文章编号：1000-5773(2012)06-0617-04

$Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 的高压同步辐射研究*

胡靖宇[1,3]，孙　莹[2]，王　聪[2]，赵　清[1]，张思佳[3]，张庆华[3]，
李延春[4]，刘　景[4]，靳常青[3]，禹日成[3]

(1.北京理工大学理学院物理系，北京　100081；
2.北京航空航天大学理学院凝聚态物理与材料物理研究中心，北京　100083；
3.中国科学院物理研究所，北京　100190；
4.中国科学院高能物理研究所国家同步辐射实验室，北京　100039)

摘要：利用金刚石对顶压砧，对钙钛矿型金属锰化物 $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 进行了原位高压同步辐射角散X射线衍射研究。研究表明，在0～29.9 GPa的压力区间内，样品没有发生结构相变，因而在该压力下样品的物性变化并非由结构相变所导致。卸压以后，样品的特征峰都回到了初始位置。通过Birch-Murnaghan方程，拟合得到了样品的体弹模量为86.5 GPa。

关键词：反钙钛矿结构；高压；同步辐射；体弹模量
中图分类号：O521.2　　**文献标识码**：A

1　引　言

钙钛矿型金属锰化物是指具有分子式为 Mn_3MX，其中M为Zn、Ga、Ge、Sn、Cu……，X为N或C的化合物。与钙钛矿型锰氧化物相比，由于Mn原子代替O原子占据面心位置，而体心位置被N或C原子代替，故该类化合物又被称为反钙钛矿型锰化物。同时，顶角位置M处可以掺杂不同组分的不同金属元素，因此该类化合物可以通过M位置的掺杂得到一系列化合物。这些化合物表现出丰富的物理特性，比如在 Mn_3GaN、$Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN(0<x<1)$ 和 Mn_3ZnN 中，发现了负热膨胀效应[1-2]，在 Mn_3GaC 中发现了巨磁电阻效应(GMR)[3]，在 Mn_3CuN 中发现了近零阻温系数效应和磁致伸缩效应[4-5]。

随着温度降低，Mn_3GaC 发生铁磁态向反铁磁态转变的一级相变[6]。对 Mn_3GaC 电子结构的理论计算[7]表明：铁磁态时具有偶宇称的自旋反对称性，反铁磁态时变为奇宇称；这种自旋密度反转很可能是发生此一级相变的关键。态密度计算表明Ga-4p和Mn-3d的杂化是影响 Mn_3GaC 磁性的重要因素。在钙钛矿型金属锰化物中，磁转变行为与Mn原子 d 轨道成键的情况有关[8]。因而，压力可能会引起这类化合物中一些奇特的电学和磁学等性质的变化。近年来，利用高压手段研究钙钛矿型金属锰化物的物性逐渐成为热点：Kamishima曾报道高压稳定了 Mn_3GaC 中的铁磁态，并增强了Mn原子的磁矩[9]；Kaneko观察到 Mn_3MC(M为Ga、Zn、Sn)的磁转变温度随压力的增加而发生改变[10]；Kasamatsu报道了压力下 $Mn_3Ga_{1-x}Al_xC(x=0.02)$ 中反铁磁态向铁磁态转变中电子结构发生变化的实验证据[11]。我们也曾报道 $Mn_3Zn_{1-x}Ge_xN(x=0,0.1)$ 的奈尔温度 T_N 随压力的增加逐渐下降[12]。

$Mn_3Zn_{1-x}Ni_xN$ 为典型的顶角M位掺杂的钙钛矿型金属锰化物，在高温区为顺磁相，低温区为反铁磁相。在高温顺磁相和低温反铁磁相，电输运性质都表现出金属性行为，而在降温过程中，电阻在磁转变温度附近出现陡峭上升现象。在压力作用下，陡峭上升的转变温度随压力的增加向低温区移动。

* **收稿日期**：2011-04-12；**修回日期**：2011-06-09
基金项目：国家自然科学基金(50921091)
作者简介：胡靖宇(1983—)，男，博士研究生，主要从事功能材料的结构及高压物性研究. E-mail:hjy8868@163.com

