

MC与 $M_{n+1}AC_n$ 稳定性与电子特征的第一性原理研究

杨建辉 陈言星 吴丽慧 韦世豪

First-principles study on stability and electronic properties of MC and $M_{n+1}AC_n$ phases

Yang Jian-Hui Chen Yan-Xing Wu Li-Hui Wei Shi-Hao

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica 63, 237301 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.237301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.237301>

当期内容 View Table of Contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/volumn/home.shtml>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

碳、氧、硫掺杂二维黑磷的第一性原理计算

谭兴毅, 王佳恒, 朱祎祎, 左安友, 金克新

2014, 63(20): 207301. 全文: [PDF](#) (2431KB)

掺杂金红石TiO₂(110)面的第一性原理研究

王涛, 陈建峰, 乐园

2014, 63(20): 207302. 全文: [PDF](#) (2548KB)

La, Ce, Nd掺杂对单层MoS₂电子结构的影响

雷天民, 吴胜宝, 张玉明, 郭辉, 陈德林, 张志勇

2014, 63(6): 067301. 全文: [PDF](#) (2887KB)

旋转双层石墨烯的电子结构

吴江滨, 张昕, 谭平恒, 冯志红, 李佳

2013, 62(15): 157302. 全文: [PDF](#) (2614KB)

二维Li+BC₃结构高储氢容量的研究

赵银昌, 戴振宏, 隋鹏飞, 张晓玲

2013, 62(13): 137301. 全文: [PDF](#) (5289KB)

MC与 $M_{n+1}AC_n$ 稳定性与电子特征的第一性原理研究*

杨建辉^{1)†} 陈言星²⁾ 吴丽慧²⁾ 韦世豪³⁾

1)(衢州学院教师教育学院, 衢州 324000)

2)(衢州学院化学与材料工程学院, 衢州 324000)

3)(宁波大学微电子科学与工程系, 宁波 315211)

(2014年7月3日收到; 2014年7月30日收到修改稿)

研究MC与 $M_{n+1}AC_n$ ($M = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn}$; $A = \text{Al, Si, P, S}$; $n = 1, 2, 3$) 结构的稳定性与电子特征有利于探究三元层状结构 $M_{n+1}AC_n$ 稳定性的内在原因和设计新型 $M_{n+1}AC_n$ 结构. 第一性原理计算研究表明, M-3d与C-2p轨道间的电子转移对MC与 $M_{n+1}AC_n$ 的形成焓有较大影响. 供电子能力较强的前过渡金属可以形成稳定的MC结构. 计算结果显示, MC结构是缺电子体系, 其趋向于与具有一定供电子能力的MA结构结合形成 $M_{n+1}AC_n$. 与 $M_2\text{PC}$ 和 $M_2\text{SC}$ 相比, $M_2\text{AlC}$ 和 $M_2\text{SiC}$ 可以更为容易地被分离成二维 $M_2\text{C}$ 结构.

关键词: MAX相结构, 第一性原理, 电子结构, 过渡金属碳化物

PACS: 73.20.-r, 71.15.Nc

DOI: 10.7498/aps.63.237301

1 引言

由前过渡金属元素(M)、A族元素(A)以及C或者N(X)组成的三元层状结构(简称为MAX)具有特殊的性质与应用前景, 从而引起人们的广泛关注^[1-8]. 例如, MAX可以制备高温导电材料^[4]、核反应覆层材料与层状磁性材料^[9]以及抗紫外线涂料^[10]. 更有意义的是, 在氢氟酸的作用下, MAX可以形成二维 $M_{n+1}X_n$ 结构, 称为MXene^[11]. 这是一种超薄、密度低并具有高表面比的材料. 其在传感器^[12,13]、储氢^[14]、Pb吸附^[15]、电极材料等领域具有重要的应用前景^[16].

MAX结构的化学式为 $M_{n+1}AX_n$, 其中 $n = 1, 2, 3$, 并由MX与MA层周期性排列组合而成, 见图1. 显然, 研究MX与MA以及它们的层间作用能有助于分析MAX的稳定性. 单独的MA

与MX结构的空群分别是 $P6m2$ 和 $Fm-3m$. 在MAX结构中, MX的空群变为 $P63/mmc$. 最近, Dahlqvist等^[17]定义了一种新的形成焓用于表征MAX的稳定性. 在此基础上, 他们发现了一种新的MAX结构: Nb_2GeC ^[18].

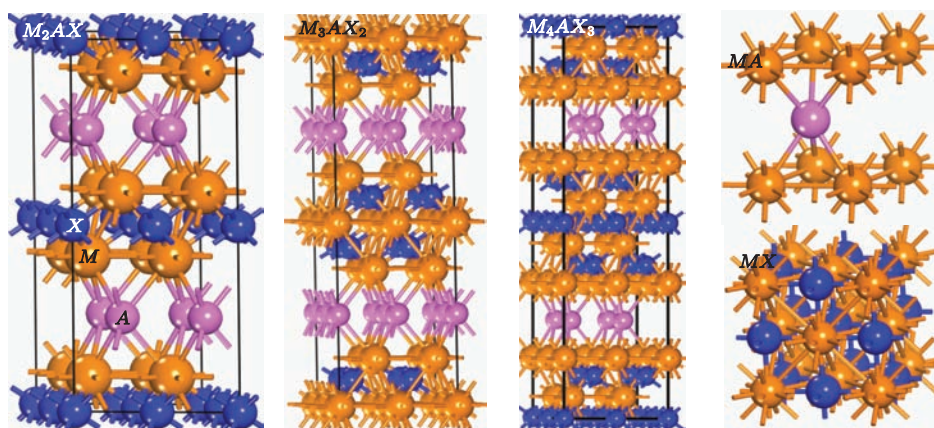
$$MX + \frac{1}{n}MA + \Delta H \rightarrow \frac{1}{n}M_{n+1}AX_n. \quad (1)$$

(1)式表示 $M_{n+1}AX_n$ 由MA与MX结合而成. 其中, ΔH 为MAX的形成焓, 负值表示 $M_{n+1}AX_n$ 比MX与MA的混合状态更为稳定.

到目前为止, 超过60种MAX结构已经被发现^[5,17]. 元素组合的多样性使得MAX结构具有复杂多样的电子特征. 例如, 随着M的变化, MAX结构的磁矩可以从0变化到 $1.9 \mu_B/M$ 原子^[19]. 另外, 先前的研究表明MAX的导电率与表面化学性质可以通过改变n进行调节^[20].

