

前沿领域综述

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*丁磊 王聪[†] 褚立华 纳元元 闫君

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

(2010年10月24日收到; 2010年12月21日收到修改稿)

近年来, 研究发现反钙钛矿化合物 Mn_3AX ($A = Cu, Zn, Sn, Ni, Al, Ga$ 等; $X = N/C$) 具有超导, 巨磁阻, 近零电阻温度系数, 负膨胀, 磁致伸缩, 压磁效应, 以及磁卡效应等丰富的物理性能, 因此此类化合物受到人们越来越多的关注. 反钙钛矿 Mn_3AX 化合物的结构和物性的研究, 将对我们深入认识材料的“本-构”关系具有重要的意义. 本文重点综述了部分反钙钛矿 Mn_3AX 化合物奇特的物理性质, 尤其是晶格、电输运和磁有序之间强关联的研究进展, 同时也综述了对晶格、磁阻和磁相变等物性调控的一些成果; 在此基础上, 结合此类化合物的发展现状提出未来研究的一些展望.

关键词: 反钙钛矿, 磁相变, 负热膨胀, 电输运

PACS: 75.50.-y, 75.70.Tj, 72.10.-d, 81.05.-t

1. 引言

钙钛矿结构 (perovskite) 氧化物及其层状衍生物表现出丰富的物理性质及广阔的应用前景: 例如高温超导、庞磁电阻、铁电等^[1-3]. 钙钛矿结构材料已经成为凝聚态物理和材料物理研究的前沿和热点之一. 目前研究相对较少的一种反钙钛矿结构 (antiperovskite) 体系具有与钙钛矿结构氧化物体系相似的结构, 两者表现出的物性具有相同的一面, 但更有很大的不同, 钙钛矿结构氧化物材料大多表现为绝缘体, 而反钙钛矿结构化合物则多表现出半金属行为. 自从 1930 年 Morral 发现反钙钛矿结构化合物以来, 各国研究人员相继发现和研究了大量此类化合物^[4], 特别是在反钙钛矿结构化合物 $MgCNi_3$ 中超导电性的发现使得这一类材料逐渐成为材料学家和凝聚态物理学家研究的热点^[5,6]. 迄今为止已发现的反钙钛矿结构化合物不下于 200 种. 此类化合物显示出许多有趣的物理性质, 如负热膨胀

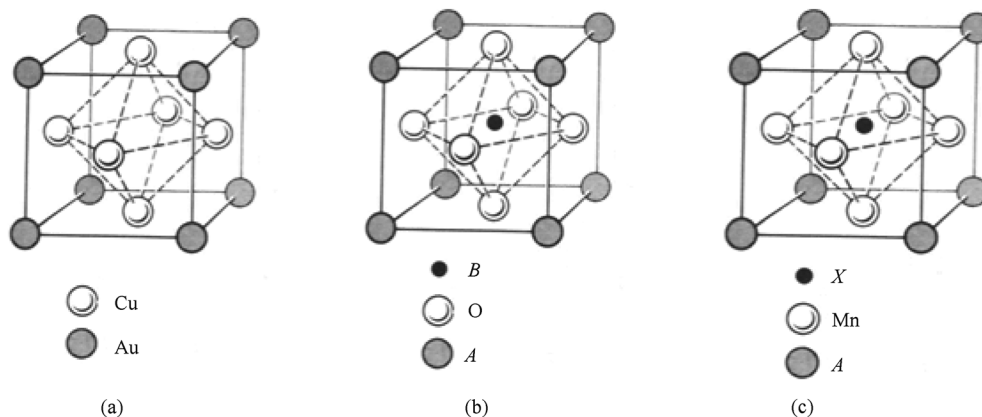
(negative thermal expansion, NTE)^[7-9], 巨磁阻^[10,11], 近零电阻温度系数 (TCR)^[12], 磁致伸缩效应^[13], 磁卡效应、负磁卡效应^[14,15], 压磁效应^[16], 超导^[5,17], 非费米液体^[18] 等, 但其研究主要集中于材料制备和物理性质的测定, 对于绝大多数化合物的磁性质、电输运等物性的理论研究缺乏系统深入性.

反钙钛矿结构如图 1 所示, 其中 Cu_3Au 结构 (a)、钙钛矿 ABO_3 结构 (b) 和反钙钛矿 Mn_3AX 结构 (c) 均为简立方晶体结构, 空间群 $Pm\bar{3}m$ (221). 与钙钛矿结构 ABO_3 相反, Mn_3AX 化合物中的 Mn 原子处于立方体的面心位置, 在体心位置是非金属元素 N (或 C), 因此被称为反钙钛矿结构, 或金属钙钛矿结构. 在 Mn 位置其实还可以用 Ni, Fe 等磁性元素以及非磁性元素替代, 但限于篇幅, 本文仅就 Mn 基反钙钛矿化合物做一讨论.

由于反钙钛矿化合物具有磁性元素, 如 Mn, 且六个面心位置的 Mn 形成独特的 XMn_6 八面体, 因此

* 国家自然科学基金 (批准号: 50772008) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: congwang@buaa.edu.cn

图1 (a) Cu_3Au 结构; (b) ABO_3 结构; (c) Mn_3AX 结构^[4]

这类化合物表现出诸多令人惊喜的磁性变化. 由磁有序态的变化进一步导致晶格, 电输运性质的反常变化, 属于一类“晶格、电荷、自旋”高度关联的强关联电子体系. 此类材料的研究对揭示物质结构与性质的本质关联关系具有重要的学术价值, 且表现出来的奇特物性具有潜在的重要应用价值. 虽然这类化合物 1930 年已被报道, 60 年代有过一段研究高潮, 但近几年才有对其反常晶格变化(晶格随温度增加而收缩), 以及与电输运性质关联的研究. 目前, 晶格的反常变化主要表现为负(近零)膨胀, 磁致伸缩等; 电输运反常行为表现在电阻突变, 近零电阻温度系数, 巨磁阻等; 磁性的变化包括丰富多样的磁相变, 压磁, 磁热效应等. 我们课题组在这一领域较早地开展了反钙钛矿结构化合物的晶格收缩以及电输运性质的研究, 在相关材料体系中发现了负(近零)膨胀, 磁致伸缩, 电阻突变, 近零电阻温度系数等物理性质, 并对其产生机理进行了深入探讨. 此外, 本课题组率先开展了反钙钛矿化合物 Mn_3CuN , Mn_3NiN 等薄膜材料的制备及物性研究. 本文主要综述这类反钙钛矿化合物所表现出的反常的物理性质, 以及这类化合物的电输运(与电荷关联)性质与反常的热膨胀(与晶格关联)性质, 磁相变(电子自旋)之间的强关联理论的研究; 探讨对材料的结构和磁、电输运性能的可调控的研究进展. 最后, 在以上基础上, 对反钙钛矿 Mn_3AX 材料的研究提出一些展望. 本文将对以下三个方面的最新研究进行综述: 反钙钛矿 Mn_3AX 化合物相关的理论研究进展; 不同体系 Mn_3AX 化合物的奇特物性; 掺杂效应对反钙钛矿 Mn_3AX 晶格结构与磁、电输运性能的调控的研究进展.

2. 反钙钛矿结构 Mn_3AX 化合物体系的理论研究进展

在一定温度范围, 反钙钛矿结构 Mn_3AX 体系磁有序一般有三种: 铁磁(FM)、反铁磁(AFM)、亚铁磁(FI). 伴随着磁相变, 材料的电导率、热容等性能发生反常的变化, 一些材料体系同时出现晶格的急剧收缩, 表现为体积的缩小(负热膨胀). 因此, 对于此类化合物磁有序的研究有利于深入研究磁容积效应的本质, 此外, 计算科学的发展为反钙钛矿化合物的磁有序和电输运的研究提供了一定的理论参考.

2.1. 反钙钛矿结构 Mn_3AX 化合物体系磁容积效应的研究进展

研究发现立方反钙钛矿锰氮化物和锰碳化物 Mn_3AX ($A = \text{Ga}, \text{Zn}, \text{Sn}$; $X = \text{C}, \text{N}$) 具有大的自发体积磁致伸缩, 称为磁容积效应(magnetovolume effect, MVE)^[4,12,19]. 磁容积效应是磁性材料的一种属性, 也是这类材料具有奇特的负热膨胀性能的原因. 材料发生磁相变时要吸收(放出)能量, 吸收(放出)能量与材料正常原子非简谐热振动相竞争, 进而影响晶格的正常热膨胀^[20]. 当磁容积效应的作用超过正常的原子非简谐热振动热膨胀时, 材料表现出负热膨胀现象.

本世纪以来, 负热膨胀材料的研究备受科研人员的关注, 2005 年日本科学家 Takenaka 和 Takagi 首次在 Ge 掺杂的反钙钛矿结构氮化物 Mn_3AN ($A = \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Cu}$ 等) 中发现温区扩大且连续的 NTE 性

能^[7,8]. 随后,许多学者发现这种反钙钛矿结构的锰基化合物具有诸多具有应用价值的物理性质,但是对于其机理的深入研究还处于初级阶段. 早在上世纪70年代,Fruchart 和 Bertaut 指出 Mn_3AN 材料的相变温度与 A 的化合价的大小成比例^[4],并且对立方结构的反钙钛矿化合物的磁结构建立起三个自旋模型:铁磁性模型 Γ_{4g} ,反铁磁性模型 Γ_{4g} 和 Γ_{5g} ,如图2所示. 基于此理论模型,科研人员通过晶格和磁结构测试或模拟计算探讨磁容积效应导致负热膨胀的实质,揭示 MVE 的深层机理. 在晶格结构的测试方面,最近的中子衍射表明, Mn_3AX ($A = Ga, Zn, Sn; X = C, N$) 化合物,在晶格突变处伴随着具有三角 Γ_{5g} 自旋结构的反铁磁转变,而立方晶体结

构不变,这种特殊的结构成为具有大的磁容积效应的关键因素^[21].

