

特约专栏

反钙钛矿 Mn_3AN 负热膨胀材料研究进展

缪进进, 刘佳琪, 严兴华, 程晓农

(江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 研究发现反钙钛矿锰氮化合物(Mn_3AN)具有巨大的各向同性负热膨胀特性, 并且其负热膨胀系数和负热膨胀温区可以调控, 同时反钙钛矿锰氮化合物还呈现出磁致伸缩、磁容积效应、导热、导电及近零电阻温度系数等丰富的物理性能, 因此该类材料受到了人们的高度关注。深入研究反钙钛矿锰氮化合物的结构、负热膨胀性能、负热膨胀机理及物理力学性能对认识该类材料的本质及潜在应用具有重要意义。从反钙钛矿锰氮化合物的材料体系、负热膨胀机理、物理力学特性等方面, 着重阐述了反钙钛矿锰氮化合物负热膨胀材料的研究现状和进展, 总结了反钙钛矿锰氮化合物负热膨胀材料目前存在的问题, 并对其应用前景进行了分析和展望。

关键词: 反钙钛矿; 锰氮化合物; 负热膨胀; 进展

中图分类号: TF777.1; TB3; TG1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)07-0536-08

Progress of Negative Thermal Expansion Materials Anti-Perovskite Manganese Nitrides Mn_3AN

MIAO Jinjin, LIU Jiaqi, YAN Xuehua, CHENG Xiaonong

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: In recent years, it was found that anti-perovskite manganese nitrides, with the giant and isotropic negative thermal expansion, show the controllable coefficient and temperature range of negative thermal expansion. Their abundant physical properties, such as magnetostriction, magnetovolume effect, thermal and electrical conduction, and near zero temperature coefficient of resistance, etc, have aroused great interest. The thorough study of crystal structure, negative thermal expansion, mechanism and physical properties of anti-perovskite manganese nitrides is significant for essential understanding and potential application. In this review, the development of negative thermal expansion materials especially on manganese nitrides is briefly introduced. The state of the art of studying anti-perovskite manganese nitrides are summarized and commented, including classification, negative thermal expansion mechanism, and physical and mechanical properties. The problems and prospects for anti-perovskite manganese nitrides with negative thermal expansion materials are described.

Key words: anti-perovskite; manganese nitride; negative thermal expansion; progresses

1 前言

热膨胀在多晶、多相及复合材料中的晶界、相界及缺陷处会引起应力集中, 破坏材料及器件的稳定性和特定功能。材料的热膨胀性能对航空航天、精密光学及电

子封装等器件的稳定性及使用寿命有着重要的影响。负热膨胀是一种反常的热膨胀现象, 尽管并不常见, 但可以用来调节和控制材料的热膨胀性能, 具有巨大的产业价值和潜在的应用前景。早在1896年, 由负热膨胀效应主导的低膨胀 Invar 合金就得到了人们的重视, 并在20世纪得到了快速发展^[1-2]。1951年, Hummel^[3]首次报道了 β -锂霞石($\beta\text{-Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)和 β -锂辉石($\beta\text{-Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$)结晶体呈现出负热膨胀现象, 开创了负热膨胀领域研究的先河。但在之后的几十年里, 负热膨胀材料的研究进展缓慢, 仅发现少数几种负热膨胀材料且未得到实际应用。1995年, 以 Sleight 等^[4]报道的 $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$ 系列材料具有负热膨胀性能为开端, 多种体系的负热膨胀材料被发现并得到了系统深入的研究。1996年,

收稿日期: 2015-05-05

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2008224); 江苏省高校自然科学基金重大基础研究项目(09KJA430001); 江苏省六大人才高峰(2011-ZBZZ045)

第一作者: 缪进进, 男, 1988年生, 硕士研究生

通讯作者: 严兴华, 男, 1976年生, 教授, 硕士生导师, Email: xhyan@ujs.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.07.08

Sleight 团队^[5]又发现了 ZrW_2O_8 在 0.3 ~ 1 050 K 温区内呈现出各向同性负热膨胀现象, 这项研究成果被美国 Discover 杂志评选为当年 100 项世界重大发现之一。此后, Sleight 等又相继系统地研究了化学通式为 $A_2M_3O_{12}$ (A 是碱土金属元素原子, M 是过渡金属元素原子) 的钨酸盐和钼酸盐系列材料^[6-8]及化学通式为 AM_2O_7 的钒酸盐系列材料^[9-10]的负热膨胀性能。此外, 菱沸石^[11]、 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ ^[12]、 YbGaGe 合金^[13]、纳米 CuO 颗粒^[14] 以及一些有机化合物晶体^[15-17]也呈现出了一定的负热膨胀现象。

上述发现的负热膨胀材料或多或少都存在不足之处, 如锂铝硅酸盐及钨酸盐等氧化物的导电、导热及力学性能较差, 极大地限制了它们的应用。2005 年, Takenaka 等^[18]首次发现了 Ge 掺杂的反钙钛矿 Mn_3CuN 在一定的温区内呈现出负热膨胀现象, 并且其负热膨胀系数和负热膨胀温区可以调节。迄今, 反钙钛矿锰氮化合物 Mn_3AN (A 为过渡金属或半导体元素) 负热膨胀材料体系得到了深入地研究, 该类材料具有金属特性, 并表现出良好的导热、导电、磁学及力学性能, 在一定程度上弥补了此前所发现的负热膨胀材料的缺陷, 满足了尖端科技领域对器件高精密度的需求。本文就该类新型负热膨胀材料的体系、负热膨胀机理及物理特性等进行综述并对其进行发展及应用进行了展望。

