

新型 MAX 相的相图热力学研究

陈雷雷¹, 邓子旋¹, 李 勉¹, 李 朋¹, 常可可^{1,2},
黄 峰¹, 都时禹¹, 黄 庆¹

(1. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 先进能源材料工程实验室(筹), 宁波 315201; 2. 中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049)

摘 要: 本研究通过使用相图计算(Calculation of Phase Diagrams, 简称 CALPHAD)耦合第一性原理计算的方法, 以相图作为判断依据, 探究 Ti_3AuC_2 、 Ti_3IrC_2 、 Ti_3ZnC_2 和 Ti_2ZnC 新型 MAX 相在不同温度下的热力学稳定性。使用相图计算(CALPHAD)方法建立起研究体系的热力学数据库, 耦合第一性原理得到的新型 MAX 相生成焓数据, 最终得到包含新型 MAX 相的三元相图。研究表明 Ti_3AuC_2 、 Ti_3IrC_2 、 Ti_3ZnC_2 和 Ti_2ZnC 的 MAX 相具有很好的热力学稳定性, 与实验结果吻合。本研究为确定新型 MAX 相的热力学稳定性提供了系统的研究方法, 可应用于指导合成更多未知的 MAX 相材料。

关 键 词: MAX 相; CALPHAD; 相图计算; 热力学; 第一性原理计算

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Phase Diagrams of Novel MAX Phases

CHEN Lei-Lei¹, DENG Zi-Xuan¹, LI Mian¹, LI Peng¹, CHANG Ke-Ke^{1,2},
HUANG Feng¹, DU Shi-Yu¹, HUANG Qing¹

(1. Engineering Laboratory of Advanced Energy Materials, Ningbo Institute of Industrial Technology, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Phase diagrams are used as an indicator to estimate the thermodynamic stabilities of the novel MAX phases (Ti_3AuC_2 , Ti_3IrC_2 , Ti_3ZnC_2 , Ti_2ZnC). The phase diagrams of the Ti–Au–C, Ti–Ir–C, and Ti–Zn–C systems were obtained using the CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) approach coupled with *ab initio* calculations. The calculated results confirmed thermodynamic stabilities of the synthesized Ti_3AuC_2 , Ti_3IrC_2 , Ti_3ZnC_2 , and Ti_2ZnC MAX phases, which is in great agreement with the experiment information. The present work shows a systematic method to calculate the thermodynamic stability of the novel MAX phases, which can be used as guidance to synthesize more undiscovered MAX phases.

Key words: MAX phase; CALPHAD; calculation of phase diagrams; thermodynamics; *Ab initio* calculations

MAX 相材料是一类具有六方晶体结构的三元层状化合物, 它的分子式是 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ ($n=1, 2$ 或 3)。其中, M 是过渡族金属元素, A 为 III 和 IV 主族元素, X

是 C 或者 N。MAX 相材料的晶胞结构如图 1(a)所示, 由 MX 单元与 A 层原子交替堆垛而成, 同时拥有 MX 之间强的共价键和 MA 之间弱的分子间作用

收稿日期: 2019-04-29; 收到修改稿日期: 2019-07-25

基金项目: 国家自然科学基金(51701232); 中国科学院率先行动“百人计划”(2017-118)

National Natural Science Foundation of China (51701232); CAS Pioneer Hundred Talents Program (2017-118)

作者简介: 陈雷雷(1993–), 男, 硕士研究生。E-mail: chenleilei@nimte.ac.cn

CHEN Lei-Lei(1993–), male, Master candidate. E-mail: chenleilei@nimte.ac.cn

通讯作者: 常可可, 研究员。E-mail: changkeke@nimte.ac.cn

CHANG Ke-Ke, professor. E-mail: changkeke@nimte.ac.cn

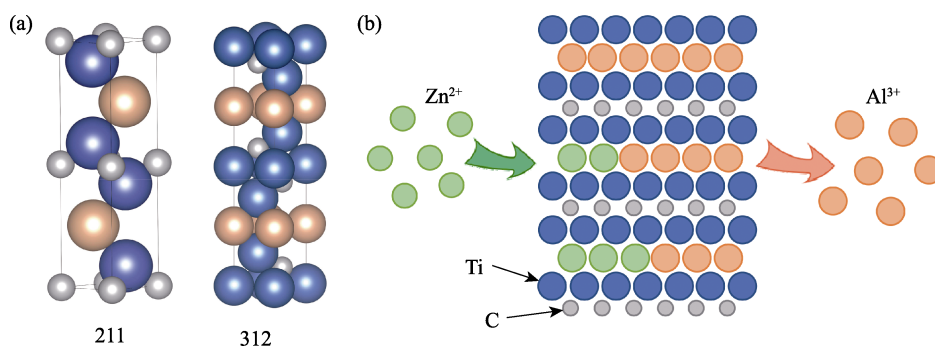


图 1 (a) 211 型及 312 型 MAX 相的晶胞结构; (b) 使用熔盐法的 A 位元素置换策略制备 Ti₂ZnC 的原理示意图^[6]