* 国家自然科学基金(批准号: 11347138)和衢州学院人才培养项目(批准号: BSYJ201311)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: jianhuiyoung@gmail.com


 图1 M_2AX , M_3AX_2 , M_4AX_3 的侧视图以及 MX 与 MA 结构

显然, 研究 MAX 结构的稳定性与电子特征有助于探究 MAX 稳定性的内在原因和发现新的 MAX 结构, 并能促进它们的应用研究, 是目前一个重要而有意义的课题. 本文着重分析了 $M_{n+1}AC_n$ 的结构与电子特征, 其中 $M = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn}$; $A = \text{Al, Si, P, S}$; $n = 1, 2, 3$. 首先分析了各种 M_xC_y (x, y 为正整数), MC , MA 结构的稳定性与电子结构, 后两者是 $M_{n+1}AC_n$ 的主要组成部分. 然后对 A 与 C 元素的得电子能力, 以及 MA 与 MC 内的电荷转移进行了详细分析. 其次, 研究了 $M_{n+1}AC_n$ 的形成焓与电荷转移, 并计算了 M_2C 与 A 原子层之间的结合能, 用于分析 M_2AC 结构是否容易被分解成二维结构. 最后, 分析了 $M_{n+1}AC_n$ 的电子特征.

2 计算方法

计算采用自旋极化密度泛函理论, 整个计算过程在 VASP 软件包中完成^[21-23]. 采用缀加投影波赝势与 Perdew-Burke-Ernzerhof 函数处理交换关联能^[24], 平面波基函数的截断能为 500 eV^[25,26]. $M_{n+1}AC_n$, M_xC_y , MA 结构的晶格参数都得到了优化. 离子弛豫受力收敛标准为 $0.01 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. K 空间网格采用 Monkhorst-Pack 方法设置^[27], 并且倒易空间每个方向上的密度低于 0.033 \AA^{-1} .

3 结果与讨论

3.1 MC 结构的形成焓与电子特征

MC 是 $M_{n+1}AC_n$ 的主要组成部分, 研究它的稳定性与电子特征是研究 $M_{n+1}AC_n$ 稳定性的重

要环节. 因此, 我们首先研究 MC 以及各种 M_xC_y 结构. M_xC_y 的结构见附录 A. 由于在 M_xC_y 结构中 C 原子是得电子体系, 每个 C 原子获得的平均电子数 Δe 被用于表征体系中的电荷转移. 这里采用 Bader 电荷分析方法研究 M_xC_y 结构中 M 与 C 原子之间的电荷转移^[28]. 如图 2 所示, Δe 随 C 原子含量 ($k = x/(x+y)$) 的增大而减小. 对于相近的 k 值, M_xC_y 结构中的 Δe 存在明显的规律: $\text{Ti}_x\text{C}_y > \text{V}_x\text{C}_y > \text{Sc}_x\text{C}_y > \text{Cr}_x\text{C}_y > \text{Mn}_x\text{C}_y$. 这表明在 M_xC_y 体系中, M 提供给 C 原子的电子数存在以下规律: $\text{Ti} > \text{V} > \text{Sc} > \text{Cr} > \text{Mn}$. 换言之, 在 M_xC_y 结构中, 除了 Sc 之外, M 提供的电子数随 M 价电子数的增大而减小.

M_xC_y 的形成焓 $\Delta H_{M_xC_y}$ 被用于表征 M_xC_y 结构的稳定性. 其计算方法如下:

$$\Delta H_{M_xC_y} = \frac{E_{M_xC_y} - xE_{M\text{-bulk}} - yE_{\text{graphite}}}{x+y}, \quad (2)$$

其中, $E_{M_xC_y}$, $E_{M\text{-bulk}}$ 和 E_{graphite} 分别是 M_xC_y , M 块体结构与石墨的能量. 计算过程中, 块体 Sc 与 Ti 的空间群是 $P63/mmc$, 块体 V 与 Cr 的空间群是 $Im-3m$, 块体 Mn 的空间群是 $I4-3m$. 显然, $\Delta H_{M_xC_y}$ 为负值时表示 M_xC_y 结构比块体 M 与石墨的混合结构更为稳定.

当 C 与 M 成键时, 电子从 M 转移到 C 原子, 能量降低. 如图 2 所示, 随着 C 含量的变化, $\Delta H_{M_xC_y}$ 达到最低值, 此时对应的碳含量为 k_m . 对于块体 M , 碳含量为零 ($k = 0$), $\Delta H_{M_xC_y}$ 为零. 随着 k 从 0 增加到 k_m , 更多的电子从 M 原子迁移到 C -2p 轨道上, $\Delta H_{M_xC_y}$ 下降. 当碳含量为 k_m 时, M 提供的

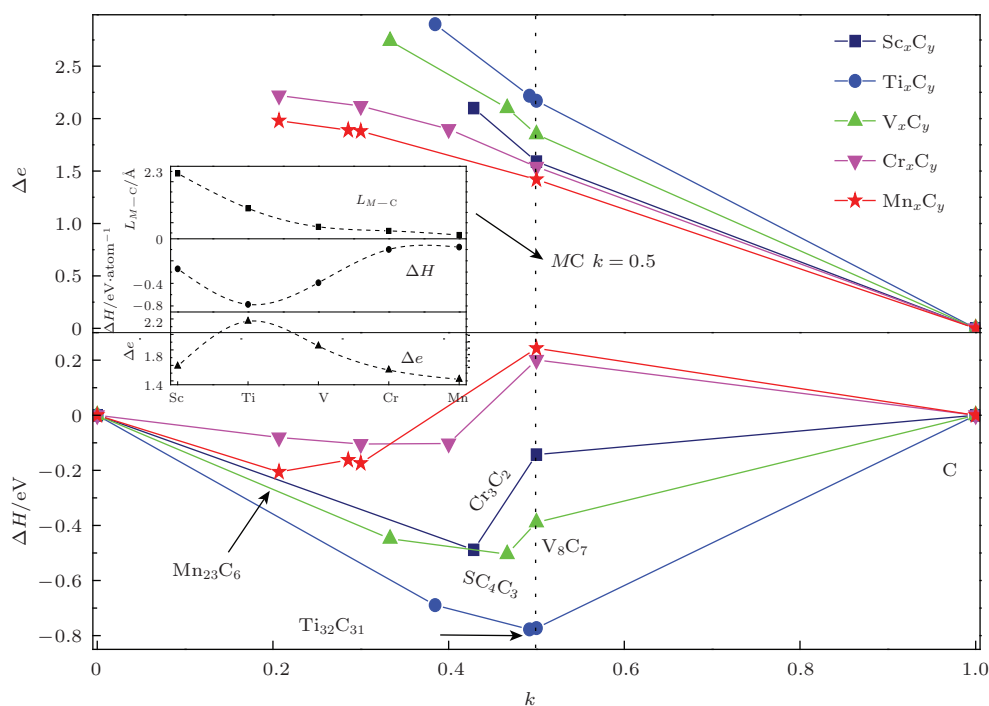


图2 (网刊彩色) C原子得到的电子数 Δe 和 M_xC_y 结构的形成焓 ΔH 随C原子含量 k 的变化,内插图是MC结构的键长 L_{M-C} 、形成焓以及C原子获得的电子数

