

# 高压下新型 MAX 相 $Zr_3InC_2$ 的第一性原理研究

郭佳芯<sup>1</sup>, 陈美娟<sup>1</sup>, 吴浩<sup>1</sup>, 郑潇然<sup>1</sup>, 闵楠<sup>1</sup>,  
田辉<sup>1</sup>, 齐东丽<sup>1</sup>, 李全军<sup>2</sup>, 都时禹<sup>3,4</sup>, 沈龙海<sup>1</sup>

(1. 沈阳理工大学 理学院, 沈阳 100159; 2. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012; 3. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201; 4. 中国石油大学(华东) 材料科学与工程学院, 青岛 266580)

**摘要:** 新型 In 基 MAX 相  $Zr_3InC_2$  因其优异的物理性能而受到广泛关注, 但其在高压下的研究仍较为有限。基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理, 本工作系统研究了压力对新型 MAX 相  $Zr_3InC_2$  的晶体结构、力学性质、电子结构和热力学性质的影响。通过与  $Zr_3AlC_2$  进行对比, 揭示了 A 位元素由 Al 替换为 In 对 MAX 相材料的晶体结构、物理性质及两者在高压环境下响应的影响。计算得到的  $Zr_3InC_2$  和  $Zr_3AlC_2$  晶格参数与之前的实验报道相一致。晶格参数随压力的变化结果表明,  $Zr_3InC_2$  和  $Zr_3AlC_2$  存在明显的各向异性压缩, 即沿  $c$  轴方向的压缩率显著高于沿  $a$  轴方向。弹性常数和声子色散曲线的结果表明,  $Zr_3InC_2$  在 0~50 GPa 范围内保持力学稳定和动力学稳定。此外, 不同压力下的泊松比结果表明,  $Zr_3InC_2$  在常压下为脆性, 随着压力的增加, 其脆性逐渐减弱, 40 GPa 时首次呈现韧性, 其中泊松比和柯西压力在 50 GPa 下存在差异, 表明  $Zr_3InC_2$  在高压下可能处于脆韧转变的临界区。经对比发现,  $Zr_3InC_2$  的力学性质比  $Zr_3AlC_2$  在高压下的响应更为敏感。电子结构的计算结果显示  $Zr_3InC_2$  具有金属性。热力学分析显示,  $Zr_3InC_2$  在常压下具有相对较低的热膨胀系数, 随着压力的增加,  $Zr_3InC_2$  的德拜温度和最小导热系数显著上升, 这表明压力能有效调节  $Zr_3InC_2$  的热力学性能, 为其在高温领域中的潜在应用提供了理论支持。

**关键词:** 高压; 第一性原理; MAX 相; 晶体结构; 电子结构

中图分类号: O469 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)12-1414-11

## First-principles Study of Novel MAX Phase $Zr_3InC_2$ under High Pressure

GUO Jiaxin<sup>1</sup>, CHEN Meijuan<sup>1</sup>, WU Hao<sup>1</sup>, ZHENG Xiaoran<sup>1</sup>, MIN Nan<sup>1</sup>,  
TIAN Hui<sup>1</sup>, QI Dongli<sup>1</sup>, LI Quanjun<sup>2</sup>, DU Shiyu<sup>3,4</sup>, SHEN Longhai<sup>1</sup>

(1. School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 100159, China; 2. State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China; 3. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 4. School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

**Abstract:** The novel In-based MAX phase  $Zr_3InC_2$  has recently attracted considerable attention for its excellent physical properties, yet investigations into its behaviour under high pressure remain limited. This study systematically

收稿日期: 2025-02-04; 收到修改稿日期: 2025-04-10; 网络出版日期: 2025-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(12274304, 12404060); 2024 年辽宁省自然科学基金计划(博士科研启动项目)(2024-BS-115); 辽宁省教育厅项目(自主选题项目)(LJ212410144038)

National Natural Science Foundation of China (12274304, 12404060); 2024 Liaoning Provincial Natural Science Foundation Program (Doctoral Research Initiation Project) (2024-BS-115); Liaoning Provincial Department of Education Project (Independent Selection Project) (LJ212410144038)

作者简介: 郭佳芯(2001-), 女, 硕士研究生. E-mail: 463256229@qq.com

GUO Jiaxin (2001-), female, Master candidate. E-mail: 463256229@qq.com

通信作者: 沈龙海, 教授. E-mail: shenlonghai@sylu.edu.cn; 田辉, 讲师. E-mail: huitian2022sylvu@126.com

SHEN Longhai, professor. E-mail: shenlonghai@sylu.edu.cn; TIAN Hui, lecturer. E-mail: huitian2022sylvu@126.com

investigates effects of pressure on crystal structure, mechanical properties, electronic structure, and thermodynamic behavior of the novel MAX phase  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  using first-principles calculations based on density functional theory (DFT). Comparative analysis with  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  reveals how substituting Al with In at the A-site influences structural and physical properties, as well as responses under high-pressure conditions. Calculated lattice parameters for both  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  and  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  show good agreement with previous experimental reports. Results indicate pronounced anisotropic compression, with significantly higher compressibility along the *c*-axis than the *a*-axis. Elastic constants and phonon dispersion curves confirm mechanical and dynamic stability of  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  up to 50 GPa. Poisson's ratio analysis suggests brittle behavior at ambient pressure with ductility first appearing at 40 GPa. Discrepancy between the Poisson's ratio and the Cauchy pressure at 50 GPa suggests that  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  may be near the critical region of a brittle-to-ductile transition under high pressure. Compared with  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$ ,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  exhibits greater sensitivity in mechanical properties under high pressure. Electronic structure calculations reveal its metallic nature. Thermodynamic analysis shows a relatively low thermal expansion coefficient at ambient pressure, while increased pressure leads to a significant rise in Debye temperature and minimum thermal conductivity. These findings highlight tunability of  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$ 's thermodynamic properties under pressure, offering theoretical support for potential high-temperature applications.

**Key words:** high pressure; first principles; MAX phase; crystal structure; electronic structure

MAX 相  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  ( $n=1\sim3$ ) 为三元层状化合物, 其中 M 为过渡金属, A 为主族元素, X 为碳或氮。根据 *n* 的取值不同, 进一步分为 211 相、312 相和 413 相。MAX 相材料在结构上可以看作是由金属 A 层和陶瓷 MX 层交替堆垛而成, 表现出金属和陶瓷的双重性能<sup>[1]</sup>。例如, 优异的抗氧化性<sup>[2]</sup>和高温热稳定性<sup>[3]</sup>、良好的导电性<sup>[4]</sup>和导热性、抗热冲击性<sup>[5]</sup>、抗辐射性<sup>[6]</sup>、可加工性和低密度<sup>[7]</sup>等。因此, MAX 相材料被广泛应用于各个领域, 如高温加热元件的涂层材料、耐腐蚀涂层材料<sup>[8]</sup>、超导材料<sup>[9]</sup>和核反应堆包壳材料<sup>[10]</sup>等。MAX 相结构中存在较强的共价 M-X 键和相对较弱的金属 M-A 键, 可以通过选择性刻蚀 A 层获得二维 MXene 材料<sup>[11]</sup>。

目前已有的 MAX 相材料的 A 位元素一直局限在 IIIA 和 IVA 元素, 如 Al、Si、Ga 等, 而用副族元素占据 A 位的 MAX 相材料鲜有报道。为了获得性能更加优异的 MAX 相材料, 研究人员通过调整成分和结构成功制备出多种新型 MAX 相材料。Li 等<sup>[12]</sup>以  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  为前驱体, 利用熔盐中的 A 位置换反应, 制备出 A 位为 Zn 元素的全新 MAX 相材料  $\text{Ti}_3\text{ZnC}_2$ 。此后, 该团队进一步提出了一种基于路易斯酸熔盐的 MAX 相 A 位置换方法, 成功合成了一系列 A 位为 Zn、Cu、Fe 等副族元素的 MAX 相材料<sup>[13-15]</sup>。Fashandi 等<sup>[16]</sup>在研究  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  单晶薄膜的过程中, 通过 Au 的置换固态反应成功制备了新型 MAX 相材料  $\text{Ti}_3\text{AuC}_2$  和  $\text{Ti}_3\text{Au}_2\text{C}_2$ 。

In 和 Al 是同族元素, 但是含 In 的 MAX 相材料的研究远远少于含 Al 的 MAX 相材料, 这是由于 In

的熔点较低, 仅为 156.51 °C, 在高温下容易蒸发。Cuskelly 等<sup>[17]</sup>首次在氩气保护下成功合成  $\text{Ti}_3\text{InC}_2$ , 通过 DFT 计算表明  $\text{Ti}_3\text{InC}_2$  为稳定相, 但缺乏可行的方法来制备致密  $\text{Ti}_3\text{InC}_2$  块体, 因此 In 基 MAX 相材料的压力烧结仍是一个挑战。为了解决这一问题, Zhang 等<sup>[18]</sup>利用放电等离子烧结 (SPS) 技术加速烧结过程, 来抑制高温下 In 的快速挥发, 并测定了其晶体结构。 $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  断裂面具有典型的 MAX 相晶体结构和明显的层状特征。已有研究发现 In 基 MAX 相材料的一些优异性能和潜在的应用前景。Bortolozzo 等<sup>[19]</sup>首次报道了  $\text{Ti}_2\text{InC}$  的超导性, 临界温度为 3.1 K。随后, 该团队发现  $\text{Ti}_2\text{InN}$  和  $\text{Nb}_2\text{InC}$  也具有超导性, 临界温度分别为 7.3 和 7.5 K<sup>[20-21]</sup>。此外, In 基 MAX 相材料还表现出优异的抗离子辐照能力。研究发现,  $\text{Ti}_3\text{InC}_2$  在低通量条件下对轻、重离子均具有良好的抗辐照能力<sup>[22-23]</sup>, 而  $\text{Hf}_2\text{InC}$  在高通量条件下对重离子具有良好的抗辐照能力, 并对轻离子具有较好的耐受性<sup>[24]</sup>。因此, 更多的 In 基 MAX 相材料值得进一步探索。

