

锰基反钙钛矿化合物负/零热膨胀性质的研究进展

马之杰¹, 孙莹¹, 袁秀良¹, 史可文², 王聪^{1,2}

(1. 北京航空航天大学物理学院, 北京 100191; 2. 北京航空航天大学集成电路科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 近零热膨胀材料在变温环境下具有高的尺寸稳定性, 不易产生热应力, 可保证相关器件或构件具有高的精密性和稳定的使用寿命, 因此其在航空航天、微电子、光学、精密仪器仪表等领域具有重要应用价值。锰基反钙钛矿化合物 Mn_3AX (A =金属或半导体元素, $\text{X}=\text{N}$ 或 C) 由于具有宽温区、各向同性、易调控的负或近零热膨胀性质, 近年来引起广泛关注。 Mn_3AX 化合物具有丰富的磁结构, 此类化合物负或近零热膨胀性质与其磁相变和晶格-自旋强关联特性密切相关。因此, 通过优化组分可改变其磁结构及磁相变过程, 进而有效调控其热膨胀行为并获得其它功能物性。综述并评价了国内外研究者在 Mn_3AX 反常热膨胀行为调控方面所做的实验和理论工作。对锰基反钙钛矿化合物反常负/零热膨胀性质实验上的有效调控和机制上的深入分析, 对揭示反常热膨胀的物理起源具有重要意义, 能够积极推动这类材料走向应用。旨在总结目前本领域的研究进展, 着重介绍了锰基反钙钛矿化合物负/零热膨胀性质的调控策略与机理研究, 也对本领域未来的研究趋势进行了展望。

关键词: 反钙钛矿化合物; 负热膨胀; 近零热膨胀; 晶格-自旋强关联; 磁相变

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0260-10

网络出版时间: 2022-11-29



Progress on Negative/Zero Thermal Expansion Properties of Mn-Based Antiperovskite Compounds

MA Zhijie¹, SUN Ying¹, YUAN Xiuliang¹, SHI Kewen², WANG Cong^{1,2}

(1. School of Physics, Beihang University, Beijing 100191, China;

2. School of Integrated Circuit Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Nearly zero thermal expansion (NZTE) materials have a high dimensional stability with a less possibility producing thermal stress under variable-temperature environment. Therefore, they can be used in aerospace, microelectronics, optics, precision devices and other fields. Mn-based antiperovskite compounds Mn_3AX (A =metal or semiconductor element, $\text{X}=\text{N}$ or C) have attracted recent attention due to their negative or nearly zero thermal expansion (NTE/NZTE) properties within a wide temperature range, isotropy and easy regulation. Mn_3AX compounds exhibit rich magnetic structures, and their NTE/NZTE properties are closely related to the magnetic phase transitions and intense lattice-spin correlation. The magnetic structure and magnetic phase transition can be changed via optimizing the composition, thus effectively regulating the thermal expansion behavior and obtaining other functional properties. The existing methods to obtain the wide temperature range NTE/NZTE properties mainly include the broadening of the NTE behavior in the magnetic phase transition temperature range, regulation of specific magnetic phases that critically affect negative/zero thermal expansion properties, and multi-phase composition of the materials with different thermal expansion coefficients. This review represented the experimental and theoretical studies on the regulation of abnormal thermal expansion behavior of Mn_3AX antiperovskite compounds in recent years. The effective regulation and in-depth analysis of the abnormal NTE/ZTE properties of Mn-based antiperovskite compounds can reveal the physical origin of the anomaly in thermal expansion, which can greatly promote the application of these materials. This review also summarized recent research progress on the regulation strategy and mechanism of the NTE/ZTE properties of Mn-based antiperovskite, and prospected the future direction in this field.

Keywords: antiperovskite compounds; negative thermal expansion; nearly zero thermal expansion; strong lattice-spin correlation; magnetic transition

收稿日期: 2022-08-07. 修订日期: 2022-09-22.

基金项目: 国家自然科学基金项目(51732001, 51972013, U1832219).

第一作者: 马之杰(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王聪(1966—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-08-07. Revised date: 2022-09-22.

First author: MA Zhijie (1996—), male, Doctoral candidate.

E-mail: mazhijie@buaa.edu.cn

Correspondent author: WANG Cong (1966—), male, Ph.D., Professor.

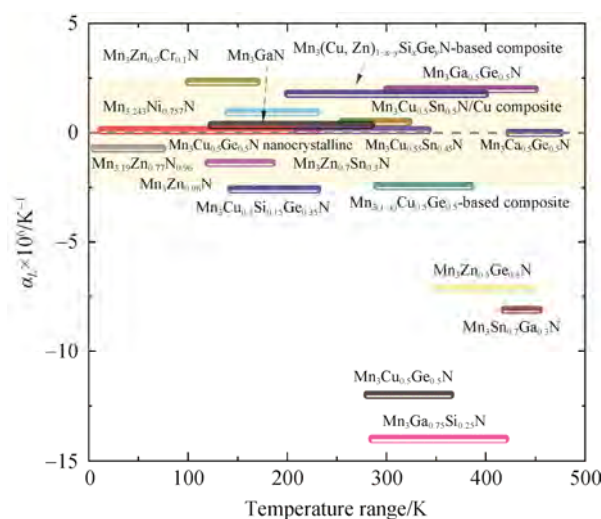
E-mail: congwang@buaa.edu.cn

通常材料都具有“热胀冷缩”的正热膨胀(PTE)性质,但也有少数材料表现出零热膨胀或负热膨胀性质(ZTE/NTE)。负热膨胀材料的体积随温度升高而减小,其线性热膨胀系数为负数($\alpha_L = \frac{1}{L_0} \frac{\partial L}{\partial T} < 0$),具有“热缩冷胀”的体积效应($\alpha_V = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p < 0$),而零热膨胀材料的体积几乎不随温度发生改变,其线性热膨胀系数的绝对值一般在 10^{-7} 数量级。在精密工程制造、微纳电子器件、精密光学仪器仪表、高低温密封、精密传感测量以及航空航天等领域,在变温环境或极端温度条件下工作的仪器、仪表等通常会面临热膨胀导致的热应力和微观尺寸失配问题,进而影响系统的精密性和安全可靠。零热膨胀材料对于消除系统热应力、增强耐热冲击性能和维持尺寸稳定性具有重要应用价值,而负热膨胀材料是通过调控或复合获得零膨胀材料的重要来源。至今,研究者们已发现多个具有反常负/零热膨胀性质的材料体系,如 Invar 合金、钨酸盐 ZrW_2O_8 、 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 基化合物、氰化物 $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 、 MnNiGe 合金、 ScF_3 基化合物、 PbTiO_3 基化合物、锰基反钙钛矿化合物 Mn_3AX 等^[1-9]。反常热膨胀行为的产生机制主要可以分为振动机制和非振动机制 2 类。振动机制又可以进一步分为桥氧原子的横向运动、A-B 键的天平振动模式、模式刚性多面体的耦合转动等;非振动机制是指除此以外的如磁相变、铁电极化、电子转移、纳米尺寸等引起反常热膨胀的机制^[9]。某些各向异性的材料仅在某个维度产生负/零膨胀行为,而总的体积仍随温度正相关变化($\alpha_V > 0$),这类材料仅具有反常热膨胀性质,但并不严格属于负/零热膨胀材料,其应用较为有限。因此,从应用需求来看,负/零热膨胀材料应具有各向同性负/零膨胀行为、稳定的热膨胀系数、覆盖室温的宽温域、易加工性、优良的力学性能并兼备其它功能性质。