但是化合价的大小与 MVE 的强弱没有直接的关系,这难以解释 Ge 在 A 位掺杂对 MVE 的影响. 为了探索 Ge 的掺杂产生的效果^[22,23],最近, Iikub 等人在研究 $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN$ 的磁容积效应时提出了局域几何失措理论^[21],他们通过中子衍射的数据及模拟计算的对比具体分析了 $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN$ 的三角形 Γ_{5g} 反铁磁结构. 图3中的有序特征表明,八面体的几何失措正是最近邻交换作用 J_1 导致的. Tahara 等人指出具有最近邻反铁磁性结构的共顶角的八面体的立方反钙钛矿结构易发生三维晶格的几何失措^[24].

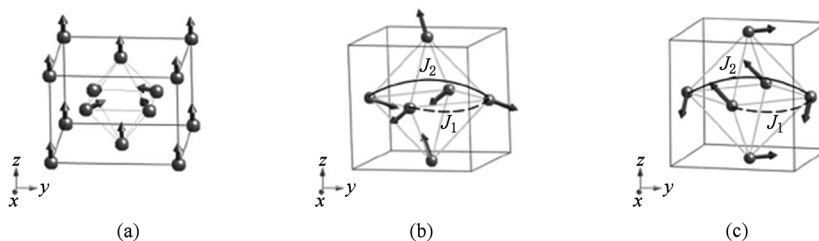


图2 (a) 铁磁性模型 Γ_{4g} ; (b), (c) 反铁磁性模型 Γ_{4g} 和 Γ_{5g} ^[4]

为了深入研究 Ge 的掺杂拓宽 MVE 温度范围的机理, Iikub 等^[22]利用中子衍射和核磁共振(NMR)技术得出 $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN$ 的局域磁和局域晶格结构信息. 他们指出随着锆掺杂量的增加,在磁性方面,原子磁矩在一定范围内持续增加;在晶格方面,一定掺杂量范围内,晶格产生局域结构畸变,即随着 Ge 的掺入在立方体结构中形成一局域四方结构. 研究者用

PDFFIT 程序^[25]计算了此类材料在温度 300 K 的原子配分函数(PDF),与立方相的 PDF 对比可以看出,在晶格的短程第二个负峰 2.8 Å 处,观察到的宽度比理论计算的要宽. 而这一负峰主要是来自 Mn-Cu(Ge) 的贡献. PDF 的对比证实了在立方相中存在着与 Mn-Cu(Ge) 关联的四方相结构,这也就在微观上表明正是局域四方结构的存在产生了 MVE.

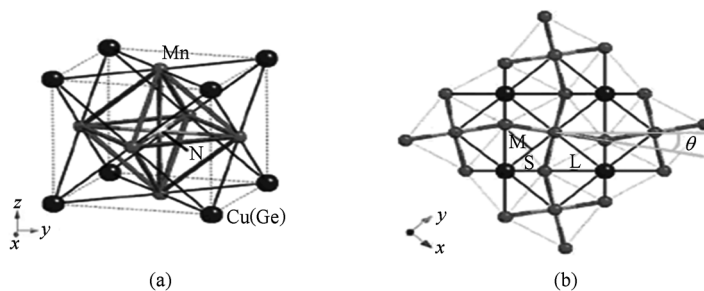


图3 (a) 反钙钛矿材料的晶体结构; (b) 四方晶体结构的俯视图^[22]

2.2. 反钙钛矿结构 Mn_3AX 化合物体系晶格、自旋和电荷强关联的研究进展

以上的研究主要是对锰基反钙钛矿化合物的结构(负热膨胀)方面的研究,在一些反钙钛矿

Mn_3AX 体系中,晶格、自旋和电荷的强关联问题一直是科学家的研究热点.

Mn_3AX 系列中部分材料在升温过程中,伴随着某种磁相变,体积会突然减小,即显示出反常的负热膨胀行为,同时其电阻随温度的变化也发生较大

的突变.其电运输(与电荷 Charge 关联)性质与反常的热膨胀(与晶格 Lattice 关联)性质,磁相变(与自旋 Spin 关联)性质相互关联,彼此影响,显示出很宽的、丰富的物性变化.图 4 所示为化合物 Mn_3GaC 的电阻、磁性和晶格参数 (a) 在同一温度点 (150 K 左右)的突变^[10].

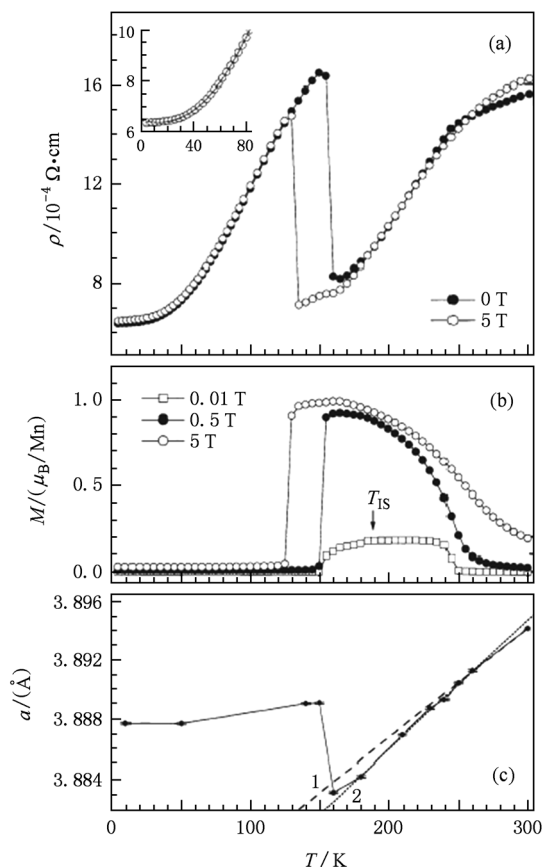


图 4 Mn_3GaC 的磁性、电阻率与晶格常数三者间的关联关系^[10]

早先有人提出用 PKKY 模型^[4]来理解反钙钛矿结构锰基化合物的磁行为,最近有报道^[26]用 Heisenberg 直接交换模型来解释铁磁性居里温度与组分的依赖关系.然而,对于 Mn_3AX 系列化合物,如 Mn_3GaC 中, Mn 原子磁矩仅约为 $1\mu_B$,说明其具有巡游电子特征^[11,20],比通常的钙钛矿结构锰氧化物对应值小很多,因此应该属于巡游电子体系^[27,28].在巡游电子能带模型的框架下,如何理解晶格、电荷、自旋等自由度之间的相互关联及其导致的复杂物理现象则是一个挑战,因为钙钛矿结构锰氧化物中类似问题的解决是基于局域电子或窄能带模型的.

随着量子力学的发展,特别是紧束缚模型的提

出,为电运输的研究提供了一定的理论参考.根据 Jardin-Labbe 紧束缚模型, Mn_3AX 电子能带结构是由 Mn 的 3d 轨道与 X 的 2p 轨道杂化而成的窄能带^[29].锰基反钙钛矿化合物电子结构研究结果显示,费米能(E_F)非常接近于态密度中的一个尖峰单态(E_S).X 位置价电子数或晶格常数发生变化时,会引起费米面的移动,导致费米能级附近的态密度峰与费米面的相对位置发生变化,而二者的相对位置决定了材料的相变性质. Jardin 等指出 E_F 比 E_S 大或小时,结构转变通常为一级相变.而当 E_F 恰好处于 E_S 位置时,二级相变就会发生,这为锰基反钙钛矿化合物相变特性的研究提供了一定的理论参考.因此, Mn_3AX 化合物是否会产生晶格收缩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运输的关联.紧束缚模型针对的是 Mn_3AX 化合物一般性的理论研究,而 Motizuki^[20]及 Ivanovskii^[30]等对锰基反钙钛矿结构进行了早期诸多此类材料的详细研究工作.这些研究给出了该系列中常见碳化物,如 $GaCMn_3$, $ZnCMn_3$, $SnCMn_3$, $InCMn_3$ 的基本电子结构信息,包括基态、费米能级处电子能态密度 $N(E_F)$ 、费米能级位置等.概而言之,以上理论的研究对锰基反钙钛矿材料的研究提供了宝贵的经验.

