

Progress on the Studies of Antiperovskite Structure Nickel-Based Nitrides

Min Zhang, Tingting Song

College of Physics and Space Science, China West Normal University, Nanchong Sichuan
Email: zmzmi_2005@163.com

Received: Dec. 25th, 2016; accepted: Jan. 14th, 2017; published: Jan. 17th, 2017

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The crystal structure of anti-perovskite compounds is similar to the perovskite compounds structure unit of high temperature copper oxide superconductors. They have potential application in high temperature superconductivity and giant magnetoresistance due to their multiple physical properties. The preparation method of antiperovskite structure nickel-based nitrides was re-reviewed in this paper, and the various physical properties were summarized.

Keywords

Anti-Perovskite Compound, Superconductivity, Nickel-Based Nitrides

反钙钛矿结构镍基氮化物的研究进展

张 敏, 宋婷婷

物理与空间科学学院, 西华师范大学, 四川 南充
Email: zmzmi_2005@163.com

收稿日期: 2016年12月25日; 录用日期: 2017年1月14日; 发布日期: 2017年1月17日

摘要

反钙钛矿结构化合物的晶格结构与高温铜氧化物超导体中的钙钛矿结构单元相似, 这类材料蕴含了丰富

文章引用: 张敏, 宋婷婷. 反钙钛矿结构镍基氮化物的研究进展[J]. 现代物理, 2017, 7(1): 1-7.
<http://dx.doi.org/10.12677/mp.2017.71001>

的物性, 在超导、巨磁阻等领域有广阔的应用潜力。本文详细的介绍了反钙钛矿结构镍基氮化物的制备方法; 总结了各项物理性质。

关键词

反钙钛矿化合物, 超导, 镍基氮化物

1. 引言

反钙钛矿结构化合物与钙钛矿化合物结构相似, 反钙钛矿化合物的通式为 XYM_3 [1], 其中 X 为主族元素或 La 系元素等; Y 为 B, C, N, O 元素; M 为碱金属元素, 过渡族金属元素以及稀土族元素等。Y 元素的位置是在由 6 个面心位置的 M 元素组成的八面体的中心, 而在钙钛矿结构中, 非金属元素 Y 和过渡族金属元素 M 交换位置[2], 因此把 XYM_3 称为反钙钛矿结构化合物。反钙钛矿结构化合物的物理性质丰富, 如巨磁电阻[3], 超导电性[4], 负热膨胀[5], 恒电阻率[6]等, 但是目前研究仍然较少。2001 年 Cava 教授的课题组[7]首次报道了 $MgCNi_3$ (见图 1) 的反钙钛矿结构和超导性质。由于其含有高铁磁元素含量, 结构却呈现超导性质, 以 $MgCNi_3$ 代表的反钙钛矿镍基化合物迅速成为凝聚态和超导物理领域的研究热点。随后大量后续报道了用不同方法制备得到反钙钛矿镍基化合物样品, 对其结构, 输运性质, 磁性, 超导电性都进行了研究。本文详细介绍镍基氮化物材料。

镍基氮化物的式子可写为 $MNNi_3$ ($A = Zn, Cd, Mg, Al, Ga, In, Sn, Sb, Pd, Cu, Ag, Pt$ 等)。实验制备出来的比较少, 其中 $InNNi_3$ 和 $ZnNNi_3$ 研究较多, $ZnNNi_3$ 是镍基氮化物里唯一发现的超导体, 它们的制备都是利用镍粉和 A 金属的粉末研磨压片在 NH_3 气体中烧结。大部分 N 化物为泡利顺磁体, 呈金属行为。除此之外的物理化学性质几乎没有涉及。

2. 超导体 $ZnNNi_3$

Uehara 等[8]采用固相法合成了为 $ZnNNi_3$ 的样品(图 2)。采用原料为 Zn 粉、Ni 粉, 这些粉末按名义组分 $Zn_{1.05}Ni_3$ 研磨压片, 然后在 NH_3 气氛环境下烧结。过量的 Zn 是为了补充 Zn 蒸发造成了缺失。升温到 400°C 后保温 3 小时后冷却后研磨压片, 再升温到 520°C 保温 15 小时冷却后再次研磨压片, 最后在 600°C 保温 5 h。 NH_3 气会分解成氢气和氮气, 高温下氮气就会进入 $Zn_{1.05}Ni_3$ 。

