

特约专栏

反钙钛矿结构化合物 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) 的制备及负热膨胀研究

郭新格^{1,2}, 林建超¹, 童 鹏¹, 孙玉平^{1,3,2}

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院, 固体物理所, 材料物理重点实验室, 安徽 合肥 230031)

(2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026)

(3. 中国科学院, 强磁场科学中心, 安徽 合肥 230031)

摘 要:“热胀冷缩”会导致材料晶界、空位等缺陷部位应力集中, 进而引发热疲劳或者机械疲劳, 致使材料的安全性能下降, 使用寿命缩短。近年来, 反钙钛矿结构锰氮化物由于具有类似立方钙钛矿结构锰氧化物的晶体结构, 而具有负热膨胀效应(NTE), 同时具有良好的导热、导电等物理性能而获得了广泛关注。作者课题组利用传统的固相反应法制备出系列反钙钛矿结构化合物 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$), 并对其热膨胀性能及电输运性质展开研究。研究发现, 随着 Mn 原子对 Ga 原子替换量(x)的增加, $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ 中磁体积效应(MVE)的温区被展宽且向低温区移动, 呈现负热膨胀行为。其中, $x = 0.2$ 和 0.25 样品的负热膨胀效应的温度范围分别是 $294 \sim 339$ K 和 $255 \sim 309$ K, 对应线膨胀系数分别为 -51 ppm/K 和 -42 ppm/K。与之相对应, 电阻率也在对应温区出现反常行为。作者课题组认为 Mn 替代 Ga 对(111)面内 Γ^{5g} 反铁磁序的扰动可能是导致 MVE 效应展宽为 NTE 效应的主要因素。

关键词: 负热膨胀; 反钙钛矿结构; 反铁磁序

中图分类号: O482; O611.3 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2015)07-0526-05

Preparation and Negative Thermal Expansion Research in Anti-Perovskite $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$)

GUO Xing^{1,2}, LIN Jianchao¹, TONG Peng¹, SUN Yuping^{1,3,2}

(1. Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(3. High Magnetic Field Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: “Heat bilges cold shrink” always lead to stress concentration at the grain boundary, vacancy and so on, and then cause thermal fatigue and mechanical fatigue shorten, which reduce the materials’ reliability and short their service life. In recent years, anti-perovskite manganese nitrides with similar crystal structure of cubic structure of perovskite manganese oxides have attracted much attention because of the negative thermal expansion (NTE) they display, and the good thermal conductivity, electrical conductivity and so forth. A new series of anti-perovskite manganese nitrides $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) were prepared using solid-state reaction method. In the present work, the negative thermal expansion (NTE) and the electrical transport were studied. With the increment of Mn-doping level, the temperature span of the magnetovolume effect not only is broadened but also is shifted toward lower temperatures. For the sample of $x = 0.2$ and $x = 0.25$, the temperature span of NTE is $294 \sim 339$ K and $255 \sim 309$ K, and the corresponding coefficient of linear thermal expansion is -51 ppm/K and -42 ppm/K, respectively. An abnormal behavior of resistivity was observed, in line with the contraction of the lattice. The NTE behaviors may be attributed to the disturbance of the Γ^{5g} antiferromagnetic ground state by partially substituting the Ga atoms with Mn.

Abstract: negative thermal expansion; anti-perovskite structure; antiferromagnetic ordering

收稿日期: 2015-03-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51322105, 51171177, 51301167, 11174295)

第一作者: 郭新格, 女, 1983 年生, 博士研究生

通讯作者: 童 鹏, 男, 1982 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: tongpeng@issp.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.07.06

1 前 言

在外压不变的情况下, 大多数材料的体积会随温度升高而膨胀, 反之则体积收缩, 即“热胀冷缩”^[1]。热胀冷缩会导致材料的晶界、空位等缺陷部位应力集中,

引发热疲劳或者机械疲劳,最终导致机械部件的结构稳定性降低,安全可靠下降以及使用寿命缩短^[2]。此外,航空航天(如航天器的天线和天线支架材料等)、精密光学器件(如望远镜、激光通信、光纤通信系统等)、力学器件(如分析天平、精密时钟等)、低温工程(如活塞式制冷机)等领域要求精密度高的材料,要求材料的体积对温度不敏感,而具有“热缩冷胀”特性的负热膨胀(Negative Thermal Expansion, NTE)^[3-5]材料恰好可以补偿一般材料的正膨胀,降低膨胀系数,甚至形成零膨胀,在上述领域有着巨大的潜在应用价值。