现代的测试手段例如中子衍射、透射电镜和变温 X 射线衍射的发展为晶格结构和磁结构测试方面的研究奠定了一定的基础,为晶格、自旋和电荷的强关联研究提供了有效的手段.关于电阻在磁相变点处产生突变的机理,Chi 等人在研究 Mn_3ZnN 的磁有序时,利用透射电子显微镜观察到了微裂纹^[19],并且从理论上解释了微裂纹产生的原因.由于反铁磁(AFM)相变导致晶格发生突变,进而产生了微裂纹,作者指出正是微裂纹的产生导致了电阻的突变.我们课题组^[9]对 Mn_3ZnN 研究的实验结论认为电阻在磁相变点处产生突变是内禀的变化性质,并非是相变产生裂纹所致,而是费米面电子结构与态密度发生变化导致电荷转移,载流子浓度发生了明显变化,另外,磁相变导致磁散射机理不同,也是电阻发生突变的重要原因.磁相变大多伴随有电阻的反常变化,但并不总能引起晶格发生反常变化.另外,研究者在对 Mn_3SnC 化合物的研究中指出^[26],随着温度的降低,磁化率、电阻和晶格常数在居里点 T_c 处均有明显突然的增加,电阻和晶格常数的突变是由于亚铁磁转变造成的.随着温度的降

低,亚铁磁相成为化合物的稳定相,亚铁磁有序使得晶胞体积增加,即产生自发磁体积效应.晶格常数的变化可能导致费米面从一个布里渊区进入到另一个布里渊区. Mn_3SnC 电子态密度(DOS)表明,其费米面紧挨着DOS的尖峰处^[20].因此,费米能较小的变化就能够使费米面附近DOS突然减小,这就使得有效传导电子数目明显减少,从而导致电阻突然增加.这就表明磁相变在晶格和电输运性质反常中起着主要作用.另一方面,在晶格发生突变的温度范围内总是存在电阻率的变化,我们课题组^[31]研究了 $Mn_3Sn_{1-x}Ge_xC$ 的晶格、磁相变和电输运行为,研究表明晶胞参数的变化导致了费米面的移动,进而促成了电子态密度的变化,最终造成电阻的突变.

关于电子自旋排列理论的研究,许多科学人员进行了理论计算来揭示磁相变的机理.Kim等^[19]在generalized gradient近似下,用all-electron total energy full-potential linearized augmented plane-wave (FLAPW)方法研究了一级AFM-FM相变的电子结构,发现低温下AFM态比FM态能量更低,并且FM态自旋密度是偶反演对称的,而AFM态自旋密度为奇反演对称.该工作揭示了自旋密度的反演对称性可能是理解 $GaCMn_3$ 中一级相变的关键因素,也为解释其他类似结构中的一级相变提供了参考.最近,美国学者^[32]通过第一性原理对于Mn基的反钙钛矿材料计算了非线性自旋密度分散,他们指出(111)面的电子自旋密度呈不均匀分布.计算结果表明,自旋密度的方向和大小与Mn原子间距十分相关.

总之,反钙钛矿材料体系中晶格、自旋、电荷等在一级相变处的关联性的物理图像还有待于更加深入的理论和实验研究.就其本质而言,锰基反钙钛矿化合物所表现出的新颖物性几乎都源于材料的陡峭相变或与之有关;而伴有磁性、电输运、晶格等物性突变的相变恰是锰基反钙钛矿化合物的一个重要特征,且相变温度、相变类型和基态性质等对A位掺杂相当敏感.相变处磁化率、电阻率、晶体结构等的突变,反映了自旋、电荷、晶格等自由度之间的相互合作与竞争.这种多自由度之间的相互合作与竞争在相变点产生的平衡相当不稳定,很容易被外界因素打破,表现为诸多物理量(特别是在相变点附近)对外界条件改变的强烈响应.对于X位则采用N与C互掺或产生C缺位等方法研究其物理性能.因此,锰基反钙钛矿化合物,特别是A位掺

杂固溶体的研究,不仅蕴涵着丰富的物性也具有潜在的重要应用价值.

基于以上理论模型,研究者们对 Mn_3AX 化合物进行元素掺杂的研究,寻找物理性能优异、价格低廉的反钙钛矿化合物.

3. 不同反钙钛矿结构 Mn_3AX 化合物体系奇特物性的研究进展

具有“钙钛矿”及其衍生结构的很多化合物在过去的几十年里由于丰富的物理性质以及重要的应用价值得到广泛而深入的研究.例如铜氧化物高温超导体, ABO_3 型铁电、压电化合物等等,近些年一直是凝聚态物理和材料物理的研究热点.然而,另一大类材料,即具有“反钙钛矿”结构的系列化合物却被研究得较少.近年来,特别是 $MgCNi_3$ 超导电性被发现以后,对锰基反钙钛矿化合物的研究更多地关注其应用性,所以,这类材料同样已经显示出的一系列奇特的物理性质.主要包括近零电阻温度系数(temperature coefficient of resistance, TCR),磁致伸缩,负热膨胀,巨磁阻,磁卡效应和压磁效应等.

3.1. 具有近零电阻温度系数的 Mn_3CuN 和 Mn_3NiN 化合物的研究进展

热稳定性是电子器件制作及其应用的重要课题.探索在具有较大温度变化环境中应用的新型恒定电阻材料就成为科学家研究的热点^[33-35].部分锰基反钙钛矿材料中近零电阻温度系数的发现,使得这类材料在实际应用中有着潜在的广阔应用前景.

研究发现, Mn_3CuN 材料中存在这种近零电阻温度系数.与一般的反钙钛矿 Mn_3AN ($A = Zn, Sn$)材料不同, Mn_3CuN 材料在其居里温度以下为铁磁性(FM)或亚铁磁性(FI),在150 K经历立方到四方的相变,并且表现出较大的磁致伸缩^[13].Chi等人研究了 Mn_3CuN 的电阻随温度的变化规律^[12],在居里温度以上, Mn_3CuN 的电阻几乎不随温度而变化,材料的电阻温度系数几乎为零,称为近零电阻温度系数(NZ-TCR).当温度接近150 K时电阻出现拐点.如图5所示,高于居里温度,电阻几乎不随温度的变化而变化.电阻温度系数(TCR)的值为 46×10^{-6} ,这接近于零电阻温度系数的阈值: 25×10^{-6} .研究同时发现,在磁相变温度附近材料的磁阻(MR)为4%.

由于NZ-TCR的奇特物性,引起诸多科学人员

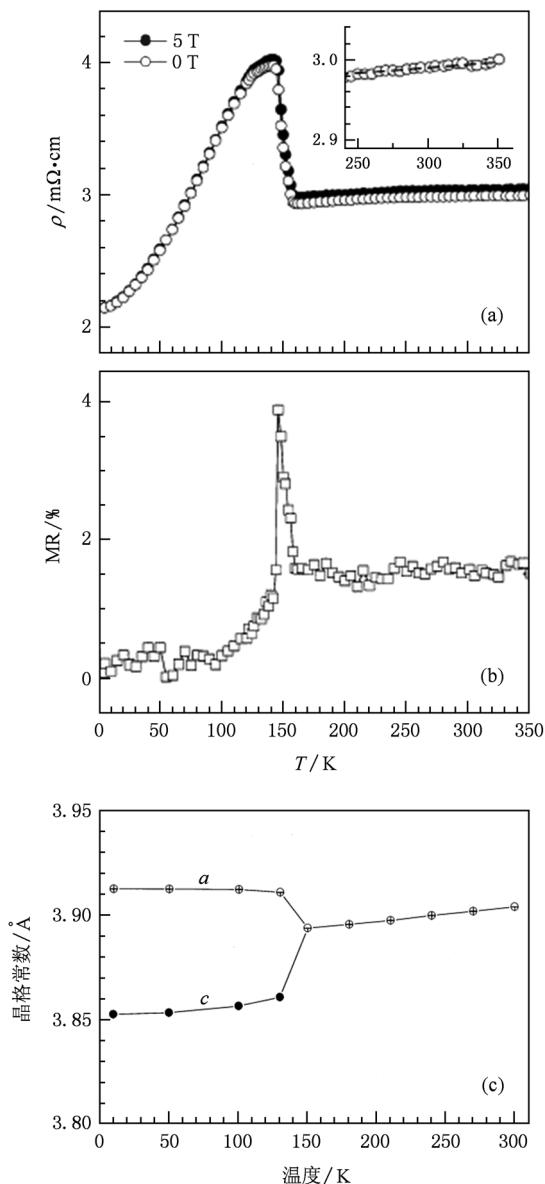


图5 Mn_3CuN 的磁性、电阻率与晶格常数三者间的关联关系^[12]

的关注,我们课题组^[36]最先在 Mn_3NiN 材料中发现了较小的 TCR 现象,并且对 Mn_3NiN 的负热膨胀性能以及磁转变性质进行了研究. Mn_3NiN 化合物磁输运行为随温度的变化经历顺磁到铁磁的转变^[37,38],在 240 K 以下,材料的电阻表现出金属型特征,当温度超过 250 K,材料的电阻随温度变化很小,表现出低 TCR,如图 6 所示. Mn_3NiN 的 $d\rho/dT$ 值和 $\rho_0^{-1}(d\rho/dT)$ 值分别为 $7.17 \times 10^{-8} \Omega \cdot cm/K$ 和 $12.3 \times 10^{-5}/K$,其 $d\rho/dT$ 要比 Mn_3CuN 材料的小很多,这说明 Mn_3NiN 材料的电阻比 Mn_3CuN 更加不依赖温度的变化. Mn_3NiN 在 240 K 左右存在铁磁相变,这正好与出现低 TCR 效应的温度相符合,这说

明电子的自旋有序影响了电阻的变化^[20]. 我们还研究了材料的负热膨胀行为,材料的晶胞参数在 240 K 左右存在突变,突变范围与磁相变温区一致,表明材料的晶格、磁结构和电输运存在强关联.