锰基反钙钛矿化合物 Mn_3AX (A=金属或半导体元素、X=N 或 C 元素)是一种具有丰富反常负/零热膨胀性质和磁、电学功能物性的材料体系。 Mn_3AX 属于金属间化合物,具有反钙钛矿结构(立方晶系,空间群 $Pm\bar{3}m$),其负或零热膨胀行为具有各向同性,且响应温区宽、易调控;此类材料合成简单,成本低廉,化学性能稳定,还兼具机械强度高、导热、导电性能良好等优势,因此具有重要的潜在应用价值,近年来受到广泛关注。在其立方晶格中,磁性 Mn 原子位于晶胞面心位置。Mn 的三角形次晶

格形成了三维磁阻挫体系,由此产生多种可能的磁结构与丰富的磁性演变^[10-11],尤其是丰富的非共线反铁磁结构。这些特殊磁结构不但对反常负/零热膨胀性质至关重要,对于产生其它物性如压磁效应、磁卡效应、反常 Hall 效应等也十分关键^[12-14]。由于晶格-自旋强关联特性, Mn_3AX 化合物的负或近零热膨胀性质由其磁相变引起,并且其磁结构与磁性对化合物的组分、外场有高度敏感性,因此易于通过材料成分变化和施加外场进行物性调控。

经过近年来同行研究者们在本领域的不懈研究,已在 Mn_3AX 体系内调控获得了多种不同的反常负/零热膨胀性质,对其中的物理机制的研究也不断深入。图 1 列出了至今已报道的 Mn_3AX 体系单相材料和复合材料的热膨胀系数和响应温区。目前,在单相的 Mn_3AX 体系中获得宽温区负/近零热膨胀性质的方法主要包括展宽磁相变温区、调控对负/零热膨胀性质具有关键作用的特殊磁相等。基于这 2 种思路,通过组分设计、引入空位和晶粒尺寸调控的方式可以获得宽温区的零热膨胀单相材料,这部分内容在本文第 1 部分进行介绍。单相 Mn_3AX 负/零热膨胀性质背后包含了丰富的物理机制,在第 2 部分介绍相关理论计算研究。此外,也可以将具有不同响应温区、不同热膨胀系数的两相或多相材料进行复合以获得具有更优异零膨胀性能的 Mn_3AX 基复合材料^[15],这在第 3 部分进行介绍。最后在第 4 部分进行总结和展望。



α_L is linear thermal expansion coefficient.

图 1 锰基反钙钛矿化合物典型材料的负/零热膨胀性能: 线性热膨胀系数和响应温区分布情况

Fig. 1 Typical materials of Mn-based antiperovskite compounds with negative/zero thermal expansion: Distribution of their linear coefficient of thermal expansion and corresponding temperature range

1 负/零热膨胀性质的调控策略与机理

1.1 通过磁相变过程调控负热膨胀性质

锰基反钙钛矿化合物 Mn_3AX 在低温下处于磁有序状态, 随温度升高, 将发生磁相变并且伴随着晶胞体积的反常变化, 上述现象称为磁体积效应 (MVE), 且常见于锰基反钙钛矿氮化物中。在单一 A 元素组成的氮化物 Mn_3AN 中, 磁体积效应引起的负热膨胀行为一般具有很窄的响应温区, 且晶胞体积随磁相变发生突变, 其实际应用价值并不大。因此, 研究者们通过探索各种方法期望调控其磁相变过程, 以获得有实际应用价值的宽温区负热膨胀或零热膨胀材料。

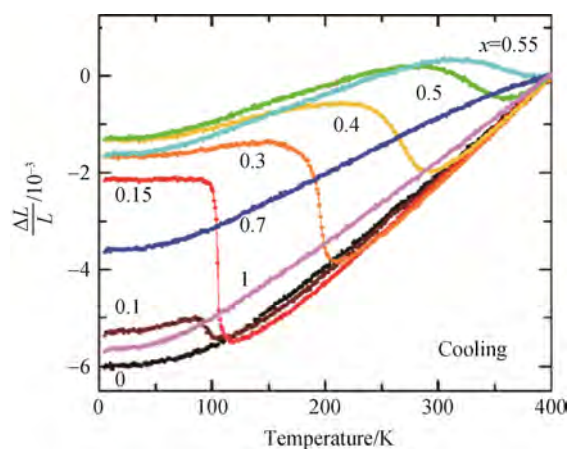
2005 年, Takenaka 等^[16]在锰基反钙钛矿氮化物 Mn_3AN (A=Cu, Zn, Ga) 体系中, 通过在 A 位掺杂 Ge 元素, 首次获得了体积变化连续、平缓的宽温区负热膨胀材料。 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 系列化合物的热膨胀曲线如图 2a 所示, 力学测试表明 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 材料具有良好力学性能, 具有高硬度和大弹性模量^[17]。随后研究发现在 A 位掺杂 Sn 元素同样能够实现负热膨胀温区的展宽^[18]。Huang 等^[19]发现在 Mn_3CuN 的 Cu 位置共掺入 Ge、Si 可以进一步展宽负热膨胀温区, 调控负热膨胀行为。此外, 有研究发现在立方晶胞体心位置引入 N 空位同样可以影响磁相变, 进一步可拓宽负膨胀温区甚至产生零热膨胀行为, Takenaka 等^[20]发现热处理过程实际影响 Mn_3AN 的 N 占位率, 通过优化热处理工艺在 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{N}_{1-\delta}$ 等体系中实现了零热膨胀性质。

关于锰基反钙钛矿化合物负热膨胀行为的微观机制, Iikubo 等利用中子衍射和核磁共振技术开展

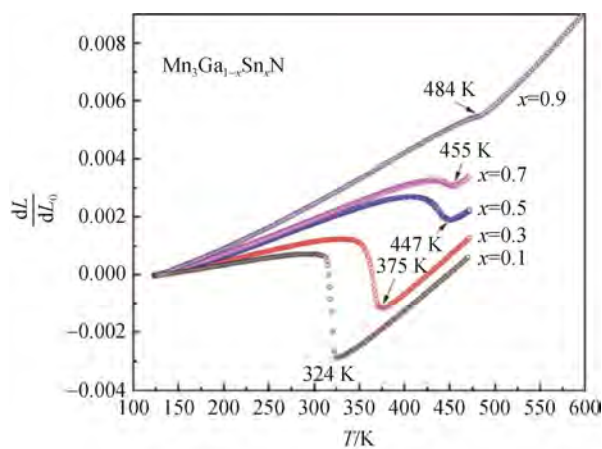
了相关研究。结果表明, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 的 Γ^{5g} 反铁磁-顺磁相变是这种特殊磁体积效应、即负热膨胀行为的主要原因; 同时利用中子对分布函数 (PDF) 分析得到了晶体结构中 Mn_6N 八面体围绕 z 轴的交替旋转, 这种局域结构畸变由 Ge 掺杂引起^[21–22]。