压力在调节材料特性方面起着重要作用, 通过调控压力来提升 MAX 相材料性能已引起广泛关注。Luo 等<sup>[25]</sup>利用第一性原理预测了高压下  $\text{Zr}_2\text{AlC}$  的结构和热力学性质, 结果表明压力能够提高  $\text{Zr}_2\text{AlC}$  的德拜温度。Qureshi 等<sup>[26]</sup>计算了  $\text{M}_2\text{GaC}$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$ ) 在不同压力下的力学性质, 结果表明增加压力可以显著增强该材料的抗变形能力。Ali 等<sup>[27-28]</sup>研究了  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  和  $\text{Hf}_2\text{SeC}$  在高压下的物理性质, 发现其具有较高的硬度和各向异性。Azzouz-rached

等<sup>[29]</sup>发现在高压下  $\text{Mn}_2\text{AlC}$  具有高熔点和高德拜温度, 适用于恶劣环境, 是一种潜在的热障涂层 (TBC) 材料。目前, 关于高压下  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  三元化合物晶格参数和力学性能等的研究鲜有报道。考虑到压力有可能提高  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的物理性质, 为了更全面地分析这一影响, 本研究引入  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  进行对比, 以揭示两者对压力的敏感程度以及在不同压力作用下的性能差异。

## 1 计算方法

基于 DFT 的第一性原理计算采用赝势平面波法<sup>[30-31]</sup>, 并使用 VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package) 代码来实现, 通过广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方法对电子间的相互作用和相关势进行校正<sup>[32-33]</sup>。优化过程中, 总能量收敛至小于  $1 \times 10^{-8}$  eV, 最大作用力控制在  $1 \times 10^{-4}$  eV/Å。平面波截断能设置为 600 eV, 使用  $13 \times 13 \times 2$  Monkhorst-Pack 网格进行布里渊区  $k$  点采样<sup>[34]</sup>。采用 Phonopy 程序, 通过力常数进行晶体的声子计算, 超晶胞设置为  $3 \times 3 \times 1$ 。

为了进一步探究  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  在不同压力下的物理性质和热力学性能, 对其力学、热力学性能进行了系统计算。弹性模量反映了材料抵抗弹性形变的能力、抵抗塑性形变的能力和刚度, 可以通过 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 近似方法计算<sup>[35-37]</sup>。 $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  均属于六方晶系, 有 5 个独立的弹性常数  $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$ 、 $C_{33}$ 、 $C_{44}$ 、 $C_{66}$  可由  $C_{11}$  和  $C_{12}$  推导出:

$$B_V = \frac{1}{2} [2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] \quad (1)$$

$$G_V = \frac{1}{30} (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}) \quad (2)$$

$$B_R = \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (3)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \times \frac{C^2 C_{44} C_{66}}{3B_V C_{44} C_{66} + C^2 (C_{44} + C_{66})} \quad (4)$$

其中,  $B_V$  和  $G_V$  分别为体积模量最大值和剪切模量最大值;  $B_R$  和  $G_R$  分别为体积模量最小值和剪切模量最小值。根据近似两个值的算术平均值可以得到体积模量  $B$  和剪切模量  $G$  (式(5, 6))。

$$B = \frac{1}{2} (B_R + B_V) \quad (5)$$

$$G = \frac{1}{2} (G_R + G_V) \quad (6)$$

根据以上结果, 通过式(7, 8)确定杨氏模量  $E$  和泊松比  $\nu$ 。

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (8)$$

德拜温度  $\Theta_D$  是一个晶体材料的重要物理量, 与弹性、硬度、熔点等许多物理量有关<sup>[38]</sup>, 可由 Anderson<sup>[39]</sup>提出的 Reuss-Vogit 近似方法 (式(9)) 计算得到。

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (9)$$

其中,  $h$  为普朗克常数 ( $6.626 \times 10^{-34}$  J·s);  $k_B$  是玻尔兹曼常数 ( $1.381 \times 10^{-23}$  J/K);  $N_A$  是阿伏伽德罗常数 ( $6.022 \times 10^{23}$ );  $\rho$  是密度;  $M$  为分子量;  $n$  为分子中的原子数;  $v_m$  为平均声速 (式(10))。

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (10)$$

其中,  $v_t$  和  $v_l$  分别为横向和纵向声速, 可由  $G$  和  $B$  计算, 如式(11, 12)所示。

$$v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (11)$$

$$v_l = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (12)$$

高温下的最小导热系数  $K_{\min}$  可通过 Clarke<sup>[40]</sup> 建立的模型计算得到, 如式(13)所示。

$$K_{\min} = k_B v_m A_{\min} = k_B v_m \left( \frac{M}{n\rho N_A} \right)^{-2/3} \quad (13)$$

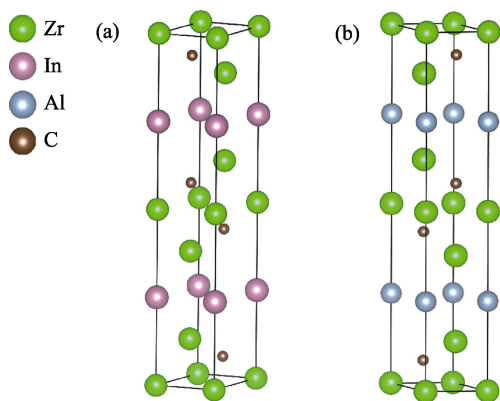
其中,  $A_{\min}$  为声子平均自由程。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

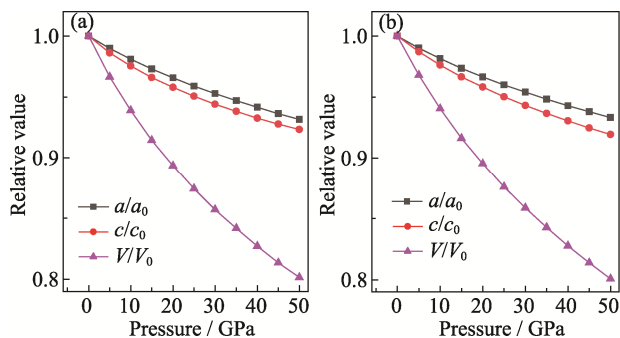
在 0 GPa 下进行结构优化后的  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  晶胞结构, 如图 1 所示。两者均为六方晶系, 所属的空间群为  $P6_3/mmc$ , 每个元胞内共有 12 个原子。

表 1 列出了结构优化后的  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  晶格参数  $a$ 、 $c$ 、 $c/a$  和单胞体积  $V$  以及已报道的相关晶格参数<sup>[18, 41]</sup>。 $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的晶格参数  $a$  和  $c$  与理论值的偏差分别只有 0.57% 和 0.37%,  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的晶格参数  $a$  和  $c$  与现有理论值的偏差分别只有 0.27% 和 0.35%。本研究的计算结果与现有文献中的数据高度一致, 证实所采用的计算方法及计算参数设置的合理性。

图 1 (a)  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和 (b)  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的晶体结构Fig. 1 Crystal structures of (a)  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  and (b)  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$ 表 1 0 GPa 压力下  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的结构参数<sup>[18, 41]</sup>Table 1 Structural parameters of  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  and  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  at 0 GPa pressure<sup>[18, 41]</sup>

| MAX                       | $a/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | $V/\text{\AA}^3$ | $c/a$ | Ref.      |
|---------------------------|----------------|----------------|------------------|-------|-----------|
| $\text{Zr}_3\text{InC}_2$ | 3.332          | 20.177         | 200.776          | 6.055 | This work |
|                           | 3.351          | 20.251         | 194.004          | 6.042 | [18]      |
| $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$ | 3.337          | 19.940         | 192.362          | 5.975 | This work |
|                           | 3.328          | 20.011         | 192.01           | 6.011 | [41]      |

为了研究压力对晶体结构的影响, 计算了  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  在不同压力下的相对晶格参数  $a/a_0$ 、 $c/c_0$  和相对体积  $V/V_0$ , 其中  $a_0$ 、 $c_0$  和  $V_0$  为  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  在 0 GPa 下的晶格参数, 结果如图 2 所示。 $a/a_0$ 、 $c/c_0$ 、 $V/V_0$  均随着压力的增加而减小。在 0~50 GPa 压力范围内,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的  $c/c_0$  的变化率分别为 7% 和 8%,  $a/a_0$  的变化率都为 6%,  $c/c_0$  的变化率比  $a/a_0$  更大, 表明这两种化合物有明显的各向异性压缩, 沿  $c$  轴方向比沿  $a$  轴方向更容易压缩。此外, 随着压力的升高,  $V/V_0$  趋于平缓。这是因为随着压力的升高, 原子间的距离减小, 原子间的相互作用增强, 导致晶体结构可压缩性降低。

图 2 (a)  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和 (b)  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的相对晶格参数和相对体积随压力变化的关系Fig. 2 Variations of relative lattice parameters and relative volume of (a)  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  and (b)  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  with pressure

## 2.2 力学性质

弹性性能、塑性性能、硬度、抗冲击性能等是衡量固体材料力学性能的重要参数, 为了深入理解压力对材料力学性能的影响, 计算了不同压力下  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的弹性常数, 结果如表 2 所示。

