

特约专栏

# Sn 掺杂对 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 化合物负热膨胀 行为和电输运性能的影响

史可文, 孙莹, 邓司浩, 王蕾, 胡鹏伟, 王聪

(北京航空航天大学物理系, 凝聚态物理与材料物理研究中心, 北京 100191)

**摘要:** 采用固相反应法成功制备了  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ ) 系列化合物, 研究了 Sn 替代 Zn 对  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物的热膨胀、熵变和电输运性能的影响。 $\text{Mn}_3\text{ZnN}$  化合物在磁相变温区以下具有低热膨胀行为, 随着 Sn 掺杂量的增加,  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  系列化合物的低膨胀温区 (LTE) 逐渐提高到室温以上。同时, 低膨胀温区内的线膨胀系数逐渐升高。然而, Sn 含量的增加对磁相变附近的负热膨胀行为未产生明显的影响。电阻测量结果表明  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物低温 (50 K 以下) 电输运出现反常。随着 Sn 含量的增加,  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物在低温下出现的电阻率极小值现象逐渐减弱, 最终在  $x = 0.2$  处消失。拟合结果表明, 该系列化合物中的电子-电子散射随掺杂量增加逐渐增强, 出现明显的费米液体行为。由于丰富的低膨胀性能和独特的电输运性能, 该化合物在功能材料领域将具有重要的研究价值和应用前景。

**关键词:** 负热膨胀; 相变; 电阻率; 电子-电子散射

**中图分类号:** O551.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)07-0531-05

## The Effects of Sn Doping on the Negative Thermal Expansion and Electronic Transport Properties in $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ Compounds

SHI Kewen, SUN Ying, DENG Sihao, WANG Lei, HU Pengwei, WANG Cong

(Center for Condensed Matter and Materials Physics, Department of Physics, Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract:** The  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ ) compounds were synthesized by the solid-state reaction method. The effects of Sn doping on the thermal expansion behavior and electronic transport properties were investigated for these compounds. The transition temperature increases and the difference of the volume does not change as the doping of Sn. When  $x = 0.3$ , the negative thermal expansion behavior occurs at room temperature, indicating that the range of the low thermal expansion (LTE) broadened to room temperature with the coefficient of thermal expansion in this range increasing from  $2.35$  to  $8.66 \times 10^{-6}/\text{K}$ . However, Sn doping can change the electro interaction at low temperature in  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  compounds. With Sn content increasing, the multiple unusual minima behaviors disappeared, while the electro-electro interactions are increased to suggest a highly correlated Fermi liquid behavior in  $x = 0.2$  and  $0.3$  compounds. The abundant thermal expansion and electronic transport properties make this serial compounds attractive for the interesting physical mechanism study and potential applications.

**Key words:** negative thermal expansion; phase transition; resistivity; electro-electro interactions

### 1 前言

自然界中绝大部分的材料随着温度的变化均具有热胀冷缩的现象, 也有较少的材料出现与之相反的热缩冷

胀现象<sup>[1-2]</sup>。在实际应用方面, 热胀冷缩容易造成应力的集中, 出现热疲劳, 从而降低器件尤其是精密器件的稳定性和使用寿命。近年来, 精密机械、电子、光学、航空、航天、信息等领域对于具有高的尺寸稳定性、精密性的材料需求很多, 探索和研究低(近零)热膨胀材料具有重大的意义<sup>[3-5]</sup>。低(近零)热膨胀材料的设计合成, 主要有两种途径: 其一是将具有正的热膨胀系数和负的热膨胀系数的材料混合, 通过调整体积比例, 获得低(近零)膨胀的复合材料<sup>[6]</sup>。复合材料面临最大的问题是正负热膨胀系数匹配的问题, 使用过程中容易产生裂纹,

收稿日期: 2015-05-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51172012, 51472017); 高等学校博士学科点专项科研基金资助

第一作者: 史可文, 男, 1992年生, 博士研究生

通讯作者: 孙莹, 女, 1983年生, 副教授, Email: sunying@buaa.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.07.07

