$  的变化规律大致相同, 随着温度  $T$  的升高, 固溶体的晶格热导率  $\kappa_{\text{ph}}$  展示出了非线性的减小, 在 300—900 K 之间,  $\kappa_{\text{ph}}$  随温度的升高出现急剧减小, 而在温度升至 900 K 之后,  $\kappa_{\text{ph}}$  的减小则变得缓慢. 在室温下,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_{0.25}\text{Al}_{0.75})\text{C}_2$  和  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{C}_2$  的晶格热导率均能达到 40 W/(m·K) 以上. 以上计算结果表明,  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体是良好的导热材料.

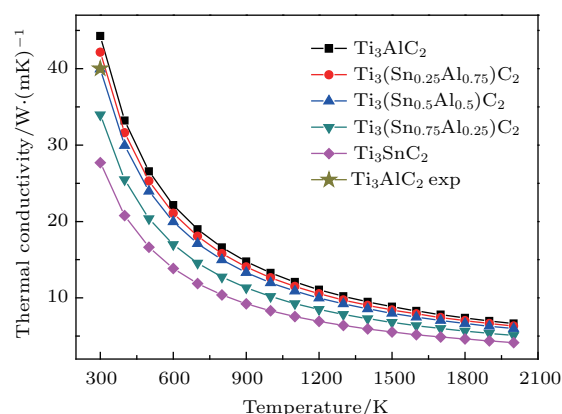


图 3 (网刊彩色)  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体的晶格热导率随温度的变化规律

Fig. 3. (color online) Calculated temperature dependent of the lattice thermal conductivity of  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  solid solutions.

## 4 结 论

本文采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理平面波超软赝势方法, 系统研究并分析了  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 固溶体体系的晶格结构、相位稳定性、电学、力学、热学性能和晶格热导率等. 研究结果表明:  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体是具有金属特性的层状陶瓷材料, 都是热力学和力学稳定的脆性材料. 材料中存在很强的 p-d 电子轨道杂化, 是决定体系结构稳定的主要因素. Sn 原子掺杂能在一定程度上提高材料的力学性能, 当 Sn 原子掺杂浓度为 0.75 时有最大的体积模量, 而掺杂浓度为 0.5 时有最大剪切模量. 此外,  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  固溶体均具有较高的德拜温度、晶格热导率和熔点, 这意味着该体系具有稳定的晶格结构和良好的导热性.

感谢河南师范大学高性能计算中心提供的计算支持.

## 参考文献

- [1] Nowotny V H 1971 *J. Solid State Chem.* **5** 27
- [2] Jeitschko W, Nowotny H, Benesovsky F 1963 *Monatsh. Chem.* **94** 672
- [3] Barsoum M W, Radovic M 2011 *Annu. Rev. Mater. Res.* **41** 195
- [4] Chen J J, Duan J Z, Zhang X Z, Jiang X, Duan W S 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 238101 (in Chinese) [陈俊俊, 段济正, 张学智, 姜欣, 段文山 2015 物理学报 **64** 238101]



- [5] Yan X Z, Kuang X Y, Mao A J, Kuang F G, Wang Z H, Sheng X W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 107402 (in Chinese) [颜小珍, 邝小渝, 毛爱杰, 匡芳光, 王振华, 盛晓伟 2013 物理学报 **62** 107402]
- [6] Jiao Z Y, Wang T X, Ma S H 2016 *J. Alloys Compd.* **687** 47
- [7] Lapauw T, Vanmeensel K, Lambrinou K, Vleugels J 2015 *J. Alloys Compd.* **631** 72
- [8] Barsoum M W 2013 *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides* (Weinheim: John Wiley & Sons) pp15–32
- [9] Dhakal C, Aryal S, Sakidja R, Ching W Y 2015 *J. Eur. Ceram. Soc.* **35** 3203
- [10] Slack G A 1979 *Solid State Phys.* **34** 1
- [11] Liu Q, Cheng X L, Li D H, Wang F 2010 *Mater. Rev.: Res.* **24** 70 (in Chinese) [刘强, 程新路, 李德华, 王峰 2010 材料导报 **24** 70]
- [12] Jiao Z Y, Ma S H, Wang T X 2015 *Solid State Sci.* **39** 97
- [13] Pietzka M A, Schuster J C 1994 *J. Phase Equilib.* **15** 392
- [14] Tzenow N V, Barsoum M W 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 825
- [15] Bai Y L, He X D, Sun Y, Zhu C C, Li M W, Shi L P 2010 *Solid State Sci.* **12** 1220
- [16] Dubois S, Cabioc'h T, Chartier P, Gauthier V, Jaouen M 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 2642
- [17] Zhou Y C, Chen J X, Wang J Y 2006 *Acta Mater.* **54** 1317
- [18] Huang Z Y, Xu H, Zhai H X, Wang Y Z, Zhou Y 2015 *Ceram. Int.* **41** 3701
- [19] Zhang H Z, Wang S Q 2007 *Acta Mater.* **55** 4645
- [20] Dubois S, Bei G P, Tromas C, Gauthier-Brunet V, Gadaud P 2010 *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **7** 719
- [21] Jiao Z Y, Ma S H, Huang X F 2014 *J. Alloys Compd.* **583** 607
- [22] Wang J Y, Zhou Y C 2004 *Phys. Rev. B* **69** 214111
- [23] Cover M F, Warschkow O, Bilek M M M, Mckenzie D R 2008 *Adv. Eng. Mater.* **10** 935
- [24] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [25] Pettifor D G 1992 *J. Mater. Sci. Technol.* **8** 345
- [26] Finkel P, Barsoum M W, El-Raghy T 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1701
- [27] Kanoun M B, Jaouen M 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 2905
- [28] Kanoun M B, Goumri-Said S, Reshak A H, Merad A E 2010 *Solid State Sci.* **12** 887
- [29] Chong X Y, Jiang Y H, Zhou R, Feng J 2014 *J. Alloys Compd.* **610** 684
- [30] Anderson O L 1963 *J. Phys. Chem. Solids* **24** 909
- [31] Poirier J P 2000 *Introduction to the Physics of the Earth's Interior* (Cambridge: Cambridge University Press) p264
- [32] Morelli D T, Slack G A 2006 *High Thermal Conductivity Materials* (New York: Springer) p45
- [33] Belomestnykh V N, Tesleva E P 2004 *Tech. Phys.* **49** 1098
- [34] Julian C L 1965 *Phys. Rev. A* **37** 128
- [35] Du A B, Wan C L, Qu Z X, Pan W 2009 *J. Am. Ceram. Soc.* **92** 2687
- [36] Fine M E, Brown L D, Marcus H L 1984 *Scr. Metall.* **18** 951
- [37] Scabarozzi T, Ganguly A, Hettinger J D, Lofland S E, Amini S, Finkel P, El-Raghy T, Barsoum M W 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 073713

