

中图分类号: TQ174
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 04-0217-14
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.04.002



磁性 MAX 相陶瓷研究进展

付 帅, 朱德贵, Salvatore Grasso, 胡春峰
西南交通大学 材料科学与工程学院, 成都 610031

摘要: MAX 相陶瓷综合了陶瓷材料和金属材料的诸多优点, 包括低密度、高模量、良好的导电/导热性能、优异的抗热震性能、抗损伤性能以及优良的抗高温氧化性能等, 已经获得研究者的广泛关注。近年来, 带有磁性的 MAX 相陶瓷相继被发现并被成功制备。本文结合国内外在该领域的发展现状, 重点介绍当前已被发现磁性 MAX 相陶瓷的合成和磁性特性。

关键词: MAX 相; 合成; 磁性

Research Progress of Magnetic MAX Phases Ceramics: A Review

FU Shuai, ZHU De-Gui, GRASSO S, HU Chun-Feng

School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China

Abstract: MAX phases ceramics combine many excellent properties of ceramic materials and metal materials, including low density, high modulus, good electrical and thermal conductivity, excellent thermal shock resistance, good damage tolerance, and excellent high temperature oxidation resistance, etc.. They have attracted more and more attentions of researchers. In recent years, MAX phases ceramics with magnetic characters have been discovered and synthesized successfully. Present paper focuses on the development status of these magnetic ceramics, and reviews the synthesis process and magnetic properties of the discovered magnetic MAX phases ceramics.

Keywords: MAX phases; Synthesis; Magnetic properties

收稿日期: 2018-07-14

收到修改稿日期: 2020-03-04

基金项目: 国家自然科学基金 (51741208)。

第一作者: 付 帅 (1995-), 男, 河北承德人, 硕士生。E-mail: shuaifu19@163.com。

通讯作者: 胡春峰 (1980-), 男, 河南永城人, 教授。E-mail: chfhu@live.cn。

MAX 相是一类三元层状碳化物和氮化物陶瓷材料的统称, 它们具有统一的化学式 $M_{n+1}AX_n$, 其中 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$; M 为过渡金属元素, A 为 IIIA 族或 IVA 族元素, X 为 C 原子或 N 原子^[1,2]。由于兼具陶瓷和金属的优良性能 (包括低密度、高模量、良好的导电/导热性能、优异的抗热震性能、抗损伤性能以及优良的抗高温氧化性能等), MAX 相具有广阔的应用前景^[3]。

2013 年, Ingason 等人^[4]首次通过实验合成出了磁性 MAX 相 $(Cr_{0.75}Mn_{0.25})_2GeC$ 单晶薄膜, 并对其进行了磁性分析。该化合物首先通过第一性原理计算进行预测, 根据晶格内的 Mn 原子浓度和 Cr/Mn 原子排列结构, 可以预见其各种磁性特性。所合成的薄膜在室温下就显示出了非常明显的磁信号^[4]。此后, 对于磁性 MAX 相陶瓷的探索开始变成一个热点研究方向, 包括对已知的 MAX 相进行磁性分析以及合成出新型的磁性 MAX 相。到目前为止, 已经合成出的具有磁性的 MAX 相主要有 $(V,Mn)_2AlC$ 、 $(V,Mn)_3GaC_2$ 、 Cr_2AlC 、 $(Cr,Mn)_2AlC$ 、 Cr_2GeC 、 $(Cr,Mn)_2GeC$ 、 Mn_2GaC 、 $(Cr,Mn)_2GaC$ 、 $(Mo,Mn)_2GaC$ 等。

本文从磁性 MAX 相的合成、磁性分析等方面介绍磁性 MAX 相的研究进展, 总结了该领域的当前发展现状, 并展望了未来的研究方向。

1 Cr_2AlC 的合成及磁性分析

1.1 Cr_2AlC 的合成

Cr_2AlC 块体样品可以通过热等静压烧结方法合成^[5], 以铬粉 ($< 50 \mu m$, 纯度 99.8%; Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe, Germany)、铝粉 (100 mesh ~ 325 mesh, 纯度 99.5%; Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe, Germany)、石墨粉 ($< 40 \mu m$, Chemwatch) 为原料, 以 Cr:Al:C = 2:1.1:1 的摩尔比进行配料, 多加 10% 的铝粉是为了弥补加热过程中铝蒸发造成的损失。随后, 用球磨方法混料 3h。在 10^{-4} Torr 真空下, 对混好的料进行密封并放置于热等静压炉中烧结, 所加压力为 50 MPa, 以 $30^\circ C/min$ 的升温速率升温到 $1450^\circ C$ 然后保温 24 h, 再以 $30^\circ C/min$ 的降温速率进行冷却。随后将样品从密封的容器中取出, 并用金刚石砂轮切割整形。

1.2 Cr_2AlC 的磁性分析

首先对 Cr_2AlC 粉末样品进行中子衍射分析, 在 1.8 K ~ 299 K (室温) 之间的九个不同温度对获得的粉末状 Cr_2AlC 样品进行表征, 所得结果如图 1 所示。从图中可以发现除了一个峰位外, 所有观测到的峰位均与 Cr_2AlC 相匹配。而所多出的峰位 (图 1 中星号所示) 通过分析是 Cr_2Al (103) 晶面的衍射峰。因此可以得出结论, Cr_2AlC 在所探测温度范围内并未显示任何长程有序的磁性。更确切地说, 如果存在的话, Cr 的磁矩不会超过 $0.1\mu_B \sim 0.2\mu_B$ ^[5]。

然后, 利用超导量子干涉装置对 Cr_2AlC 进

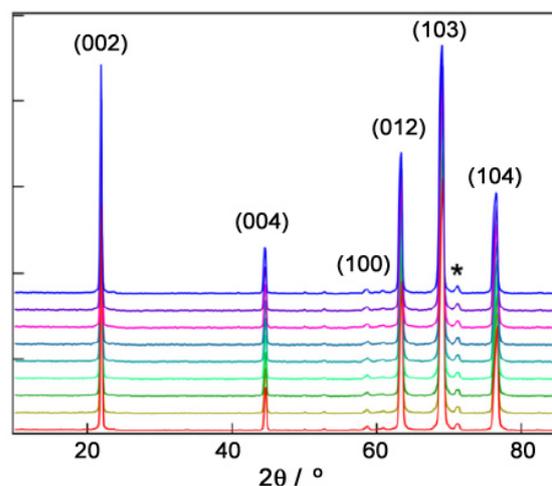


图 1 在 1.8 K, 20 K, 40 K, 60 K, 70 K, 80 K, 100 K, 200 K 和 299 K 下 Cr_2AlC 的中子粉末衍射图 (从底部到顶部)。星号表示少数相 Cr_2Al 的峰^[5]

Figure 1 Experimental Cr_2AlC neutron powder diffraction patterns recorded (bottom to top) at 1.8 K, 20 K, 40 K, 60 K, 70 K, 80 K, 100 K, 200 K and 299 K. The spectra have been vertically shifted for clarity. The asterisk indicates the peak from the minority phase Cr_2Al ^[5]

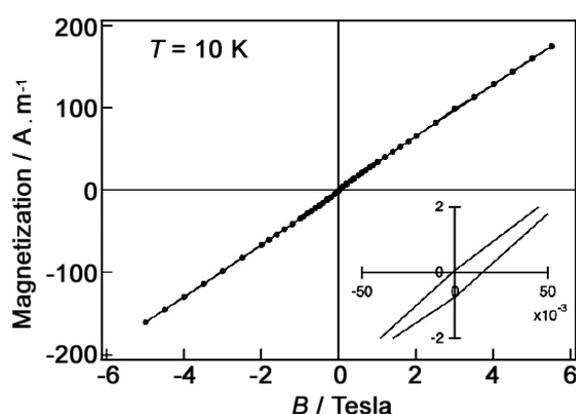


图2 超导量子干涉仪在 10 K 下测量含有少量 Cr_2Al 的 Cr_2AlC 样品磁化曲线 [插图显示 $M(0) \neq 0$]^[5]

Figure 2 Magnetization curve obtained from superconducting quantum interference device measurements at 10 K for a Cr_2AlC sample containing a small amount of Cr_2Al minority phase. Inset: zoom around the origin showing that $M(0) \neq 0$ ^[5]

