

M位与A位双固溶MAX相的磁学性能研究

张霄^{1,2,3}, 李友兵^{2,3}, 陈科^{2,3}, 丁浩明^{2,3}, 陈露^{2,3},
李勉^{2,3}, 史蓉蓉¹, 柴之芳^{2,3}, 黄庆^{2,3}

(1. 兰州大学 物理科学与技术学院, 磁学与磁性材料教育部重点实验室, 光转换材料与技术国家地方联合工程实验室, 兰州 730000; 2. 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, 宁波 315201; 3. 宁波材料所杭州湾研究院, 宁波 315336)

摘要: 三元层状化合物 MAX 相兼具金属与陶瓷优良的力学性质, 通常被认为是一类高安全结构材料。有研究显示, 通过熔盐法可以将副族元素插入到 MAX 相 A 位层间, 获得具有铁磁性能的 $V_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ (A = Fe、Co、Ni 和 Mn) 材料。因而, 如何构建新的 MAX 相结构并实现其磁性调控备受关注。本研究通过 MAX 相 M 位和 A 位双固溶的方式设计了四种新型 MAX 相 $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ (A = Fe、Co、Ni 和 Mn)。XRD、SEM、EDS 结合 TEM 分析证实了上述新相的合成。超导量子磁强计(Superconducting quantum interference device magnetometer, SQUID)测试磁学性能发现, M 位固溶后的 MAX 相的居里温度与其四方率(c/a)、元素组成有关。 $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{Fe})\text{C}$ 、 $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{Ni})\text{C}$ 、 $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{Mn})\text{C}$ 相较于 M 位固溶 Nb 元素之前的 $V_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ 相, 其矫顽力 H_c 和剩余磁化强度 M_r 减小, 饱和磁化强度 M_s 增大。而 $V_2(\text{Sn}, \text{Co})\text{C}$ 在 M 位固溶 Nb 元素之后磁性变化均与前述 MAX 相相反。通过以上结果, 揭示了 M/A 位双固溶对 MAX 相磁性的影响规律, 为调控 MAX 相磁性提供了新的思路。

关键词: MAX 相; 双固溶; 磁性

中图分类号: TQ174 **文献标志码:** A

Tailoring MAX Phase Magnetic Property Based on M-site and A-site Double Solid Solution

ZHANG Xiao^{1,2,3}, LI Youbing^{2,3}, CHEN Ke^{2,3}, DING Haoming^{2,3}, CHEN Lu^{2,3}, LI Mian^{2,3},
SHI Rongrong¹, CHAI Zhifang^{2,3}, HUANG Qing^{2,3}

(1. State and Local Joint Engineering Laboratory of Light-conversion Materials and Technology, Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education, School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. Engineering Laboratory of Advanced Energy Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 3. Qianwan Institute of CNiTECH, Ningbo 315336, China)

Abstract: The three-dimensional layered compound MAX phase has excellent mechanical property of both metals and ceramics, which is generally considered as a kind of high safety structural materials. In recent reports, $V_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$

收稿日期: 2021-03-03; 收到修改稿日期: 2021-03-24; 网络出版日期: 2021-06-01

基金项目: 国家自然科学基金(21671195, 51902319, 91426304); 中国博士后科学基金(2020M680082); 中国科学院国际伙伴计划(174433KYSB20190019); 浙江省领军型创新创业团队(2019R01003)
National Natural Science Foundation of China (21671195, 51902319, 91426304); China Postdoctoral Science Foundation (2020M680082); International Partnership Program of Chinese Academy of Sciences (174433KYSB20190019); Leading Innovative and Entrepreneur Team Introduction Program of Zhejiang (2019R01003)

作者简介: 张霄(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhangxiao18@lzu.edu.cn

ZHANG Xiao(1996-), male, Master candidate. E-mail: zhangxiao18@lzu.edu.cn

通信作者: 史蓉蓉, 副教授. E-mail: shirr@lzu.edu.cn; 黄庆, 研究员. E-mail: huangqing@nimte.ac.cn

SHI Rongrong, associate professor. E-mail: shirr@lzu.edu.cn; HUANG Qing, professor. E-mail: huangqing@nimte.ac.cn

(A = Fe, Co, Ni and Mn) materials showed that antiferromagnetic property can be obtained by inserting the subgroup elements into A layer of MAX phase by molten salt method. However, how to further regulate magnetic properties of MAX phase through design of its crystal structure has attracted the attention of scholars in the field of spintronics and other fields. In this work, four new MAX phases of $(V, Nb)_2(Sn, A)C$ (A = Fe, Co, Ni and Mn) were synthesized based on M/A double solid solution by molten salt method, and proved to be synthesized successfully. Magnetic property of the MAX phases was checked by SQUID (superconducting quantum interference device magnetometer). It is found that the change of Curie temperature is correlated with tetragonal ratio (c/a) and elemental composition. Changes of lattice parameters, tetragonal rate and magnetic results before and after introducing Nb element into M site were further compared. Besides, the H_c and M_r of $(V, Nb)_2(Sn, Fe)C$, $(V, Nb)_2(Sn, Ni)C$, and $(V, Nb)_2(Sn, Mn)C$ decreased and the M_r increased compared with $V_2(Sn, A)C$ (A = Fe, Ni, Mn) before introducing Nb element into M site. All these results were opposite after introducing Nb element into M site of $V_2(Sn, Co)C$, which reveals the influence of M/A-site double solid solution on the magnetic property of MAX phase, and provides a new way for tailoring magnetic property of MAX phase.

