

## 宁波材料所在二维纳米材料MXene本征物理性能理论预测方面取得系列进展

自石墨烯问世以来,二维纳米材料因其高比表面积、易操作加工等优异的性能获得广泛关注。诸多类石墨烯结构相继被合成,并在特定领域展现出良好的应用前景,如硅烯、黑磷、二硫化钼等。2011年,美国Drexel大学教授Michel Barsoum课题组首次通过氢氟酸刻蚀MAX相(M指前过渡金属,A指A族元素,X指碳或氮)的方法,剥离了MAX中结合较弱的A原子层,得到结合紧密的MX片层结构。类比于石墨烯,得到的片层被命名为MXene。由于已知的MAX相已超过70余种,相应的刻蚀产物MXene的种类也将十分丰富。截至目前,在实验中制备出的MXene已经超过15种。此外,由于在酸溶液中刻蚀,MXene表面常被氧、氟、羟基等官能团覆盖。基于丰富的化学元素以及多种表面官能团,不同构型的MXene物理性能差异显著。因此,为了更好地设计和应用MXene材料,对本征物理性能的研究至关重要。基于理论研究,中国科学院宁波材料技术与工程研究所在MXene材料物性预测以及机理分析方面作了一系列相关工作。

为了考察常见官能团氧、氟、羟基对MXene物性的影响,研究人员首先系统性地研究了M<sub>2</sub>CT<sub>2</sub>(M=Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W; T=O, F, OH) MXene的本征结构、力学强度以及电子能带图。研究表明,对于同一种M金属元素,氧功能化的MXene比对应的含氟或羟基的体系具有更小的摩尔体积,更高的力学强度,以及更多的半导体性成员。大多数M<sub>2</sub>CT<sub>2</sub>的稳定构型以及力学常数c<sub>11</sub>如图1所示。通过微观结构分析表明,氧官能团相对于氟和羟基具备更强的得电子能力,与表面金属原子M形成更强的离子键,从而导致上述性能的差异。此外,在半导体型MXene中,Sc<sub>2</sub>CT<sub>2</sub>(T=F, OH)和M<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(M=Ti, Zr, Hf)的能带带隙处于0.85~1.8 eV之间,满足于半导体电子器件对材料适中能带带隙的要求。这项工作发表在《欧洲物理快报》(EPL 111, 26007 (2015))期刊上。

为了验证具有适中带隙的半导体MXene在电子器件方面的应用,科研人员考察了Sc<sub>2</sub>CT<sub>2</sub>(T=F, OH)和M<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(M=Ti, Zr, Hf)的关键性能载流子迁移率和热导。研究表明,Sc<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>和Sc<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>具有较高的电子迁移率,其中Sc<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>锯齿型方向电子迁移率高达 $5.03 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,约为目前电子器件材料硅电子迁移率的4倍。此外,电子迁移率呈现较强的各向异性,这主要是由其导带底电子波函数空间分布所决定的,如图2(a)所示。半导体型材料热导主要由晶格热导贡献,Sc<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>的室温热导值(5μm尺寸)高达472 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>。随着样品尺寸的增大,该热导值仍可进一步提高,如图2(c)所示。相关工作发表在Nanoscale 8, 6110 (2016)。表面氧功能化的M<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(M=Ti, Zr, Hf) MXenes体系,都呈现出超高的空穴迁移率,数值都处于10<sup>4</sup>量级,与实验中报道的Ti<sub>2</sub>CO<sub>x</sub>载流子迁移率相吻合。热导随着金属原子M原子序数的增加而增加,这主要是由于在同一族中金属原子随着原子序数增大化学活性增强,和表面氧官能团形成更强的化学键。Hf<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>的热导与金属铁接近,而Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>的热导约为21 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>。这项工作发表在《科学报告》(Scientific Reports 6, 27971 (2016))期刊上。基于以上数据,半导体型MXene有望应用于半导体电子器件材料。

