

# 高压物理学报

## 高压下新型MAX相 $M_2SeC$ ( $M=Zr, Hf$ ) 的密度泛函理论研究

何鑫 田辉 王健 陈万蕾 魏兆旋 刘金程 齐东丽 沈龙海

### Density Generalized Function Theory Study on New MAX Phase $M_2SeC$ ( $M=Zr, Hf$ ) under High Pressure

HE Xin, TIAN Hui, WANG Jian, CHEN Wanlei, WEI Zhaoxuan, LIU Jincheng, QI Dongli, SHEN Longhai

引用本文:

何鑫, 田辉, 王健, 等. 高压下新型MAX相 $M_2SeC$  ( $M=Zr, Hf$ ) 的密度泛函理论研究[J]. 高压物理学报, 2023, 37(4):041102. DOI: 10.11858/gywlb.20230644

HE Xin, TIAN Hui, WANG Jian, et al. Density Generalized Function Theory Study on New MAX Phase  $M_2SeC$  ( $M=Zr, Hf$ ) under High Pressure[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2023, 37(4):041102. DOI: 10.11858/gywlb.20230644

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230644>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 高压下石榴子石结构和弹性的第一性原理研究

Structure and Elasticity of Garnet under High Pressure by First-Principles Simulation

高压物理学报. 2019, 33(6): 060104 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190785>

#### 高压下新型双“A”层MAX相 $V_2Ga_2C$ 的密度泛函理论研究

Density Functional Theory of New Double “A” Layer MAX Phase  $V_2Ga_2C$  under High Pressure

高压物理学报. 2021, 35(3): 032202 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20200658>

#### $LiAlH_4$ 晶体结构及稳定性的第一性原理研究

Crystal Structure and Stability of  $LiAlH_4$  from First Principles

高压物理学报. 2018, 32(2): 021103 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20170561>

#### 钙钛矿结构 $ZrBeO_3$ 稳定性的第一性原理研究

First-Principles Study on Structural Stability of Perovskite  $ZrBeO_3$

高压物理学报. 2020, 34(1): 011202 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190802>

#### 高压下 $Ir_2P$ 晶体结构预测与物理性质

Evolution of Crystal Structures and Electronic Properties for  $Ir_2P$  under High Pressure

高压物理学报. 2019, 33(1): 011103 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20180645>

#### 高压下 $P42/mnm$ 和 $Pnmm$ 晶体结构 $SnO_2$ 密度泛函研究

Rutile and  $CaCl_2$  Structure of  $SnO_2$  Phase Transition under High-Pressure Studied by First-Principles Method

高压物理学报. 2017, 31(1): 81 <https://doi.org/10.11858/gywlb.2017.01.012>

DOI: 10.11858/gywlxb.20230644

# 高压下新型 MAX 相 $M_2SeC$ ( $M=Zr, Hf$ ) 的 密度泛函理论研究

何 鑫<sup>1</sup>, 田 辉<sup>2</sup>, 王 健<sup>2</sup>, 陈万蕾<sup>2</sup>, 魏兆旋<sup>1</sup>, 刘金程<sup>2</sup>, 齐东丽<sup>2</sup>, 沈龙海<sup>2</sup>

(1. 沈阳理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110159;

2. 沈阳理工大学理学院, 辽宁 沈阳 110159)

**摘要:** 基于密度泛函理论的第一性原理, 研究了压力对新型 MAX 相  $Zr_2SeC$  和  $Hf_2SeC$  晶体结构、弹性、电子和热力学性质的影响。弹性常数和声子计算表明, 两种化合物在 0~40 GPa 压力范围内具有稳定结构。与大多数 MAX 相不同,  $Zr_2SeC$  和  $Hf_2SeC$  沿  $a$  轴方向比沿  $c$  轴方向更容易被压缩, 外部压力对  $Zr_2SeC$  晶体结构的影响比  $Hf_2SeC$  更显著。电子结构计算表明,  $Zr_2SeC$  和  $Hf_2SeC$  具有金属性质, 压力的升高降低了  $Zr_2SeC$  和  $Hf_2SeC$  在费米能级处的电子态密度, 因此提高了  $Zr_2SeC$  和  $Hf_2SeC$  的稳定性。此外, 弹性模量、泊松比和各向异性指数等均随着压力的升高而增大。在 0~40 GPa 压力范围内, 相同压力下  $Hf_2SeC$  的弹性模量大于  $Zr_2SeC$ , 表明高压下  $Hf_2Se$  具有比  $Zr_2SeC$  更强的抗断裂和抗变形能力。热力学性质计算表明,  $Zr_2SeC$  和  $Hf_2SeC$  在 0~40 GPa 压力范围内具有较高的熔化温度。

**关键词:**  $M_2SeC$ ; 高压; 第一性原理; 晶体结构; 电子结构

**中图分类号:** O521.2; O469

**文献标识码:** A

MAX 相材料为三元层状化合物, 其中 M 为早期过渡金属元素, A 为 A 族(通常为 IIIA 或 IVA 族)元素, X 为 B、C 或 N<sup>[1]</sup>。MAX 相材料结合了金属和陶瓷的优良特性, 如金属的导电和导热性, 陶瓷的耐损伤、耐腐蚀、高强度以及低密度等特性<sup>[2-6]</sup>, 自发现以来, 一直受到科学界的极大关注。这些突出的性能使 MAX 相材料成为耐磨、抗氧化和抗腐蚀涂层材料<sup>[7-11]</sup>、超导材料<sup>[12]</sup> 和核反应堆包壳材料<sup>[13]</sup> 的潜在候选材料。此外, MXenes 作为 MAX 相的二维衍生物, 在锂离子和钠离子电池以及超级电容器中具有广泛的应用<sup>[14-16]</sup>。

为了进一步发挥 MAX 相材料在技术应用中的优势, 人们开展了一系列相关的实验和理论研究, 涉及制备方法、微观结构、力学性能和热学性能等方面。2016 年, Lapauw 等<sup>[17]</sup> 首次使用反应热压技术成功合成了 Hf-Al-C 系 MAX 相材料, 并通过 X 射线衍射和高分辨率扫描透射电镜确定了它们的晶格参数及原子堆垛序列。Piechowiak 等<sup>[18]</sup> 在室温下采用气溶胶沉积法(aerosol deposition method, ADM)在玻璃基底上制备出了致密的  $Ti_3SiC_2$  薄膜, 并研究了相关参数对薄膜沉积速率和形貌的影响。此外, Mockute 等<sup>[19]</sup> 利用阴极电弧沉积法, 通过在  $Cr_2AlC$  材料中掺入 Mn 元素, 得到了具有磁性的  $(Cr_{0.8}Mn_{0.2})_2AlC$  薄膜材料。Hoffman 等<sup>[20]</sup> 研究了  $Ti_{n+1}AC_n$  ( $A=Al, Si; n=1, 2$ ) 材料的中子辐照耐受行为, 发现它们表现出与下一代核反应堆主要候选材料 SiC 相似的抗辐照性能。但是, 受限于实验条件的复杂性, 开展高压下 MAX 相的结构、弹性、电子和热力学等性能研究较为困难, 基于密度泛函理论(density functional

\* 收稿日期: 2023-04-20; 修回日期: 2023-05-11

基金项目: 国家自然科学基金(12274304); 沈阳理工大学 2022 年引进高层次人才科研支持经费(1010147001132, 1010147001137)

作者简介: 何 鑫(1999—), 男, 硕士研究生, 主要从事 MAX 材料的高压研究. E-mail: 1447712537@qq.com

通信作者: 田 辉(1989—), 男, 博士, 讲师, 主要从事 MAX 材料的高压研究. E-mail: tianhui18@mails.jlu.edu.cn

沈龙海(1977—), 男, 博士, 教授, 主要从事纳米材料制备与物性研究. E-mail: shenlonghai@sylu.edu.cn

theory, DFT) 的第一性原理计算能够很好地解决这一问题。Romeo 等<sup>[21-22]</sup> 利用第一性原理研究了  $Nb_2AC$  ( $A=Sn, In, S$ ) 在  $0\sim 10$  GPa 压力范围内的晶体结构、力学性质、电子结构以及德拜温度。Bouhemadou 等<sup>[23-25]</sup> 采用第一性原理计算方法研究了一系列  $M_2AX$  相的晶体结构、电子结构和力学性质, 并探究了压力对相关性质的影响。这些研究极大地促进了 MAX 相材料的发展和应用。

