

Ti₃AC₂ 相 (A = Si, Sn, Al, Ge) 电子结构、弹性性质的第一性原理研究

胡洁琼 谢明 陈家林 刘满门 陈永泰 王松 王塞北 李爱坤

First principles study of electronic and elastic properties of Ti₃AC₂ (A = Si, Sn, Al, Ge) phases

Hu Jie-Qiong Xie Ming Chen Jia-Lin Liu Man-Men Chen Yong-Tai Wang Song Wang Sai-Bei Li Ai-Kun

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 66, 057102 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.057102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.057102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金红石 TiO₂ 本征缺陷磁性的第一性原理计算

[A first-principles study on magnetic properties of the intrinsic defects in rutile TiO₂](#)

物理学报.2017, 66(3): 037101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.037101> 钙钛矿结构 SnTiO₃ 铁电相变的

第一性原理研究

[Ferroelectric phase transition of perovskite SnTiO₃ based on the first principles](#)

物理学报.2016, 65(23): 237101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.237101>

单层 SbAs 和 BiSb 的表面修饰调控

[Effects of surface regulation on monolayers SbAs and BiSb](#)

物理学报.2016, 65(21): 217101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217101>

单层二硫化钼多相性质及相变的第一性原理研究

[First-principles study on multiphase property and phase transition of monolayer MoS₂](#)

物理学报.2016, 65(12): 127101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127101>

B,N 协同掺杂金刚石电子结构和光学性质的第一性原理研究

[First-principle studies of the electronic structures and optical properties of diamond crystal co-doped with B and N](#)

物理学报.2016, 65(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.087101>

Ti₃AC₂相 (A = Si, Sn, Al, Ge) 电子结构、弹性性质的第一性原理研究*

胡洁琼 谢明[†] 陈家林 刘满门 陈永泰 王松 王塞北 李爱坤

(昆明贵金属研究所, 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

(2016年10月9日收到; 2016年12月1日收到修改稿)

采用第一性原理的密度泛函理论平面波赝势法, 通过广义梯度近似研究了 Ti₃AC₂ 相 (A = Si, Sn, Al, Ge) 的相结构、能量、电子结构和弹性性质. 首先对六方晶相结构的 Ti₃AC₂ (A = Si, Sn, Al, Ge) 四个相进行几何优化, 对其能带结构、总态密度、分态密度和电荷密度分布以及弹性性质进行研究, 并计算各相的内聚能与形成能. 计算结果表明: Ti₃GeC₂ 较其他三相稳定, Ti₃AlC₂ 的形成能最低, 说明 Ti₃AlC₂ 较 Ti₃SiC₂, Ti₃SnC₂ 和 Ti₃GeC₂ 更易生成; Ti₃AC₂ (A = Si, Sn, Al, Ge) 各相在费米能级处的电子态密度较高, 材料表现出较强的金属性, 同时各相的导电性为各向异性. Ti₃AC₂ (A = Si, Sn, Al, Ge) 各相的导电性主要由 Ti 的 3d 电子决定, A (A = Si, Sn, Al, Ge) 的 p 态电子和 C 的 2p 态电子也有少量贡献. 决定材料电学性质的主要是 Ti 的 3d, A 的 p 和 C 的 2p 态电子的 p-d 电子轨道杂化, 而 p-d 电子轨道杂化成键则使材料具有比较稳定的结构; 对 Ti₃AC₂ 相 (A = Si, Sn, Al, Ge) 弹性性质的研究表明 Ti₃AlC₂ 的原子间结合力较弱, 而 Ti₃GeC₂ 的原子间结合力相对较强, 材料的强度较大.

关键词: 第一性原理, MAX 相, 电子结构, 弹性性质

PACS: 71.15.Mb, 71.15.-m, 71.15.Nc, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.66.057102

1 引言

$M_{n+1}AX_n$ 系列三元合金化合物是层状化合物, 其中 M 代表过渡金属元素 (Ti, Zr, Cr, Mo); A 代表主族元素 (Al, Si, P, S, Ga, Ge, Sn); X 代表碳或氮. MAX 相材料的晶体结构属于六方晶系, 空间群为 $P63/mmc$, 其晶体结构可以描述为由类似岩盐型结构的 $M_{n+1}X_n$ 片层与紧密堆积的 A 原子层在 c 方向上交替堆垛而组成. 根据通式中 n 取值的不同 (即 MX 片层厚度的不同), MAX 相可以划分为 M_2AX 相、 M_3AX_2 相以及 M_4AX_3 相等. 这种特殊的原子排列方式使 MAX 相材料具备了层状结构的特点, 层状结构中存在多种类型的化学键, 且具有主体原子层化学组成可调, 层内弹性空

间可调等优点. 三元层状陶瓷集金属和陶瓷的优点于一身, 在常温下能保持较好的导电性、导热性和抗热震性、高温塑性、易加工性, 有较高的断裂韧性和屈服强度, 高熔点和高温稳定性, 良好的抗氧化性和耐腐蚀性, 在高温时仍具有非常好的强度, 同时还有非常低的摩擦系数以及很好的自润滑性能^[1-3]. 因此, 近年来三元层状陶瓷基复合材料作为新型结构/功能材料, 以其独特的性能吸引了无数材料工作者, 具有很好的研究价值和非常广阔的应用前景^[4-6].

Ti₃SiC₂ 的晶体结构最早由 Jeitschko 等^[7] 测定, 其晶格参数为 $a = 0.307$ nm, $c = 1.769$ nm, 共棱的 Ti₆C 八面体被平行四边形的硅原子层分隔. 和 Ti₃AlC₂ 材料相似, Ti₃SiC₂ 材料同样综合了金

* 国家自然科学基金 (批准号: U1302272, 51267007, 51461023)、云南省院所技术开发专项 (批准号: 2013DC016) 和稀贵金属材料协同创新基金项目 (批准号: 2014XT02) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: joanr8210@163.com

属和陶瓷的双重性能, 适宜于在高温或其他氧化环境下用作轴承材料和机车的润滑材料, 高温下的高屈服点和塑性, 使得 Ti_3SiC_2 在高温结构方面的应用更具有优势, 如作陶瓷发动机材料等.

1994年, Pietzka和Schuster^[8]最早报道了合成 Ti_3AlC_2 材料, Ti_3AlC_2 材料综合了金属和陶瓷的双重优异性能: 具有良好的导电性, 低硬度、高强度, 高弹性模量可进行机械加工, 高热稳定性和优异的抗氧化性能等. Ti_3AlC_2 材料具有层状结构, 紧密堆积的 Ti_6C 八面体被铝原子层分隔开来, 晶体中每一个单胞中包含两个 Ti_3AlC_2 分子.