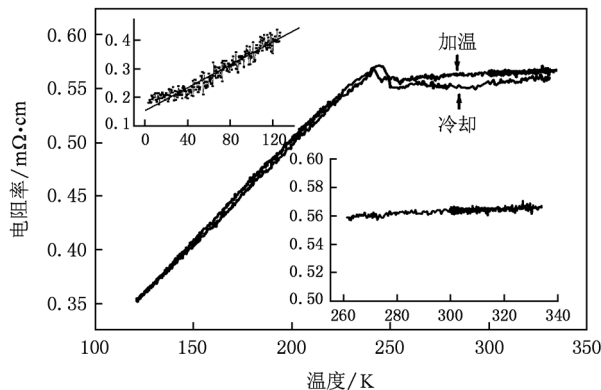


图6 Mn_3NiN 样品电阻率随温度变化曲线^[38]

3.2. Mn_3ZnN 化合物磁和电输运性能的研究进展

早期的研究发现^[39], Mn_3ZnN 材料在一定温区晶格发生突变,并且伴随着磁转变. 但是,我们课题组的研究表明^[9], Mn_3ZnN 材料并未表现出其他学者报道的体积突变. 如图 7(a) 所示,材料在 185 K 左右经历反铁磁相变,相应的电阻在这一温区发生突变,但是晶格常数并未发生突变,呈正常的热膨胀行为,这表明,材料的磁相变并不是产生负热膨胀行为的充分条件. 显然, Mn_3ZnN 化合物中电阻率的突变也不是晶格反常变化引起的,磁有序转变才是电阻突变的本质原因. 随着磁有序的变化,产生了新的散射机制,导致费米面电子态分布发生变化. 另一方面,也说明,这种材料的物性对制备方法以及成分的微量变化比较敏感,这一工作我们也正在进行中,并得到初步验证.

为了进一步了解化合物的相变特征,我们对样品的热力学性质做了测量分析. 图 7(b) 为 Mn_3ZnN 化合物 C_p-T 曲线. 比热测量结果显示:随温度升高,该材料在 181 K 附近出现一小而尖锐的吸热峰,该峰的位置与磁相变温度一致. 从峰形上看,该峰类似于“λ”形状,呈二级相变特征.

3.3. $Mn_3GaC(N)$ 化合物中巨磁阻和磁卡效应的研究进展

磁存储和记忆材料的发展要求磁阻材料具有较快的响应速度,研究者在 Mn_3GaC 中发现较大的

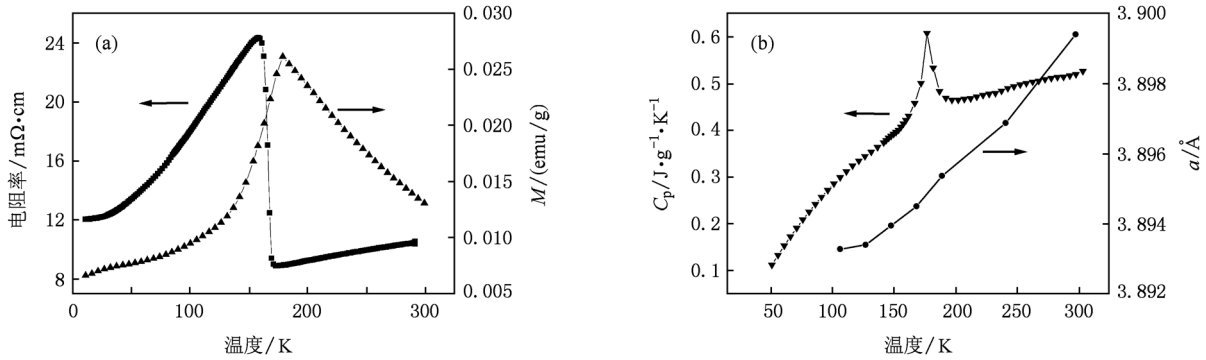


图7 (a) Mn_3ZnN 样品磁化强度(▲)和电阻率(■)随温度变化曲线;(b) Mn_3ZnN 样品晶胞常数(●)和比热容(▼)随温度变化曲线^[9]

磁阻效应,由于此类材料膨胀表现为各向同性,不易产生缺陷和变形.具有反钙钛矿结构的 Mn_3GaC 材料,有着丰富的磁结构^[40],随着温度的降低,材料经历铁磁性转变,居里温度为 250 K;温度继续下降,在 150 K 附近,铁磁相转变为反铁磁相.研究表明^[41],在不同的外场作用下,其转变温度也有明显变化.在奈尔温度附近,材料的晶格常数和电阻率均随着温度的降低突然增加. Mn_3GaC 具有良好的磁阻性质,在 0.3 T 得到 $\frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} = -50\%$,即负磁阻值为 50%,如图 8 所示,这在金属间化合物中是不常见的.在 160 K 左右,反铁磁到铁磁的转变之间出现了一个中间相(AFM 和 FM 共存区),这在晶格参数的变化上可以看出,正是由于磁结构的转变导致了电运输的变化. Kamishima 等^[42]通过研究霍尔系数在相变点的变化指出在 Mn_3GaC 材料所表现出的巨磁阻效应是在外加磁场下,由于反铁磁到中间相转变时,载流子浓度的变化造成的.

近年来,由于气体工质制冷对大气的臭氧层造成的破坏,科学家致力于开发新的制冷工质和制冷

机的研究,其中磁制冷是一种经济有效的方式^[43,44],这种制冷技术是一种绿色环保制冷技术,效率高,而且能进行循环交替制冷^[45-47].研究者考虑如何降低磁制冷场,提高制冷效率,因此制冷工质的研究成为磁制冷的核心问题.从磁制冷的原理可以看出,如果要在低场下获得具有较大的磁卡效应(magnetocaloric effect)的材料,要求材料的磁相变为铁磁相变,所以具有铁磁相变的材料成为磁卡效应的研究热点.

但是,铁磁相变这一先决条件限制了磁制冷材料的开发研究,Tohei 等^[15]发现在具有反钙钛矿结构的 Mn_3GaC 材料中具有较大的负磁卡效应,此类材料在 165 K 左右存在着铁磁—反铁磁转变,这为磁制冷工质材料的选择拓宽了范围.在 2T 的磁场条件下, Mn_3GaC 材料具有较大的磁熵变化, $\Delta S_M = 15 J/kgK$,并且绝热温度变化值为 5.4 K. Yu 等对 Mn_3GaC 材料的研究表明,材料发生晶格突变的温度附近发现正磁卡效应^[14].此外,有关学者^[48]研究了 Mn_3GaC 材料中 C 元素的缺失对磁卡效应的影响,结果表明,C 含量的缺失使磁卡效应消失,是由于 C 原子对于 Mn-Mn 间距的影响造成的.以上讨论的磁卡效应只是发生在一级相变温度附近,由于一级相变在磁制冷应用中会减弱磁卡效应, Wang 等^[49]通过控制元素的组分含量发现 $Ga_{1-x}CMn_{3+x}$ 材料的磁熵的变化与铁磁到顺磁的二级相变相对应.

以上通过对 Mn_3GaC 的磁卡效应的研究表明,通过控制元素的含量可以有效地调控磁卡效应的温区和大小以及相变类型,这将有助于此类具有磁卡效应的材料的实际应用.

中科院陈小龙课题组^[50]探讨了 Mn_3GaN 的自旋玻璃态行为,研究表明 Mn_3GaN 材料中化学成分微量变化,尤其是 N 空位会对其晶格、磁有序产

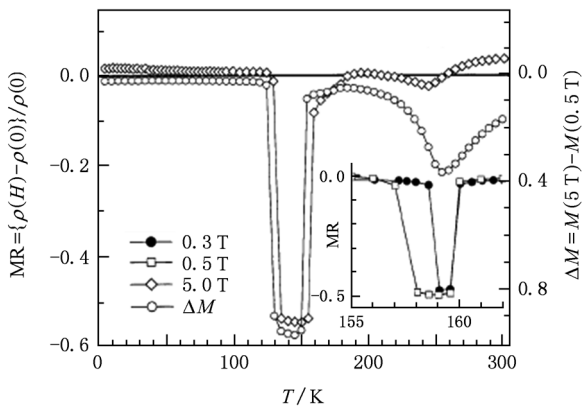


图8 Mn_3GaC 在磁场为 0.3 T 下磁阻随温度的变化^[10]

生较大影响. 最近, Lukashev 等^[16]报道了 Mn_3GaN 化合物具有压磁效应, 即加载一个平面应力会改变 Mn_3GaN 的磁结构. 这些都是近年来在此类材料体系中发现的有趣物性.

3.4. Mn_3SnC (N) 化合物的磁阻效应、负热膨胀和磁致伸缩的研究进展

具有负热膨胀性能的 Mn_3SnC 材料很多年前就已经被研究, 中子衍射分析表明, Mn_3SnC 在低温区存在亚铁磁相, 随着温度的增加, 亚铁磁相转变为顺磁相, 同时伴随着晶格的突然收缩^[51]. Wang 等^[52]研究了 Mn_3SnC 材料磁阻随外场的变化, 他们指出在 50 kOe 的外场下此类材料在居里温度附近的正磁阻效应为 11%, 更为有趣的是在居里温度附近通过改变外场产生负磁阻效应. 这表明在居里温度附近晶格、电子自旋和电荷自由度之间的强关联. 作者通过霍尔系数的计算指出, 材料可能存在不同类型的载流子, 在居里温度附近电子结构发生了重排. 他们还报道了这类材料在居里温度附近同时存在着较大的磁卡效应^[53].