近年来, Zr 基和 Hf 基 MAX 相材料引起了人们的广泛关注。Peng 等<sup>[26]</sup> 研究了  $Zr_2AlC$  和  $Zr_2AlN$  的弹性各向异性、热导率和拉伸性能, 结果表明, 其拉伸性能具有高强度、低塑性的特点。Uddin 等<sup>[27]</sup> 对比研究了  $Hf_2AlN$  与  $Hf_2AlC$  的物理性质, 发现它们可用作涂层材料。Miao 等<sup>[28]</sup> 研究了 Zr 基和 Hf 基硼化物  $M_2AB$  ( $M=Zr, Hf$ ) 的物理性质, 发现这些化合物具有金属性、高度各向异性、易碎性和机械稳定性, 并可用作储能材料。研究表明, 这类 MAX 相材料具有广阔的应用前景。为了探究其在极端条件下的性能, 人们开展了一系列高压下的理论研究。Luo 等<sup>[29]</sup> 利用第一性原理预测了高压下  $Zr_2AlC$  的结构和热力学性质, 结果表明, 压力能够提高  $Zr_2AlC$  的德拜温度。Fu 等<sup>[30]</sup> 研究了  $Hf_2SC$  在压力作用下的弹性各向异性, 结果显示, 弹性各向异性随着压力的升高而增加。Qureshi 等<sup>[31]</sup> 计算了  $Zr_2GaC$  和  $Hf_2GaC$  在压力下的物理性质, 发现压力能够提高其抗变形能力。可以看出, 压力可以显著提升  $M_2AC$  ( $M=Zr, Hf$ ) 化合物的物理性能。目前, 关于新型 Zr 基和 Hf 基 MAX 相  $M_2SeC$  ( $M=Zr, Hf$ ) 的理论研究鲜有文献报道。Ali 等<sup>[32-33]</sup> 研究了  $M_2SeC$  ( $M=Zr, Hf$ ) 在常压下的物理性质, 发现其具有较高的硬度和各向异性。考虑到压力有可能提高  $Zr_2SeC$  和  $Hf_2SeC$  的物理性能, 这为我们探究压力对目标化合物的影响带来了启发。

本研究采用第一性原理对  $M_2SeC$  ( $M=Zr, Hf$ ) 的晶体结构、弹性、电子和热力学性质进行计算, 并对其在高压下的晶体结构和物理性质进行分析, 以期对新型 MAX 相  $M_2SeC$  ( $M=Zr, Hf$ ) 的相关研究提供理论参考。

## 1 计算方法

密度泛函理论计算采用 VASP 代码中实现的赝势平面波法<sup>[34-35]</sup>, 通过广义梯度近似 (generalized gradient approximation, 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>[36-37]</sup>。优化过程中, 总能量最终收敛到小于  $1\times 10^{-8}$  eV, 最大作用力为  $1\times 10^{-4}$  eV/Å。截断能和  $k$  点网格分别设置为 600 eV 和  $18\times 18\times 3$ 。晶体的声子计算通过力常数得到, 采用的计算程序为 PHONOPY, 超晶胞设置为  $3\times 3\times 1$ 。布里渊区抽样采用 Monkhorst-Pack 网格<sup>[38]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

$M_2SeC$  ( $M=Zr, Hf$ ) MAX 相为六方晶系, 空间群为  $P63/mmc$  (No.194)。  $M_2SeC$  的每个晶胞有 8 个原子, 晶胞中含有 2 个分子式单元。  $M_2SeC$  中的原子位置如下: C 原子位于  $2a$  ( $0, 0, 0$ ), Se 原子位于  $2d$  ( $2/3, 1/3, 1/4$ ), M 原子位于  $4f$  ( $1/3, 2/3, z$ ) Wyckoff 位置, 其中  $z$  为已知的内部参数。图 1 显示了  $M_2SeC$  在 0 GPa 下优化后的晶胞结构, 优化后的晶格常数  $a_0$ 、 $c_0$  和  $c_0/a_0$ 、内部参数  $z$  以及现有的理论和实验结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, 本研究计算结果与 Chen 等<sup>[39]</sup> 和 Wang 等<sup>[40]</sup> 得到的理论值和实验值十分吻合, 即本研究构建的模型是准确可行的。

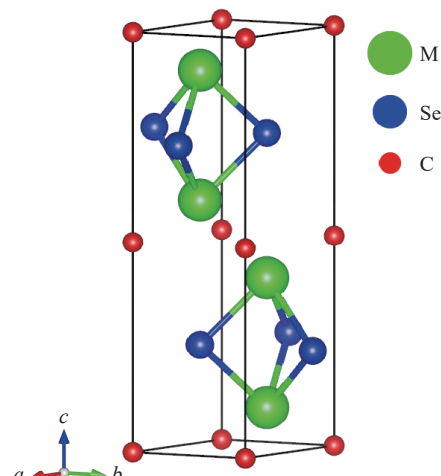


图 1  $M_2SeC$  的晶体结构

Fig. 1 Crystal structures of  $M_2SeC$

表 1  $Zr_2SeC$  和  $Hf_2SeC$  的结构参数Table 1 Structural parameters of  $Zr_2SeC$  and  $Hf_2SeC$ 

Material	Method	$a_0/\text{\AA}$	$c_0/\text{\AA}$	$c_0/a_0$	$z$
$Zr_2SeC$	This work	3.476	12.633	3.634	0.095 7
	Exp. <sup>[39]</sup>	3.462	12.518	3.615	
	Calc. <sup>[39]</sup>	3.487	12.631	3.622	0.096 5
$Hf_2SeC$	This work	3.435	12.479	3.621	0.094 6
	Exp. <sup>[40]</sup>	3.422	12.391	3.621	
	Calc. <sup>[40]</sup>	3.436	12.452	3.624	0.094 5

为了研究高压对晶体结构的影响,通过计算得到了相对晶格常数( $a/a_0$ 、 $c/c_0$ )和相对体积  $V/V_0$  随压力的变化情况,结果如图 2 所示。在给定压力范围内,  $M_2SeC$  ( $M=Zr, Hf$ ) 的晶格常数  $a$  的变化比  $c$  的变化更大,表明对于这两种化合物,沿  $a$  轴方向比沿  $c$  轴方向更容易压缩,这可能与  $M_2SeC$  中相对较强的  $M-Se$  键有关<sup>[41]</sup>。  $Zr_2SeC$  和  $Hf_2SeC$  的  $V/V_0$  分别降低了 16.3% 和 15.6%,表明外部压力对  $Zr_2SeC$  晶体结构的影响比  $Hf_2SeC$  更显著。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,原子间距减小,原子间相互作用增强,导致晶体的压缩变得更加困难。

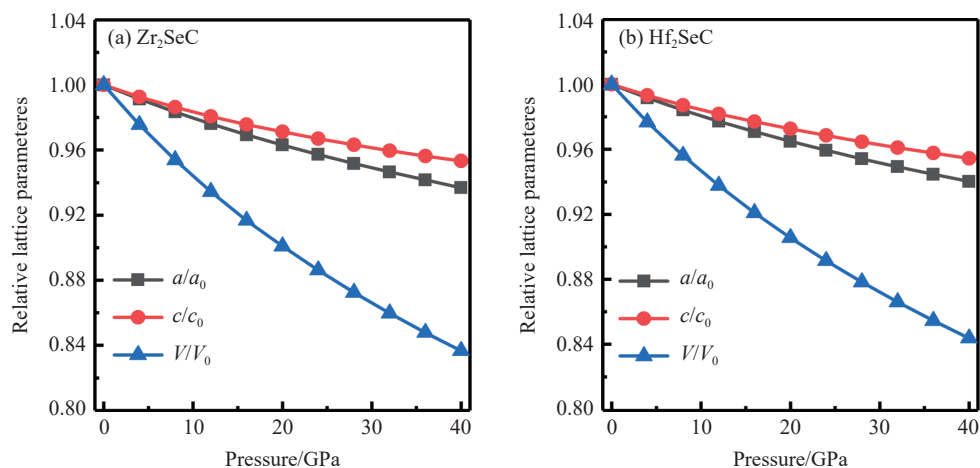
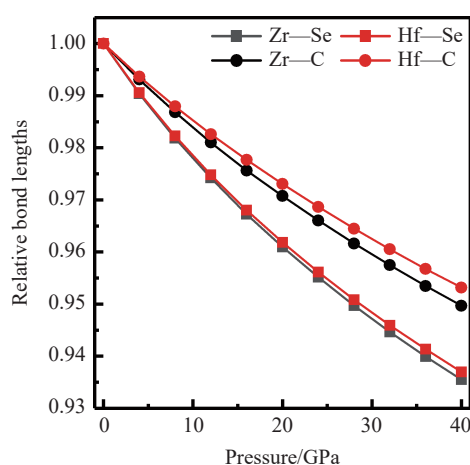
图 2  $M_2SeC$  的相对晶格参数和相对体积随压力的变化Fig. 2 Pressure dependence of relative lattice parameters and relative unit cell volume for  $M_2SeC$ 