Fig. 1 (a) Crystal structures of MAX phases in 211 and 312 type; (b) Schematic of synthesizing Ti₂ZnC via an A-elements substitution reaction in a molten salts bath^[6]

力。正是因为 MAX 相独特的结构, 导致其兼具金属和陶瓷的一些性能, 例如良好的导电导热性能、低硬度、高弹性模量和剪切模量以及良好的可加工性能、抗氧化和耐腐蚀性能、耐辐照损伤、高屈服强度等^[1-3]。

传统 MAX 相材料中 A 位元素大多局限在一些 III 和 IV 主族元素, 以 Al 元素为典型代表。近期, 瑞典林雪平大学 Eklund 团队^[4]使用物理气相沉积的方法, 在 Ti₃SiC₂ 表面沉积了一层 Au 薄膜, 再经过退火处理, 成功地制备了以 Au 作为 A 位元素的新型 MAX 相 Ti₃AuC₂, 使用相似的方法他们又以 Ti₃AuC₂ 作为先驱体制备了 Ti₃IrC₂。退火是使体系趋近热力学平衡态的过程, 使用该方法成功制备 Ti₃AuC₂ 和 Ti₃IrC₂, 表明了他们在热力学上是稳定的。中国科学院宁波材料技术与工程研究所黄庆研究员团队^[5-6]使用熔盐法基于 A 位置换策略以 Ti₃AlC₂、Ti₂AlC、Ti₂AlN 和 V₂AlC 作为先驱体, 与 ZnCl₂ 混合, 在 550 °C 的环境中成功合成了以 Zn 作为 A 位元素的新型 MAX 相 Ti₃ZnC₂、Ti₂ZnC、Ti₂ZnN 和 V₂ZnC。熔盐法的实验原理如图 1(b) 所示。这些新型 MAX 相的成功制备, 引起了国内外研究者广泛的关注和研究兴趣。传统 MAX 相中的 A 位可能被更多的过渡族金属元素替代, 形成新型的 MAX 相, 而不同 A 位元素的 MAX 相性能差异很大, 因此研究新型 MAX 相对于探究新的材料性能具有非常重要的意义。

仅凭实验合成的方法去探究数量众多的过渡族金属能否占据 A 位形成稳定的 MAX 相, 十分耗时耗力。理论计算的方法可以快速地对未知的 MAX 相体系进行探究, 获得其稳定性, 指导实验合成。如第一性原理计算, 通过比较计算所得的 MAX 相的生成焓和体系中竞争相的生成焓来确定 MAX 相的稳定性。然而, 该计算方法获取的是 0 K 下的结果, 与实际 MAX 相的合成温度差别很大, 而且受限于计算资源, 只能考虑有限的竞争相, 并不能完全与

实验数据符合。

本工作通过研究新型 MAX 相的相图热力学, 使用耦合第一性原理的相图计算(CALPHAD)的方法, 获取 MAX 相体系的相图, 以相图作为判断依据, 来探究新型 MAX 相在不同温度下的热力学稳定性。该方法将相图计算与第一性原理计算耦合到一起, 可以得到新型 MAX 相在不同温度的稳定性和其与竞争相之间的竞争关系。通过这样的计算方法, 我们获得了 Ti-Au-C、Ti-Ir-C 和 Ti-Zn-C 三个体系的相图。从相图中可以得知, 已合成的 Ti₃AuC₂ 和 Ti₃IrC₂ 具有很好的热力学稳定性, 而 Ti₃ZnC₂ 和 Ti₂ZnC 在较低温度下(550 °C)稳定而在较高温下(1300 °C)不稳定, 与实验结果相符。

1 研究方法

本研究中使用耦合第一性原理的相图计算(CALPHAD)方法来获取新型 MAX 相的相图。方法流程见图 2, 在第一性原理计算中包含对 MAX 相结构的弛豫优化以及计算得到新型 MAX 相的生成焓 H_f , 在相图计算中需要对研究体系进行热力学评估, 建立体系的热力学数据库, 最后将 MAX 相的生成焓代入到热力学数据库中, 使用热力学软件输出 MAX 相体系的相图。