反钙钛矿结构锰氮化物 ANMn_3 (A 为金属元素或者半导体元素)具有与立方钙钛矿结构锰氧化物类似的晶体结构,但却表现出了金属性,如良好的导热、导电性能。同时,这类材料还具有丰富的磁、电特性,例如巨磁电阻、大磁热、磁致伸缩、低电阻率温度系数、异常的临界铁磁涨落等^[2,6-10]。很多 ANMn_3 母体化合物升温时在反铁磁-顺磁相变(T_N)处呈现出陡峭的晶格收缩,即磁体积效应(Magnetovolume Effect, MVE)^[11-13]。2005年, Takenaka 等^[14]利用化学元素掺杂将 MVE 温区展宽,获得了宽温区的 NTE 效应。例如, $\text{Cu}_{0.53}\text{Ge}_{0.47}\text{NMn}_3$ 的负热膨胀温区为 267 ~ 342 K, 线膨胀系数(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)为 -16 ppm/K; 而 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{NMn}_3$ 的负热膨胀温区为 280 ~ 365 K, CTE 为 -12 ppm/K。Huang 等^[15]通过在 $\text{Cu}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{NMn}_3$ 的 Ge 位掺杂不同含量的 Si, 获得了低温下的负热膨胀效应。此外,人们在 Mn_3ZnN 体系中通过化学组分调控,例如,利用 Ge, Sn 部分替代 Zn, 也同样获得了 NTE 效应^[16-18]。但是目前,涵盖室温的宽温区、大负热膨胀系数反钙钛矿锰氮化物还鲜见报道。

GaNMn_3 在室温附近有非常大的 MVE 效应^[14,19-20], 是探索室温下 NTE 材料的合适母体材料。根据 Sun 等^[21]的报道, Si 掺杂的 $\text{Ga}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{NMn}_3$ 的负热膨胀温区为 272 ~ 420 K, CTE 为 -14 ppm/K, 但是当 Si 的含量增加到 0.5 时, 负热膨胀消失, 转为正膨胀。Zhang 等人^[22]发现在 Ga 位掺 Sn, 也能够展宽 MVE, 但随着 Sn 掺杂量的增多, 负膨胀温区向高温区移动。由于反钙钛矿结构的 Mn_4N (即 MnNMn_3) 表现铁磁行为^[23], 铁磁居里温度约为 750 K, 因此用 Mn 元素替代 A 位元素, 将会使得 ANMn_3 母体中的 T_N 降低, NTE 温区也随之向低温移动。例如, AgNMn_3 的 MVE 发生的温度约为 300 K, 作者团队通过 Ag 位 Mn 替代, 使 NTE 温区向低温移动, 实现了液氮温区的 NTE^[24]。本文报道了 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) 系列样品的制备与负热膨胀效应。作者课题组发现随着

Mn 掺杂量 x 的增加, 晶格突变向低温移动, 且对应温区逐渐展宽, 表现出负热膨胀效应。其中 $x = 0.2$ 和 0.25 样品的 NTE 温区涵盖室温, 平均 CTE 超过 -40 ppm/K。对应着晶格收缩, 电阻率-温度曲线也出现了反常。作者团队在本文中讨论了 NTE 温区移动和展宽的可能原因。

2 实验方法

多晶样品 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) 的制备采用的是传统的固相反应法^[25], 起始原料为高纯的镓块(5N)、锰粉(4N)和自制的 Mn_2N 粉末。按照化学计量比称取原料, 放入石英管中, 抽真空至 10^{-4} Pa, 用氢氧焰封管, 放置箱式炉中烧结预烧, 烧结温度是 750 °C, 时间为 7 d, 待烧结炉冷至室温, 取出样品, 充分研磨, 压片、封管, 放进箱式炉再次烧结, 烧结温度是 800 °C, 时间为 7 d。

所制备样品的结构表征采用全自动 X 射线衍射仪(XRD, PHILIPS, Cu K α , $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)。利用 Rietveld 精修方法得到晶胞参数。 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) 线性膨胀 $\Delta L/L(350\ \text{K})$ (ΔL 是相对于 350 K 的晶格常数的变化) 采用应变电阻法测量。采用国产应变片(BAB350-1AA250(11)-X), 用 Corning 玻璃已知的线性膨胀系数作为参考, 整个测试过程是在综合物理性质测量系统(PPMS, $1.8\ \text{K} \leq T \leq 400\ \text{K}$, $0 \leq H \leq 90\ \text{kOe}$) 中进行的。取圆片状 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) 样品, 打磨表面, 切割成长条状来测量电输运。电输运测量同样是在 PPMS 上进行的, 测量方法为标准的四端引线法。