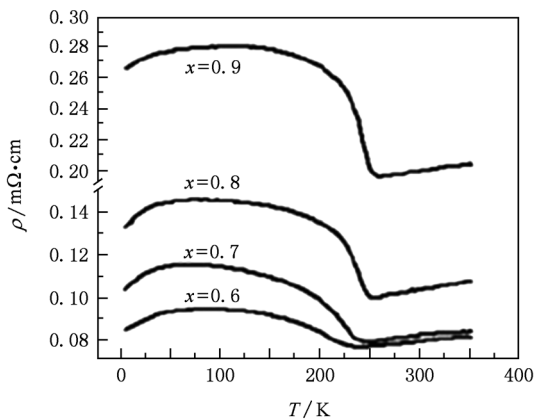


图9 Mn_3SnC_x 系列材料的电阻率随温度的变化^[58]

Ge 的 A 位掺杂对磁容积效应 (MVE) 产生较大影响, 但是对于 Mn_3SnC 化合物, Ge 的掺杂却使得材料的 MVE 减弱^[31]. 反钙钛矿结构中 3d 电子与 X 的 2p 电子的杂化影响着材料的电输运、磁性质, 但是很少有关于 C 元素的含量的调节对材料物理性能的影响报道^[54]. 我们课题组对 Mn_3SnC_x ($x = 0.6-1.0$) 材料的研究表明^[55], 碳元素的含量变化并未改变材料的立方结构, 但 C 含量的改变可以明显调节材料的磁性, 随着 C 含量的增加 Mn_3SnC_x 的磁有序温度得以提高, 最高至 300 K, 同时反铁磁性

逐渐减弱, 最后消失. 此类化合物的 $\rho-T$ 曲线在磁相变温度附近发生反常变化, 电阻温度系数在 $\Delta T = 200$ K 的范围内均为负值. 如图 9, 特别是 $\text{Mn}_3\text{SnC}_{0.9}$ 化合物的电阻率在温度 50—150 K 的范围内几乎保持不变. 对 Mn_3SnC_x 的研究还发现, 负热膨胀的发生温度总是低于磁有序转变温度.

反钙钛矿化合物磁与晶格具有较强的耦合作用, 但大多数化合物居里温度低于室温, 而 $\text{Mn}_{3.3}\text{Sn}_{0.7}\text{C}$ 化合物具有高的居里温度, 室温下表现为铁磁性, 可以在室温下研究其磁化状态与晶格的耦合作用. 我们课题组对 $\text{Mn}_{3.3}\text{Sn}_{0.7}\text{C}$ 化合物磁致伸缩系数测试表明^[56], 磁致伸缩系数在三个方向都为负数, 而且同样是从开始加磁场起三个系数均为负数. 我们的研究发现, $\text{Mn}_{3.3}\text{Sn}_{0.7}\text{C}$ 在外加磁场时体积发生了收缩, 而且这一收缩与一般的体积磁致伸缩不同, 它并不是磁化强度饱和后发生的, 而是从一开始加磁场就发生了体积收缩. 说明这类材料晶胞参数的变化确实由其磁性的变化引起, 即“磁容积效应”起关键作用.

4. 掺杂对反钙钛矿 Mn_3AX 化合物晶格与磁、电输运性能的影响的研究进展

以上主要介绍了反钙钛矿结构的几种典型母体相的一些物性研究, 研究发现, 对母体化合物的掺杂研究衍生出许多具有广泛应用价值和研究意义的物理现象. 反钙钛矿结构 Mn_3AX 的 A 位可以由多种元素, 尤其是过渡族元素替代, 且通过掺杂容易形成连续固溶体 ($A = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Sn}, \text{Ni}, \text{Ga}$ 等). A 位掺杂可以调控相变温度, 影响体系的晶体结构、磁、电输运等性质. 因此通过对 A 位掺杂相图的拓展、深入研究, 可以获得物相, 物性在温度、压强、磁场等多种变量下的宏观相图与变化规律性, 为该体系的材料设计提供了依据.

另一方面, 反钙钛矿结构 Mn_3AX 体系中 Mn 原子构成 Mn_6X 八面体, 锰离子产生的场效应对于材料性能产生较大影响^[29]. 最近, 在 Mn 原子位置进行磁性元素的掺杂相继被报道^[57-59], 通过其他 3d 电子元素在 Mn 位置的掺杂, 可以改变费米面上的电子结构以及磁相互作用, 进而改变材料的性质, 实现材料性能的可调控. 此外, 对 X 位置进行碳缺失的研究在上文已提及, 这里不再赘述.

4.1. A 位掺杂对 Mn_3AX 化合物的晶格与磁、电输运性能的调控的研究进展

反钙钛矿结构锰基负热膨胀 (negative thermal expansion, NTE) 材料的研究目的主要是试图获得在室温附近温区较宽的 NTE 材料并可进行热膨胀系数的调控, 为 NTE 材料的实际应用奠定基础. 另一方面, 开发具有更大 NTE 系数的材料, 以便与正膨胀材料复合, 实现材料的零膨胀.

科学家在 Mn 基反钙钛矿结构化合物中发现了负热膨胀行为, 人们一直在考虑能否调整材料的负热膨胀性能的温区, 使其应用在不同的温度环境中. 日本科学家最先在不存在 MVE 的 Mn_3CuN 中 Cu 的位置掺入 Ge, 产生了磁容积效应^[7]. 对于 $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN$, 当掺杂量 $x \geq 0.1$ 时, 出现了负热膨胀, 掺入 Ge 同时使 Mn_3CuN 的低温结构四方结构变成立方结构. 如图 10 所示, 当 $x = 0.3$ 时, 化合物由铁磁转变变为反铁磁转变, 提高了磁转变温度,

体积突变变得更加平缓. 当 $x = 0.47$ 时, 负热膨胀温度区间的大小为 75 K, 并且包括了室温. 关于 Ge 的掺杂扩大 MVE, 并且拓宽了负热膨胀的范围, 作者提出了两个假设: 掺杂的 Ge 起到了“蓬松剂”的作用, 使材料的内部结构产生了局部无序; Ge 的掺杂改变了材料的相变机理, 即相变可能由于 Ge 的掺杂改变为二级相变. 这一发现打开了对锰基反钙钛矿化合物的新的研究领域.

由于 Ge 元素在 Mn_3CuN 中掺杂带来的负膨胀变化由“急”到“缓”的效果^[7,22], 科学工作者更深入探索在 $Mn_3Cu_{0.6}Ge_{0.4}N$ 的负热膨胀性能, 中科院理化所李来凤课题组通过 Ge 位置掺杂 Si 元素发现^[60], Si 可以调控负热膨胀的温区, 获得低温区的负热膨胀材料. 之前也有关于低温区负膨胀材料的研究, 但是晶格变化较为急剧, Si 的掺杂也能够使负膨胀变化由急变缓, 这为材料在低温区的实际应用开辟了道路. 研究发现 $Mn_3Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25}N$ 的 NTE 温区可扩宽到 100 K, 比 $Mn_3Cu_{0.6}Ge_{0.4}N$ 的温区大两倍多^[7]. 同时, 这一材料的磁相变温度与 NTE 温度相对应. 体现了晶格、自旋的强关联. 他们还就 $Mn_3Cu_{0.6}Ge_{0.4}N$ 的 Ge 元素, 用 Nb 进行了替代, 结果表明, Nb 的替代与 Si 的掺杂起到相似的作用^[61].

我们课题组^[9]的研究表明, 在 Zn 位置掺入少量 Ge 以及随着 Ge 含量的逐渐增大, 其磁转变温度逐渐升高, 如图 11 所示. 少量的 Ge ($x = 0.1$) 掺杂后, 在磁相变附近即产生了较大的负膨胀, 并且随着 Ge 含量的增加, 负膨胀温区升高并展宽, 与磁相变温区相对应. 因此, 在 $Mn_3Zn_{1-x}Ge_xN$ 系列材料中, Ge 的掺杂不仅诱导了负热膨胀效应的产生, 而且使负热膨胀温区展宽. 当 $x = 0.5$ 时, 负热膨胀温区达到最大, $\Delta T = 100$ K. 进一步, 我们研究了 Ge 掺杂对 $Mn_3Zn_{1-x}Ge_xN$ 系列化合物电输运性质的影响, 如图 15 所示, 随着 Ge 含量的增加, 电阻率突变温区升高, 并且展宽, 下降趋势明显变缓.