1.1 MAX 相生成焓: 第一性原理计算

MAX 相的生成焓是其 Gibbs 自由能的重要组成部分, 而体系中各个相 Gibbs 自由能之间的关系最终决定了他们的热力学稳定性。因此 MAX 相的生成焓作为其相图计算的重要参数, 不可或缺。

本研究通过基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理 Vienna *ab initio* simulation package (VASP)^[7]软件包计算了 Ti₂AuC、Ti₂IrC、Ti₂ZnC、Ti₃AuC₂、Ti₃IrC₂ 和 Ti₃ZnC₂ 六种潜在 MAX 相的晶格参数和生成焓^[8-9]。采用投影缀加波赝势(PAW)^[10]来描述电子-离子之

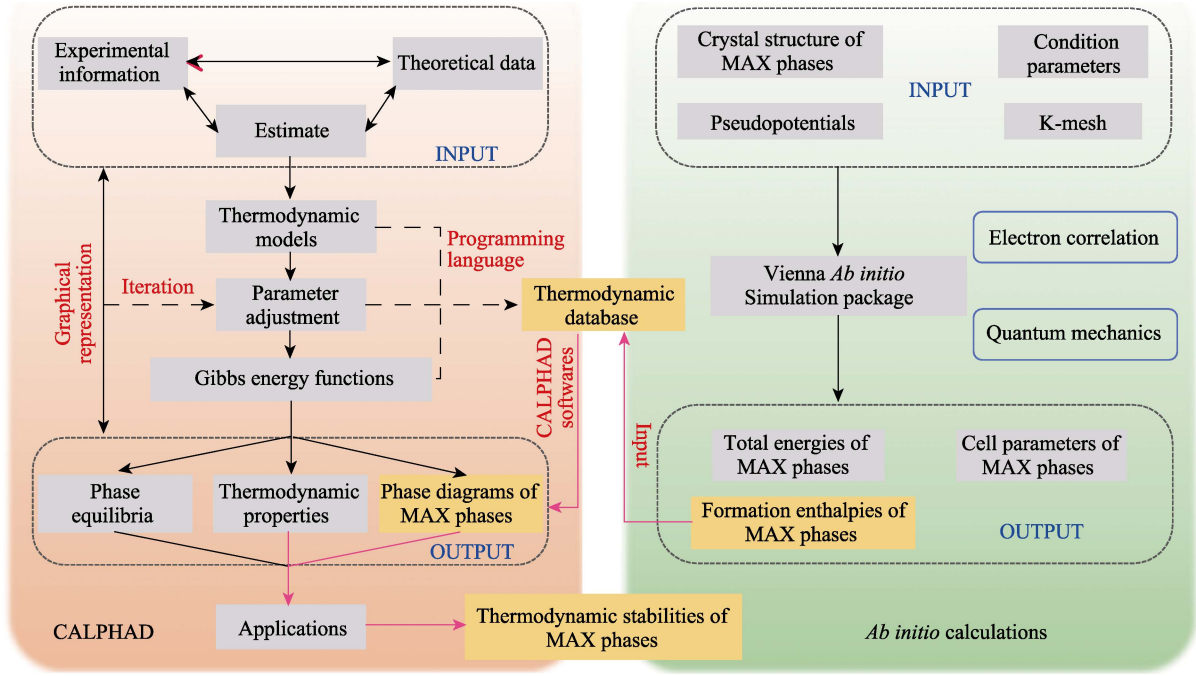


图 2 计算(CALPHAD)及第一性原理计算用于获得 MAX 相相图的方法图解

Fig. 2 Sketch of CALPHAD method combined with *ab initio* calculations aiming at obtaining the phase diagrams of MAX phases

间的相互作用, 基于 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)^[11] 泛函的广义梯度近似法(GGA)来描述电子之间的相互作用, 平面波截断能设为 400 eV。计算使用了包含 48 个原子的原胞, 结构优化均采用完全弛豫优化, 优化精度为原子的能量和力分别收敛于 10^{-4} eV 和 0.1 eV/nm, 采用的 K 点网格为 $5 \times 5 \times 3$ 。

MAX 相在 0 K 温度下的生成焓用以下公式进行计算:

$$\Delta H_f(\text{Ti}_{n+1}\text{AC}_n) = E(\text{Ti}_{n+1}\text{AC}_n) - (n+1) \times E(\text{Ti}) - E(\text{A}) - n \times E(\text{C}) \quad (1)$$