常压(0 GPa)下, 当满足 Born 稳定性准则时, 晶体被认为是力学稳定的。显然,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  满足这些条件。然而, 在外界压力作用下, Born 稳定性准则需要进行修正, 用广义 Born 稳定性准则中的弹性刚度系数  $B_{ij}$  代替弹性常数  $C_{ij}$ <sup>[42]</sup>。在特定情况下, 如果施加的应力为静水压力( $P$ ), 则  $B_{ij}$  与  $C_{ij}$  的关系如下:

$$B_{ii} = C_{ii} - P; \quad i=1, \dots, 6 \quad (14)$$

$$B_{ij} = C_{ij} + P; \quad i \neq j; \quad i, j=1, 2, 3 \quad (15)$$

其中,  $C_{ij}$  表示在当前受力状态下计算得到的弹性常数。

在本研究涉及的六方晶系中, 广义 Born 稳定性准则可以表示为:

$$M_1 = B_{11} > 0 \quad (16)$$

$$M_2 = B_{11} - B_{12} > 0 \quad (17)$$

$$M_3 = -2B_{13} + B_{33}(B_{11} + B_{12}) > 0 \quad (18)$$

$$M_4 = B_{44} > 0 \quad (19)$$

其中,  $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ 、 $M_4$  是用于判断晶体在有限应变条件下的力学稳定性的四个判据, 分别对应于沿  $a$  轴的单轴拉伸、 $a$ - $b$  面内的剪切变形、面内与  $c$  轴之间的耦合稳定性, 以及沿  $c$  轴方向的剪切变形稳定性。随着压力的变化, 这些条件均能满足, 说明  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  在本研究最大压力 50 GPa 内始终保持力学稳定性。

图 3 给出了  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的弹性常数  $C_{ij}$  与压力的关系, 随着压力的增大,  $C_{ij}$  几乎呈线性上升。 $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的弹性常数  $C_{11} > C_{33}$ , 说明这两种化合物沿  $a$  轴比沿  $c$  轴方向上的抗压能力更强。弹性常数  $C_{44}$  用于评估[100]平面抗剪切变形的能力, 该值越小, 表明化合物的剪切性能越好,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的弹性常数  $C_{44}$  比  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  更小, 说明  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的剪切性能优于  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$ 。此外, 在 0~50 GPa 压力范围内,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  化合物的弹性常数  $C_{11}$  和  $C_{33}$  的增长幅度分别为 62% 和 95%、 $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  化合物的增长幅度为 45% 和 61%, 比其他弹性常数增长速度更快, 说明  $C_{11}$  和  $C_{33}$  对压力的调控更加敏感。

$\text{Zr}_3\text{InC}_2$  中 In 的原子半径较大, 从图 4 可以看出, Zr-In 键比 Zr-Al 键更长, 因此  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的层间结合较弱, 键合强度低于 Al 与 Zr 之间的键合强度。这种差异导致  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  在受压时更容易发生晶格畸变, 其弹性常数对压力的敏感性较高。相比之下,

表 2 0~50 GPa 压力下  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的弹性常数和弹性模量

Table 2 Elastic constants and elastic moduli of  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  and  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  under 0–50 GPa pressure

| MAX                       | Pressure/<br>GPa | $C_{11}/$<br>GPa | $C_{12}/$<br>GPa | $C_{13}/$<br>GPa | $C_{33}/$<br>GPa | $C_{44}/$<br>GPa | $C_{66}/$<br>GPa | $B/$<br>GPa | $G/$<br>GPa | $E/$<br>GPa | Cauchy<br>pressure |
|---------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------|
| $\text{Zr}_3\text{InC}_2$ | 0                | 300              | 73               | 65               | 243              | 87               | 114              | 138         | 100         | 241         | −14                |
|                           | 5                | 308              | 96               | 80               | 277              | 102              | 106              | 156         | 104         | 256         | −6                 |
|                           | 10               | 343              | 95               | 95               | 302              | 112              | 124              | 173         | 116         | 285         | −17                |
|                           | 15               | 360              | 104              | 106              | 326              | 121              | 128              | 186         | 122         | 301         | −17                |
|                           | 20               | 376              | 119              | 120              | 352              | 128              | 128              | 202         | 126         | 314         | −9                 |
|                           | 25               | 401              | 124              | 134              | 376              | 139              | 138              | 218         | 135         | 337         | −15                |
|                           | 30               | 416              | 136              | 146              | 399              | 148              | 140              | 232         | 140         | 351         | −12                |
|                           | 35               | 435              | 142              | 157              | 418              | 154              | 147              | 244         | 146         | 366         | −12                |
|                           | 40               | 438              | 164              | 168              | 436              | 160              | 137              | 257         | 145         | 366         | 4                  |
|                           | 45               | 471              | 159              | 184              | 457              | 172              | 156              | 273         | 158         | 396         | −13                |
|                           | 50               | 487              | 165              | 194              | 474              | 177              | 161              | 284         | 162         | 408         | −12                |
| $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$ | 0                | 310              | 72               | 71               | 253              | 103              | 119              | 144         | 108         | 260         | −31                |
|                           | 5                | 331              | 82               | 82               | 272              | 112              | 125              | 158         | 115         | 278         | −30                |
|                           | 10               | 353              | 94               | 96               | 286              | 130              | 129              | 173         | 124         | 301         | −36                |
|                           | 15               | 373              | 99               | 107              | 316              | 134              | 137              | 187         | 130         | 317         | −35                |
|                           | 20               | 390              | 111              | 120              | 337              | 143              | 139              | 202         | 136         | 333         | −32                |
|                           | 25               | 402              | 128              | 133              | 355              | 152              | 137              | 216         | 139         | 342         | −24                |
|                           | 30               | 422              | 130              | 143              | 370              | 161              | 146              | 227         | 146         | 361         | −31                |
|                           | 35               | 432              | 143              | 154              | 384              | 164              | 145              | 239         | 147         | 366         | −21                |
|                           | 40               | 442              | 150              | 161              | 398              | 170              | 146              | 247         | 150         | 374         | −20                |
|                           | 45               | 444              | 166              | 170              | 401              | 172              | 139              | 255         | 147         | 371         | −6                 |
|                           | 50               | 449              | 179              | 180              | 408              | 176              | 135              | 265         | 147         | 372         | 3                  |

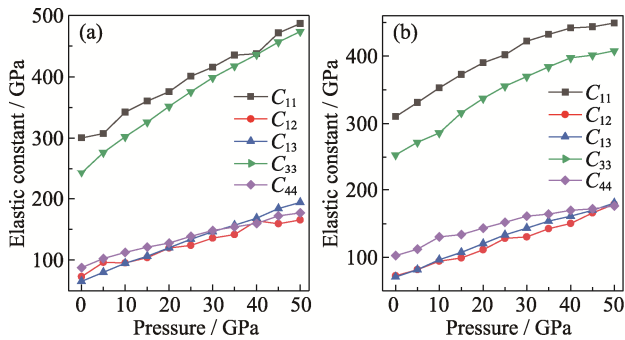


图 3 (a)  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和 (b)  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的弹性常数随压力变化的关系  
Fig. 3 Variations of elastic constants of (a)  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  and (b)  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  with pressure

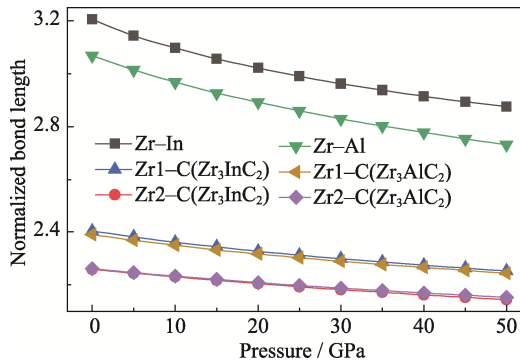


图 4  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的键长随压力变化的关系  
Fig. 4 Variations of bond lengths of  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  and  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  with pressure

$\text{Zr}_3\text{InC}_2$  中 Al 的原子半径较小, 键合更紧密, 表现出更强的抗压性, 因此在受压时其弹性常数对压力的敏感性较低。总的来说,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的弹性常数整体上比  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  变化更大, 对压力的敏感性也更高。

如图 5 所示,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  在 0~50 GPa 压力范围内的  $B$ 、 $G$ 、 $E$  均随压力升高呈现近线性增大趋势。其中,  $B$  越大表明材料抵抗压缩形变的能力越好。表 2 中, 在 0~40 GPa 压力范围内  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的  $B$  高于  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$ 。而当压力大于 40 GPa 时,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的  $B$  大幅上升(增幅为 11%), 高于  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$ (增幅为 7%), 这表明  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的  $B$  对压力更敏感。

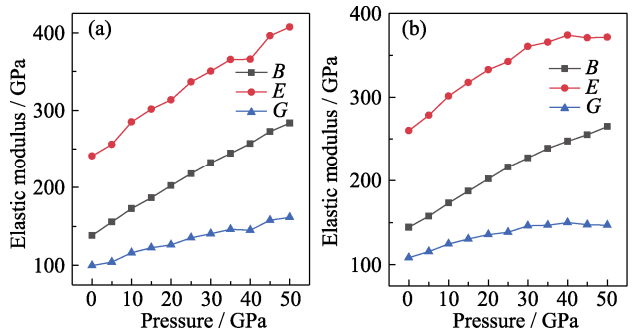


图 5 (a)  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和 (b)  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的弹性模量随压力变化的关系  
Fig. 5 Variations of elastic modulus of (a)  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  and (b)  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  with pressure

$G$  越大, 材料在剪切作用下越不容易变形, 材料的刚性越强。由图 5 可以观察到,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的  $B$  和  $E$  分别增长了 106% 和 69%, 而  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的  $B$  和  $E$  分别增长了 84% 和 43%。相比之下,  $G$  分别增长了 62% 和 36%, 呈现出较为平缓的上升趋势。这表明压力对  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的抗塑性形变能力影响较小。同时,  $B$  大于  $G$ , 表明  $G$  是制约  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  稳定性的主要因素。