# Theoretical studies of electronic, mechanical and thermal properties of $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$ solid solutions\*

Wang Xue-Fei<sup>1)</sup> Ma Jing-Jie<sup>2)</sup> Jiao Zhao-Yong<sup>1)†</sup> Zhang Xian-Zhou<sup>1)</sup>

1) (College of Physics and Materials Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

2) (Henan Quality Polytechnic, Pingdingshan 467000, China)

( Received 27 June 2016; revised manuscript received 25 July 2016 )

## Abstract

Available experimental and theoretical studies demonstrate that  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  and  $\text{Ti}_3\text{SnC}_2$  compounds exhibit excellent mechanical properties at high temperatures, and thus are rendered a promising candidate of high-temperature structural materials. However, these compounds each have a relatively low hardness, Young's modulus, and poor oxidation resistance compared with other *MAX* phases. In order to overcome these limits, solid solutions on the *M*, *A* and/or *X* sites of the *MAX* phase compound are considered as a promising strategy to further improve the mechanical properties. Very recently, the solid solutions of  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  have been synthesized. However, no theoretical work has focused on the  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  solid solutions so far. Therefore, in this work, we perform first-principles calculation to study the microstructures, phase stabilities, electronic, mechanical and thermal properties of  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  solid solutions. Particularly, the effects of Sn concentration ( $x$ ) on the properties are discussed for the  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  solid solutions by varying  $x$  from 0 to 1.0 in steps of 0.25. All the present *ab initio* calculations are carried out based on density-functional theory method as implemented in the Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) code. The electron-ion interaction is described by Vanderbilt-type ultrasoft pseudo-potential with an exchange-correlation function in the generalized gradient approximation (GGA-PW91). The equilibrium crystal structure is fully optimized by independently modifying lattice parameters and internal atomic coordinates, and we employ the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno minimization scheme to minimize the total energy and inter-atomic forces. For the reciprocal-space integration, a Monkhorst-Pack grid of  $16 \times 16 \times 4$  is used to sample the Brillouin-zones for  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  and  $\text{Ti}_3\text{SnC}_2$  compound, and  $8 \times 8 \times 2$  for  $2 \times 2 \times 1$  supercell  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0.25-0.75$ ) compounds. The present calculated results of the enthalpy formation energy and mechanical stability criteria indicate that all the  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  ( $x = 0-1.0$ ) solid solutions are thermodynamic and elastically stable. Moreover, mechanical properties (including bulk modulus  $B$  and shear modulus  $G$ ), the ductile and brittle behavior and the anisotropic factors of  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  solid solutions are investigated, and the results indicate that all these compounds are identified as brittle materials and isotropic in nature. On the other hand, the *MAX* phases are good thermal materials due to their high thermal conductivities varying from 12 to 60 W/(mK) at room temperature. As for the thermal conductivity, it has become one of the most fundamental and important physical properties of the *MAX* phase material, especially for applications at elevated temperatures. Therefore, the lattice thermal conductivities, the minimum thermal conductivities and temperature dependences of the lattice thermal conductivity of  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  solid solutions are studied. Furthermore, Debye temperatures and melting points of the  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  compounds are also reported. Present results predict that each of all  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  compounds has a relative high Debye temperature and melting point, indicating that each of all  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  compounds possesses a rather stiff lattice and good thermal conductivity.

**Keywords:**  $\text{Ti}_3(\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x})\text{C}_2$  solid solutions, mechanical properties, thermal properties, first-principles calculation

**PACS:** 62.20.-x, 65.40.-b, 71.15.-m

**DOI:** 10.7498/aps.65.206201

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11347004) and the Basic Research Program of Education Bureau of Henan Province, China (Grant No. 14B140007).

† Corresponding author. E-mail: zhy\_jiao@htu.cn