Ti_3GeC_2 最早是由Barsoum^[9]合成出来的, 实验上测定其晶格常数为 $a = 0.307 \text{ nm}$, $c = 1.776 \text{ nm}$. Ti_3GeC_2 除了具有金属和陶瓷的双重优异性能外, 在紫外光区还具有较大且稳定的反射率, 因此可作为潜在的新型防紫外及短波涂层材料以及航天器用温度控制涂层材料.

Benoit^[10]通过热静压实验合成了 Ti_3SnC_2 , Ti_3SnC_2 在结构上与 Ti_3SiC_2 和 Ti_3GeC_2 相同, 因此 Ti_3SnC_2 , Ti_3SiC_2 和 Ti_3GeC_2 在许多方面具有类似的性质.

目前关于 Ti_3AC_2 相 ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$) 的电子结构理论和弹性性能的研究报道较少. 而 MAX 相的许多性质都是由其电子结构性能决定的, 因此研究其电子结构和弹性性能对探索材料特性非常有意义. 本工作在密度泛函理论框架下采用第一性原理研究分析了 Ti_3AC_2 相 ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$) 的电子结构、成键特性和弹性性能, 为完善合成高纯 Ti_3AC_2 相 ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$), 以及其他性质的深入研究和工业上的推广使用奠定理论基础.

2 计算方法与模型

本工作的计算是基于密度泛函理论的第一性原理方法, 利用了美国 Accelrys 公司 Material Studios2016 软件中的量子力学模块 CASTEP (Cambridge serial total energy package) 软件包完成^[11]. CASTEP 软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序. 利用总能量的平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子-电子相互作用的交换和相关势由广义梯度近似 (GGA) 中的 PBE (Perdew, Burke and Ernzerhof)^[12]形式进行校正, 它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法. 赝势取倒易空间表征中的超软 (ultrasoft) 赝势. 采用周

期边界条件, K 点网格数取 $13 \times 13 \times 2$, 晶体中电子波函数通过平面波基组展开, 平面波数目由动能截断点来决定, 计算晶胞所选取的能量截断值 (cut-off) 为 370 eV . 在进行各项计算之前都用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 方法对晶胞进行几何优化, 以求得它们的局域处于最稳定结构. 自洽计算的收敛精度为 $5.0 \times 10^{-7} \text{ eV/atom}$, 每个原子上的力要求低于 0.01 eV/atom , 公差偏移小于 $5.0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$, 应力偏差小于 0.02 GPa .

Ti_3SiC_2 , Ti_3SnC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_3GeC_2 的晶体结构属于六方晶系, 空间群为 $P63/mmc$. Ti_3SiC_2 的原胞参数为 $a = b = 3.067 \text{ \AA}$, $c = 17.675 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ ^[13]; 各原子的内坐标为 $\text{Ti}1(0, 0, 0)$, $\text{Ti}2(2/3, 1/3, 0.1355)$, $\text{Si}(0, 0, 1/4)$, $\text{C}(1/3, 2/3, 0.0723)$. Ti_3SnC_2 的原胞参数为 $a = b = 3.137 \text{ \AA}$, $c = 18.650 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ ^[14]; 各原子的内坐标为 $\text{Ti}1(0, 0, 0)$, $\text{Ti}2(2/3, 1/3, 0.1266)$, $\text{Sn}(0, 0, 1/4)$, $\text{C}(1/3, 2/3, 0.0693)$. Ti_3AlC_2 的原胞参数为 $a = b = 3.073 \text{ \AA}$, $c = 18.557 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ ^[15]; 各原子的内坐标为 $\text{Ti}1(0, 0, 0)$, $\text{Ti}2(2/3, 1/3, 0.1276)$, $\text{Al}(0, 0, 1/4)$, $\text{C}(1/3, 2/3, 0.0691)$. Ti_3GeC_2 的原

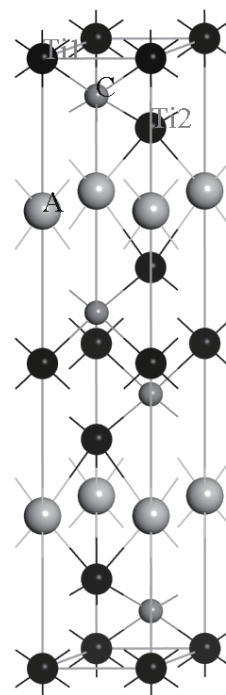


图1 Ti_3AC_2 相的晶体结构模型

Fig. 1. Crystal structure of Ti_3AC_2 ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$) phases.

胞参数为 $a = b = 3.077 \text{ \AA}$, $c = 17.76 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [16]; 各原子的内坐标为 $\text{Ti}(0, 0, 0)$, $\text{Ti}(2/3, 1/3, 0.1338)$, $\text{Ge}(0, 0, 1/4)$, $\text{C}(1/3, 2/3, 0.5723)$. 它们的晶胞模型如图 1 所示.

3 结果与讨论

3.1 Ti_3AC_2 ($A = \text{Si, Sn, Al, Ge}$) 相的内聚能

经过优化计算, 获得了 Ti_3SiC_2 , Ti_3SnC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_3GeC_2 的基态晶格结构, 计算得到的优化晶格参数见表 1. 通过表 1 可以看出, GGA 的理论计算值与实验值均能很好地符合, 说明计算结果是可信的.

由中性原子结合成晶体所释放出的能量或将晶体拆散成中性原子所消耗的能量称为晶体的结

合能或内聚能, 反映了晶体的稳定性和键合强度. 显然, 晶体的内聚能就等于它的升华热. 根据定义, 可以使用下式计算 MAX 相的内聚能 E_{coh} [17]:

$$E_{\text{coh}}^{\text{Ti}_3\text{AC}_2} = \frac{3E_{\text{atom}}^{\text{Ti}} + E_{\text{atom}}^{\text{A}} + 2E_{\text{atom}}^{\text{C}} - E_{\text{total}}^{\text{Ti}_3\text{AC}_2}}{6}, \quad (1)$$

式中, $E_{\text{coh}}^{\text{Ti}_3\text{AC}_2}$ 为 Ti_3AC_2 的内聚能, $E_{\text{total}}^{\text{Ti}_3\text{AC}_2}$ 为 Ti_3AC_2 的总能量, $E_{\text{atom}}^{\text{M}}$ 为纯 M 原子的原子能.