本课题组对一系列锰基反钙钛矿化合物的负热膨胀性质进行了调控, 获得了多个宽温区负膨胀材料, 并且重点研究了相变前后的自旋-晶格关联关系。在 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 体系中, 研究了晶格反常收缩与磁性随 Ge 掺杂量的关系^[23]; 在 Mn_3GaN 体系中, 通过 Si 元素的掺入可以将负热膨胀温区拓宽至 272~420 K 的较宽温区^[24], 通过 Ag 元素掺杂可以有效地调节磁相变过程的负膨胀系数^[25]; 在 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 体系中, 通过 Sn 掺杂实现了可调的热膨胀行为正负符号和磁相变温区^[26]; 在 $\text{Mn}_3\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{N}$ 体系中, 通过引入局域结构畸变和磁相互作用竞争有效展宽了 Mn_3NiN 的负热膨胀温区^[27]。

进一步, 我们利用变温中子衍射分析对反钙钛矿化合物磁诱导的负热膨胀行为的机制进行了深入研究, 获得了 Γ^{5g} 反铁磁结构的自旋-晶格关联性的量化关系。 $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 体系中的磁相变过程和磁体积效应随着 Sn 掺杂量的增加而展宽, 并且磁相变温度向高温移动, 材料产生负热膨胀到正热膨胀行为的连续变化, 如图 2b 所示。利用 Debay 模型分离了声子对正热膨胀行为的贡献, 从而获得磁相互作用对负热膨胀的贡献, 并确定了磁致伸缩量 $\Delta\omega_m$ 和 Mn 原子有序磁矩 M 的定量关系: $\Delta\omega_m(T) = CM^2(T)$, 其中: C 为磁弹性系数; T 为温度^[28]。该自旋-晶格耦合定量关系有助于阐明和量化此类机



(a) $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ ^[16]



(b) $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ ^[28]

图 2 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 和 $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 的热膨胀曲线

Fig. 2 Thermal expansion curves of $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ and $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$

制产生的负/零热膨胀行为的内在机制, 在 Mn_3AX 体系中具有普适意义, 能够为负热膨胀和零热膨胀材料的调控和设计提供参考和指导。上述研究结果表明, Mn_3AX 化合物负或零热膨胀性质对于组分、结构和磁性的变化相当敏感, 可以通过多种手段有效调控其磁相变过程, 获得宽温区的负热膨胀乃至零热膨胀材料。基于已报道的中子衍射分析结果, 发现 Mn_3AX 的磁相变和磁体积效应很大程度上与非共线三角反铁磁结构 Γ^{5g} 有关, 同时受局域结构影响。

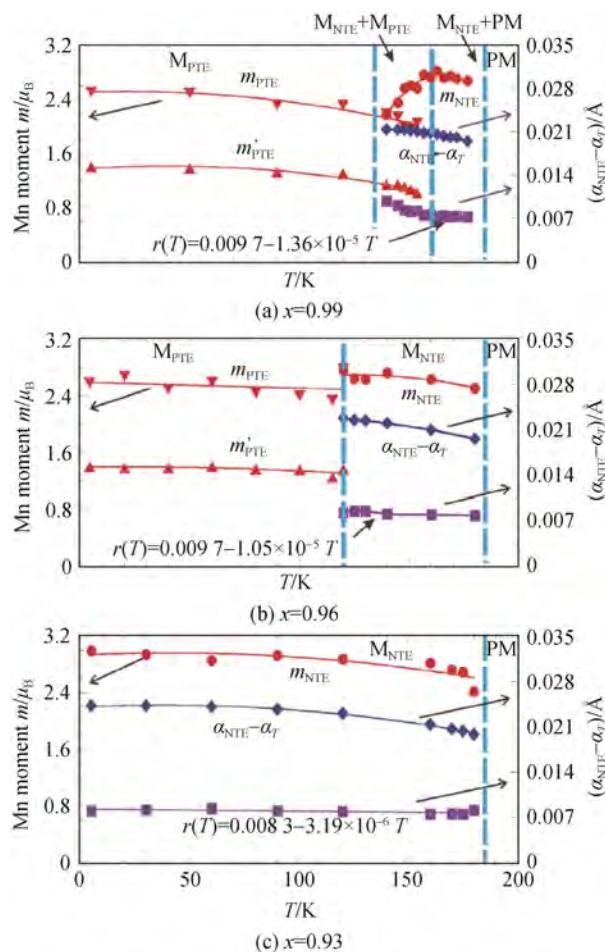
1.2 通过稳定磁有序结构实现零热膨胀性质

反钙钛矿化合物 Mn_3AX 材料产生负或零热膨胀行为的响应温区依赖于相变过程, 虽然相变过程可以被调控, 其温区一般仍较窄。如果将其反常热膨胀行为从磁相变过程拓展至磁相变温度以下的磁有序段, 将会显著提升其响应温区, 以覆盖更多应用场景。

近年来, 本课题组对多个锰基反钙钛矿化合物体系在磁有序温区的热膨胀性质进行了深入研究, 发现部分 Mn_3AX 材料在磁相变温度以下的整个磁有序温区内具有近零热膨胀特性, 最低的热膨胀系数可达 10^{-7} K^{-1} 量级, 例如, $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{N}$ 在 342 K 以下温区内, 具有热膨胀系数为 $1.25 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ 的近零热膨胀行为^[26]; $\text{Mn}_3\text{Ga}\text{N}$ 化合物在 348 K 以下温区内, 热膨胀系数为 $3.55 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ^[29]。

有趣地是, 通过引入空位也可以有效调控反钙钛矿化合物磁有序温区范围内的零热膨胀行为^[30]。在 $\text{Mn}_3\text{Zn}_x\text{N}$ 体系中, 发现随着 Zn 空位增加, 其零热膨胀温区逐渐展宽, 当 Zn 含量达到 $x=0.93$ 时, 其零热膨胀温区覆盖磁有序转变温度至极低温范围, 温区宽度达到 185 K, 线性热膨胀系数为 $5.83 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; 在 $\text{Mn}_3\text{Zn}_x\text{N}$ 体系中进一步掺入 Ag 和 Ge 元素, 可显著调控磁有序温度, 将近零或低热膨胀温区进一步拓宽至室温以上。进一步通过中子衍射方法原位解析了材料的微观磁结构演变, 揭示了三角反铁磁 Γ^{5g} 磁结构与磁有序温区零热膨胀行为的强关联关系。具体而言, $\text{Mn}_3\text{Zn}_x\text{N}$ 中 Zn 空位的引入促使原本低温下的混合磁相或 Γ^{4g} 相转变为单一 Γ^{5g} 反铁磁相, 拓展了 Γ^{5g} 磁结构稳定存在的温区, 而 Γ^{5g} 磁结构易于呈现近零热膨胀行为, 因此拓宽了零热膨胀温区。更深入地, 建立了 Mn 的有序磁矩对晶格反常热膨胀本征贡献的定量关系: $r(T) = \Delta a_m(T) / m_{\text{NTE}}(T)$, 其中: $\Delta a_m(T)$ 为磁相互作用导致的晶格常数反常变化量; $m_{\text{NTE}}(T)$ 为 Mn 的有序磁

矩, 比例系数 $r(T)$ 几乎为常数, 与温度仅存在微弱关联关系(约为 10^{-5} T), 表明磁导致的晶格变化量与 NTE 相中的有序磁矩几乎成正比关系, 如图 3 所示。通过中子衍射分析数据建立的反铁磁有序温区内的自旋-晶格耦合定量关系, 对这类材料的热膨胀行为调控具有重要指导意义。



PTE represents the contribution of positive thermal expansion phase and NTE represents the contribution of negative thermal expansion phase; PM represents the paramagnetic region; $1 \mu_B = 9.27400949 \times 10^{-24} \text{ J/T}$.