对其进行高压下晶体结构研究，对理解此类化合物在高压下的物性变化具有十分重要的意义。本研究使用金刚石对顶压砧和同步辐射光源，对 $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 进行了高压下原位角散射 X 射线衍射(ADXRD)研究，以探究其在压力下的结构稳定性，为研究该类化合物高压下的物性变化机理提供参考。

2 实 验

实验所用样品 $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 采用标准的固相反应法合成。按严格的化学计量比将 Mn_2N、Zn 和 Ni 充分混合研磨后压成块，用钽铂纸包好后在石英管中密封，然后把石英管在箱式电炉中加热至 780 ℃，并持续 80 h，然后使其冷却至室温。

高压原位同步辐射实验是在中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置(BSRF)高压站上进行的。实验采用角散模式(Angle Dispersive X-Ray Diffraction, ADXRD)，利用金刚石对顶压砧(DAC)装置产生高压。实验中使用一个 Image Plate 板作为 XRD 信号的接收器，同步辐射光源的波长为 $\lambda=0.061\,99$ nm，光束直径为 25 μm。金刚石压砧台面为 300 μm，采用 T301 不锈钢作为样品封垫，样品腔直径为 150 μm。为了得到准静水压环境，使用硅油作为传压介质。压力的标定采用红宝石荧光法，在拉曼光谱仪上进行荧光采集。

3 结果与讨论

$Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 是典型的顶角 M 位掺杂的反钙钛矿金属锰化物，常温常压下为立方结构。N 原子位于立方体中心，Mn 原子位于面心，Zn 原子位于顶角，Ni 原子替代了一部分 Zn 原子也位于顶角位置，其结构示意图如图 1 所示。

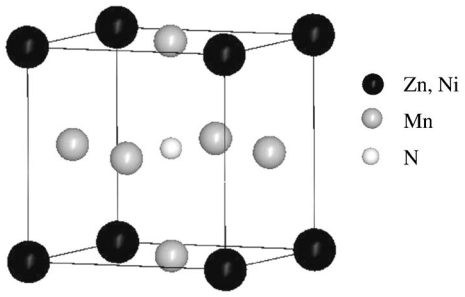


图 1 $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 的结构示意图

Fig. 1 The schematic structure model of $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$

对加压前的样品进行室温 X 射线衍射(X-Ray Diffraction，XRD)测量。结果表明，其衍射峰可指标化为立方结构，测得其晶格参数为 $a=0.389\,6(0.000\,3)$ nm，空间群为 $Pm\bar{3}m$。

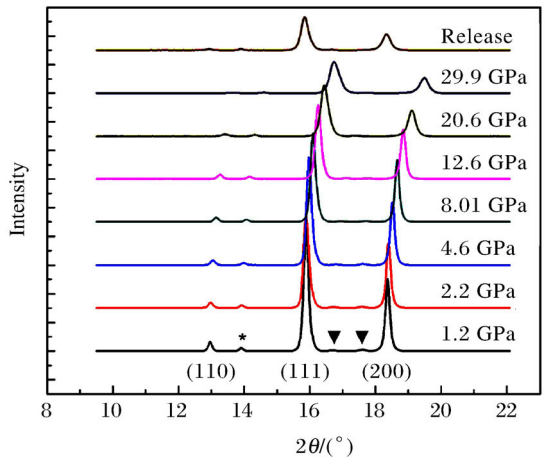


图 2 $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 的高压原位同步辐射 XRD 谱图

Fig. 2 *In situ* angle dispersive XRD patterns of $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ under different pressures

图 2 是不同压力下 $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 样品的原位高压同步辐射 ADXRD 谱图，实验中的最高压力约为 29.9 GPa。最低压力下可见样品的 3 个衍射特征峰，分别为(110)、(111)和(200)晶面衍射峰。在 2θ 为 13.8°处的衍射峰(图 2 中以 * 号标出)并非样品的特征峰，其来源目前尚不清楚。在常压的 XRD 谱中也有，此峰不是来自压腔内，本研究中暂不考虑此峰。与 Meenakshi 等人曾报道的 Mn_3GaC 高压同步辐射类似[8]，他们在 Mn_3GaC 的(110)与(111)晶面衍射峰之间、2θ 为 17°处也有一未知来源的衍射峰。图 2中以“▼”标注的两个微弱衍射峰为 Ni 的衍射峰，应为样品合成时，Ni 的微量残留所致。