形成能是指由单质直接合成相化合物的过程中所降低的能量. 计算公式可以表示如下:

$$\Delta E_{\text{f}}^{\text{Ti}_3\text{AC}_2} = \frac{E_{\text{total}}^{\text{Ti}_3\text{AC}_2} - 3E_{\text{total}}^{\text{Ti}} - E_{\text{total}}^{\text{A}} - 2E_{\text{total}}^{\text{C}}}{6}, \quad (2)$$

式中, $E_{\text{f}}^{\text{Ti}_3\text{AC}_2}$ 为 Ti_3AC_2 的形成能, $E_{\text{total}}^{\text{Ti}_3\text{AC}_2}$ 为 Ti_3AC_2 的总能量, $E_{\text{total}}^{\text{M}}$ 为 M 晶体的总能量.

表 1 Ti_3AC_2 ($A = \text{Si, Sn, Al, Ge}$) 相的晶胞参数、内聚能与形成能

Table 1. Lattice parameter, cohesive energies and formation energies of Ti_3AC_2 ($A = \text{Si, Sn, Al, Ge}$) phases.

MAX 相	计算方法	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	E_{coh} (eV/atom)	E_{f} (eV/atom)
Ti_3SiC_2	GGA	3.075	3.075	17.729	5.766	8.265	-8.217
	Exp. [13]	3.067	3.067	17.675	5.763		
Ti_3SnC_2	GGA	3.159	3.159	18.659	5.907	8.182	-8.126
	Exp. [14]	3.137	3.137	18.650	5.945		
Ti_3AlC_2	GGA	3.081	3.081	18.785	6.097	8.062	-8.037
	Exp. [15]	3.073	3.073	18.557	6.039		
Ti_3GeC_2	GGA	3.097	3.097	17.855	5.765	8.755	-8.726
	Exp. [16]	3.077	3.077	17.76	5.772		

Ti_3AC_2 相的内聚能和形成能如表 1 所列. 内聚能是判断材料键合力强弱的重要指标, 内聚能越低其晶体键合力就越弱, 内聚能越高则晶体的键合力就越强. 由表 1 可以看出从 Ti_3GeC_2 , Ti_3SiC_2 , Ti_3SnC_2 到 Ti_3AlC_2 的内聚能逐渐减小, 说明 Ti_3GeC_2 的键合力较强, 而 Ti_3AlC_2 的键合力最弱. 所研究化合物的形成能均为负值, 这表明它们相对单质元素在热力学上是稳定的. Ti_3GeC_2 的形成能最低, 说明 Ti_3GeC_2 较 Ti_3SiC_2 , Ti_3SnC_2 和 Ti_3AlC_2 更加稳定.

3.2 电子结构性质

在几何结构优化后, Ti_3SiC_2 , Ti_3SnC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_3GeC_2 沿 Brillouin 区高对称点方向

的能带结构计算结果见图 2, 其中能量值在 0 eV 位置处的垂直虚线表示费米能的位置. 由图 2 可以看出, Ti_3SiC_2 , Ti_3SnC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_3GeC_2 的导电性表现出很强的金属材料的特征, 图中无明显的带隙, 电子很容易获得能量而跳跃至导带而导电. 从能带结构图还可以看出各 Ti_3AC_2 ($A = \text{Si, Sn, Al, Ge}$) 相分布的能量不对称, 因此其导电性为各向异性. Ti_3SiC_2 , Ti_3SnC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_3GeC_2 的价带基本都位于 -34 — -33 eV 和 -13 — 0 eV 两个区域, Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 的导带位于 0 — 20 eV, 而 Ti_3SnC_2 的导带位于 0 — 3 eV, Ti_3GeC_2 的导带位于 0 — 25 eV. 从图 2 还可更直观地看到各相能带的幅度变化和能级穿越情况. Ti_3SiC_2 和 Ti_3GeC_2 的能带较宽, 也即在能带图中的起伏较大, 说明处

于这个带中的电子有效质量较小, 非局域的程度较大, 组成这条能带的原子轨道扩展性较强. 而 Ti_3SnC_2 的能带较窄, 表明对应于这条能带的本征态主要是由局域于某个格点的原子轨道组成, 这

条带上的电子局域性非常强, 有效质量相对较大. Ti_3SiC_2 和 Ti_3GeC_2 相邻轨道之间的重叠较大, 且 Ti_3GeC_2 相邻轨道之间的重叠最大, 表明 Ti_3GeC_2 成键强度较强.