Key words: MAX phase; double solid solution; magnetic property

$M_{n+1}AX_n$ (MAX)相是一类纳米层状三元化合物(其中 M 为前过渡族金属, A 主要为 IIIA 和 IVA 族元素, X 为碳或氮, $n = 1\sim 3$)。根据 n 的不同, 通常被称为 211 相($n = 1$), 312 相($n = 2$)和 413 相($n = 3$)^[1-3], 由于其兼具陶瓷性质与金属性质的优点, 在诸如摩擦磨损器件、电触头器件和复合材料增强相等领域得到了广泛应用^[4-6]。近年来, 对 MAX 相其他应用领域的探索越来越受到人们的关注, 在催化、储能等功能应用领域的研究得到了广泛拓展^[7-9]。除此之外, 在 MAX 相中引入磁性元素, 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, 因而磁性 MAX 相引起了科学家们的广泛研究^[10-14], 在这些研究中, 如何实现磁性调控十分重要。

众所周知, 金属可以通过合金化形成固溶体以调控结构及其性能。与金属类似, 通过 M 或 A 位固溶其他元素可以实现对 MAX 相物理、化学性能的调控(如抗氧化性、带隙、力学性能等^[15-18])。MENG 等^[19]发现, $(Ti, V)_2AlC$ M 位二元固溶 MAX 相的维氏硬度相较于固溶前有所增加。LI 等^[20]报道了通过 A 位固溶 Cu 元素使得 $Ti_3(Al_xCu_{1-x})C_2$ MAX 相产生催化活性位点。而 HAMM 等^[21]发现在 Cr_2AlC 的 M 位掺杂 Mn 元素之后显示为磁性。之前有报道研究了 Nb 在 M 位置固溶对 MAX 相衍生物 MXene 磁性能的影响^[22], 同样地, 在 MAX 相晶体结构中, 原子取代固溶会影响晶胞常数与原子杂化方式, 这些变化对磁性能有直接的影响。可见, 固溶是调控 MAX 相结构、性能的一种有效手段。

本课提组前期合成了一系列含有磁性元素的

$V_2(Sn, A)C$ (A = Fe, Co, Ni 和 Mn)的 MAX 相, 并对其磁性能进行了初步研究^[23], 本工作进一步探究 M 位固溶对其磁性的影响。取代型固溶元素选择 Nb 元素, 主要是由于 Nb 元素和 V 元素属于 VB 族, 且 Nb 元素的原子半径大于 V 元素, 能够更好地形成固溶体并且引起晶格常数的变化。除此之外, Nb 元素是一种非磁性元素, 规避原子本身磁性对 MAX 相磁性的影响。因此, 本研究在熔盐环境中, 以 $V_2(Sn, A)C$ (A = Fe, Co, Ni 和 Mn)的 MAX 相为基体, 通过在 M 位引入 Nb 元素, 合成四种新的纳米层状固溶 $(V, Nb)_2(Sn, A)C$ (A = Fe, Co, Ni 和 Mn)MAX 相, 从 XRD 测试结果计算晶胞常数与四方率(c/a), 并利用超导量子磁强计 (Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer, SQUID)对上述 MAX 相进行磁性测量。通过比较 MAX 相 M 位固溶前后的晶胞常数、四方率以及磁性测试结果, 进一步研究了 M 位固溶对 MAX 相磁性的影响, 进而揭示了 M 位固溶后 MAX 相晶胞常数、四方率与磁性的变化规律与联系。总之, 本工作通过研究 M 位固溶对 MAX 相磁性能的影响, 为调控 MAX 相磁性提供了新思路。

1 实验方法

1.1 实验原料

本研究所用的原料为: 元素钒粉(10~20 μm , 纯度为质量分数 99.5%)、铌粉(1 μm , 纯度为质量分数 99.5%)、锡粉(1 μm , 纯度为质量分数 99.5%)、铁粉(1 μm , 纯度为质量分数 99.5%)、钴粉(1 μm , 纯度为

质量分数 99.5%)、镍粉(1 μm , 纯度为质量分数 99.5%)、锰粉(1 μm , 纯度为质量分数 99.5%)和石墨粉(~300 目(50 μm), 纯度为质量分数 99.5%)购自北京有色金属研究总院靶材研究中心。氯化钠(NaCl, 质量分数 98%)、氯化钾(KCl, 质量分数 98%)、盐酸(HCl, 质量分数 36.0%~38.0%)、氢氟酸(HF, 质量分数 $\geq 40\%$)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 质量分数 98%)购自中国阿拉丁化学试剂。

1.2 (V, Nb)₂(Sn, A)C (A = Fe, Co, Ni 和 Mn) MAX 相制备

为制备(V, Nb)₂(Sn, A)C (A=Fe, Co, Ni 和 Mn), 以 $n(\text{V}) : n(\text{Nb}) : n(\text{Sn}) : n(\text{A}) : n(\text{C}) : n(\text{NaCl}) : n(\text{KCl}) = 4 : 1 : 2 : 0.6 : 2.4 : 6 : 6$ 的比例混合起始原料。在手套箱中研磨 10 min 后, 将混合好的粉料放入氧化铝坩埚中。然后将氧化铝坩埚放入管式炉中, 在氩气环境中以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热至 1100 $^{\circ}\text{C}$, 反应 7 h。最后, 将产物先在盐酸(HCl, 质量分数 36.0%~38.0%)中浸泡 12 h, 而后将产物抽滤再放至氢氟酸(HF, 质量分数 $\geq 40\%$)中浸泡 12 h 以去除锡和含锡等金属化合物, 使用去离子水洗涤至中性后在真空干燥箱中进行干燥处理以进行后续表征与测试。

1.3 材料表征

采用 Cu K α 辐射 X 射线衍射(XRD, Bruker D8 Advance)对样品的晶体结构进行了表征。采用扫描电子显微镜(SEM, QUANTA 250 FEG, FEI, USA)、能谱分析(EDS)和透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 F20S-TWIN)研究了样品的形貌、元素成分、元素含量。用超导量子磁强计(SQUID, MPMS-XL, Quantum Design, San Diego, CA, USA)进行了磁性测量。

2 结果与讨论

2.1 (V, Nb)₂(Sn, A)C (A=Fe, Co, Ni 和 Mn)表征结果

图 1(a)为 V-Nb-Sn-Fe-C 混合物在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 熔盐环境中反应 7 h 并经过酸处理后所得产物的 XRD 图谱。产物在 $2\theta=13.27^{\circ}$ 、 26.66° 和 40.06° 处的特征峰与 $\text{V}_2\text{SnC}^{[24]}$ 和 $\text{Nb}_2\text{SnC}^{[25]}$ MAX 相相似, 具有典型的 211 MAX 相特征峰。此外, 还存在少量的杂质相 VC_x 。根据 XRD 谱图计算得到的晶格参数分别为 $a=0.3014$ nm 和 $c=1.3447$ nm, $c/a=4.4623$, 在 $c/a=3.5\sim 4.6$ 范围内, 符合 211 MAX 相的特征^[4], 进一步证实了产物为 211 MAX 相。根据 V_2SnC 的 XRD 谱图^[24], 对该 211 MAX 相的晶面进行验证, 如图 1(a)