$ZnNNi_3$ [9]为立方结构, 空间群 $Pm3m$, 六个 Ni 原子处在面心位置和体心的 N 原子构成 Ni_6N 八面体。晶格常数 $a = 3.756 \text{ \AA}$, 与 $ZnCNi_3$ 3.772 [10] 接近。 $a (ZnCNi_3) = 3.772 \text{ \AA} > a (ZnNNi_3)$, 而结果可以解释为碳原子和氮原子的原子半径比为: $R(C) = 0.77 \text{ \AA} > R(N) = 0.71 \text{ \AA}$ 。

Shein 等[10]和 Okoye 等[11]研究了 $ZnNNi_3$ 的电子结构, 比热, 弹性等, Okoye 等[11]通过对能带结构的研究, 得出 $ZnNNi_3$ 呈金属性。Xu 等[12]认为 $ZnNNi_3$ 和 $ZnCNi_3$ 的电子结构相似, 但 $N2p$ 的能量比 $C2p$ 更低。费米能级处电子能态密度主要由 $Ni3d$ 和 $N2p$ 杂化提供。其他参数见表 1。根据[10] [13]中的计算, 体积模量 $B >$ 剪切模量 G , 这个结果暗示这种的机械稳定性取决于剪切模量 G 。根据文献[14]中的理论, 若 B/G 的比值小于 1.75, 材料具有脆性, 若 B/G 的比值大于 1.75, 材料具有韧性。 $ZnNNi_3$ 的 B/G 值为 6.26, $MgCNi_3$ 的 B/G 值为 4, 这意味着 $ZnNNi_3$ 是一种比 $MgCNi_3$ 更具有韧性的材料。

体积模量 $B(ZnNNi_3) < B(ZnCNi_3)$, 与晶格大导致体积模量小的规律符合的很好。从表 1 中可看到费米能级 $N(E_F)$ ($ZnNNi_3$) = 2.813 states/eV cell, 和 $N(E_F)$ $MgCNi_3$ = 5.280 states/eV cell 相比, 前者小于后者, Shein 等[10] [13]认为根据 $N(E_F)$ 值较大, 有利于实现超导这一推论, 这也可以解释 $ZnNNi_3$ 的 T_c (3 K) 小于 $MgCNi_3$ 的 T_c (8 K)。而 Okoye 等[11]认为 $ZnNNi_3$ 的 $N(E_F)$ 约为 $ZnCNi_3$ 的一半, $ZnNNi_3$ 的 T_c 为 3 K, $ZnCNi_3$

