

Mn 和 Fe 掺杂对尖晶石氧化物 Co_2MnO_4 结构和磁性的影响

孟凡斌¹, 马晓帆¹, 张 炜¹, 吴光恒², 张玉洁¹

(1. 河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300130; 2. 中国科学院 物理研究所, 北京 100190)

摘 要: 以金属盐及柠檬酸为原料, 采用溶胶-凝胶法制备了尖晶石氧化物 $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ 和 $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ 系列, 通过 XRD、FT-IR 及 PPMS 等手段研究了 Co_2MnO_4 及系列掺杂样品的成相、结构、磁性等特征。结果表明, $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ 系列在 $x < 0.6$ 时, 呈单相立方结构, 晶格常数和磁性随着 Mn 掺杂量的增加而增大, $x \geq 0.6$ 时逐渐向四方结构转化, 磁性下降, 并呈现磁化强度不易饱和的特征; $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ 系列样品在 $x < 1.75$ 成分范围内均可保持立方结构, 且晶格常数和磁性都随着 x 增大而提高。这些变化主要是由于掺杂原子尺度及磁矩均大于原有元素, 掺杂后样品内部的磁性相互作用有所增强。

关 键 词: 尖晶石氧化物; 晶体结构; 磁性耦合

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Structure and Magnetic Property of Fe and Mn Doped Spinel Co_2MnO_4

MENG Fan-Bin¹, MA Xiao-Fan¹, ZHANG Wei¹, WU Guang-Heng², ZHANG Yu-Jie¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 2. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Spinel solid solution $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ and $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ were synthesized by Sol-Gel method using metal nitrates and citric acid as the starting materials. Crystalline phases, structure and magnetic properties of the Co_2MnO_4 doped with different concentrations of Fe and Mn were investigated by XRD, FT-IR and PPMS, respectively. Results show that $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ series are single-phase cubic spinel structure at $x < 0.6$, the lattice parameter as well as the saturation magnetization are found to be increasing with the Mn content increasing. $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ series transform to tetragonal structure gradually at $x \geq 0.6$, which result in the decline of magnetic properties and difficulty of reaching saturation. $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ samples have cubic spinel structure at $x < 1.75$, the lattice parameter and magnetic increase with the increase of Fe-substitution. When the Fe content increases to 1.75, Fe_2O_3 phase is formed in the sample. The changes of performance are mainly due to the larger atom radius of the doping atoms (Fe or Mn) as compared to that of Co. And magnetic moment is another important factor to the performance change. The first-principles calculation results show that the magnetic moments of Fe and Mn are larger than that of Co. As a result, the interatomic magnetic interaction is enhanced by doping.

Key words: spinel-type oxide; crystal structure; magnetic coupling

尖晶石型氧化物以其特殊的晶体结构、优良丰富的物理化学性能, 得到人们的广泛关注^[1-4]。立方

尖晶石氧化物的通式为 $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}^{2-}_4$, 其中氧离子构成四面体和八面体结构, 金属离子 A^{2+} 和 B^{3+} 完全或

者部分填充于四面体和八面体间隙^[5-6]。决定金属离子所占位置的因素比较复杂,主要是受电负性与原子间成键的影响^[7-8]。 Co_2MnO_4 具有反尖晶石结构, Co^{2+} 占据四面体位置, Co^{3+} 与 Mn^{3+} 共同填充八面体间隙^[9-11]。

Co_2MnO_4 在固体氧化物电池、超级电容器和多铁性(磁电耦合)等领域都有应用^[12-14]。这类材料在电性能方面的研究报导较多,而从磁性方面考虑,由于材料中部分原子占位混乱^[15],并且磁矩排列非共线^[4],磁性能受制备方法和元素掺杂影响较大,相关报道不多。目前,报道较多的是用非磁性 Bi 原子对 Co_2MnO_4 进行掺杂,改善材料的磁性能。Bi 原子本身没有磁性,对磁性的改变主要是由于 Bi 的原子半径大于 Co 的原子半径,掺入后会破坏 Co_2MnO_4 原有的氧八面体结构,同时削弱 Co^{2+} - Co^{2+} 的反铁磁有序性^[16]。本工作选取磁性原子 Mn、Fe 对 Co_2MnO_4 进行掺杂,主要研究材料结构以及磁性能,通过检测样品的成相、晶体结构、磁性等变化规律,结合第一性原理计算,分析尖晶石氧化物中各类原子间的相互作用及其对宏观性能的影响。