2 Mn_3AN 负热膨胀材料体系

反钙钛矿 Mn_3AN 负热膨胀材料主要包括 Mn_3CuN 、 Mn_3ZnN 和 Mn_3GaN 共 3 个系列和以其为基体掺杂的化合物。 Mn_3ZnN 和 Mn_3GaN 在奈尔温度 T_N 附近发生高温顺磁-低温反铁磁的磁相转变, 同时其晶胞体积会发生突变; Mn_3CuN 在居里温度 T_C 附近发生高温顺磁-低温铁磁的磁相转变, 同时其晶胞结构虽然从立方结构转变为四方结构, 但其晶胞体积却保持不变^[19]。因此, 在 2005 年之前, 该类材料并未引起学者们的高度重视, 直到通过元素掺杂该类材料, 并发现其具有负热膨胀特性, 反钙钛矿 Mn_3AN 才得到了广泛深入的研究。

2.1 Mn_3CuN 基负热膨胀材料

Takenaka 等首先研究了 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 化合物的负热膨胀性能^[18]。并采用 Sn 代替昂贵的 Ge 来掺杂 Mn_3CuN , 研究了 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 的负热膨胀性能^[19]。研究发现, 一定量的元素掺杂可使 Mn_3CuN 呈现出负热膨胀现象, 并且其负热膨胀性能受元素掺杂量及种类影响。当 $0.15 \leq x \leq 0.7$ 时, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 呈现出连续的负热膨胀曲线, 如图 1 所示, 其立方晶体结构保持不变; 随着 Ge 含量的增加, 负热膨胀温区向高温区转移, 负热膨胀减小; 在 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 体系中, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 具有最宽

的负热膨胀温区, $\Delta T = 85 \text{ K}$ (280 ~ 365 K), 其负热膨胀系数 $\alpha = -12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[20]。 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 化合物系列的负热膨胀特性及规律与 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 化合物类似。在 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 体系中, 当 $x \geq 0.1$ 时, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 化合物呈现出负热膨胀效应; 其中 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{N}$ 具有最宽的负热膨胀温区, $\Delta T = 36 \text{ K}$ (296 ~ 332 K), 远小于 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 的负热膨胀温区, 而其负热膨胀系数 $\alpha = -28 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 负热膨胀大于 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ ^[21]。

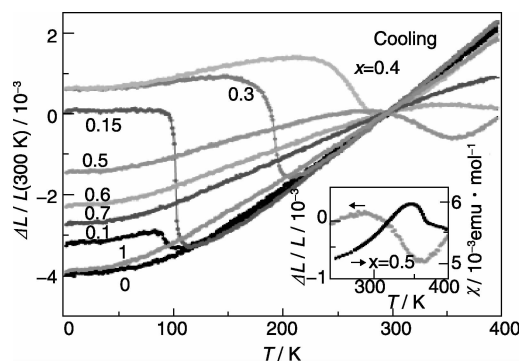


图1 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 连续的负热膨胀性能^[20]

Fig. 1 Negative thermal expansion properties of $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ ^[20]

同时, Takenaka 等^[22]还研究了化学成分和热处理条件对 Mn_3CuN 基化合物负热膨胀性能的影响。研究表明, 随着烧结温度的升高, 负热膨胀的起始温度升高、负热膨胀温度区间拓宽、热膨胀减小, 如图 2 所示。当 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{N}$ 烧结温度为 800 °C 时, 其负热膨胀系数 $\alpha = -28 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 负热膨胀温度区间 $\Delta T = 28 \text{ K}$ (304 ~ 332 K); 而当 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{N}$ 烧结温度为 950 °C 时, 其负热膨胀系数 $|\alpha| < 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 负热膨胀温度区间 48 K (307 ~ 355 K), 尤其是在 335 ~ 350 K 温度范围内, 其负热膨胀系数 $|\alpha| < 0.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。N 元素在 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{N}$ 中的实际含量随着烧结温度的提高而降

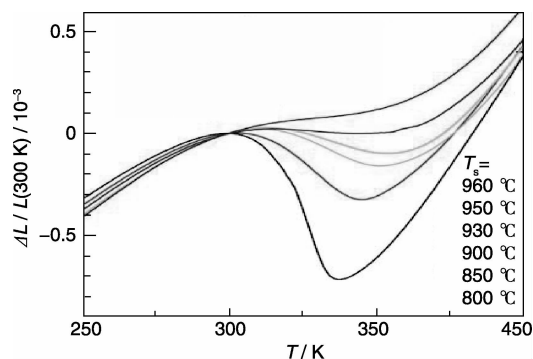


图2 烧结温度对 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{N}$ 负热膨胀性能的影响^[22]

Fig. 2 Effect of sintering temperature on negative thermal expansion of $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{N}$ ^[22]

低, 在 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{N}$ 晶胞中形成了 N 空位, 烧结温度越高, N 空位数量就越多, 最终导致了上述现象, 并使得材料具有了近零热膨胀系数。在 N 空位处掺入 C 原子, 材料的负热膨胀温度则会降低。