虽然在部分 Mn_3AX 材料中锗的掺杂可以有效扩大 NTE 的温度区间, 使晶格的突变变得缓和 (晶格常数变化得以连续), 为了扩展负热膨胀材料的应用, 许多学者在无锗材料的研究方面进行了初步的探索, 研究者用 Sn 部分取代 Cu 元素, 即 $Mn_3Cu_{1-x}Sn_xN$ ($x = 0.05-0.7$), 出现了磁容积效应^[62], 并且当 $x = 0.15$ 时, 如图 12 所示, $\Delta L/L = 3.3 \times 10^{-3}$. 随着 Sn 掺杂量的增大, 体积变化逐渐缓和,

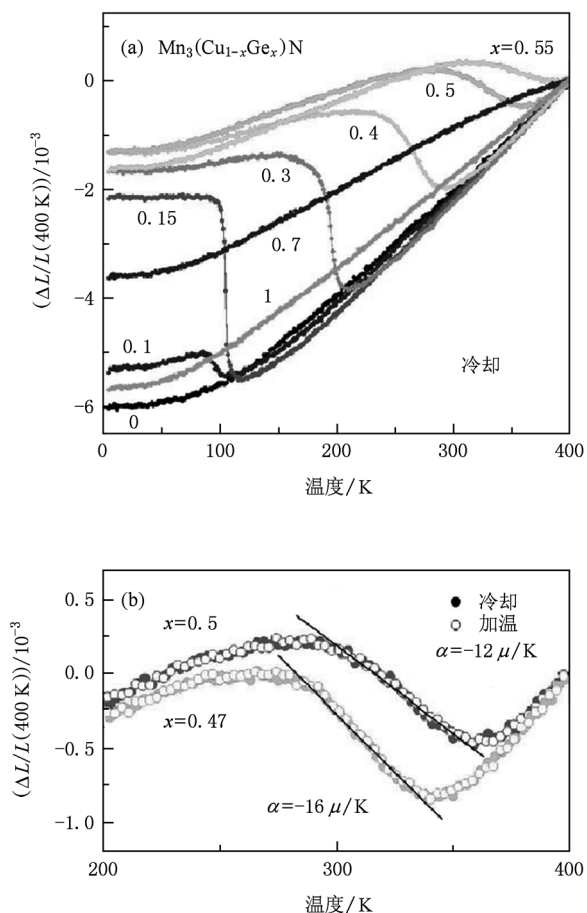


图 10 $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ 线热膨胀 (a) 及 $x = 0.47, 0.5$ 时的负膨胀曲线 (b)^[7]

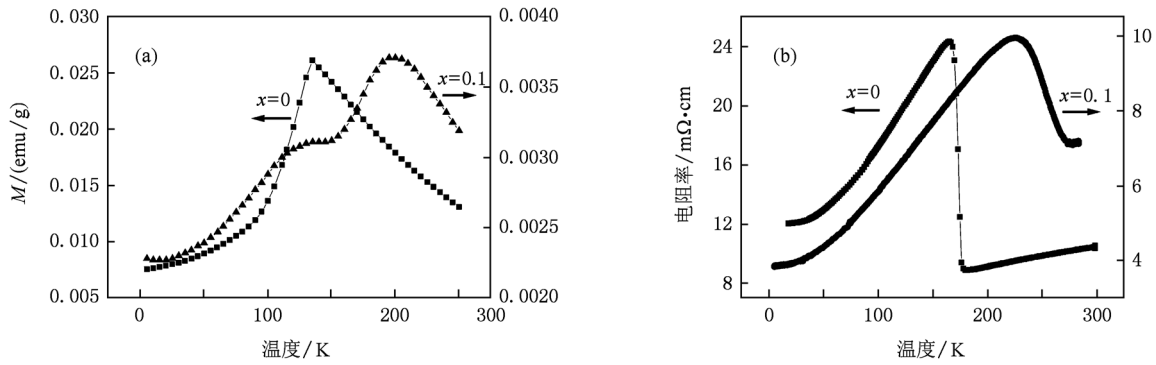


图 11 (a) $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ ($x=0, 0.1$) 化合物磁化强度随温度变化曲线; (b) $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ ($x=0, 0.1$) 样品电阻率随温度变化曲线^[9]

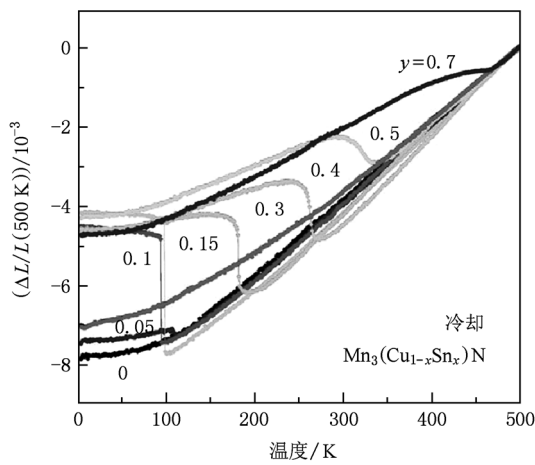


图 12 $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{N}$ 的线热膨胀曲线^[62]

磁转变温度向较高温度迁移. 当 $x = 0.5$, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{N}$ 的膨胀系数为: $\alpha = -28 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 温度区间为 $T = 296\text{—}332 \text{K}$ ($\Delta T = 36 \text{K}$). 由于掺杂前后材料均保持立方结构, 使得材料的 NTE 表现为各向同性, 这类 NTE 材料的研究必将促进负热膨胀材料的实际应用.

我们课题组对 Mn_3ZnN 掺杂 Sn 的研究表明^[63], 随着 Sn 含量增加, 化合物的晶格常数先是增大, 后减小, 最后呈现增大趋势; 磁相变温度升高, 磁转变类型由反铁磁—顺磁逐渐转变为斜反铁磁—顺磁. 日本学者的掺杂研究表明^[8], $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{N}$ 材料的 NTE 温区为 $T = 410\text{—}440 \text{K}$, $\Delta T = 30 \text{K}$. 用 C 部分掺杂取代 N 时, 发现随着 C 掺杂量的增加, 负膨胀发生的温度逐渐降低, 温度区间逐渐拓宽, 当碳掺杂量达到 0.15 时, 实现了包括室温在内的负热膨胀特性, 负热膨胀系数 $\alpha = -23 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 温度区间为 $T = 270\text{—}336 \text{K}$. 研究者同时考虑

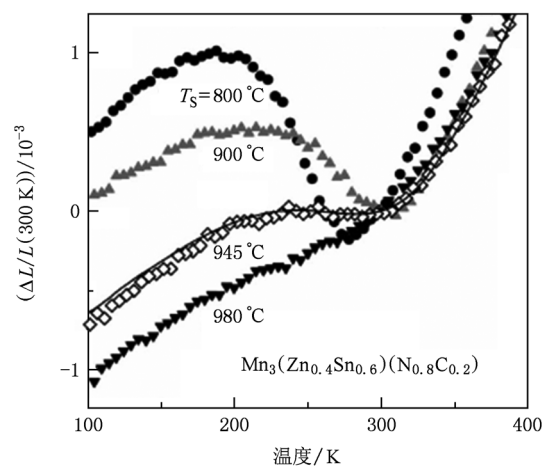


图 13 不同烧结温度下 $\text{Mn}_3(\text{Zn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})(\text{N}_{0.8}\text{C}_{0.2})$ 的线膨胀系数随温度的变化^[8]

了烧结工艺对材料的膨胀性能的影响, 对于 $\text{Mn}_3(\text{Zn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})(\text{N}_{0.8}\text{C}_{0.2})$ 材料, 在 945°C 烧结的样品膨胀系数小于 $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 负膨胀温区为 $235\text{—}292 \text{K}$, 如图 13 所示.

通过正膨胀材料与有着优良负热膨胀性能的材料复合可以形成宏观上具有零膨胀性质或膨胀系数可调的复合材料. 因此负热膨胀材料作为正膨胀材料的补偿具有重要的实际应用价值. 但是对于这种零膨胀的复合材料, 当温度变化时一种组分膨胀, 另一种组分收缩, 由于应力的不匹配容易在材料的界面或晶界附近产生裂纹, 这将减小材料的机械性能.

但是, 如果是一种零膨胀的纯相材料就可以避免微裂纹的产生. Takenaka 等通过掺杂制备出纯相的近零膨胀 (zero thermal expansion, ZTE) 材料^[8]. 通过调整材料的化学组分和优化热处理工艺得到了

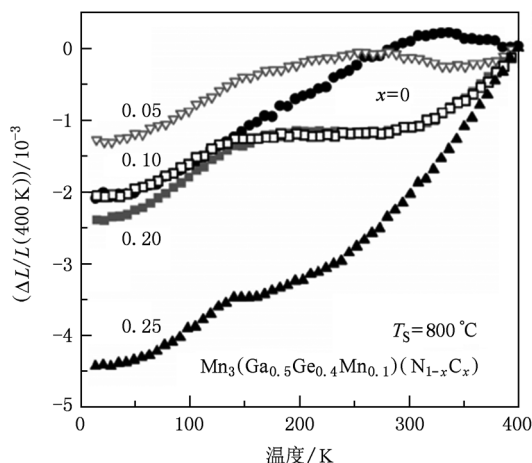


图 14 含 Ge 的固溶体的线热膨胀曲线^[8]

室温附近的 ZTE 材料. 如图 14 所示, 在 800 °C 下烧结得到的 $Mn_3(Ga_{0.5}Ge_{0.4}Mn_{0.1})(Ni_{1-x}C_x)$ 化合物膨胀系数为 $0.5 \times 10^{-6} K^{-1}$, 接近零膨胀材料, 温度区间为 190—272 K. 研究发现, $Mn_3(Cu_{1-x}Sn_x)N$ 也可以得到近零膨胀效应^[8], 随着烧结温度提高, 近零膨胀温区增加, 其膨胀系数斜率逐渐减小, 趋势为近零膨胀. 在 950 °C 下烧结的 $Mn_3(Cu_{0.5}Sn_{0.5})N$ 样品近零膨胀系数小于 $0.5 \times 10^{-6} K^{-1}$, 近零膨胀温区为 307—355 K, 在 335—350 K 温度区间的膨胀系数小于 $0.1 \times 10^{-6} K^{-1}$.