所示。图 1(b)为该 211 MAX 相的 SEM 照片, 呈现出长片层状形貌, 其特征与之前报道的熔盐法合成的 Cr_2AlC 、 V_2AlC 等 MAX 相形貌相似^[26-28]。为了测定产物的元素成分及其含量, 采用能谱仪对样品元素成分进行测试, 结果如图 1(c)所示。选区元素分析结果显示, V、Nb、Sn、Fe 四种元素平均原子百分比为 54.32%、13.38%、25.03%、7.27%。对于轻元素, 特别是 C 元素, EDS 并没有给出准确的值, 因此没有对其含量进行量化。

根据以往的研究报道, Sn 和 Fe 元素倾向位于 A 位^[23], V 和 Nb 元素倾向位于 M 位^[24-25]。假设 M 位中含有 V 和 Nb 元素, A 位中含有 Sn 和 Fe 元素, 所有样品 EDS 元素分析结果显示(V+Nb)和(Sn+Fe)的原子百分比为 2 : 1, 符合 211 MAX 相的原子百分比特征。V 和 Nb 的原子百分比为 75 : 25, Sn 和 Fe 的原子百分比为 77 : 23, 根据上述原子百分比的结果可以将该 MAX 相的化学式定义为 $(\text{V}_{0.75}\text{Nb}_{0.25})_2(\text{Sn}_{0.77}\text{Fe}_{0.23})\text{C}$ 。图 1(d)为 SEM-EDS 面扫描分析结果, 表明样品包含 V、Nb、Sn、Fe、C 五种元素, 且各元素分布均匀, 也证明成功制备了 M 位固溶 Nb 元素的 MAX 相。为了进一步确定(V, Nb)₂(Sn, Fe)C MAX 相的微观结构, 对样品进行了 TEM 分析。采用电子束 $[1\bar{1}00]$ 方向的选区电子衍射(SAED)和 HR-TEM 图谱的结果分别如图 1(e, f)所示。根据 SAED 图样中标尺计算出两个晶面间距分别为 0.660 和 0.151 nm, 与前述(V, Nb)₂(Sn, Fe)C MAX 相的(0002)与(11 $\bar{2}0$)晶面间距相吻合, 参照已证实的 MAX 相 SAED 图样^[29], 确定此结构为典型的 MAX 相结构。HR-TEM 照片中 0.653 nm 的晶面间距归属于(V, Nb)₂(Sn, Fe)C MAX 相的(0002)晶面。

同样, 采用相同实验条件得到了 V-Nb-Sn-Co-C 产物、V-Nb-Sn-Ni-C 产物和 V-Nb-Sn-Mn-C 产物, 对其酸洗后进行了物相分析与元素成分及其含量分析。其 XRD 图谱分别如图 2(a, c, e)所示。其特征峰 $2\theta\approx 13^{\circ}$ 、 26° 和 40° 与(V, Nb)₂(Sn, Fe)C 的特征峰相似。此外, 还存在少量碳化物杂质相和不含磁性元素的合金相。对上述产物进行了 SEM-EDS 面扫描分析, V、Nb、Sn 和 A'(A'=Co, Ni, Mn)元素的分布图分别如图 2(d, e, f)所示。结果证明, 这些元素分布均匀, 并且表 1 中给出(V, Nb)₂(A', Sn)C (A'=Co, Ni, Mn)MAX 相所有原子的比例与(V, Nb)₂(Sn, Fe)C 相近。此外, 根据 XRD 谱图计算了本工作中所有 MAX 相晶格参数, 通过 EDS 结果计算出 MAX 相的磁性元素占 A 位的百分比均如表 1 所示。根据之前的表征结果, 已经明确 Nb 元素在 M 位固溶。可见, 引入 Nb 元素后, 晶格参数 a 和 c 增大, 晶格体积