Huang 等^[23-26]研究了以 Ni, Nb, Si, Ge 及 Ag 与 Sn 共掺杂 Mn_3CuN 基化合物的负热膨胀性能。研究表明, 随着 Ni, Nb 及 Si 的掺入, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.6}\text{Ge}_{0.4-x}\text{A}_x\text{N}$ ($\text{A} = \text{Ni}, \text{Nb}, \text{Si}$) 负热膨胀温区向低温转移; 随着掺杂量的增加, 其负热膨胀起始温度逐渐降低、负热膨胀温区逐渐拓宽、负热膨胀减小; 但在 Ni 和 Nb 掺杂 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 化合物中发生了副反应, 分别生成了 Mn-Ni 和 NbN 合金, 且 Ni 和 Nb 含量越高, 副反应越明显。在 Ag 与 Sn 共掺杂化合物 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.6}\text{Sn}_{0.4-x}\text{Ag}_x\text{N}$ 的研究中发现, 负热膨胀温区随 Ag 含量增加并逐渐向低温区转移, 且其负热膨胀温区变窄, 负热膨胀效应增强。同时, Huang 等^[27]研究了烧结温度对以 Mn_2N 为原料, 采用放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering, 简称 SPS) 制备 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 化合物负热膨胀性能的影响。研究表明, 随着烧结温度降低, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 负热膨胀起始温度降低、负热膨胀终止温度升高、负热膨胀温区整体变宽。

Song 等^[28-30]以 $\text{Mn}_2\text{N}_{0.86}$ 为原料采用 SPS 法制备了 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 化合物, 并研究了晶粒尺寸及烧结温度对其性能的影响。研究表明, 随着晶粒尺寸减小 ($2.2\ \mu\text{m} \sim 350\ \text{nm} \sim 20\ \text{nm}$), $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 负热膨胀的起始温度降低 ($331\ \text{K} \sim 236\ \text{K} \sim 220\ \text{K}$), 负热膨胀温区拓宽 ($84\ \text{K} \sim 122\ \text{K} \sim 143\ \text{K}$), 负热膨胀系数 $|\alpha|$ 相应减小; $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 的微观结构和致密度强烈地依赖于氮缺陷, 而氮缺陷主要受氮原子的热分解和热扩散的影响, 当烧结温度为 $790\ ^\circ\text{C}$ 时, 氮原子得失达到平衡, 此时 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 中氮含量最高, 即氮缺陷最低, 样品相对密度最高。同时, Song 等^[31]还研究了 Mn 原子在 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 晶格中 Mn 位置上的占有率对其负热膨胀性能的影响, 发现 Mn 原子的占有率对磁有序进程随温度变化的程度和速率起主导作用, 故可以通过控制 Mn 原子的占有率来调节锰氮化合物的负热膨胀性能。

此外, 采用不同氮化锰原料 (Mn_4N ^[32]、 Mn_2N ^[18] 及 $\text{Mn}_2\text{N}_{0.86}$ ^[28]) 制备的 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 化合物的负热膨胀性能存在着显著的差别。对比发现, 随着氮化锰中 N 相对含量的增加, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 负热膨胀的转变温度随之升高、负热膨胀温区拓宽、而负热膨胀系数绝对值则减小。

2.2 Mn_3ZnN 基负热膨胀材料

Takenaka 等^[18]研究 Ge 掺杂 Mn_3CuN 化合物负热膨胀材料时也发现了在 $316 \sim 386\ \text{K}$ ($\Delta T = 70\ \text{K}$) 温区内 ($\text{Mn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}$)($\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)N 呈现出了负热膨胀现象, 其

负热膨胀系数 $\alpha = -25 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ 。同时还研究了 Sn 掺杂 Mn_3ZnN 化合物的负热膨胀性能^[22,33]。研究发现, $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 的负热膨胀系数虽然达到 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 的负热膨胀系数的两倍以上, 但其负热膨胀温区范围却很窄, 难以实现应用。Takenaka 等采用 B 或 C 部分取代 N, 显著改善了 Sn 掺杂 Mn_3ZnN 化合物的负热膨胀性能, 有效减缓了负热膨胀效应, 降低了负热膨胀起始温度, 拓宽了负热膨胀温区范围。同时, 他们还通过改变烧结温度来调控 Mn_3ZnN 基化合物中的 N 含量, 从而来调节其负热膨胀性能^[22]。

Sun 等^[34-36]研究 Ge, Ni 和 Sn 掺杂 Mn_3ZnN 基化合物的负热膨胀性能时发现, $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{N}$ ($\text{A} = \text{Ge}, \text{Ni}, \text{Sn}$) 在 T_N 附近发生了磁相转变, 晶格结构保持不变, 晶格体积随着温度升高而收缩, 呈现出负热膨胀现象; 随着掺杂含量增加, $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{N}$ 负热膨胀起始温度升高, 负热膨胀效应减缓。 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 负热膨胀温区 $\Delta T = 100\ \text{K}$ ($348 \sim 448\ \text{K}$), 略大于 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 负热膨胀温区宽度, 负热膨胀系数 $\alpha = -7.15 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$, 则小于 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 的负热膨胀系数^[18,34]; 当 $0.15 \leq x \leq 0.7$ 时, $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 化合物具有负热膨胀特性, $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{N}$ 具有最宽的负热膨胀温区 $\Delta T = 50\ \text{K}$, 但仅为 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 负热膨胀温区宽度的 50%^[34,36]; $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{N}$ 负热膨胀系数 $\alpha = -8.97 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$, 负热膨胀温区仅为 $27\ \text{K}$ ($156 \sim 183\ \text{K}$), 远小于 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 负热膨胀温区宽度, 而在 $156\ \text{K}$ 以下, $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{N}$ 表现为近零膨胀^[35]。同时, Wang 等^[37]还通过调节 $\text{Mn}_3(\text{Zn}, \text{M})\text{N}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Ge}$) 中 Zn 位的取代元素和空位浓度, 使得 $\text{Mn}_3(\text{Zn}, \text{M})\text{N}$ 具备了近零负热膨胀效应。