式中: A 表示 MAX 相中的 A 位元素, 本文为 Au、Ir 或 Zn; n 代表不同类型的 MAX 相, $n=1$ 和 $n=2$ 分别对应 211 型和 312 型 MAX 相; $E(\text{Ti}_{n+1}\text{AC}_n)$ 、 $E(\text{Ti})$ 、 $E(\text{A})$ 和 $E(\text{C})$ 分别代表 $\text{Ti}_{n+1}\text{AC}_n$ 、Ti、A 位元素和 C 的总能。在 0 K 下, Ti 和 C 的参考相分别为 Hcp 相和 Graphite 相; Au 和 Ir 的参考相同为 Fcc_A1 相; Zn 的参考相为 Hcp_Zn 相。

1.2 Gibbs 自由能表达式: 相图计算

本文中共包含 3 个三元体系(Ti-Au-C、Ti-Ir-C、Ti-Zn-C)、7 个二元体系(Ti-C、Ti-Au、Ti-Ir、Ti-Zn、Au-C、Ir-C、Zn-C)。针对体系中不同的相采用不同的热力学模型进行描述, 相应地使用不同的 Gibbs 自由能表达式。

纯元素的热力学数据来源于 Dinsdale 评估和优化的 SGTE (Scientific Group Thermodata Europe)元

素数据库^[12]。在纯组元 i 中单相 φ 的 Gibbs 自由能可以用以下表达式描述:

$${}^0G_i^\varphi(T) = G_i^\varphi(T) - H_{i,298.15}^{SER} = a + b \times T + c \times T \times \ln(T) + d \times T^2 + e \times T^{-1} + f \times T^3 + g \times T^7 + h \times T^{-9} \quad (2)$$

式中: $H_{i,298.15}^{SER}$ 表示纯组元 i 在其标准参考态一个大气压下 298.15 K 时的焓值; a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 是待定参数; T 是绝对温度。

对于体系中的液相及置换固溶体相, 如 fcc_A1、bcc_A2、hcp_A3 等, 使用置换溶液模型。以 Ti-Ir 二元系中的 Fcc_A1 相为例, 其 Gibbs 自由能表达式可以表述为:

$$G_m^{\text{fcc_A1}} = x_{\text{Ti}} {}^0G_{\text{Ti}}^{\text{fcc_A1}} + x_{\text{Ir}} {}^0G_{\text{Ir}}^{\text{fcc_A1}} + RT(x_{\text{Ti}} \ln(x_{\text{Ti}}) + x_{\text{Ir}} \ln(x_{\text{Ir}})) + G^{\text{ex}} \quad (3)$$

式中: ${}^0G_{\text{Ti}}^{\text{fcc_A1}}$ 和 ${}^0G_{\text{Ir}}^{\text{fcc_A1}}$ 代表纯组元的 Gibbs 自由能; $RT(x_{\text{Ti}} \ln(x_{\text{Ti}}) + x_{\text{Ir}} \ln(x_{\text{Ir}}))$ 是理想混合熵对于自由能的贡献; G^{ex} 代表过剩 Gibbs 自由能, 由 R-K 多项式^[13]描述。

在本研究中包含两种化合物: 化学计量比化合物(又称线性化合物)和有溶解度的化合物。对于化学计量比化合物, 如 TiZn 、 $\text{Ti}_{n+1}\text{AC}_n$ ($\text{A}=\text{Au}$, Ir , Zn) 等, 其热容值由 Neumann-Kopp 规则确定^[14], 因此其 Gibbs 自由能表达式为(以 Ti_2AuC 为例):

$${}^0G_{\text{m}}^{\text{Ti}_2\text{AuC}} - 2 \times {}^0G_{\text{Ti}}^{\text{hcp}} - {}^0G_{\text{Au}}^{\text{fcc}} - {}^0G_{\text{C}}^{\text{Graphite}} = \Delta H - \Delta S \times T \quad (4)$$

式中: ΔH 、 ΔS 、 T 分别代表 Ti_2AuC 的生成焓、生成熵和温度; ${}^0G_{\text{Ti}}^{\text{hcp}}$ 、 ${}^0G_{\text{Au}}^{\text{fcc}}$ 和 ${}^0G_{\text{C}}^{\text{Graphite}}$ 分别代表纯组元 Ti、Au 和 C 在各自标准参考态下的 Gibbs 自由能。