无法用于对精度要求较高的机械部件。其二是直接合成具有低(近零)热膨胀性能的单相化合物。其中,反钙钛矿结构锰基化合物因其具有单相的低(近零)膨胀行为和良好的磁电热以及机械性能,在航空航天、光学、电子器件等领域具有很好的应用前景,受到广泛的关注和研究<sup>[7-12]</sup>。之前报道  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.93}\text{N}$  样品在 10 ~ 185 K 表现出良好的近零膨胀行为(线膨胀系数:  $5.85 \times 10^{-7}/\text{K}$ )<sup>[13]</sup>,同时  $\text{Mn}_3\text{ZnN}$  样品存在特殊的电阻开关现象<sup>[14]</sup>和相分离现象<sup>[15]</sup>。如果能够进一步提高该材料的近零膨胀温区,使其达到室温以上,对于该材料实现应用有着重要的意义。为了将这一系列优异的性质提高到室温,2010 年有研究报道了 Sn 掺杂的  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物的膨胀行为和磁性行为<sup>[16]</sup>,随着 Sn 含量的增加,体系热膨胀行为逐渐由正膨胀转变为负膨胀,最后又转变为正膨胀。考虑到反钙钛矿结构锰氮化合物的热膨胀行为对元素含量的敏感性<sup>[13]</sup>,作者团队改变了固相反应时间,进一步研究了 Sn 掺杂对  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  系列化合物的线膨胀性能、熵变和电输运性能的影响,期望能够进一步研究  $\text{Mn}_3\text{ZnN}$  体系丰富的热膨胀性能和电学性能。

## 2 实验方法

首先用纯度为 99.99%、粒径为 76  $\mu\text{m}$  Mn 粉,在纯度为 99.999%的高纯氮气流下,加热到 750  $^{\circ}\text{C}$ ,保温 50 h 制备得到纯相的  $\text{Mn}_2\text{N}$ 。再按照一定的化学配比将  $\text{Mn}_2\text{N}$  与纯度为 99%的 Zn 粉和纯度为 99.99%的 Sn 粉混合研磨,压片。然后用钼箔包裹压好的样品,密封在真空石英管中,采用固相反应的方法在 800  $^{\circ}\text{C}$ 的条件下反应 72 h(2010 年报道的化合物烧结时间是 60 h<sup>[16]</sup>),最后冷却到室温,得到单一纯相的反钙钛矿结构化合物。采用粉末 X 射线衍射(XRD)的方法分析样品的晶体结构,并计算晶格常数。线膨胀行为的测试是采用德国耐驰公司的线膨胀仪(DIL 402C)。用差式扫描量热仪(德国耐驰 DSC 200F3)测量样品的热流曲线后计算相变过程中的熵变。样品的电输运性能是用物理性能综合测试仪(PPMS)测量得到。

## 3 结果与讨论

制备了不同掺杂量的  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物( $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$  和  $0.3$ ),图 1a 为这 5 个样品的室温 XRD 图谱。XRD 的指标化结果显示 5 个样品均为反钙钛矿的立方晶系结构,空间群为  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ 。图 1b 为  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  室温晶格常数随掺杂量的变化曲线。由于 Sn 原子的原子半径(140.5 pm)大于 Zn 原子的原子半径(134 pm),所以随着 Sn 掺杂量的增加,晶格常数成线性

增加,与 Vegard 定律一致。由该结果,基本可以判定 Sn 成功掺杂到了 Zn 原子位置生成了  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物。

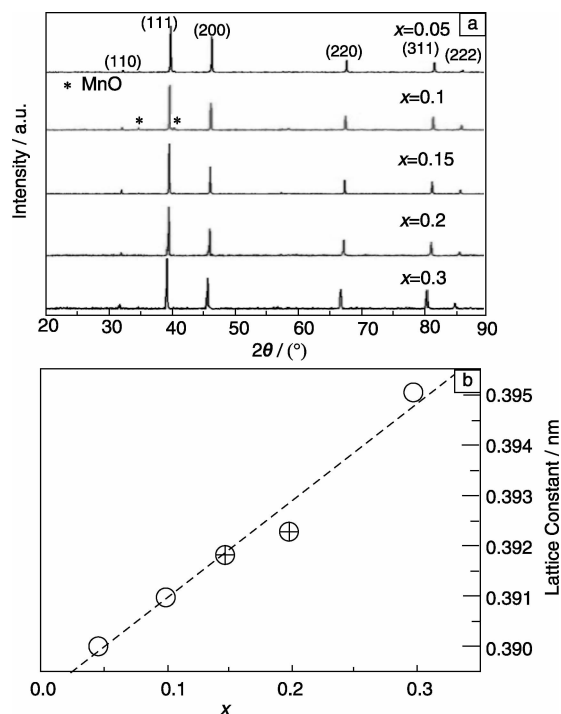


图 1  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  的室温 XRD 图谱(a),  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  室温晶格常数随 Sn 掺杂量的变化曲线(b)

