

特约专栏

Si 掺杂对 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 的负热膨胀和磁性能的影响

李少鹏^{1,2}, 谭杰¹, 赵玉强^{1,2}, 王维¹, 黄荣进¹, 李来风¹

(1. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

(2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为了探究 Si 元素对反钙钛矿材料 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 的负热膨胀和磁性能的影响, 利用放电等离子体烧结法制备了一系列 Si 掺杂的 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 材料。材料的结构通过多晶粉末 X 射线衍射进行了表征, 测试结果表明实验成功的制备了 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ 化合物(空间群 Pm-3m)。接着, 对 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ 进行了热膨胀性能测试, 发现随着 Si 掺杂量的增加, 样品的负热膨胀温区的起始温度向低温移动, 而负热膨胀温区的宽度不变。 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ 的磁性能由物理性能测试系统 (PPMS) 进行了测试, 结果表明, 掺杂 Si 元素之后, 在 370 K 附近的顺磁-反铁磁转变完全消失, 这与掺杂 Si 元素之后, 负热膨胀起始温度迅速向低温移动的现象一致, 证明负热膨胀现象与磁转变的紧密联系。另外, Si 掺杂使 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 在低温阶段出现自旋玻璃态现象, 同时激发了样品的低温铁磁性。

关键词: $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$; Si 掺杂; 放电等离子体烧结; 负热膨胀性能; 磁性能

中图分类号: O611.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)07-0521-05

Effect of Si Doping on the Negative Thermal Expansion and Magnetic Properties of $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$

LI Shaopeng^{1,2}, TAN Jie¹, ZHAO Yuqiang^{1,2}, WANG Wei¹, HUANG Rongjin¹, LI Laifeng¹

(1. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to explore the effect of Si doping on the negative thermal expansion (NTE) and magnetic properties of antiperovskite $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$, a series of Si-doping $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) materials were prepared by spark plasma sintering (SPS). The powder X-ray diffraction measurement was conducted in order to characterize the structures of the products, the results of which manifest that the products have the space group Pm-3m, indicating that the $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) materials were successfully synthesized. Furthermore, we characterized the thermal expansion property of $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ and found that the starting temperature of NTE operation-temperature window shifted toward low temperature. However, the width of NTE operation-temperature window was maintained after Si doping. The magnetic properties of $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ were also measured by the physical property measurement system (PPMS), which showed that the paramagnetic (PM) to antiferromagnetic (AFM) transition around 370 K disappeared after Si doping. This result coincides well with the low-temperature shift of NTE operation-temperature window, demonstrating the close correlations between NTE property and magnetic transition. Additionally, the spin-glass and ferromagnetic states occurred at low temperatures in $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ after Si doping.

Key words: $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$; Si doping; spark plasma sintering; negative thermal expansion property; magnetic property

1 前言

热胀冷缩是一种多数材料常见的体积效应, 即材料在温度升高时体积变大, 而在温度下降时体积变小。根据固体物理的理论, 这种效应主要由材料晶格中原子的非简谐热振动引起。在现代光学和电子学等一些精密领域中, 材料的热胀冷缩已经成为一个影响器件性能的重要问题, 如激光器、天文望远镜的光学器件等受材料热

收稿日期: 2015-03-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51401224)

第一作者: 李少鹏, 男, 1990年生, 硕士研究生

通讯作者: 李来风, 男, 1964年生, 研究员, 博士生导师,

Email: laifengli@mail.ipc.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.07.05

胀冷缩的影响后精密度降低,甚至会导致整个设备的瘫痪;计算机芯片和印刷电路板材料的热胀冷缩会引起电路的短路和断路使计算机工作不稳定。而在另一些领域中,关键部件的热膨胀系数如果不匹配,那么在极端条件下受热胀冷缩影响可能导致失效。例如:活塞式制冷机工作时,制冷机的活塞与气缸的体积都会受温度影响而发生变化,如果活塞与气缸材料的热膨胀系数不能很好的匹配,材料体积变化就会引起活塞与气缸之间的间隙变化,从而使制冷机的制冷效率降低。因此,控制材料的热膨胀性能,解决材料的热膨胀失配是低温和精密仪器等许多领域急需解决的问题。