对于有溶解度的化合物, 如 Ti_3Ir 、 TiIr_3 、 TiAu 等, 使用亚点阵模型描述^[15]。以 TiAu 相为例, 其热力学模型可以表示为 $(\text{Ti}, \text{Va})_1(\text{Ti}, \text{Au})_1$ 。其 Gibbs 自由能表达式为:

$$G = y'_{\text{Ti}} y''_{\text{Au}} G_{\text{Ti:Au}} + y'_{\text{Ti}} y''_{\text{Ti}} G_{\text{Ti:Ti}} + y'_{\text{Va}} y''_{\text{Au}} G_{\text{Va:Au}} + y'_{\text{Va}} y''_{\text{Ti}} G_{\text{Va:Ti}} + aRT(y'_{\text{Ti}} \ln y'_{\text{Ti}} + y'_{\text{Va}} \ln y'_{\text{Va}}) + bRT(y''_{\text{Ti}} \ln y''_{\text{Ti}} + y''_{\text{Au}} \ln y''_{\text{Au}}) + \sum_{i,j,k} y'_i y'_j y'_k L_{i,j,k} + \sum_{i,j,k} y'_k y'_i y'_j L_{k,i,j} + G_m^{\text{ord}} \quad (5)$$

式中: y' 和 y'' 分别是元素在第一个亚点阵和第二个亚点阵的亚点阵分数; $G_{i,j}$ 是端基组元的 Gibbs 自由能; $L_{k,i,j}$ 和 $L_{i,j,k}$ 是 k 在一个亚点阵时, 另一个亚点阵中 i 和 j 的相互作用参数; G_m^{ord} 是磁性以及有序相对于 Gibbs 自由能的贡献, 本文中并不涉及磁性元素和有序相因此本项取值为 0。

本研究中 Ti-C、Ti-Au、Ti-Ir、Ti-Zn、Zn-C 二元体系数据库分别引用自 Gorbachev^[16]、Luo^[17]、Wang^[18]、Deng^[19]和 Härmäläinen^[20]的工作。Au-C 和 Ir-C 二元体系由于缺少实验数据因此文献中并没有热力学数据报道, 且 Au-C 和 Ir-C 体系中都没有中间化合物。对于 Au-C 体系, 本文调节了其液相参数使得其共晶反应温度(1050.7 °C)与 Okamoto 等^[21]评估的结果(1050 °C)相近; 对于 Ir-C 体系, 由于不加入任何热力学参数时其共晶反应温度(2319 °C)已经与实验结果^[22](2296 °C)接近, 因此本文中并没有引入更多的热力学数据。由于 Au-C 和 Ir-C 体系中均不包含中间相, 因此其对 MAX 相的稳定性结果的影响可以忽略。

2 结果与讨论

2.1 MAX 相的生成焓

本文中通过第一性原理优化了 Ti_2AuC 、 Ti_2IrC 、 Ti_2ZnC 、 Ti_3AuC_2 、 Ti_3IrC_2 和 Ti_3ZnC_2 六种 MAX 相的晶体结构, 并计算得到了其生成焓。表 1 为计算得到的 MAX 相的晶格参数和生成焓。与实验数据^[4-6,23]对比可知, 计算得到的 Ti_3AuC_2 和 Ti_3ZnC_2 的晶格参数比较准确。

表 1 MAX 相的晶胞参数和生成焓
Table 1 Calculated lattice parameters and formation enthalpy of MAX phases

Phase	Lattice parameter/nm		Enthalpy of formation/ (kJ·mol ⁻¹ ·atom ⁻¹)
	<i>a</i>	<i>c</i>	
Ti ₂ AuC	0.3073	1.3755	-66.260
Ti ₂ IrC	0.2981	1.3377	-75.383
Ti ₂ ZnC	0.3059	1.3726	-55.925
Ti ₃ AuC ₂	0.3087	1.8650 (1.856)*	-76.083
Ti ₃ IrC ₂	0.3025	1.8196	-80.800
Ti ₃ ZnC ₂	0.3078 (0.3094) [#]	1.8613 (1.8721) [#]	-69.105

*Lattice parameters of Ti_3AuC_2 synthesized by Flashandi, *et al*^[4,23];

[#]Lattice parameters of Ti_3ZnC_2 synthesized by Li, *et al*^[5-6]

2.2 Ti-Au-C 体系的相图

图 3 为计算得到的 Ti-Au-C 体系的在不同温度下(550 和 1300 °C)的等温截面图。从相图中可以得知, Ti_3AuC_2 和 Ti_2AuC 相在 550 和 1300 °C 都可以稳定存在。在 550 °C 时, Ti_3AuC_2 和 Ti_2AuC 相与 TiC、TiAu 及 TiAu_2 相形成了一些三相区, 因此在 550 °C 时, Au-MAX 相的主要竞争相是 TiC、TiAu 和 TiAu_2 相。在 1300 °C 的相图中, 富 Au 端已经出现了 Liquid 的单相区, 并且 Liquid、TiC 和 Ti_3AuC_2 相形成了一个三相区, 表明 Ti_3AuC_2 有很高的熔点。在 1300 °C 时, Au-MAX 相的竞争相相比较 550 °C 时增加了 Liquid 相。Flashandi 等^[4]使用物理气相沉积的方式, 在 Ti_3SiC_2 上沉积一层很薄的 Au, 然后将样品在 670 °C 退火, 成功制备了 Ti_3AuC_2 。而在本文计算的结果中, Ti_3AuC_2 相同时出现在了 550 和 1300 °C 的相图上, 表明其在计算的温度范围内(550~1300 °C)都是热力学稳定的。