Huang 等^[38]采用 SPS 法制备并研究了超细晶粒 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 化合物的负热膨胀性能。研究表明, $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 负热膨胀温区随着晶粒尺寸减小而变宽; 当烧结温度为 $700\ ^\circ\text{C}$ 时, 所获得的 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 的平均晶粒尺寸最小, 仅为 $54\ \text{nm}$, 其负热膨胀温区范围宽度达到 $105\ \text{K}$ ($270 \sim 375\ \text{K}$), 负热膨胀系数 $\alpha = -13.5 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ 。

2.3 Mn_3GaN 基负热膨胀材料

Mn_3GaN 在 $348 \sim 361\ \text{K}$ ($\Delta T = 13\ \text{K}$) 温区内, 晶格结构保持不变, 晶格体积随温度升高而急剧收缩, 但在 $290 \sim 348\ \text{K}$ 温区范围内 Mn_3GaN 却表现出近零膨胀现象^[39]。Sun 等^[39-40]研究了 Ge 和 Si 掺杂的 Mn_3GaN 基化合物的负热膨胀性能。研究发现, Ge 和 Si 的掺入可以显著地缓解 Mn_3GaN 晶格收缩的不连续性, 增加负热膨胀温区宽度, 例如 Ge、Si 共掺杂的 $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0.5}(\text{Ge}_{0.37}\text{Si}_{0.13})\text{N}$ 负热膨胀温区增加至 $70\ \text{K}$ ($353 \sim 423\ \text{K}$), 负热膨胀系数

$\alpha = -28 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 在 $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ 中, $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{N}$ 呈现出反钙钛矿锰氮化合物负热膨胀材料体系中最宽的负热膨胀温区宽度 $\Delta T = 148 \text{ K}$ ($272 \sim 420 \text{ K}$), 负热膨胀系数 $\alpha = -28 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而当 $x \geq 0.5$ 时, $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ 负热膨胀现象消失, 呈现出正热膨胀现象。Huang 等^[41] 采用 SPS 法制备了 $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 化合物并研究了其负热膨胀性能。研究表明, Sn 的掺入有效地减缓了负热膨胀的不连续性, 随着 Sn 含量增加, $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 负热膨胀温区向高温区转移, 如 $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{N}$ 具有宽的负热膨胀温区范围 $\Delta T = 64 \text{ K}$ ($285 \sim 349 \text{ K}$), 其负热膨胀系数 $\alpha = -18.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 而 $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{N}$ 呈现出近零膨胀系数 $\alpha = -0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 其负热膨胀温区为 $367 \sim 400 \text{ K}$ ($\Delta T = 33 \text{ K}$)。

3 Mn_3AN 负热膨胀机理

晶体的热膨胀是由声子热振动导致晶格膨胀的宏观表现。在反钙钛矿负热膨胀材料中, Mn_3AN 基化合物在 T_c 或 T_N 附近发生高温顺磁-低温反铁磁/铁磁磁性转变, 并伴随着晶格结构或体积的变化, 导致显著的磁容积效应 (Magnetovolume Effect, 简称 MVE)^[42-44]。当磁容积效应产生的晶格收缩超出声子振动引起的晶格膨胀时, Mn_3AN 基化合物就呈现出负热膨胀现象。元素掺杂可以有效地减缓磁相转变进程, 改善磁容积效应的连续性, 从而有效拓宽负热膨胀温区宽度。目前, 国内外学者分别采用实验和理论计算的方法对元素掺杂反钙钛矿 Mn_3AN 化合物的负热膨胀机理进行了研究, 但尚未达成共识, 主要持有两种观点, 即元素掺杂对晶格结构的影响和元素掺杂对磁相转变的影响。

Iikubo 等^[45-46] 分别采用中子衍射和核磁共振方法研究了元素掺杂对 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 晶体结构的影响。研究发现, 由于 Cu 和 Ge 原子半径存在差异, 随着 Ge 掺入, 导致八面体 Mn_6N 点阵结构局部产生畸变, 使得部分 Mn_3CuN 立方相转变为 Mn_3GeN 四方相, 破坏了立方相结构整体的稳定性。随着 Ge 含量增加, Mn_3GeN 四方相比重上升, 立方相稳定性破坏加剧, 故在 T_N 附近, 立方相中三角形 Γ^{5g} 构型反铁磁有序转变受到限制, 削弱了磁容积效应, 减缓了磁容积效应进程, 从而 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 宏观上在较宽的温区内呈现出负热膨胀现象。Matsuno 等^[44] 采用 X-射线吸收精细结构研究了 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}\text{N}$ 局部晶体点阵结构的变化。研究表明, 在晶体结构中, Ge 原子附近点阵产生剧烈局部应变, 静态局部表现为无序性, 降低了局域晶体结构的均匀性, 由于磁容积效应对晶体结构局域应变非常敏感, 故局域晶体结构的非均匀性抑制了磁相转变的进程, 减缓了磁容积效应的进展,

从而在宏观上表现出负热膨胀温区拓宽。Tong 等^[47] 采用中子衍射和对分布函数法研究了元素掺杂对 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 局域晶体结构的影响, 认为 Mn d 轨道和 Sn p 轨道的杂化导致了 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 晶格局域畸变, 减缓了反铁磁有序化进程, 从而在宏观上拓宽了 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 负热膨胀温区。