1 实验方法

以分析纯 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液为原料,按 $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ ($0 \leq x \leq 2$) 化学计量比溶于水,并使用磁力搅拌器搅拌 1 h,待溶液混合均匀。按照阳离子与柠檬酸 1:3 比例加入柠檬酸,继续搅拌待柠檬酸完全混合均匀后,加入氨水调节溶液 pH 至 6 左右。将混合均匀的溶液放入 80°C 水浴锅中持续搅拌,蒸发水分,至溶液逐渐形成凝胶。此凝胶再在 150°C 下加热 10 h 后冷却至室温,然后在箱式炉中 1000°C 下煅烧 1 h,得到最终样品。

利用 2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶体结构和相组成,使用 Cu 靶;在 VECTOR22 型红外光谱仪上测量样品的红外光谱;在美国综合物性测量系统(PPMS)上进行样品的磁性能表征。采用基于第一性原理计算的 Materials Studio, castep 软件包进行理论分析。

2 结果和讨论

图 1(a)为 $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ 系列样品的 XRD 图谱, Co_2MnO_4 样品具有立方尖晶石结构,没有出现杂峰。图中标出了晶面指数,并计算得到 Co_2MnO_4 晶

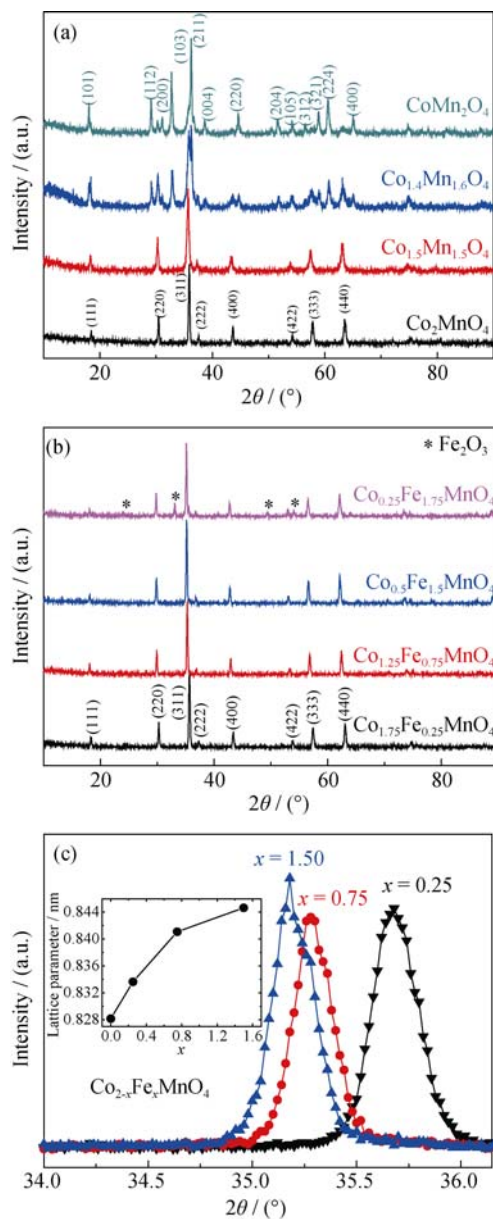


图 1 (a) $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.5, 0.6, 1$) 的 XRD 图谱; (b) $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ ($x = 0.25, 0.75, 1.50, 1.75$) 的 XRD 图谱, 星号标出杂相; (c) $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ 系列 $x = 0.25, 0.75, 1.50$ 三个成分的 (311) 衍射峰, 插图为随着 Fe 含量增加晶格常数 a 的变化
Fig. 1 XRD patterns for $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.5, 0.6, 1$) (a); XRD patterns for $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ ($x = 0.25, 0.75, 1.50, 1.75$), the impure phase peaks are marked with asterisks; (b) Detailed XRD patterns for $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ ($x = 0.25, 0.75, 1.50$) showing the peak of (311) reflection (c). Inset shows the lattice parameter as a function of Fe content