3 结果和讨论

图 1a 给出了 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) 的室温 X 射线衍射谱。所有样品的衍射峰均与反钙钛矿结构(空间群为 Pm-3m)的衍射峰一一对应。除少量 MnO 外未发现明显其它杂相, 如图 1b 所示, 随着锰掺杂量的增加, (220) 衍射峰向高角度移动, 说明锰原子进入镓位, 面间距随掺杂量增多而逐渐减小, 这是因为锰原子比镓原子半径小的缘故。与之相应地, 通过 Rietveld 拟合所得的晶格常数(图 1c) 随锰掺杂量 x 的增加而近似线性地减小。

图 2 是 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) 的线性膨胀 $\Delta L/L(350\ \text{K})$ 随温度变化的关系。随着 x 的增加, 晶格突变向低温移动并且对应温区展宽。所测样品的平均 CTE 和对应温区列入表 1。 $x = 0.1$ 的样品在约 356 K 处表现出陡峭的晶格变化, 平均 CTE 为 ~ -123 ppm/K, 对应温区仅为 24 K (332 ~ 356 K)。这与母体 GaNMn_3 陡峭的 MVE 类似, 但 MVE 所在温度较文献报道的完全计量比的

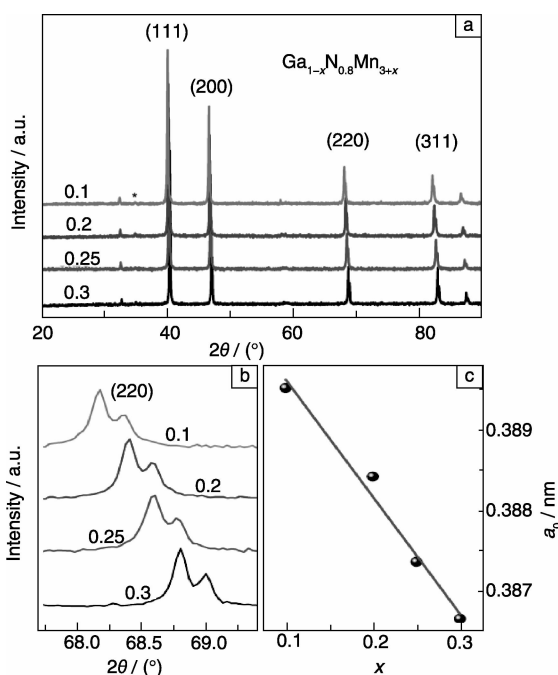


图 1 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) 的 XRD 图谱 (星号所标注为杂相 MnO 的衍射峰) (a); (220) 峰的放大图 (b); $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) 晶格常数与 Mn 掺杂量 x 的关系 (c)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) (Diffraction peak from MnO is marked by the asterisk) (a), the magnification map of (220) diffraction peak (b) and the lattice constant as a function of doping level of Mn (c)

GaMnN_3 高, 这可能是氮缺位造成的^[26]。当 $x = 0.2, 0.25$ 时, NTE 温区覆盖室温, 分别达到 45 K (294 ~ 339 K) 和 54 K (255 ~ 309 K), 对应 CTE 分别为 -51 ppm/K 和 -42 ppm/K。随着 x 值进一步增加到 $x = 0.3$, NTE 温区进一步展宽为 73 K (206 ~ 279 K), 而 CTE (-25 ppm/K) 仍然相当可观。

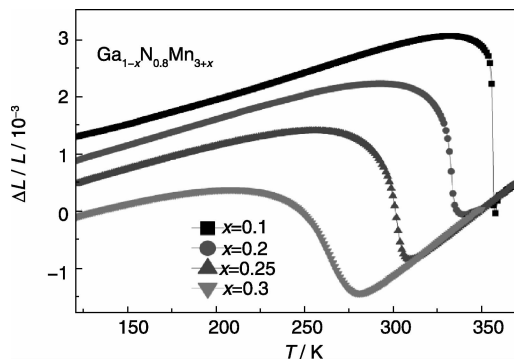


图 2 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) 的线性膨胀 $\Delta L/L(350 \text{ K})$ 与温度的关系曲线