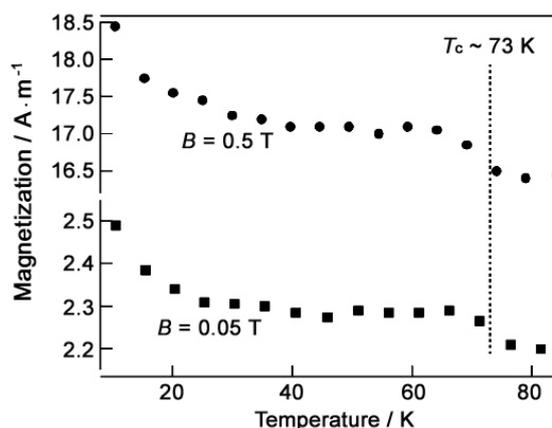


图3 0.5 T (顶部) 和 0.05 T (底部) 磁场下磁化强度与温度关系 (垂直虚线表示估计的居里温度)^[5]

Figure 3 Magnetization as a function of temperature curves for an applied external field of 0.5 T (top) and 0.05 T (bottom). The vertical dashed line denotes the estimated Curie temperature^[5]

行磁性序列研究。图 2 为通过 SQUID 磁力计在 10 K 温度下和 ± 5 T 磁场范围内所测得 Cr_2AlC 的磁化曲线, 结果显示在所有探测温度下, 磁化曲线均具有基本相同的正斜率, 而 $M(B=0)$ 则略有不同 (见图 2 中的插图)。因此, 斜率可以归因于反铁磁性分量, 非零截距归属于铁磁性分量。这种双磁结构在图 3 中也可以观察到。图 3 是在两个施加磁场值 (0.05 T 和 0.5 T) 作用下的 $M-T$ 图: 在这两种情况下观察到磁化强度在大约 73 K 以下波动。分析结果表明 Cr_2AlC 对磁化强度的贡献很小, 只有总值的 10% 左右, 这意味着由 Cr 原子携带的磁矩非常小, 对应于中子衍射光谱上的无长程磁性排序现象。

以上分析表明 Cr_2AlC 具有微弱的铁磁性, 而 Cr 原子铁磁性的估算值为 $0.002 \mu_B$, 远低于预测值。 Cr_2AlC 没有长程磁性排序, 居里转变温度为 $73 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$ 。

2 $(\text{Cr},\text{Mn})_2\text{AlC}$ 的制备及磁性分析

2.1 $(\text{Cr},\text{Mn})_2\text{AlC}$ 的制备

Mockute 等人^[6]利用磁控溅射技术第一次合成出了 $(\text{Cr},\text{Mn})_2\text{AlC}$ 薄膜, 其具体的化学成分是单相的 $(\text{Cr}_{0.84}\text{Mn}_{0.16})_2\text{AlC}$ 。同时, 在电弧沉积膜中也发现了 $(\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2\text{AlC}$, 这是迄今为止所发现的锰元素在 Cr_2AlC 中的最大固溶量。随后, Mockute 等人继续进行了 $(\text{Cr},\text{Mn})_2\text{AlC}$ 块体的合成, 以铬粉 (纯度 99%; ~ 325 mesh)、锰粉 (纯度 99.3%; ~ 325 mesh)、铝粉 (纯度 99.5%; ~ 325 mesh)、石墨粉 (纯度 99%; ~ 300 mesh) 为原料, 分别以 $\text{Cr}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{C} = 2:0:1.3:1$ 、 $1.8:0.2:1.3:1$ 、 $1.6:0.4:1.3:1$ 、 $1.2:0.8:1.3:1$ 、 $0.8:1.2:1.3:1$ 和 $0.4:1.6:1.3:1$ 的摩尔比进行配料, 将原料混合均匀后, 先进行 400 MPa 的冷压, 随后在氩气保护下加热至 1400°C 并保温 1 h。为了能够得到完全致密的 $(\text{Cr},\text{Mn})_2\text{AlC}$ 样品, 也将 $\text{Cr}:\text{Mn} = 1.8:0.2$ 的样品利用真空热压炉进行烧结, 在 39 MPa 压力下升温至 1400°C 并保温 3 h。

2.2 $(\text{Cr},\text{Mn})_2\text{AlC}$ 的磁性分析

Mockute 等人^[6]对磁控溅射合成的 $(\text{Cr},\text{Mn})_2\text{AlC}$ 薄膜进行了磁性研究, 发现 $(\text{Cr}_{0.84}\text{Mn}_{0.16})_2\text{AlC}$

具有明显的磁性信号; 磁化强度在 5 K ~ 280 K 温度范围内没有变化, 表明与其他得到研究的磁性 MAX 相比, 它具有非常高的转变温度。并且, 在 M/H 退磁曲线上并未出现磁滞现象, 说明其为软磁性材料。

在合成的 $(\text{Cr,Mn})_2\text{AlC}$ 块体中, Mn 在 Cr_2AlC 中达到的最大固溶度为 $3 \text{ at}\% \pm 1 \text{ at}\%$, 所对应的 MAX 相组成为 $(\text{Cr}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})_2\text{AlC}$, 其晶格参数为 $a = 2.86 \text{ \AA}$ 、 $c = 12.82 \text{ \AA}$; 磁性表征结果显示, 该材料在 2 K ~ 300 K 温度范围内并未出现磁性转变以及任何的铁磁性迹象。

3 Cr_2GeC 的制备及磁性分析

3.1 Cr_2GeC 的制备

Amimi 等人^[7]进行了 Cr_2GeC 块体的合成, 以铬粉 (纯度 99%, 325 mesh; Alfa Aesar, Ward Hill, MA)、锆粉 (纯度 99%, 325 mesh; Cerac, Milwaukee, WI)、石墨粉 (纯度 99.0%, 300 mesh; Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 为原料, 按 $\text{Cr}:\text{Ge}:\text{C} = 2:1:1$ 的摩尔比进行配料。对粉体球磨 24 h 后, 在 180°C 温度下真空干燥 24 h。然后将混好的粉体利用石墨箔包裹放入石墨模具中, 随后在配备石墨发热体的热压炉中进行真空烧结。以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1350°C 并保温 6 h, 当温度达到 600°C 时施加 45 MPa 压力, 并保持此压力直至烧结结束。经对烧结后的样品进行 XRD 分析, 并未观察到任何杂质峰, 表明所制得的样品为单相。

Eklund 等人^[8]利用磁控溅射技术合成出了 Cr_2GeC 薄膜, 实验采用元素 Cr (纯度 99.95%)、Ge (纯度 99.999%) 和石墨 (纯度 99.999%) 靶沉积到 Al_2O_3 (0001) 衬底上制备出所需的样品。首先使用外延 TiN (111) 籽晶在 Al_2O_3 (0001) 衬底上进行沉积, 然后将衬底在丙酮中超声脱脂, 随后放入乙醇中静置 5 min。溅射气体为氩气, 压力约为 0.3 Pa, 基底压力要低于 $5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$; 将靶 (直径 75 mm) 布置在共焦磁控管簇上并位于距基底 18 cm 处, 该基底安装在旋转样品架上。Cr 和 C 靶以直流功率控制模式运行, 而 Ge 靶用射频溅射。膜沉积 30 min 后, 其厚度约为 190 nm。

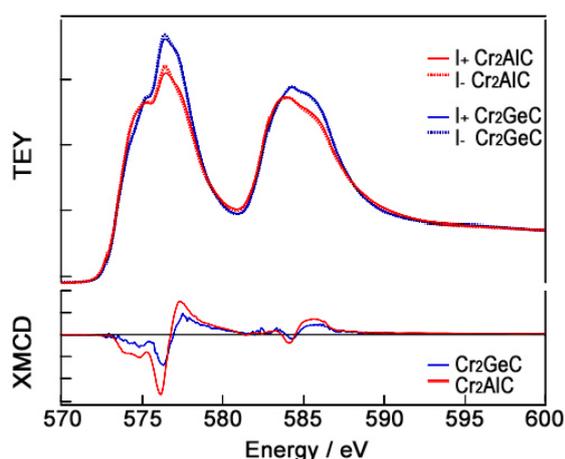


图 4 上部: XAS 实验 $\text{Cr } L_{23}$ 光谱在温度为 4.2 K、施加的磁场 $B = \pm 6 \text{ T}$ 下所记录的 Cr_2AlC (红色) 和 Cr_2GeC (蓝色) 薄膜的 $I_+(\omega)$ 和 $I_-(\omega)$; 下部为相关的 XMCD 信号^[9]

Figure 4 Top: experimental XAS $\text{Cr } L_{23}$ spectra $I_+(\omega)$ and $I_-(\omega)$ of the Cr_2AlC (red) and Cr_2GeC (blue) thin films recorded at 4.2 K for an applied magnetic field $B = \pm 6 \text{ T}$. Bottom: related XMCD signals^[9]

