

宁波材料所合成高熵MAX相材料

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/7847.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

12月26日，《美国国家科学院院刊》（PNAS）在线发表了中国科学院宁波材料技术与工程研究所在MAX相新材料创制领域的最新研究成果“Multi-elemental single-atom-thick A layers in nanolaminated $V_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ (A=Fe, Co, Ni, Mn) for tailoring magnetic properties”（DOI:10.1073/pnas.1916256117）。

层状磁性材料由于其独特的结构以及在自旋电子学领域的潜在应用而备受关注，如在磁性层状材料中发现的巨磁阻效应彻底改变了数据存储和磁记录，目前研究人员致力于发现更多的新型磁性材料以满足材料在不同服役环境中的应用。MAX相是一类具有六方晶格结构的纳米层状过渡金属化合物，分子式为 $M_{n+1}AX_n$ ，（其中M一般为前过渡族金属，A主要为13-15主族元素，X为碳或氮，n多取值1-3），如图1。从MAX相晶格成键特征来看，M和X原子之间的电子云重叠决定了较强的离子键和共价键，而M和A原子之间的电子云重叠较弱，这对于体现A元素的物理化学性质有一定的帮助。因此，MAX相中A位如果引入磁性元素，借助独特的纳米层状结构、高稳定性和可调的各向异性特点，有望作为功能材料在自旋电子器件中得到应用。然而，此前研究普遍认为具有3d电子的Fe、Co、Ni和Mn等后过渡金属元素应存在于MAX相材料的M原子晶格位，合成出磁性元素占据MAX相中二维单原子层A位被认为存在极大的挑战。

近期，宁波材料所先进能源材料工程实验室采用合金调控反应路径的合成策略，成功将磁性元素Fe/Co/Ni/Mn引入MAX相A位。理论分析表明， $V_2\text{SnC}$ 是V-Sn-C系统中唯一热力学稳定的三元层状MAX相，可以与Sn金属和碳化钒处于相平衡状态。在添加磁性元素的情况下， $V_2(\text{A}_x\text{Sn}_y)\text{C}$ 相可以与 VC_{1-x} 和 A_xSn_y 合金相处于相平衡状态，即 VC_{1-x} 和中间液态 A_xSn_y 转变为 $V_2(\text{A}_x\text{Sn}_y)\text{C}$ 。相比三元V-Sn-C体系，Fe

VC_{1-x} 相在低温下成核并抑制V-Sn合金竞争相的生成。液态 A_xSn_y 合金和 VC_{1-x} 纳米晶进一步通过包晶反应最终生成 $V_2(\text{A}_x\text{Sn}_{1-x})\text{C}$ 相。研究团队通过扫描电子显微镜Z衬度成像技术以及原子分辨的能谱分析技术进一步证实了所有的磁性元素均分布于A位单原子层内，M位仅为钒单一元素（如图2）。A位引入具有外层d电子的磁性元素将对MAX相材料的功能拓展提供极大的想象空间。

Co、Ni、Mn等具有磁性的元素与Fe具有相似的原子半径和电负性，因此这些元素能够以任意比例或任意组

合与Sn金属原子同时进

入A位晶格中。实验研究也表明，除了可以合

成 $V_2(A_xSn_{1-x})C$

($A=Fe, Co, Ni$ 或 Mn)四种A位含单一磁性元素的MAX相之外，还可以通过排列组合同时引入二元/三元/四元磁性元素($A=FeCo, FeNi, FeMn, CoNi, CoMn, NiMn, FeCoNi, FeCoMn, FeNiMn, CoNiMn$ 或 $FeCoNiMn$)，顺利合成出15种全新纳米层状磁性MAX相材料。多组元磁性元素的同时引入，成功合成出单原子层A位高熵的MAX相材料(如图3)。A位磁性元素高熵态的发现说明MAX相具有很好的包容性，也具备了多组元调控的潜力，这对于MAX相材料的M-A化学键调控、晶格缺陷形成能、A位元素剥离化学和c原子平面位错滑移等微观机制都将造成深刻影响。

此外，研究小组还对新合成的MAX相开展了初步磁性研究，结果表明MAX相在低温下均表现具有“S形

”特征磁滞回线，且其饱和磁化强度(M_s)随着温度的升高而逐渐降低，表明 $V_2(A_xSn_{1-x})C$ MAX相材料是一种典型的软磁材料。有趣的是， $V_2(A_xSn_{1-x})$ MAX相的磁性表现出对各种元素组合的强烈依赖性。因此，可以通过调控A位的磁性元素的组分和含量来调控磁性。以上初步结果显示MAX相能起到很好的单层原子结构模板作用，并有望通过增强A位原子的层间电子耦合进一步提高MAX相的磁性和居里温度，实现在功能器件上的应用。