电子数与C需要的电子数达到平衡,此时具有最低的 $\Delta H_{M_xC_y}$ 值.随着 k 的进一步增大,电子从M转移到C变得更为困难,从而使得 $\Delta H_{M_xC_y}$ 升高.因此,当C含量过大($k > k_m$)时,相应的 M_xC_y 结构为缺电子体系,具有得电子趋势.

对于这里研究的五类化合物, $\Delta H_{M_xC_y}$ 最低值所对应的结构分别是 $Ti_{32}C_{31}$ ($k_m = 0.49$), V_8C_7 ($k_m = 0.47$), Sc_4C_3 ($k_m = 0.43$), Cr_3C_2 ($k_m = 0.4$), $Mn_{23}C_6$ ($k_m = 0.21$). M_xC_y 对应的 k_m 具有如下关系: $Ti_xC_y > V_xC_y > Sc_xC_y > Cr_xC_y > Mn_xC_y$.尽管我们考虑的结构有限,不能包含所有可能的 M_xC_y 结构,但是,这里清晰地显示出所有的 k_m 值均小于0.5.这意味着MC结构是缺电子体系,C含量过大.事实上,先前的研究也显示过渡金属碳化物通常会出现C缺陷,使得 k 值小于0.5^[29].显然,缺电子体系MC趋向于与具有供电子能力的MA结合形成MAX结构.这里优化得到的ScC, TiC, VC, CrC结构的晶格常数分别是4.68, 4.34, 4.16, 4.11 Å.这与先前的实验结果相符^[30-32].总体上, $M-C$ 的键长与晶格长度随M的价电子数 N_{ve} 的增大而减小.

如图2所示,在这五种化合物中TiC的形成焓最低,为 $-0.77 \text{ eV}\cdot\text{atom}^{-1}$.再者,所有 Ti_xC_y 的形成焓都比其他具有相近 k 值的 M_xC_y 结构低.这说

明从M转移到C原子上的电子数对 M_xC_y 结构的稳定性起至关重要的作用. ΔH_{MC} 与 Δe 密切相关,其随M元素的 N_{ve} 的增大而增大(ScC除外).事实上,根据Allen电负性标度,这些前过渡金属元素的电负性随价电子数的增大而减小,因此 M_xC_y 中的电荷转移 Δe 也随之减小.然而,Sc只有3个价电子,ScC结构中的电荷转移低于TiC结构,进而导致ScC的形成焓高于TiC.因此,供电子能力较强的前过渡金属可以形成稳定的MC结构.事实上,CrC, MnC的形成焓分别为0.20, 0.24 $\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$.从热力学角度表明,CrC与MnC的稳定性低于M块体与石墨的混合结构.

投影态密度图(图3(a))与电子密度差分图(图3(b))可以进一步显示MC结构的电子特征.其中,电子密度差分图由MC的电子密度减去单独M和C体系的电子密度所得数据绘制,其可以直接显示M-C成键过程中的电子转移.如图3所示, $M-3d$ 轨道与 $C-2p$ 轨道发生明显共振,这说明M与C之间存在较强的成键作用.在 $-8-0 \text{ eV}$ 区域, $C-2p$ 轨道的电子态密度随M的价电子数增大而减小.ScC结构中的 $C-2p$ 轨道的电子态数目最多,MnC则最少.在MC结构中,电子从M流向 $C-2p$ 轨道,并且随着 N_{ve} 的增大,M的电负性变小,流向 $C-2p$ 轨道的电子数相应减小.

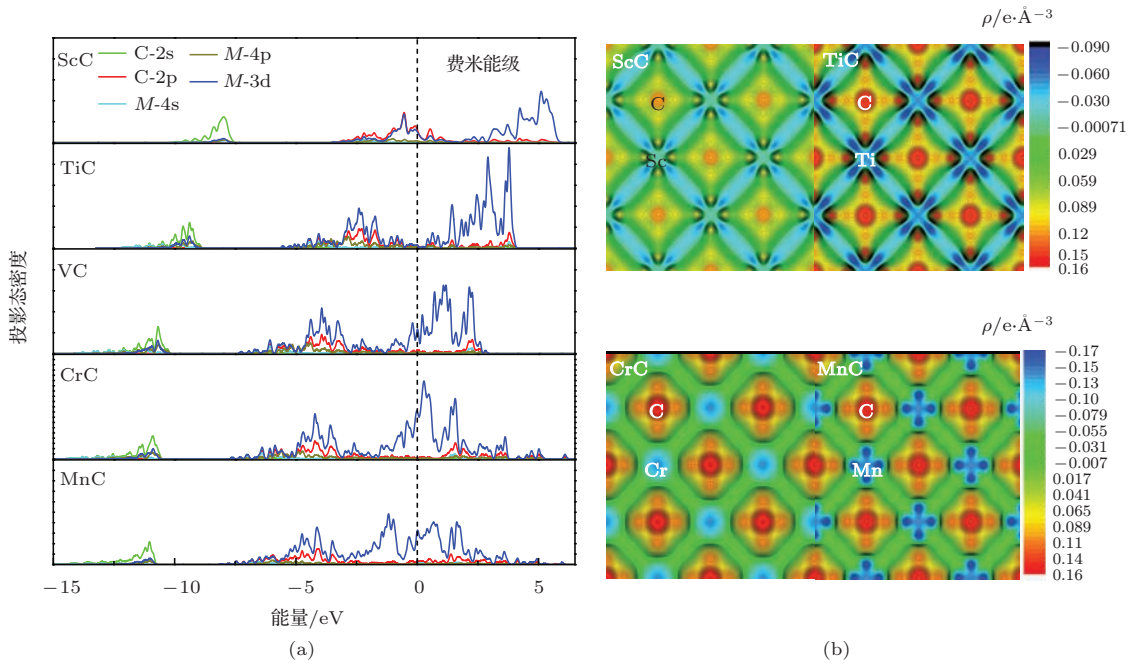


图3 (网刊彩色) MC的投影态密度与电子密度差分 (a) 投影态密度; (b) 电子密度差分

对于所有的MC结构中的M-3d电子而言,其电子态密度图具有较明显的成键轨道与反键轨道. ScC结构中,成键轨道聚集在-5—-1 eV之间.这说明ScC存在部分成键轨道没有被填充. TiC结构的成键轨道在-7—0 eV之间,低于费米能级.由于M价电子数较大,VC, CrC, MnC的费米能级则较高,使得部分反键轨道被填充. ScC则由于价电子数较少,导致成键轨道没有被完全填充.