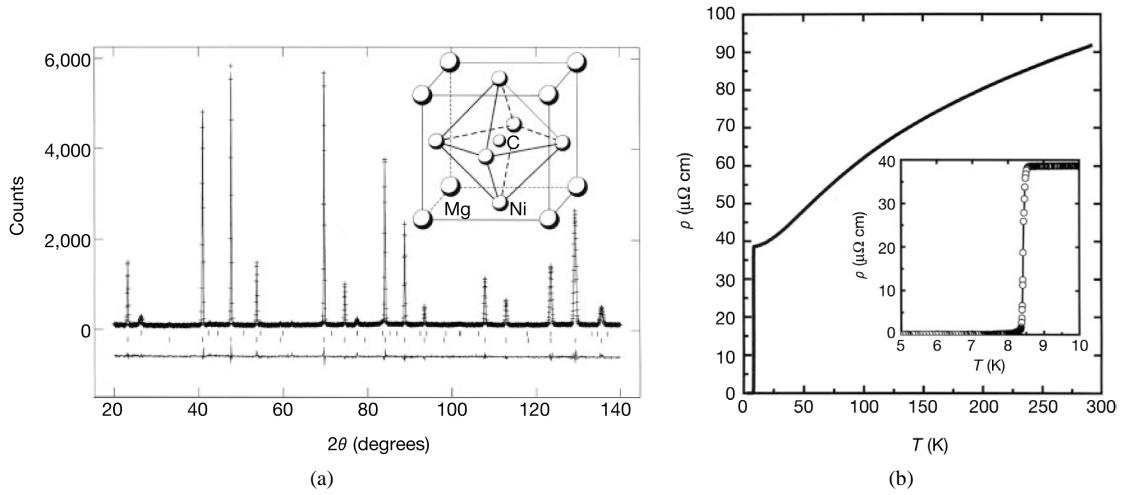


Figure 1. (a) The anti-perovskite structure for the superconducting compound MgCNi_3 , (b) The temperature-resistivity curve for MgCNi_3 between 290 K and 5 K, and the resistive onset temperature is 8.5 K [7]

图 1. (a)超导体 MgCNi_3 的反钙钛矿结构, (b) MgCNi_3 在 290 K - 5 K 的电阻率温度曲线, 超导转变温度为 8.5 K [7]

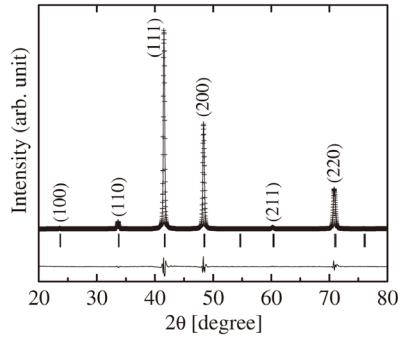


Figure 2. X-ray diffraction pattern for ZnNNi_3 ($x = 0.95, 1.00, 1.10$) [8]

图 2. ZnNNi_3 ($x = 0.95, 1.00, 1.10$) 的 XRD 谱[8]

Table 1. The comparison of ZnNNi_3 and ZnCNi_3

表 1. ZnNNi_3 和 ZnCNi_3 的比较

Parameters	ZnNNi_3			ZnCNi_3		
a (\AA)	3.769	3.719	3.763	3.772	3.728	3.770
C11 (GPa)	364.20	394.57	351.69	319.53	400.57	356.04
C12 (GPa)	124.9	140.28	127.97	105.72	131.64	122.42
C44 (GPa) = G	32.69	55.39	56.34	39.42	32.35	44.60
B (GPa)	204.66	225.04	202.54	176.99	221.28	200.29
β	0.004886			0.005650		
$N(E_F)$ (total states/eV cell)	2.813			4.341		
Θ_D (K)		276.47	271.57		244.64	258.27
γ mJ/mol.u. K^2	6.631 6.5 [12]			10.23 12.6 [12]		
χ 10^{-4} mu/mol	0.905 0.89 [12]			1.40 1.72 [12]		
Ref	[10]	[11]		[10]	[11]	

在 2 K 以下未见超导迹象, 这暗示了费米能级处的电子能态密度的减少也导致了相应的反钙钛矿氮化物

超导体的高的 T_c 。

从图 3 可以看出 ZnNNi_3 在 3 K 发生超导转变。根据文献报道, 作者列举了超导体 ZnNNi_3 的一些参数, 见表 1。

ZnNi_3 为立方结构, 空间群 Pm3m, 六个 Ni 原子处在面心位置, 和 ZnNNi_3 , ZnCNi_3 相比, 体心位置无 N 或 C, 晶格常数为 3.552, 比 ZnNNi_3 , ZnCNi_3 小。Xu [12] 等计算得出 ZnNi_3 的低温电子比热系数 $\gamma = 22 \text{ mJ/mol.f.u. K}^2$, $\chi = 10^{-4} \text{ emu/mol}$, γ 和 χ 的值遵循 $\text{ZnNNi}_3 < \text{ZnCNi}_3 < \text{ZnNi}_3$ 的排序。由 Stoner parameter (S) $S = [1 - IN(E_F)]^{-1}$ 知 $IN(E_F)$ 为 3.7 大于 1 (stoner 判据 $IN(E_F) > 1$ 为形成铁磁序), 则 ZnNi_3 呈现铁磁性。由此推测 ZnNNi_3 和 ZnCNi_3 是无磁性材料, 而当它们 N/C 缺位时, 就表现出了磁性。