图 3 $\text{Mn}_3\text{Zn}_x\text{N}$ 的晶格常数变化量($a_{\text{NTE}} - a_T$)、Mn 磁矩随温度的变化规律^[27]

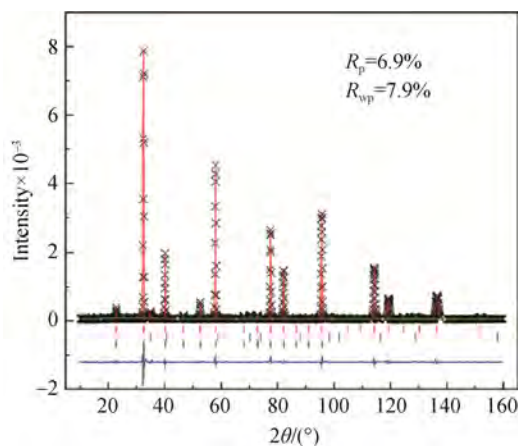
Fig. 3 Evolution of lattice variation ($a_{\text{NTE}} - a_T$) and Mn magnetic moment with temperature of $\text{Mn}_3\text{Zn}_x\text{N}$ ^[27]

此外, 对 Mn_3AX 的 A 位进行 Mn 掺杂同样可以稳定 Γ^{5g} 磁相, 以诱导和调控磁有序温区的零热膨胀行为。 $\text{Mn}_3\text{Ni}\text{N}$ 原本在低温下为反铁磁 Γ^{4g} 和 Γ^{5g} 两相共存, 磁有序温区内具有低热膨胀性质, 通过 Mn 在 Ni 位的逐步掺杂, 化合物在低温下的磁相逐渐由 Γ^{4g} 和 Γ^{5g} 相共存转变为 Γ^{5g} 单相稳定存在, 因此磁有序温区的低热膨胀行为转变为零热膨胀行为, 24.3%(摩尔分数)的 Ni 原子由 Mn 取代后, $\text{Mn}_{3.243}\text{Ni}_{0.757}\text{N}$ 样品的零热膨胀行为的响应温区达到

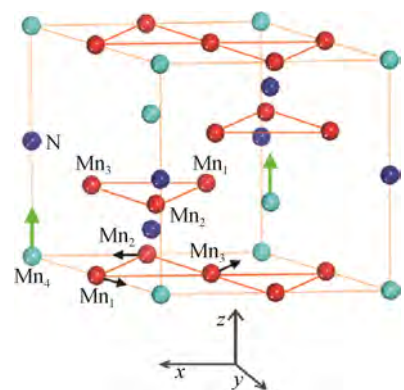
140~230 K, 热膨胀系数为 $9.5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; 该系列化合物中同样满足有序磁矩与晶格常数反常变化的定量关系, 结果如图 4 所示。这一结果也进一步通过第一性原理计算得到了验证, 计算结果解释了元素掺杂有利于稳定产生零膨胀行为的 Γ^{5g} 磁相、以及该反铁磁-顺磁相变引起磁体积效应, 并揭示了其中 Mn 3d 电子的局域磁矩对晶格体积的修饰作用^[31]。同样地, Mn_3ZnN 化合物中在 Zn 位适量掺杂 Mn, 可以促使 Γ^{5g} 反铁磁相更加稳定, 因而实现对零热膨胀行为的调控。中子衍射分析表明, $\text{Mn}_{3.15}\text{Zn}_{0.83}\text{N}_{0.99}$ 化合物的磁基态为 Γ^{5g} 反铁磁相, $\text{Mn}_{3.19}\text{Zn}_{0.77}\text{N}_{0.96}$ 化合物具有共线型反铁磁和非共线型 Γ^{5g} 反铁磁两相共存的情况, 零膨胀行为均发生在 Γ^{5g} 磁相稳定存在的温度区间^[32], 再次揭示了特殊磁相中自旋-晶格的强关联

性。在 $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{N}$ 体系中, 掺入的 Ni 元素也使 Γ^{5g} 磁相更稳定, 从而获得了 150 K 以下的零膨胀行为 ($\alpha_L = 3.1 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$)^[33]。在 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ 体系中, 发现具有不同晶格常数的两相在一定温区内共存, 其中较大体积相的晶格常数几乎不随温度变化, 近零热膨胀行为与之密切相关^[34]。

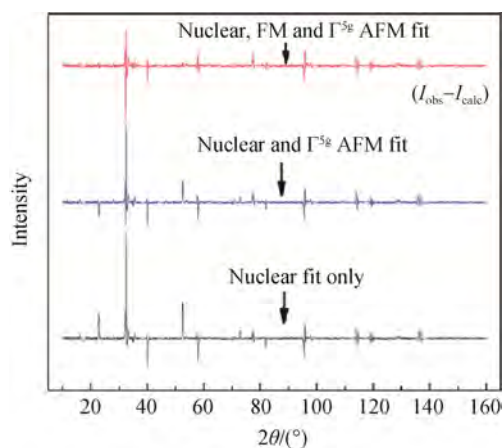
锰基反钙钛矿化合物在磁有序温区内具有优异的零热膨胀性质, 通过化学掺杂、引入空位等方法可以在实验上实现磁相的稳定和零热膨胀温区的拓宽; 上述工作所揭示的零膨胀行为与磁结构的关联、以及晶格-自旋耦合的定量关系, 能够有力证明该类反铁磁相的有序磁矩对晶格反常热膨胀的本征贡献, 从而指导单相磁性材料的热膨胀性质调控, 这为设计可控宽温区零膨胀材料提供了依据。



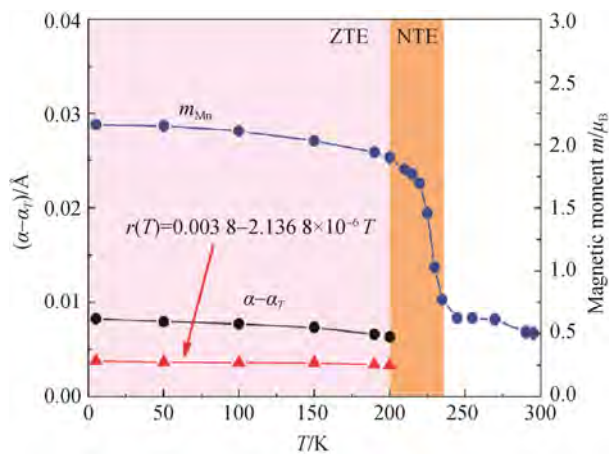
(a) Refined neutron diffraction pattern at 5 K



(b) Schematic diagram of magnetic structure



(c) Profile difference ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$) according to different magnetic structures



(d) Temperature dependence of lattice variation, ordered magnetic moment and $r(T)$

R_p is residual variance factor of the refinement and R_{wp} is the weighted residual variance factor; FM is ferromagnetic component (green arrows in Fig. 4(b)) of the magnetic structure and Γ^{5g} AFM is triangular antiferromagnetic component (black arrows in Fig. 4(b)); ZTE and NTE represent zero and negative thermal expansion, respectively.