格常数为 $a = b = c = 0.8282 \text{ nm}$ 。在 Mn 取代 Co 的过程中,取代量 $x \leq 0.5$ 时,可以一直保持立方尖晶石结构,成相较好,晶格常数有所增大, $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的晶格常数为 0.8310 nm 。Mn 含量较多时, $\text{Co}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 在立方相的基础上出现第二相的衍射峰,经检索这些峰属于四方结构,随着 Mn 含量的增加,四方相逐渐成为主

导, CoMn_2O_4 成为完全的四方结构。这是由于随着 Mn 含量的增加, 八面体中的 Mn^{3+} 含量发生变化, 受到 Mn^{3+} 突出的 Jahn-Teller 效应的影响, 样品的晶体结构会发生由立方相向四方相的相变^[10]。图 1(a)标出了 CoMn_2O_4 的晶面指数, 其晶格常数为 $a=b=0.5734\text{ nm}$, $c=0.9286\text{ nm}$ 。图 1(b)为 Fe 掺杂样品 $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ 的 XRD 图谱, 可以发现, 这一系列样品在 $0\leq x\leq 1.50$ 成分范围都是单相立方结构, 峰形尖锐, 成相较好。继续增加 Fe 掺杂量至 $x=1.75$, 样品出现了杂相 Fe_2O_3 , 表明过量 Fe 掺杂会以 Fe_2O_3 的形式析出, 而非形成其他结构相。将 Fe 掺杂系列样品的主要衍射峰(311)放大, 如图 1(c)所示, 随着 x 值增大, 2θ 值逐渐减小, $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{MnO}_4$ 的峰形发生改变, 右侧有出现双峰的趋势, 表明即将析出 Fe_2O_3 。图 1(c)插图显示掺杂 Fe 样品的晶格常数随掺杂量的变化, 呈现一致上升的趋势, 这与 Mn 取代系列得到的结果相近, 晶格膨胀主要是由于 Fe 和 Mn 的原子半径(0.126、0.135 nm)大于 Co 的原子半径(0.125 nm)。但我们注意到, 随着 Fe 掺杂量的增加, 晶格常数并不是线性提高, 而是呈现先快后慢的上升趋势, 这说明影响材料晶格常数的因素虽然以原子半径为主, 但并不是唯一的。

图 2 为室温下 Co_2MnO_4 、 $\text{Co}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{MnO}_4$ 和 CoMn_2O_4 样品在 $400\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 范围的红外光谱图, 已做归一化处理。图 2 的插图中显示了较高频范围的主要吸收峰, 3400 cm^{-1} 附近的宽吸收峰为 $-\text{OH}$ 吸收峰, 来自于烧结样品中存在的吸附水; $2825\sim 2980\text{ cm}^{-1}$ 之间的双峰为 $\text{C}-\text{H}$ 振动峰, 来自于空气中微量的有机物^[17-18]; 2300 cm^{-1} 左右的峰为空气中的 CO_2 所引起; 在 1640 和 1384 cm^{-1} 处较为明显的吸收峰归属于未完全分解的柠檬酸盐。

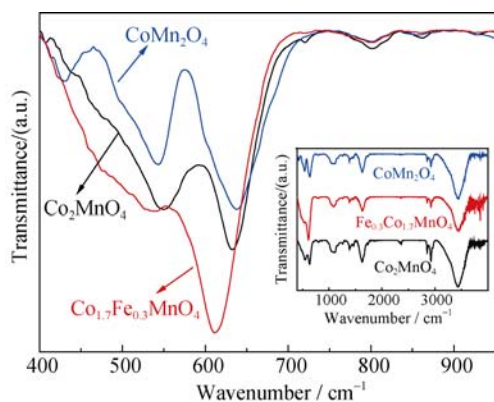


图 2 Co_2MnO_4 、 $\text{Co}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{MnO}_4$ 和 CoMn_2O_4 在 $400\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 范围的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of Co_2MnO_4 , $\text{Co}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{MnO}_4$ and CoMn_2O_4 samples tested in $400\sim 950\text{ cm}^{-1}$ Inset shows the testing range of $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$