为了解决材料的热膨胀失配问题,科研人员开发出了许多零膨胀材料和负热膨胀材料,零膨胀材料在一定温度范围内基本不发生体积变化,而负热膨胀材料与普通材料有着截然相反的热膨胀性能,温度降低体积增大,温度升高体积缩小。负膨胀材料可以用作调节剂加入其它材料形成复合材料,以达到调节材料热膨胀性能的目的。负热膨胀材料体系主要有 Invar 合金, ZrW_2O_8 材料家族^[1-2], ScF_3 基化合物^[3-5], Au 纳米粒子^[6], PbTiO_3 基化合物^[7-12], $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 化合物^[13-14], 金属-有机框架化合物(MOFs)以及反钙钛矿 Mn_3AN ($A = \text{Zn}, \text{Cu}$) 基化合物^[15-20]。

2005 年,日本理化学研究所和科学技术振兴机构(JST)率先制备出负热膨胀性能优良的反钙钛矿 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 材料。这种材料具有较宽的负热膨胀温区和可调节的负热膨胀性能,并且具有优异的导电、导热以及力学性能,具有广阔的应用前景,因此成为 21 世纪负热膨胀材料的一个极为重要的研究方向。在作者课题组之前的工作中,通过放电等离子体烧结制备了 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 材料,具有较宽的负热膨胀工作温区^[21]。为了研究 Si 元素掺杂对 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 材料负热膨胀和磁性能的影响,在本研究中,作者课题组以反钙钛矿 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 化合物作为母体材料,通过放电等离子体烧结(SPS),以 Si 元素作为掺杂剂取代部分 Ge 元素,制备了一系列成分为 $x = (0, 0.1, 0.15, 0.2)$ 的 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ 材料。研究发现,掺杂 Si 元素可以显著降低 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 化合物的负热膨胀起始温度,但对负热膨胀温区的宽度基本没有影响。另外,通过磁性能的测试发现 Si 掺杂使 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 化合物出现低温的自旋玻璃态。

2 实验

2.1 实验原料和仪器设备

Mn 粉、Zn 粉、Ge 粉、Si 粉、 N_2 、Ar,其纯度均为

99.999%。放电等离子体烧结设备,型号 SPS-1050,日本助友石碳。热膨胀仪, L75,德国林塞斯公司。X 射线衍射仪,型号 D8-discover,德国布鲁克(BRUKER)。物理性能测试系统(PPMS),型号 PPMS-14T,美国 Quantum Design。

2.2 样品制备

2.2.1 Mn_2N 的制备

作者团队根据有关文献,采用固-气反应法制备 Mn_2N 。具体步骤如下:①先将 100 g 左右颗粒大约 76.2 μm 的 Mn 粉放入管式炉中;②先将管式炉的石英管抽真空至 1×10^{-1} Pa,然后通入高纯 N_2 ,往复 3 次,使得石英管中的空气基本排除;③打开管式炉电源,以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 750 $^\circ\text{C}$ 后保温;④持续往管式炉石英管中通入高纯 N_2 ,并排除,保持石英管的氮气环境;⑤在 750 $^\circ\text{C}$ 下烧结 20 h,然后封闭石英管,随炉冷却。

2.2.2 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ 的制备

通过放电等离子体烧结(SPS)制备了一系列成分为 $x = (0, 0.1, 0.15, 0.2)$ 的 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ 化合物,具体步骤如下:①按照配比严格称量 Mn_2N 、Zn、Ge、Si 粉末;②在氩气环境下的手套箱中,将粉末放入球磨罐中,并密封,保持球磨罐中的氩气环境;③调节球磨机转速为 350 r/min,球磨时间为 5 h;④从球磨罐中取出混合好的粉末,分成 4 份,分别放入石墨模具中;⑤分别在 750 $^\circ\text{C}$ 下用 SPS 烧结样品,烧结时间为 10 min,烧结压力为 40 MPa。