该项研究的微结构表征和材料计算分别得到瑞典林雪萍大学博士Jun

Lu和美国宾夕法尼亚大学教授Joseph S. Francisco等通力合作，并受到宁波市顶尖人才计划(先进能源材料交叉创新团队)、中科院PIFI国际合作项目和国家自然科学基金的资助。目前实验室已围绕磁性MAX相申请了中国发明专利2项(CN201910068169.3、CN201810930369.0)。

图1 目前已知MAX相的组元分布，A位从传统的13-15主族元素拓展到含丰富d轨道电子的后过渡金属元素，其中包括该研究合成出的Mn、Fe、Co和Ni和此前实验室报道的Zn和Cu元素

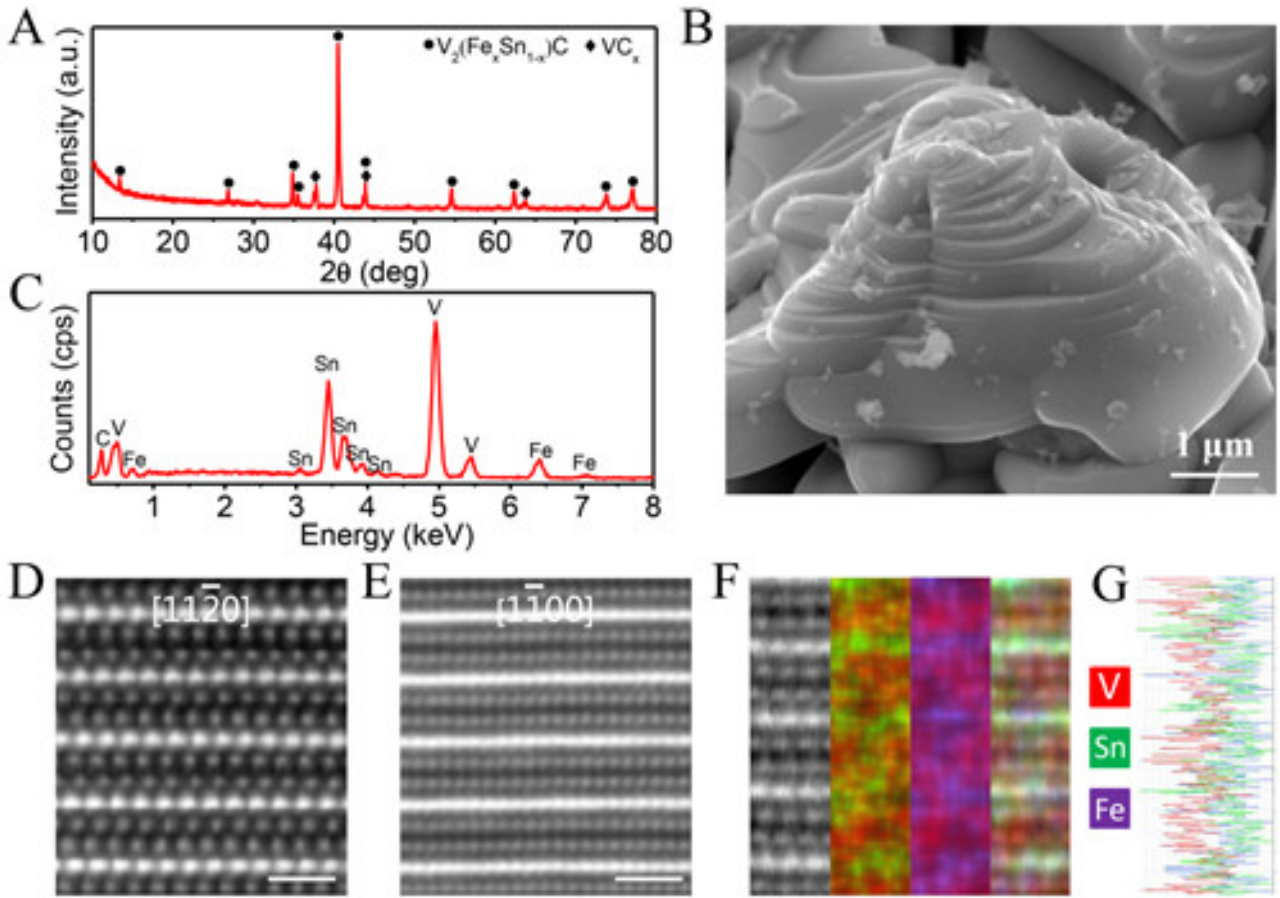


图2 X射线衍射技术揭示出材料具有典型的MAX相晶体结构，与扫描电子显微镜展示的纳米层状独特结构保持一致。扫描透射电子显微图片的原子衬度和能谱分析清晰表明Fe原子分布于MAX相晶体结构中的A位