电子密度差分图则从空间角度显示了电荷转移图像.如图2所示,在ScC与TiC中,Sc—Sc与Ti—Ti键之间的电子密度减小,Sc—C与Ti—C键之间的电子密度增大.由于Ti—C较强的键能,TiC的这种电子转移(金属键间的电子密度减小,M—C间的电子密度增大)比ScC更为明显. TiC中的Ti—Ti键长为3.10 Å,低于块体Ti结构中的Ti—Ti键长(2.93 Å).这表明由于Ti—C键的存在,Ti—Ti键能被减弱.由于CrC与MnC的价电子数较大,其电子转移特征与TiC有所不同.电子从M—M转移到M—C之间的特性已经不那么明显,而是在M—C之间重新分布.靠近M原子的区域失去电子,靠近C原子的区域得到电子.

3.2 MA结构中A元素的得电子能力

MA结构中M转移到A原子的电子数可以反映A元素的得电子能力.从图4可以看出,除了

MnAl,其他MA结构中电子从M迁移到A原子上.对于同样的M,MAI中Al得到的电子数要小于其他A族元素.因此,在这些A族元素中,Al的得电子能力最弱,而P与S则具有较强的得电子能力.在MA结构中,当M提供的电子较多时,具有较多空轨道的P原子比S原子得到更多的电子.例如,对于供电子能力较强的M元素(Sc, Ti, V),相应MA结构中的P原子可以得到比S原子更多的电子.相反,当M(Cr与Mn)的供电子能力较弱时,电负性较大的S原子得到的电子数大于P.总体而言,MA中A族原子得到的电子数均小于MC结构中的C原子.这表明当MA与MC结合形成 $M_{n+1}AC_n$ 结构时,电子将从MA流向缺电子体系MC.

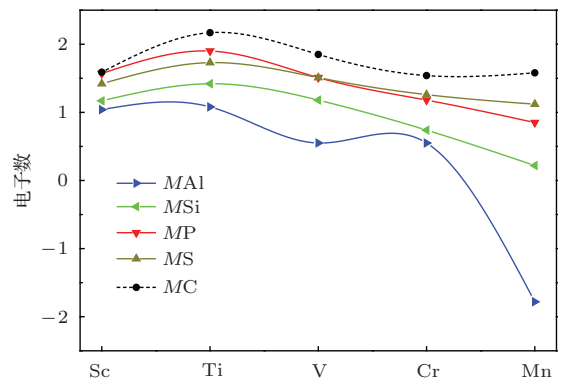


图4 MA与MC结构中从M转移到A或者C的电子数

3.3 $M_{n+1}AC_n$ 的形成焓

$M_{n+1}AC_n$ 的形成焓 (ΔH_{MAC}) 有助于分析 MA 与 MC 之间的相互作用. 其计算方法如下:

$$\Delta H_{MAC} = \frac{1}{n}E_{M_{n+1}AC_n} - E_{MC} - \frac{1}{n}E_{MA}, \quad (3)$$

其中, $E_{M_{n+1}AC_n}$, E_{MC} , E_{MA} 分别是 $M_{n+1}AC_n$, MC , MA 结构的能量. 显然, ΔH_{MAC} 越小, MC 与 MA 的相互作用越强, 但并不表示 $M_{n+1}AC_n$ 结构越稳定性. $M_{n+1}AC_n$ 结构的稳定性由 MA , MC , MA 与 MC 之间的相互作用能共同决定. 如图 5 所示, 对于所有的 $M_{n+1}AC_n$ 结构, ΔH_{MAC} 均小于 0. 这表示从热力学角度而言 MA 可以与 MC 结合. 主要原因是 MC 是缺电子体系, 其趋向于与具有一定供电子能力的 MA 结合. 另外, ΔH_{MAC} 随 MA 含量的增大而减小. M_2AC , M_3AC_2 , M_4AC_3 中 MA 与 MC 的比值分别是 1, 1/2, 1/3. ΔH_{MAC} 则具有以下规律: $\Delta H_{M_2AC} < \Delta H_{M_3AC_2} < \Delta H_{M_4AC_3}$. 显然, 具有相同 MA 与 MC 成分的 $M_{n+1}AC_n$ 体系, MA 含量较大的 M_2AC 结构比 M_3AC_2 和 M_4AC_3 更为稳定.

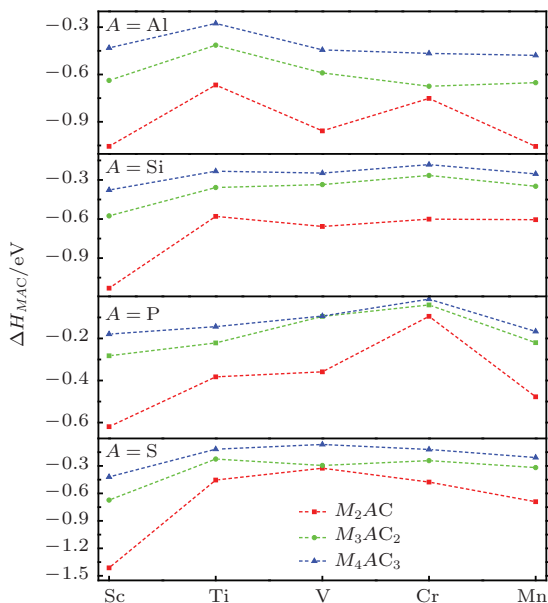


图 5 $M_{n+1}AC_n$ 结构的形成焓 ΔH_{MAC}

相应地, C 获得的电子 Δe 同样随 MA 含量的增大而增大. 如图 6 所示, Ti_4AlC_3 , Ti_3AlC_2 以及 Ti_2AlC 的 Δe 分别是 2.45, 2.56, 2.84. 另外, 在各种 $M_{n+1}AC_n$ 结构中, $M_{n+1}AlC_n$ 中的 Δe 最大, $M_{n+1}PC_n$ 最小. 在 Al, Si, P 和 S 四种元素中, Al 的得电子能力最弱, 而 P 与 S 则最强. 然而, MA 中

这四种 A 族元素获得的电子均小于 MC 中的 C 原子. 因此, 当 MA 与 MC 结合形成 $M_{n+1}AC_n$ 结构时, 电子将从 MA 中转移到 MC 体系中, 从而使能量降低.