2.3 Ti-Ir-C 体系的相图

Ti-Ir-C 体系的相图计算结果如图 4 所示。在 550 °C 的等温截面相图中只存在 Ti_3IrC_2 相一个 MAX 相, 而在 1300 °C 的等温截面相图中同时出现了 Ti_3IrC_2 和 Ti_2IrC 相。由此可知, Ti_2IrC 相只能在较高的温度下稳定, 在低温下会分解成其他相, 而 Ti_3IrC_2 相有很好的热力学稳定性。 Ti_2IrC 相的高温稳定而低温不稳定现象, 说明该 MAX 相可以在高温下被合成, 但是由于其不具备中低温的热力学稳定性, 在中低温服役过程中可能会分解。在 550 °C 温度下 Ir-MAX 相的竞争相与 1300 °C 时完全相同, 都是 TiC、 βTiIr 、 γTiIr 和 TiIr_3 相。Flashandi 等^[4]使用 Ti_3AuC_2 作为前驱体, 成功在 600 °C 下制备出了 Ti_3IrC_2 , 与本研究相图计算的结果相符。

2.4 Ti-Zn-C 体系的相图

在 Ti-Zn-C 体系中, Ti_2ZnC 和 Ti_3ZnC_2 相可以同

时出现在 550 °C 的等温截面相图中, 如图 5 所示。

由于 Zn 的熔点只有 419.53 °C, 因此在相图的富 Zn

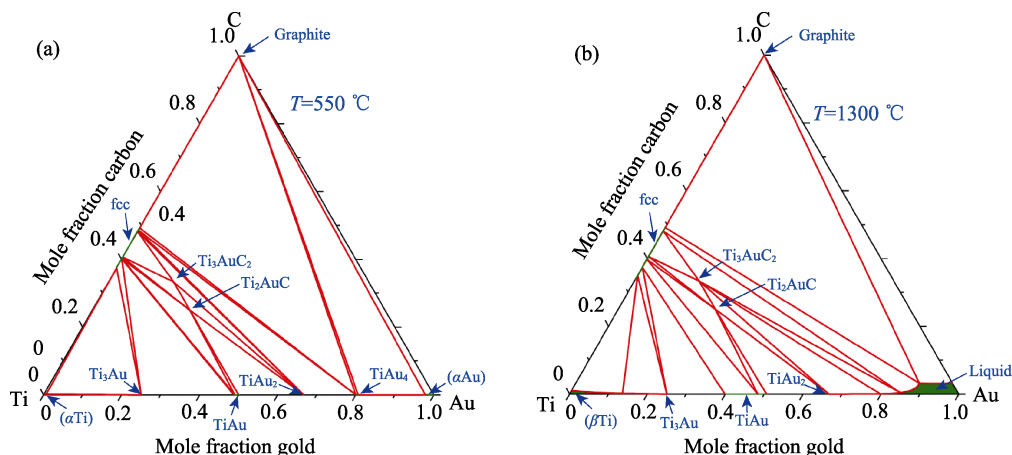


图 3 计算的 Ti-Au-C 体系相图在不同温度下的等温截面图

Fig. 3 Calculated isothermal sections of the Ti-Au-C system at different temperatures
(a) 550 °C; (b) 1300 °C