Takenaka 等^[42,48-49] 通过热磁实验和中子衍射实验研究了掺杂元素对反钙钛矿锰氮化合物磁相转变的影响。在 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 化合物中, 当 $x \leq 0.15$ 时, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 在 T_c 处发生高温顺磁-低温铁磁的磁相转变, 晶体结构由立方相转变为四方相; 而当 $x > 0.15$ 时, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 在 T_N 处发生高温顺磁-低温反铁磁的磁相转变, 晶体结构保持为立方相不变, 在 T_N 以下, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 保持三角形 Γ^{5g} 反铁磁构型不变^[50]。反钙钛矿锰氮化合物的负热膨胀特性与 Γ^{5g} 反铁磁构型中最近邻的 Mn-Mn 磁矩间的交互作用存在密切关系^[42,48]。Tahara 等^[51] 发现, 在 Γ^{5g} 反铁磁构型中, 最近邻的 Mn-Mn 磁矩之间的交互作用在反钙钛矿结构中具有三维受阻磁性相互作用的特征。然而, 在三维受阻磁性相互作用阻碍磁结构组元来获取足够能量促进磁有序转变的时候, 该磁性结构组元将会通过缩放晶胞的方式以获取足够能量来实现磁相转变, 从而在 T_N 附近引发可观的磁容积效应, 最终导致负热膨胀产生。根据局域磁矩交互作用理论可知, 当在 Mn_3AN 化合物中进行 A 位掺杂时, 由于掺杂元素原子半径与 A 元素原子半径的差异, 会引起 Mn-A 原子间距的变化, 进而引起最近邻 Mn-Mn 原子间距的变化, 从而影响了 Γ^{5g} 反铁磁构型中最近邻的 Mn-Mn 磁矩间的交互作用, 触发并减缓了磁容积效应的进程, 宏观上表现为负热膨胀温区范围的拓宽^[52]。Sun 等^[35-36] 也将 Ni 和 Sn 掺杂 Mn_3ZnN 化合物的负热膨胀机制归结为掺杂元素对磁相转变的影响。Qu 等^[53] 采用第一性原理研究了 Mn_3ZnN 基化合物的磁结构和磁相转变, 认为磁相转变导致了材料的负热膨胀, 元素的掺杂使 Mn_3ZnN 基化合物的基态磁构型转变为 Γ^{5g} 磁构型, 并且对 Γ^{5g} 磁构型具有稳定作用, 减缓了磁相转变进程, 增大了材料的负热膨胀效应。

4 Mn_3AN 物理力学特性

除了负热膨胀性能和磁学性能之外, 反钙钛矿锰氮化合物还具有过渡金属所具有的巡游电子体系, 并且其晶格、电子自旋和价电子之间存在着密切的关系, 研究发现, 反钙钛矿锰氮化合物表现出了良好的导电导热性能及力学性能。

Sun 等研究了 Mn_3GaN 基^[39-40]、 Mn_3NiN 基^[54-56] 和

Mn_3ZnN 基^[34,57]化合物的电阻率与温度的关系。在 Mn_3GaN 基化合物中, 纯 Mn_3GaN 的电阻率在 315 K 处突然增加, Sun 等认为, 由于 Mn_3GaN 在磁相转变前后磁性发生了变化, 引起了磁矩无序性的增加, 从而导致了磁矩对传输电子的散射几率增加, 引起了电阻率的突增; $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0.5}(\text{Ge}_{0.37}\text{Si}_{0.13})\text{N}$ 的电阻率在 320 ~ 360 K 之间随温度的升高而缓慢减小, Sun 等认为, 由于 AFM-PM 的磁相转变, 传导电子的有效数目增加, 引起了费米能面的转移, 从而导致了电阻率的下降; $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}$ 的磁相转变依然存在, 而其电阻率随温度的上升而增加, 并未出现反常现象, 故 Sun 等认为 Mn_3GaN 基化合物的电阻率反常变化与其磁相转变无关。在 Mn_3ZnN 基化合物中, 纯 Mn_3ZnN 的电阻率在反铁磁转变温度处会产生突变, 但存在一定的热滞后现象; $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 的电阻率在磁相转变温区范围内会下降, 并且随着 Ge 含量的增加, 电阻率减小的温区范围变宽。在 Mn_3NiN 基化合物中, Mn_3NiN , $\text{Mn}_3\text{Ni}_{1-x}\text{Ag}_x\text{N}$ 及 $\text{Mn}_3\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{N}$ 化合物都具有低的电阻温度系数 (Temperature Coefficient of Resistivity, 简称 TCR), 其中 Mn_3NiN 的 $d\rho/dT$ 值仅为 Mn_3CuN 的 50%, $\text{Mn}_3\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{N}$ 的 TCR 值仅有 $9 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$, 呈现出近零 TCR 效应。Huang 等^[23-24,26,58-59]研究了 Mn_3CuN 基化合物的电阻率, 发现 Ni^[23], Nb^[24], Si^[58-59]与 Ge 共掺杂及 Sn^[26]掺杂 Mn_3CuN 基化合物的电导率均在 10^3 S/cm 数量级, 呈现出金属特性, 并且其电导率随着 Ni, Nb 和 Si 含量的增加而降低, 随温度的升高而连续单调减小, 在磁相转变温度处不发生突变; 然而在 Sn 掺杂 Mn_3CuN 的基础上, 采用 Ag, Sn 对 Mn_3CuN 进行共掺杂发现其电阻率在磁相转变温度处产生突变, 并且没有滞后现象, 呈现出近零 TCR 效应, 其机理尚不明确。Takenaka 等^[60-61]在 $\text{Mn}_3\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{N}$ 的研究中得到了与 Huang 等关于 Ag 掺杂 Mn_3CuN 基化合物相似的结论。