在 $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 之间尖锐的吸收峰为金属-氧特征振动峰^[18]。 Co_2MnO_4 样品在这个范围主要有 633 和 552 cm^{-1} 两个峰, 其中 633 cm^{-1} 主要来自于氧四面体位置的金属-氧离子振动, 552 cm^{-1} 主要来自于氧八面体的伸缩振动, 表明样品主体为立方尖晶石结构^[16,19-21]。掺杂 Fe 元素后, $\text{Co}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{MnO}_4$ 样品的吸收峰和 Co_2MnO_4 比较, 向低频方向移动, 这主要是因为 Fe 取代 Co 的过程中成键种类发生了变化, 并在一定程度上影响相邻化学键的强度和键能, 使振动情况发生改变^[22]。此外, 掺杂 Fe 后, 552 cm^{-1} 左右的峰形有所展宽, 这是由于 Fe 原子倾向于优先占据氧八面体位置, 这个位置的成键种类在原来的 Co-O 键基础上增加了 Fe-O 键的共同作用, 造成了吸收峰的展宽^[23]。而 CoMn_2O_4 成分由于晶体结构由立方变成四方, 金属-氧离子的成键关系更为复杂, 因此, 出现了 432 cm^{-1} 的吸收峰, 和 XRD 分析结果一致。

图 3 分别为 5 K 下 $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ 和 $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ 系列样品的 MH 曲线, 插图显示室温测量结果。如图 3(a)所示, Co_2MnO_4 的饱和磁化强度为 $13.23\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 与文献^[6,9]报道相近。四方结构 CoMn_2O_4 的饱和磁化强度较低, 主要是由于相对于立方结构, 四方结构对称性下降, 原子间距及成键角度都发生变化, 磁性交换作用减弱, 每个原子磁矩下降; 同时 CoMn_2O_4 的 MH 曲线在 7 T 磁场中还未饱和, 显示出明显的磁矩非共线的特征^[24-26], 这也是导致整体磁性下降的原因。

表 1 总结了 5 K 下两个系列样品的磁性参数随成分的变化, 可以发现, 随着 Mn 或 Fe 掺杂量的增加, 样品的饱和磁化强度都有所提高, 并且 Fe 掺杂量 $x>1.0$ 之后, 矫顽力有明显的增大。

为了分析材料的磁性特征以及微观磁结构, 进行了第一性原理计算, 得到材料的分子磁矩以及每个位置的原子磁矩。由于实际样品中的原子存在混乱占位现象, 并且原子磁矩并不严格共线^[25-26], 计算所得分子磁矩与实验值存在差距, 只能做定性分析, 根据计算结果做局部磁结构示意图, 如图 4 所示。材料的磁性主要由过渡族金属原子提供, 对于 Co_2MnO_4 成分, 材料总体呈亚铁磁结构: 处于八面体位置的 Co 和 Mn 离子磁矩是平行排列的, 而处于四面体位置的 Co 离子磁矩与二者方向相反。这与文献^[9]结果一致。Mn 与 Fe 原子取代 Co 时, 均倾向于占据到氧八面体间隙的位置(计算所得体系能量更低), 附近磁矩分布如图 4(b)和 4(c)所示, 处于四面体位置的 Co 以及八面体位置的 Mn 原子