2.3 样品表征

首先,将部分 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$) 样品磨成粉末,在室温下进行多晶粉末 X 射线衍射(XRD)表征样品的结构。扫描范围 20 ~ 80 $^\circ$,步长 0.02 $^\circ$,停留时间 1 s。然后,将样品切割成高 10 mm,长 5 mm,宽 3 mm 的长方体,使用热膨胀仪 L75 测试热膨胀性能。另外,将样品切割成质量在 0.2 ~ 0.5 g 之间,长宽高均不超过 5 mm 的小方块,使用 PPMS 的 AC 磁测量系统(ACMS)测试样品的磁性能。

3 结果与讨论

3.1 材料结构表征

从图 1a 可以看出,所有的样品均形成了 Mn_3CuN 型结构(Pm3m)。此外,从 XRD 衍射谱图中,没有发现任何其他杂质峰。为了验证 Si 是否成功掺杂,根据 Pm3m 空间群利用 Jade 计算了 4 个样品的晶格常数,其结果如图 1b 所示。从图中可以看出,随着 Si 含量的增加,样品的晶格常数逐渐减小,这是由于 Si 的原子半径比 Ge 的

小, 当 Ge 原子被 Si 原子取代之后, 其晶格常数减小。因此, 证明了作者团队成功地制备了 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$)。

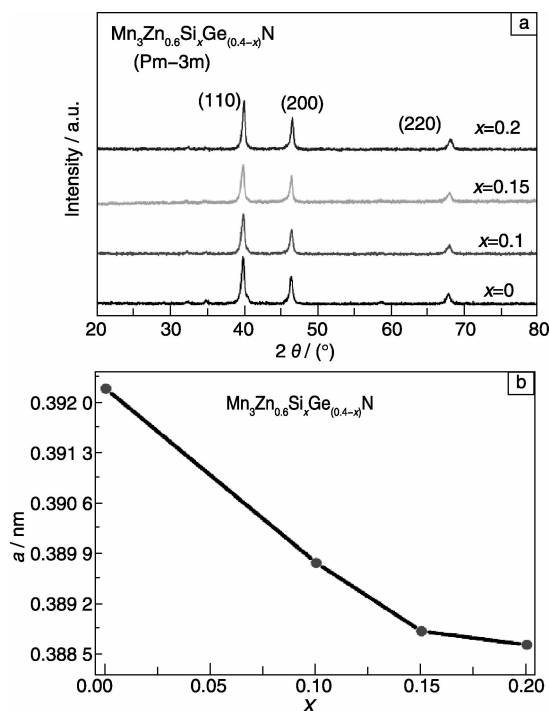


图1 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 的室温 X 射线衍射谱图(a); $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 室温下的晶格常数(b)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for samples of $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) at ambient temperature (a), the lattice parameters for samples of $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) at ambient temperature (b)

3.2 材料热膨胀性能

从图2可以看出, 所有样品均在某一温度范围内出现负热膨胀现象。含 Si 元素为 0、0.1、0.15、0.2 的样品的负热膨胀温区宽度分别为 372 ~ 275 K ($\Delta T=97$ K, $\alpha=-14.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 324 ~ 220 K ($\Delta T=104$ K, $\alpha=-14.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 294 ~ 198 K ($\Delta T=96$ K, $\alpha=-14.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 272 ~ 176 K ($\Delta T=96$ K, $\alpha=-17.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。根据以上数据, 发现掺杂 Si 元素对 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 的负热膨胀温区宽度影响不大, 所有样品的负热膨胀温区均为 100 K 左右。另外, 热膨胀系数的绝对值随 Si 含量增加略微增加。然而, 掺杂 Si 元素对 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 的负热膨胀温区起始温度影响显著, $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 的负热膨胀温区起始温度为 372 K, 而 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.3}\text{N}$ 的负热膨胀温区起始温度剧烈下降到 324 K, 另外, $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}\text{N}$ 的负热膨胀温区起始温度则为 272 K, 比 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 的负热膨胀温区起始温度低 100 K。因