此外,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的  $E$  增长了 69%, 增幅最大。 $E$  越高, 意味着材料的刚度和共价键强度越大。随着压力增加,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的  $E$  也随之上升, 这说明在高压条件下两者的刚度和共价键强度增加。当压力达到 40 GPa 时,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的  $E$  增幅达到 52%, 超过  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  (44%), 表明当压力超过 40 GPa 时,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  比  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  更难被拉伸或压缩。

泊松比  $\nu$  可以用来预测材料的脆性或韧性<sup>[43]</sup>, 其临界值为 0.26,  $\nu$  小于 0.26 的固体为脆性材料, 反之则为韧性材料。为了研究压力对  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  化合物延展性的影响, 计算了不同压力下的  $\nu$ , 如图 6 所示。常压下两种化合物均为脆性材料, 随着压力增大, 两种化合物的  $\nu$  都随之增大。在 0~40 GPa 范围内,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的  $\nu$  始终比  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  大, 并且  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  在 40 GPa 下转为韧性, 而  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  在 50 GPa 下才表现为韧性, 表明压力可以使材料由脆性向韧性转变, 并且增加压力可以提高材料的延展性。

柯西压力是由弹性常数构成的物理量, 用于判断晶体材料中的脆性或韧性行为<sup>[44]</sup>, 负值代表脆性, 正值则代表韧性。此外, 柯西压力还可以反映材料键合特性, 负值表明共价键占主导, 正值则表明金属键占主导。由表 2 可知, 在 0~40 GPa 范围内,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的柯西压力从 -14 (脆性) 逐渐增大至 4 (韧性), 表明  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  在小于 40 GPa 条件下以共价键为主, 而在 40 GPa 条件下则以金属键为主。其中,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$

在 50 GPa 的  $\nu$  为 0.261 > 0.26, 表示其具有一定的韧性。同时, 柯西压力为负表明其微观键合具有较强方向性, 呈现共价键主导的趋势, 可能导致局部脆性增强。两者差异说明该材料在高压下可能处于脆韧转变的临界区。相对而言,  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  材料的柯西压力在 0 GPa 下为 -31 (脆性), 随着压力增加至 50 GPa, 柯西压力逐步上升, 在 50 GPa 下增大至正值 3, 显示出脆性到韧性的转变, 但转变过程较为缓慢。在 50 GPa 下由共价键为主转变为金属键为主。低压下,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  材料中存在较强的共价键, 使得层间滑移和位错运动受到限制, 导致裂纹扩展困难, 表现为脆性。随着压力的增加, 共价键逐渐转变为金属键, 金属键的非方向性和电子离域化特性为材料提供了更好的延展性和层间滑移能力, 可以帮助材料在应力作用下通过塑性变形释放应力, 从而提高材料的韧性。

晶体材料的各向异性是影响材料裂纹扩展、塑性变形等的重要因素, 为了进一步理解压力对  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  各向异性的影响, 分别绘制了  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  在 0、30 和 50 GPa 压力下的弹性模量三维空间各向异性曲面图, 如图 7 和图 S1 所示。不同颜色表示弹性模量的大小, 三维曲面偏离球形的程度反映材料的各向异性程度。从图 7 可以观察到, 在 0 GPa 下,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的体积模量、杨氏模量和剪切模量在 [100] 和 [010] 方向较小, 而在 [001] 方向最大。随着压力增大,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的体积模量、杨氏模量和剪切模量的各向异性显著减弱, 但 [001] 方向上仍然最大。各向异性的减弱使材料在各方向上的压缩行为更加一致, 减少了局部应力集中, 有助于应力均匀分布, 从而提高向韧性转变的可能性。

在高度各向异性的材料中容易形成微裂纹。由图 7 可以发现, 在 0 GPa 下,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的体积模量、杨氏模量和剪切模量均表现出明显的各向异性, 这意味着无压力下  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  可能更容易发生裂纹扩展。 $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  在 [100] 和 [010] 方向的模量较低, 这意味着其在这些方向上对外界应力的抵抗能力较差, 易发生变形, 促使微裂纹产生和扩展。随着压力的增大, 模量值在 [001] 方向上显著增加, 表明  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  在该方向发生裂纹扩展的可能性降低。[100] 和 [010] 方向的模量相对较低, 裂纹仍可能沿着这些方向扩展。在 0 GPa 下,  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的体积模量、杨氏模量和剪切模量在不同晶向上的分布显示出明显的各向异性, 如图 S1 所示。随着压力的升高, 不同晶向上的模量差异逐渐减小, 颜色分布变得更加均匀,  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的各向异性逐渐减弱。这表明在高压条件下, 材料的

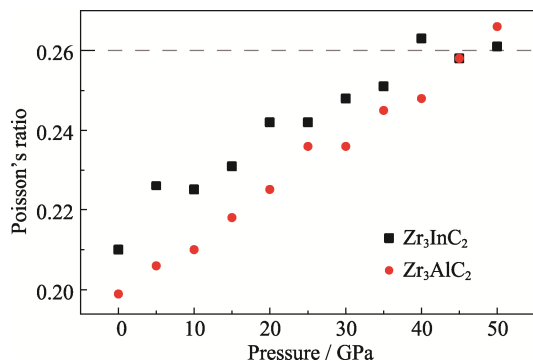


图 6  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的泊松比随压力变化的关系

Fig. 6 Variations of Poisson's ratio of  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  and  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  with pressure

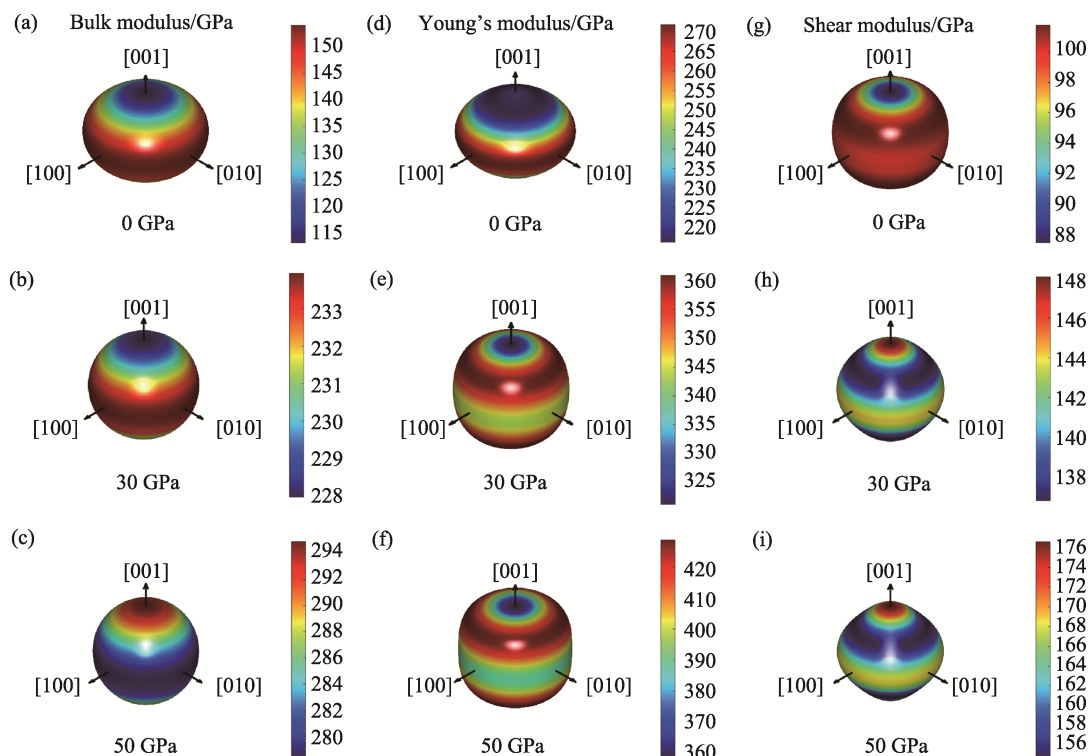


图 7  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  在 0、30、50 GPa 压力下的体积模量(a~c)、杨氏模量(d~f)和剪切模量(g~i)的三维曲面图

Fig. 7 3D surface plots of the bulk modulus (a-c), Young's modulus (d-f), and shear modulus (g-i) of  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  at 0, 30 and 50 GPa pressure

力学性能在不同晶向上趋于一致, 应力分布更加均匀, 微裂纹的产生和扩展受到抑制, 材料的力学性能更加稳定和均匀。

### 2.3 动力学稳定性

晶格动力学反映了晶体中原子振动以及这些振动对晶体性质的影响, 可以通过声子色散曲线来评估材料的动力学稳定性。为此, 分别计算了  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  在 0、30 和 50 GPa 压力下的声子色散曲线, 结果如图 8 和图 S2 所示。在整个布里渊区并未观察到虚频, 表明  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  在 0~50 GPa 压力范围内是动力学稳定的。

### 2.4 电子结构

材料的许多物理性质, 如电导率、热导率、化学键强度等, 都可以通过其电子结构来预测。图 9

和图 S3 分别给出了  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  在 0、30 和 50 GPa 压力下,  $-4\sim 4$  eV 能量范围内沿着布里渊区内各高对称点方向的能带结构, 水平虚线表示费米能级。 $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的价带和导带在费米能级上有明显重叠, 表明  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  均具有金属性质。随着压力从 0 GPa 增加到 50 GPa, 能带结构变得更加松散, 费米能级以上的能带向高能区移动, 而低于费米能级的能带向低能区移动, 相邻能带之间的重叠变大, 表明压力引起的原子间距减小显著增强了轨道之间的相互作用, 化合物的键合强度变大。