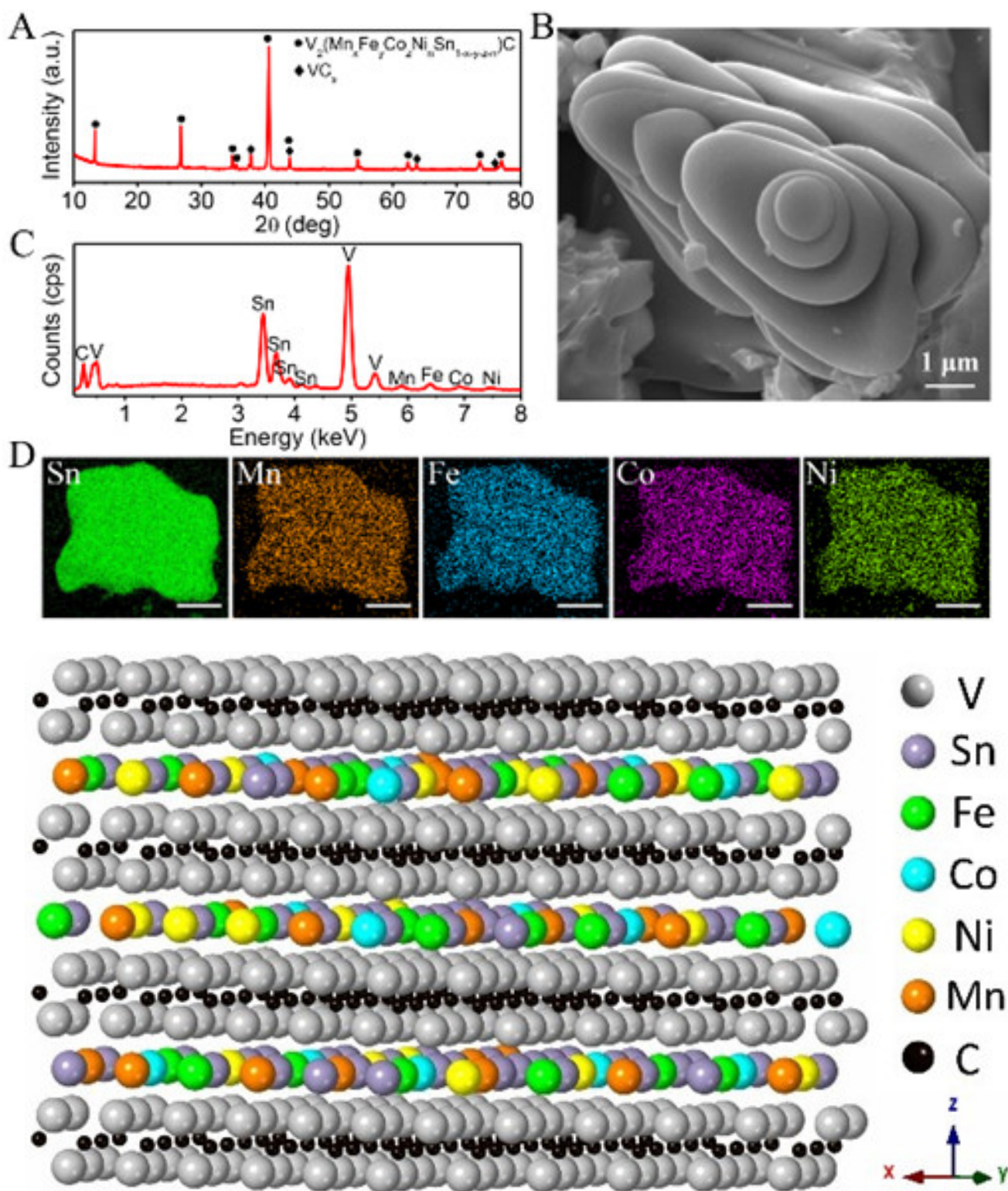


图3 成功合成出磁性元素占据A位的高熵MAX相及其晶格原子分布示意图

研究团队单位：宁波材料技术与工程研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发