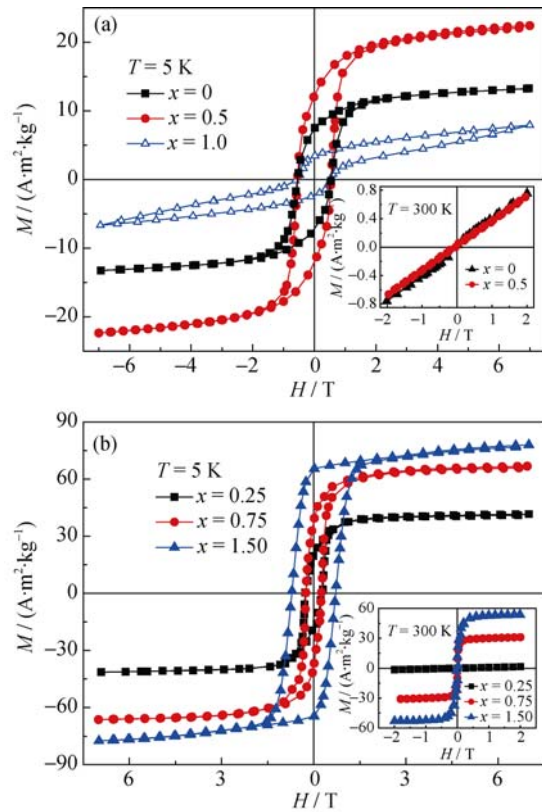


图 3 (a) $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.5, 1.0$) 于 5 K 温度下的磁滞回线, 插图为室温测量曲线; (b) $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ ($x=0.25, 0.75, 1.50$) 于 5 K 温度下磁滞回线, 插图为同成分室温结果

Fig. 3 Hysteresis loop for $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.5, 1.0$) (a) and $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ ($x=0.25, 0.75, 1.50$) (b) at the temperature of 5 K. Inset of them are the loops tested at room temperature

表 1 5 K 时 $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ 和 $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ 系列磁性参数
Table 1 Magnetic parameters for $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ and $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ tested at 5 K

$\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$	$M_S/(\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$	$M_r/(\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$	H_C/T
$x=0$	13.23	7.32	0.5421
$x=0.5$	22.41	12.16	0.5427
$\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$	$M_S/(\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$	$M_r/(\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$	H_C/T
$x=0$	13.23	7.32	0.5421
$x=0.25$	41.61	19.91	0.2763
$x=0.75$	66.78	37.36	0.2507
$x=1.50$	77.97	64.83	0.7118

磁矩大小和方向几乎不变, 新加入的 Mn/Fe 原子与原来的 Co 原子磁矩方向相同, 只是净磁矩增大, 整体保持了 Co_2MnO_4 的磁结构。由于加入净磁矩更大的原子, 掺杂原子与原有的 Mn(八面体)及 Co(四面体)之间的磁性相互作用增强, 因此元素掺杂之后样品的磁性有所提高。而样品的矫顽力主要反映的是样品中亚铁磁耦合作用的强度。Fe 逐渐取代 Co 的过程中, 尤其是 Fe 掺杂量较多, 四面体位置也被 Fe 占据时, 样品中的磁性相互作用快速增强, 因此

矫顽力会明显提高。此外, 从图 3 的插图可以发现, $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ 系列室温下呈顺磁状态(居里温度在室温以下), 而 Fe 掺杂量较大的 $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ 系列样品在 300 K 仍保持磁性特征, 这说明掺杂 Fe 对体系磁性耦合作用的增强作用更明显, 使磁性转变温度提高到室温以上。

居里温度为材料的磁性转变温度, 通常可以间接反映材料内部磁性耦合作用的强度, 实验测试了 $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.5, 1.0$) 样品的居里温度, 如图 5 所示, 测试场强为 1 kGs。由图 5 可以发现, Co_2MnO_4 的居里温度约为 182 K, 和文献[9]相近。 $x=0.5$ 时, 样品的居里温度提高到了 192 K, 而 $x=1.0$ 时, 样品居里温度为 187 K。居里温度的变化规律与图 3 (a)

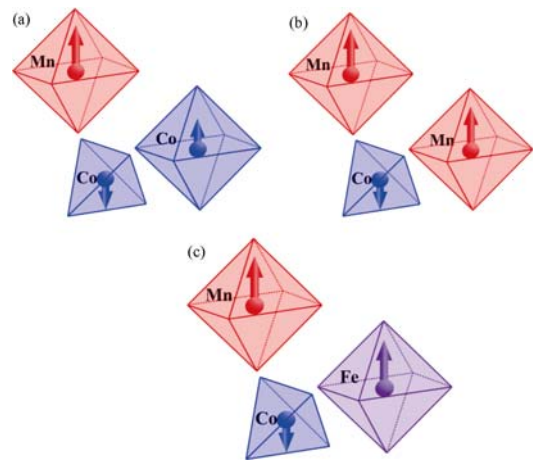


图 4 (a) Co_2MnO_4 成分氧四面体及八面体内局部磁结构示意图; (b) $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ 中掺杂的 Mn 原子附近磁结构; (c) $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ 中掺杂的 Fe 原子附近磁结构
Fig. 4 Schematic of magnetic structure for Co_2MnO_4 (a); magnetic structure near the doped atoms for $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ (b) and $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ (c)