3.2 Cr_2GeC 的磁性分析

Jaouen 等人^[9]利用磁控溅射方法合成出了 Cr_2GeC 薄膜, 并对其进行了磁性分析。在 Soleil/DEIMOS 光束线上进行 $\text{Cr } L_{23}$ 的 X 射线磁性圆二色谱 (X-ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD) 实验, XMCD 信号是 $I_+(\omega)$ 和 $I_-(\omega)$ 之间强度的差值, 其中 I_+ (I_-) 分别表示针对朝向反平行磁场 B 行进的顺时针 (逆时针) 偏振光束的 X 射线吸收光谱 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) 强度。在液态氦温度 (4.2 K) 下以总电子产额 (Total Electron Yield, TEY) 模式测量 $\text{Cr } L$ 边缘处的 XAS 光谱。在垂直于样品表面、平行于样品 c 轴并且沿着 X 射线束传播的方向, 施加 6 T 的磁场。为了去除任何潜在的伪影, 所施加的磁场方向在每六对光谱间进行一次反转。 Cr_2AlC 和 Cr_2GeC 的 $\text{Cr } 2p \{3/2, 1/2\}$ $I_+(\omega)$ 和 $I_-(\omega)$ 的 XAS 和 XMCD 光谱, 是根据累计的

24 个 XAS 光谱的平均值得出的, 如图 4 所示。图 4 表明: 在 Cr_2GeC 样品中 Cr 原子在低温下携带净磁矩。

4 $(\text{Cr,Mn})_2\text{GeC}$ 的制备及磁性分析

4.1 $(\text{Cr,Mn})_2\text{GeC}$ 的制备

Liu 等人^[10]通过固相反应法合成出了 $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GeC}$ ($0 \leq x \leq 0.25$)。以铬粉 (纯度 99.9%; 100 mesh)、锰粉 (纯度 99.9%; 200 mesh)、锆薄片 (纯度 99.999%; 6 mm ~ 20 mm 厚的小薄片)、石墨粉 (纯度 99.95%; 200 mesh) 为原料, 按照所需比例进行混料, 并密封在真空石英管中进行烧结; 烧结制度为升温至 950°C 保温 12 h, 随后继续升温至 1000°C 保温 48 h。图 5 为所制备的 $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GeC}$ 材料 XRD 图谱, 其中主相被确定具有类似于 Cr_2AlC 结构 (Cr_2GeC 是属于 Cr_2AlC 型晶体结构的 MAX 相), 表明已经成功地将锰固溶到了 Cr_2GeC 中, 并且 x 的值可以达到 0.25。当 $x = 0.2$ 时开始出现杂质相, 主要为 $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$, 说明 Mn 在 Cr_2GeC 中的最大固溶量为 0.25。

4.2 $(\text{Cr,Mn})_2\text{GeC}$ 的磁性分析

Liu 等人^[10]通过使用安装在京都大学材料

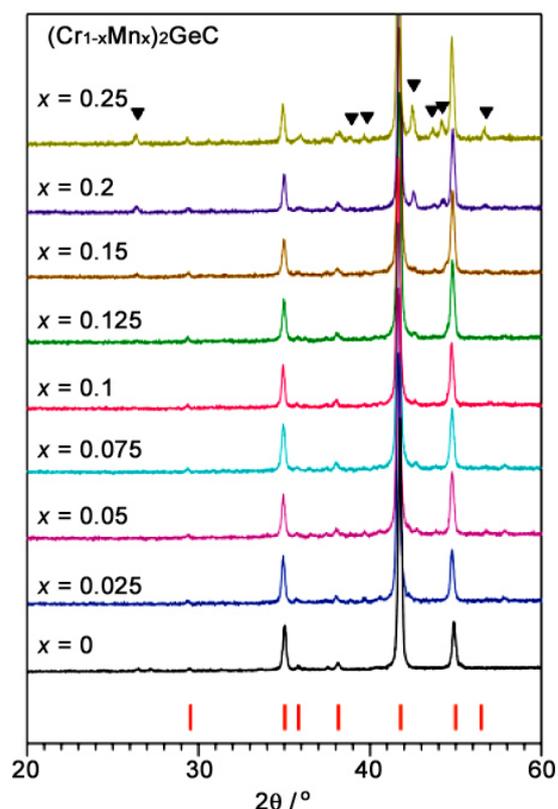


图 5 $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GeC}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 室温 XRD 图谱 (实心箭头所标记的是 $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ 的衍射峰, 垂直线条表示纯 Cr_2GeC 的峰位)^[10]

Figure 5 Examples of room-temperature XRD profiles of $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GeC}$ ($0 \leq x \leq 0.25$). Close arrowheads represent diffractions from $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$. Vertical bars stand for peak positions expected for pure Cr_2GeC with the Cr_2AlC structure^[10]

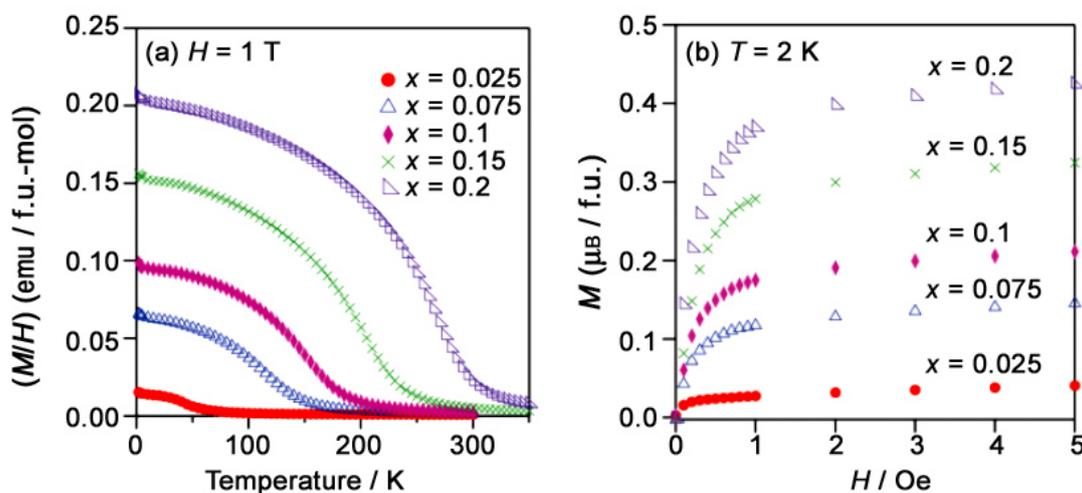


图 6 (a) 在 1 T 下测量得到磁化强度温度依赖性; (b) 在 2 K 的磁化曲线^[10]
Figure 6 (a) Examples of temperature dependencies of the magnetization measured at 1 T and (b) magnetization curves at 2 K^[10]

科学研究中心的 SQUID 磁力计 (MPMS, Quantum Design), 在 2 K ~ 350 K 温度范围内和 5 T 的磁场下测量了 $(\text{Cr},\text{Mn})_2\text{GeC}$ 的磁性。图 6 (a) 和 (b) 分别显示了掺杂 Mn 的 Cr_2GeC 在 1 T 磁场和 2 K 温度下所测得的磁化曲线。掺杂锰的 Cr_2GeC 表现出铁磁性, 并且随着锰掺杂量的增大, 居里温度 T_C 和自发磁化强度 p_s 均会增加。考虑到杂质相 $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ 的存在可能会影响到磁性测量结果, 但 $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ 的磁化强度最大为 7 emu/g, 即使我们假设 $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ 的含量为 10%, 其对 $(\text{Cr}_{0.80}\text{Mn}_{0.20})_2\text{GeC}$ 磁化强度的贡献也要小于 3%。因此, 我们可以有把握地得出结论: 掺杂 Mn 的 MAX 相具有铁磁性。其中 T_C 和 p_s 几乎与 Mn 浓度成比例增加, 在 $x = 0.2$ 时 T_C 接近于室温, 与单晶薄膜测试结果一致^[4]。

5 Mn_2GaC 的制备及磁性分析

5.1 Mn_2GaC 的制备

Ingason 等人^[11]首先利用 VASP 软件进行基于密度泛函理论的第一性原理计算, 确定了 Mn_2GaC 的稳定性, 并随后进行了 Mn_2GaC 薄膜的合成^[12]。 Mn_2GaC 是 MAX 相家族中第一个由 Mn 完全占据 M 位置的 MAX 相^[13]。