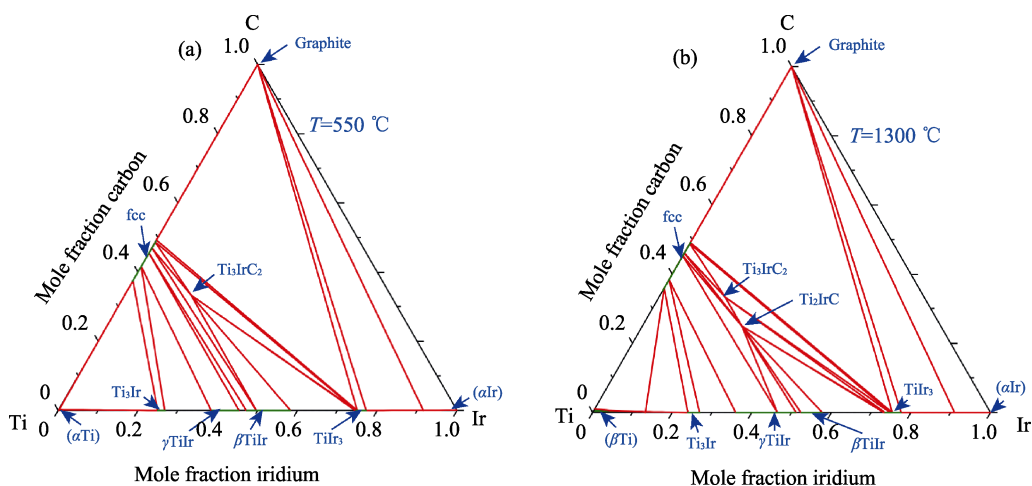


图 4 计算的 Ti-Ir-C 体系相图在不同温度下的等温截面图

Fig. 4 Calculated isothermal sections of the Ti-Ir-C system at different temperatures
(a) 550 °C; (b) 1300 °C

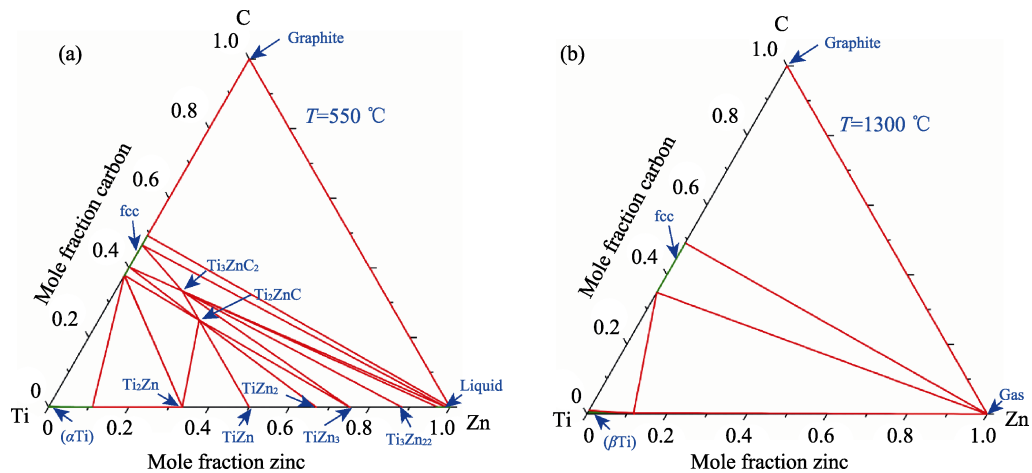


图 5 Ti-Zn-C 体系相图在不同温度下的等温截面图

Fig. 5 Calculated isothermal sections of the Ti-Zn-C system at different temperatures
(a) 550 °C; (b) 1300 °C

端已经出现了稳定的 Liquid 相, 而 Ti-Zn 二元相图中众多的化合物也让 Zn-MAX 相的竞争环境变得十分复杂。TiC、Ti₂Zn、TiZn、TiZn₂、TiZn₃、Ti₃Zn₂₂ 和 Liquid 相都是 Zn-MAX 的竞争相。在温度升高到 1300 °C 时, 由于富 Zn 端出现了稳定的 Gas 相, 导致体系中的三元化合物都不再稳定, 因此 Zn-MAX 相没有出现在 1300 °C 的相图中。近期 Li 等^[5-6]使用基于 A 位替代策略的熔盐法, 以 Ti₃AlC₂ 和 Ti₂AlC 为前驱体在 550 °C 下成功合成了 Ti₂ZnC 和 Ti₃ZnC₂ 相, 这与本文中的计算结果高度符合。同时, 实验结果也表明 Ti₂ZnC 和 Ti₃ZnC₂ 相在高温下会分解。

3 结论

本工作提出了新型 MAX 相的相图研究方法, 通过使用耦合第一性原理的相图计算(CALPHAD)方法, 成功得到了 Ti-Au-C、Ti-Ir-C 和 Ti-Zn-C 体系的三元等温截面相图。同时, 以相图作为新型 MAX 相稳定性的判据, 得到了 Ti₂AuC、Ti₂IrC、Ti₂ZnC、Ti₃AuC₂、Ti₃IrC₂ 和 Ti₃ZnC₂ 六种 MAX 相在 550 和 1300 °C 的热力学稳定性。本文中研究的温度(550 和 1300 °C)分别对应新型 MAX 相制备方法中的熔盐法和等热静压法的典型温度, 因此计算结果可以用于指导实验合成新型 MAX 相。此外, 实验合成路径中先驱体的选择也会影响新型 MAX 相的合成结果。使用相图热力学研究思路, 针对新型 MAX 相先驱体的选择需要进一步探究。