Li 等[15]采用第一性原理计算了 $M\text{NNi}_3$ 系列的化合物, 其中 $M = \text{Zn, Mg, Cd}$, 得到晶格常数的大小排列为 $a(\text{ZnNNi}_3) < a(\text{MgNNi}_3) < a(\text{CdNNi}_3)$, 符合晶格大导致体积模量小的规律。费米能级处电子能态密度主要由 Ni 3d 电子和 N2p 之间电子的杂化提供。虽然元素 M 在材料中对 $N(E_F)$ 的贡献很小, 但 M 可能导致了费米能级附近的能带发生微小的转移, 从而影响 $N(E_F)$ 的值。不同的 M 元素, 改变的电声子对不同, 使得 ZnNNi_3 的 $N(E_F)$ 值为这 3 种化合物中最大的。但 MgNNi_3 、 CdNNi_3 是否具有超导性, ZnNNi_3 的 $N(E_F)$ 值最大是否导致其再这 3 种化合物中 T_c 最大还未见报道。

3. InNNi_3

Uehara 等[16]用固相反应法制备了 InNNi_3 , 样品制备使用原料为 In 粉、Ni 粉, 按名义组分, InNi_3 研磨压片置于 NH_3 气中烧结, 500°C 保温 5 h, 冷却后研磨压片, 再在 NH_3 气中升温到 600°C 保温 5 h。Cao 等[17]等也使用固相法, 把 $\text{In:Ni} = 1:3$ 的 InNi_3 片于 NH_3 气中升温 600°C~650°C 保温 10 h (图 4)。

InNNi_3 为立方结构, 空间群 Pm3m, 晶格常数 $a = 3.854 \text{ \AA}$ 。由电输运测量电阻率和温度的关系 $\rho(T)$ 曲线呈现金属性行为。70 K 以上为费米液体行为 ($\rho(T) \propto T^2$), 70 K 以下电阻率和温度关系呈线性 ($\rho(T) \propto T$), 偏离费米液体行为。零场冷(ZFC)和场冷(FC)测量结果显示 InNNi_3 为顺磁体(图 5)。

Hou [18]研究了 InNNi_3 和相似结构的化合物 InNCo_3 的晶格常数, 弹性, 电子结构, 参数见表 2。

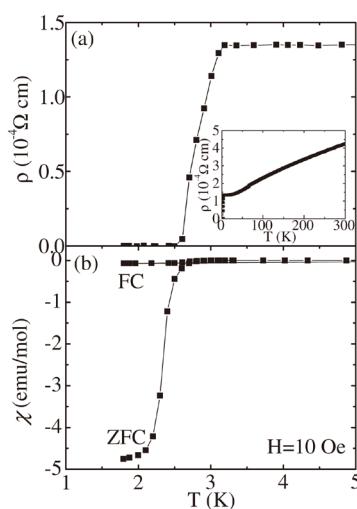


Figure 3. (a) The resistivity-temperature curve for ZnNNi_3 . The inset shows the relationship between resistivity and temperature of ZnNNi_3 from 1.8 K to 300 K; (b) The curves of zero-field-cooling (ZFC) and field-cooling (FC) between 1.8 K - 5 K tested in magnetic field of 10 Oe for ZnNNi_3 [8]

图 3. (a) ZnNNi_3 的电阻率温度曲线, 插图显示其在 1.8 K - 300 K 的电阻率和温度的关系, (b) ZnNNi_3 在 10 Oe 磁场下测试的 1.8 K - 5 K 的场冷和零场冷曲线[8]

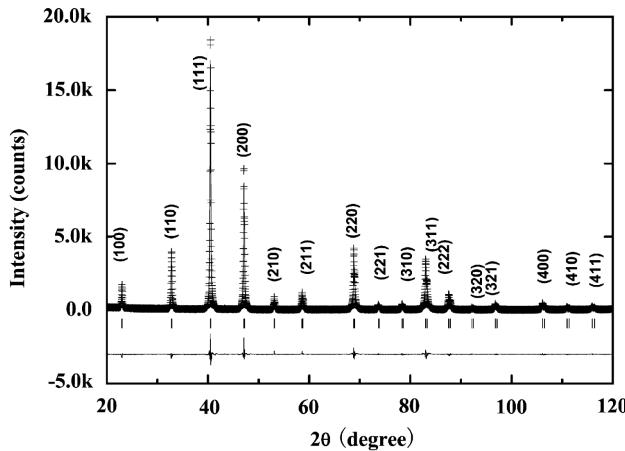


Figure 4. X-ray diffraction pattern for InNNi_3 [17]
图 4. InNNi_3 的 XRD 谱[17]