图 3 所示为相对键长随压力的变化情况。可以看出,在给定的压力范围内,  $M-Se$  键 ( $M=Zr, Hf$ ) 的变化比  $M-C$  键更快,表明沿着  $M-Se$  键的方向比沿  $M-C$  键方向更容易被压缩。通过对比,发现  $Zr_2SeC$  中  $Zr-Se$  和  $Zr-C$  的键长分别比  $Hf_2SeC$  中  $Hf-Se$  和  $Hf-C$  的键长有更高的变化率,进一步解释了在压力作用下  $Zr_2SeC$  比  $Hf_2SeC$  更容易被压缩的内在原因。

为了判断  $M_2SeC$  ( $M=Zr, Hf$ ) 在高压下的动力学稳定性,计算了  $M_2SeC$  在 0、20 和 40 GPa 下的声子色散曲线,结果如图 4 所示。在  $M_2SeC$  晶体中,每个晶胞包含 8 个原子。因此,产生了 24 个振动模式,其中 3 个为声学模式,其余则为光学模式。在整个布里渊区声子色散曲线中不存在虚

图 3  $M_2SeC$  中  $M-Se$  和  $M-C$  的相对键长变化Fig. 3 Variations of relative bond lengths between  $M-Se$  and  $M-C$  atoms of  $M_2SeC$

频, 表明  $M_2\text{SeC}$  在 0~40 GPa 压力范围内是动力学稳定的。声子色散曲线随着压力的升高变得松散, 在  $\Gamma$  点, 横向光学 (transverse optics, TO) 和纵向光学 (longitudinal optics, LO) 频率随着压力的升高而增大。

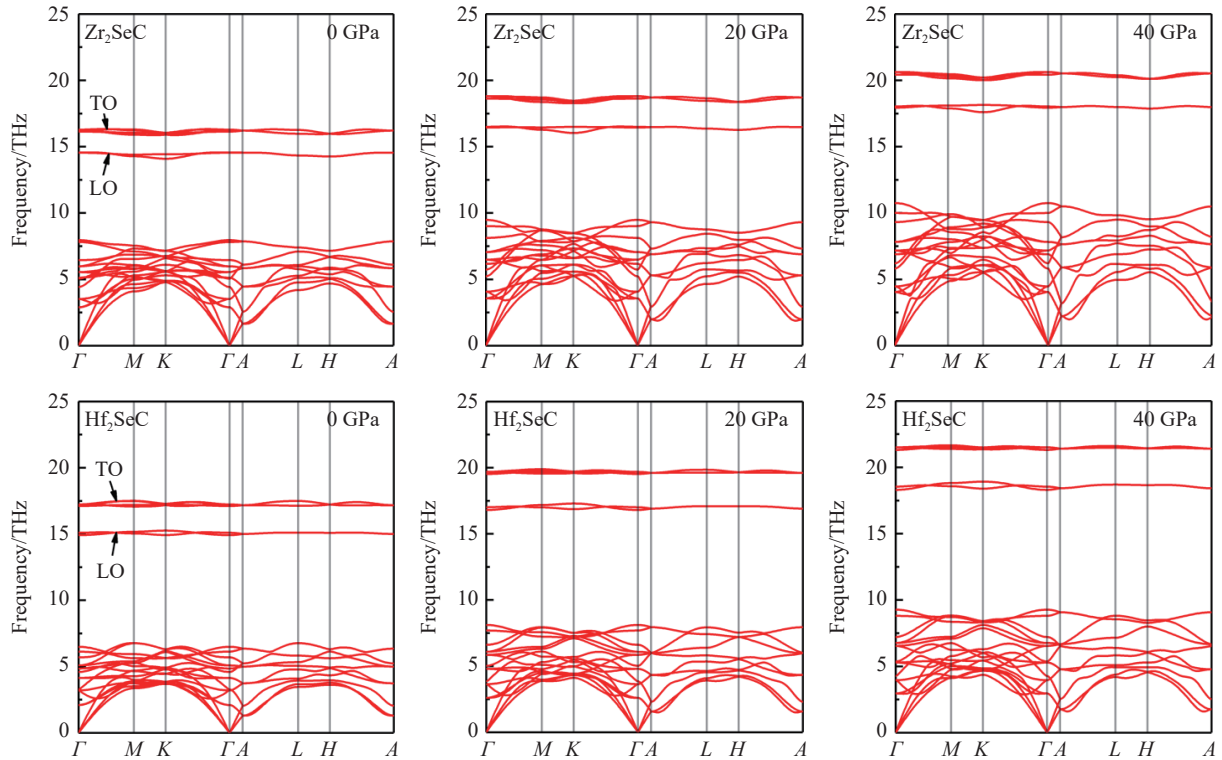


图 4 不同压力下  $M_2\text{SeC}$  的声子色散曲线

Fig. 4 Phonon dispersion curves for  $M_2\text{SeC}$  at different pressures

## 2.2 力学性质

材料的弹性常数决定了晶体对应力的响应, 对描述固体材料的力学性能起着重要作用<sup>[42]</sup>。六方晶体有 5 个独立的弹性常数 ( $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$ 、 $C_{33}$  和  $C_{44}$ ), 在外部压力作用下, 其力学稳定性可通过以下标准进行判定<sup>[43]</sup>:  $C_{11}-p>0$ ,  $C_{33}-p>0$ ,  $C_{44}-p>0$ ,  $C_{66}-p>0$ ,  $C_{11}-C_{12}-2p>0$ ,  $C_{11}+C_{33}-2C_{13}-4p>0$ ,  $2(C_{11}+C_{12})+C_{33}+4C_{13}+3p>0$ , 其中  $p$  为压力。计算得到的弹性常数如表 2 所示, 结果表明, 在给定的压力范围内,  $M_2\text{SeC}$  ( $M=\text{Zr}, \text{Hf}$ ) 的晶体结构满足力学稳定性标准。

图 5 给出了弹性常数与压力的关系。可以看出,  $[100]$  和  $[001]$  方向所对应的弹性常数  $C_{11}$  和  $C_{33}$  对压力的敏感性高于  $C_{12}$  和  $C_{13}$ , 表明高压下  $M_2\text{SeC}$  沿  $[100]$  和  $[001]$  方向表现出更强的抗变形能力。 $C_{44}$  通常用于评估  $[100]$  平面抗剪切变形的能力, 在给定的压力范围内,  $C_{11}$  和  $C_{33}$  均大于  $C_{44}$ , 表明  $M_2\text{SeC}$  具有较高的剪切性。此外,  $C_{33}>C_{11}$  表明晶体沿  $a$  轴的抗变形能力低于沿  $c$  轴的抗变形能力。

体积模量、剪切模量和杨氏模量可以表征材料的抗断裂能力、抗塑性变形能力和刚度, 这对于了解材料的固态性质具有重要意义<sup>[31]</sup>。 $M_2\text{SeC}$  ( $M=\text{Zr}, \text{Hf}$ ) 的弹性模量 ( $B$ 、 $G$ 、 $E$ ) 采用 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 平均法计算<sup>[44-45]</sup>

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] \quad (1)$$

$$G_V = \frac{1}{30} (M + 12C_{44} + 12C_{66}) \quad (2)$$

$$B_R = C^2/M \quad (3)$$

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

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \tag{5}$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \tag{6}$$