Fig. 1 Room temperature XRD patterns (a) and dependence of lattice constant on doping content (b) for  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$

图 2a ~ c 分别为升温过程中化合物  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  的热流曲线、熵变曲线和线膨胀曲线。熵变曲线是由热流曲线按公式(1)计算得到的:

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} (C_p/T) dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} (dH/dt) \cdot (dt/dT) \cdot (1/T) dT\end{aligned}\quad (1)$$

式中  $\Delta S$ ,  $S_{T_2}$ ,  $S_{T_1}$ ,  $C_p$ ,  $T$ ,  $H$ ,  $t$  和  $dH/dt$  分别表示常压下的熵变、温度  $T_2$  时的熵、温度  $T_1$  时的熵、热容、温度、焓、时间以及热流。从图 2a 的热流曲线中可以看出,  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物的相变均属于一级相变,且随着 Sn 含量的增加,相变温度逐渐提高。当 Sn 的掺杂量达到 0.3 时,相变温度提高到室温附近。

进一步测试了这一系列化合物的线膨胀行为,和 2010 年的报道<sup>[16]</sup>不同的是该系列 5 个样品均出现了负膨胀现象。从图 2c 中可以看出,随着 Sn 掺杂量的提高,负膨胀出现的温度( $T_{s-\text{dL}}$ )达到了室温,但是负膨胀的温区并没有得到展宽。随着温度的升高,线膨胀曲线仍然显示为体积的突然收缩。同时,表 1 给出了升温过程中,负膨胀现象出现之前的温区(低膨胀温区)的线膨胀系

数。结果显示,随着 Sn 的掺杂量的提高,低膨胀温区逐渐展宽到室温,但是其线膨胀系数由  $2.35 \times 10^{-6}/\text{K}$  (123 ~ 215 K) 逐渐增加到  $8.66 \times 10^{-6}/\text{K}$  (123 ~ 312 K)。

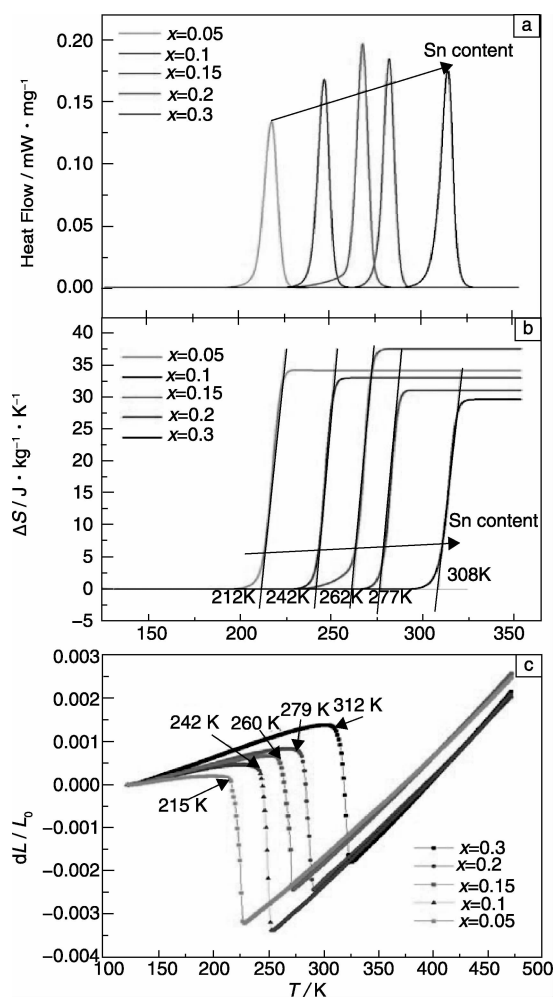


图2  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物的热流曲线(a), 熵变曲线(b)和线膨胀曲线(c)