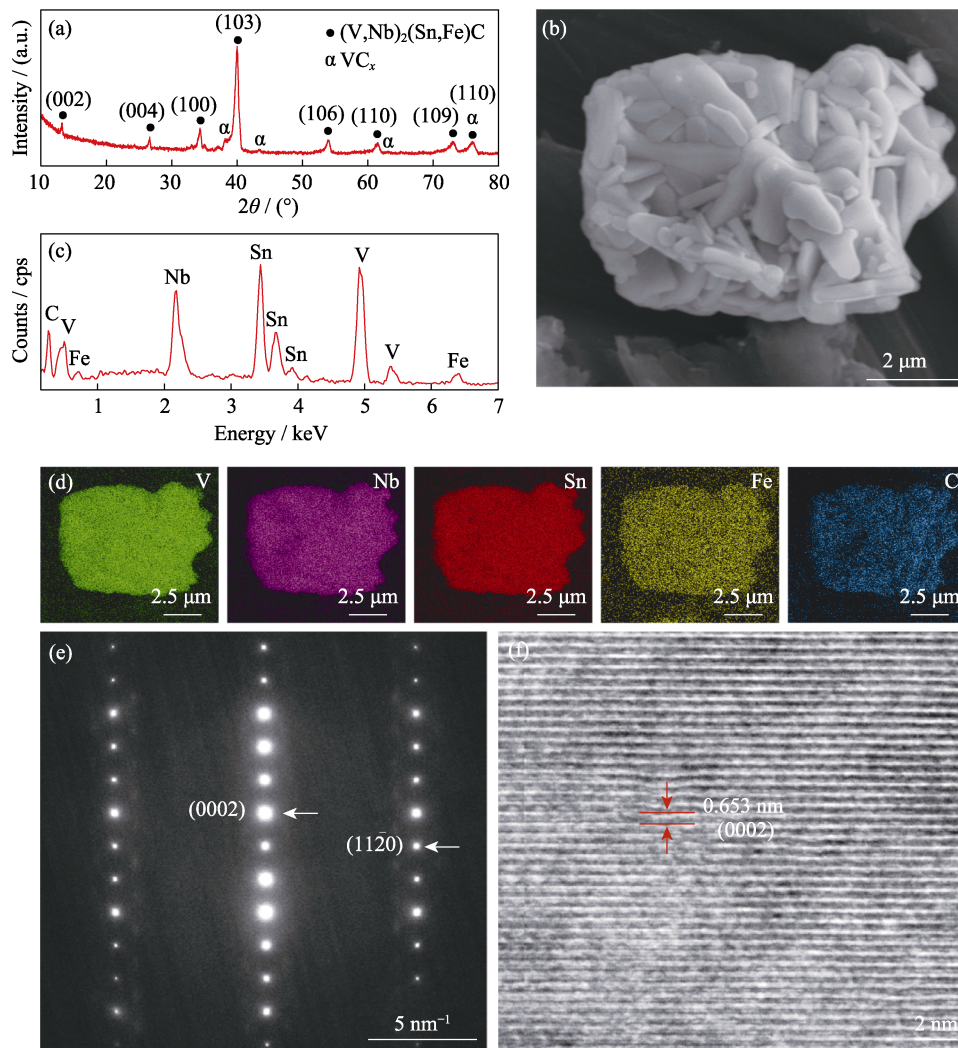


图 1 酸处理后的 $(V, Nb)_2(Sn, Fe)C$ 表征结果

Fig. 1 Characterization results of $(V, Nb)_2(Sn, Fe)C$ after acid treatment

(a) XRD pattern; (b) SEM image; (c) Corresponding energy-dispersive spectroscopy analysis; (d) Elemental mapping scanning on one particle; (e) Selected area electron diffraction pattern, showing the electron beam being paralleled to the $[1\bar{1}00]$ direction; (f) HR-TEM image

增大。同时,晶格常数比(c/a),也即四方率在 M 位固溶 Nb 元素之后发生变化,居里温度也发生变化。M 位固溶后,除 $V_2(Sn, Ni)C$ 外,磁性元素的化学计量比均有所降低,因为如果更多的 Nb 元素进入 M 位, A 位磁性元素也会相应减少。一般来讲,磁性元素的化学计量比影响磁性能的变化。在 M 位点调控 V 元素的化学计量比是调控磁性元素在 A 位点化学计量比的关键。

2.2 磁性分析

为了进一步研究 M 位固溶对磁性能的影响,利用 SQUID 对 $V_2(Sn, A)C$ 和 $(V, Nb)_2(Sn, A)C$ 进行了磁性测量,得到了 $M-T$ 磁化曲线和磁滞回线。其在 0.1 T 下 2~100 K 范围内随温度变化的磁化 $M-T$ 曲线,以及 -0.1~0.1 T 范围内的磁滞回线分别如图 3 和图 4 所示($V_2(Sn, A)C$ 样品采用实验室前期合成的原料^[23])。

图 3 中黑色曲线为零场冷却(ZFC)模式下 0.1 T

磁场温度磁化 $M-T$ 曲线,红色曲线为场冷却(FC)模式下 0.1 T 磁场温度磁化 $M-T$ 曲线。所有的 ZFC 曲线和 FC 曲线在低温下都发生了分裂,当温度达到一定程度后它们会重叠,这是自旋玻璃的典型特征。这里首先以 $V_2(Sn, Fe)C$ 与 $(V, Nb)_2(Sn, Fe)C$ 为例,分析 M 位固溶对 MAX 相的磁性影响。 $M-T$ 曲线的形状可能是弱反铁磁(AFM)相互作用的结果,它与铁磁(FM)相互作用相互竞争,导致非共线自旋和玻璃化行为^[30]。同时,根据 dM/dT 的最大值确定了 MAX 相的居里温度,如表 2 所示。

居里温度通常与四方率(c/a 值)有关^[31-32]。另外,非磁性原子的替代,即磁稀释,往往会导致近程排序和居里温度 T_C 降低^[33-34]。显然,在 M 位引入 Nb 元素后,原子的原有排布顺序发生变化。对于 $V_2(Sn, Fe)C$,从表 1 的数据可以看出,引入 Nb 元素到 M 位点后,其四方率略微降低,居里温度无变化。

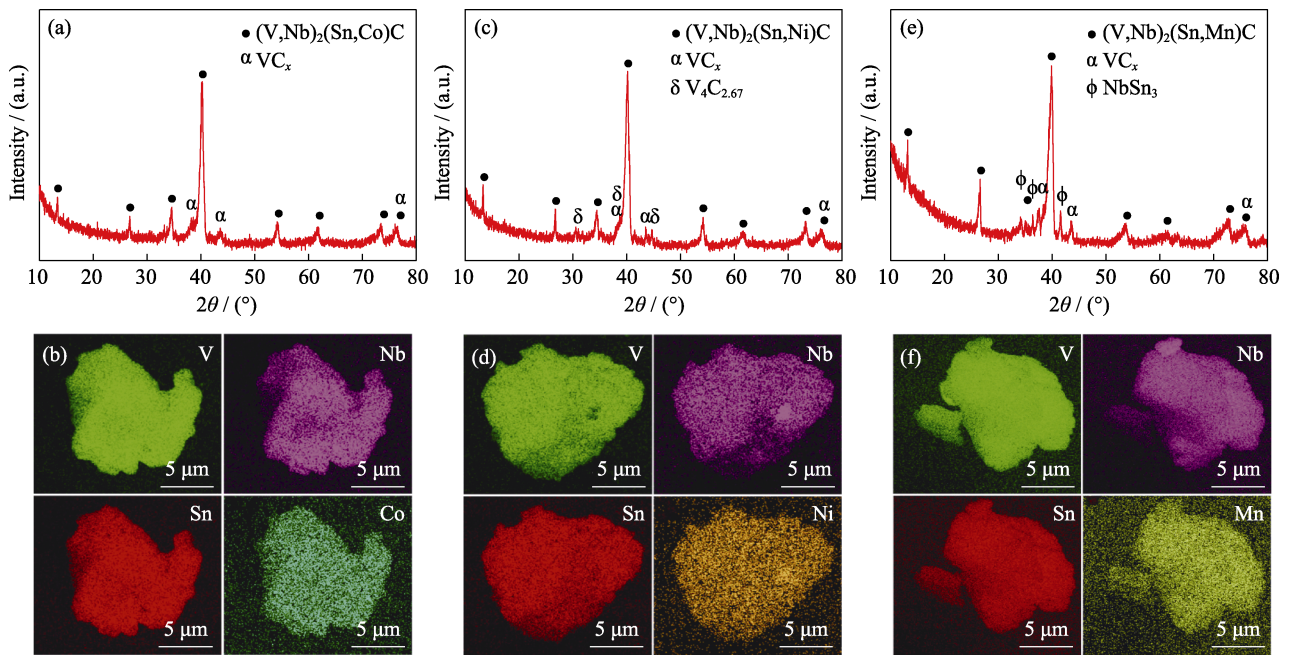


图 2 (a) $(V, Nb)_2(Sn, Co)C$ 、(c) $(V, Nb)_2(Sn, Ni)C$ 和(e) $(V, Nb)_2(Sn, Mn)C$ 酸处理后的 XRD 谱图;
 (b) $(V, Nb)_2(Sn, Co)C$ 、(d) $(V, Nb)_2(Sn, Ni)C$ 和(f) $(V, Nb)_2(Sn, Mn)C$ 元素分布图
 Fig. 2 XRD patterns of (a) $(V, Nb)_2(Sn, Co)C$, (c) $(V, Nb)_2(Sn, Ni)C$, and (e) $(V, Nb)_2(Sn, Mn)C$ after acid treatment; SEM-EDS elemental mappings of (b) $(V, Nb)_2(Sn, Co)C$, (d) $(V, Nb)_2(Sn, Ni)C$, and (f) $(V, Nb)_2(Sn, Mn)C$ after acid treatment