Huang 等^[23,58]研究了 Ni, Si 与 Ge 共掺杂 Mn_3CuN 基化合物的热导率。发现所有样品的热导率都在 $1.6 \sim 3.9 \text{ W}(\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 范围内, 远高于传统的氧化物负热膨胀材料的热导率, 如 ZrW_2O_8 室温的平均热导率仅为 $0.51 \text{ W}(\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$; 在整个温区范围内, 样品的热导率随温度的升高而单调增加, 并且与负热膨胀性能没有关系。此外, Sun 等^[39,57]的研究发现, 反钙钛矿锰氮化合物恒压热容在负热膨胀温区范围内会产生突变。

Takenaka 等^[62]研究发现, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 化合物具有良好的力学性能。 Mn_3CuN 的维氏硬度约为 140 ~ 240 HV, 而掺杂 Ge 后的 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 化合

物的维氏硬度得到了显著的提高, 并且其维氏硬度随着 Ge 掺杂量的增加而提高, 当 $x = 0.25 \sim 0.5$ 时其维氏硬度均在 400 HV 以上, 其值与硬化不锈钢相当, 但比常见的结构陶瓷 Al_2O_3 (1 800 HV), Si_3N_4 (1 450 HV) 及其它过渡金属氮化物要小^[63]; 抗弯强度和杨氏模量也随着 Ge 的掺入而得到提升。传统的负热膨胀材料中具有最大负热膨胀性能的 ZrW_2O_8 的杨氏模量仅约为 2.5 ~ 4.2 GPa, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 的杨氏模量在 211 ~ 320 GPa 之间, 远大于传统的负热膨胀材料^[64]。Huang 等^[58]研究了 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.6}(\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}$ 的抗压强度和杨氏模量。研究表明, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.6}(\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}$ 在 77 K 和 300 K 温度下的抗压强度分别为 700 MPa 和 708 MPa, 杨氏模量分别为 111.2 GPa 和 115.8 GPa, 可知其抗压强度在低温和室温下相差不大; 其杨氏模量在低温下比在室温下稍高。

5 结 语

近 20 年间, 负热膨胀的研究手段和方法不断发掘并逐渐完善, 尤以钨酸盐和锰氮化合物两类典型的负热膨胀材料为代表。作为一种新型的功能材料, 负热膨胀材料得到了全世界的高度重视和广泛的研究, 它可以有效解决温度变化带给精密仪器和器件的负面影响。

反钙钛矿锰氮化合物作为一种新型的负热膨胀材料, 比传统负热膨胀材料具有更大的负热膨胀系数、更优良的导热、导电和磁学等物理性能及力学性能, 表现出独特的综合性能优势, 具有巨大的研究价值和更为广阔的应用前景。迄今, 反钙钛矿锰氮化合物负热膨胀材料的研究不过 10 年, 目前仍存在着较多问题亟需解决和进一步开发, 主要包括以下几点: ①负热膨胀微观机制尚未完全明确, 可从材料的电子结构体系尝试新的解释; ②负热膨胀材料的物理及力学性能研究还不够深入和完善; ③探索新的技术来拓宽该类材料的负热膨胀温区; ④寻求新的制备技术来合成具有优异综合性能的锰氮化合物负热膨胀材料; ⑤作为热膨胀补偿器来制备零膨胀或近零膨胀复合材料; ⑥探索研究锰氮化合物负热膨胀材料器件化、产业化和商业化的可能性。

参考文献 References

- [1] Guillaume C E. The Anomaly of the Nickel-Steels[J]. *Proceedings of the Physical Society of London*, 1920, 32(1): 374-404.
- [2] Kainuma R, Wang J J, Omori T, et al. Invar-Type Effect Induced by Cold-Rolling Deformation in Shape Memory Alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(23): 4 348 -