电子态密度(DOS)能够反映化合物的成键特性和结构特征。为了进一步研究压力对电子结构的影响, 分别计算了不同压力下  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的 DOS, 结果如图 10 和图 S4 所示。选取费米能级附

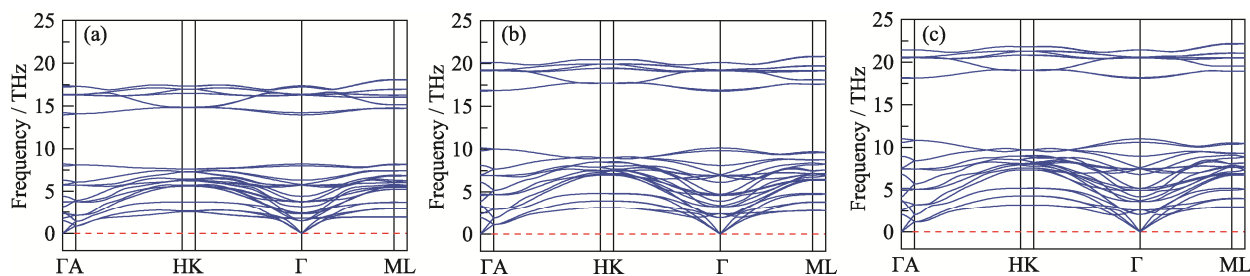


图 8 (a) 0、(b) 30 和(c) 50 GPa 压力下  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的声子色散曲线

Fig. 8 Phonon dispersion curves of  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  at (a) 0, (b) 30 and (c) 50 GPa

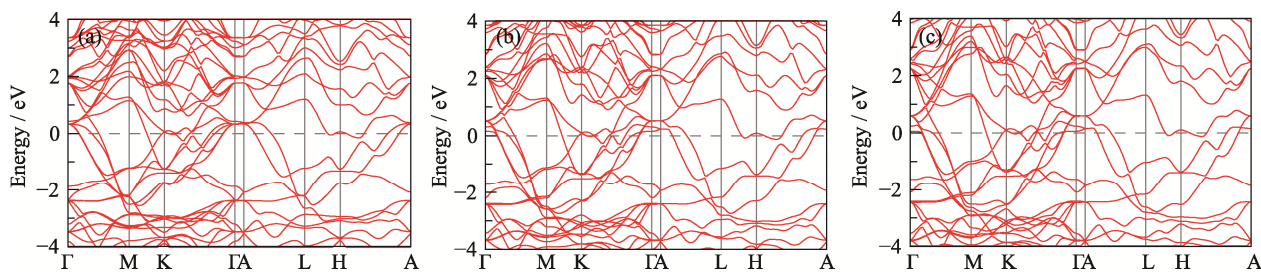


图 9 (a) 0、(b) 30 和(c) 50 GPa 压力下  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的能带结构  
Fig. 9 Energy band structures of  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  at (a) 0, (b) 30 and (c) 50 GPa

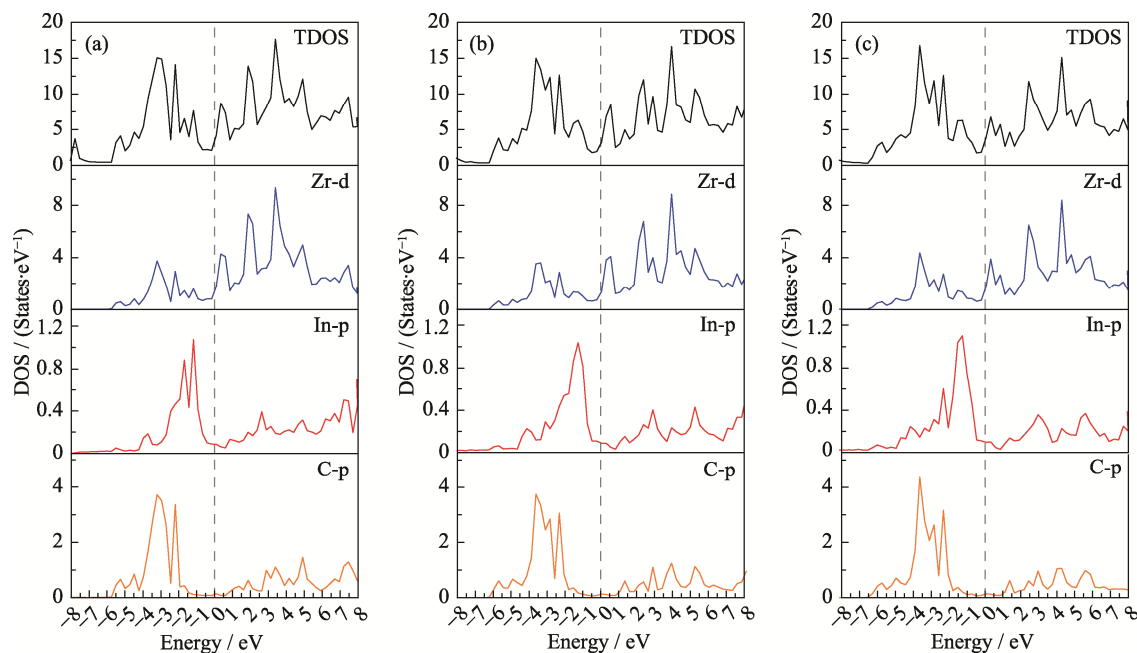


图 10 (a) 0、(b) 30 和(c) 50 GPa 压力下  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的态密度  
Fig. 10 Density of states of  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  at (a) 0, (b) 30 and (c) 50 GPa

近 $-8\sim 8$  eV 的 DOS, 虚线位置  $E=0$  eV 为费米能级。在费米能级上的 DOS 不为零表明  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  具有金属性质。 $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的总 DOS 主要由 Zr-d、In-p 和 C-p 贡献。进一步研究发现, 在费米能级处的导电性主要由 Zr 原子的 d 轨道电子和 In 原子的 p 轨道电子贡献, 而 Zr 原子的 d 轨道是影响  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  电子传导行为的主要因素。C 原子的外层电子对费米能级的总 DOS 贡献较小, 因此基本不涉及导电。态密度分析表明, Zr-d 与 C-p 之间的杂化峰位于较低的能量范围, 相比之下, Zr-d 与 In-p 之间的杂化峰能量更高, 意味着 Zr-d 与 C-p 形成的化学键比 Zr-d 与 In-p 形成的化学键更强。

图 10(b, c) 分别为 30 和 50 GPa 压力下  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的 DOS。在 30 和 50 GPa 压力下, 费米能级附近 Zr-d 态的贡献仍然显著, 说明其主导了材料的导电性。同时, In-p 在费米能级附近的贡献也略有增强。在  $-5\sim 0$  eV 能量范围内, 压力使 Zr-d 和 C-p 的杂化增强, 说明压力作用下 Zr-C 键的强度进一步增大。

如图 S4 所示, 可以看出  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的总 DOS (TDOS) 主要由 Zr-d、Al-p 和 C-p 轨道贡献, 随着压力的增加, 费米能级附近的 DOS 峰值略有增强, 且 Zr-d 态在费米能级附近的占比依然显著, 表明 Zr-d 轨道在导电性中起主导作用。Al-p 轨道的贡献也进一步增强, 而 C-p 轨道的贡献相对稳定。

## 2.5 热力学性质

MAX 相材料良好的热稳定性、高熔点等优异性能使其在航空航天、核工业等方面有着重要应用<sup>[45]</sup>。为了进一步了解压力对  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  热力学性质的影响, 计算了 0~50 GPa 压力下的德拜温度和最小导热系数, 以及常压下热膨胀系数和热容与温度的变化关系, 结果如表 3、图 11 和图 12 所示。

$\Theta_D$  可以反映材料晶体中的原子热振动以及原子间作用力、弹性模量和导热性能<sup>[46-47]</sup>。由图 11(a) 可以看出,  $\Theta_D$  随着压力的升高而显著上升, 这表明  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的原子间作用力增强、弹性模量增大、导热性能更好。由图 S5(a) 可以观察到  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  表现

表 3 0~50 GPa 压力下  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的  $\rho$ 、横向速度( $v_t$ )、纵向速度( $v_l$ )、平均声速( $v_m$ )、 $\Theta_D$  和  $K_{\min}$   
Table 3  $\rho$ , transverse velocity ( $v_t$ ), longitudinal velocity ( $v_l$ ), average sound velocity ( $v_m$ ),  $\Theta_D$ ,  
and  $K_{\min}$  of  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  and  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  under 0–50 GPa pressure