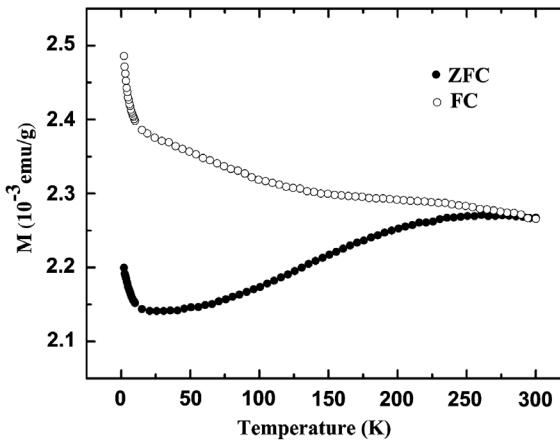


Figure 5. The curves of zero-field-cooling (ZFC) and field-cooling (FC) tested in magnetic field of 20 Oe for InNNi_3 [17]
图 5. InNNi_3 在 20 Oe 磁场下测试的场冷和零场冷曲线 [17]

Table 2. The relevant parameters of InNNi_3 and InNCo_3
表 2. InNNi_3 和 InNCo_3 的相关参数

	InNNi_3		InNCo_3	
	LDA	GGA	LDA	GGA
a	3.74	3.882	3.744	3.753
B	226.92	279.93	255.78	243.06
C_{11}	356.77	274.08	389.11	317.54
C_{12}	164.23	131.20	171.12	126.76
C_{44}	69.06	60.01	102.55	94.98
G	79.24	64.35	105.08	95.14
v	0.344	0.339	0.311	0.286
B/G	2.895	2.779	2.320	2.001
Ref		[18]		

晶格常数大小排列 $a(\text{InNNi}_3) > a(\text{InCNi}_3) > a(\text{InNCo}_3) > a(\text{ZnNNi}_3)$, 体积模量排列 $B(\text{InNNi}_3) < B(\text{InCNi}_3) < B(\text{InNCo}_3) < B(\text{ZnNNi}_3)$, 符合晶格大导致体积模量小的规律。剪切模量 $G(\text{ZnNNi}_3 \text{ 和 } \text{InNNi}_3) < G(\text{InCNi}_3) < G(\text{InNCo}_3)$, 与 B 排列相反。根据 B/G 比值, ZnNNi_3 、 InNNi_3 、 InCNi_3 和 InNCo_3 都是韧性材料。费米能级处电子能态密度主要由 $\text{Ni}3\text{d}$ 和 $\text{N}2\text{p}$ 杂化提供。

4. 其他镍基 N 化物 MNNi_3 ($\text{M} = \text{Al, Ga, Sn, Sb, Pd, Cu, Ag, Pt}$)

MNNi_3 体系的晶格常数的计算采用公式: $a = 2.14R (\text{Ni}-0.072R_{\text{M}} (\text{M} = \text{Al, Ga, In, Sn, Sb, Pd, Cu, Ag, Pt 等}) + 1.228$ [19], 从 $\text{CuNNi}_3 = 3.910 \text{ \AA}$ 到 $\text{SbNNi}_3 = 3.942 \text{ \AA}$, 晶格常数的大小和 M 原子半径相关。如 $a (\text{AlNNi}_3) = 3.777 \text{ \AA} \sim a (\text{GaNni}_3) = 3.778 \text{ \AA} < a (\text{InNNi}_3)$ [20], 用原子半径来解释, $R(\text{Al}) = 1.43 \text{ \AA} \sim R(\text{Ga}) = 1.39 \text{ \AA} < R(\text{In}) = 1.66 \text{ \AA}$ 。根据[19]密度大小如下, $\rho (\text{AlNNi}_3) = 6.689 \text{ g/cm}^3$, $\rho (\text{GaNni}_3) = 7.936 \text{ g/cm}^3$, $\rho (\text{InNNi}_3) = 8.661 \text{ g/cm}^3$ 。密度随 M 原子质量的增加而增加。