- 4 350.
- [3] Hummel F A. Thermal Expansion Properties of Some Synthetic Lithia Minerals[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1951, 34(8): 235-239.
 - [4] Korthuis V, Khosrovani N, Sleight A W, *et al.* Negative Thermal Expansion and Phase Transitions in the $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$ Series[J]. *Chemistry of Materials*, 1995, 7(2): 412.
 - [5] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, *et al.* Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1 050 K Elvin in ZrW_2O_8 [J]. *Science*, 1996, 272(5 258): 90-92.
 - [6] Evans J S O, Mary T A, Sleight A W. Negative Thermal Expansion in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 137(1): 148-160.
 - [7] Forster P M, Yokochi A, Sleight A W. Enhanced Negative Thermal Expansion in $\text{Lu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 140(1): 157-158.
 - [8] Forster P M, Sleight A W. Negative Thermal Expansion in $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ [J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 1999, 1(2): 123-127.
 - [9] Evans J S O, Hanson J C, Sleight A W. Room-Temperature Superstructure of ZrV_2O_7 [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 1998, 54(6): 705-713.
 - [10] Withers R L, Evans J S O, Hanson J, *et al.* Anin Situtempera-ture-Dependent Electron and X-ray Diffraction Study of Structural Phase Transitions in ZrV_2O_7 [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 137(1): 161-167.
 - [11] Woodcock D A, Lightfoot P, Villaescusa L A, *et al.* Negative Thermal Expansion in the Siliceous Zeolites Chabazite and ITQ-4: A Neutron Powder Diffraction Study[J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(9): 2 508-2 514.
 - [12] Arvanitidis J, Papagelis K, Margadonna S, *et al.* Temperature-Induced Valence Transition and Associated Lattice Collapse in Samarium Fulleride[J]. *Nature*, 2003, 425(6 958): 599-602.
 - [13] Salvador J R, Guo F, Hogan T, *et al.* Zero Thermal Expansion in YbGaGe due to an Electronic Valence Transition[J]. *Nature*, 2003, 425(6 959): 702-705.
 - [14] Zheng X G, Kubozono H, Yamada H, *et al.* Giant Negative Thermal Expansion in Magnetic Nanocrystals[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(12): 724-726.
 - [15] Choy C L, Chen F C, Young K. Negative Thermal Expansion in Oriented Crystalline Polymers[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1981, 19(2): 335-352.
 - [16] Cheng J H, Ferguson M J, Takats J. Synthesis and Reaction of $[(\text{Tp}^{\text{ipr}2})\text{LnH}_2]_3 (\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu})$ with CO : Trinuclear Cluster-Bound Propenolate En Route to Selective Formation of Propene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(1): 2-3.
 - [17] Margadonna S, Prassides K, Fitch A N. Zero Thermal Expansion in a Prussian Blue Analogue[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(47): 15 390-15 391.
 - [18] Takenaka K, Takagi H. Giant Negative Thermal Expansion in Ge-Doped Anti-Perovskite Manganese Nitrides[J]. *Applied Physics Letters*. 2005, 87(26): 261 902.
 - [19] Asano K, Koyama K, Takenaka K. Magnetostriction in Mn_3CuN [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(16): 161 909.
 - [20] Takenaka K, Takagi H. Magnetovolume Effect and Negative Thermal Expansion in $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{N}$ [J]. *Materials Transactions*, 2006, 47(3): 471-474.
 - [21] Takenaka K, Asano K, Misawa M, *et al.* Negative Thermal Expansion in Ge-Free Anti-Perovskite Manganese Nitrides: Tin-Doping Effect[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(1): 011 927.
 - [22] Takenaka K, Takagi H. Zero Thermal Expansion in a Pure-Form Anti-Perovskite Manganese Nitride[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(13): 131 904.
 - [23] Huang R J, Chu X, Wu Z, *et al.* Low Thermal Expansion Behavior and Transport Properties of Ni and Ge Co-Doped Manganese Nitride Materials at Cryogenic Temperatures[J]. *Applied Physics A*, 2010, 99(2): 465-469.
 - [24] Huang R J, Xu W, Xu X D, *et al.* Negative Thermal Expansion and Electrical Properties of $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_x\text{Ge}_{0.4-x})\text{N} (x=0.05-0.25)$ Compounds[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(16): 2 381-2 384.
 - [25] Huang R J, Li L, Cai F S, *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): 081 902.
 - [26] Chen Z, Huang R J, Chu X, *et al.* Negative Thermal Expansion and Nearly Zero Temperature Coefficient of Resistivity in Anti-Perovskite Manganese Nitride Mn_3CuN Co-Doped with Ag and Sn[J]. *Cryogenics*, 2012, 52(11): 629-631.
 - [27] Tan J, Huang R J, Li W, *et al.* Near Zero Thermal Expansion Properties in Anti-Perovskite $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ Prepared by Spark Plasma Sintering[J]. *Cryogenics*, 2014, 63: 122-124.
 - [28] Sun Z H, Song X Y, Yin F X, *et al.* Giant Negative Thermal Expansion in Ultrafine-Grained $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{N} (x=0.5)$ Bulk[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(12): 122 004.
 - [29] Sun Z H, Song X Y. Effect of Microstructure Scale on Negative Thermal Expansion of Antiperovskite Manganese Nitride[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, 30(9): 903-909.
 - [30] Sun Z H, Song X Y, Xu L. Effects of Sintering Temperature on Microstructure, Nitrogen Deficiency and Densification of Spark Plasma Sintered $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ [J]. *Ceramics International*, 2011, 37(5): 1 693-1 696.
 - [31] Song X Y, Sun Z H, Huang Q, *et al.* Adjustable Zero Thermal Expansion in Anti-Perovskite Manganese Nitride[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(40): 4 690-4 694.
 - [32] Zhang Congyang (张从阳), Zhu Jie (朱洁), Zhang Maocai (张