此外,对于实验上通过气相沉积合成的、表面没有官能团的Mo<sub>2</sub>C构型,研究人员对其电学、热学以及力学性能进行了较全面的研究。研究表明,Mo<sub>2</sub>C具有较小的摩尔体积、良好的导电导热性能,并且在外加应变和温度下具有优良的结构稳定性。其电导值在10<sup>6</sup> -1m<sup>-1</sup>的数量级。室温热导为48.4 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>,升高温度或掺杂可进一步提升。室温热膨胀系数为 $2.26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,平面内的杨氏模量为312 GPa。基于上述性能参数,Mo<sub>2</sub>C在电极材料以及薄膜基底材料方面有较好的应用前景。该工作发表于《物理化学杂志C》(Journal of Physical Chemistry C 120, 15082 (2016))。

以上工作得到了国家重点研发计划(No. 2016YFB0700100)、中组部青年千人计划、国家自然科学基金(11604346, 51372046, 51479037, 91226202)、宁波市自然科学基金(2016A610272, 2014A610006)以及2014年中科院交叉创新团队等项目的支持。

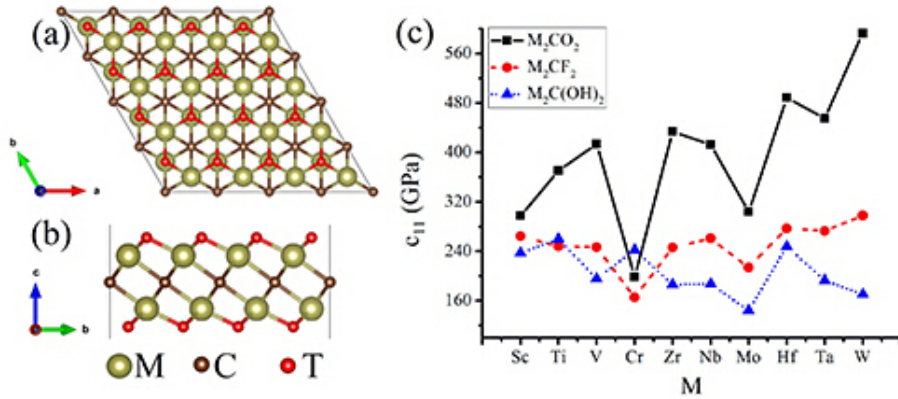


图1. (a)和(b)分别是 $M_2CT_2$  MXene的俯视图和侧面图；(c)  $M_2CT_2$  MXene的力学常数。

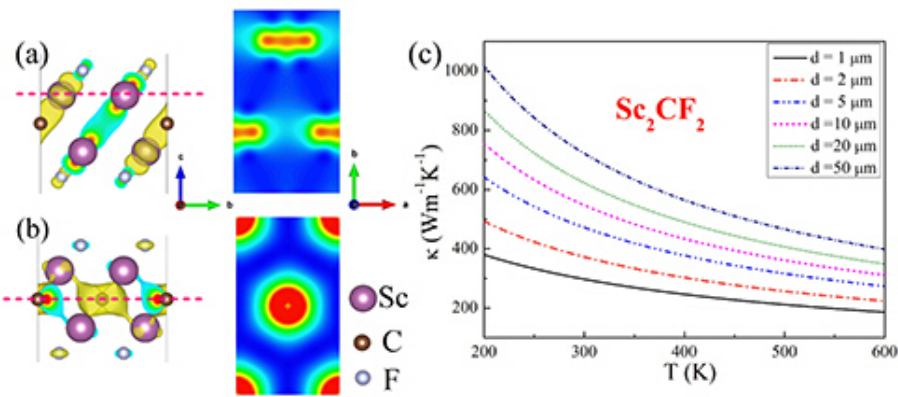


图2. (a)  $Sc_2CF_2$ 导带底电子波函数空间分布；(b)  $Sc_2CF_2$ 价带顶电子波函数空间分布；(c)  $Sc_2CF_2$ 扶手型方向晶格热导与样品尺寸间函数关系。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/102392.html>