Fig. 2 Dependences of heat flow (a), entropy change (b) and linear thermal expansion (c) on temperature for  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$

表1  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物膨胀行为和相变总熵变对比

Table 1 Comparisons of thermal expansion behavior and entropy change in  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ .

| $x$   | 0.05  | 0.1   | 0.15  | 0.2   | 0.3   |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T_{s-dL}/\text{K}$   | 215   | 242   | 260   | 279   | 312   |
| $\Delta T/\text{K}$   | 13    | 12    | 13    | 13    | 13    |
| $\alpha_1/10^{-6}\text{K}^{-1}$                                     | 2.35  | 4.68  | 5.57  | 6.66  | 8.66  |
| $\Delta\omega/\%$   | 0.335 | 0.382 | 0.303 | 0.322 | 0.319 |
| $\Delta S_{\max}/\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | 34.2  | 33.1  | 37.6  | 31.0  | 29.7  |

掺杂影响线膨胀系数存在两个可能的原因。一方面由于 Sn 元素的相对原子质量比 Zn 元素大, 采用相对原

子质量大的原子掺杂会减弱声子的振动作用, 从而减低线膨胀系数。但是这一原因得出的结论和实验结果相反, 那么在本实验的体系中影响线膨胀系数的主要因素就是另一种: Sn 掺杂带来顶角位的不均匀性提高了低温区, 尤其是低膨胀温区的晶格的畸变性, 从而降低了低温 AFM 磁相的磁矩随温度的变化率, 进而减少了磁矩引起的晶格收缩量, 使之不足以抵消声子引起的正膨胀, 继而提高了低膨胀温区的线膨胀系数<sup>[13]</sup>。具体更深入的机理还有待更进一步的研究。总之, 实验结果表明 Sn 的掺杂尽管逐渐升高了低膨胀温区的线膨胀系数, 但是却可以有效地展宽低热膨胀温区。在掺杂量为 0.3 时, 低热膨胀温区达到了 123 ~ 312 K, 跨越了室温。表 1 显示, 随着 Sn 的掺杂, 负膨胀的幅度 ( $\Delta\omega$ ) 没有太大的变化; 并且熵变  $\Delta S_{\max}$  虽然是总体呈现下降的趋势, 但是变化的幅度也并不明显。这是由于在这一系列化合物中, 材料的总熵变主要来源于晶格熵。负膨胀的变化幅度没有明显的差异, 晶格熵也没有明显的变化, 所以带来的总熵变也没有剧烈的变化。

图 3a 给出了  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物在升温 and 降温循环测试中的电输运行为。测试结果表明, 电阻率曲线在晶格相变区域附近均出现了电阻率的尖峰和斜率的转变。并且这一尖峰出现的温度在升降温测试中存在明显的热迟滞现象。这一迟滞现象随着 Sn 的掺杂量的增加, 从  $x = 0, 0.05$  和  $0.15$  时电阻率曲线的升降温迟滞为 30 ~ 40 K 逐渐减小到在  $x = 0.2$  和  $0.3$  时只有 20 K。此外, 从图 3a 中还可以看出,  $x \geq 0.2$  时, 电阻率曲线的尖峰明显减小 (相比  $x < 0.2$  的样品), 表明 Sn 的掺杂量在  $x = 0.15 \sim 0.2$  之间存在电输运行为上的转变点。进一步深入分析了  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物在低温 15 ~ 200 K (转变点之前) 区域的电输运行为。拟合了这 5 个样品在 50 ~ 200 K 的电阻率曲线, 如图 3b 所示, 发现电阻率与温度成良好的线性关系。这一结果表明, 在 50 ~ 200 K, 电阻率主要是由电子-声子散射导致的。进一步在低温 15 ~ 50 K 的区域, 电阻率曲线 (图 3c) 出现了电阻率极小值的现象, 且随着 Sn 的掺杂量的增加, 这一极小值现象逐渐减弱。在  $x = 0.2$  时, 电阻率极小值现象消失。为了深入研究这一现象, 采用了不同的电子散射模型拟合这一温度段的电阻率。首先用  $\rho = A + BT^2$  拟合了  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{N}$  和  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{N}$  ( $x = 0.3$  和  $0.2$ ) 化合物的电阻率曲线。如图 3c 中所示, 计算值和实验值吻合得很好。其中  $A$  是剩余电阻,  $B$  表示电子-电子散射。这两个化合物在 15 ~ 50 K 的电阻率和温度的平方成正比, 表明这两个化合物在低温存在一定的费米液体行为<sup>[17]</sup>。但是在用  $\rho - T^2$  模型拟合  $x = 0.15, 0.1, 0.05$