| MAX                       | Pressure/<br>GPa | $\rho$ /<br>( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) | $v_t$ /<br>( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | $v_l$ /<br>( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | $v_m$ /<br>( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | $\Theta_D/\text{K}$ | $K_{\min}/$<br>( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) |
|---------------------------|------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------|
| $\text{Zr}_3\text{InC}_2$ | 0                | 3375.40                                       | 6301.53                                     | 3820.01                                     | 4221.57                                     | 491.4               | 0.89                                                              |
|                           | 5                | 3486.67                                       | 6461.24                                     | 3844.83                                     | 4256.71                                     | 501.2               | 0.92                                                              |
|                           | 10               | 3588.36                                       | 6715.97                                     | 4001.02                                     | 4429.14                                     | 526.5               | 0.97                                                              |
|                           | 15               | 3683.39                                       | 6846.77                                     | 4051.64                                     | 4488.03                                     | 538.2               | 1.01                                                              |
|                           | 20               | 3769.65                                       | 6967.78                                     | 4065.94                                     | 4509.69                                     | 545.0               | 1.03                                                              |
|                           | 25               | 3853.06                                       | 7143.07                                     | 4165.50                                     | 4620.38                                     | 562.5               | 1.07                                                              |
|                           | 30               | 3931.13                                       | 7256.43                                     | 4200.63                                     | 4662.40                                     | 571.4               | 1.09                                                              |
|                           | 35               | 4005.88                                       | 7360.26                                     | 4246.22                                     | 4714.42                                     | 581.2               | 1.12                                                              |
|                           | 40               | 4078.30                                       | 7385.32                                     | 4190.43                                     | 4659.11                                     | 577.8               | 1.12                                                              |
|                           | 45               | 4148.03                                       | 7585.61                                     | 4334.05                                     | 4815.97                                     | 600.5               | 1.17                                                              |
|                           | 50               | 4215.80                                       | 7656.01                                     | 4356.83                                     | 4842.92                                     | 607.0               | 1.18                                                              |
| $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$ | 0                | 3375.40                                       | 7176.31                                     | 4397.61                                     | 4854.54                                     | 573.2               | 1.05                                                              |
|                           | 5                | 3486.67                                       | 7333.83                                     | 4464.07                                     | 4931.28                                     | 588.6               | 1.09                                                              |
|                           | 10               | 3588.36                                       | 7543.72                                     | 4569.82                                     | 5050.55                                     | 608.6               | 1.14                                                              |
|                           | 15               | 3683.39                                       | 7684.20                                     | 4616.35                                     | 5106.18                                     | 620.7               | 1.17                                                              |
|                           | 20               | 3769.65                                       | 7822.28                                     | 4657.67                                     | 5156.31                                     | 631.7               | 1.20                                                              |
|                           | 25               | 3853.06                                       | 7914.84                                     | 4652.82                                     | 5157.13                                     | 636.4               | 1.22                                                              |
|                           | 30               | 3931.13                                       | 8037.75                                     | 4727.22                                     | 5239.38                                     | 650.9               | 1.25                                                              |
|                           | 35               | 4005.88                                       | 8080.91                                     | 4698.41                                     | 5212.88                                     | 651.7               | 1.26                                                              |
|                           | 40               | 4078.30                                       | 8123.75                                     | 4703.44                                     | 5220.42                                     | 656.5               | 1.28                                                              |
|                           | 45               | 4148.03                                       | 8097.81                                     | 4625.81                                     | 5140.25                                     | 650.1               | 1.28                                                              |
|                           | 50               | 4215.80                                       | 8109.87                                     | 4578.04                                     | 5092.24                                     | 647.5               | 1.28                                                              |

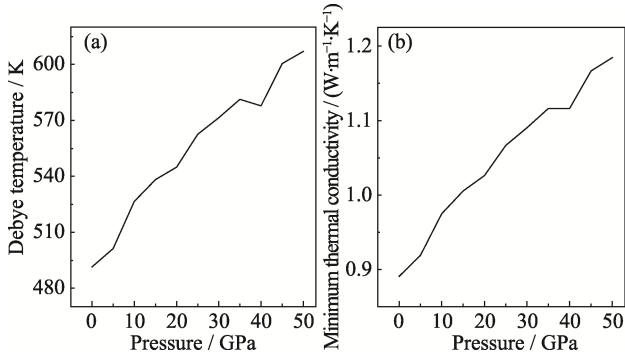


图 11  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的(a)德拜温度和(b)最小导热系数随压力变化的关系  
Fig. 11 Variations of (a) Debye temperature and (b) minimum thermal conductivity of  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  with pressure

出不同的变化趋势,  $\Theta_D$  最初逐渐增加, 但在压力达到 40 GPa 时出现转折点, 出现下降趋势。这可能意味着在更高压力下,  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的晶格振动行为发生改变, 原子间作用力减弱, 热稳定性有所降低。

$K_{\min}$  定义为高温下热导率的恒定值。材料的  $K_{\min}$  是 TBC 研究的热点,  $K_{\min}$  越小越适合作为 TBC 材料。  $K_{\min}>1.25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  的材料不太可能成为 TBC

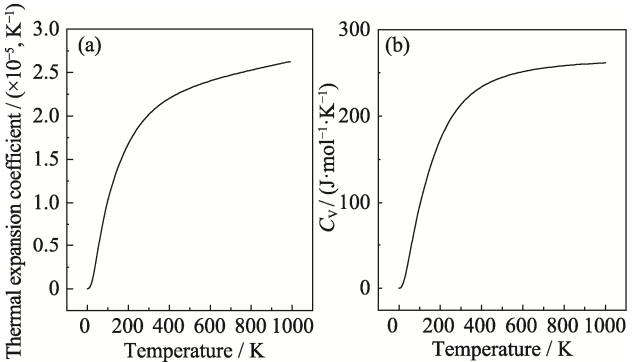


图 12  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的(a)热膨胀系数和(b)热容随温度变化的关系  
Fig. 12 Variations of (a) thermal expansion coefficient and (b) heat capacity of  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  with pressure

应用的潜在候选者<sup>[48]</sup>。图 11(b)和图 S5(b)分别为  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的  $K_{\min}$  随压力的变化, 可以发现  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  在 0~50 GPa 压力范围内  $K_{\min}<1.25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 因此其在理论上可以作为潜在的 TBC 材料。相对而言,  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  在 0~50 GPa 压力范围内的  $K_{\min}$  逐渐升高, 其中在 0~30 GPa 压力范围内热导率始终较低, 展现出较好的热绝缘能力, 在 30~50 GPa 压力区间

内  $K_{\min}$  普遍大于  $1.25 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , 当压力超过  $30 \text{ GPa}$  后,  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  不太适合作为 TBC 应用的潜在候选材料。

图 12(a)为  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的热膨胀系数。随着温度升高, 材料的热膨胀系数逐渐增大。具体来说, 低于  $400 \text{ K}$  时, 热膨胀系数的增长速度较快, 而在较高的温度范围则逐渐放缓, 维持在  $2.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  左右, 趋于一个恒定值。这表明  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  在高温下具有较好的热稳定性, 在高温环境中能够保持较为稳定的尺寸和形状, 适用于需要在高温环境下长期工作的应用场景。相比之下,  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  在低于  $300 \text{ K}$  时也表现出较快的热膨胀系数增长趋势, 高于  $300 \text{ K}$  时, 其增长趋势变得较为平缓, 其数值与  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  接近<sup>[49]</sup>。

图 12(b)展示了  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的热容( $C_V$ )随温度的变化。在低温区域( $200 \text{ K}$  以下),  $C_V$  随温度升高迅速上升, 符合德拜理论中的  $T^3$  定律; 在中温区域( $200 \sim 600 \text{ K}$ )时,  $C_V$  增长变缓, 说明  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的晶格振动模式逐渐被激发,  $C_V$  变化接近饱和; 在高温区域( $600 \text{ K}$  以上)时,  $C_V$  逐渐趋于 Dulong-Petit 极限, 达到恒定值( $>250 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ )。  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的  $C_V$  在低温区域增长速率较快, 在高温条件下趋于稳定, 逐渐接近 Dulong-Petit 极限, 然而, 与  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  相比, 其  $C_V$  整体偏低( $149.7 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ )<sup>[49]</sup>。  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  具有较高的  $C_V$ , 表明其具有良好的热稳定性, 在高温环境下能够有效吸收热量。此外, 根据 Wiedemann-Franz 关系, 较高的  $C_V$  通常对应较低的热导率, 表明  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  可能在高温结构材料、耐热涂层(如 TBC)材料等方面具有潜在的应用价值, 为其在航空航天、能源及高温设备领域的应用提供了新的可能性。

### 3 结论

本研究基于 DFT 的第一性原理计算方法, 探讨了压力( $0 \sim 50 \text{ GPa}$ )对  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的晶体结构、力学性能、电子结构和热力学性能的影响。声子色散曲线证实了  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  在给定压力范围内的动力学稳定性。随着压力的升高, 弹性常数、弹性模量和泊松比都呈线性增加。弹性模量结果表明, 压力增强了  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的抗压缩能力和刚度, 但对抗塑性形变能力影响较小。  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  泊松比分析显示, 其在常压下表现出脆性, 且随着压力增大, 脆性逐渐降低,  $40 \text{ GPa}$  时转变为韧性, 其中泊松比和柯西压力在  $50 \text{ GPa}$  下的结果存在差异, 表明  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  在高压下可能处于脆韧转变的临界区。经过对比发现,  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的弹性常数对压力的敏感性高于  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$ , 表明两者在压力下有不同的响应。能带结构和态密

度的计算结果揭示了  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  和  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的金属性质, 并指出 Zr 原子的 d 轨道对其金属行为起主要作用。热力学分析表明, 升高压力显著提高了  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的德拜温度, 显示出优异的导热性能, 适用于高温环境。此外, 根据最小导热系数、热膨胀系数和热容推测在  $0 \sim 50 \text{ GPa}$  压力范围内  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  在理论上可用于 TBC 材料, 为  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  的潜在应用提供了重要的理论依据。