体积模量 $B(\text{InNNi}_3) < B(\text{GaNni}_3) < B(\text{AlNNi}_3)$, 和 $B \sim 1/V$ 符合的很好。最大的体积模量(最小的可压缩量)是 PtNNi_3 。杨氏模量 Y 是描述固体材料抵抗形变能力的物理量, 最大的杨氏模量为 InNNi_3 和 MgNNi_3 , 最小的是 SnNNi_3 , 说明这类材料当中 InNNi_3 硬度最大。 SnNNi_3 最软。

对于 MNNi_3 ($\text{M} = \text{Al, Ga, Sn, Sb, Cu, Ag, Pt}$), $B > G' > G$, (G' 为正方剪切模量)这意味着决定材料机械稳定性的参数是剪切模量 G , 对于 InNNi_3 和 PdNNi_3 , $B > G > G'$, 这意味着决定这种材料机械稳定性的参数是 G' 。

脆性材料的泊松比比较小, 韧性材料的泊松比为 0.33 左右。由此这类材料为韧性材料。根据 B/G 比值, 大部分 MNNi_3 物质都是韧性材料, 除了 InNNi_3 和 MgNNi_3 处于脆性材料和韧性材料之间[20], 和文献[18]的结论不同(表 3)。

5. 结论

反钙钛矿镍基氮化物的报道还较少, 样品制备工艺和物性研究有待于进一步深入。但由于反钙钛矿镍基化合物为三元化合物并且熔点高, 因此目前获得的样品大部分为多晶, 且相不纯。后期的研究应该致力探索制备单晶以减少物性测量误差, 从而获得准确的物性。

Table 3. Parameters of compounds and the related references

表 3. 化合物参数及相关文献

Phase parameters	AlNNi_3	GaNni_3	MgNNi_3	SnNNi_3	SbNNi_3	PdNNi_3	PtNNi_3	CuNNi_3	AgNNi_3
a (\AA)	3.777	3.788	3.815	3.910	3.942	3.803	3.809	3.745	3.832
B	207.9	201.8	179.1	182.3		212.1	237.4	213.6	193.7
$C11$	431.4	336.8	319.9	239.9	226.7	313.3	316.9	396.9	321.1
$C12$	96.1	134.3	108.6	153.5	154.3	161.5	197.7	121.9	130.0
$C44$	48.0	34.9	96.9	2.2	8.6	81.1	50.5	7.8	48.9
G	81.6	54.4	100.3	11.1		79.0	54	36.1	64.1
G'			105.6	43.2		75.9	59.6	137.5	95.5
Y	216.5	149.7	253.6	32.6		210.8	150.5	102.6	173.3
ν	0.327	0.376	0.264	0.470		0.334	0.394	0.420	0.351
B/G	0.392	0.270	1.785	16.393		2.688	4.405	5.917	3.0211
Ref	[20]				[14]				

基金项目

四川省科技厅应用基础研究(项目号 2014JY0133); 西华师范大学博士科研启动基金(项目号 412577)。

参考文献 (References)