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \tag{7}$$

式中:  $B_V$  和  $B_R$  分别为 M<sub>2</sub>SeC 的体积模量  $B$  的最大值和最小值,  $G_V$  和  $G_R$  分别为 M<sub>2</sub>SeC 的剪切模量  $G$  的最大值和最小值。

表 2 M<sub>2</sub>SeC 的弹性常数和弹性模量随压力的变化

Table 2 Elastic constant and elastic moduli change of M<sub>2</sub>SeC with pressure

M <sub>2</sub> AX	Pressure/GPa	C <sub>11</sub> /GPa	C <sub>12</sub> /GPa	C <sub>13</sub> /GPa	C <sub>33</sub> /GPa	C <sub>44</sub> /GPa	B/GPa	G/GPa	E/GPa
Zr <sub>2</sub> SeC	0	272	84	94	293	128	153	106	259
	4	290	91	106	313	140	166	113	277
	8	305	99	118	331	153	179	120	294
	12	320	106	130	349	165	191	126	309
	16	337	113	144	368	178	204	132	326
	20	354	121	157	386	191	217	139	343
	24	366	128	165	397	200	227	143	354
	28	378	135	176	416	212	238	148	368
	32	393	144	187	430	222	249	153	381
	40	417	161	207	462	243	270	162	404
Hf <sub>2</sub> SeC	0	288	85	101	307	129	161	111	271
	4	307	93	114	327	144	176	119	291
	8	325	100	127	347	159	189	126	310
	12	341	107	140	366	172	202	133	328
	16	358	115	150	383	185	214	140	345
	20	374	123	161	401	198	226	147	362
	24	391	132	171	418	211	238	153	378
	28	406	141	181	435	223	250	159	393
	32	422	150	192	454	234	262	165	409
	40	451	167	212	487	257	285	176	437

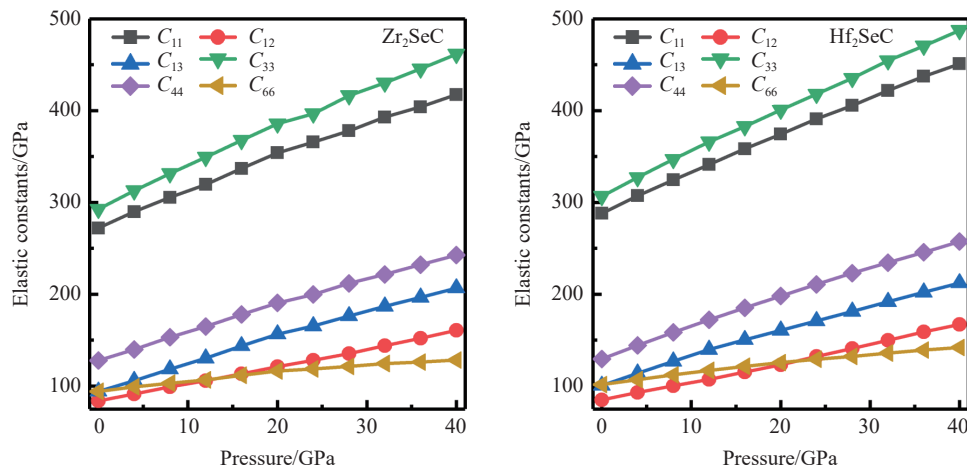


图 5 M<sub>2</sub>SeC(M=Zr, Hf)的弹性常数随压力的变化

Fig. 5 Elastic constants for M<sub>2</sub>SeC (M=Zr, Hf) in the dependence of pressure

对两种方法进行算术平均,可以得到

$$B = \frac{1}{2} (B_R + B_V) \quad (8)$$

$$G = \frac{1}{2} (G_R + G_V) \quad (9)$$

根据上述计算结果,可以得到杨氏模量( $E$ )和泊松比( $\mu$ )<sup>[46]</sup>

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (10)$$

$$\mu = \frac{1}{2} \frac{3B-2G}{3B+G} \quad (11)$$

计算结果如图 6 所示。可以看出,体积模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$  均随压力的升高呈线性升高。其中,体积模量  $B$  持续上升,剪切模量  $G$  平缓上升,说明压力升高会导致  $M_2\text{SeC}$  难以被压缩,但对剪切变形阻力影响较小。同时,体积模量  $B$  大于剪切模量  $G$ ,说明限制  $M_2\text{SeC}$  稳定性的因素是剪切模量。此外, $M_2\text{SeC}$  的刚度可以通过杨氏模量  $E$  来估计,杨氏模量  $E$  越大,刚度越高,共价键越强。 $E$  随着压力的升高而增大,表明高压下  $M_2\text{SeC}$  不仅刚度增强,而且原子间共价键也得到了增强。在给定的压力范围内,相同压力下  $\text{Hf}_2\text{SeC}$  具有比  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  更高的弹性模量,表明在给定压力下  $\text{Hf}_2\text{SeC}$  比  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  具有更强的抗断裂和抗变形能力。

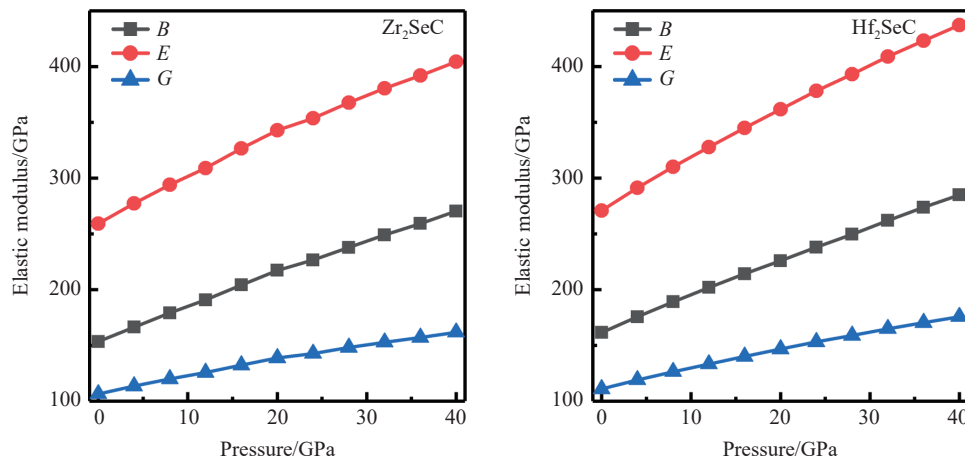


图 6  $M_2\text{SeC}$  ( $M=\text{Zr}, \text{Hf}$ ) 的弹性模量随压力的变化

Fig. 6 Variations of elastic modulus of  $M_2\text{SeC}$  ( $M=\text{Zr}, \text{Hf}$ ) with pressure

泊松比是在拉伸应力下横向应变与纵向应变的比值,一般用来衡量晶体抗剪切应变的稳定性。Frantsevich 等<sup>[47]</sup>提出了一个用泊松比判断韧性材料和脆性材料的标准,即当材料的泊松比大于 0.26 时,认为该材料为韧性,反之则为脆性。为了探究压力对  $M_2\text{SeC}$  ( $M=\text{Zr}, \text{Hf}$ ) 材料韧性的影响,计算了  $M_2\text{SeC}$  在不同压力下的泊松比,结果如图 7(a) 所示。在 0 GPa 时,计算得到  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  和  $\text{Hf}_2\text{SeC}$  的泊松比分别为 0.218 和 0.221,表明两种化合物在常压下均为脆性材料。两种材料的泊松比都随着压力的升高而增大。在 0~10 GPa 压力范围内, $\text{Hf}_2\text{SeC}$  的泊松比大于  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  的泊松比;然而当压力高于 10 GPa 时, $\text{Zr}_2\text{SeC}$  的泊松比大于  $\text{Hf}_2\text{SeC}$  的泊松比。上述结果表明,压力对  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  和  $\text{Hf}_2\text{SeC}$  的韧性均有改善,但相较而言,对  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  韧性的提高更加显著。

各向异性指数( $A$ )通常被用来评估材料的各向异性程度。如果  $A$  的数值等于或接近 1,则称该材料为各向同性材料,反之,为各向异性材料,与 1 的偏差则表示该材料具有各向异性的程度。 $A$  可由弹性常数计算得到<sup>[31]</sup>

$$A = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (12)$$

图 7(b) 给出了 M<sub>2</sub>SeC 的 A 随压力的变化情况。结果显示, 在给定压力范围内, M<sub>2</sub>SeC (M = Zr, Hf) 的 A 均大于 1, 且随着压力的升高而增大。上述结果表明, 在给定压力范围内, M<sub>2</sub>SeC 均表现为各向异性, 且随着压力的升高, 各向异性逐渐增强。