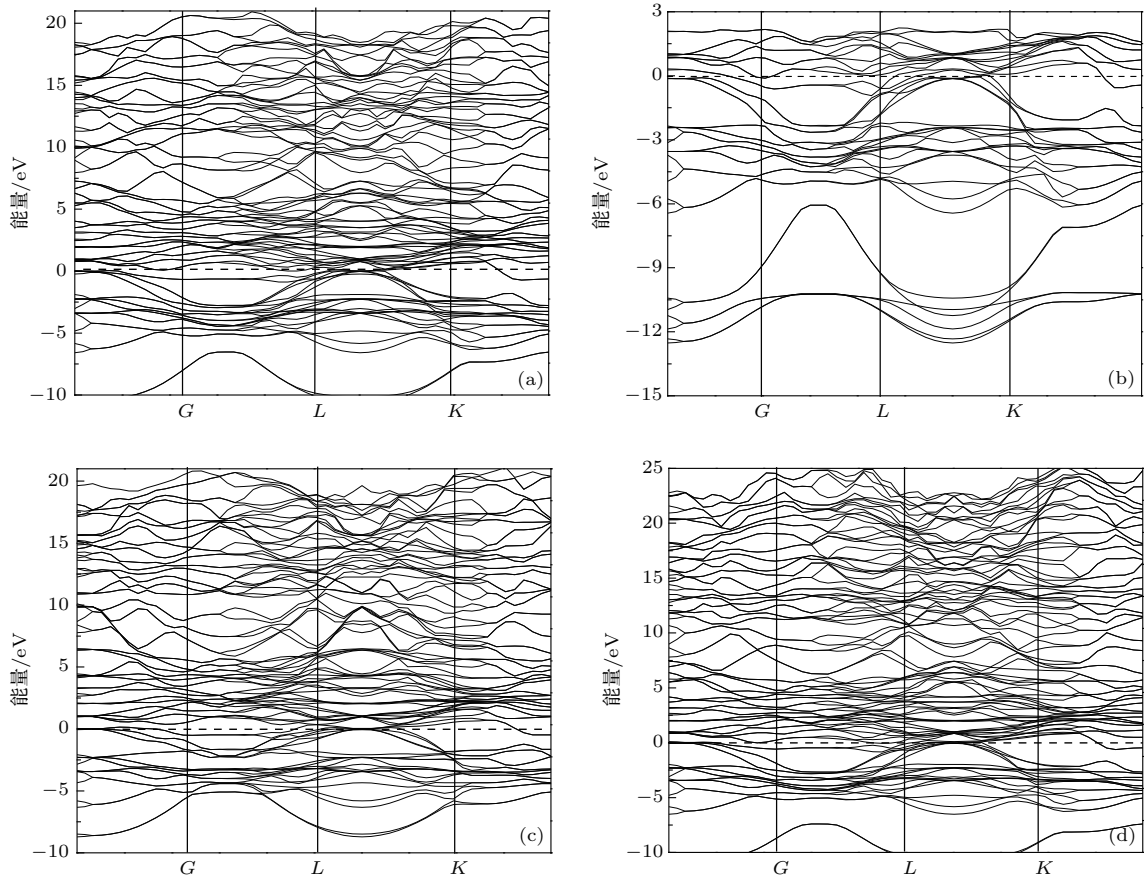


图2 Ti_3AC_2 ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$) 相的能带结构图 (a) Ti_3SiC_2 ; (b) Ti_3SnC_2 ; (c) Ti_3AlC_2 ; (d) Ti_3GeC_2
 Fig. 2. Band structures of Ti_3AC_2 ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$): (a) Ti_3SiC_2 ; (b) Ti_3SnC_2 ; (c) Ti_3AlC_2 ; (d) Ti_3GeC_2 .

图3为 Ti_3SiC_2 , Ti_3SnC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_3GeC_2 的总态密度图和分态密度图. 通过对分态密度图的分析, 可以推断出组成化合物的各原子间的成键情况. 费米能级以上, Ti的3d电子占据主导地位, 而Si, Sn, Al, Ge的p和C的2p电子有少量贡献; 费米能级以下, Ti的3d轨道电子、C的2p轨道电子和Si, Sn, Al, Ge的p轨道电子相互之间形成了较强的共价键. 从图3(a) Ti_3SiC_2 的态密度图可以看出, Si的3s电子主要位于-11.5—-6.0 eV能量区间, 少量位于-5.2—5.0 eV能量区间; 而Si的3p电子则主要位于-7.5—5.0 eV能量区间, 少量位于-11.5—-6.0 eV能量区间, 因此Si的3s和3p电子轨道在-11.5—5.0 eV能量区间相互重叠, 电子轨道发生杂化. 对比图3(a)中Si和C的态密

度图可以看出, Si的3s电子态占据的宽度远大于C的2s电子态, Si的3s电子的态密度峰数量多于C的2s态, 表明sp杂化主要为Si的3s电子和3p电子之间的杂化, 而Si的3p态电子则和C的2p态电子轨道的杂化程度较高. 在-12.5—-10.0 eV能量区间, Si的3s轨道电子与C的2s轨道电子形成的Si—C键占主导地位, Si-C的相互作用对结构的稳定性也起着重要作用. 在-7—-2.0 eV能量区间, Si的3p轨道电子和C的2p轨道电子分别与Ti的3d轨道电子形成的p—d键占主导地位. 从图3(a)中还可看出Ti的3d电子主要位于-5—5.0 eV能量区间, 因此Si的3s电子和3p电子与Ti的3d电子之间存在p-d和sp-d形式的轨道杂化. Ti的3d轨道电子和Si的3p轨道电子主要在费米能级下

的 -4.8 — -1.2 eV 能量区间成键, 而 p 轨道电子和 d 轨道电子杂化形成的 p—d 键使 Ti_3SiC_2 具有稳定的结构. Ti 的 3d 电子在费米能级处的态密度峰值为 2.8, 明显高于 Si 和 C 的电子态密度峰值, 因此 Ti_3SiC_2 的高电导率主要是由费米能级附近 Ti 的 3d 态电子主导. 从图 3(b) 中可以看出, Sn 的 5s 电子主要位于 -11.0 — -5.0 eV 能量区间, 少量位于 -5.2 — 3.0 eV 能量区间; 而 Sn 的 5p 电子则主要位于 -6.2 — 2.0 eV 能量区间, 少量位于 -10.0 — -6.0 eV 能量区间. 因此 Sn 的 5s 和 5p 电子轨道在 -11.0 — -7.5 eV 能量区间相互重叠, 电子轨道发生杂化. Sn 的 5s 电子态占据的宽度远大于 C 的 2s 电

子态, Sn 的 5s 电子的态密度峰数量多于 C 的 2s 态, 表明 sp 杂化主要为 Sn 的 5s 电子和 5p 电子之间的杂化, 而 Sn 的 5p 态电子则和 C 的 2p 态电子轨道的杂化程度较高. 在 -12.0 — -10 eV 能量区间, Sn 的 5s 轨道电子与 C 的 2s 轨道电子形成的 Sn—C 键占主导地位, Sn—C 的相互作用对结构的稳定性也起着重要作用. 在 -6 — -0.6 eV 能量区间, Sn 的 5p 轨道电子和 C 的 2p 轨道电子分别与 Ti 的 3d 轨道电子形成的 p—d 键占主导地位. 图 3(d) 中 Ti_3GeC_2 的成键特点与 Ti_3SiC_2 相似, 只是除了 Ge 的 sp 杂化外, 在 7 — 17.0 eV 的能量区间内还存在 Ge 的 4s 与 Ti 的 3p 的 sp 杂化.