随着压力的增加，由于样品晶胞受到挤压，样品的衍射峰逐渐向高角度方向移动，峰的强度逐渐变弱并伴随着峰的宽化。压力增加到 29.9 GPa 时，(110)面衍射峰的强度减弱至难以观察。样品衍射峰

的宽化可能是由于压力梯度造成的,在 0～29.9 GPa 压力区间内没有新峰出现。压力下衍射峰的强度减弱是由于样品变薄所致。实验表明,在实验压力范围内样品没有发生晶体结构相变,$Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 在压力作用下晶体结构较稳定,因而该样品在压力下物性的变化并非由晶体结构相变所致。为了更清晰地展示衍射峰的演变过程,绘制了衍射峰峰位随压力变化的曲线,如图 3 所示。卸压后,所有的衍射峰都回到了初始位置。

我们研究了相对体积压缩率随压力的变化情况,利用 Birch-Murnaghan 状态方程,对 $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 在不同压力下的体积压缩率进行了拟合,方程如下

$$p=\frac{3}{2}B_0\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-7/3}-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-5/3}\right]\cdot\left\{1+\frac{3}{4}(B_0'-4)\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2/3}-1\right]\right\} \tag{1}$$

式中:V 是压力为 p 时的晶胞体积,V_0 是零压时的晶胞体积,B_0 为体弹模量,B_0' 为体弹模量的一阶导数。

拟合结果示于图 4,$Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 的体弹模量 $B_0=86.5$ GPa($B_0'=4$)。文献[8]中报道了 Mn_3GaC 的体弹模量 B_0 在 0～5 GPa 压力范围内为 126 GPa,5～30 GPa 范围内为 224 GPa。这主要是因为 Ga 原子在压力的作用下产生磁极化(Magnetically Polarize),导致 Mn_3GaC 在 5 GPa 左右发生磁结构的改变[13]。然而,在 $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 中没有观察到此现象。

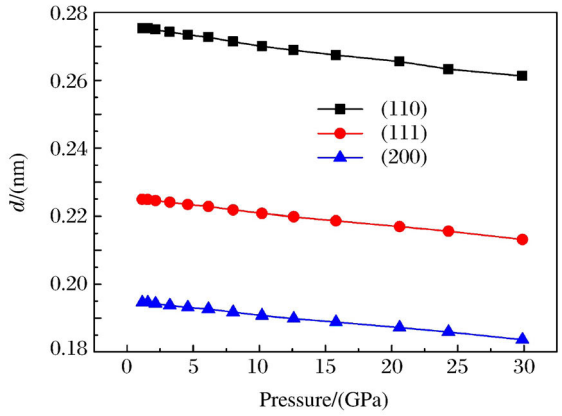


图 3 $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 晶面间距随压力的变化关系

Fig. 3 The dependences of the interplanar distance of $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ on pressure

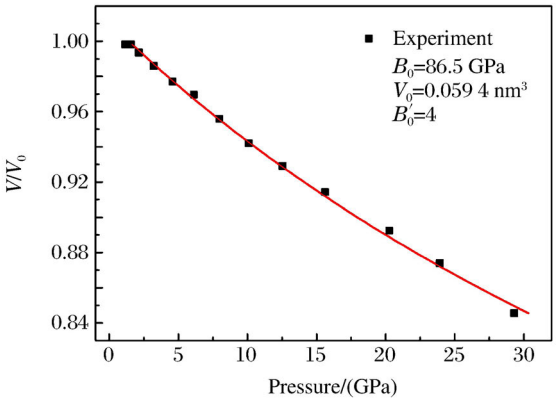


图 4 $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 的相对体积随压力的变化关系

Fig. 4 The relative volumes of $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ as a function of pressure

4 结 论

对钙钛矿型金属锰化物 $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 进行了高压下原位同步辐射 ADXRD 研究,结果表明,在 0～29.9 GPa的压力区间内,样品没有发生晶体结构相变。说明该样品高压下物性的变化并非由晶体结构相变所致。通过 Birch-Murnaghan 方程,拟合得到了 $B_0'=4$ 时,$Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ 的体弹模量为 86.5 GPa。

References:

[1] Takenaka K, Takagi H. Giant negative thermal expansion in Ge-doped anti-perovskite manganese nitrides [J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(26): 261902.