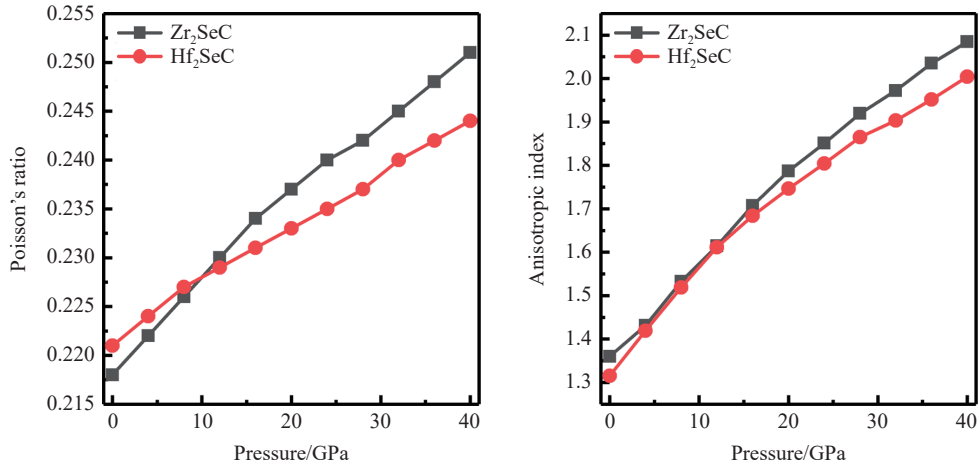


图 7 M<sub>2</sub>SeC (M = Zr, Hf) 的泊松比和各向异性指数(A)随压力的变化

Fig. 7 Variations of Poisson's ratio and anisotropic index (A) for the M<sub>2</sub>SeC (M = Zr, Hf) in the dependence of pressure

如前所述, M<sub>2</sub>SeC (M = Zr, Hf) 化合物表现出显著的弹性各向异性, 为了进一步理解压力对 M<sub>2</sub>SeC 各向异性的影响, 分别计算了 0、20 和 40 GPa 下 Zr<sub>2</sub>SeC 和 Hf<sub>2</sub>SeC 的三维杨氏模量, 结果如图 8 所示。可以看到, 球体在不同方向上的颜色不同, 颜色变化表明弹性模量随着压力升高而增大, 与之前计算的结果(图 6)高度一致。此外, 从球形偏离程度来看, Zr<sub>2</sub>SeC 的各向异性比 Hf<sub>2</sub>SeC 更大。

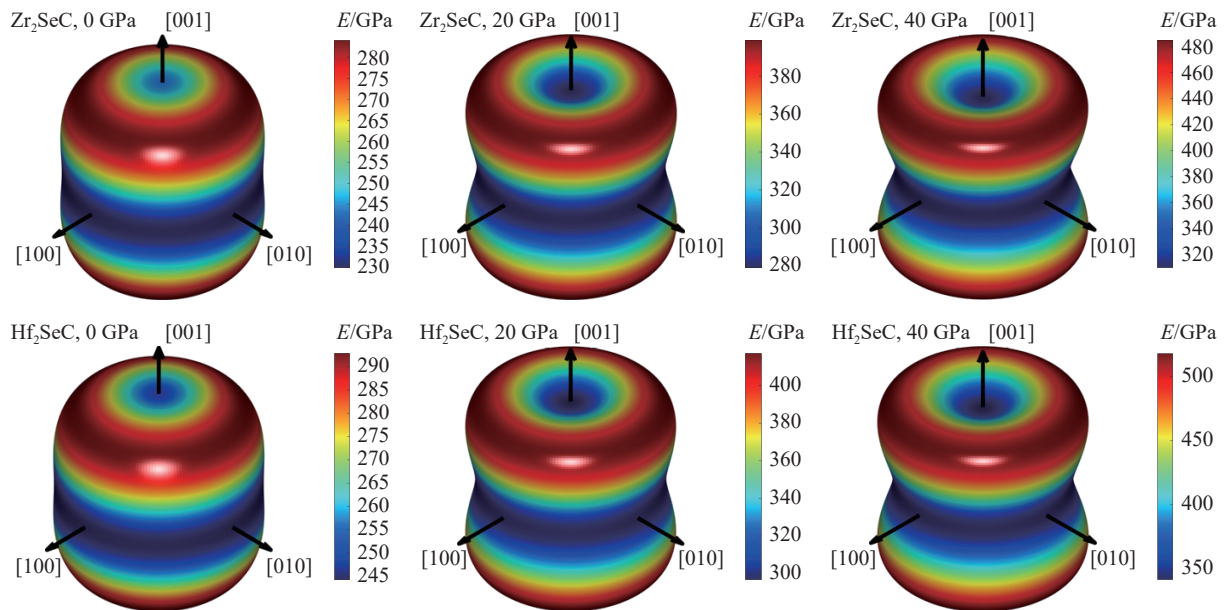


图 8 不同压力下 Zr<sub>2</sub>SeC 和 Hf<sub>2</sub>SeC 的三维杨氏模量

Fig. 8 3D plot of Young's modulus (E) surface of Zr<sub>2</sub>SeC and Hf<sub>2</sub>SeC at various pressures

## 2.3 电子性质

为探究压力对  $M_2SeC$  ( $M=Zr, Hf$ ) 电子结构的影响, 计算并讨论了  $M_2SeC$  在 0、20 和 40 GPa 压力下的能带结构, 结果如图 9 所示。可以看出, 在给定压力范围内,  $M_2SeC$  的导带与价带在费米能级处重叠, 费米能级附近没有带隙, 表明  $M_2SeC$  具有金属性质。由于  $Zr(1.33)$  与  $Hf(1.30)$  的电负性几乎相同, 因此两者在能级方面没有明显差异。在给定压力范围内,  $M_2SeC$  的能带逐渐变松, 总体上能带曲线呈现出小幅度的变化。