Mn_2GaC 薄膜通过装有元素靶的三共焦源磁控溅射外延 (Magnetron Sputtering Epitaxy, MSE) 技术沉积制备, 三种靶材为碳靶 (纯度 99.99%)、锰靶 (纯度 99.95%) 和镓靶 (纯度 99.99995%)^[14]。由于 Ga 的熔点 (29°C) 较低, 需将靶材放置在一个专门设计的不锈钢坩埚中, 随后把适量镓锭融化到坩埚中冷却并固化, 然后引至沉积系统。Ga 靶在等离子体的加热下融化, 并在整个沉积过程中保持液体形态。超高真空 (Ultra High Vacuum, UHV) 系统中的基础压力在沉积之前要小于 5×10^{-9} Torr,

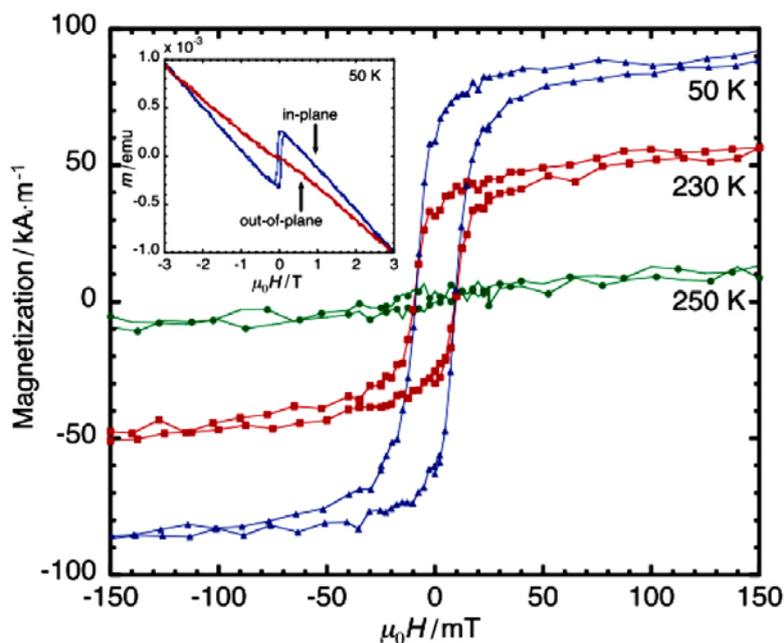


图 7 使用 VSM 在 3 个不同温度下测得的低场磁化强度。在 $T = 230$ K 及以下温度都可以观察到铁磁响应。基板的抗磁响应已经被减去 (插图: 在 50 K 时平面内和平面外的磁矩 m , 包括基板的反磁性贡献。可观察到平面内的易磁化轴)^[11]

Figure 7 The low field magnetization measured with VSM for three different temperatures. A FM response is seen up to and including $T = 230$ K. The diamagnetic response of the substrate has been subtracted. Inset: The in-plane and out-of-plane magnetic moment m at 50 K, including the diamagnetic contribution from the substrate. An in-plane magnetic easy axis is observed^[11]

在沉积期间通入压力为 4.5 mTorr 的氩气。所使用的 MgO (111) 衬底在丙酮、乙醇和异丙醇的超声波浴中清洗 10 min, 然后在 550°C 保温 60 min 以确保温度分布均匀。通过调节靶位电流, 将 Mn 和 C 的溅射速率控制在 2:1 的比例。

5.2 Mn₂GaC 的磁性分析

在 50 K ~ 250 K 温度范围内, 用振动样品磁强计 (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) 测量样品的磁响应, 在平行和垂直于薄膜的平面施加磁场, 平面内的低磁场响应如图 7 所示。在 230 K 下可以观察到清晰的磁滞现象, 表明该薄膜在该温度范围内是铁磁性; 在 50 K 时, 每个 Mn 原子的饱和磁矩为 (5 T) $m_s = 0.29 \mu_B$, 剩余磁矩为 $m_r = 0.15 \mu_B$ 。其矫顽磁场 $H_c = 9$ mT, 与温度无关。随着施加于膜垂直方向磁场的增大, 磁响应变化缓慢, 没有观察到剩磁或矫顽磁场, 如图 7 中的插图所示。这表明易磁化轴位于薄膜平面内, 对应铁磁性薄膜的典型特征。

尽管观察到明显的磁响应, 但在 5 T 下测得的磁矩远低于理论计算值, 其计算值接近于 $1.6 \mu_B/\text{Mn}$ 。这表明磁矩的排序实际上比理想的铁磁体更复杂。事实上, 更加复杂的非线性磁性排列在早期工作中就已被发现, 例如在 FeNi 因瓦合金中, 铁磁性和逆铁磁性状态在能量上接近^[15]; 纯锰也显示复杂的磁性基态^[16]。应该指出的是, 在 XRD 分析中检测到的微量 Mn₃GaC 作为这些磁性特征来源的观点可以被否定^[17,18]。

磁性测量结果表明 Mn₂GaC 具有铁磁性, 在 50 K ~ 230K 温度范围内出现一个没有剩磁排列的急剧转变, 表明该相可能属于一个由温度或者磁场驱动的磁转变材料, 这种转变的原因可能是由于不同磁序的稳定性退化。如此急剧转变的材料显示出磁热效应, 可用于高效制冷技术^[19,20]。另外, 由于 Mn₃GaC 的存在, 还需对 Mn₂GaC 的磁性进行更仔细的研究^[17,21–23]。

6 (Cr,Mn)₂GaC 的制备及磁性分析

6.1 (Cr,Mn)₂GaC 的制备

Mockuté 等人^[6]制备了 (Cr,Mn)₂GaC 块体, 由于镓的熔点低 (29°C), 不能与其余三种元素粉末有效混合, 因此使用了特殊的合成装置。先将 Cr、Mn 和石墨的初始粉末混合均匀, 置于圆柱形氧化铝坩埚中, 随后将 Ga (纯度 99%; Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 颗粒置于顶部并熔化, 使液态的镓浸入到下层粉末中。将装有粉末的坩埚进行抽真空处理, 在 140°C 条件下脱气 10 h, 然后将其放入真空管中进行烧结。以 15°C/min 的速率升温至 975°C, 并在该温度下保温 24 h。此研究对 5 种 (Cr,Mn)₂GaC 样品进行了合成, 其 Cr:Mn:Ga:C 的摩尔比分别为 2:0:1:1、1.5:0.5:1:1、1:1:1:1、0.5:1.5:1:1 和 0:1:1:1。通过对所得相进行 X 射线衍射分析 (XRD)、透射电子显微镜分析 (TEM) 及能谱分析 (EDS), 最终确定 Mn 原子在 Cr₂GaC 中的最大固溶度为 15 at%, 所对应的相为 (Cr_{0.7}Mn_{0.3})₂GaC。

此外, Petruhins 等人^[24]通过使用装有三个元素靶的磁控管溅射外延 (MSE) 技术合成出了 (Cr_{0.5}Mn_{0.5})₂GaC 薄膜。三个元素靶分别为: 碳 (纯度 99.99%)、50:50 at% 复合物铬/锰 (纯度 99.95%) 和镓 (纯度 99.9999%)。沉积室中的基础压力低于 5×10^{-9} Torr, 所充氩气压力为 4.5 mTorr。对于锰和碳, 使用 3 inch 靶材, 放置于相对于衬底法线 35°角位置, 距离为 180 mm; 将镓制备成 2 inch 的溅射靶^[25], 并且将其直接放置在衬底下 (在轴上) 180 mm 距离处。溅射靶材以恒定电流模式运行, 并分别设定 Cr:Mn:Ga:C = 2:1:1 为校准室温通量, 然后对工艺设定点进行微调, 以在合成温度下优化所得膜的成分。分别在 MgO (111)、Al₂O₃ (0001) 和 4H-SiC (0001) 衬底上生长了外延 (Cr_{0.5}Mn_{0.5})₂GaC 薄膜, 所得薄膜较为光滑, 通过分析其 X 射线反射干涉条纹, 测得薄膜厚度可达 100 nm。经透射电