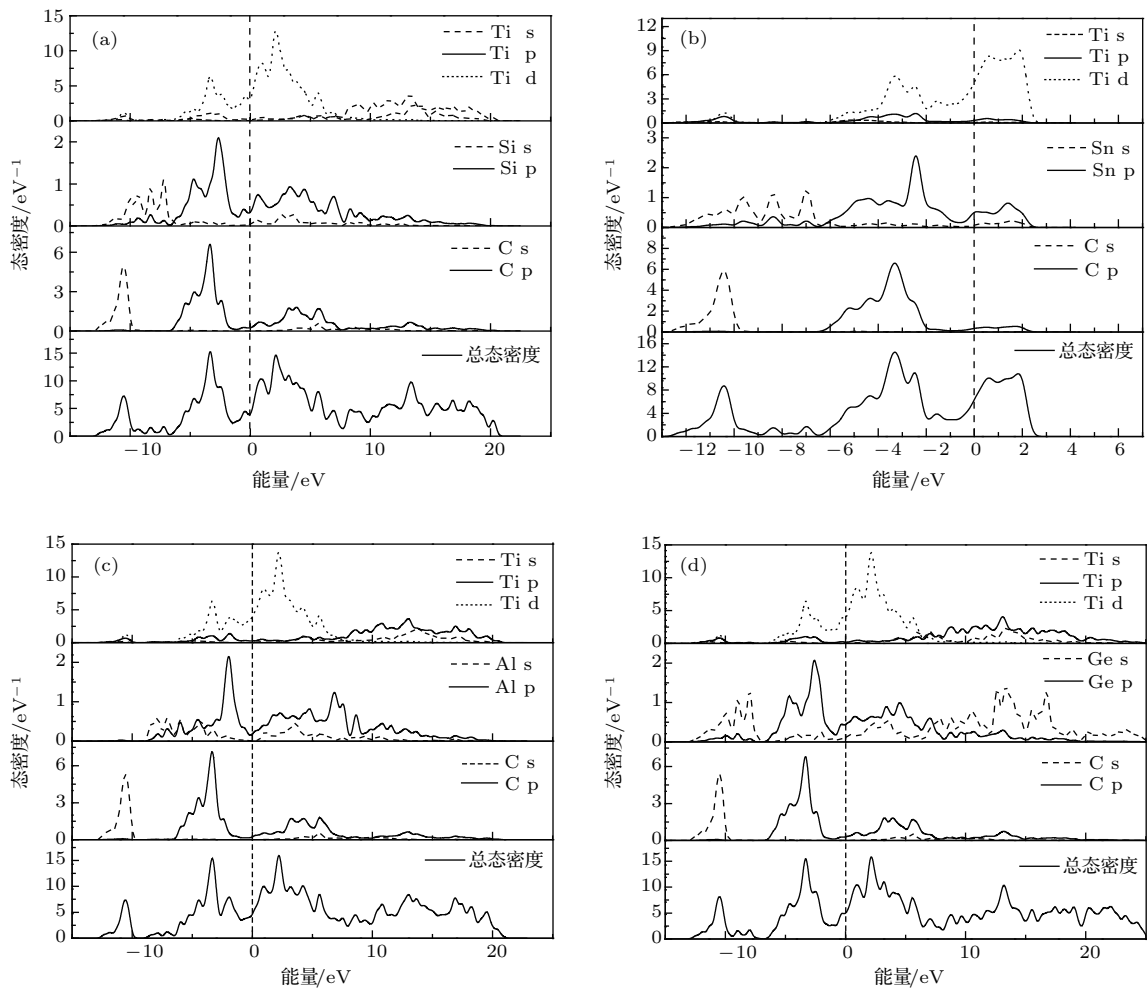


图 3 Ti_3AC_2 ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$) 相的总态密度图和分态密度图 (a) Ti_3SiC_2 ; (b) Ti_3SnC_2 ; (c) Ti_3AlC_2 ; (d) Ti_3GeC_2

Fig. 3. Total and partial density of states of Ti_3AC_2 ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$): (a) Ti_3SiC_2 ; (b) Ti_3SnC_2 ; (c) Ti_3AlC_2 ; (d) Ti_3GeC_2 .

从图 3(c) 中可以看出, Al 的 3s 电子主要位于 -8.5 — -3.0 eV 能量区间, 少量位于 0 — 5.0 eV 能量区间; 而 Al 的 3p 电子则主要位于 -7 — 7.0 eV 能量区间, 少量位于 10 — 15.0 eV 能量区间, 因此 Al 的

3s 和 3p 电子轨道在 0 — 5.0 eV 能量区间相互重叠, 电子轨道发生杂化. 对比图 3(c) 中 Al 和 C 的态密度图可以看出, Al 的 3s 电子态占据的宽度远大于 C 的 2s 电子态, Al 的 3s 电子的态密度峰数量多于 C

的2s态,表明sp杂化主要为Al的3s电子和3p电子之间的杂化,而Al的3p态电子则和C的2p态电子轨道的杂化程度较高.在0—7.0 eV能量区间Al的3p轨道电子和C的2p轨道电子分别与Ti的3d轨道电子形成的p—d键占主导地位.从图3(c)中还可看出Ti的3d电子主要位于-5—5.0 eV能量区间,因此Al的3s电子和3p电子与Ti的3d电子之间存在p-d和sp-d形式的轨道杂化. Ti的3d轨道电子和Al的3p轨道电子主要在费米能级下的-5—-1.2 eV能量区间成键, Ti的3d轨道电子和C的2p轨道电子主要在费米能级下的-7—-2 eV能量区间成键,而p轨道电子和d轨道电子杂化形成的p—d键使Ti₃AlC₂具有稳定的结构.

表2中列出了Ti₃AC₂相中各种成键形式以及各键的键长和各相在费米能级处的态密度值.一般

影响键长大小的因素主要是成键两原子的性质、体积及化学键类型.通常,键能越大键长越短,成键原子间化学键数目越多则键长越短,键长越短,键能越大,材料越稳定^[18].由于Ti₃AC₂相材料是层状结构化合物,因此Ti-Si/Sn/Al/Ge之间存在着很强的金属键, Ti—C之间则作用着极强的共价键.从表2中可以看出三种相的Ti—C键长基本一致,不同的是Ti—Si/Sn/Al/Ge键,其中Ti₃GeC₂中的Ti—Ge键键长最短,说明Ti—Ge键键能较大,这之前分析态密度时提到的Ti, Ge的电子轨道之间存在sp杂化有关.费米能级的位置和费米能级处态密度的数 $N(E_F)$ 决定着材料的稳定性,费米能级处态密度的数值 $N(E_F)$ 越低,材料结构越稳定.由于Ti₃GeC₂的费米能级处态密度 $N(E_F)$ 值相对较低,说明Ti₃GeC₂的稳定性相对较高.