Fig. 2 Influence of temperature on the linear thermal expansions $\Delta L/L(350 \text{ K})$ for the $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$)

表 1 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) 的负热膨胀温度范围及平均线性膨胀系数 (CTE)

Table 1 NTE operation-temperature window and average coefficient of thermal expansion (CTE) for $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$)

Sample	NTE operation-temperature window/K	CTE/ppm · K ⁻¹
$\text{Ga}_{0.9}\text{NMn}_{3.1}$	24 (332 ~ 356)	-123
$\text{Ga}_{0.8}\text{NMn}_{3.2}$	45 (294 ~ 339)	-51
$\text{Ga}_{0.75}\text{NMn}_{3.25}$	54 (255 ~ 309)	-42
$\text{Ga}_{0.7}\text{NMn}_{3.3}$	73 (206 ~ 279)	-25

图 3 给出了 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) 在零场下电阻率-温度曲线。所有样品在整个温区总体上表现金属行为, 即电阻率随温度升高而增加。对 $x = 0.1$ 的样品, 高温下电阻率-温度关系呈现金属行为, 当温度降到 ~359 K 时, 电阻率突然上升。随温度进一步降低又迅速恢复金属性输运行为。 $x = 0.2$ 和 0.3 的两个样品也表现了相似的电输运行为, 但电阻率突变的温度随掺杂量的增加逐渐降低, 并且电阻率的突变程度也变弱。电阻率发生突变的温区基本上对应着发生负热膨胀的温度范围, 说明在载流子、自旋和晶格等自由度之间是相互关联的^[27-28]。因此, 电阻率的测量也可做为快速筛选和判断 NTE 效应的有效手段。

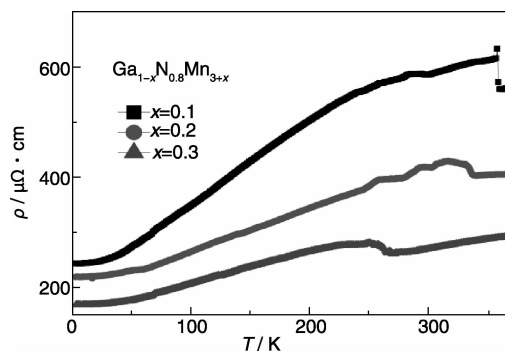


图 3 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) 电阻率随温度的变化曲线

Fig. 3 Resistivity as a function of temperature for $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$)

GaMnN_3 的基态是 Γ_5^g 立方反铁磁态, 在单胞的 (111) 面内 Mn 的磁矩组成三角反铁磁阻挫结构。理论工作指出, 在次近邻 Mn 原子间铁磁相互作用下, 最近邻 Mn 原子间的反铁磁相互作用被稳定在一个很窄的能量范围内, 从而形成了所谓的非共线性的 Γ_5^g 反铁磁基态^[19,29]。在反钙钛矿结构锰氮化物中, 通过 A 位化学元素替代, 可展宽 MVE 温区, 形成 NTE。然而, 并非所有的掺杂元素都可以展宽 MVE, 只有那些可以扰乱 Γ_5^g 反铁磁态的掺杂元

素,才可以有效地展宽晶格变化的温区^[7]。替代立方晶格顶点 Ga 原子的 Mn 可与(111)面内的 Mn 原子形成各向同性的铁磁相互作用,从而扰动(111)面内 Mn-Mn 之间的 Γ^{5g} 反铁磁作用^[30]。随着 x 含量增加,该扰动效应显著增强,原本陡峭的 MVE 效应展宽为 NTE。同时该效应也可以解释随 x 含量增加 NTE 向低温区移动这一现象。先前的研究中,研究人员多用非磁性元素替代 A 原子来调控 ANMn_3 的 NTE 效应,因此并没有从磁关联的角度来探讨元素替代对 Γ^{5g} 反铁磁的扰动。与之相应地,早前的研究结果表明,元素掺杂会引入局域晶格畸变,缓解局部的几何阻挫,也会破坏 Γ^{5g} 反铁磁基态,导致晶格收缩温区的展宽^[8]。因此,局域结构的研究将有助于我们深入地了解 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ 中 NTE 效应的微观物理机制。