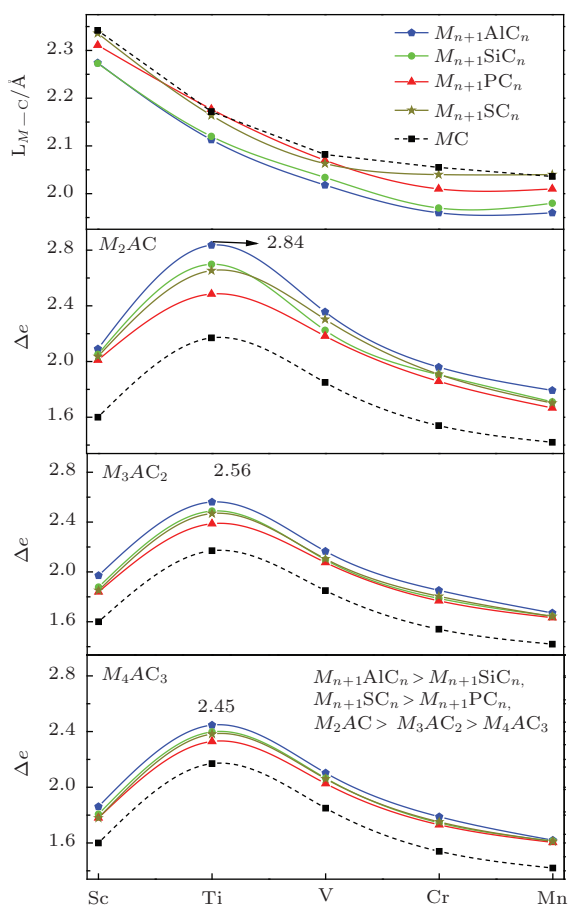


图 6 (网刊彩色) $M_{n+1}AC_n$ 与 MC 结构中 $M-C$ 的键长 L_{M-C} 与 C 获得的电子 Δe

当 MA 与 MC 结合形成 $M_{n+1}AC_n$ 时, 电子从 MA 转移到 MC 中, 从而 C 原子获得的电子数 Δe 增大. Δe 的增大进一步使得 $M_{n+1}AC_n$ 中 $M-C$ 键长 L_{M-C} 降低, 这与文献 [29] 结果相符. 这里, 我们进一步探究 L_{M-C} 与 Δe 之间的关系. 如图 6 所示, 总体上, $M_{n+1}AC_n$ 中的 L_{M-C} 小于 MC 中的 $M-C$ 键长. 对于 Δe 较大的 $M_{n+1}AC_n$ 结构 ($M_{n+1}AlC_n$), L_{M-C} 的变化较大; 而 Δe 较小的 $M_{n+1}AC_n$ 结构 ($M_{n+1}SC_n$ 与 $M_{n+1}PC_n$), L_{M-C} 的变化较小.

M_2AC 中 M_2C 与 A 层间的形成焓 ΔH_{layer} 可以用于分析它们之间的相互作用, 其计算方法如下:

$$\Delta H_{layer} = E_{M_2AC} - E_{M_2C} - E_A, \quad (4)$$

其中, E_{M_2C} 与 E_A 是 M_2AC 体系去除 A 与 M_2C

后静态计算得到的能量. 低的 ΔH_{layer} 意味着它们具有较强的层间作用能, 从而使其转化为二维 MX_{ene} 体系更为困难. 如图 7 所示, 得电子能力较弱的 A 族元素 (Al 和 Si) 与 M_2C 的层间作用能较小, 低于 MC 结构中 [111] 方向上 C 与 M 层间作用能. S, P 与 M_2C 的层间作用能则较大. 因此, M_2AlC 与 M_2SiC 可以较为容易地被分解为二维 M_2C 结构, 而分解 M_2SC 和 M_2PC 则较为困难.

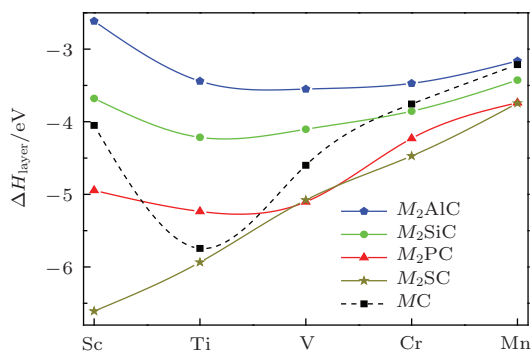


图 7 M_2AC 的层间作用能 ΔH_{layer}

3.4 $M_{n+1}AC_n$ 的电子特征

最后, 我们通过投影态密度图分析 $M_{n+1}AC_n$ 的电子结构. 与 MC 类似, M_2AC 结构中的 M -3d 和 C-2s 轨道在 -13 — -10 eV 之间发生共振 (图 8), M -3d 与 C-2p 在 -8 — -5 eV 区间发生共振. 除了 Mn_2AlC 之外, 图 8 所示的投影态密度图具有清晰的成键与反键区域. 随着 M 价电子数 N_{ve} 的增大, 体系的费米能级向右移动, 使得 Cr_2AlC 和 Mn_2AlC 结构在反键轨道区域具有电子填充.

费米能级处的电子态密度 $N(E_F)$ 则是影响 M_2AC 导电率的重要参数. 如表 1 所列, 在所有 M_2AC 结构中, Cr_2AC 的 $N(E_F)$ 值最大. 这表明, 相比其他结构, Cr_2AC 具有较高的导电率. 由图 8 可知, 与 $Ti_{n+1}C_n$ 相似 [33], M_2AlC 在费米能级附近的总电子态密度主要由 M -3d 轨道贡献. Cr_2AC 的费米能级处于 Cr-3d 的反键轨道区域, 其电子态密度最大. 另外, Sc_2AC 的费米能级处于成键轨道与反键轨道的交界处, 这导致其 $N(E_F)$ 较小.