本研究中的计算方法在材料的具体合成温度来计算其稳定性, 并且考虑了体系中所有的竞争相, 这使得计算的结果更加贴近实验条件。对于文献中已经合成的 Ti₃AuC₂、Ti₃IrC₂、Ti₃ZnC₂ 和 Ti₂ZnC 四种 MAX 相, 本文中的计算结果与实验结果完全吻合。本研究可以扩展到其他 MAX 相体系中, 形成一套计算潜在 MAX 相稳定性的有效方法, 对于实验合成新型 MAX 相有重要的指导意义。

参考文献:

- [1] CHING W Y, MO Y, ARYAL S, *et al.* Intrinsic mechanical properties of 20 MAX-phase compounds. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(7): 2292–2297.
- [2] SUN Z M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *International Materials Reviews*, 2011, **56**(3): 143–166.
- [3] BARSOUM M W. The M_{N+1}AX_N phases: a new class of solids. *Progress in Solid State Chemistry of Materials*, 2000, **28**: 201–281.
- [4] FASHANDI H, DAHLQVIST M, LU J, *et al.* Synthesis of Ti₃AuC₂, Ti₃Au₂C₂ and Ti₃IrC₂ by noble metal substitution reaction in Ti₃SiC₂ for high-temperature-stable Ohmic contacts to SiC. *Nature Materials*, 2017, **16**: 814.
- [5] LI M, LI Y, LUO K, *et al.* Synthesis of novel MAX phase Ti₃ZnC₂ via A-site-element-substitution approach. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(1): 60–64.
- [6] LI M, LU J, LUO K, *et al.* Element replacement approach by reaction with Lewis acidic molten salts to synthesize nanolaminated MAX phases and MXenes. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(11): 4730–4737.
- [7] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, **54**(16): 11169–11186.
- [8] LIU S, CHANG K, MRÁZ S, *et al.* Modeling of metastable phase formation for sputtered Ti_{1-x}Al_xN thin films. *Acta Materialia*, 2019, **165**: 615–625.
- [9] CHANG K, TO BABEN M, MUSIC D, *et al.* Estimation of the activation energy for surface diffusion during metastable phase formation. *Acta Materialia*, 2015, **98**: 135–140.
- [10] JOUBERT D, KRESSE G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1999, **59**(3): 1758–1775.
- [11] BURKE K, ERNZERHOF M, PERDEW J P. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18): 3865–3868.
- [12] DINSDALE A T. SGTE data for pure elements. *Calphad*, 1991, **15**(4): 317–425.
- [13] REDLICH O, KISTER A T. Thermodynamics of nonelectrolyte solutions-xyt relations in a binary system. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1948, **40**(2): 341–345.
- [14] CHANG K, DU Y, SUN W, *et al.* Thermodynamic assessment of the V-Zn system supported by key experiments and first-principles calculations. *Calphad*, 2010, **34**(1): 75–80.
- [15] CHEN L, ZHANG Z, HUANG Y, *et al.* Thermodynamic description of the Fe-Cu-C system. *Calphad*, 2019, **64**: 225–235.
- [16] GORBACHEV I I, POPOV V V. Analysis of the solubility of carbides, nitrides, and carbonitrides in steels using methods of computer thermodynamics: III. Solubility of carbides, nitrides, and carbonitrides in the Fe-Ti-C, Fe-Ti-N, and Fe-Ti-C-N systems. *Physics of Metals & Metallography*, 2009, **108**(5): 484–495.
- [17] LUO W, JIN Z, LIU H, *et al.* Thermodynamic assessment of the Au-Ti system. *Calphad*, 2001, **25**(1): 19–26.
- [18] WANG C, GUO Y, YONG L, *et al.* Thermodynamic assessment of the Ti-Ir system. *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, 2014, **35**(3): 269–275.
- [19] DENG Z, ZHAO D, HUANG Y, *et al.* Unpublished research. 2018.
- [20] HÄMÄLÄINEN M, ISOMÄKI I. Thermodynamic evaluation of the C-Co-Zn system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, **392**(1): 220–224.
- [21] OKAMOTO H, MASSALSKI T B. The Au-C (gold-carbon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1984, **5**(4): 378–379.
- [22] NADLER M R, KEMPTER C P. Some solidus temperatures in several metal-carbon systems. *Journal of Physical Chemistry*, 1960, **64**(10): 1468–1471.
- [23] FASHANDI H, LAI C C, DAHLQVIST M, *et al.* Ti₂AuC and Ti₃Au₂C₂ formed by solid state reaction of gold with Ti₂AlC and Ti₃AlC₂. *Chemical Communications*, 2017, **53**(69): 9554–9557.