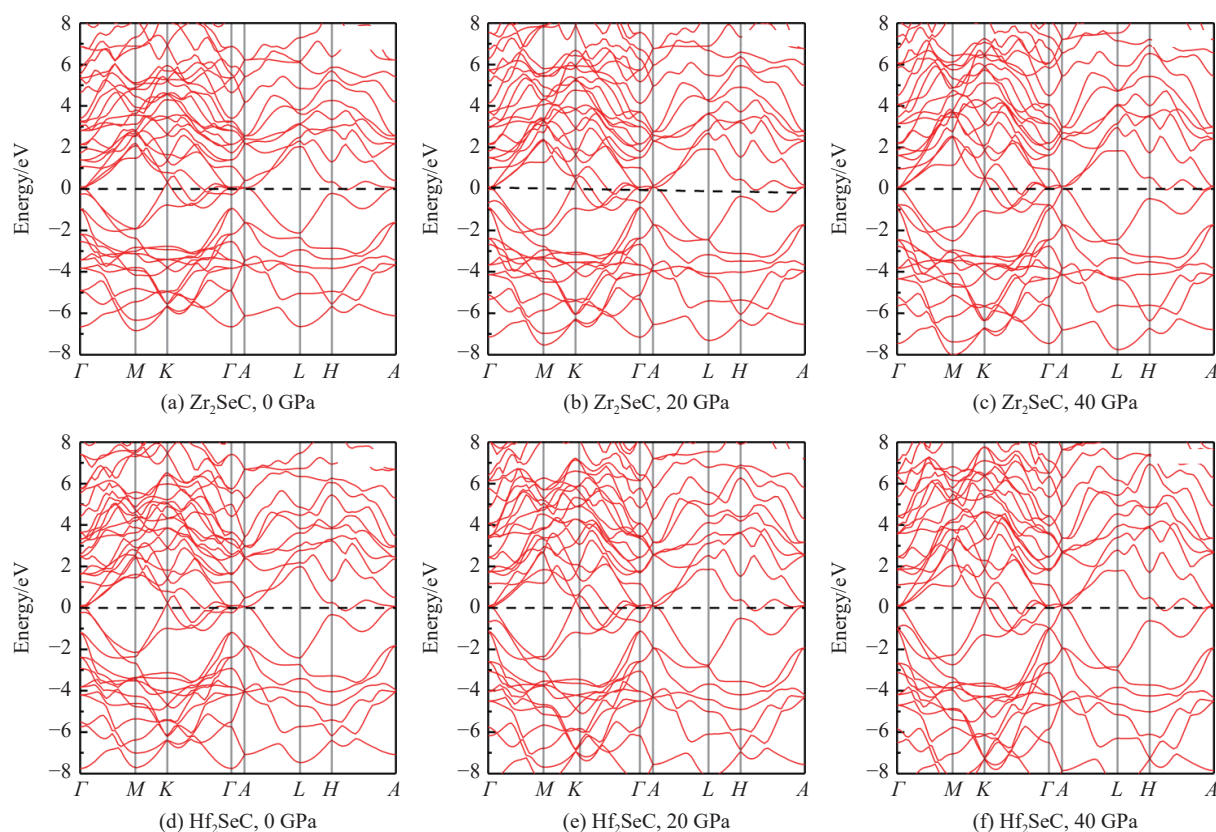
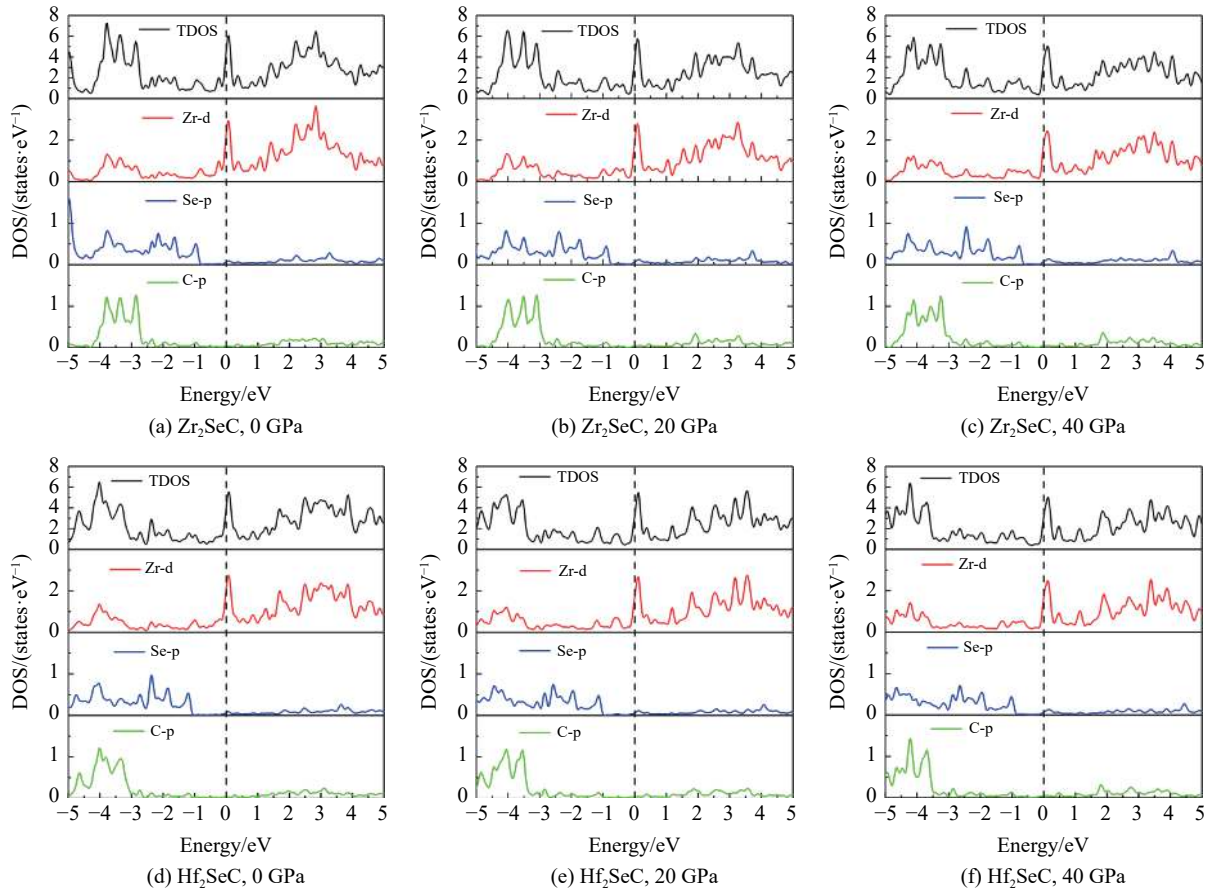


图 9 费米能级设置为 0 eV 时  $M_2SeC$  在 0、20 和 40 GPa 下的能带结构

Fig. 9 Band structure for  $M_2SeC$  at pressure 0, 20, and 40 GPa for Fermi level set to 0 eV

为了进一步了解  $M_2SeC$  ( $M=Zr, Hf$ ) 的电子性质, 研究了  $M_2SeC$  在 0、20 和 40 GPa 压力下的总态密度 (total density of states, TDOS) 和分态密度 (polymorphic density of state, PDOS), 结果如图 10 所示。

从图 10 中可以得出 3 个结论: (1) 由于  $E_F$  处的态密度 (density of state, DOS) 不为零, 表明  $M_2SeC$  具有金属性质; (2) TDOS 主要由 M-d、Se-p 和 C-p 态组成, M-d、Se-p 与 C-p 主要在  $-4 \sim -3$  eV 处杂化成键; (3) M-d 态在  $M_2SeC$  电子的导电行为中起主要作用, C 和 Se 对费米能级的态密度  $N(E_F)$  的贡献不大。通常情况下, 晶体的相对稳定性与其  $N(E_F)$  有关, 即  $N(E_F)$  越低, 对应的晶体越稳定<sup>[48-49]</sup>。  $Zr_2SeC$  在 0、20 和 40 GPa 时的  $N(E_F)$  分别为 4.11、3.30 和 3.05 states/eV; 而  $Hf_2SeC$  在 0、20 和 40 GPa 时的  $N(E_F)$  为 3.78、3.38 和 3.04 states/eV。压力的升高降低了  $M_2SeC$  的  $N(E_F)$ , 因此提高了  $M_2SeC$  的稳定性, 但降低了其电导率。

图 10 费米能级设置为 0 eV 时  $M_2\text{SeC}$  在 0、20 和 40 GPa 下的总态密度和部分态密度Fig. 10 Total and partial density of states for  $M_2\text{SeC}$  at pressure 0, 20 and 40 GPa for Fermi level set to 0 eV

## 2.4 热力学性质

德拜温度  $\theta_D$  是理解固体热力学性质的最简单和最有用的参数之一。根据弹性常数、平均波速、横向和纵向弹性波速, 可以计算出德拜温度。为了进一步了解压力对  $M_2\text{SeC}$  ( $M = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) 热力学性质的影响, 计算了 0~40 GPa 压力下  $M_2\text{SeC}$  的德拜温度和熔化温度。 $M_2\text{SeC}$  三元化合物的德拜温度<sup>[50]</sup> 可以表示为

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3N_0}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (13)$$

式中:  $h$  为普朗克常数,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $N_0$  为晶胞中的原子数,  $N_A$  为阿伏伽德罗常数,  $\rho$  为密度,  $M$  为分子量,  $v_m$  为  $M_2\text{SeC}$  的平均波速。

多晶材料的平均波速  $v_m$  可以表示为

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (14)$$

式中:  $v_t$  和  $v_l$  分别为  $M_2\text{SeC}$  化合物的横向和纵向弹性波速。采用 Voigt-Reuss-Hill 方法, 由体积模量  $B$  和剪切模量  $G$  可得  $v_t$  和  $v_l$  分别为

$$v_t = \sqrt{G/\rho} \quad (15)$$

$$v_l = \sqrt{\left( B + \frac{4}{3}G \right) / \rho} \quad (16)$$

此外, M<sub>2</sub>SeC 的熔化温度  $T_m$  可由弹性常数计算

$$T_m = 3C_{11} + 1.5C_{33} + 354 \quad (17)$$

计算得到的 M<sub>2</sub>SeC 的德拜温度和熔化温度如表 3 所示。结果表明, 随着压力升高, M<sub>2</sub>SeC 的声速、德拜温度和熔化温度都逐渐升高。在给定的压力范围内, 相同压力下 Zr<sub>2</sub>SeC 的德拜温度始终高于 Hf<sub>2</sub>SeC。在 0 GPa 时, Zr<sub>2</sub>SeC 和 Hf<sub>2</sub>SeC 的熔化温度分别为 1 609 和 1 678 K, 并随着压力的升高而升高。当压力超过 20 GPa 时, 两者的熔化温度均高于 2 000 K, 较高的熔化温度表明 M<sub>2</sub>SeC 的 MAX 相适合于高温应用。