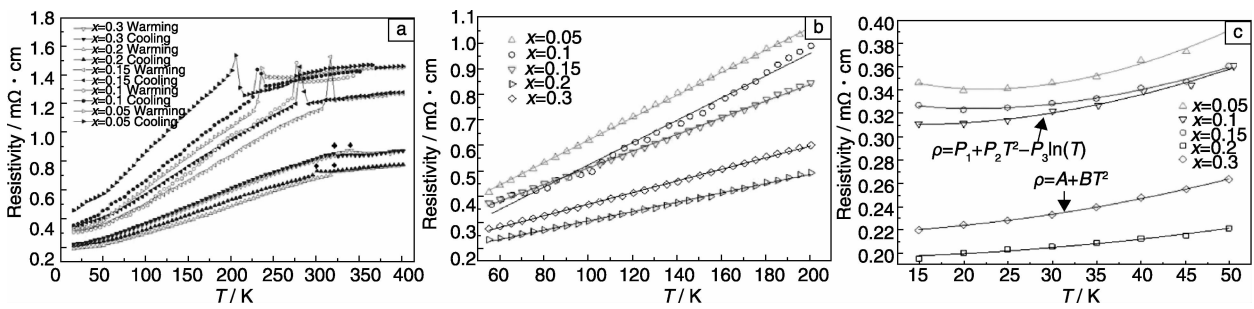


图 3  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物在升降温过程中电阻率随温度变化曲线(a), 50 ~ 200 K 电阻率 - 温度拟合曲线和实验值对比(图中空心标记表示的是实验数据, 曲线为计算值, 下同)(b), 在 15 ~ 50 K 的电阻率 - 温度拟合曲线和实验值的对比(c)

Fig. 3 Resistivity vs temperature curves during warming and cooling for  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  (a), comparisons between the fitting resistivity vs temperature curves (lines) and experimental values (opened symbols) for  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  during 50 ~ 200 K (b) and 15 ~ 50 K (c) range

这 3 个样品时, 拟合结果不佳。考虑在反钙钛矿体系中, 也曾有报道  $\text{Mn}_3\text{ZnN}_{1-x}\text{C}_x$  化合物在低温出现了电阻率极小值现象<sup>[18]</sup>, 进一步采用类似的电子散射模型式(2)对  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{N}$ 、 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{N}$  和  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{N}$  这 3 个化合物进行拟合:

$$\rho = P_1 + P_2 T^2 - P_3 \ln T \quad (2)$$

其中,  $P_1$ 、 $P_2$  和  $P_3$  分别表示残余电阻、电子-电子散射和类近藤效应的自旋散射<sup>[19-20]</sup>。拟合的计算值和实验值的比较如图 3c, 可以看出拟合得很好。这 5 个化合物在 15 ~ 50 K 的电阻率拟合曲线各个参数的值均在表 2 中给出。对比  $x=0.05$ 、0.1 和 0.15 的各项参数, 发现随着 Sn 掺杂量的增加, 残余电阻降低, 电子-电子散射系数和类近藤效应的自旋散射系数均减小。当在  $x=0.2$  时, 化合物在低温出现了费米液体行为, 且电阻率极小值现象消失, 随着 Sn 掺杂量的进一步增加, 剩余电阻和电子-电子散射系数均逐渐增加。总之, Sn 的掺杂改变了  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物低温 (15 ~ 50 K) 复杂的电子散射贡献机制, 减小了电阻率极小值的出现。并且随着 Sn 掺杂量的增加, 化合物的低温电阻率逐渐以电子-电子散射机制占主导地位, 并表现出了一定的费米液体行为。