最近, Matsunami 等^[31]报道了 GaNMn_3 的压热效应,发现其反铁磁转变温度 T_N 随压力增加而降低。由图 1c 可知,随 x 含量增加,晶格常数近似线性地减小。Ga 位 Mn 替代显然产生了化学压力。这一化学压力也可能是导致 T_N 降低的重要因素。一般情况下,元素掺杂会引入无序,导致剩余电阻率升高,但作者课题组通过实验得到的结论为:随着 x 的增加,剩余电阻率降低。掺杂引起的电子能带结构变化应该是导致电阻率随掺杂量 x 增加而降低的原因。根据 Jardin-Labbe 紧束缚模型, ANMn_3 电子能带结构是由 Mn 的 3d 轨道与 N 的 2p 轨道杂化而成的窄能带^[32], ANMn_3 化合物中 MVE 效应的根源在于其电子态密度分布特征。利用这一能带模型可以进一步解释晶格与电输运的关联。电阻在磁相变点处产生的突变,可能是费米面电子结构与态密度的变化引起载流子浓度发生明显变化导致的。目前,反钙钛矿 NTE 材料晶格、自旋、电子之间相互耦合的物理机制还不清楚,有待进一步研究。

4 结 论

研究了反钙钛矿结构化合物 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) 的制备以及 Ga 位掺 Mn 对 NTE 效应、电输运的影响。随着 Mn 掺杂量的增加, NTE 温区向低温移动并且温度范围不断展宽,但是 CTE 的绝对值减小。从磁耦合角度来看, Mn 掺杂导致的对(111)面内 Γ^{5g} 反铁磁构型的扰动可能是 MVE 展宽成 NTE 的主要因素。此外,在 NTE 温度范围内,存在着晶格、自旋以及载流子之间的耦合效应。

参考文献 References

- [1] Roy R, Agrawal D K, Mckinstry H. Very Low Thermal Expansion Coefficient Materials [J]. *Annual Review of Materials Science*, 1989, 19(1): 59-81.
- [2] Song Xiaoyan (宋晓艳), Sun Zhonghua (孙中华). 负热膨胀反钙钛矿锰氮化合物的综述研究[J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2011, 47(11): 1362-1371.
- [3] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, et al. Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8 [J]. *Science*, 1996, 272(5258): 90-92.
- [4] Chatterji T, Hansen T C, Brunelli M, et al. Negative Thermal Expansion of ReO_3 in the Extended Temperature Range [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(24): 241902.
- [5] Qi T F, Korneta O B, Parkin S, et al. Negative Volume Thermal Expansion via Orbital and Magnetic Orders in $\text{Ca}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 0.13$) [J]. *Physics Review Letters*, 2010, 105(17): 177203.
- [6] Tong Peng, Wang Bosen, Sun Yuping, et al. Mn-Based Antiperovskite Functional Materials: Review of Research [J]. *Chinese Physics B*, 2013, 22(6): 067501.
- [7] Takenaka K, Ichigo M, Hamada T, et al. Magnetovolume Effects in Manganese Nitrides with Antiperovskite Structure [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2014, 15(1): 015009.
- [8] Tong Peng, Louca D, King G, et al. Magnetic Transition Broadening and Local Lattice Distortion in the Negative Thermal Expansion Antiperovskite $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{NMn}_3$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(4): 041908.
- [9] Lin Jianchao, Tong Peng, Lin Shuai, et al. Continuously Tunable Temperature Coefficient of Resistivity in Antiperovskite $\text{AgN}_{1-x}\text{C}_x\text{Mn}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(21): 213912.
- [10] Ding Lei (丁磊), Wang Cong (王聪), Chu Lihua (褚立华), et al. 反钙钛矿 Mn_3AX 化合物的晶格磁性和电输运性质的研究进展 [J]. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2011, 60(9): 097507.
- [11] Fruchart D, Bertaut E F. Magnetic Studies of the Metallic Perovskite-Type Compounds of Manganese [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1978, 44(3): 781-791.
- [12] Echi E O, Kim W S, Hur N H. Nearly Zero Temperature Coefficient of Resistivity in Antiperovskite Compound CuNMn_3 [J]. *Solid State Communications*, 2001, 120(7-8): 307-310.
- [13] Kim I G, Jin Y J, Lee J I, et al. Spin-Density Inversion Symmetry Driven First-Order Magnetic Phase Transition in GaCMn_3 [J]. *Physics Review B*, 2003, 67(6): 060407.
- [14] Takenaka K, Takagi H. Giant Negative Thermal Expansion in Ge-Doped Anti-Perovskite Manganese Nitrides [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(26): 261902.
- [15] Huang Rongjin, Li Laifeng, Cai Fangshuo, et al. Low-Temperature Negative Thermal Expansion of the Antiperovskite Manganese Nitride Mn_3CuN Codoped with Ge and Si [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(8): 081902.
- [16] Sun Ying, Wang Cong, Wen Yongchun, et al. Lattice Contraction and Magnetic and Electronic Transport Properties of $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(23): 231913.
- [17] Sun Ying, Wang Cong, Wen Yongchun, et al. Negative Thermal Expansion and Magnetic Transition in Anti-Perovskite Structured $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ Compounds [J]. *Journal of America Ceramic Society*