M_2AlC 结构中所有 M 原子均处于 M -A 界面上, M_3AlC_2 和 M_4AlC_3 则还存在 MC 内部原子, 这里分别用 M_I 与 M_{MC} 表示. 前者与 A, C 同时成键, 后者不与 A 成键. 这里我们以 Ti_4AlC_3 为例分析界

面处 Ti_I 与 MC 内部 M 原子 (Ti_{MC}) 的电子结构差异. 事实上, 投影态密度图与电子密度差分图显示 Ti_3AlC_2 具有与 Ti_4AlC_3 相似的趋势. 如图 9 所示, Ti_I 与 Ti_{MC} 的 3d 轨道都与 C-2s 轨道在 -12 — -10 eV 区域发生共振, 与 C-2p 轨道在 -6 — 0 eV 区域发生共振, 但在 -4 — 0 eV 区域存在一些差异. 在 -4 — -2 eV 区域, Ti_{TiC} 的 3d 电子态密度要大于 Ti_I 的 3d 电子. 这种差异主要由 Ti—Al 键引起. Al-3p 电子态主要聚集在 -2 — 0 eV. 因此, Ti_I 与 Al 成键时, 其 3d 电子轨道会聚集于该区域. 相应地, -4 — -2 eV 区域的电子态密度会减小. 电子密度差分图显示电子主要聚集在 Al 顶位并接近 Ti 原子.

表 1 M_2AC 结构的 $N(E_F)$ 值

	Sc_2AC	Ti_2AC	V_2AC	Cr_2AC	Mn_2AC
Al	1.91	2.72	5.65	6.31	4.76
Si	1.76	2.29	4.89	6.03	4.63
P	2.45	5.69	2.72	6.23	4.13
S	0.23	1.12	4.85	7.43	4.40

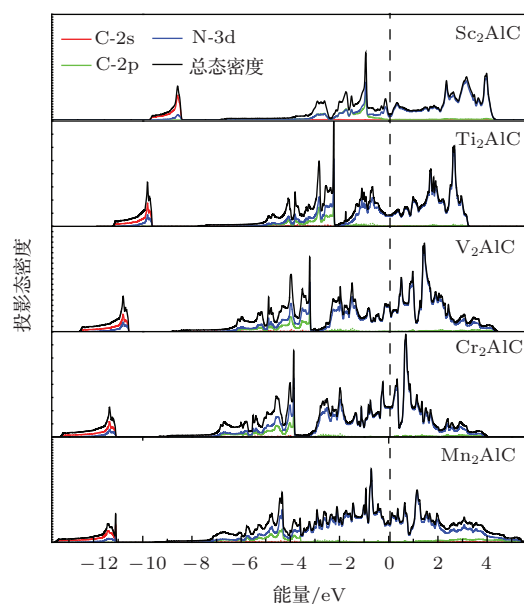


图 8 (网刊彩色) M_2AlC 的投影态密度 (费米能级为零)

不同的 A 族元素对应不同的得电子能力. 这对 $M_{n+1}AC_n$ 的电子分布具有较大影响. 如图 10 所示, Ti_4SiC_3 , Ti_4PC_3 , Ti_4SC_3 电子密度的最大区别是 A 原子周围的电子分布. 与 Ti_4AlC_3 类似, Si 层内电子密度减小, 部分电子流向 Si 顶位并接近 Ti 原子. 然而, 由于 P 与 S 具有较强的得电子能力, Ti_4PC_3 与 Ti_4SC_3 内 P 和 S 层电子密度没有减小.

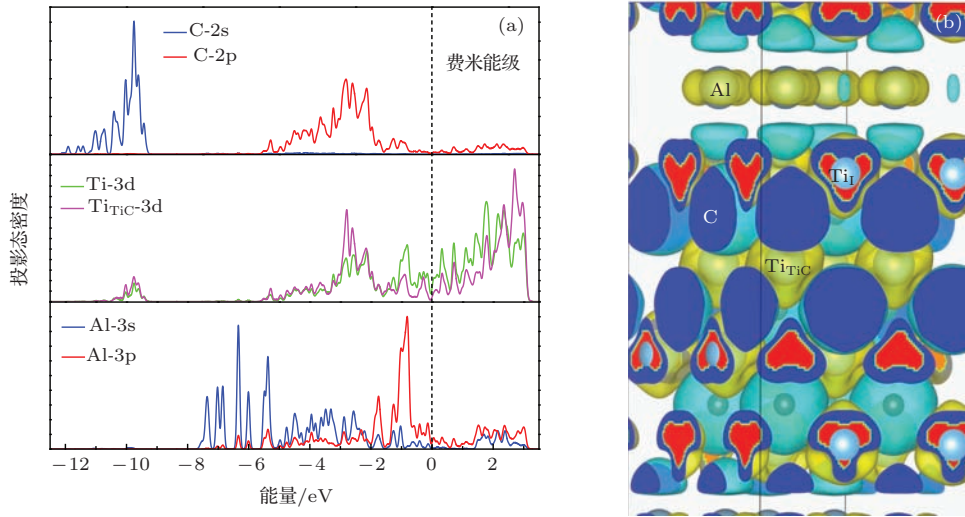


图9 (网刊彩色) Ti_4AlC_3 的投影态密度与电子密度差分 (a) 投影态密度; (b) 电子密度差分, 等值面为 $0.005 e \cdot \text{\AA}^{-3}$; 青色与黄色分别表示得到与失去电子

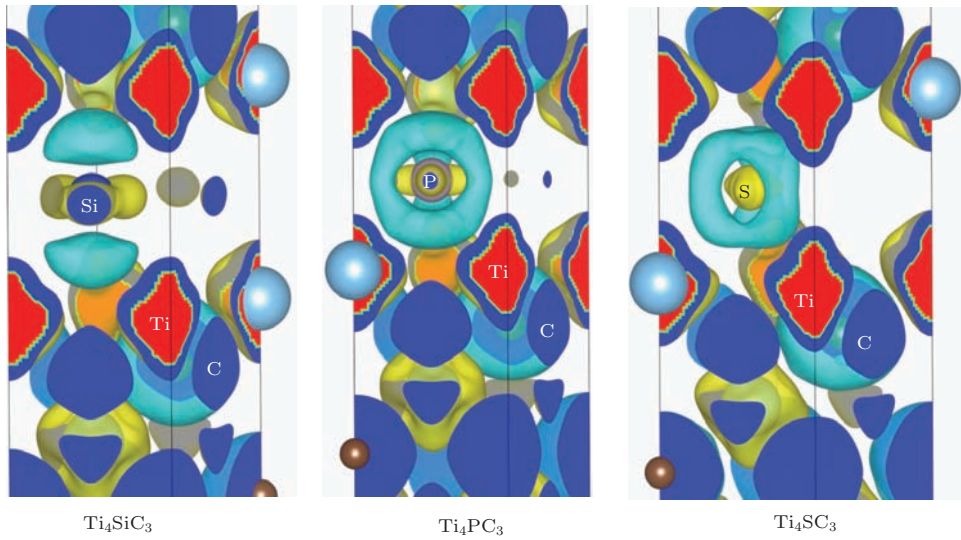


图10 (网刊彩色) Ti_4SiC_3 , Ti_4PC_3 , Ti_4SC_3 的电子密度差分 (等值面为 $0.0055 e \cdot \text{\AA}^{-3}$)