表 3 0~40 GPa 压力下 M<sub>2</sub>SeC 的横向声速、纵向声速、平均声速和德拜温度

Table 3 Transverse, longitudinal, mean sound velocities, and Debye's temperature for the M<sub>2</sub>SeC phase at 0–40 GPa pressure

M <sub>2</sub> AX	Pressure/GPa	$v_t$ /(km·s <sup>-1</sup> )	$v_l$ /(km·s <sup>-1</sup> )	$v_m$ /(km·s <sup>-1</sup> )	$\theta_D$ /K	$T_m$ /K	Ref.
Zr <sub>2</sub> SeC	0	3.935	6.555	4.353	508.8	1 609	
	4	4.013	6.714	4.441	523.4	1 693	
	8	4.079	6.859	4.517	536.3	1 767	
	12	4.132	6.979	4.578	547.2	1 837	
	16	4.200	7.125	4.654	560.0	1 916	
	20	4.263	7.260	4.726	571.9	1 995	
	24	4.289	7.331	4.756	578.8	2 046	
	28	4.335	7.432	4.809	588.3	2 113	
	32	4.372	7.527	4.852	596.4	2 178	
	36	4.402	7.604	4.886	603.4	2 237	
40	4.437	7.692	4.926	611.1	2 299		
Hf <sub>2</sub> SeC	0	3.083	5.149	3.412	403.6	1 678	
	4	3.156	5.289	3.493	416.5	1 767	
	8	3.218	5.412	3.563	427.8	1 848	
	12	3.273	5.523	3.625	438.2	1 927	
	16	3.325	5.624	3.683	447.9	2 003	
	20	3.374	5.719	3.738	457.1	2 078	
	24	3.419	5.811	3.790	465.9	2 154	
	28	3.458	5.893	3.833	473.5	2 224	
	32	3.498	5.979	3.879	481.4	2 301	
	36	3.531	6.056	3.917	488.3	2 371	
40	3.564	6.127	3.954	495.0	2 438		
Zr <sub>2</sub> AlC	0	4.22	6.89	4.66	544		[51]
Hf <sub>2</sub> AlC	0	3.38	5.50	3.73	439		[52]

### 3 结 论

采用第一性原理计算方法, 在 0~40 GPa 的压力范围内, 研究了压力对 M<sub>2</sub>SeC (M = Zr, Hf) 晶体结构、弹性、电子和热力学性质的影响。弹性常数计算结果表明, M<sub>2</sub>SeC 的晶体结构在 0~40 GPa 压力范围内处于力学稳定状态, 无相变。能带结构和态密度计算结果表明, M<sub>2</sub>SeC 具有金属性质, 压力能够提高 M<sub>2</sub>SeC 的稳定性。Zr<sub>2</sub>SeC 和 Hf<sub>2</sub>SeC 的晶格常数和体积随着压力的升高而减小, 外部压力对 Zr<sub>2</sub>SeC 的影响比 Hf<sub>2</sub>SeC 更显著。相对键长计算结果表明, 在压力作用下, 晶体沿着 M—Se 键方向更容易被压缩。此外, 随着压力的升高, M<sub>2</sub>SeC 的弹性常数、弹性模量、泊松比和各向异性均呈线性增加, Zr<sub>2</sub>SeC 和 Hf<sub>2</sub>SeC 在 0~40 GPa 压力范围内表现出脆性行为。声子曲线表明了 M<sub>2</sub>SeC 在 0~40 GPa 压力范围内是动力学稳定的。对德拜温度研究表明, M<sub>2</sub>SeC 适合于高温应用。这些结果可为今后的理论和实验研究提供参考。

## 参考文献:

- [1] BARSOUM M W. The  $M_{n+1}AX_n$  phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates [J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, 28(1): 201–281.
- [2] WANG X H, ZHOU Y C. Layered machinable and electrically conductive  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3AlC_2$  ceramics: a review [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2010, 26(5): 385–416.
- [3] EKLUND P, BECKERS M, JANSSON U, et al. The  $M_{n+1}AX_n$  phases: materials science and thin-film processing [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518: 1851–1878.
- [4] BARSOUM M W, EL-RAGHY T. The MAX phases: unique new carbide and nitride materials [J]. *American Scientist*, 2001, 89: 334–343.
- [5] BARSOUM M W, EL-RAGHY T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $Ti_3SiC_2$  [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79: 1953–1956.
- [6] TZENOV N V, BARSOUM M W. Synthesis and characterization of  $Ti_3AlC_2$  [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(4): 825–832.
- [7] HAJAS D E, TO BABEN M, HALLSTEDT B, et al. Oxidation of  $Cr_2AlC$  coatings in the temperature range of 1 230 to 1 410 °C [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(4): 591–598.
- [8] SMIALEK J L. Oxidation of  $Al_2O_3$  scale-forming MAX phases in turbine environments [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, 49: 782–792.
- [9] FU J, ZHANG T F, XIA Q X, et al. Oxidation and corrosion behavior of nanolaminated MAX-phase  $Ti_2AlC$  film synthesized by high-power impulse magnetron sputtering and annealing [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 16: 411.
- [10] GUPTA S, FILIMONOV D A, PALANISAMY T G, et al. Tribological behavior of select MAX phases against  $Al_2O_3$  at elevated temperatures [J]. *Wear*, 2008, 265: 560–565.
- [11] HOPFELD M, GRIESELER R, VOGEL A, et al. Tribological behavior of selected  $M_{n+1}AX_n$  phase thin films on silicon substrates [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 257: 286–294.
- [12] SHEIN I R, IVANOVSKII A L. Elastic properties of superconducting MAX phases from first-principles calculations [J]. *Physica Status Solidi B. Basic Research*, 2010, 248(1): 228–232.
- [13] LEE W E, GIORGI E, HARRISON R, et al. Nuclear applications for ultra-high temperature ceramics and MAX phases [M]// FAHRENHOLTZ W G, WUCHINA E J, LEE W E. *Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications*. The American Ceramic Society, 2014.
- [14] SUN D D, HU Q K, CHEN J F, et al. Structural transformation of MXene ( $V_2C$ ,  $Cr_2C$ , and  $Ta_2C$ ) with O groups during lithiation: a first-principles investigation [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 8(1): 74–81.
- [15] LIN Z, BARBARA D, TABEMA P-L, et al. Capacitance of  $Ti_3C_2T_x$  MXene in ionic liquid electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 326: 575–579.
- [16] WANG Y H, MA C, MA W Q, et al. Enhanced low-temperature Li-ion storage in MXene titanium carbide by surface oxygen termination [J]. *2D Materials*, 2019, 6(4): 045025.
- [17] LAPAUW T, TUNCA B, CABIOCH T, et al. Synthesis of MAX phases in the Hf-Al-C system [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(21): 10922–10927.
- [18] PIECHOWIAK M A, HENON J, DURAND-PANTEIX O, et al. Growth of dense  $Ti_3SiC_2$  MAX phase films elaborated at room temperature by aerosol deposition method [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(5): 1063–1072.
- [19] MOCKUTE A, PERSSON P O Å, MAGNUS F, et al. Synthesis and characterization of arc deposited magnetic  $(Cr, Mn)_2AlC$  MAX phase films [J]. *Physica Status Solidi*, 2014, 8(5): 420–423.
- [20] HOFFMAN E N, VINSON D W, SINDELAR R L, et al. MAX phase carbides and nitrides: properties for future nuclear power plant in-core applications and neutron transmutation analysis [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2012, 244: 17–24.
- [21] ROMEO M, ESCAMILLA R. Pressure effect on the structural, elastic and electronic properties of  $Nb_2AC$  ( $A=S$  and  $In$ ) phases; *ab initio* study [J]. *Computational Materials Science*, 2014, 81: 184–190.
- [22] ROMEO M, ESCAMILLA R. First-principles calculations of structural, elastic and electronic properties of  $Nb_2SnC$  under pressure [J]. *Computational Materials Science*, 2012, 55: 142–146.
- [23] BOUHEMADOU A, KHENATA R, KHAROUBI M, et al. First-principles study of structural and elastic properties of  $Sc_2AC$  ( $A=Al, Ga, In, Ti$ ) [J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(3): 175–180.