表 1 晶格参数和 MAX 相中元素的原子百分比

Table 1 Lattice parameters and atomic percentage of element in MAX phases

MAX phase	Lattice parameter			Element percentage/%				Nb element in M site/%	Magnetic element in A site/%
	a/nm	c/nm	c/a	V	Nb	Sn	A		
$V_2(Sn, Fe)C^{[23]}$	0.2984	1.3345	4.4718	66.84	—	22.05	11.11	—	33.50
$(V, Nb)_2(Sn, Fe)C$	0.3014	1.3447	4.4622	54.32	13.38	25.03	7.27	19.76	22.51
$V_2(Sn, Co)C^{[23]}$	0.2989	1.3409	4.4864	66.36	—	22.44	11.19	—	33.28
$(V, Nb)_2(Sn, Co)C$	0.3016	1.3419	4.4493	56.41	11.23	24.60	7.76	16.60	23.98
$V_2(Sn, Ni)C^{[23]}$	0.2985	1.3357	4.4751	67.47	—	24.36	8.16	—	25.10
$(V, Nb)_2(Sn, Ni)C$	0.3021	1.3413	4.4402	56.87	13.00	21.66	8.47	18.61	28.10
$V_2(Sn, Mn)C^{[23]}$	0.2982	1.3403	4.4941	66.19	—	23.07	10.74	—	31.76
$(V, Nb)_2(Sn, Mn)C$	0.3026	1.3509	4.4646	57.10	10.84	23.50	8.56	15.96	26.70

$V_2(Sn, Fe)C$ 和 $(V, Nb)_2(Sn, Fe)C$ 在 $-1 \sim 1$ T 不同温度下的磁滞回线分别如图 4(a, b)所示, 从图中可以看出, $V_2(Sn, Fe)C$ 和 $(V, Nb)_2(Sn, Fe)C$ 都是铁磁的。具有磁滞回线特性的样品具有小的剩磁比和高的饱和场。在 $2 \sim 20$ K 和 40 K 时磁化曲线迅速上升, 初始磁导率高, 且 MAX 相在较小的外部磁场下发生磁化。当温度降到 T_C 时, 磁性基团之间发生铁磁相互作用, 形成极化渗流通道。因此, 温度在 T_C 以下的样品表现铁磁有序状态^[35]。

为了更加直观地比较固溶体对磁性能的影响, 表 2 列出了磁性参数, 除了上述计算得到的居里温

度 T_C 之外还有居里温度以下 ($T = 2, 20, 40$ K) 不同 MAX 相的 H_c (矫顽力)、 M_r (剩余磁化强度) 和 M_s (饱和磁化强度)。对比 $V_2(Sn, Fe)C$ 与 $(V, Nb)_2(Sn, Fe)C$ 的上述磁性参量, 可以发现 Nb 元素引入 M 位后, H_c 和 M_r 值减小, M_s 值增加。可能的原因是 Nb 原子取代部分 V 原子后, M 位元素 p 轨道与过渡基团金属轨道之间的 d-p 轨道杂化发生变化^[36-37], 抑制 Fe-Fe 间耦合, 磁性 MAX 相的磁性减弱^[38-39]。M 位固溶体的原子排列更加多样化, 因此混乱程度增加, 畴壁运动阻力减小, H_c 降低。而 M_s 与磁性元素的晶格占据有关。固溶后, 自旋向上和自旋向下的磁矩