表2 Ti₃AC₂ (A = Si, Sn, Al, Ge) 相中各键的键长和各相在费米能级处的态密度值
Table 2. Bond length (Å) and density of states at Femi level (eV⁻¹) of Ti₃AC₂ (A = Si, Sn, Al, Ge)

System	Method	Ti1—C	Ti2—C	Ti2—Si/Sn/Al/Ge	$N(E_F)$
Ti ₃ SiC ₂	This work	2.09	2.19	2.716	4.73
	Other DFT ^[19]	2.105	2.203	2.711	
Ti ₃ SnC ₂	This work	2.09	2.23	2.742	6.36
	Other DFT ^[20]	2.11	2.21	2.751	
Ti ₃ AlC ₂	This work	2.07	2.20	2.878	4.64
	Other DFT ^[19]	2.09	2.211	2.897	
Ti ₃ GeC ₂	This work	2.09	2.20	2.702	4.62
	Other DFT ^[20]	2.121	2.221	2.713	

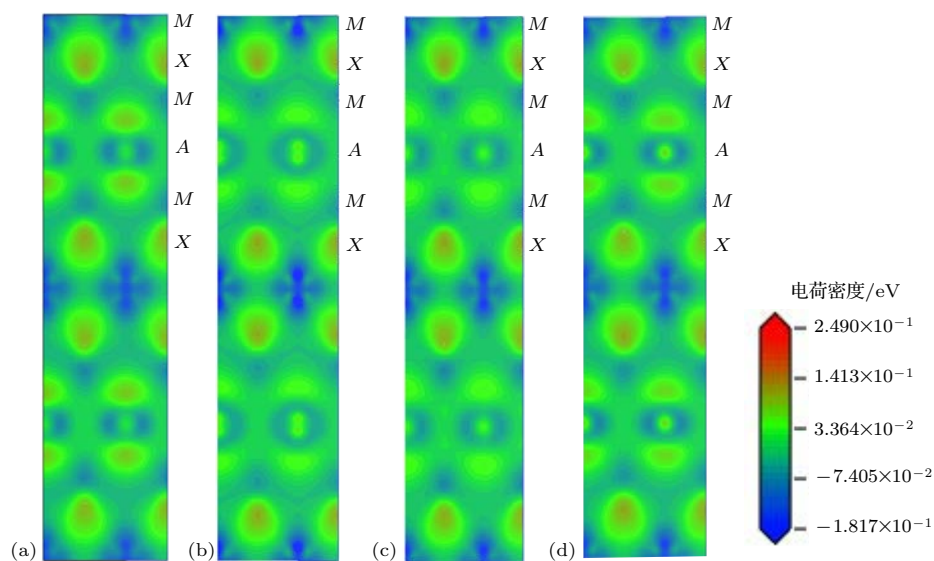


图4 (网刊彩色) Ti₃AC₂ (A = Si, Sn, Al, Ge)(100)面的电荷密度图 (a) Ti₃SiC₂; (b) Ti₃SnC₂; (c) Ti₃AlC₂; (d) Ti₃GeC₂

Fig. 4. (color online) Charge densities on (100) plane of (a) Ti₃SiC₂, (b) Ti₃SnC₂, (c) Ti₃AlC₂, (d) Ti₃GeC₂.

为了更加直观形象地理解 Ti_3AC_2 ($A = Si, Sn, Al, Ge$) 各相中原子间的成键情况, 选取各个晶胞(100)面的电荷密度分布图进行分析, 如图4所示. 由图4可以看出, Ti_3AC_2 晶胞中, $M-X$ 之间的电荷密度较高, 而 $M-A$ 和 $A-X$ 之间的电荷密度较低, 故 $M-X$ 之间存在较强的相互作用, 而 $M-A$ 和 $A-X$ 之间的作用不明显; 比较 Ti_3AC_2 各晶胞的电荷密度图可以看出, 各晶胞电荷密度分布的主要差别在于 $M-A$ 之间相互作用的强弱, 由图4可以看出 $M-A$ 之间的键合由强到弱的顺序为: Ti_3GeC_2 和 Ti_3SiC_2 中 $M-A$ 之间的电荷密度较大, 键合强度较高, 而 Ti_3SnC_2 和 Ti_3AlC_2 中 $M-A$ 之间的电荷密度较小, 键合强度较小.

3.3 弹性性质

为了了解 Ti_3AC_2 相材料的力学性能, 本文用优化后的完整晶胞计算了 Ti_3AC_2 相材料的弹性常数和弹性模量, 弹性常数反映了晶体结构的力学稳定性, 而弹性模量则反映了材料对弹性变形的抗力, 其中弹性模量包括杨氏模量、体积弹性模量、剪切弹性模量等. 由于 Ti_3AC_2 相材料属于六方晶系, 计算出来的弹性常数可以用来判断 Ti_3AC_2 相材料的力学稳定性. 波恩和黄昆提出的六方晶系的力学稳定性需要满足以下关系^[21]:

$$\begin{aligned} C_{11} &> 0, \\ C_{11} - C_{12} &> 0, \\ C_{44} &> 0, \\ C_{66} &> 0, \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 &> 0. \end{aligned} \quad (3)$$

本文计算了 Ti_3SiC_2 , Ti_3SnC_2 , Ti_3AlC_2 和 Ti_3GeC_2 这四种材料的弹性常数和弹性模量, 如表3所列. 通过CASTEP软件计算, Ti_3SiC_2 的弹性常数 $C_{11} = 307 > 0$, $C_{11} - C_{12} = 210 > 0$, $C_{44} = 116 > 0$, $C_{66} = 105 > 0$, $(C_{11} + C_{12})C_{33} = 113120 > 2C_{13}^2 = 39200$ 满足(1)式的判定条件, 有力地证明了 Ti_3SiC_2 能够稳定存在且具有力学稳定性. 同理, Ti_3SnC_2 的弹性常数 $C_{11} = 324 > 0$, $C_{11} - C_{12} = 235 > 0$, $C_{44} = 110 > 0$, $C_{66} = 118 > 0$, $(C_{11} + C_{12})C_{33} = 119770 > 2C_{13}^2 = 13122$. Ti_3AlC_2 的弹性常数 $C_{11} = 269 > 0$, $C_{11} - C_{12} = 172 > 0$, $C_{44} = 78 > 0$, $C_{66} =$

$86 > 0$, $(C_{11} + C_{12})C_{33} = 96258 > 2C_{13}^2 = 13778$. Ti_3GeC_2 的弹性常数 $C_{11} = 320 > 0$, $C_{11} - C_{12} = 217 > 0$, $C_{44} = 123 > 0$, $C_{66} = 108 > 0$, $(C_{11} + C_{12})C_{33} = 128169 > 2C_{13}^2 = 19602$. 以上数据表明 Ti_3SnC_2 , Ti_3AlC_2 和 Ti_3GeC_2 材料也都是能够稳定存在且具有力学稳定性的.