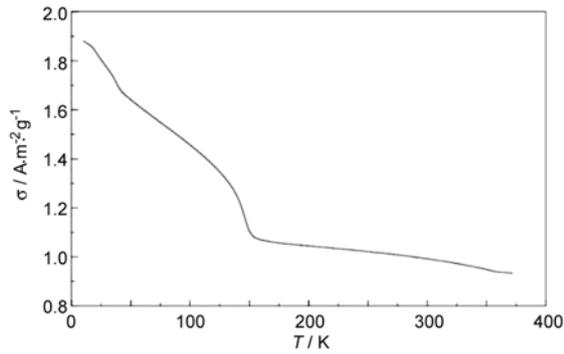


图 8 (Cr_{0.7}Mn_{0.3})₂GaC 样品的比磁矩随温度的变化关系曲线^[6]

Figure 8 Specific magnetic moment as a function of temperature for the (Cr_{0.7}Mn_{0.3})₂GaC sample^[6]

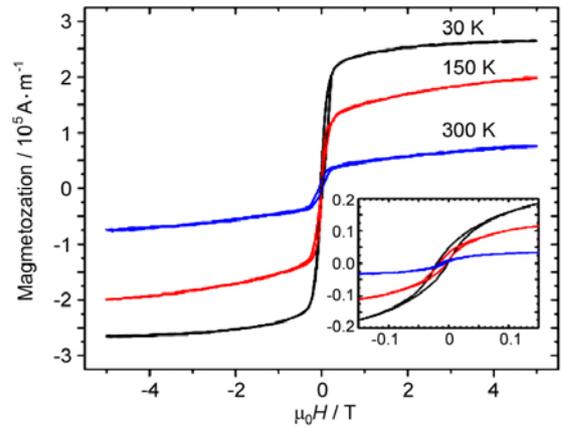


图 9 在 30 K、150 K 和 300 K 下测得的磁化强度与磁场的关系 (插图为放大的低磁场区域)^[24]

Figure 9 In-plane magnetization vs magnetic field measured at 30 K, 150 K and 300 K (the inset expands the low-field region)^[24]

子显微镜分析, 证实了其较高的结晶质量以及 (Cr_{0.5}Mn_{0.5})₂GaC 的存在。

6.2 (Cr,Mn)₂GaC 的磁性分析

Mockuté 等人^[6]采用振动样品磁强计测量了样品的磁响应, 其中 VSM 表征在物理性质测量系统 Quantum Design 中进行。(Cr_{0.5}Mn_{0.5})₂GaC 在测量磁性之前先用浓 HCl (37 wt%) 处理以溶解杂质相, 提高相的纯度, 减小磁性测量的误差。

Cr₂GaC 的温度敏感性测量结果表明它是泡利顺磁体^[26]。理论计算表明 Cr₂GaC 的磁基态为反铁磁性^[19,23]。图 8 给出了经 HCl 处理的 (Cr,Mn)₂GaC 样品在 0.05 T 磁场下、10 K~370 K 温度范围内由 VSM 确定的比磁矩。在 153 K 时观察到相对较大且突变的磁化强度, 在 38 K 观察到较小的变化。由于这些温度不同于 Cr-Mn-Ga-C 系统中任何已知磁相的磁转变温度 [例如 Mn₂Ga (690 K)、Mn₃Ga (743 K)^[27]、Mn₈Ga₅ (210 K)、MnGa₆ (420 K)、MnGa₄ (453 K)、Mn₂Ga₅ (451 K)、Mn₃Ga₅ (63 K) 或

Mn₇Ga₆ (480 K)], 因此可以推断 (Cr,Mn)₂GaC 为磁性相。Tao 等人^[28]所报道的 (Cr,Mn)₂GeC 体系中的类似现象也进一步支持了这一结论。

Petruhins 等人^[24]在 30 K ~ 300 K 温度范围内利用振动样品磁强计测量了沉积在 MgO 上的薄膜面内的磁响应。图 9 显示了所测得的等温磁化曲线。薄膜在施加的低磁场下显示出铁磁响应 (见插图)。然而随着磁场的增加, 磁化持续升高, 并且即使在 5 T 磁场下、50 K 以上的温度也未达到饱和。磁化的温度依赖性用 5 T 时每个 M 原子 (Cr + Mn) 的净磁矩 m_{5T} 表示, 用每个 M 原子的剩余磁矩表示剩余磁化强度, 如图 10 所示。随着温度的升高, 两者都逐渐减少, 并且看不到明显的磁转变, 说明磁性转变温度显然要高于室温 (300 K)。 m_{5T} 的计算值为 0.19 μ_B 每 M 原子, 剩余磁矩为 0.004 μ_B 每 M 原子, 矫顽磁场

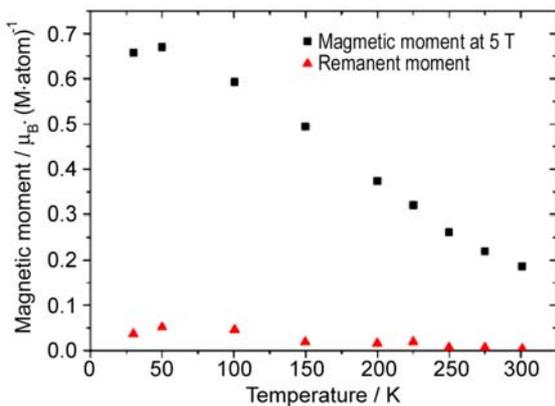


图 10 5 T 时计算的净磁矩平均值和净剩余磁矩平均值与温度的对应关系

(以 MAX 相中每个 M 原子的 μ_B 表示)^[24]

Figure 10 Average calculated net magnetic moment at 5 T and the average net remanent moment, expressed in μ_B per M atom in the MAX phase, versus temperature^[24]

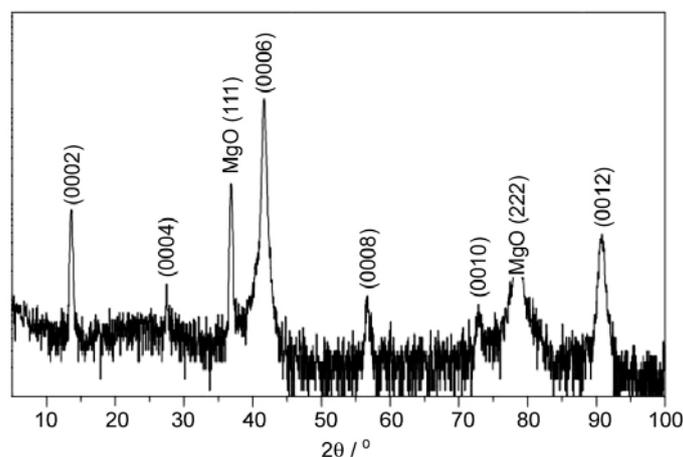


图 11 在 MgO (111) 衬底上生长的 $(\text{Mo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_2\text{GaC}$ 薄膜的 XRD 图谱^[29]
Figure 11 XRD pattern of the $(\text{Mo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_2\text{GaC}$ thin film grown on MgO (111) substrate^[29]

为 8 mT; 在 30 K 测量的 m_{5T} 为 $0.67 \mu_B$ 每 M 原子, 该值似乎就是饱和磁化强度。在 30 K 时, 剩余磁矩为 $0.036 \mu_B$, 矫顽磁场为 12 mT。值得指出的是, 在 50 K 时似乎也达到了饱和磁化强度, 在实验误差内具有相似的 m_{5T} 值。剩磁和 5 T 磁化的非常规温度依赖性, 没有明确的磁性转变温度以及较大的饱和磁场, 均表明不存在简单的共线铁磁排序。

7 $(\text{Mo},\text{Mn})_2\text{GaC}$ 的制备及磁性分析

7.1 $(\text{Mo},\text{Mn})_2\text{GaC}$ 的制备

Meshkian 等人^[29]利用直流磁控溅射法沉积得到了 $(\text{Mo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_2\text{GaC}$ 薄膜, 直流磁控溅射装备有 Ga 和 C 两种元素靶材及 Mo 和 Mn 的复合靶材 (原子浓度比为 1:1), 采用先前开发^[14]的用于液体靶 (Ga) 的溅射方法进行合成。在沉积之前, 沉积室基础压力为 3×10^{-8} Torr, 溅射氩气压力为 4.5 mTorr。选用 MgO (111) 衬底进行沉积, 沉积前衬底在丙酮、乙醇和异丙醇中分别超声清洗 10 min, 然后进行退火除去样品表面的杂质, 并使温度分布均匀。当温度为 530°C 时, 在 MgO (111) 衬底上合成出了纯净的 $(\text{Mo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_2\text{GaC}$ 薄膜。图 11 所示的 XRD 谱图上标注出了代表薄膜基面 (000 l) 的衍射峰, 表明薄膜沿着基面外延生长。