[2] Sun Y, Wang C, Wen Y C, et al. Lattice contraction and magnetic and electronic transport properties of $Mn_3Zn_{1-x}Ge_xN$ [J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(23): 231913.

[3] Kamishima K, Goto T, Nakagawa H, et al. Giant magnetoresistance in the intermetallic compound Mn_3GaC [J]. Phys Rev B, 2001, 63(2): 024426.

[4] Chi E O, Kim W S, Hur N H. Nearly zero temperature coefficient of resistivity in antiperovskite compound $CuNMn_3$ [J]. Solid State Commun, 2001, 120(7-8): 307-310.

[5] Asano K, Koyama K, Takenaka K. Magnetostriction in Mn_3CuN [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(16): 161909.

[6] Kanomata T, Kikuchi M, Kaneko T, et al. Field-induced magnetic transition of Mn_3GaC [J]. Solid State Commun, 1997, 101(11): 811-814.

[7] Kim I G, Jin Y J, Lee J I, et al. Spin-density inversion symmetry driven first-order magnetic phase transition in $GaCMn_3$ [J]. Phys Rev B, 2003, 67(6): 060407.

[8] Meenakshia S, Vijayakumara V, Lausib A, et al. High pressure behaviour of $GaCMn_3$ [J]. Solid State Commun, 2006, 140: 500-502.

[9] Kamishima K, Bartashevich M I, Goto T, et al. Magnetic behavior of Mn_3GaC under high magnetic field and high pressure [J]. J Phys Soc Jpn, 1998, 67(5): 1748-1754.

[10] Kaneko T, Kanomata T, Shirakawa K. Pressure effect on the magnetic transition temperatures in the intermetallic compounds Mn_3GaC, Mn_3ZnC and Mn_3SnC [J]. J Phys Soc Jpn, 1987, 56(11): 4047-4055.

[11] Kasamatsu Y, Kanomata T, Kaneko T, et al. NMR study of pressure-induced phase transition in $Mn_3Ga_{1-x}Al_xC$ (x = 0.02) [J]. J Magn Magn Mater, 2004, 272: E591-E592.

[12] Kong X B, Sun Y, Yang L X, et al. Pressure effects on the stability of magnetic structure of $Mn_3Zn_{1-x}Ge_xN$ (x = 0, 0.1) [J]. J Appl Phys, 2009, 106(11): 113905.

[13] Kawamura N, Ishimatsu N, Issiki M, et al. Ga magnetic polarization in Mn_3GaC under high pressure probed by Ga K-edge XMCD [J]. Phys Scripta, 2005, T115: 591-593.

Synchrotron Radiation X-Ray Diffraction Study on $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ under High Pressure

HU Jing-Yu[1,3], SUN Ying[2], WANG Cong[2], ZHAO Qing[1], ZHANG Si-Jia[3], ZHANG Qing-Hua[3], LI Yan-Chun[4], LIU Jing[4], JIN Chang-Qing[3], YU Ri-Cheng[3]

(1. *Department of Physics, School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing* 100081, *China*;
2. *Center of Condensed Matter and Materials Physics, School of Science, Beihang University, Beijing* 100083, *China*;
3. *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*;
4. *Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100039, *China*)

Abstract: The structural stability of $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ was investigated up to 29.9 GPa by *in situ* angle dispersive X-ray diffraction using synchrotron radiation source and a diamond anvil cell. No structural phase transition was observed in the pressure range of 0-29.9 GPa. This result indicates that the changes in the physical properties of $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$ under pressure are not induced by structural phase transition. Through fitting the Birch-Murnaghan equation, we obtain the bulk modulus B_0 = 86.5 GPa for $Mn_3Zn_{0.8}Ni_{0.2}N$, assuming its first order derivative B_0' = 4 at ambient pressure.

Key words: anti-perovskite; high pressure; synchrotron X-ray diffraction; bulk modulus