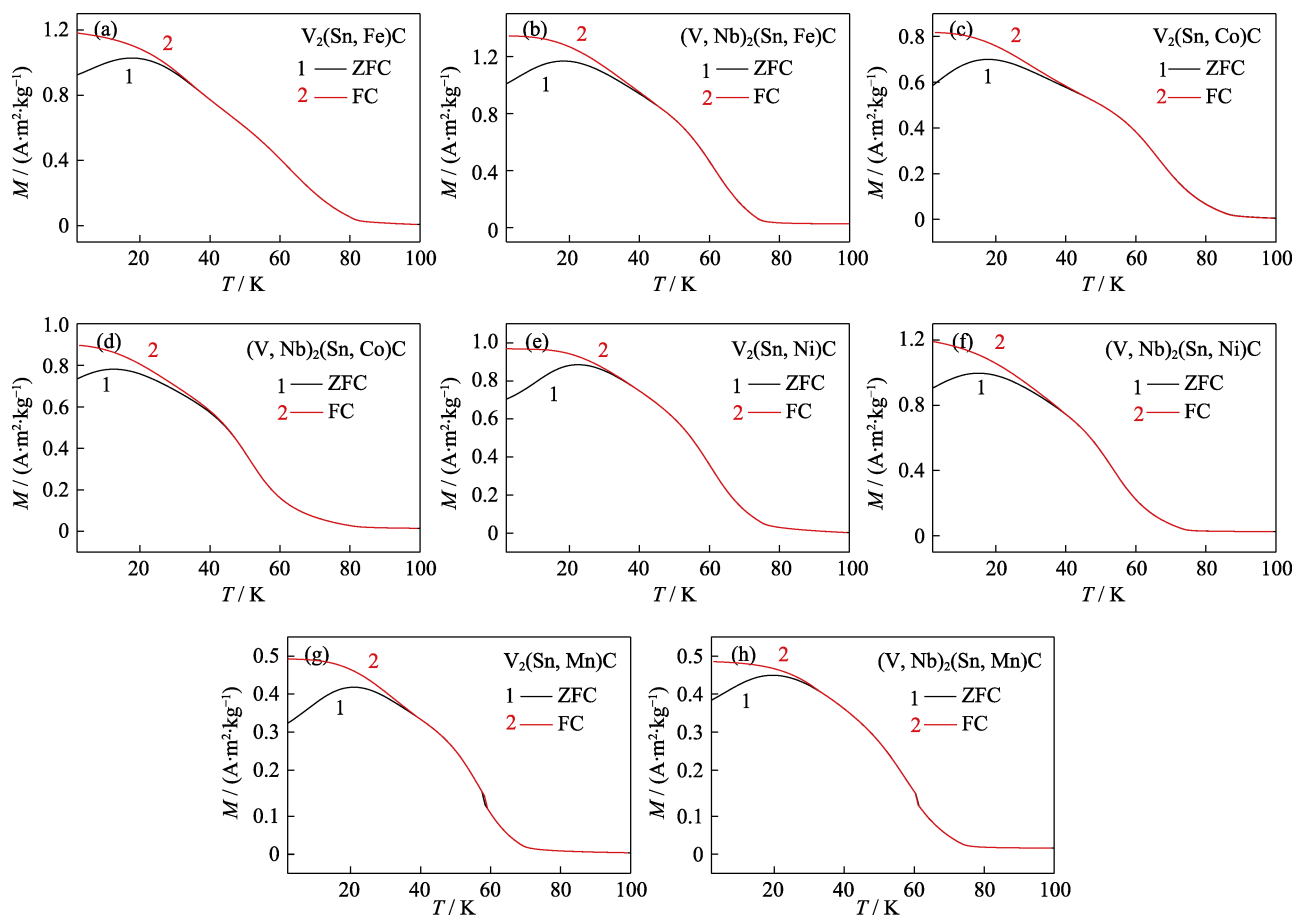


图 3 在 0.1 T 下, $V_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ 和 $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ ($\text{A} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 和 Mn) 在 2~100 K 范围内随温度变化的磁化 M - T 曲线

Fig. 3 Temperature dependent magnetization M - T curves for $V_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ and $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ ($\text{A} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ and Mn) at 0.1 T in the range of 2~100 K

差异较大, 最终导致 M_s 增大。为了更加充分证明上述规律, 本工作又对 $V_2(\text{Sn}, \text{A}')\text{C}$ 和 $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{A}')\text{C}$ ($\text{A}' = \text{Co}, \text{Ni}$ 和 Mn) 的磁性进行测试, 其结果如图 3(c~h) 与图 4(c~h) 所示。同样, 为了更加直观地对比 M 位固溶前后磁性的变化, 表 2 给出了 M 位固溶前后 $V_2(\text{Sn}, \text{A}')\text{C}$ 和 $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{A}')\text{C}$ 的磁性参数。

通过对比表 2 中其他 MAX 相固溶前后磁性参量, 首先看到四方率发生变化而导致居里温度变化, 还可以发现对于 $V_2(\text{Sn}, \text{Ni})\text{C}$ 、 $V_2(\text{Sn}, \text{Mn})\text{C}$, 在 M 位固溶 Nb 元素之后, 其 H_c 和 M_r 减小, M_s 增加, 与 $V_2(\text{Sn}, \text{Fe})\text{C}$ 的变化规律相一致, 造成相同变化规律的原因应该也与之相同。而对于 $V_2(\text{Sn}, \text{Co})\text{C}$, M 位固溶 Nb 元素之后 H_c 、 M_r 以及 M_s 的变化刚好与其他三者的变化规律相反。参照之前的报道, 这可能是由于含 Co 元素的 MAX 相在 M 位固溶 Nb 元素之后, Co 原子层 A 位表现出与 Fe 等不一样的磁性特征^[40], 除此之外, 可能会发生 Nb-Co-V 交换作用^[41-42], 增强了 MAX 相的磁性, 导致 H_c 和 M_r 增加, 但其原因需要进一步探索。

3 结论

本工作基于实验室前期对 $V_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ ($\text{A} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 和 Mn) MAX 相初步的磁性研究, 继续研究了 M 位固溶对 MAX 相磁性的影响。用熔盐法合成了一系列 M/A 位双固溶磁性 $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ ($\text{A} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 和 Mn) MAX 相, 成功将 Nb 元素固溶至 M 位。非磁性大半径原子 Nb 原子在 M 位固溶后, 晶胞常数 a 、 c 值增大, 体积膨胀, 居里温度与其比值 (c/a) 变化相关。除此之外, $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{Fe})\text{C}$ 、 $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{Ni})\text{C}$ 、 $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{Mn})\text{C}$ 相较于 M 位固溶 Nb 元素之前, 其 H_c 和 M_r 减小, M_s 增大。而 $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{Co})\text{C}$ 在 M 位固溶 Nb 元素之后的上述磁性参数的变化与之相反。A 位含 Fe、Co、Ni 和 Mn 的 MAX 相在 M 位固溶后表现出不同磁性变化规律, 进而表明 M 位固溶对 A 位含不同磁性元素的 MAX 相磁性存在不同的影响。本研究揭示了 M 位元素对 A 位含不同元素 MAX 相磁性的影响规律, 为调控 MAX 相磁性提供了新的思路。