7.2 $(\text{Mo},\text{Mn})_2\text{GaC}$ 的磁性分析

在 3 K ~ 300 K 温度范围内使用 VSM 以 5 T 的磁场测量较厚薄膜 (厚度约 450 nm) 的平面内磁响应, 其结果如图 12 所示。结果显示出了铁磁响应, 最高温度可达 150 K。在 3 K 时, 矫顽磁场 H_c 为 0.06 T, 这是迄今为止在 MAX 相中观察到的最大值。在磁滞区域之上, 随着施加

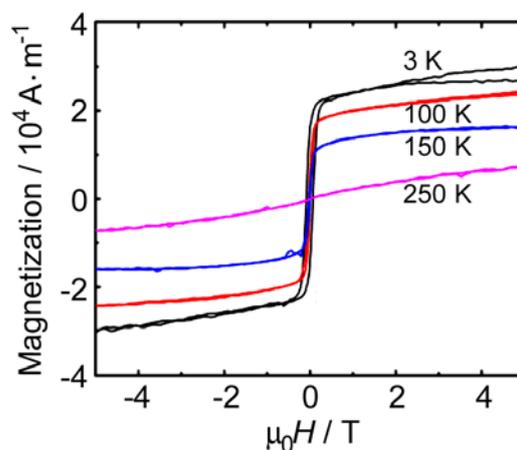


图 12 在 4 个不同温度下的 5 T 磁场中 VSM 分析得到的磁化强度^[29]
Figure 12 High field magnetization from VSM analysis for four different temperatures measured up to 5 T magnetic field^[29]

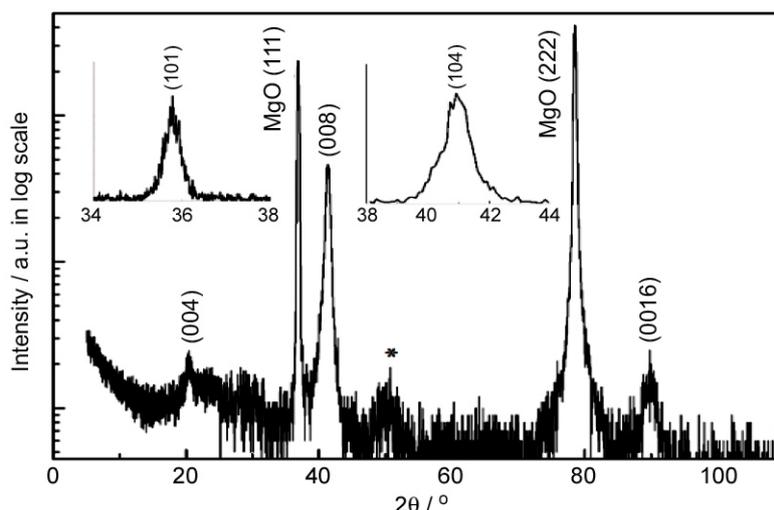


图 13 在 MgO (111) 衬底上厚度为 25 nm 的 $(V,Mn)_3GaC_2$ 薄膜的 XRD 衍射图谱^[30]
Figure 13 XRD pattern of a 25 nm $(V,Mn)_3GaC_2$ film on a MgO(111) substrate^[30]

磁场的增强, 磁化持续增加, 但即使施加磁场达到 5 T 也未达到饱和。当温度在 150 K 以上时, 薄膜不显示剩磁。因此, 磁响应可能是由于非共线的铁磁和反铁磁排列导致的。

8 $(V,Mn)_3GaC_2$ 的制备及磁性分析

8.1 $(V,Mn)_3GaC_2$ 的制备

Tao 等人^[30]合成出了第一种带有磁性的 312 相 $(V,Mn)_3GaC_2$ 薄膜, 该薄膜是通过超高真空直流磁控溅射方法合成出来的。所用的三个靶材分别为: Ga (纯度 99.9999%)、C (纯度 99.99%) 以及 V 和 Mn 的混合靶材 (比例为 1:1)。实验过程中, 施加在 Ga、C 和 V/Mn 靶上的功率分别为 10 W、185 W 和 55 W。在功率控制模式下沉积 10 min, 基础真空度为 7.4×10^{-8} mTorr, 生长温度为 600°C。薄膜在 MgO (111) 衬底上进行沉积, 衬底使用前在丙酮、甲醇和异丙醇中超声波清洗 10 min, 并在生长温度下保温 25 min 以除去表面的污染物, 确保温度分布均匀。

图 13 是在 MgO (111) 衬底上生长的 25 nm 厚薄膜 XRD 图谱。除了两个 MgO 衍射峰外, 其余峰位均为 312 MAX 相衍射峰。图中的插图显示了分别将样品台倾斜 82.69° 和 60.09° 获得的 (101) 和 (104) 峰的图谱。通过分析可确定其晶格参数分别为 $a = 2.925 \text{ \AA}$ 、 $c = 17.452 \text{ \AA}$ 。

8.2 $(V,Mn)_3GaC_2$ 的磁性分析

利用 SQUID 磁力测量法测量薄膜的磁滞回线, 外部施加的磁场为 $\mu_0 H = \pm 4.5 \text{ T}$, 所测得的信号强烈地受到 MgO 衬底的反磁性影响。例如, 在 $\mu H = 1 \text{ T}$ 的外部场中, 来自衬底的反磁性信号比薄膜的铁磁响应大 2 个数量级, 从原始信号中减去反磁性斜率得到了一个小的信噪比; 铁磁体薄膜的磁滞回线可以被清晰地检测到。图 14 显示了磁性表征结果, 在所研究的温度下, 图 14 (a) 具有开放的磁滞回线, 并带有 35 mT 的矫顽磁场, 在 100 K ~ 300 K 范围内几乎与温度无关。当施加的磁场为 1 T 时达到饱和磁化强度, 并且仅随着温度的升高而略微降低。磁化曲线呈现出“S 形”变化, 剩磁减小, 与之前报道的其他磁性 MAX 相类似^[4,24]。这表明当外部磁场较小时, 具有非共线旋转布局, 这很可能是铁磁 (FM) 和反铁磁 (AFM) 相互作用的结果^[4,24,31]。在 100 K 时, 非零剩磁 M_R 很明显, M_R/M_S 的比值等于 0.23 (其中 M_S 表示饱和磁化强度)。未消失的 M_R 和矫顽磁场 H_C 都证明了铁磁长

程有序。事实上, M_R 和 H_C 都没有显示出明显的温度依赖性, 在 100 K ~ 350 K 温度区间内, 温度依赖性磁化仅减少 26%, 这表明磁有序温度高于 400 K。在 $T = 100$ K 时, 每 M 原子的饱和磁矩被确定为 $0.036 \mu_B \pm 0.004 \mu_B$ 。图 14 (b) 对 $T = 300$ K 时平面内和平面外测量的磁滞回线进行了对比, 较高的 M_R 和 H_C 表明了易磁化轴与薄膜平面平行。

9 (V,Mn)₂AlC 的制备及磁性分析

9.1 (V,Mn)₂AlC 的制备

Hamm 等人^[32]通过微波加热和放电等离子烧结方法合成出了块状 (V,Mn)₂AlC, 所合成的 (V_{1-x}Mn_x)₂AlC 中 Mn 含量最大可达到 $x = 0.15$ 。实验以钒粉 (纯度 99.5%, 325 mesh)、锰粉 (纯度 99.5%, 325 mesh)、铝粉 (纯度 99.97%, 325 mesh) 和碳粉 (纯度 99.9999%, 2 $\mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$)

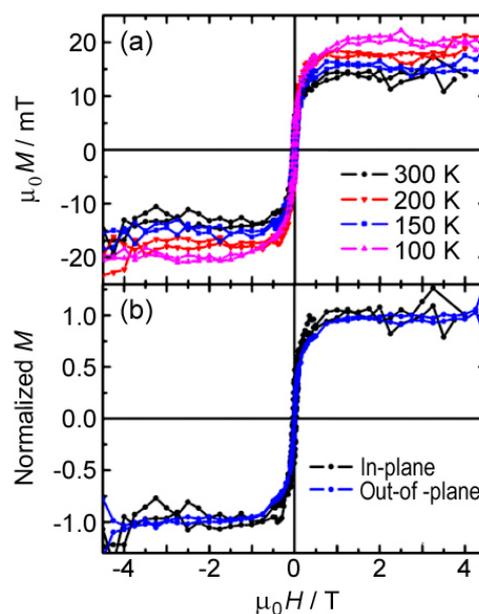


图 14 (a) 25 nm 厚样品在不同温度下的磁滞回线; (b) 300 K 时平面内和平面外的磁滞回线^[30]
Figure 14 (a) Hysteresis loops of a 25 nm thick sample at different temperatures; (b) In-plane and out-of-plane hysteresis loops at 300 K^[30]