与 Mn_3GaC 材料具有相同晶体结构的 Mn_3GaN 化合物在升温过程中, 伴随着磁相变的发生, 体积会突然减小, 即显示出反常的负热膨胀行为^[64], 我们课题组^[65,66]研究了 Si 掺杂对 Mn_3GaN 的负膨胀性能的影响, $Mn_3Ga_{1-x}Si_xN$ 的研究表明, 在 Ga 位置掺杂 Si 元素扩宽了负膨胀的温区, 其中 $Mn_3Ga_{0.75}Si_{0.25}N$ 材料的 NTE 温区 $\Delta T = 148 K$ (327—395 K), 负热膨胀系数为 $-1.4 \times 10^{-5} K^{-1}$. 同时电阻值在 327 K 到 395 K 之间突变, 表现出电荷和晶格的强关联. 但是, 当 Si 的掺杂量 $x = 0.5$ 时, 材料的 NTE 消失, 这表明材料成分的不同直接影响着 Mn_3GaN 材料的负热膨胀性能.

4.2. Mn 位掺杂对 Mn_3AX 化合物的晶格与磁、电运输性能的调控的研究进展

材料磁相变的可控, 将对磁传感、磁存储装置和磁制冷的设计产生深远的影响, 最近, 日本学者^[57]通过在 Mn_3GaN 材料中 Mn 位掺杂 Fe 元素, 实现了对 $Mn_{3-x}Fe_xGaN$ 材料的磁相变的调控. Fe 的掺

入改变了 Mn_3GaN 反铁磁相的自旋结构, 降低了 T_N , 在低温区产生新相——铁磁相. 随着铁掺杂量的增加, 如图 15 所示, T_l 增大, 奈尔温度 T_N 减小, 导致反铁磁相的收缩, 当 $x = 0.05$ 时, 最终导致反铁磁相消失, 材料经历一个二级相变. 由图 16 可见, 当 $x = 0.3$ 或 0.4 时, 材料的晶格常数发生突增, 这说明材料经历的是一级相变. 当 $x = 0.5$ 时, 材料的晶格变化较为缓和. 在一级相变发生时, 材料存在着较大的等温熵变, 表明此类材料存在较大的磁卡效应. 铁掺杂导致的铁磁相的出现是由于 Mn_6N 八面体的晶格失措使得反铁磁相的电子排列发生变化^[67].

Wang 等在 Mn_3SnC 材料中 Mn 位掺杂 Fe 来研究掺杂对于 Mn_3SnC 材料的晶格结构、磁性和磁卡效应、巨磁阻的影响^[59]. 结果表明, 随着 Fe 掺杂含量的增加, $Mn_{3-x}Fe_xSnC$ 材料的居里温度和饱和磁化强度呈下降趋势. 随着掺杂含量的增加, 材料的磁熵最大值和磁阻值持续减小, 这可能是由于磁相变的区域拓宽造成的. 另外, 我们课题组也对 Mn_3SnC 材料中 Mn 位掺杂 Fe 对材料物性的影响进行了研究^[68].

研究者用 Co 元素对 Mn_3GaC 中 Mn 位进行掺

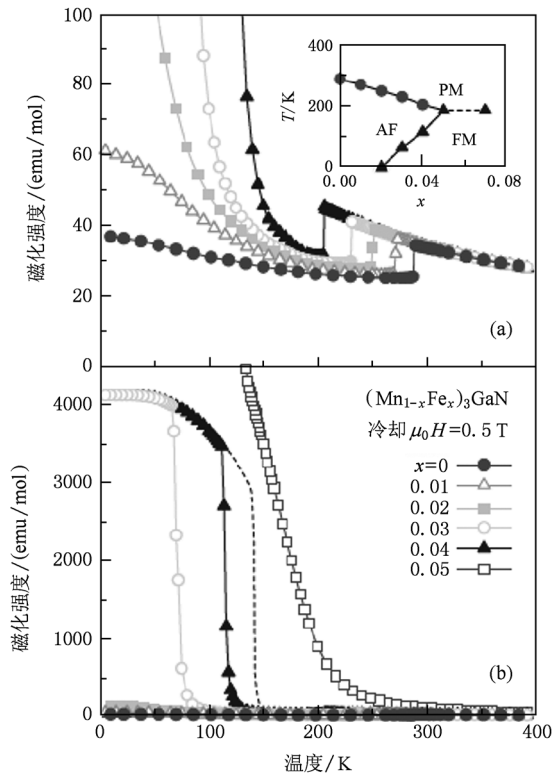


图 15 $Mn_{3-x}Fe_xGaN$ 在 0.5 T 磁场下的磁化强度随温度的变化 (插图部分为材料的磁性 - 成分相图)^[57]

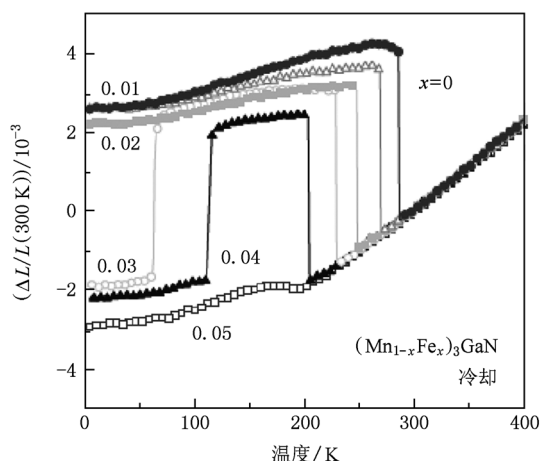


图 16 不同掺杂成分的 $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaN}$ 的线膨胀系数随温度的变化^[57]

杂^[69], 即 $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{GaC}$, 掺杂降低了磁相变的温度. 结果表明 $\text{Mn}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{GaC}$ 在 50—160 K 的范围内存在着较大的磁卡效应. Wang 等采用 Ni 进行掺杂, 实现了对 $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{GaC}$ 化合物的磁相变和磁卡效应的调控^[58]. 随着 Ni 掺杂量的增加化合物一直保持立方反钙钛矿结构, 化合物的居里温度增加, 同时其在 200 K 下的饱和磁化强度不断增加, 作者指出这是由于 Ni 的掺杂使化合物铁磁相的交换作用增强, 反铁磁成分减小导致的.

以上研究是通过 Mn 位掺杂对磁相变进行的调控, 主要是用磁性元素掺杂来调节材料的磁性, 非磁性元素的掺杂还未见报道, 非磁性元素掺杂能否实现磁性调控, 这对于锰基反钙钛矿材料磁性本质的研究有着深刻的意义.

至今, 在该领域的研究主要集中在块体的探讨, 很少见到反钙钛矿薄膜的报道. 由于低维效应, 二维薄膜材料与块材的物理性质会有很大不同, 所以在低维材料体系中, 对材料的电输运和磁相变等物性是一个很有意义的研究方向. Choi^[70]以 LaAlO_3

为基底制备了 Mn_3GaC 薄膜, 并研究了此类材料的磁和电输运物性. 我们课题组率先开展了反钙钛矿三元氮化物薄膜的制备及物性的研究, 对 Mn_3CuN_x 薄膜的研究表明^[71], 其电阻率在整个测量温区内, 随温度升高而缓慢下降, 导电行为呈半导体类型, 这与块体材料完全不同. 我们后续工作成功制备并研究了 Mn_3CuN 薄膜的磁电输运性质. 此外, 对 Mn_3NiN 薄膜以及 Mn_3CuN 薄膜中 Cu 位置的掺杂研究工作也正在进行中.

5. 结论与展望

近年来, 对于具有反钙钛矿结构材料的研究逐渐受到科学工作者的关注, 对此类材料诸多奇特丰富物性的研究和开发使人们看到此类材料广泛的应用价值. 但是对于众多反常或新颖物性的理论机理的研究, 还处于初级阶段. 如何理解锰基反钙钛矿结构材料中复杂的物性, 特别是磁相变温度附近磁、电输运、晶格等物性之间的关联变化, 有待于实验数据的进一步积累和规律性的总结, 以及理论工作^[72]的进一步深入.

鉴于以上的讨论, 未来的研究应该主要集中在: 1) 重点研究晶格变化与磁相变, 电输运性质的相互关系, 揭示反钙钛矿 Mn_3AX 材料奇特物理性质的机理; 2) 在功能材料的新开发上, 实现热膨胀行为(晶格), 电输运(电荷)和磁性(电子自旋)的可调控, 主要开发膨胀系数绝对值大、接近室温, 膨胀温区宽的负膨胀材料, 近零膨胀材料和近零电阻温度系数材料、磁制冷材料等, 实现材料的实际应用; 3) 开展对反钙钛矿结构锰基化合物 Mn_3AX 的低维材料的研究, 特别是对三元氮化物薄膜和纳米材料的研究; 4) 开展对单晶反钙钛矿材料物性的研究非常有必要, 但是三维单晶材料的合成面临很大困难.