表 2  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物 15 ~ 50 K 电阻率拟合曲线的各个参数的值

Table 2 Resistivity fitting parameters for  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  under 15 ~ 50 K.

| $x$  | $P_1$ | $P_2$                 | $P_3$ | $A$   | $B$                   |
|------|-------|-----------------------|-------|-------|-----------------------|
| 0.05 | 0.45  | $4.19 \times 10^{-5}$ | 0.042 |       |                       |
| 0.1  | 0.39  | $2.77 \times 10^{-5}$ | 0.025 |       |                       |
| 0.15 | 0.34  | $2.76 \times 10^{-5}$ | 0.013 |       |                       |
| 0.2  |       |                       |       | 0.194 | $1.04 \times 10^{-5}$ |
| 0.3  |       |                       |       | 0.215 | $1.90 \times 10^{-5}$ |

图 4 比较了几种不同测试分析方法得到的转变温度的差异, 其中  $T_{\text{S-DSC}}$ 、 $T_{\text{E-DSC}}$ 、 $T_{\text{S-dL}}$ 、 $T_{\text{E-dL}}$ 、 $T_{\text{cooling}}$ 、 $T_{\text{warming}}$  分别是升温过程中 DSC 测试相变出现的起始点和终止点、升温测试线膨胀系数中出现负膨胀的起始点和终止点、降温电阻率测试中出现突变峰的温度点、升温电阻率测试中出现突变峰的温度点。从图中可以明显地看出, 这 5 个样品 DSC 测试中出现相变的温区和线膨胀测试中出现负膨胀的温区基本重合, 且电输运测试上出现突变峰的位置也和 DSC 上出现相变的位置接近, 表明样品在出现相变的同时, 发生了晶格的突变和电输运行行为的突变。这一结果显示在该体系化合物中晶格和电荷存在很强的关联性。

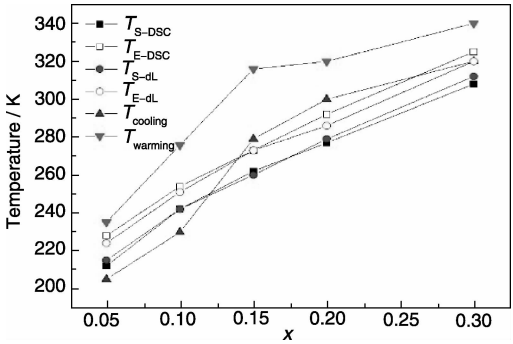


图 4 不同方法测得的  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物的转变温度随掺杂量的变化趋势

Fig. 4 Dependence of transition temperature on doping content under different tests for  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$

## 4 结 论

研究了 Sn 替代 Zn 对  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物的线膨胀性能、熵变和电输运性能的影响, 发现  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物晶格和电荷存在很强的关联关系。随着 Sn 含量的增加,  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物的晶格常数逐渐增加。DSC 测试和线膨胀测试结果显示: Sn 的掺杂尽管逐渐升高了低

膨胀行为温区内的线膨胀系数,但是却可以有效展宽低热膨胀温区。在掺杂量为 0.3 时,低热膨胀温区达到了 123 ~ 312 K,跨越了室温。另外,研究还发现 Sn 的掺杂同时能影响  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物低温 (50 K 以下) 电阻率复杂的电子散射机制。随着 Sn 掺杂量的增加,  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物出现电阻率极小值的现象逐渐减弱直至消失,电子-电子散射逐渐增强。当 Sn 掺杂量达到 0.2 和 0.3 时,  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  化合物出现明显的费米液体行为。