此, 掺杂 Si 元素可以达到调节负热膨胀材料温区的效果, 并且保持了负热膨胀温区的宽度, 有利于 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 反钙钛矿型负热膨胀材料在低温领域中的应用。

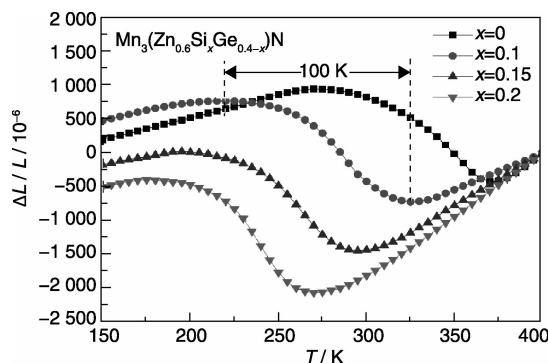


图2 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 样品的 $\Delta L/L$ (参考温度: 400 K) 随温度变化的曲线

Fig. 2 Dependence of linear thermal expansion $\Delta L/L$ (reference temperature: 400 K) on temperature for samples of $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$)

3.3 材料磁性能

为了研究掺杂 Si 元素对 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 的磁性能的影响, 同时也为了更好的解释 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ 系列化合物的热膨胀性能的差异, 对 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 样品进行了磁性能表征。图3是 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ 在场冷(FC)和零场冷(ZFC)条件下的磁化强度随温度变化曲线。显然, 掺杂 Si 元素对样品的磁性能影响很大。对于 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$, 在 370 K 附近发生顺磁-反铁磁转变, 另外, $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 在 370 K 附近出现负热膨胀现象, 如图2, 但是, 掺杂 Si 元素之后, 在 370 K 附近的顺磁-反铁磁转变完全消失。这与掺杂 Si 元素之后, 负热膨胀起始温度迅速向低温移动的现象一致。以 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.3}\text{N}$ 为例, 在 ZFC 与 FC 条件下, 磁化强度随温度的变化曲线在 200 K 以上完全相同; 而当温度下降到 200 K 以下, FC 曲线继续上扬, 而 ZFC 曲线短暂增长之后迅速下降, 最后缓慢增长。ZFC 曲线在低温段形成了 λ 型, 并且 Si 元素含量越多, 这种现象越明显。因此, 掺杂 Si 元素之后, $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ 在低温段出现了自旋玻璃态现象。另外, 在低温段的 FC、ZFC 曲线的差值也越来越大。对于 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.3}\text{N}$, 温度为 100 K 时, FC 的磁化强度比 ZFC 大 0.025 emu/g。而进一步增加 Si 元素的掺杂量, 如 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}\text{N}$, 100 K 温度下 FC 和 ZFC 的磁化强度差值达到了 0.22 emu/g。另外, $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}\text{N}$ 的 ZFC、FC 曲线在低温阶段整体的磁化强度显著高于 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.3}\text{N}$, 这个现象说明 Si 元素掺杂会激发样品低温阶段的铁磁性。