- 茂才). $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{N}$ 的负热膨胀现象[J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2009, 45(1): 97–101.
- [33] Hamada T, Takenaka K. Giant Negative Thermal Expansion in Anti-Perovskite Manganese Nitrides[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(7): 07E 309.
- [34] Sun Y, Wang C, Wen Y C, *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): 231 913.
- [35] Sun Y, Wang C, Chu L H, *et al.* Ni-Doping Effect on the Magnetic Transition and Correlated Lattice Contraction in Anti-Perovskite Mn_3ZnN Compounds[J]. *Solid State Communications*, 2012, 152(6): 446–449.
- [36] Sun Y, Wang C, Wen Y H, *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 the American Ceramic Society*, 2010, 93(8): 2 178–2 181.
- [37] Wang C, Chu L H, Yao Q, *et al.* Tuning the Range, Magnitude, and Sign of the Thermal Expansion in Intermetallic $\text{Mn}_3(\text{Zn}, \text{M})_x\text{N}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Ge}$) [J]. *Physical Review B*, 2012, 85(22): 220 103.
- [38] Tan J, Huang R J, Li W, *et al.* Broadened Negative Thermal Expansion Operation-Temperature Window in Anti-Perovskite $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ Prepared by Spark Plasma Sintering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 593: 103–105.
- [39] Sun Y, Wang C, Wen Y C. 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: 557–562.
- [40] Sun Y, Wang C, Wen Y C, *et al.* Negative Thermal Expansion and Correlated Magnetic and Electrical Properties of Si-Doped Mn_3GaN Compounds [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(3): 650–653.
- [41] Zhang L Q, Wang D L, Tang J, *et al.* Sn-Doped Mn_3GaN Negative Thermal Expansion Material for Space Applications[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(6): 1 304–1 307.
- [42] Iikubo S, Kodama K, Takenaka K, *et al.* Magnetovolume Effect in $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ Related to the Magnetic Structure: Neutron Powder Diffraction Measurements[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(2): 020 409.
- [43] Hamada T, Takenaka K. Phase Instability of Magnetic Ground State in Anti-Perovskite Mn_3ZnN : Giant Magnetovolume Effects Related to Magnetic Structure[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(7): 07A 904.
- [44] Matsuno J, Takenaka K, Takagi H, *et al.* Local Structure Anomaly around Ge Dopants in $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}\text{N}$ with Negative Thermal Expansion[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(18): 181 904.
- [45] Iikubo S, Kodama K, Takenaka K, *et al.* Local Lattice Distortion in the Giant Negative Thermal Expansion Material $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(20): 205 901.
- [46] Iikubo S, Kodama K, Takenaka K, *et al.* Magnetic Structure and Local Lattice Distortion in Giant Negative Thermal Expansion Material $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, 251: 012 014.
- [47] Tong P, Louca D, King G, *et al.* Magnetic Transition Broadening and Local Lattice Distortion in the Negative Thermal Expansion Anti-Perovskite $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{NMn}_3$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(4): 041 908.
- [48] Kodama K, Iikubo S, Takenaka K, *et al.* Gradual Development of Γ^5_g Anti-Ferromagnetic Moment in the Giant Negative Thermal Expansion Material $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ ($x = 0.5$) [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(22): 224 419.
- [49] Takenaka K, Ichigo M, Hamada T, *et al.* Magnetovolume Effects in Manganese Nitrides with Anti-Perovskite Structure[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2014, 15(1): 015 009.
- [50] 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.
- [51] Tahara D, Motome Y, Imada M. Anti-Ferromagnetic Ising Model on Inverse Perovskite Lattice[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2007, 76(1): 013 708.
- [52] Kittel C. Model of Exchange-Inversion Magnetization[J]. *Physical Review*, 1960, 120(2): 335–342.
- [53] Qu B Y, Pan B C. Nature of the Negative Thermal Expansion in Antiperovskite Compound Mn_3ZnN [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(11): 113 920.
- [54] Sun Y, Wang C, Chu L H, *et al.* Low Temperature Coefficient of Resistivity Induced by Magnetic Transition and Lattice Contraction in Mn_3NiN Compound [J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62(9): 686–689.
- [55] Ding L, Wang C, Chu L H, *et al.* Near Zero Temperature Coefficient of Resistivity in Anti-Perovskite $\text{Mn}_3\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{N}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(25): 251 905.
- [56] Chu L H, Wang C, Yan J, *et al.* Magnetic Transition, Lattice Variation and Electronic Transport Properties of Ag-Doped $\text{Mn}_3\text{Ni}_{1-x}\text{Ag}_x\text{N}$ Anti-Perovskite Compounds [J]. *Scripta Materialia*, 2012, 67(2): 173–176.
- [57] Sun Y S, Guo Y F, Wang X X, *et al.* Resistive Switching Phenomenon Driven by Anti-Ferromagnetic Phase Separation in an Anti-Perovskite Nitride Mn_3ZnN [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(16): 161 907.
- [58] Huang R J, Wu Z, Yang H, *et al.* Mechanical and Transport Properties of Low-Temperature Negative Thermal Expansion Material Mn_3CuN Co-Doped with Ge and Si [J]. *Cryogenics*, 2010, 50(11–12): 750–753.
- [59] Huang R J, Wu Z, Chu X, *et al.* Low Thermal Expansion Behavior and Electrical Conductivity of $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.5}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.5-x})\text{N}$ at Low Temperatures [J]. *Solid State Sciences*, 2010, 12(12): 1 977–1 980.
- [60] Takenaka K, Ozawa A, Shibayama T, *et al.* Extremely Low Tem-

- perature Coefficient of Resistance in Anti-perovskite $\text{Mn}_3\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{N}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(2): 022 103.
- [61] Takehiko O E, Chiharu U, Motoyoshi H, *et al.* Optimization of $\text{Mn}_3\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{N}$ Anti-Perovskite Compound Fabrication for Resistance Standard[J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2013, 62(6): 1 450 – 1 454.
- [62] Nakamura Y, Takenaka K, Kishimoto A, *et al.* Mechanical Properties of Metallic Perovskite $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$: High-Stiffness Isotropic Negative Thermal Expansion Material[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(12): 2 999 – 3 003.
- [63] Chu X, Wong M S, Sproul W D, *et al.* Deposition, Structure, and Hardness of Polycrystalline Transition-Metal Nitride Superlattice Films[J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 14(06): 2 500 – 2 507.
- [64] Chen J C, Huang G C, Hu C, *et al.* Synthesis of Negative-Thermal-Expansion ZrW_2O_8 Substrates[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 49(3): 261 – 266.

(编辑 王 方)