图 4 $\text{Mn}_{3+x}\text{Ni}_{1-x}\text{N}$ 的中子衍射结果、磁结构以及晶格-自旋定量关联关系^[31]

Fig. 4 Neutron diffraction, magnetic structure and quantitative lattice-spin correlation of $\text{Mn}_{3+x}\text{Ni}_{1-x}\text{N}$ ^[31]

1.3 通过晶粒尺寸调控负/零热膨胀性质

改变材料的晶粒尺寸也是调控锰基反钙钛矿化

合物负/零膨胀性质的重要途径之一。其本质是通过晶粒尺寸的改变在化合物中引入缺陷与界面效应,

以局域结构的改变显著影响磁性, 从而实现对锰基反钙钛矿化合物负/零膨胀性质的有效调控。主要通过机械球磨和特定的热处理工艺改变样品的晶粒尺寸。

Song 等^[35]制备了具有不同晶粒尺寸的 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 样品, 在晶粒尺寸为 12 nm 的超细纳米晶 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 样品(Mn787)中实现了超宽温区的零膨胀性能, 其温区宽度达到 218 K, 热膨胀系数达到 10^{-7} K^{-1} , 如图 5 所示。中子衍射分析表明, 经纳米化的样品相比常规样品具有较低的 Mn 原子占位率, 同时具有较低的 Mn 有效磁矩, 使磁性带来的负膨胀贡献减弱而恰好与声子正膨胀贡献抵消, 将零热膨胀温区扩展到磁有序低温段。Lin 等^[36]在 Mn_3GaN_x 体系中通过样品纳米化实现了负

热膨胀温区的展宽, 使其温区覆盖室温。经过充分的机械球磨处理, 纳米化的 Mn_3GaN_x 样品的负热膨胀温区宽度可由 8 K 拓宽至 100 K 以上。局域结构表征和差示扫描热分析表明, 改变晶粒尺寸使得样品的局域结构的相干性减弱、相变过程的吸放热峰变缓。改变晶粒尺寸能够有效调控磁相变过程的负热膨胀行为。

Tan 等^[37]采用放电等离子烧结(SPS)技术, 制备得到不同晶粒尺寸的 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 样品, 同样在晶粒尺寸约 12 nm 的样品中实现负热膨胀温区的拓宽(ΔT 约为 140 K)。磁性和热分析同样表明, 通过改变晶粒尺寸, 可以有效调控锰基反钙钛矿化合物的磁性和磁相变过程, 从而显著拓宽反常热膨胀性质存在的温区范围。

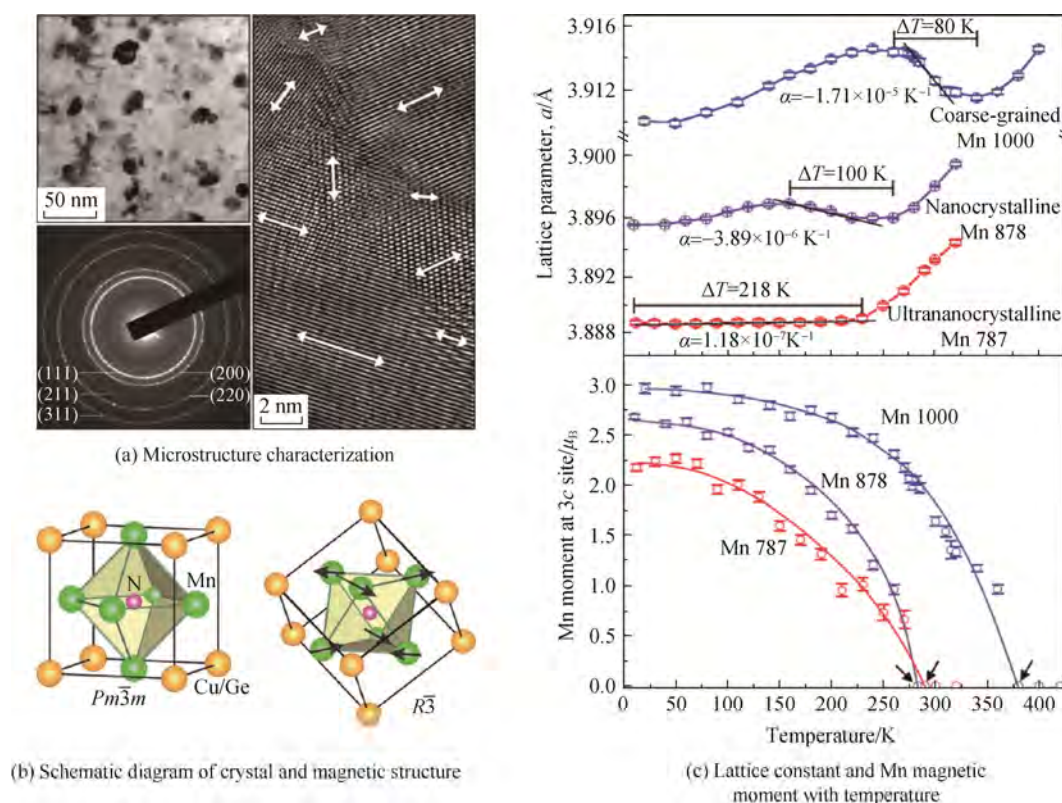


图 5 不同尺寸的 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 纳米晶的结构、热膨胀行为和磁矩变化^[35]

Fig. 5 Structure, thermal expansion behavior and magnetic moment evolution of $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ nanocrystalline with different size^[35]

2 负/零热膨胀机制的理论计算

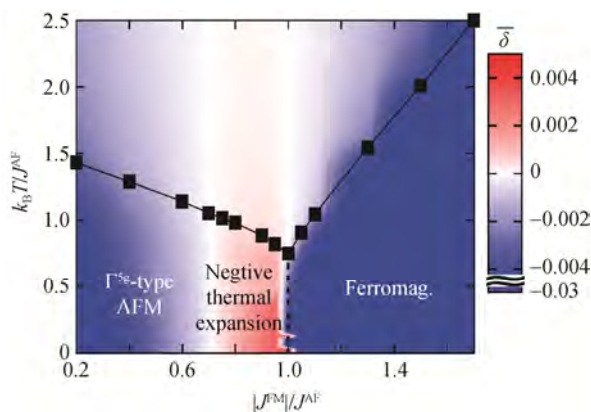
固体理论中现有的非谐振动模型可以解释一般物质的常规热膨胀行为, 然而关于反常负/零热膨胀物理机制的理论还在不断完善中。目前, 锰基反钙钛矿化合物体系中反常负/零热膨胀物理机制的理论研究主要基于第一性原理计算和 Monte Carlo 方法的磁性模拟。

2010 年, Qu 等^[38-40]较早地利用第一性原理计算对 Mn_3ZnN 和 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 体系的磁结构和负热膨胀机理进行了理论计算研究。结果表明, Mn_3ZnN 的 Γ^{5g} 型反铁磁相较于其它磁相具有更大的晶胞体积, 反铁磁-顺磁相变过程伴随显著的晶胞体积收缩, 该结果与实验相符。此外, 理论上揭示了 N 空位的引入将降低 Γ^{5g} 磁相自由能, 从而使系统磁基态向 Γ^{5g} 转变。 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 的负热膨胀行