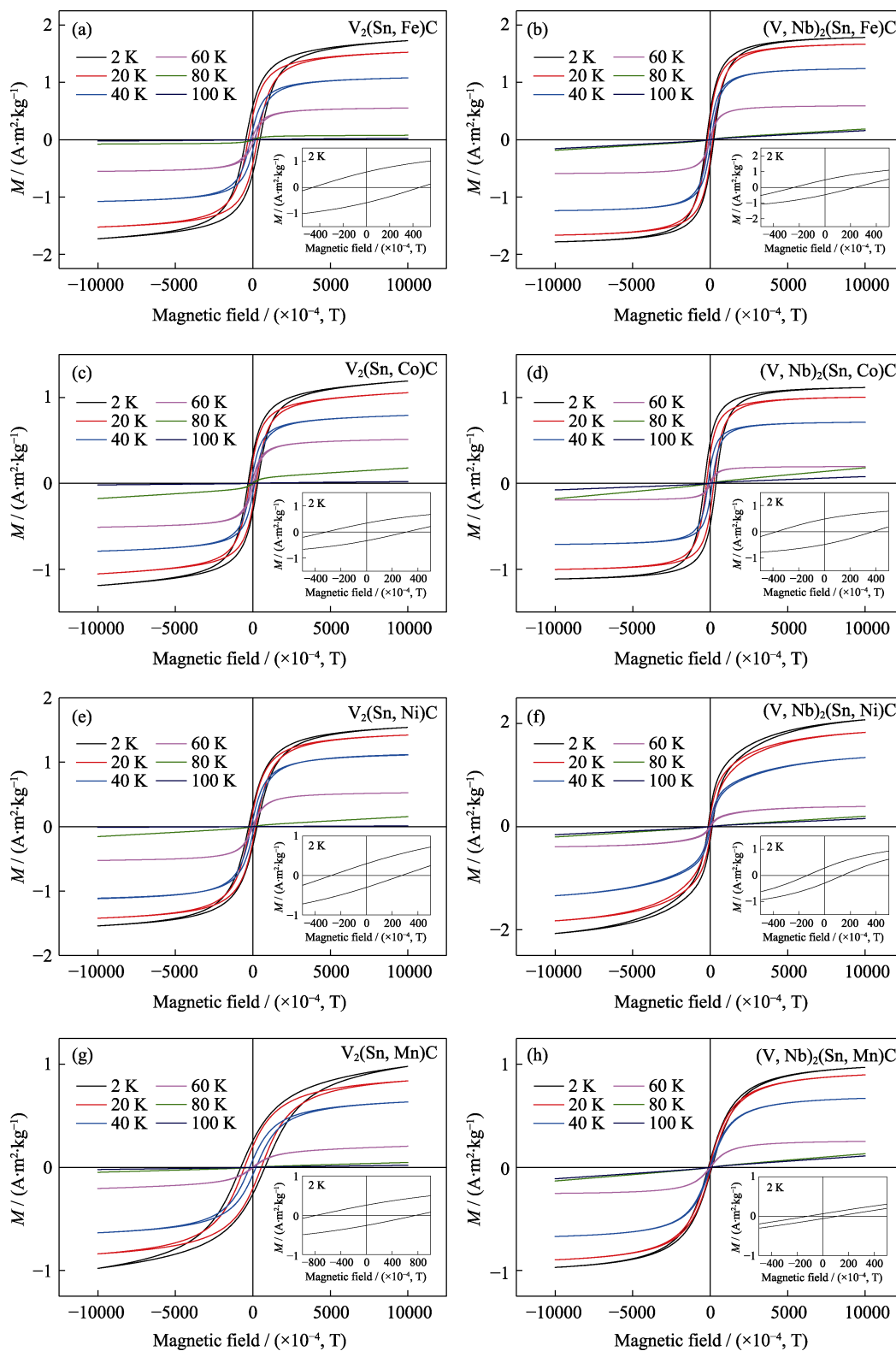


图 4 $V_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ 和 $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ ($\text{A}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 和 Mn) 在 $-1\sim 1\text{ T}$ 范围内的磁滞回线
 Fig. 4 Magnetic hysteresis loops of $V_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ and $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ ($\text{A}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ and Mn) at different temperatures in the range from -1 T to 1 T , respectively
 Colourful figures are available on website

表 2 $V_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ 与 $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ ($\text{A} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 和 Mn) 的磁性参数
 Table 2 Magnetic parameters of $V_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ and $(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ ($\text{A} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ and Mn)

MAX phase	T_C	2 K			20 K			40 K		
		H_c	M_r	M_s	H_c	M_r	M_s	H_c	M_r	M_s
$V_2(\text{Sn}, \text{Fe})\text{C}$	63	458	0.59	1.73	305	0.42	1.53	152	0.18	1.08
$(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{Fe})\text{C}$	63	238	0.48	1.79	174	0.37	1.67	73	0.14	1.24
$V_2(\text{Sn}, \text{Co})\text{C}$	66	314	0.34	1.19	224	0.26	1.05	113	0.12	0.79
$(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{Co})\text{C}$	53	378	0.49	1.11	240	0.33	1.00	134	0.17	0.71
$V_2(\text{Sn}, \text{Ni})\text{C}$	60	276	0.30	1.54	191	0.23	1.42	94	0.10	1.12
$(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{Ni})\text{C}$	53	140	0.29	2.07	96	0.19	1.83	45	0.07	1.34
$V_2(\text{Sn}, \text{Mn})\text{C}$	56	780	0.26	0.98	545	0.21	0.84	206	0.07	0.63
$(\text{V}, \text{Nb})_2(\text{Sn}, \text{Mn})\text{C}$	57	117	0.06	0.97	75	0.04	0.90	32	0.01	0.67

Note: T_C Unit: K; H_c Unit: $\times 10^{-4}$, T; M_r and M_s Unit: $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$

参考文献:

- [1] JEITSCHKO W, NOWOTNY H, BENESOVSKY F. Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase). *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 1963, **94(4)**: 672–676.
- [2] JEITSCHKO W, NOWOTNY H, BENESOVSKY F. Die H-phasen Ti_2TiC , Ti_2PbC , Nb_2InC , Nb_2SnC und Ta_2GaC . *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 1964, **95(2)**: 431–435.
- [3] BARSOUM M W. The $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, **28(1-4)**: 201–281.
- [4] BARSOUM M W, RADOVIC M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Annual Review of Materials Research*, 2011, **41(1)**: 195–227.
- [5] SUN Z M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *International Materials Reviews*, 2013, **56(3)**: 143–166.
- [6] RADOVIC M, BARSOUM M W. MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, 2013, **92(3)**: 20–27.
- [7] SHI S, ZHANG L, LI J. Ti_3SiC_2 material: an application for electromagnetic interference shielding. *Applied Physics Letters*, 2008, **93(17)**: 172903.
- [8] NG W H K, GNANAKUMAR E S, BATYREV E, et al. The Ti_3AlC_2 MAX phase as an efficient catalyst for oxidative dehydrogenation of *n*-butane. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57(6)**: 1485–1490.
- [9] ZHAO S, DALL'AGNESE Y, CHU X, et al. Electrochemical interaction of Sn-containing MAX phase (Nb_2SnC) with Li-ions. *ACS Energy Letters*, 2019, **4(10)**: 2452–2457.
- [10] INGASON A S, MOCKUTE A, DAHLQVIST M, et al. Magnetic self-organized atomic laminate from first principles and thin film synthesis. *Physical Review Letters*, 2013, **110(19)**: 195502.
- [11] INGASON A S, PETRUHINS A, DAHLQVIST M, et al. A nanolaminated magnetic phase: Mn_2GaC . *Materials Research Letters*, 2013, **2(2)**: 89–93.
- [12] LIN S, TONG P, WANG B S, et al. Magnetic and electrical/thermal transport properties of Mn-doped $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phase compounds $\text{Cr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaC}$ ($0 \leq x \leq 1$). *Journal of Applied Physics*, 2013, **113(5)**: 053502.
- [13] THORE A, DAHLQVIST M, ALLING B, et al. Magnetic exchange interactions and critical temperature of the nanolaminated Mn_2GaC from first-principles supercell methods. *Physical Review B*, 2016, **93(5)**: 054432.
- [14] INGASON A S, DAHLQVIST M, ROSÉN J. Magnetic MAX phases from theory and experiments; a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, **28(43)**: 433003.
- [15] BEI G, PEDIMONTE B J, FEY T, et al. Oxidation behavior of MAX phase $\text{Ti}_2\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x\text{C}$ solid solution. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96(5)**: 1359–1362.
- [16] NECHICHE M, GAUTHIER-BRUNET V, MAUCHAMP V, et al. Synthesis and characterization of a new $(\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x)(\text{Al}, \text{Cu})\text{C}_2$ MAX phase solid solution. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(2)**: 459–466.
- [17] 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)**: 3393–3401.
- [18] QU L, BEI G, STELZER B, et al. Synthesis, crystal structure, microstructure and mechanical properties of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_3\text{SiC}_2$ MAX phase solid solutions. *Ceramics International*, 2019, **45(1)**: 1400–1408.
- [19] MENG F L, ZHOU Y C, WANG J Y. Strengthening of Ti_2AlC by substituting Ti with V. *Scripta Materialia*, 2005, **53(12)**: 1369–1372.
- [20] LI Y, 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)**: 9198–9205.
- [21] HAMM C M, BOCARSLY J D, SEWARD G, et al. Non-conventional synthesis and magnetic properties of MAX phases $(\text{Cr}/\text{Mn})_2\text{AlC}$ and $(\text{Cr}/\text{Fe})_2\text{AlC}$. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5(23)**: 5700–5708.
- [22] FATHEEMA J, FATIMA M, MONIR N B, et al. A comprehensive computational and experimental analysis of stable ferromagnetism in layered 2D Nb-doped Ti_3C_2 MXene. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2020, **124**: 114253.
- [23] LI Y, LU J, LI M, et al. Multielemental single-atom-thick A layers in nanolaminated $V_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ ($\text{A} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) for tailoring magnetic properties. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, **117(2)**: 820–825.
- [24] XU Q, ZHOU Y, ZHANG H, et al. Theoretical prediction, synthesis, and crystal structure determination of new MAX phase compound $V_2\text{SnC}$. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, **9(4)**: 481–492.
- [25] BARSOUM M W, YAROSCHUK G, TYAGI S. Fabrication and characterization of M_2SnC ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ and Nb). *Scripta Materialia*, 1997, **37(10)**: 1583–1591.
- [26] TIAN W B, WANG P L, KAN Y M, et al. Cr_2AlC powders

- prepared by molten salt method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **461(1/2)**: L5–L10.
- [27] GUO X, WANG J, YANG S, *et al.* Preparation of Ti_3SiC_2 powders by the molten salt method. *Materials Letters*, 2013, **111**: 211–213.
- [28] WANG B, ZHOU A, HU Q, *et al.* Synthesis and oxidation resistance of V_2AlC powders by molten salt method. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2017, **14(5)**: 873–879.
- [29] MANOUN B, SAXENA S K, HUG G, *et al.* Synthesis and compressibility of $\text{Ti}_3(\text{Al},\text{Sn}_{0.2})\text{C}_2$ and $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C}_{0.5},\text{N}_{0.5})_2$. *Journal of Applied Physics*, 2007, **101(11)**: 113523.
- [30] SALIKHOV R, MESHKIAN R, WELLER D, *et al.* Magnetic properties of nanolaminated $(\text{Mo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_2\text{GaC}$ MAX phase. *Journal of Applied Physics*, 2017, **121(16)**: 163904.
- [31] BEGG B D, VANCE E R, NOWOTNY J. Effect of particle size on the room-temperature crystal structure of barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, **77(12)**: 3186–3192.
- [32] GRIFFITHS R B. Nonanalytic behavior above the critical point in a random ising ferromagnet. *Physical Review Letters*, 1969, **23(1)**: 17–19.
- [33] SHOEMAKER D P, RODRIGUEZ E E, SESHADRI R, *et al.* Intrinsic exchange bias in $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x \leq 1$) solid solutions. *Physical Review B*, 2009, **80(14)**: 144422.
- [34] MEHDAOUI B, PENA O, BAHOUT M, *et al.* Magnetic properties of the spinel system $\text{Mg}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2$). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2008, **47**: 143–147.
- [35] UCHINO K, SADANAGA E, HIROSE T, *et al.* Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, **72(8)**: 1555–1558.
- [36] ALI M A, HOSSAIN M M, HOSSAIN M A, *et al.* Recently synthesized $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{AlC}$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solutions: theoretical study of the effects of M mixing on physical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **743**: 146–154.
- [37] KRONIK L, JAIN M, CHELIKOWSKY J R. Electronic structure and spin polarization of $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. *Physical Review B*, 2002, **66(4)**: 041203.
- [38] KUMAR S, OJHA A K. Room temperature ferromagnetism in undoped and Mn doped t-ZrO₂ nanostructures originated due to oxygen vacancy and effect of Mn doping on its optical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, **169**: 13–20.
- [39] KUMAR S, LAYEK S, YASHPAL M, *et al.* Room temperature ferromagnetism in undoped and Mn doped CdO nanostructures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, **393**: 555–561.
- [40] MERINO I L C, FIGUEIREDO L C, PASSAMANI E C, *et al.* Study of the influence of Nb buffer layer on the exchange coupling induced at the Co/IrMn interface. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, **432**: 494–500.
- [41] DOSPIAL M, PLUSA D, ŚLUSAREK B. Study of the magnetic interaction in nanocrystalline Pr-Fe-Co-Nb-B permanent magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, **324(5)**: 843–848.
- [42] STAMOPOULOS D, ARISTOMENOPOULOU E, LAGOGIANNIS A. Co/Nb/Co trilayers as efficient cryogenic spin valves and supercurrent switches: the relevance to the standard giant and tunnel magnetoresistance effects. *Superconductor Science and Technology*, 2014, **27(9)**: 095008.