弹性常数还可以说明 MAX 相材料的弹性各向异性问题. 具有六方晶体结构的 MAX 相材料的各向异性通常用以下三种参数来判定^[22]:

$$\begin{aligned} \Delta P &= \frac{C_{33}}{C_{11}}, \\ \Delta S_1 &= \frac{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}}{4C_{44}}, \\ \Delta S_2 &= \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中, ΔP 表示晶体的压缩波各向异性情况, ΔS_1 和 ΔS_2 表示剪切波各向异性情况. 由于他们的值都不为1, 说明晶体的弹性是各向异性的, 否则就为各向同性.

通过计算得到的弹性常数, 采用Vogit-Reuss-Hill近似^[23]计算 MAX 相材料的弹性模量, Hill近似是Vogit近似和Reuss近似的简单算数平均数, 计算得到的弹性模量有体模量、剪切模量和杨氏模量, 计算结果也在表3中列出. 弹性模量表明了材料对弹性形变的抵抗能力, 即材料变形的难易程度. 弹性模量的值越大, 在相同的应力作用下, 材料的弹性形变就越小, 受到外力作用时, 材料保持其固有尺寸和形状的能力就越强. 表3中所示的 Ti_3SiC_2 材料的体模量 B 和剪切模量 G 的值分别为183和100 GPa, $G/B = 0.546$. 由于 $0.546 < 0.57$, 说明 Ti_3SiC_2 材料是韧性的. 同理, 可以计算得到的 Ti_3AlC_2 , Ti_3SnC_2 和 Ti_3GeC_2 材料的 G/B 值都大于0.57, 说明 Ti_3AlC_2 , Ti_3SnC_2 和 Ti_3GeC_2 材料是偏脆性的.

体模量是晶体抗体积变化能力的量度, 可以反映材料抵抗断裂的能力^[24]. 从表3可以看出 Ti_3SiC_2 有很强的抗体积变化的特性. 剪切模量是晶体抗形状变化能力的量度, 可以反映抵抗塑性变形的能力, 一般来说, 很高的剪切模量值意味着原子间很明显的方向价键特性^[25]. 计算结果表明, Ti_3GeC_2 中的原子价键是最强的. 弹性模量是表征在弹性限度内物质材料抗拉或抗压的物理量, 它是沿纵向的弹性模量一种最重要、最具特征的力学性质^[26]. 弹性模量可视为衡量材料产生弹性形变难

易程度的指标, 其值越大, 使材料发生一定弹性形变的应力也越大, 即材料的强度越大, 亦即在一定应力作用下, 发生弹性形变越小. 从原子间相互作用力的角度来看, 弹性模量值的大小反映了原子间

结合力的大小. Ti_3AlC_2 的弹性模量的值相对较小, 初步可以判断其原子间结合力较弱. 而 Ti_3GeC_2 材料则有较高的弹性模量, 说明其原子间结合力相对较强, 材料的强度较大.

表3 Ti_3AC_2 ($A = Si, Sn, Al, Ge$) 相材料的弹性常数、体模量、剪切模量和弹性模量

Table 3. Elastic constants, bulk modulus, shear modulus and elasticity modulus for Ti_3AC_2 ($A = Si, Sn, Al, Ge$) phases.

MAX 相	C_{11}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa	C_{66}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	B_V/GPa	B_R/GPa	B/GPa
Ti_3SiC_2	307	280	116	105	97	140	183	183	183
Ti_3SnC_2	324	290	110	118	89	83	160	160	160
Ti_3AlC_2	269	263	78	86	97	81	146	146	146
Ti_3GeC_2	320	303	123	108	103	99	172	172	172
MAX 相	G_V/GPa	G_R/GPa	G/GPa	E/GPa	σ	G/B	P	ΔS_1	ΔS_2
Ti_3SiC_2	102	98	100	253	0.269	0.546	0.912	0.662	1.105
Ti_3SnC_2	113	113	113	274	0.214	0.706	0.895	1.018	0.936
Ti_3AlC_2	84	84	84	212	0.259	0.575	0.978	1.186	0.907
Ti_3GeC_2	114	113	113.5	279	0.229	0.659	0.947	0.864	1.134

4 结 论

1) 计算得到的 Ti_3AC_2 ($A = Si, Sn, Al, Ge$) 各相的平衡晶格常数与实验值十分符合, 取得了可信的晶体模型. 通过内聚能和形成能的计算和比较, 得出从 Ti_3GeC_2 , Ti_3SiC_2 , Ti_3SnC_2 到 Ti_3AlC_2 的内聚能逐渐减小, 说明 Ti_3GeC_2 的键合力较强, 而 Ti_3AlC_2 的键合力最弱. Ti_3GeC_2 的形成能最低, 说明 Ti_3GeC_2 较 Ti_3SiC_2 , Ti_3SnC_2 和 Ti_3AlC_2 更加稳定.

2) 从电子结构的角度分析各 Ti_3AC_2 ($A = Si, Sn, Al, Ge$) 材料得出, 在费米能级上, Ti 的 3d 电子占据主导地位, 而 Si, Sn, Al, Ge 的 p 和 C 的 2p 电子有少量贡献; 费米能级以下, Ti 的 3d 轨道电子、C 的 2p 轨道电子和 Si, Sn, Al, Ge 的 p 轨道电子相互之间形成了较强的共价键. 决定 Ti_3AC_2 ($A = Si, Sn, Al, Ge$) 材料电学性质的主要是 Ti 的 3d, A 的 p 和 C 的 2p 态电子的 p-d 电子轨道杂化; Ti_3SiC_2 , Ti_3SnC_2 和 Ti_3AlC_2 具有类似的电子杂化特性, 而 Ti_3GeC_2 除了 Ge 的 sp 杂化外, 还存在 Ge 的 4s 与 Ti 的 3p 的 sp 杂化.

3) 通过对 Ti_3AC_2 ($A = Si, Sn, Al, Ge$) 材料弹性性质的计算可以得出, Ti_3AC_2 ($A = Si, Sn, Al, Ge$) 材料都是能够稳定存在且具有力学稳定性的,

且其弹性都是各向异性的; Ti_3SiC_2 材料是韧性的, 而 Ti_3AlC_2 , Ti_3SnC_2 和 Ti_3GeC_2 材料是偏脆性的; Ti_3SiC_2 具有很强的抗体积变化的特性, Ti_3AlC_2 的弹性模量的值相对较小, 可以判断其原子间结合力较弱, 而 Ti_3GeC_2 材料则有较高的弹性模量, 说明其原子间结合力相对较强, 材料的强度较大.