### 补充材料:

本文相关补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250042> 查阅。

### 参考文献:

- [1] DING H M, LI M, LI Y B, *et al.* Progress in structural tailoring and properties of ternary layered ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(8): 845.
- [2] WANG X H, ZHOU Y C. Intermediate-temperature oxidation behavior of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  in air. *Journal of Materials Research*, 2002, **17**(11): 2974.
- [3] BYEON J W, LIU J, HOPKINS M, *et al.* Microstructure and residual stress of alumina scale formed on  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  at high temperature in air. *Oxidation of Metals*, 2007, **68**(1): 97.
- [4] BARSOUM M W, YOO H I, POLUSHINA I K, *et al.* Electrical conductivity, thermopower, and Hall effect of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ , and  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . *Physical Review B*, 2000, **62**(15): 10194.
- [5] BARSOUM M W, EL-RAGHY T, RAWN C J, *et al.* Thermal properties of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1999, **60**(4): 429.
- [6] ZAPATA-SOLVAS E, CHRISTOPOULOS S G, NI N, *et al.* Experimental synthesis and density functional theory investigation of radiation tolerance of  $\text{Zr}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)\text{C}_2$  MAX phases. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**(4): 1377.
- [7] BARSOUM M W, EL-RAGHY T. The MAX phases: unique new carbide and nitride materials: ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight. *American Scientist*, 2001, **89**(4): 334.
- [8] HAJAS D E, BABEN M T, HALLSTEDT B, *et al.* Oxidation of  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  coatings in the temperature range of  $1230$  to  $1410^\circ\text{C}$ . *Surface and Coatings Technology*, 2011, **206**(4): 591.
- [9] SHEIN I R, IVANOVSKII A L. Elastic properties of superconducting MAX phases from first-principles calculations. *Physica Status Solidi: B*, 2011, **248**(1): 228.
- [10] GALVIN T, HYATT N C, RAINFORTH W M, *et al.* Slipcasting of MAX phase tubes for nuclear fuel cladding applications. *Nuclear Materials and Energy*, 2020, **22**: 100725.
- [11] HUANG Q. MXene: coming up roses. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(2): 113.
- [12] LI M, LI Y B, LUO K, *et al.* Synthesis of novel MAX phase  $\text{Ti}_3\text{ZnC}_2$  via A-site-element-substitution approach. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(1): 60.
- [13] DING H M, LI Y B, LU J, *et al.* Synthesis of MAX phases  $\text{Nb}_2\text{CuC}$  and  $\text{Ti}_2(\text{Al}_{0.1}\text{Cu}_{0.9})\text{N}$  by A-site replacement reaction in molten salts. *Materials Research Letters*, 2019, **7**(12): 510.
- [14] LI Y B, LI M, LU J, *et al.* Single-atom-thick active layers realized

- in nanolaminated  $\text{Ti}_3(\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x})\text{C}_2$  and its artificial enzyme behavior. *ACS Nano*, 2019, **13**(8): 9198.
- [15] LI Y B, LIANG J H, DING H M, *et al.* Near-room temperature ferromagnetic behavior of single-atom-thick 2D iron in nanolaminated ternary MAX phases. *Applied Physics Reviews*, 2021, **8**(3): 031418.
- [16] FASHANDI H, DAHLQVIST M, LU J, *et al.* Synthesis of  $\text{Ti}_3\text{AuC}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{Au}_2\text{C}_2$  and  $\text{Ti}_3\text{IrC}_2$  by noble metal substitution reaction in  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  for high-temperature-stable Ohmic contacts to SiC. *Nature Materials*, 2017, **16**: 814.
- [17] CUSKELLY D T, RICHARDS E R, KISI E H, *et al.*  $\text{Ti}_3\text{GaC}_2$  and  $\text{Ti}_3\text{InC}_2$ : first bulk synthesis, DFT stability calculations and structural systematics. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, **230**: 418.
- [18] ZHANG Q Q, LUO J, WEN B, *et al.* Determination of new  $\alpha$ -312 MAX phases of  $\text{Zr}_3\text{InC}_2$  and  $\text{Hf}_3\text{InC}_2$ . *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(15): 7228.
- [19] BORTOLOZO A D, SANT'ANNA O H, DOS SANTOS C A M, *et al.* Superconductivity in the hexagonal-layered nanolaminates  $\text{Ti}_2\text{InC}$  compound. *Solid State Communications*, 2007, **144**(10/11): 419.
- [20] BORTOLOZO A D, SERRANO G, SERQUIS A, *et al.* Superconductivity at 7.3 K in  $\text{Ti}_2\text{InN}$ . *Solid State Communications*, 2010, **150**(29/30): 1364.
- [21] BORTOLOZO A D, FISK Z, SANT'ANNA O H, *et al.* Superconductivity in  $\text{Nb}_2\text{InC}$ . *Physica C: Superconductivity*, 2009, **469**(7/8): 256.
- [22] BAKARDJIEVA S, CECCIO G, VACIK J, *et al.* Surface morphology and mechanical properties changes induced in  $\text{Ti}_3\text{InC}_2$  ( $\text{M}_3\text{AX}_2$ ) thin nanocrystalline films by irradiation of 100 keV  $\text{Ne}^+$  ions. *Surface and Coatings Technology*, 2021, **426**: 127775.
- [23] BAKARDJIEVA S, HORAK P, VACIK J, *et al.* Effect of  $\text{Ar}^+$  irradiation of  $\text{Ti}_3\text{InC}_2$  at different ion beam fluences. *Surface and Coatings Technology*, 2020, **394**: 125834.
- [24] CANNÁVÓ A, VACÍK J, BAKARDJIEVA S, *et al.* Effect of medium energy  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$  and  $\text{Ar}^+$  ion irradiation on the Hf-In-C thin film composites. *Thin Solid Films*, 2022, **743**: 139052.
- [25] LUO F, GUO Z C, ZHANG X L, *et al.* *Ab initio* predictions of structural and thermodynamic properties of  $\text{Zr}_2\text{AlC}$  under high pressure and high temperature. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2015, **28**(3): 263.
- [26] QURESHI M W, MA X X, TANG G Z, *et al.* Structural stability, electronic, mechanical, phonon, and thermodynamic properties of the  $\text{M}_2\text{GaC}$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$ ) MAX phase: an *ab initio* calculation. *Materials*, 2020, **13**(22): 5148.
- [27] ALI M A, QURESHI M W. DFT insights into the new Hf-based chalcogenide MAX phase  $\text{Hf}_2\text{SeC}$ . *Vacuum*, 2022, **201**: 111072.
- [28] ALI M A, QURESHI M W. Newly synthesized MAX phase  $\text{Zr}_2\text{SeC}$ : DFT insights into physical properties towards possible applications. *RSC Advances*, 2021, **11**(28): 16892.
- [29] AZZOUZ-RACHED A, HADI M A, RACHED H, *et al.* Pressure effects on the structural, elastic, magnetic and thermodynamic properties of  $\text{Mn}_2\text{AlC}$  and  $\text{Mn}_2\text{SiC}$  MAX phases. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **885**: 160998.
- [30] KRESSE G, HAFNER J. *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B*, 1993, **48**(17): 13115.
- [31] 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.
- [32] WU Z G, COHEN R E. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, 2006, **73**(23): 235116.
- [33] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1994, **50**(24): 17953.
- [34] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 1976, **13**(12): 5188.
- [35] REUSS A. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 1929, **9**(1): 49.
- [36] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society A*, 1952, **65**(5): 349.
- [37] VOIGT W. Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elastizitätskonstanten isotroper Körper. *Annalen der Physik*, 1889, **274**(12): 573.
- [38] WANG H Z, ZHAN Y Z, PANG M J. The structure, elastic, electronic properties and Debye temperature of  $\text{M}_2\text{AlC}$  ( $\text{M}=\text{Nb}$  and  $\text{Ta}$ ) under pressure from first-principles. *Computational Materials Science*, 2012, **54**: 16.
- [39] ANDERSON O L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1963, **24**(7): 909.
- [40] CLARKE D R. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **163/164**: 67.
- [41] ZAPATA-SOLVAS E, HADI M A, HORLAIT D, *et al.* Synthesis and physical properties of  $(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)_3\text{AlC}_2$  MAX phases. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**(8): 3393.
- [42] WANG J, YIP S, PHILLPOT S R, *et al.* Crystal instabilities at finite strain. *Physical Review Letters*, 1993, **71**(25): 4182.
- [43] RANA M R, ISLAM S, HOQUE K, *et al.* DFT prediction of the stability and physical properties of  $\text{M}_2\text{GaB}$  ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ). *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, **24**: 7795.
- [44] PETTIFOR D G. Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Materials Science and Technology*, 1992, **8**(4): 345.
- [45] CHEN L L, DENG Z X, LI M, *et al.* Phase diagrams of novel MAX phases. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(1): 35.
- [46] QI L, JIN Y C, ZHAO Y H, *et al.* The structural, elastic, electronic properties and Debye temperature of  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  under pressure from first-principles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **621**: 383.
- [47] CHEN Q, HUANG Z W, ZHAO Z D, *et al.* Thermal stabilities, elastic properties and electronic structures of  $\text{B}_2\text{-MgRE}$  ( $\text{RE}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ ) by first-principles calculations. *Computational Materials Science*, 2013, **67**: 196.
- [48] HADI M A, AHMED I, ALI M A, *et al.* A comparative DFT exploration on M- and A-site double transition metal MAX phase,  $\text{Ti}_3\text{ZnC}_2$ . *Open Ceramics*, 2022, **12**: 100308.
- [49] HADI M A, ROKNUZZAMAN M, CHRONEOS A, *et al.* Elastic and thermodynamic properties of new  $(\text{Zr}_{3-x}\text{Ti}_x)\text{AlC}_2$  MAX-phase solid solutions. *Computational Materials Science*, 2017, **137**: 318.