[1] Bednorz J G, Müller K A 1986 *Phys. B; Condens. Matter.* **64** 189
 [2] Helmolt R V, Wecker J, Holzäpfel B, Schultz L, Samwer K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331
 [3] Ahn C H, Tybell T, Antognazza L, Char K, Hammond R H, Beasley M R, Fischer O, Triscone J M 1997 *Science* **276** 1100
 [4] Fruchart D, Bertaut E F 1978 *J. Phys. Soc. Jpn.* **44** 781

[5] He T, Huang Q, Ramirez A P, Wang Y, Regan K A, Rogado N, Hayward M A, Haas M K, Slusky J S, Inumaru K, Zandbergen H W, Ong N P, Cava R J 2001 *Nature* **411** 54
 [6] Granada C M, Silva C M, Gomes A A 2002 *Solid State Commun.* **122** 269
 [7] Takenaka K, Takagi H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 261902
 [8] Takenaka K, Takagi H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 131904

- [9] Sun Y, Wang C, Wen Y C, Zhu K G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 231913
- [10] Kim W S, Chi E O, Kim J C, Choi H S, Hur N H, 2001 *Solid State Commun.* **119** 507
- [11] Wang B S, Tong P, Sun Y P, Li L J, Tang W, Lu W J, Zhu X B, Yang Z R, Song W H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 222509
- [12] Chi E O, Kim W S, Hur N H 2001 *Solid State Commun.* **120** 307
- [13] Asano K, Koyama K, Takenaka K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 161909
- [14] Yu M H, Lewis L H, Moodenbaugh A R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 10128
- [15] Tohei T, Wada H, Kanomata T 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1800
- [16] Lukashov P, Sabirianov R F, Belashchenko K 2008 *Phys. Rev. B* **78** 184414
- [17] Rosner H, Weht R, Johannes M D 2001 *Phys. Rev. Lett.* **88** 027001
- [18] Tong P, Sun Y P, Zhu X B, Song W H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245106
- [19] Kim I G, J Y J, Lee J I, *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **67** 060407
- [20] Motizuki K, Nagai H 1988 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 5251
- [21] Iikubo S, Kodama K, Takenaka K, Takagi H, Shamoto S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 020409
- [22] Iikubo S, Kodama K, Takenaka K, Takagi H, Takigawa M, Shamoto S 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 205901
- [23] Wen Y C, Wang C, Sun Y, *et al* 2010 *J. Alloys Compd.* **489** 289
- [24] Tahara D, Motome Y, Imada M 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 013708
- [25] Proffen T, Billinge S J L 1999 *J. Appl. Crystallogr.* **32** 572
- [26] Li Y B, Li W F, Feng W J, Zhang X Q, Zhang Z D 2005 *Phys. Rev. B* **72** 024411
- [27] Ma H F, Pan M, Huang Z, Qiang W R, Wang L, Liang F Y, Zhao Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037401
- [28] Zheng L, Lu Y, Zhao J J, Zhang X Q, Xing R, Wu H Y, Jin X, Zhou M, Cheng Z H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 127501
- [29] Jardin J P, Labbe J 1983 *J. Solid State Chem.* **46** 275
- [30] Ivanovskii A L, Sabirianov R F, Skazkin A N 1998 *Phys. Solid State* **40** 1516
- [31] Wen Y C, Wang C, Sun Y, Nie M, Fang L, Tian Y J 2009 *Solid State Commun.* **149** 1519
- [32] Lukashov P, Sabirianov R F 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 09E115
- [33] Park I S, Park S Y, Jeong G H, Na S M, Suh S J 2008 *Thin Solid Films* **516** 5409
- [34] Maayer P J P D 1976 *Naturwissenschaften* **63** 193
- [35] Fu B, Gao L 2006 *Scripta Mater.* **55** 521
- [36] Sun Y, Wang C, Chu L H, Wen Y C, Nie M, Liu F S 2010 *Scr. Mater.* **62** 686
- [37] Gomonaj E V 1989 *Phase Transition* **18** 93
- [38] Fruchart D, Bertaut E F, Madar R, Lorthioir G, Fruchart R 1971 *Solid State Commun.* **9** 1793
- [39] García J, Navarro R, Bartolomé J, Burriel R, Gonzalez D, Fruchart D 1980 *J. Magn. Magn. Mater.* 15—18 (Part 3) 1155
- [40] Bouchaud J P, Fruchart R, Pauthenet R 1966 *J. Appl. Phys.* **37** 971
- [41] Kanomata T, Kikuchi M, Kaneko T 1997 *Solid State Commun.* **101** 811
- [42] Kamishima K, Goto T, Nakagawa H, Miura N, Ohashi M, Mori N 2000 *Phys. Rev. B* **63** 024426
- [43] Dou Y W, Ye Y, Lu M, Jiao H X, Jin X, Chen W R 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 322 (in Chinese) [都有为、叶英、鹿牧、焦红霞、金新、陈婉蓉 1994 物理学报 **43** 322]
- [44] Yüziak E, Emre B, Elerman Y, Yücel A 2010 *Chinese Physics B* **19** 057501
- [45] Zimm C, Jastrab A, Sternberg A 1998 *Cryog. Eng.* **43** 1759
- [46] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
- [47] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 3299
- [48] Lewis L H, Yoder D, Moodenbaugh A R, Fischer D A, Yu M H 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 1677
- [49] Wang B S, Tong P, Sun Y P, Luo X, Li G, Zhu X B, Song W H, Yang Z R, Dai J M 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 083907
- [50] Song B, Jian J K, Bao H Q, Lei M, Li H, Wang G, Xu Y P, Chen X L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 92511
- [51] Kanomata T, Kaneko K S T 1987 *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** 4047
- [52] Wang B S, Tong P, Sun Y P, Zhu X B, Song W H, Yang Z R, Dai J M 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 013906
- [53] Wang B S, Tong P, Sun Y P, Luo X, Li G, Zhu X D, Zhang S B, Zhu X B, Song W H, Yang Z R, Dai J M 2009 *Europhys. Lett.* **85** 47004
- [54] Tong P, Sun Y P, Zhao B C, Zhu X B, Song W H 2006 *Solid State Commun.* **138** 64
- [55] Wen Y C, Wang C, Nie M, Sun Y, Chu L H, Dong C *et al* 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 041903
- [56] Wen Y C, Wang C, Sun Y, Liu G X, Nie M, Chu L H 2010 *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 3106
- [57] Takenaka K, Inagaki T, Takagi H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 132508
- [58] Wang B S, Tong P, Sun Y P, Tang W, Li L J, Zhu X B, Yang Z R, Song W H 2010 *Physica B: Condens. Matter.* **405** 2427
- [59] Wang B S, Tong P, Sun Y P, Tang W, Li L J, Zhu X B, Yang Z R, Song W H 2010 *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 163
- [60] Huang R J, Li L F, Cai F S, Xu X D, Qian L H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 081902
- [61] Huang R J, Xu W, Xu X D, Li L F, Pan X Q, Evans D 2008 *Mater. Lett.* **62** 2381
- [62] Takenaka K, Asano K, Misawa M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 011927
- [63] Sun Y, Wang C, Wen Y C, Chu L H, Pan H, Nie M 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 2178
- [64] Yoon I T, Kang T W, Kim D J 2006 *Mater. Sci. Eng. B* **134** 49

- [65] Sun Y, Wang C, Wen Y C 2007 *Mater. Sci. Forum.* **561-565** 272—276 (Supplement 1) E585
557
- [66] Sun Y, Wang C, Chu L H, Wen Y C, Nie M 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 650
- [67] Jardin J P, Labbé J 1975 *J. Phys. (Paris)* **36** 1317
- [68] Nie M, Wang C, Wen Y C, Sun Y, Na Y Y, Chu L H, Tang M 2002 *Solid State Commun.* (accepted)
- [69] Tohei T, Wada H, Kanomata T 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **272—276** (Supplement 1) E585
- [70] Choi H S, Kim W S, Kim J C, Hur N H 2002 *J. Mater. Res.* **17** 2640
- [71] Sun Y, Wang C, Na Y Y, Chu L H, Wen Y C, Nie M 2010 *Mater. Res. Bulletin* **45** 1230
- [72] Cao T D 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1118 (in Chinese) [曹天德 2002 物理学报 **51** 1118]

Comprehensive Survey for the Frontier Disciplines

Progress in lattice, magnetic and electronic transport properties of antiperovskite Mn_3AX^*

Ding Lei Wang Cong[†] Chu Li-Hua Na Yuan-Yuan Yan Jun

(Center for Condensed Matter and Material Physics, School of Physics, Beihang University, Beijing 100191, China)

(Received 24 October 2010; revised manuscript received 21 December 2010)

Abstract

In recent years, it was found that antiperovskite compounds Mn_3AX ($A = Cu, Zn, Sn, Ni, Al, Ga$ etc.; $X = N/C$) exhibit abundant physical properties. Their useful functionalities arising from the interplay between crystal lattice and magnetism, such as superconductivity, giant magnetoresistance, near-zero temperature coefficient of resistance, negative thermal expansion, magnetostriction, piezomagnetic effect, the magnetocaloric effect, etc, have aroused the great interest. The thorough study of the crystal structure and physical properties of Mn_3AX is important for understanding the relationship of “nature-structure”. In this article, we review the progress in the peculiar physical properties of Mn_3AX , especially the progress of strong correlations among lattice, electronic transport and magnetic ordering. Meanwhile, the control over the lattice, magnetoresistance and magnetic transition is also reviewed. Finally, some perspectives are proposed.

Keywords: antiperovskite, magnetic transition, negative thermal expansion, electronic transport

PACS: 75.50.-y, 75.70.Tj, 72.10.-d, 81.05.-t

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50772008).

[†] Corresponding author. E-mail: congwang@buaa.edu.cn