参考文献

- [1] Liu Y, Zhang J B, Li Y, Xiao X P, Chen H M 2015 *Mater. Rev.* **29** 517 (in Chinese) [刘耀, 张建波, 李勇, 肖翔鹏, 陈辉明 2015 材料导报 **29** 517]
- [2] Sezgin A, Aynur T, Yasemin O C 2016 *Solid State Sci.* **53** 44
- [3] Sitaram A, Ridwan S, Li Z O, Wai Y C 2015 *J. Eur. Ceram. Soc.* **35** 3219
- [4] Jiao Z Y, Ma S H, Wang T X 2015 *Solid State Sci.* **39** 97
- [5] Marcus H, Rolf G, Anneka V, Henry R, Peter S 2014 *Surf. Coat. Technol.* **257** 286
- [6] Navid A, Mina S H, Hamid R B, Naser E 2016 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **61** 67
- [7] Jeitschko W, Nowotny H, Die K Y 1967 *Monatsh. Chem.* **98** 329
- [8] Pietzka M A, Schuster J C 1994 *J. Phase Equilibria* **15** 392
- [9] Barsoum M W 2000 *Prog. Solid State Chem.* **28** 201
- [10] Benoit C, Ellen H, Nikhil K, Dominique V, Sylvain D 2005 *Powder Technol.* **157** 92

- [11] Payne M C, Clarke L J 1992 *Comput. Phys. Commun.* **72** 14
- [12] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [13] Medvedeva N I, Freeman A J 2008 *Scr. Mater.* **58** 671
- [14] Yue L B, Xiao D H, Yue S, Chun C Z, Ming W L, Li P S 2010 *Solid State Sci.* **12** 1220
- [15] Jing R X, Chen X W, Teng F Y, Shu Y K, Jian M X, Yu G Y 2013 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **304** 27
- [16] Shou X C, Wen X F, Hai Q H, Gui Q Z, Zeng T L, Zi Z G 2011 *J. Solid State Chem.* **184** 786
- [17] Stojkovi M, Koteski V, Belovševi C, Čavor J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 193
- [18] Xiao J K, Hua K, Chun B Z, Peter R 2015 *Chem. Phys.* **446** 1
- [19] Zhang H Z, Wang S Q 2007 *Acta Mater.* **55** 4645
- [20] Bai Y L, He X D, Sun Y, Zhu C C, Li M W, Shi L P 2010 *Solid State Sci.* **12** 1220
- [21] Sin'ko G V, Smirnov N A 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 6989
- [22] Neumann G S, Stixrude L 1999 *Phys. Rev. B* **60** 791
- [23] Xiao M Y, Hua H, Yu H Z, Ling Y, Pei D H 2014 *Comput. Mater. Sci.* **84** 374
- [24] Liu Y, Hu W C, Li D J, Zeng X Q, Xu C S, Yang X J 2012 *Intermetallics* **31** 257
- [25] Hu W C, Liu Y, Li D J, Zeng X Q, Xu C S 2013 *Physica B* **427** 85
- [26] Fan K M, Yang L, Sun Q Q, Dai Y Y, Peng S M, Long X G, Zhou X S, Zu X T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 116201 (in Chinese) [范开敏, 杨莉, 孙庆强, 代云雅, 彭述明, 龙兴贵, 周晓松, 祖小涛 2013 物理学报 **62** 116201]

First principles study of electronic and elastic properties of Ti_3AC_2 ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$) phases*

Hu Jie-Qiong Xie Ming[†] Chen Jia-Lin Liu Man-Men Chen Yong-Tai Wang Song
Wang Sai-Bei Li Ai-Kun

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

(Received 9 October 2016; revised manuscript received 1 December 2016)

Abstract

A first-principles plane-wave pseudo potential method based on the density functional theory is used to investigate the phase structures, energies, electronic structures and elastic properties of Ti_3AC_2 ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$) phases. In this paper, Ti_3AC_2 ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$) crystal structures are first optimized, then the band structures, total and part density of states, charge density distributions and elastic properties of these compounds are analyzed, and the cohesive energies and formation energy of these phases are also calculated. The results show that the Ti_3GeC_2 is more stable than other compounds, the formation energy of Ti_3AlC_2 is the lowest in these compounds, which indicates that Ti_3AlC_2 is easier to generate; Ti_3AC_2 ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$) each have a higher density of states at Fermi level, which shows the strong metallicity, meanwhile, the electrical conductivity of each phase is anisotropic. The DOS at the Fermi energy is mainly from the Ti-d electrons, which should be involved in the conduction properties although d electrons are considered to be inefficient conductors. The lowest valence bands are formed by the C-s states with a small mixture of Ti-p+d, and A-s+p states. The electrical properties are mainly decided by the p-d hybridizations between 3d electrons in Ti and the p electrons in A ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$) and 2p electrons in C, and the strong hybridization of p-d states make the materials have stable structures. It should be noted that the calculated bond length of Ti-Ge is shorter than those of Ti-A ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}$) bonds. This implies that the Ti-Ge bond is stronger than Ti-A ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}$) bonds. Furthermore, the Fermi level of Ti_3GeC_2 is relatively low, which also indicates the relatively high stability of Ti_3GeC_2 . The charge density provides a measure of the strength of the ionic bond, so that Ti_3GeC_2 and Ti_3SiC_2 have stronger ionic bonds than Ti_3SnC_2 and Ti_3AlC_2 . The strong M-A bonds in Ti_3GeC_2 lead to a decreasing and c lattice parameter value increasing. The spherical shape of X represents more like an ionic bond. The z -directional localized shapes of A each is more like a covalent bond. The covalent bonds of A elements each are localized along the z direction so that they affect mostly the c lattice parameter; the calculated elastic properties of Ti_3AC_2 ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$) phases show that the atomic binding force of Ti_3AlC_2 is weaker than those of other three phases, while the atomic binding force of Ti_3GeC_2 is relatively strong, which makes the strength of Ti_3GeC_2 quite high.

Keywords: first-principles, MAX phases, electronic structures, elastic properties

PACS: 71.15.Mb, 71.15.-m, 71.15.Nc, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.66.057102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1302272, 51267007, 51461023), the Institutes Special Technology Development Project of Yunnan, China (Grant No. 2013DC016), and the Fund of the Collaborative Innovation Center of Rare and Precious Metals Advanced Materials, China (Grant No. 2014XT02).

† Corresponding author. E-mail: joanr8210@163.com