补充材料:

## 高压下新型 MAX 相 $\text{Zr}_3\text{InC}_2$ 的第一性原理研究

郭佳芯<sup>1</sup>, 陈美娟<sup>1</sup>, 吴浩<sup>1</sup>, 郑潇然<sup>1</sup>, 闵楠<sup>1</sup>,  
田辉<sup>1</sup>, 齐东丽<sup>1</sup>, 李全军<sup>2</sup>, 都时禹<sup>3,4</sup>, 沈龙海<sup>1</sup>

(1. 沈阳理工大学 理学院, 沈阳 100159; 2. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012; 3. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201; 4. 中国石油大学(华东) 材料科学与工程学院, 青岛 266580)

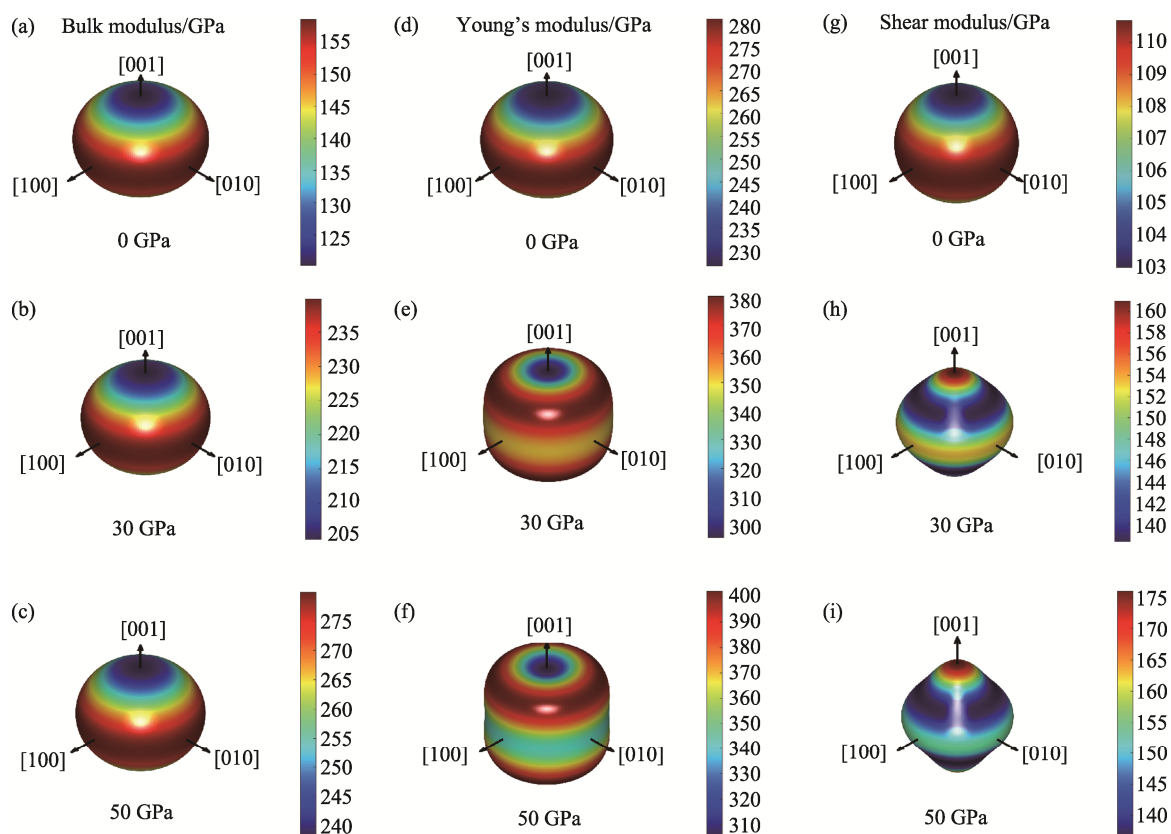


图 S1  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  在 0、30、50 GPa 压力下的体积模量(a-c)、杨氏模量(d-f)和剪切模量(g-i)的三维曲面图

Fig. S1 3D surface plots of the bulk modulus (a-c), Young's modulus (d-f), and shear modulus (g-i) of  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  at 0, 30 and 50 GPa pressure

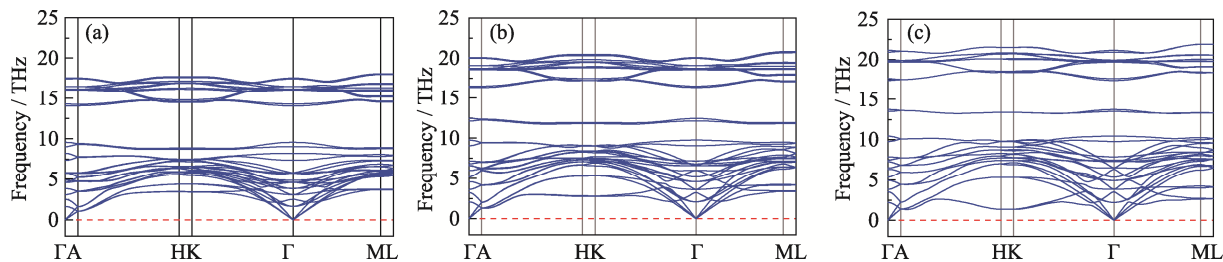


图 S2 (a) 0、(b) 30 和(c) 50 GPa 压力下  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的声子色散曲线

Fig. S2 Phonon dispersion curves of  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  at (a) 0, (b) 30 and (c) 50 GPa

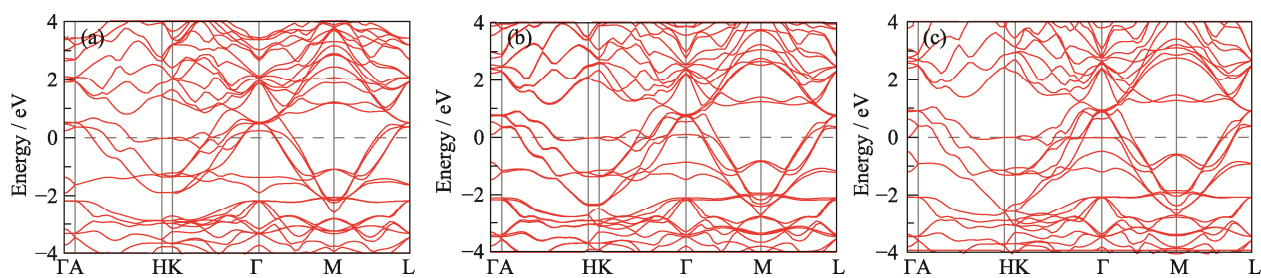


图 S3 (a) 0、(b) 30 和(c) 50 GPa 压力下  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的能带结构  
Fig. S3 Energy band structures of  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  at (a) 0, (b) 30 and (c) 50 GPa

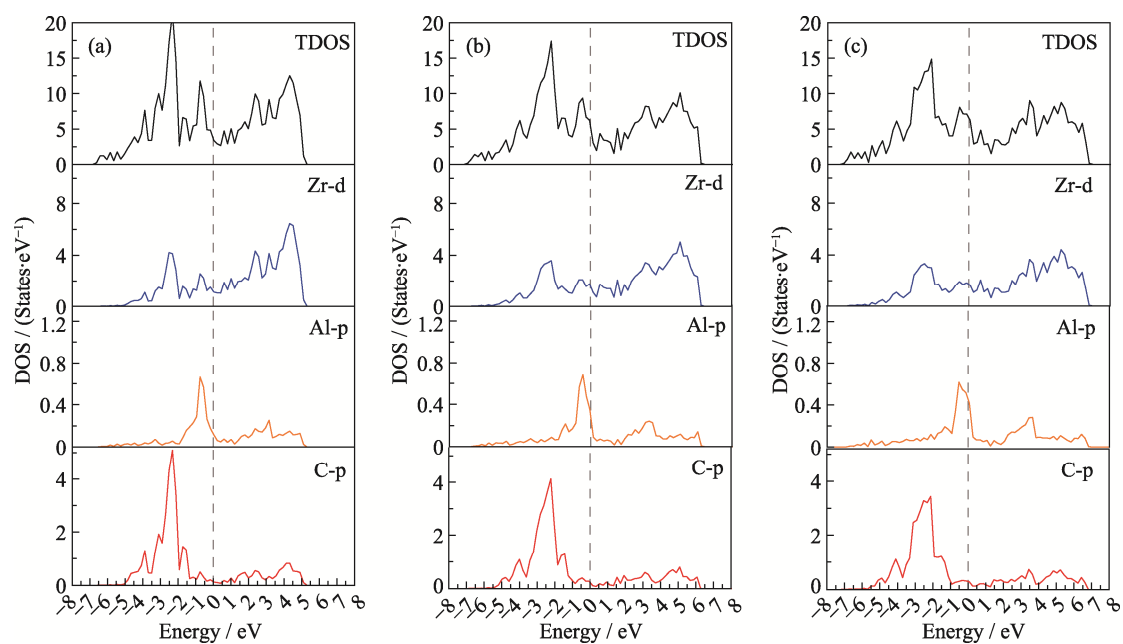


图 S4 (a) 0、(b) 30 和(c) 50 GPa 压力下  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的态密度  
Fig. S4 Density of states of  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  at (a) 0, (b) 30 and (c) 50 GPa

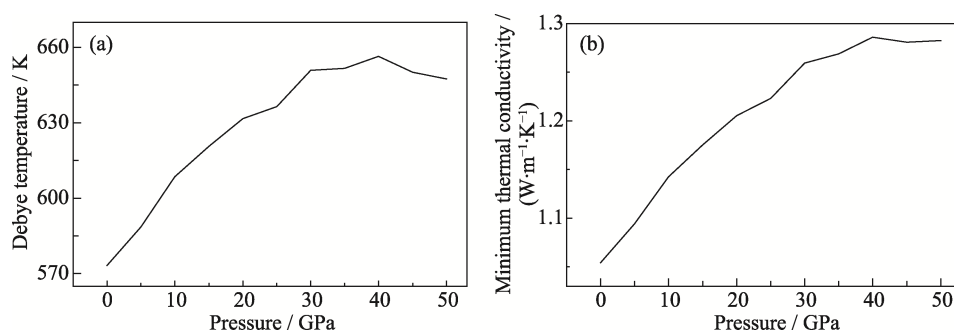


图 S5  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  的(a)德拜温度和(b)最小导热系数随压力的变化  
Fig. S5 Variations of (a) Debye temperature and (b) minimum thermal conductivity of  $\text{Zr}_3\text{AlC}_2$  with pressure