4 结 论

本文对 MC 和 $M_{n+1}AC_n$ 的稳定性与电子结构进行了研究. 研究发现, M_xC_y 结构形成焓与电荷转移密切相关. 电荷转移存在以下规律: $Ti_xC_y > V_xC_y > Sc_xC_y > Cr_xC_y > Mn_xC_y$. M_xC_y 的形成焓随碳含量的变化而变化, 形成焓最低值所对应的碳含量低于 0.5. 因此, MC 是缺电子体系, 其趋向于与供电子结构- MA 结合形成 $M_{n+1}AC_n$ 结构. 由于 C 含量过多, 供电子能力较强的前过渡金属可以形成较为稳定的 MC 结构. $M_{n+1}AC_n$ 结构中, MA 含量较大的 M_2AC 结

构比 M_3AC_2 与 M_4AC_3 更为稳定. 对于不同的 A 族元素, 计算结果显示, 与 M_2PC 和 M_2SC 相比, M_2AlC 和 M_2SiC 可以更为容易地被分离成二维 M_2C 结构. 电子态密度分析显示, 相比其他结构, Cr_2AC 具有较高的导电率. 随着 A 族元素的变化, $M_{n+1}AC_n$ 的电子分布具有较大的差异.

该计算在宁波大学超算中心完成, 在此表示感谢.

附录 A M_xC_y 的结构

M_xC_y 的结构如图 A1 所示. 其中, Sc_4C_3 的 C 原子含量 $k = 0.43$, 空间群为 $I-43d$ (220), 晶格长度为 $a = b = c = 7.30 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; Ti_8C_5

的C原子含量 $k = 0.39$, 空间群为 $R-3m$ (166), 晶格长度为 $a = b = 6.12 \text{ \AA}$, $c = 14.90 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; Ti_{32}C_3 的C原子含量 $k = 0.49$, 空间群为 $Pm-3m$ (221), 晶格长度为 $a = b = c = 8.69 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; V_2C 的C原子含量 $k = 0.33$, 空间群为 $Pbcn$ (60), 晶格长度为 $a = 4.57 \text{ \AA}$, $b = 5.74 \text{ \AA}$, $c = 5.03 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; V_8C_7 的C原子含量 $k = 0.47$, 空间群为 $P4332$ (212), 晶格长度为 $a = b = c = 8.34 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; Cr_{23}C_6 的C原子含量 $k = 0.21$, 空间群为 $Fm-3m$ (225), 晶格长度为 $a = b = c = 10.66 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; Cr_7C_3 的C原子含量 $k = 0.30$, 空间群为 $Pnma$ (62), 晶格

长度为 $a = 4.53 \text{ \AA}$, $b = 7.01 \text{ \AA}$, $c = 12.14 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; Cr_3C_2 的C原子含量 $k = 0.40$, 空间群为 $Pnma$ (62), 晶格长度为 $a = 5.54 \text{ \AA}$, $b = 2.83 \text{ \AA}$, $c = 11.49 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; Mn_{23}C_6 的C原子含量 $k = 0.21$, 空间群为 $Fm-3m$ (225), 晶格长度为 $a = b = c = 10.73 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; Mn_5C_2 的C原子含量 $k = 0.29$, 空间群为 $C2/c$ (15), 晶格长度为 $a = 11.67 \text{ \AA}$, $b = 4.59 \text{ \AA}$, $c = 5.10 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 97.719^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; Mn_7C_3 的C原子含量 $k = 0.30$, 空间群为 $Pnma$ (62), 晶格长度为 $a = 4.55 \text{ \AA}$, $b = 6.96 \text{ \AA}$, $c = 11.98 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