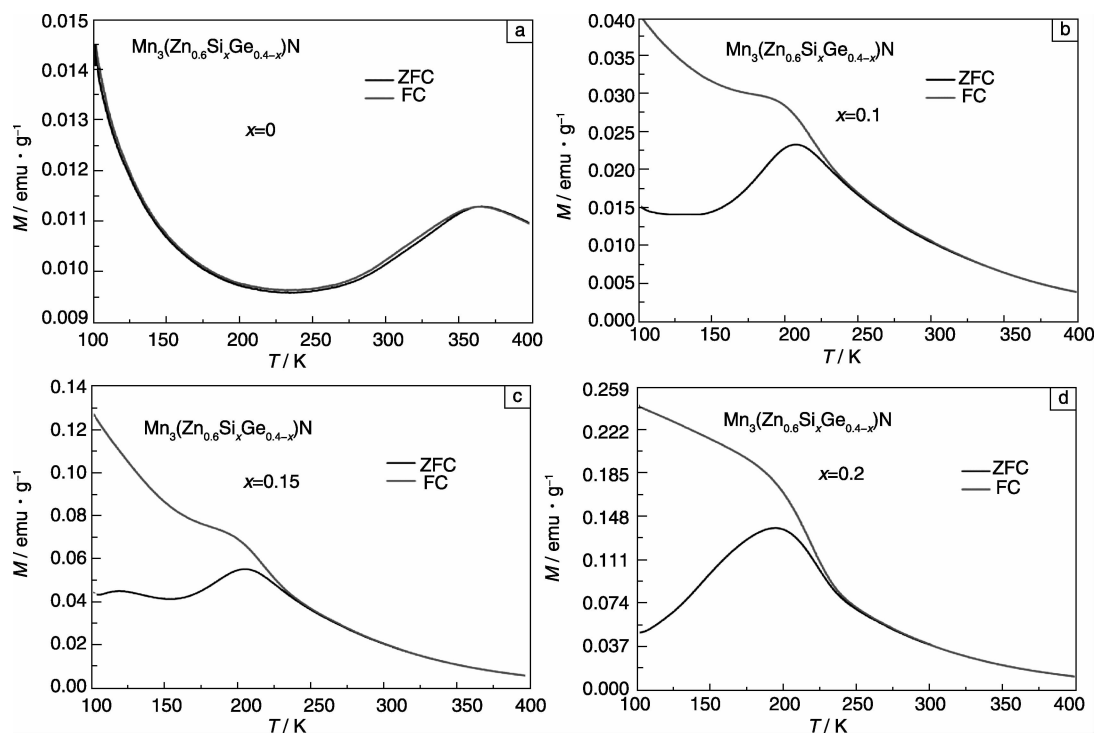


图3 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$) 样品在场冷(FC)和零场冷(ZFC) ($H = 500$ Oe)条件下的磁化强度随温度变化曲线

Fig. 3 Dependence of magnetization M under field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) process ($H = 500$ Oe) on temperature for samples of $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$)

综合图 2 与图 3 的实验结果, 掺杂 Si 元素之后, $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 在 370 K 左右的顺磁-反铁磁转变消失, 并且在低温阶段出现自旋玻璃态。另外发现随 Si 掺杂量的增加, 自旋玻璃转变温度都在 200 K 左右, 但 ZFC 与 FC 的差值变大, 低温阶段的铁磁性增强, 这种现象与掺杂 Si 元素之后负热膨胀温区向低温移动有关, 从侧面证明了 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 化合物的负热膨胀现象与磁性转变密切相关。

4 结 论

通过放电等离子体烧结制备方法, 研究了 Si 元素掺杂对 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 的磁性能和热膨胀性能的影响。通过对 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ 的热膨胀性能和磁性能表征, 得到如下结论: ①掺杂 Si 元素对负热膨胀温区宽度影响不大; ②掺杂 Si 元素对负热膨胀温区起始温度影响显著; ③磁性数据显示掺 Si 会使样品在低温下出现自旋玻璃态现象; ④放电等离子体烧结配合掺杂, 可以制备出宽温区、可调节的负热膨胀材料。

总之, 通过放电等离子体烧结配合掺杂 Si 元素制备 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.4-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$) 系列材料, 这种材料的负热膨胀温区可移动, 并且保持了较宽的负

热膨胀温区, 有利于 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 反钙钛矿型负热膨胀材料在低温领域中的应用。

参考文献 References

- [1] Evans J S O, Mary T A, Vogt T, *et al.* Negative Thermal Expansion in ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 [J]. *Chemistry of Materials*, 1996, 12, (8): 2 809–2 823.
- [2] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1 050 Kelvin in ZrW_2O_8 [J]. *Science*, 1996(272): 90–92.
- [3] Greve B K, Martin K L, Lee P L, *et al.* Pronounced Negative Thermal Expansion from a Simple Structure Cubic ScF_3 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010 (132): 15 496–15 498.
- [4] Li Chen W, Tang Xiaoli, Muñoz J A, *et al.* Structural Relationship between Negative Thermal Expansion and Quartic Anharmonicity of Cubic ScF_3 [J]. *Physical Review Letters*, 2011 (107): 195 504.
- [5] Hu Lei, Chen Jun, Fan Longlong, *et al.* Zero Thermal Expansion and Ferromagnetism in Cubic $\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_3$ ($M = \text{Ga}, \text{Fe}$) over a Wide Temperature Range [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014 (136): 13 566–13 569.
- [6] Li W H, Wu S Y, Yang C C, *et al.* Thermal Contraction of Au Nanoparticles [J]. *Physical Review Letters*, 2002(89): 135 504.