- ety, 2010, 93(8): 2 178 – 2 181.
- [18] Hamada T, Takenaka K. Giant Negative Thermal Expansion in Antiperovskite Manganese Nitrides [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(7): 07E309.
- [19] Bertaut E F, Fruchart D, Bouchaud J P, *et al.* Diffraction Neutronique de Mn_3GaN [J]. *Solid State Communications*, 1968, 6(5): 251 – 256.
- [20] Sun Ying, Wang Cong, Wen Yongchun. Negative Thermal Expansion in $\text{Mn}_3\text{Ga}(\text{Ge}, \text{Si})\text{N}$ Anti-Perovskite Materials [J]. *Materials Science Forum*, 2007, 561 – 565.
- [21] Sun Ying, Wang Cong, Wen Yongchun, *et al.* Negative Thermal Expansion and Correlated Magnetic and Electrical Properties of Si-Doped Mn_3GaN Compounds [J]. *Journal of America Ceramic Society*, 2010, 93(3): 650 – 653.
- [22] Zhang Liqiang, Wang Daolan, Tan Jie, *et al.* Sn-Doped Mn_3GaN Negative Thermal Expansion Material for Space Applications [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(6): 1 304 – 1 407.
- [23] Li Chunlei, Yang Yi, Lv Liya, *et al.* Fabrication and Magnetic Characteristic of Ferrimagnetic Bulk Mn_4N [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 457(1 – 2): 57 – 60.
- [24] Lin Jianchao, Tong Peng, Tong Wei, *et al.* Tunable Negative Thermal Expansion Related with the Gradual Evolution of Antiferromagnetic Ordering in Antiperovskite Manganese Nitrides $\text{Ag}_{1-x}\text{NMn}_{3+x}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(8): 082 405.
- [25] Kamishima K, Goto T, Nakagawa H, *et al.* Giant Magnetoresistance in the Intermetallic Compound Mn_3GaC [J]. *Physics Review B*, 2000, 63(2): 024 426.
- [26] Kasugai D, Ozawa A, Inagaki T, *et al.* Effects of Nitrogen Deficiency on the Magnetostructural Properties of Antiperovskite Manganese Nitrides [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(7): 07E314.
- [27] Kim W S, Chi E O, Kim J C, *et al.* Close Correlation among Lattice, Spin, and Charge in the Manganese-Based Antiperovskite Material [J]. *Solid State Communications*, 2001, 119(8 – 9): 507 – 510.
- [28] Motizuk K, Nagai H. Electronic Band Structures and Magnetism of the Cubic Perovskite-Type Manganese Compounds Mn_3MC ($M = \text{Zn}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$) [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1988, 21(30): 5 251.
- [29] Tahara D, Motome Y, Imada M. Antiferromagnetic Ising Model on Inverse Perovskite Lattice [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2007, 76(1): 013 708.
- [30] Lin Jianchao, Tong Peng, Cui Dapeng, *et al.* Unusual Ferromagnetic Critical Behavior Owing to Short-Range Antiferromagnetic Correlations in Antiperovskite $\text{Cu}_{1-x}\text{NMn}_{3+x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) [J]. *Scientific Reports*, 2015(5): 7 933.
- [31] Matsunami D, Fujita A, Takenaka K, *et al.* Giant Barocaloric Effect Enhanced by the Frustration of the Antiferromagnetic Phase in Mn_3GaN [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(1): 73 – 78.
- [32] Jardin J P, Labbe J. Phase Transitions and Band Structure in Metallic Perovskites (Carbides and Nitrides) [J]. *Journal of Solid state Chemistry*, 1983, 46(3): 275 – 293.

(编辑 盖少飞)