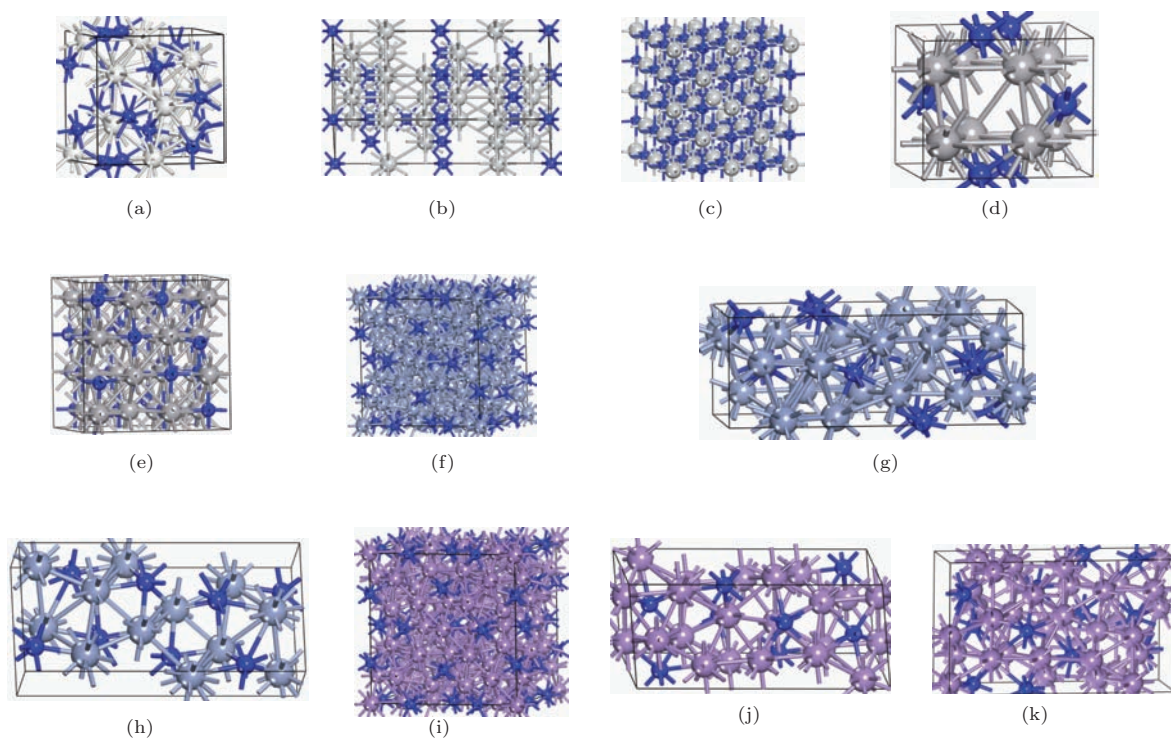


图 A1 (网刊彩色) M_xC_y 的结构 (灰色小球代表 M 元素, 蓝色小球代表 C 元素) (a) Sc_4C_3 ; (b) Ti_8C_5 ; (c) $\text{Ti}_{32}\text{C}_{31}$; (d) V_2C ; (e) V_8C_7 ; (f) Cr_{23}C_6 ; (g) Cr_7C_3 ; (h) Cr_3C_2 ; (i) Mn_{23}C_6 ; (j) Mn_5C_2 ; (k) Mn_7C_3

参考文献

- [1] Mashtalir O, Naguib M, Dyatkin B, Gogotsi Y, Barsoum M W 2013 *Mater. Chem. Phys.* **139** 147
- [2] Mo Y, Rulis P, Ching W Y 2012 *Phys. Rev. B* **86** 165122
- [3] Shein I R, Ivanovskii A L 2013 *Physica B* **410** 42
- [4] Radovic M, Barsoum M W 2013 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **92** 20
- [5] Eklund P, Beckers M, Jansson U, Hogberg H, Hultman L 2010 *Thin Solid Films* **518** 1851
- [6] Yang Z J, Guo Y D, Linghu R F, Cheng X L, Yang X D 2012 *Chin. Phys. B* **21** 056301
- [7] Yang Z J, Linghu R F, Cheng X L, Yang X D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 046301 (in Chinese) [杨则金, 令狐荣锋, 程新路, 杨向东 2012 物理学报 **61** 046301]
- [8] Yang Z J, Guo Y D, Linghu R F, Yang X D 2012 *Chin. Phys. B* **21** 036301
- [9] Patel M K, Tallman D J, Valdez J A, Aguiar J, Anderoglu O, Tang M, Griggs J, Fu E G, Wang Y Q, Barsoum M W 2014 *Scripta Mater.* **77** 1
- [10] Jiang J X, Jin S, Wang Z H, Tan C L 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 037101
- [11] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, Presser V, Lu J, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W 2012 *ACS Nano* **6** 1322
- [12] Medvedeva N I, Enyashin A N, Ivanovskii A L 2011 *J. Struct. Chem.* **52** 785
- [13] Shein I R, Ivanovskii A L 2013 *Micro. Nano Lett.* **8** 59

- [14] Hu Q K, Sun D D, Wu Q H, Wang H Y, Wang L B, Liu B Z, Zhou A G, He J L 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 14253
- [15] Peng Q M, Guo J X, Zhang Q R, Xiang J Y, Liu B Z, Zhou A G, Liu R P, Tian Y J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 4113
- [16] Naguib M, Halim J, Lu J, Cook K M, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 15966
- [17] Dahlqvist M, Alling B, Rosen J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 220102
- [18] Eklund P, Dahlqvist M, Tengstrand O, Hultman L, Lu J, Nedfors N, Jansson U, Rosen J 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 035502
- [19] Dahlqvist M, Alling B, Abrikosov I A, Rosen J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 220403
- [20] Xie Y, Kent P 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235441
- [21] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- [25] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [26] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [27] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [28] Lontsi-Fomena M, Villesuzanne A, Doumerc J P, Frayret C, Pouchard M 2008 *Comput. Mater. Sci.* **44** 53
- [29] Shein I R, Ivanovskii A L 2012 *Comput. Mater. Sci.* **65** 104
- [30] Zhou Y C, Wang X H, Sun Z M, Chen S Q 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 2335
- [31] Wang J, Chen X G, Yang N, Fang Z Z 1993 *Appl. Phys. A: Mater.* **56** 307
- [32] Pflüger J, Fink J, Weber W, Bohnen K P, Crecelius G 1984 *Phys. Rev. B* **30** 1155
- [33] Khazaei M, Arai M, Sasaki T, Chung C Y, Venkataramanan N S, Estili M, Sakka Y, Kawazoe Y 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2185

First-principles study on stability and electronic properties of MC and $M_{n+1}AC_n$ phases*

Yang Jian-Hui^{1)†} Chen Yan-Xing²⁾ Wu Li-Hui²⁾ Wei Shi-Hao³⁾

1) (College of Teacher Education, Quzhou University, Quzhou 324000, China)

2) (College of Materials Science and Chemical Engineering, Quzhou University, Quzhou 324000, China)

3) (Department of Microelectronic Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(Received 3 July 2014; revised manuscript received 30 July 2014)

Abstract

Investigation of the stability and electronic properties of a series of MC compounds and classic MAX phases, $M_{n+1}AC_n$ ($M = \text{Sc, Ti, V, Cr, and Mn}$; $A = \text{Al, Si, P, and S}$; $n = 1, 2, \text{ and } 3$), contributes to finding the intrinsic mechanism of the stability of $M_{n+1}AC_n$ and to the design of new $M_{n+1}AC_n$ phases. First-principles calculations show that the formation enthalpy of both MC and $M_{n+1}AC_n$ is directly correlated with the charge transfer from M -3d to C -2s and 2p orbitals. Correspondingly, the early transition metals with high electron donation ability are able to form stable MC phases. Among the various MC phases, MC is found to be electron-deficient, which is thus favorable to react with electron-abundant MA to form $M_{n+1}AC_n$. Therefore, M_2AlC and M_2SiC can be more readily separated into two-dimensional M_2C structures, compared to M_2PC and M_2SC .

Keywords: MAX phases, first-principles, electronic structures, transition metal carbides

PACS: 73.20.-r, 71.15.Nc

DOI: 10.7498/aps.63.237301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11347138) and the Talent Training Funds of Quzhou University, China (Grant No. BSYJ201311).

† Corresponding author. E-mail: jianhuiyoung@gmail.com