为同样归结于 Γ^{5g} 磁结构相变, 在 Cu 位的 Ge 掺杂显著增强了最邻近的 Mn 原子间的反铁磁相互作用, 从而有效稳定了 Γ^{5g} 磁基态, 因而拓宽了其负膨胀温区。

Deng 等^[41]利用第一性原理计算, 研究了 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{N}$ ($\text{X}=\text{Mn}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 体系中非共线反铁磁 Γ^{5g} 和相应的热膨胀性能的调控。基于最优交换相关泛函的计算结果, 预测了在 Zn 位置进行 X ($\text{Mn}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 掺杂可以稳定非共线 Γ^{5g} 反铁磁相, 并产生磁体积效应, 进而实现零膨胀行为调控。该结果在理论上揭示了具有非共线反铁磁 Γ^{5g} 基态的反钙钛矿化合物中产生自旋-晶格强耦合和零膨胀行为的原因, 且通过中子衍射在实验上得到证实。

最近, Mochizuki 等^[42]基于经典 Heisenberg 模型提出了一种自旋模型, 并以此从理论上解释了反钙钛矿化合物三角阻挫晶格中非共线磁结构的形成。模型中考虑了磁交换相互作用和磁各向异性对系统总能的主要贡献, 利用 Monte Carlo 方法对自旋磁结构进行了数值模拟, 获得了实验中观测到的 Γ^{4g} 和 Γ^{5g} 三角反铁磁结构。进一步, 通过研究体积膨胀量与最近邻 Mn 原子相互作用的依赖关系, 得到了磁相、热膨胀行为的交换耦合强度-温度相图, 如图 6 所示^[43]。该工作深入探讨了 Γ^{5g} 磁结构中负热膨胀的物理本质, 为锰基反钙钛矿化合物负膨胀和零膨胀机制的研究提供了理论依据。



J^{FM} and J^{AF} are the ferromagnetic and antiferromagnetic magnetic interaction in the antiperovskite lattice, respectively.

图 6 理论预测的具有 Γ^{5g} 磁结构的反钙钛矿化合物的热膨胀性能相图^[43]

Fig. 6 Theoretically predicted phase diagram of thermal expansion properties of antiperovskite compounds with Γ^{5g} magnetic structure^[43]

在锰基反钙钛矿化合物中, 磁相互作用仍然是讨论反常热膨胀行为的关键。基于长期以来对其物理机制的探讨, Mn_3AX 化合物的“自旋-晶格”关联

性已经被广泛验证, 三角反铁磁 Γ^{5g} 有序系统的磁体积效应和负膨胀行为也能通过理论模拟预测。但同时许多更深入的问题还悬而未决, 诸如电子-磁结构演变过程、阻挫体系中磁相变的微观机理, 这也是强关联体系一直以来的研究难点, 需要理论上进一步的深入探索。

3 负/零热膨胀复合材料的设计与制备

通常, 在单相材料中获取本征零膨胀行为比较困难, 设计和制备零膨胀材料通常会面临组分、工艺精确性的考验。利用负膨胀材料与常规正膨胀材料复合可以设计零膨胀复合材料, 其基本原理是在目标温区内实现负热膨胀与正热膨胀的相互抵消, 进而实现零热膨胀性能。具有负热膨胀性能的锰基反钙钛矿 Mn_3AX 是实现零膨胀复合材料的良好备选材料。首先, Mn_3AX 的负热膨胀行为是各向同性的, 其负热膨胀系数与响应温区可以通过组分、工艺进行有效调控; 其次, 反钙钛矿 Mn_3AX 材料属于金属键与共价键混合的金属间化合物, 具有金属性, 其负热膨胀系数与常规金属的正热膨胀系数的数量级(10^{-5} K^{-1})相当, 且在导热性、导电性、力学性能等方面也接近金属性。因此, Mn_3AX 基零膨胀金属复合材料在功能实现上可行, 具有宽响应温区的特点, 并兼具良好的机械强度, 具备很好的实际应用潜力。

Ding 等^[44]合成了具有近零热膨胀性能的 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{N}$ ($\text{A}=\text{Ni}, \text{Sn}$)/Cu 两相复合材料, 发现复合材料中的负膨胀反钙钛矿相能有效抑制金属 Cu 的正膨胀行为, 通过调控 2 相复合比例, 可以有效调控热膨胀系数, 并使响应温区覆盖室温; Yan 等^[45]进一步建立相关结构模型探讨了复合材料的多相稳定性, 为金属基低膨胀或近零膨胀复合材料的探索提供了新的思路。此外, Takenaka 等^[46]讨论了反钙钛矿化合物/金属复合材料的形成条件、热膨胀性能、界面物理化学性质等; Lin 等^[47]通过 Mn_3GaN 与环氧树脂复合实现了可调热膨胀性能和良好的介电性能; Miao 等^[48]研究了 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{N}/\text{Al}$ 系列复合材料的热膨胀、导电性和力学性能随两相比例的变化规律; Zhou 等^[49]利用压力渗透方法制备了 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}\text{N}/\text{Al}$ 复合材料, 有效抑制了金属 Al 的热膨胀, 实现了良好的致密度、力学性能和室温附近的零热膨胀性能; 此外, Kino 等^[50]还研究了在集成电路中以反钙钛矿化合物负热膨胀材料作为填料的效用, 这样能够抑制热膨胀系数失配引起的局

部弯曲应力。

对于 2 相复合零膨胀材料, 其零膨胀温区依赖于其中负热膨胀相的响应温区。单相 Mn_3AX 材料的负热膨胀行为由磁相变导致, 温区一般较窄, 因此也限制了复合零膨胀材料的设计。针对这个难题, Yuan 等^[15]提出了 1 种设计宽温区近零膨胀多相复合材料的新方法, 其方法示意图和实验结果如图 7 所示。基于单相反钙钛矿化合物 Mn_3AX 的热膨胀性质可通过化学掺杂连续可调, 例如 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 的负膨胀温区可随 x 变化从 96~116 K 调整至 326~387 K, 通过单相温区调控、多相组分设计, 使各组分负热膨胀温区协同作用以起到连续正负膨胀效应

相互抵消的作用, 可显著扩大零膨胀温区范围, 因而获得超宽温区零膨胀材料。利用该方法, 成功设计并制备了宽温区的 $\text{Mn}_3(1-x)\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 基负热膨胀复合材料(温区 290~385 K, 线膨胀系数 $-2.45 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)和宽温区($\Delta T=200 \text{ K}$)的 $\text{Mn}_3(\text{Cu/Zn})_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{N}$ 基低热膨胀复合材料(200~400 K, 线膨胀系数 $1.79 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 其温区覆盖室温。在多次的升降温循环中, 系列样品均表现出良好的结构、热稳定性, 表明其能够在很大程度上满足实际应用需求。这一设计方法不仅可应用于反钙钛矿化合物 Mn_3AX 基复合材料体系, 还为在其它体系内寻找和设计多相零膨胀复合材料提供了可行思路, 具有重要的推广价值。