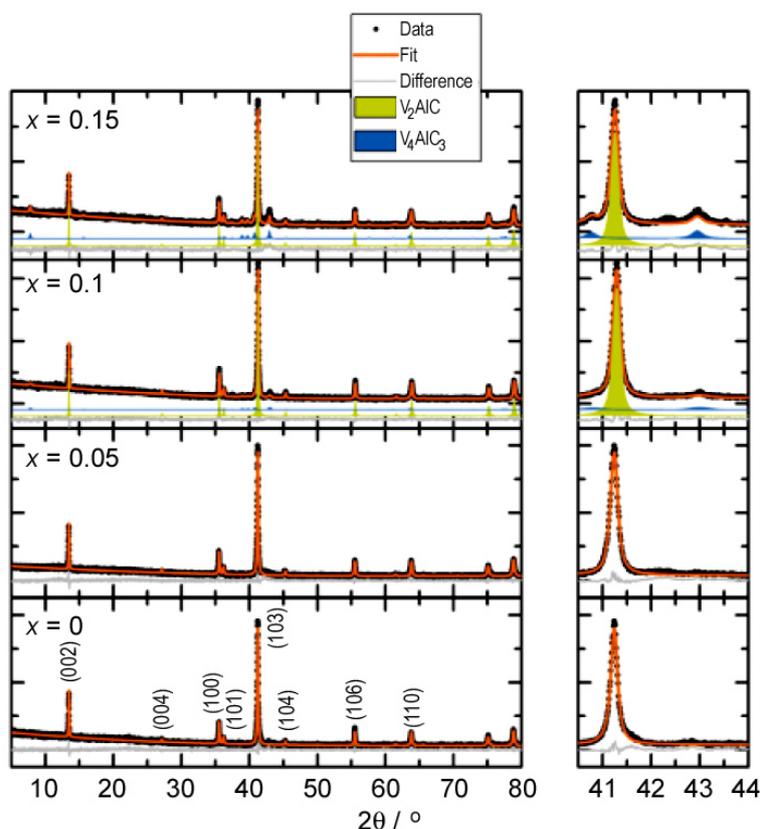


图 15 SPS 烧结后的 (V_{1-x}Mn_x)₂AlC 粉末 X 射线衍射数据及 Rietveld 精修^[32]
Figure 15 Rietveld refinement (orange line) including difference curves (grey line) of powder X-ray diffraction data (black dots) of (V_{1-x}Mn_x)₂AlC after spark plasma sintering^[32]

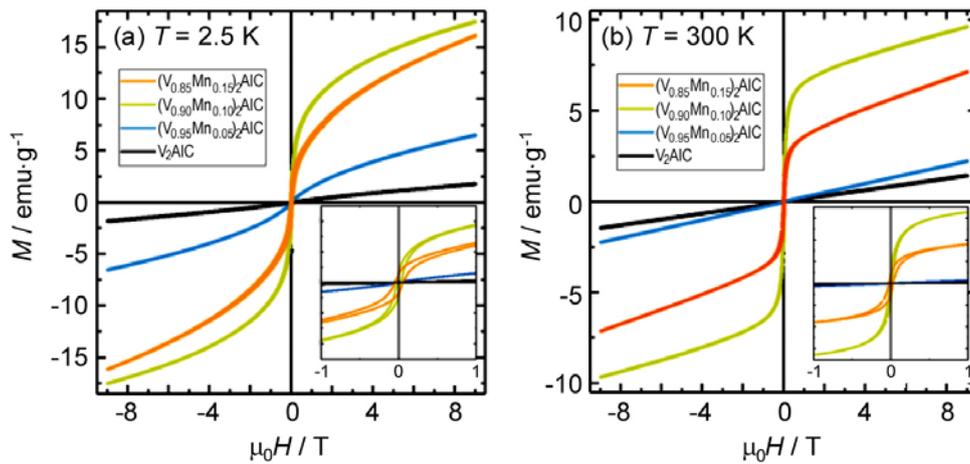


图 16 磁化与外部磁场的函数关系: (a) $T = 2.5\text{ K}$; (b) $T = 300\text{ K}$ [32]
 Figure 16 Magnetization as function of external magnetic field at (a) $T = 2.5\text{ K}$ and (b) $T = 300\text{ K}$ [32]

为原料, 按照 $V:Mn:Al:C = (2-2x):2x:1.3:0.9$ 的比例进行混料, 其中 $x = 0, 0.02, 0.1$ 和 0.15 。将原料混合均匀后, 压制成直径为 10 mm ($5\text{ T}, 30\text{ s}$) 的坯体并密封在真空石英安瓿中, 安瓿被 7 g 粒状石墨 (DARCO, Sigma Aldrich) 包围, 充当与电磁微波辐射强烈耦合的吸收材料。将反应装置放入绝缘外壳中防止微波炉过度加热。加热过程是在 1000 W 的微波功率下运行 30 min 。反应后, 冷却安瓿至室温, 然后将样品研磨成黑色细粉末并通过 X 射线衍射进行表征。

通过放电等离子烧结使其致密化, 将样品研磨并装入直径为 10 mm 的石墨模具中, 利用石墨箔作为粉末和模具之间的隔离体。在室温下以 30 MPa 的压力开始加压, 在 572°C 时压力增加至 100 MPa , 随后加热至 1000°C 并保温 15 min 。保温结束后撤去压力, 使样品冷却至室温。最后, 将样品进行抛光以去除表面的石墨箔。图 15 显示了微波加热和放电等离子烧结后 V_2AlC 和 $(V,Mn)_2AlC$ 粉末的 X 射线衍射图谱。

9.2 $(V,Mn)_2AlC$ 的磁性分析

Hamm 等人 [32] 对 $(V,Mn)_2AlC$ 的磁性进行了研究, 在 $\mu_0H = \pm 9\text{ T}$ 和 $T = 2.5\text{ K} \sim 370\text{ K}$ 条件下测量了 4 个样品的磁响应。

图 16 (a) 和 (b) 分别显示出了在 2.5 K 和 300 K 下的一组磁化数据, V_2AlC 和低掺杂的

$(V_{0.96}Mn_{0.04})_2AlC$ 在 $T = 2.5\text{ K}$ 和 300 K 时呈顺磁性变化。高 Mn 掺杂的 $(V_{0.90}Mn_{0.10})_2AlC$ 和 $(V_{0.85}Mn_{0.15})_2AlC$ 样品在所有温度下表现出有限剩磁的磁滞现象。所观察到的磁滞回线可能是由于大量铁磁相导致的磁响应引起。图 17 给出了磁化率和温度的对应关系 $\chi(T)$, 此时外加磁场 $\mu_0H = 9\text{ T}$ 。当 $T > 25\text{ K}$ 时, V_2AlC 具有恒定的磁化率 $\chi(T) = 2.19 \times 10^{-4}\text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$, 表明这是与温度无关的泡利顺磁性。这与 Cr_2AlC 材料 $\chi(T) = 2.75 \times 10^{-4}\text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1} \sim 3.50 \times 10^{-4}\text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$ 以及 Cr_2GaC 材料 $\chi(T) = 4.1 \times 10^{-4}\text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$ 非常相近。虽然 Mn 掺杂样品 $(V_{0.96}Mn_{0.04})_2AlC$ 也表现

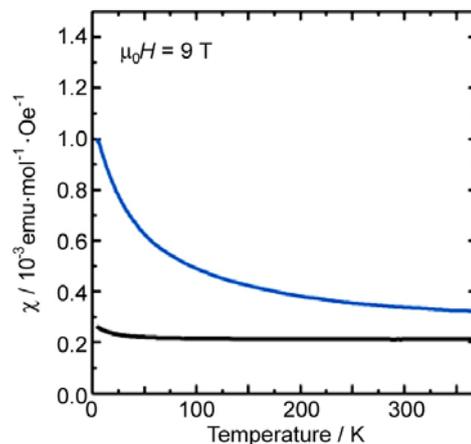


图 17 V_2AlC 和 $(V_{0.96}Mn_{0.04})_2AlC$ 在 $\mu_0H = 9\text{ T}$ 时的磁化率 χ 与温度的对应关系 [32]
 Figure 17 The magnetic susceptibility χ as function of temperature for V_2AlC and $(V_{0.96}Mn_{0.04})_2AlC$ at $\mu_0H = 9\text{ T}$ [32]