- [7] Chen Jun, Xing Xianran, Sun Ce, *et al.* Zero Thermal Expansion in PbTiO_3 -Based Perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008(130): 1 144 – 1 145.
- [8] Chen Jun, Fan Longlong, Ren Yang, *et al.* Unusual Transformation from Strong Negative to Positive Thermal Expansion in PbTiO_3 - BiFeO_3 Perovskite [J]. *Physical Review Letters*, 2013 (110): 115 901.
- [9] Chen Jun, Nittala K, Forrester J S, *et al.* The Role of Spontaneous Polarization in the Negative Thermal Expansion of Tetragonal PbTiO_3 -Based Compounds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011(133): 11 114 – 11 117.
- [10] Chen Jun, Wang Fangfang, Huang Qingzhen, *et al.* Effectively Control Negative Thermal Expansion of Single-Phase Ferroelectrics of PbTiO_3 -(Bi, La) FeO_3 over a Giant Range [J]. *Scientific Reports*, 2013(3): 2 458.
- [11] Chen Jun, Xing Xianran, *et al.* Structure and Negative Thermal Expansion in the PbTiO_3 - BiFeO_3 System [J]. *Applied Physics Letters*, 2006(89): 101 914.
- [12] Chen Jun, Xing Xianran, Yu Ranbo, *et al.* Structure and Enhancement of Negative Thermal Expansion in the PbTiO_3 - CdTiO_3 System [J]. *Applied Physics Letters*, 2005(87): 231 915.
- [13] Huang Rongjin, Liu Yanying, Fan Wei, *et al.* Giant Negative Thermal Expansion in NaZn_{13} -Type $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Co})_{13}$ Compounds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013 (135): 11 469 – 11 472.
- [14] Li Wen, Huang Rongjin, Wang Wei, *et al.* Enhanced Negative Thermal Expansion in $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{10.7}\text{Co}_{0.8}\text{Si}_{1.5}$ Compounds by Doping the Magnetic Rare-Earth Element Praseodymium [J]. *Inorganic chemistry*, 2014(53): 5 869 – 5 873.
- [15] Song Xiaoyan, Sun Zhonghua, Huang Qingzhen, *et al.* Adjustable Zero Thermal Expansion in Antiperovskite Manganese Nitride [J]. *Advanced Materials*, 2011(23): 4 690 – 4 694.
- [16] Takenaka K, Asano K, Misawa M, *et al.* Negative Thermal Expansion in Ge-Free Antiperovskite Manganese Nitrides: Tin-Doping Effect [J]. *Applied Physics Letters*, 2008 (92): 011 927.
- [17] Takenaka K, Takagi H. Giant Negative Thermal Expansion in Ge-Doped Antiperovskite Manganese Nitrides [J]. *Applied Physics Letters*, 2005(87): 261 902.
- [18] Takenaka K, Takagi H. Zero Thermal Expansion in a Pure-Form Antiperovskite Manganese Nitride [J]. *Applied Physics Letters*, 2009(94): 131 904.
- [19] 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): 231 913.
- [20] Sun Ying, Wang Cong, Huang Qingzhen, *et al.* Neutron Diffraction Study of Unusual Phase Separation in the Antiperovskite Nitride Mn_3ZnN [J]. *Inorganic Chemistry*, 2012(51): 7 232 – 6.
- [21] Tan Jie, Huang Rongjin, Li Wen, *et al.* Broadened Negative Thermal Expansion Operation-Temperature Window in Antiperovskite $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ Prepared by Spark Plasma Sintering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014(593): 103 – 105.

(编辑 盖少飞)