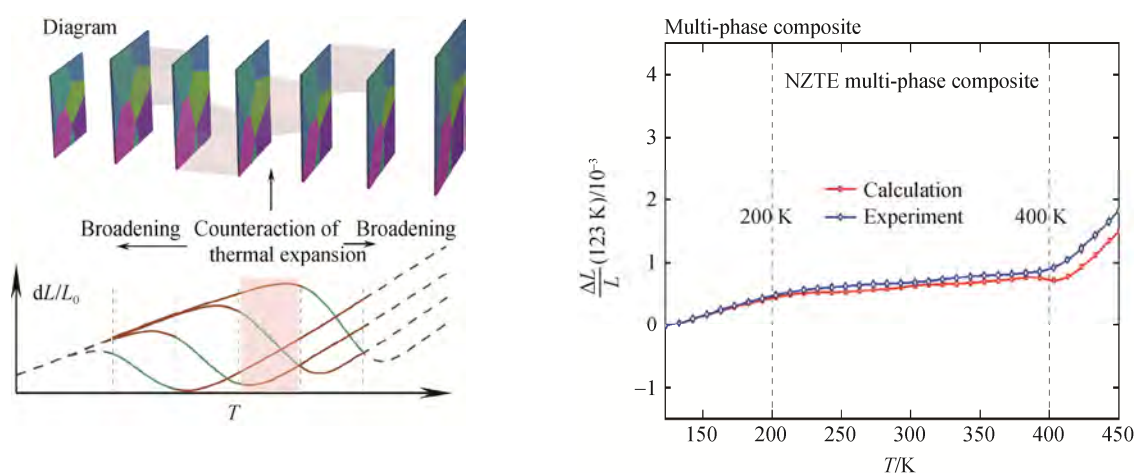


图 7 多相复合负/零热膨胀材料示意图与 $\text{Mn}_3(\text{Cu/Zn})_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{N}$ 基多相复合材料的低膨胀性能^[15]

Fig. 7 Schematic diagram of multiphase composited negative/zero thermal expansion material and the low thermal expansion property of $\text{Mn}_3(\text{Cu/Zn})_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{N}$ -based multiphase composited material^[15]

一系列关于 Mn_3AX 基复合零膨胀材料的获得在实验上验证了正热膨胀-负热膨胀复合获得零热膨胀材料的可行性, 并通过工艺、组分优化获得了良好的性能。值得一提的是, 多相复合设计获得零膨胀材料的新方法极大地推动了反钙钛矿化合物基复合材料探索, 有利于获得更宽温区、更优性能的可设计、可调控的负/低/近零热膨胀功能材料, 并且有利于提升工艺上的可操作性。当然, 在实际应用中, 该体系复合材料还有许多问题亟待解决, 例如多组分间的力学性能匹配、热膨胀系数匹配设计、热稳定性控制等问题; 在加工生产方面, 针对材料的机械强度、可加工性及规模化生产等问题, 具体的工艺流程还有待摸索, 距离获得实际产品并真正走向应用还需加强研究力度。

4 总结与展望

锰基反钙钛矿 Mn_3AX 化合物具有优异的、可

调控的负或近零热膨胀性质, 其物理机制丰富, 应用前景广阔。其反常热膨胀行为与磁有序密切相关, 表现出晶格-自旋强关联性, 这使其具有灵活广泛的结构设计与性能调控可能性。目前, 锰基反钙钛矿化合物负/零热膨胀性质的调控策略方法较为丰富, 通过展宽磁相变过程和稳定磁有序结构温区 2 种思路能够指导在 Mn_3AX 单相材料体系中获得负或近零膨胀材料, 在实验上可以通过组分设计、引入空位、晶粒尺寸调控等方式实现。由于 Mn_3AX 具有优异的负/零热膨胀性能、各向同性、金属性、稳定性及高性价比, 也可在该体系中通过正膨胀-负膨胀复合的方式获得性能优异的近零/低膨胀材料, 目前温区 ΔT 可展宽到 200°C , 且跨越室温。根据不同温度环境的需求, 目前在锰基反钙钛矿化合物体系中获得响应温度从 10 K 到 500 K 范围内可调的低膨胀、近零膨胀或负膨胀材料, 且膨胀系数从正、零到负连续可调。通过中子衍射分析、磁性测量等

实验手段,能够深入分析体系产生反常热膨胀的根本原因,即自旋–晶格耦合的物理机制并给出定量规律,以此指导人们有效设计和调控 Mn_3AX 化合物的热膨胀性能。

从理论研究和实际应用来看,锰基反钙钛矿化合物反常热膨胀的物理本质还有待进一步揭示,该体系材料走向实际应用还有一定的距离。已有部分理论研究工作聚焦于该体系反常热膨胀的物理机制,主要研究方法集中于第一性原理计算和 Monte Carlo 模拟,但从基础理论上深入揭示其晶格–自旋关联背后的物理模型还有待进一步的探索。此外,目前 Mn_3AX 化合物负或零膨胀研究工作都是围绕 Γ^{5g} 反铁磁相的调控展开的,那么,如何设计并探索其它具有负或近零热膨胀性质的新型磁相,如何进一步将响应温区展宽到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,如何使该类材料兼具其它功能性质,或兼具良好的力学、热学性能,这将是下一步研究的重点。为了使锰基反钙钛矿化合物零膨胀材料走向实际应用,多相复合的稳定性、力学性能以及加工性能都需要进一步改善。此类材料研究的不断深入将积极推动该材料体系作为重要功能材料的实际应用,带来可观的社会、经济效益。

参考文献:

- [1] MOHN P. A century of zero expansion[J]. *Nature*, 1999, 400(6739): 18–19.
- [2] MARY T A, EVANS J S O, VOGT T, et al. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8 [J]. *Science*, 1996, 272(5258): 90–92.
- [3] LI S, HUANG R, ZHAO Y, et al. Zero thermal expansion achieved by an electrolytic hydriding method in $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ compounds[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(5): 1604195.
- [4] MARGADONNA S, PRASSIDES K, FITCH A N. Zero thermal expansion in a Prussian blue analogue[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(47): 15390–15391.
- [5] ZHENG X G, KUBOZONO H, YAMADA H, et al. Giant negative thermal expansion in magnetic nanocrystals[J]. *Nat Nanotech*, 2008, 3(12): 724–726.
- [6] HU L, CHEN J, FAN L, et al. Zero Thermal expansion and ferromagnetism in cubic $\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_3$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{Fe}$) over a wide temperature range[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(39): 13566–13569.
- [7] CHEN J, FAN L, REN Y, 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(11): 115901.
- [8] SONG Y, SHI N, DENG S, et al. Negative thermal expansion in magnetic materials[J]. *Prog Mater Sci*, 2021, 121: 100835.
- [9] 王聪, 孙莹, 王蕾, 等. 反常热膨胀功能材料的研究进展[J]. *中国材料进展*, 2015, 34(7): 497–502.
WANG Cong, SUN Ying, WANG Lei, et al. *Mater Chin* (in Chinese), 2015, 34(7): 497–502.
- [10] BERTAUT E F, FRUCHART D, BOUCHAUD J P, et al. Diffraction neutronique de Mn_3GaN [J]. *Solid State Commun*, 1968, 6(5): 251–256.
- [11] FRUCHART D, F. BERTAUT E. Magnetic studies of the metallic perovskite-type compounds of manganese[J]. *J Phys Soc Jpn*, 1978, 44(3): 781–791.
- [12] SHI K, SUN Y, YAN J, et al. Baromagnetic effect in antiperovskite $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0.95}\text{N}_{0.94}$ by neutron powder diffraction analysis[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(19): 3761–3767.
- [13] MATSUNAMI D, FUJITA A, TAKENAKA K, et al. Giant barocaloric effect enhanced by the frustration of the antiferromagnetic phase in Mn_3GaN [J]. *Nat Mater*, 2015, 14(1): 73–78.
- [14] ZHAO K, HAJIRI T, CHEN H, et al. Anomalous Hall effect in the noncollinear antiferromagnetic antiperovskite $\text{Mn}_3\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{N}$ [J]. *Phys Rev B*, 2019, 100(4): 045109.
- [15] YUAN X, SUN Y, GUO H, et al. Design of negative/nearly zero thermal expansion behavior over a wide temperature range by multi-phase composite[J]. *Mater Design*, 2021, 203: 109591.
- [16] TAKENAKA K, TAKAGI H. Giant negative thermal expansion in Ge-doped anti-perovskite manganese nitrides[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(26): 261902.
- [17] 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]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(12): 2999–3003.
- [18] TAKENAKA K, ASANO K, MISAWA M, et al. Negative thermal expansion in Ge-free antiperovskite manganese nitrides: Tin-doping effect[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(1): 011927.
- [19] HUANG R, LI L, CAI F, et al. Low-temperature negative thermal expansion of the antiperovskite manganese nitride Mn_3CuN codoped with Ge and Si[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(8): 081902.
- [20] TAKENAKA K, TAKAGI H. Zero thermal expansion in a pure-form antiperovskite manganese nitride[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(13): 131904.
- [21] 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]. *Phys Rev B*, 2008, 77(2): 020409.
- [22] 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]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(20): 205901.
- [23] SUN Y, WANG C, WEN Y, et al. Lattice contraction and magnetic and electronic transport properties of $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(23): 231913.
- [24] SUN Y, WANG C, WEN Y, et al. Negative thermal expansion and correlated magnetic and electrical properties of Si-doped Mn_3GaN compounds[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(3): 650–653.
- [25] LU H, SUN Y, SHI K, et al. Negative thermal expansion, magnetic and electronic transport properties in antiperovskite compounds $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Ag}_x\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1.0$)[J]. *J Magn Magn Mater*, 2020, 514: 167137.
- [26] SUN Y, WANG C, WEN Y, 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]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(8): 2178–2181.
- [27] DING L, WANG C, SUN Y, et al. Spin-glass-like behavior and negative thermal expansion in antiperovskite $\text{Mn}_3\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{N}$ compounds[J]. *J Appl Phys*, 2015, 117(21): 213915.
- [28] SHI K, SUN Y, COLIN C V, et al. Investigation of the spin-lattice coupling in $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ antiperovskites[J]. *Phys Rev B*, 2018, 97(5): 054411.

- 054110.
- [29] LU H, SUN Y, DENG S, et al. Tunable negative thermal expansion and structural evolution in antiperovskite $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1.0$)[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(12): 5739–5745.
- [30] WANG C, CHU L, 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]. *Phys Rev B*, 2012, 85(22): 220103.
- [31] DENG S, SUN Y, WU H, et al. Invar-like behavior of antiperovskite $\text{Mn}_{3+x}\text{Ni}_{1-x}\text{N}$ compounds[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(7): 2495–2501.
- [32] DENG S, SUN Y, WU H, et al. Phase separation and zero thermal expansion in antiperovskite $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.77}\text{Mn}_{0.19}\text{Ni}_{0.94}\text{N}$: An *in situ* neutron diffraction investigation[J]. *Scrip Mater*, 2018, 146: 18–21.
- [33] LU H, SUN Y, SHI K, et al. Effects of Ni substitution on magnetism and thermal expansion of antiperovskite $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1.0$)[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(8): 9574–9580.
- [34] SUN Y, YUAN X, TIAN X, et al. Controllable nearly zero thermal expansion behavior in $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0 \leq x \leq 0.20$) compounds[J]. *Scrip Mater*, 2019, 162: 108–111.
- [35] SONG X, SUN Z, HUANG Q, et al. Adjustable zero thermal expansion in antiperovskite manganese nitride[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(40): 4690–4694.
- [36] LIN J C, TONG P, ZHOU X J, et al. Giant negative thermal expansion covering room temperature in nanocrystalline GaN_xMn_3 [J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 107(13): 131902.
- [37] TAN J, HUANG R, WANG W, et al. Broad negative thermal expansion operation-temperature window in antiperovskite manganese nitride with small crystallites[J]. *Nano Res*, 2015, 8(7): 2302–2307.
- [38] QU B Y, PAN B C. Nature of the negative thermal expansion in antiperovskite compound Mn_3ZnN [J]. *J Appl Phys*, 2010, 108(11): 113920.
- [39] QU B Y, HE H Y, PAN B C. Origin of the giant negative thermal expansion in $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{N}$ [J]. *Adv Condens Matter Phys*, 2012, 2012: 1–7.
- [40] QU B, HE H, PAN B. A first-principles study on the negative thermal expansion material: $\text{Mn}_3(\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{N}$ ($\text{A} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ag}, \text{or Cd}; \text{B} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{or Sn}$)[J]. *AIP Adv*, 2016, 6(7): 075122.
- [41] DENG S, SUN Y, WANG L, et al. Frustrated triangular magnetic structures of Mn_3ZnN : Applications in thermal expansion[J]. *J Phy Chem C*, 2015, 119(44): 24983–24990.
- [42] MOCHIZUKI M, KOBAYASHI M, OKABE R, et al. Spin model for nontrivial types of magnetic order in inverse-perovskite antiferromagnets[J]. *Phys Rev B*, 2018, 97(6): 060401.
- [43] KOBAYASHI M, MOCHIZUKI M. Theory of magnetism-driven negative thermal expansion in inverse perovskite antiferromagnets[J]. *Phys Rev Mater*, 2019, 3(2): 024407.
- [44] DING L, WANG C, NA Y, et al. Preparation and near zero thermal expansion property of $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{N}$ ($\text{A} = \text{Ni}, \text{Sn}$)/Cu composites[J]. *Script Mater*, 2011, 65(8): 687–690.
- [45] YAN J, SUN Y, WANG C, et al. Study of structure of $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ /Cu composite with nearly zero thermal expansion behavior around room temperature[J]. *Scrip Mater*, 2014, 84: 19–22.
- [46] TAKENAKA K, HAMADA T, KASUGAI D, et al. Tailoring thermal expansion in metal matrix composites blended by antiperovskite manganese nitrides exhibiting giant negative thermal expansion[J]. *J Appl Phys*, 2012, 112(8): 083517.
- [47] LIN J, TONG P, ZHANG K, et al. The GaNMn_3 -epoxy composites with tunable coefficient of thermal expansion and good dielectric performance[J]. *Compos Sci Tech*, 2017, 146: 177–182.
- [48] MIAO J, LIU J, WU X, et al. Thermal expansion, electrical conductivity and hardness of $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{N}$ /Al composites[J]. *Sci Eng Compos Mater*, 2018, 25(1): 95–100.
- [49] ZHOU C, ZHANG Q, TAN X, et al. Fully-dense $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}\text{N}$ /Al composites with zero thermal expansion behavior around room temperature[J]. *Materialia*, 2019, 6: 100289.
- [50] KINO H, FUKUSHIMA T, TANAKA T. Remarkable suppression of local stress in 3D IC by manganese nitride-based filler with large negative CTE[C]//2017 IEEE 67th Electronic Components and Technology Conference (ECTC). IEEE, 2017: 1523–1528.