出顺磁行为, 但能清楚地看出是具有磁滞的铁磁行为, 是泡利顺磁性和朗之万顺磁性共同作用的结果。

10 展 望

到目前为止, 磁性 MAX 相的研究尚处于起步阶段, 迄今为止获得的结果表明可能存在潜在的基态磁性。以下几个方向可能会成为日后研究的热点: (1) MAX 相陶瓷磁性的种类目前尚不明确, 需要进一步研究; (2) 开发除 VSM/SQUID 外新的磁性测量技术, 更好地对材料磁性进行表征; (3) 发现并合成更多的磁性 MAX 相。

参考文献

- [1] SUN ZM. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds [J]. *International Materials Reviews*, 2011, 56: 144–166.
- [2] BARSOUM MW. The $M_{n+1}AX_n$ phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates [J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, 28: 201–281.
- [3] 郑丽雅, 周延春, 冯志海. MAX 相陶瓷的制备、结构、性能及发展趋势[J]. *宇航材料工艺*, 2013, 43 (06): 1–23.
- [4] INGASON AS, MOCKUTE A, DAHLQVIST M, et al. Magnetic self-organized atomic laminate from first principles and thin film synthesis [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110: No. 195502.
- [5] JAOUEN M, CHARTIER P, CABIOC'H T, et al. Invar like behavior of the Cr_2AlC MAX phase at low temperature [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96 (12): 3872–3876.
- [6] MOCKUTE A, LU J, MOON EJ, et al. Solid solubility and magnetism upon Mn incorporation in the bulk ternary carbides Cr_2AlC and Cr_2GaC [J]. *Materials Research Letters*, 2015, 3 (1):16–22.
- [7] AMINI S, ZHOU A, GUPTA S, et al. Synthesis and elastic and mechanical properties of Cr_2GeC [J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23 (8): 2157–2165.
- [8] EKLUND P, BUGNET M, MAUCHAMP V, et al. Epitaxial growth and electrical transport properties of Cr_2GeC thin films [J]. *Physical Review B* 2011, 84 (7): No. 075424.
- [9] JAOUEN M, BUGNET M, JAOUEN N, et al. Experimental evidence of Cr magnetic moments at low temperature in Cr_2A ($A = Al, Ge$)C [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2014, 26 (17): No. 176002.
- [10] LIU Z, WAKI T, TABATA Y, et al. Mn-doping-induced itinerant-electron ferromagnetism in Cr_2GeC [J]. *Physical Review B*, 2014, 89 (5): 110–115.
- [11] INGASON AS, PETRUHINS A, DAHLQVIST M, et al. A nanolaminated magnetic phase: Mn_2GaC [J]. *Materials Research Letters*, 2014, 2 (2): 89–93.
- [12] BLOCHL PE. Projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1994, 50 (24): 17953–17979.
- [13] DAHLQVIST M, INGASON AS, ALLING B, et al. Magnetically driven anisotropic structural changes in the atomic laminate Mn_2GaC [J]. *Physical Review B*, 2016, 93 (1): No.014410.
- [14] PETRUHINS A, INGASON AS, DAHLQVIST M, et al. Phase stability of $Cr_{n+1}GaC_n$ MAX phases from first principles and Cr_2GaC thin-film synthesis using magnetron sputtering from elemental targets [J]. *Physica Status Solidi Rapid Research Letters*, 2013, 7 (11): 971–974.
- [15] VAN SCHILFGAARDE M, ABRIKOSOV IA, JOHNSON B. Origin of the invar effect in iron–nickel alloys [J]. *Nature*, 1999, 400 (6739): 46–49.
- [16] FERROAMO P, VON BERGMANN K, VEDMEDENKO EY, et al. Atomic-scale spin spiral with a unique rotational sense: Mn monolayer on W(001) [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101 (2): No. 027201.
- [17] TOHEI T, WADA H, KANOMATA T. Negative magnetocaloric effect at the antiferromagnetic to ferromagnetic transition of Mn_3GaC [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94 (3): 1800–1802.
- [18] YU MH, LEWIS LH, MOODENBAUGH AR. Large magnetic entropy change in the metallic antiperovskite Mn_3GaC [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93 (12): 10128–10130.

- [19] TEGUS O, BRUCK E, BUSCHOW K, et al. Transition metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications [J]. *Nature*, 2002, 415 (6868): 150–152.
- [20] NORDBLAD P. Magnetocaloric materials: strained relations [J]. *Natural Materials*, 2012, 12 (1): 11–12.
- [21] KENMOTSU A, SHINOHARA T, WATANABE H. Nuclear magnetic resonance of ferromagnetic Mn_3AlC and Mn_3GaC [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1972, 32 (2): 377–381.
- [22] LEWIA LH, YODER D, MOODENBAUGH AR, et al. Magnetism and the defect state in the magnetocaloric antiperovskite $Mn_3GaC_{1-\delta}$ [J]. *Journal of Physics: Condensed Matters*. 2006, 18 (5): 1677–1686.
- [23] BRUIEL R, TOCADO L, PALACIOS E, et al. Square shape magnetocaloric effect in Mn_3GaC [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 290: 715–718.
- [24] PETRUHINS A, INGASON AS, LU J, et al. Synthesis and characterization of magnetic $(Cr_{0.5}Mn_{0.5})_2GaC$ thin films [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50 (13): 4495–4502.
- [25] INGASON AS, DAHLQVIST M, ROSEN J. Magnetic MAX phases from theory and experiments: a review [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, 28 (43): No. 433003.
- [26] LIU Z, WAKI T, TABATA Y, et al. Magnetic ground state of the $M_{n+1}AX_n$ phase nitride Cr_2GaN [J]. *Physical Review B*, 2013, 88: No. 134401.
- [27] OVERBERG ME, THALER GT, ABERNATHY CR, et al. Growth of the diluted magnetic semiconductor $GaMnN$ by molecular-beam epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2003, 32 (5): 298–306.
- [28] TAO QZ, HU CF, LIN S, et al. Coexistence of ferromagnetic and a re-entrant cluster glass state in the layered quaternary $(Cr_{1-x}Mn_xGeC)$ [J]. *Materials Research Letters*, 2014, 2 (4): 192–198.
- [29] MESJKIAN R, INGASON AS, ARNALDS UB, et al. A magnetic atomic laminate from thin film synthesis: $(Mo_{0.5}Mn_{0.5})_2GaC$ [J]. *APL Materials*, 2015, 3 (7): No. 076102.
- [30] TAO Q, SALIKHOV R, MOCKUTE A, et al. Thin film synthesis and characterization of a chemically ordered magnetic nanolaminate $(V,Mn)_3GaC_2$ [J]. *APL Materials*, 2016, 4 (8): No. 045133.
- [31] DAHLQVIST M, INGASON AS, ALLING B, et al., Magnetically driven anisotropic structural changes in the atomic laminate Mn_2GaC [J]. *Physical Review B*, 2016, 93 (1): No. 014410.
- [32] HAMM CM, DUERRSCHNABEL M, MOLINA L, et al. Structural, magnetic and electrical transport properties of non-conventionally prepared MAX phases V_2AlC and $(V/Mn)_2AlC$ [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2018, 2 (3): 483–490.

※ ※



第一作者付帅, 满族, 2017年9月就读于西南交通大学材料科学与工程学院, 硕士研究生。主要研究方向为 MAX 相陶瓷的制备、结构表征以及物理和力学性能评价, 发表 SCI 论文 5 篇, 申请专利 2 项。



通讯作者胡春峰, 男, 汉族, 西南交通大学材料科学与工程学院教授, 聚焦于三元层状结构陶瓷研究。现为四川省千人计划青年人才、四川省杰出青年基金获得者、四川省学术和技术带头人后备人选、特陶青年奖获得者; 并担任中国硅酸盐学会测试技术分会理事、中国材料研究学会高级会员、中国硅酸盐学会青年工作委员会委员、特陶青年工作委员会委员、*Journal of Advanced Ceramics* (SCI 收录、二区) 助理编辑。另外, 担任国家自然科学基金、四川省经信委、四川省科技厅项目评审专家。至今已经发表学术论文 118 篇, 其中 SCI 论文 101 篇, 参与编写英文专著 6 部, 获授权国内外专利 25 项。论文他引 2100 多次, H 指数为 28。