## 参考文献 References

- [1] Hummel F A. Thermal Expansion Properties of Some Synthetic Lithia Minerals [J]. *J Am Ceram Soc*, 1951, 34: 235-239.
- [2] Korthuis V, Khosrovain N, Sleight W, *et al.* Negative Thermal Expansion and Phase Transitions in the  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  Series [J]. *Chem Mater*, 1995, 7: 412-417.
- [3] Chen Jun, Fan Longlong, Ren Yang, *et al.* Unusual Transformation from Strong Negative to Positive Thermal Expansion in  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{BiFeO}_3$  Perovskite [J]. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 115 901.
- [4] Hu Penghao, Chen Jun, Deng Jinxia, *et al.* Thermal Expansion, Ferroelectric and Magnetic Properties in  $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 1 925-1 928.
- [5] Huang Rongjin, Liu Yanying, Fan Wei, *et al.* Giant Negative Thermal Expansion in  $\text{NaZn}_{13}$ -Type  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Co})_{13}$  Compounds [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 11 469-11 472.
- [6] Yan Jun, Sun Ying, Wang Cong, *et al.* Study of Structure of  $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}/\text{Cu}$  Composite with Nearly Zero Thermal Expansion Behavior around Room Temperature [J]. *Scripta Materialia*, 2014, 84-85: 19-22.
- [7] Huang Rongjin, Li Laifeng, Cai Fangshuo, *et al.* Low-Temperature Negative Thermal Expansion of the Antiperovskite Manganese Nitride  $\text{Mn}_3\text{CuN}$  Codoped with Ge and Si [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 081 902.
- [8] Song Xiaoyan, Sun Zhonghua, Huang Qingzhen, *et al.* Adjustable Zero Thermal Expansion in Antiperovskite Manganese Nitride [J]. *Adv Mater*, 2011, 23: 4 690.
- [9] Lin Shuai, Tong Peng, Wang Bosen, *et al.* Good Thermoelectric Performance in Strongly Correlated System  $\text{SnCCo}_3$  with Antiperovskite Structure [J]. *Inorg Chem*, 2014, 53: 3 709-3 715.
- [10] 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
- [11] Yan Jun, Sun Ying, Wen Yongchun, *et al.* Relationship between Spin Ordering, Entropy, and Anomalous Lattice Variation in  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-\epsilon}\text{Si}_\epsilon\text{C}_{1-\delta}$  Compounds [J]. *Inorg Chem*, 2014, 53: 2 317-2 324.
- [12] Deng Sihao, Sun Ying, Wu Hui, *et al.* Invar-Like Behavior of Antiperovskite  $\text{Mn}_{3+x}\text{Ni}_{1-x}\text{N}$  Compounds [J]. *Chem Mater*, 2015, 27: 2 495-2 501.
- [13] Wang Cong, Chu Lihua, Yao Qingrong, *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]. *Phys Rev B*, 2012, 85: 220 103(R).
- [14] Sun Y S, Guo Y F, Wang X X, *et al.* Resistive Switching Phenomenon Driven by Antiferromagnetic Phase Separation in an Antiperovskite Nitride  $\text{Mn}_3\text{ZnN}$  [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 161 907.
- [15] Sun Ying, Wang Cong, Huang Qingzhen, *et al.* Neutron Diffraction Study of Unusual Phase Separation in the Antiperovskite Nitride  $\text{Mn}_3\text{ZnN}$  [J]. *Inorg Chem*, 2012, 51: 7 232-7 236.
- [16] Sun Ying, Wang Cong, Wen Yongchun, *et al.* Negative Thermal Expansion and Magnetic Transition in Antiperovskite Structured  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$  Compounds [J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93 (8): 2 178-2 181.
- [17] Tong P, Sun Y P, Zhu X B, *et al.* Strong Electron-Electron Correlation in the Antiperovskite Compound  $\text{GaCNi}_3$  [J]. *Phys Rev B*, 2006, 73: 245 106.
- [18] Sun Ying, Guo Yanfeng, Tsujimoto Y, *et al.* Carbon-Induced Ferromagnetism in the Antiferromagnetic Metallic Host Material  $\text{Mn}_3\text{ZnN}$  [J]. *Inorg Chem*, 2013, 52: 800-806.
- [19] Rana D S, Markna J H, Parmar R N, *et al.* Low-Temperature Transport Anomaly in the Magnetoresistive Compound  $(\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2})\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  [J]. *Phys Rev B*, 2005, 71: 212 404.
- [20] Zhang Z Q, Zhang J C, Xu Y, *et al.* Low-Temperature Resistivity Minimum in Dilute Mn-Doping  $\text{Na}_{0.7}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ : A Kondo-Like Oxide with Strong Disorder Characteristics [J]. *Phys Rev B*, 2006, 74: 045 108.

(编辑 惠 琼)