- [1] 童鹏. 反钙钛矿结构镍基化合物研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学院研究生院(合肥物质科学研究院), 2007.
- [2] 刘光华. 稀土材料与应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] Kim, W.S., Chi, E.O., Kim, J.C., et al. (2001) Close Correlation among Lattice, Spin, and Charge in the Manganese-Based Antiperovskite Material. *Solid State Communications*, **119**, 507-510. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00279-4](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00279-4)
- [4] Shein, I.R. and Ivanovskii, A.L. (2008) Electronic and Elastic Properties of Non-Oxide Anti-Perovskites from First Principles: Superconducting CdCNi₃ in Comparison with Magnetic In CNi₃. *Physical Review B*, **77**, 104101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.104101>
- [5] Takenaka, K. and Takagi, H. (2005) Giant Negative Thermal Expansion in Ge-Doped Anti-Perovskite Manganese Nitrides. *Applied Physics Letters*, **87**, 1902. <https://doi.org/10.1063/1.2147726>
- [6] Chi, E.O., Kim, W.S. and Hur, N.H. (2001) Nearly Zero Temperature Coefficient of Resistivity in Antiperovskite Compound CuNMn₃. *Solid State Communications*, **120**, 307-310. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00395-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00395-7)
- [7] He, T., Huang, Q., Ramirez, A.P., et al. (2001) Superconductivity in the Non-Oxide Perovskite MgCNi₃. *Nature*, **411**, 54-56. <https://doi.org/10.1038/35075014>
- [8] Uehara, M., Uehara, A., Kozawa, K., et al. (2009) New Anti-Perovskite-Type Superconductor ZnNyNi₃. *Journal of the Physical Society of Japan*, **78**, No. 3.
- [9] Ohishi, K., Ito, T.U., Higemoto, W., et al. (2010) Quasiparticle Excitations in Newly Discovered Antiperovskite Superconductor ZnNNi₃. *Physica C Superconductivity*, **470**, S705-S706.
- [10] Shein, I.R., Bannikov, V.V. and Ivanovskii, A.L. (2008) Electronic and Elastic Properties of New Nitrogen-Containing Perovskite-Like Superconductor ZnNNi₃.
- [11] Okoye, C.M.I. (2010) Structural, Elastic and Electronic Properties of New Antiperovskite-Type Superconductor ZnNNi₃ from First-Principles. *Physica B: Condensed Matter*, **405**, 1562-1570.
- [12] Xu, Y., Gao, F., Hao, X., et al. (2010) Electronic Structure and Magnetism in Superconductor ZnNNi₃: A Comparative Study with ZnCNi₃ and ZnNi₃. *Computational Materials Science*, **50**, 737-741. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.10.004>
- [13] Shein, I.R., Bannikov, V.V. and Ivanovskii, A.L. (2010) Elastic and Electronic Properties of the New Perovskite-Like Superconductor ZnNNi₃, in Comparison with MgCNi₃. *Physica Status Solidi*, **247**, 72-76. <https://doi.org/10.1002/pssb.200945216>
- [14] Bannikov, V.V., Shein, I.R. and Ivanovskii, A.L. (2010) Elastic Properties of Antiperovskite-Type Ni-Rich Nitrides MNNi₃, (M=Zn, Cd, Mg, Al, Ga, In, Sn, Sb, Pd, Cu, Ag and Pt) as Predicted from First-Principles Calculations. *Physica B: Condensed Matter*, **405**, 4615-4619.
- [15] Li, C., Chen, W.G., Wang, F., et al. (2009) First-Principles Investigation of Mechanical and Electronic Properties of MNNi₃ (M=Zn, Mg, or Cd). *Journal of Applied Physics*, **105**, No. 12. <https://doi.org/10.1063/1.3156641>
- [16] Uehara, M., Uehara, A., Kozawa, K., et al. (2010) New Antiperovskite Superconductor ZnNNi₃, and Related Compounds CdNNi₃, and InNNi₃. *Physica C Superconductivity*, **470**, S688-S690. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.11.131>
- [17] Cao, W.H., He, B., Liao, C.Z., et al. (2010) Preparation and Properties of Antiperovskite-Type Nitrides: InNNi₃, and InNCo₃. *ChemInform*, **182**, 3353-3357.
- [18] Hou, Z.F. (2010) Elastic Properties and Electronic Structures of Antiperovskite-Type InNCo₃, and InNNi₃. *Solid State Communications*, **150**, 1874-1879. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.07.047>
- [19] Singer, P.M., Imai, T., He, T., et al. (2010) C13, NMR Investigation of the Superconductor MgCNi₃, up to 800 K. *Physical Review Letters*, **87**, 257601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.257601>
- [20] Bannikov, V.V., Shein, I.R. and Ivanovskii, A.L. (2010) Structural, Elastic and Electronic Properties of New Antiperovskite-Like Ternary Nitrides AlNNi₃, GaNNi₃, and InNNi₃, as Predicted from First Principles. *Computational Materials Science*, **49**, 457-461. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.036>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: mp@hanspub.org