- [24] BOUHEMADOU A. Calculated structural and elastic properties of  $M_2\text{InC}$  ( $M=\text{Sc, Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta}$ ) [J]. *Modern Physics Letters B*, 2008, 22(22): 2063–2076.
- [25] BOUHEMADOU A. Structural, electronic and elastic properties of MAX phases  $M_2\text{GaN}$  ( $M = \text{Ti, V and Cr}$ ) [J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11: 1875–1881.
- [26] PENG M J, WANG R F, WU Y J, et al. Elastic anisotropies, thermal conductivities and tensile properties of MAX phases  $\text{Zr}_2\text{AlC}$  and  $\text{Zr}_2\text{AlN}$ : a first-principles calculation [J]. *Vacuum*, 2022, 196: 110715.
- [27] UDDIN M, ALI M A, HOSSAIN M M, et al. Comparative study of predicted MAX phase  $\text{Hf}_2\text{AlN}$  with recently synthesized  $\text{Hf}_2\text{AlC}$ : a first principle calculations [J]. *Indian Journal of Physics*, 2022, 96(5): 1321–1333.
- [28] MIAO N X, WANG J J, GONG Y T, et al. Computational prediction of boron-based MAX phases and MXene derivatives [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(16): 6947–6957.
- [29] 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 [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2015, 28(3): 263–268.
- [30] FU H Z, TENG M, LIU W F, et al. The axial compressibility, thermal expansion and elastic anisotropy of  $\text{Hf}_2\text{SC}$  under pressure [J]. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 2010, 78(1): 37–42.
- [31] QURESHI M W, MA X X, TANG G Z, et al. Structural stability, electronic, mechanical, phonon, and thermodynamic properties of the  $M_2\text{GaC}$  ( $M=\text{Zr, Hf}$ ) MAX phase: an *ab initio* calculation [J]. *Materials*, 2020, 13(22): 1–18.
- [32] ALI M A, QURESHI M W. Newly synthesized MAX phase  $\text{Zr}_2\text{SeC}$ : DFT insights into physical properties towards possible applications [J]. *RSC Advances*, 2021, 11: 16892–16905.
- [33] ALI M A, QURESHI M W. DFT insights into the new Hf-based chalcogenide MAX phase  $\text{Hf}_2\text{SeC}$  [J]. *Vacuum*, 2022, 201: 111072.
- [34] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [35] KRESSE G, HAFNER J. *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals [J]. *Physical Review B*, 1993, 48(17): 13115–13118.
- [36] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [37] WU Z G, COHEN R E. More accurate generalized gradient approximation for solids [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(23): 235116.
- [38] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [39] CHEN K, BAI X J, MU X L, et al. MAX phase  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  and its thermal conduction behavior [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(8): 4447–4451.
- [40] WANG X D, CHEN K, WU E X, et al. Synthesis and thermal expansion of chalcogenide MAX phase  $\text{Hf}_2\text{SeC}$  [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(5): 2084–2088.
- [41] KANG D B. Influence of different a elements on bonding and elastic properties of  $\text{Zr}_2\text{AC}$  ( $A=\text{Al, Si, P, S}$ ): a theoretical investigation [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2013, 34(2): 609–614.
- [42] YANG Z J, GUO Y, LINGHU R F, et al. First-principles calculation of the lattice compressibility, elastic anisotropy and thermodynamic stability of  $\text{V}_2\text{GeC}$  [J]. *Chinese Physics B*, 2012, 21: 036301.
- [43] WU Z J, ZHAO E J, XIANG H P, et al. Crystal structures and elastic properties of superhard  $\text{IrN}_2$  and  $\text{IrN}_3$  from first principles [J]. *Physical Review B*, 2007, 76(5): 054115.
- [44] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. *Proceedings of the Physical Society Section A*, 1952, 65(5): 349–354.
- [45] OUADHA I, RACHED H, AZZOUZ-RACHED A, et al. Study of the structural, mechanical and thermodynamic properties of the new MAX phase compounds ( $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x$ ) $_3\text{AlC}_2$  [J]. *Computational Condensed Matter*, 2020, 23: e00468.
- [46] AYDIN S, SIMSEK M. First-principles calculations of elemental crystalline boron phases under high pressure: orthorhombic  $\text{B}_{28}$  and tetragonal  $\text{B}_{48}$  [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(17): 5219–5229.
- [47] FRANTSEVICH I N. Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators [J]. Reference Book, 1982.
- [48] CHEN Q, HUANG Z W, ZHAO Z D, et al. Thermal stabilities, elastic properties and electronic structures of  $\text{B2-MgRE}$  ( $\text{RE}=\text{Sc, Y, La}$ ) by first-principles calculations [J]. *Computational Materials Science*, 2013, 67: 196–202.
- [49] XU Y, HU C Y, ZHOU S G, et al. Theoretical insights on structural, mechanical and thermodynamic properties of  $\text{MCoB}$

- ( $M=\text{Nb, Mo, and W}$ ) ternary borides under high pressure [J]. *Solid State Sciences*, 2022, 130: 106931.
- [50] ANDERSON O L. A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1963, 24(7): 909–917.
- [51] BOUHEMADOU A, KHENATA R, CHEGAAR M. Structural and elastic properties of  $\text{Zr}_2\text{AlX}$  and  $\text{Ti}_2\text{AlX}$  ( $X = \text{C and N}$ ) under pressure effect [J]. *The European Physical Journal B*, 2007, 56: 209–215.
- [52] BOUHEMADOU A. Structural and elastic properties under pressure effect of  $\text{Hf}_2\text{AlN}$  and  $\text{Hf}_2\text{AlC}$  [J]. *High Pressure Research*, 2008, 28: 45–53.

## Density Generalized Function Theory Study on New MAX Phase $M_2\text{SeC}$ ( $M=\text{Zr, Hf}$ ) under High Pressure

HE Xin<sup>1</sup>, TIAN Hui<sup>2</sup>, WANG Jian<sup>2</sup>, CHEN Wanlei<sup>2</sup>, WEI Zhaoxuan<sup>1</sup>,  
LIU Jincheng<sup>2</sup>, QI Dongli<sup>2</sup>, SHEN Longhai<sup>2</sup>

(1. *School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, Liaoning, China;*

2. *School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, Liaoning, China*)

**Abstract:** The effects of pressure on the crystal structure, elasticity, electronic and thermodynamic properties of the new MAX phases  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  and  $\text{Hf}_2\text{SeC}$  were investigated by employing the first principle of density generalized function theory. Elastic constants and phonon calculations show that both compounds have stable structure in the pressure range of 0–40 GPa. Unlike most MAX phases,  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  and  $\text{Hf}_2\text{SeC}$  are more easily compressed along the  $a$ -axis than along the  $c$ -axis, and the effect of external pressure on the crystal structure of  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  is more significant than  $\text{Hf}_2\text{SeC}$ . Electronic structure calculations show that  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  and  $\text{Hf}_2\text{SeC}$  have metallic properties, and the electronic density of states at the Fermi energy level decrease gradually with increasing pressure, thus improving the stability of  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  and  $\text{Hf}_2\text{SeC}$ . In addition, the elastic modulus, the Poisson's ratio and the anisotropy index show an enhancement with increasing pressure. In the pressure range of 0–40 GPa, the elastic modulus of  $\text{Hf}_2\text{SeC}$  is greater than that of  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  at the same pressure, indicating that  $\text{Hf}_2\text{SeC}$  has stronger resistance to fracture and deformation than  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  at high pressure. Thermodynamic property calculations show that  $\text{Zr}_2\text{SeC}$  and  $\text{Hf}_2\text{SeC}$  have higher melting temperatures in the pressure range of 0–40 GPa.

**Keywords:**  $M_2\text{SeC}$ ; high pressure; first principles; crystal structure; electronic structure