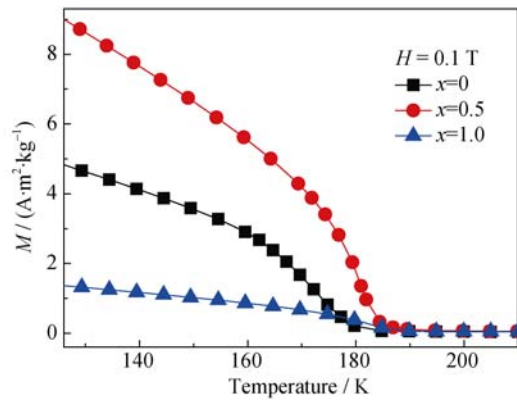


图 5 $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.5, 1.0$) 磁性随温度的变化, 测试场强为 0.1 T
Fig. 5 Temperature dependence of magnetization for $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.5, 1.0$) with the field of 0.1 T

的磁性规律相近: 立方结构的 $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ 样品随着 Mn 含量的增加磁性耦合作用加强, 因此饱和磁化强度和居里温度都有所提高。而转变成四方结构之后, 原子相对位置的变化导致磁性交换作用减弱, 因此, CoMn_2O_4 的饱和磁化强度和居里温度同时下降。

$\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ 系列的晶格常数随 Fe 含量的提高并不是线性的, 这点与该系列分子磁矩的变化相似, 图 6 是 $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ 样品的晶格常数(Lattice parameter)和室温饱和磁化强度(M_S)随成分的变化, 从图中可以看出, 样品的晶格常数与饱和磁化强度随 x 值增大均呈现单调上升的趋势, 在 $x=1$ 附近出现明显拐点, 之后上升速率变缓。如前所述, $x \leq 1$ 时 Fe 倾向于取代氧八面体位置的 Co 原子, $x > 1$ 时 Fe 主要占据氧四面体。磁化强度出现拐点是由于在 $x=1$ 前后材料内的磁性相互作用不同, $x \leq 1$ 时八面体位置的成键逐渐由 Co-O 键主导变为 Fe-O 键主导; $x > 1$ 时变化主要发生在氧四面体上。磁性作用以及金属-氧键的改变都会影响到晶体结构, 因此晶格常数随成分的变化也不是线性的。也就是说, 晶格常数的变化不仅仅取决于原子半径, 原子间的相互作用也有很大的影响。

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备出 $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ 和 $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ 两个系列的样品, XRD 和 FT-IR 的结果显示, 金属掺杂量较少时, 两个系列均保持立方结构, 晶格常数有所增大; Mn 掺杂量增加到 $x \geq 0.6$ 时, 样品逐渐向四方结构转化, Fe 掺杂量 $x \geq 1.75$ 时出现杂相。测量磁性发现, 立方结构样品在 5 K 下显示出铁磁特征, 随着 Mn 或 Fe 的掺入, 磁性有所提高, 主

要是由于新掺入原子磁矩较大; 而掺入的 Fe 还能明显提高样品的矫顽力及磁性转变温度, 说明 Fe 元素在尖晶石结构中具有较强的磁性耦合作用。四方晶体结构样品的磁性较弱。分析磁性和晶格常数规律可以发现, 晶格常数受原子半径和材料内部相互作用的影响。

参考文献:

- [1] JIN F H, KNEZ M, SCHOLZ R, *et al.* Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect. *Nature Materials*, 2006, **5**(8): 627-631.
- [2] LIANG Y, WANG H, ZHOU J, *et al.* Covalent hybrid of spinel manganese-cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(7): 3517-3523.
- [3] CHENG F Y, SHEN J, PENG B, *et al.* Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts. *Nature Chemistry*, 2011, **3**(1): 79-84.
- [4] YAMASAKI Y, MIYASAKA S, KANEKO Y, *et al.* Magnetic reversal of the ferroelectric polarization in a multiferroic spinel oxide. *Physical Review Letters*, 2006, **96**(20): 207204.
- [5] YU L, ZHANG L, WU H B, *et al.* Controlled synthesis of hierarchical $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ array micro-/nanostructures with tunable morphology and composition as integrated electrodes for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(9): 2664-2671.
- [6] RAJEEVAN N E, KUMAR R, SHUKLA D K, *et al.* Structural, electrical and magnetic properties of Bi-substituted Co_2MnO_4 . *Materials Science and Engineering: B*, 2009, **163**(1): 48-56.
- [7] ROUSSET A. Reactivity of solids and new metastable phases: examples of mixed valence defect spinel ferrites and manganites. *Solid State Ionics*, 1994, **25**(11): 236-242.
- [8] LAARJ M, KACIM S, GILLOT B, *et al.* Cationic distribution and oxidation mechanism of trivalent manganese ions in submicrometer $\text{M}_{\text{Mn}}\text{CoFe}_{2-x}\text{O}_4$ spinel ferrites. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, **125**(1): 67-74.
- [9] DOS SANTOS M E, FERREIRA R A, LISBOA-FILHO P N, *et al.* Cation distribution and magnetic characterization of the multiferroic cobalt manganese Co_2MnO_4 spinel doped with bismuth. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, **329**(3): 53-58.
- [10] KANG S H, KIM I W, JEONG Y H, *et al.* Crystal growth and magnetic properties of spinel $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$. *Journal of Crystal Growth*, 2012, **344**(1): 65-68.
- [11] RAJEEVAN N E, PRADYUMNAN P P, KUMAR R, *et al.* Magnetoelectric properties of $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$). *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(10): 102910.

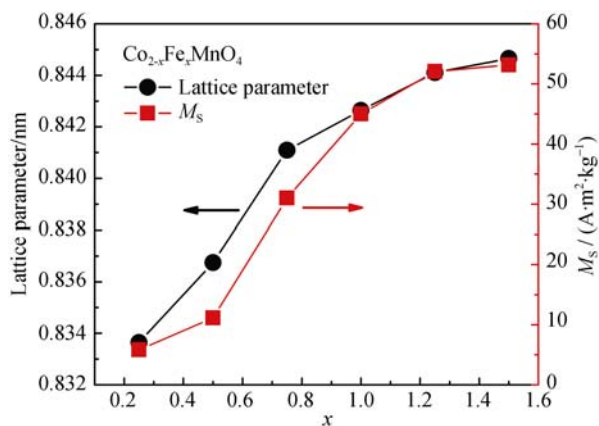


图6 $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ 样品中晶格常数(Lattice parameter)和室温饱和磁化强度(M_S)随 x 值的变化

Fig. 6 Lattice parameter and M_S as a function of composition

- [12] JING M J, HOU H S, YANG Y C, *et al.* Electrochemically alternating voltage tuned $\text{Co}_2\text{MnO}_4/\text{Co}$ hydroxide chloride for an asymmetric supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 2015, **165**: 198–205.
- [13] HE H Q, ZHANG L, BABAEI A, *et al.* Co_2MnO_4 spinel-palladium co-infiltrated $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509(40)**: 9708–9717.
- [14] RAJEEVAN N E, RAVI K, SHUKLA D K, *et al.* Bi-substitution-induced magnetic moment distribution in spinel $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ multiferroic. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, **21(40)**: 3173–3178.
- [15] RIOS E, LARA P, SERAFINI D, *et al.* Synthesis and characterization of manganese-cobalt solid solutions prepared at low temperature. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2010, **55(2)**: 261–265.
- [16] HAKIM M A, KUMAR N S, SIKDER S S, *et al.* Cation distribution and electromagnetic properties of spinel type Ni–Cd ferrites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, **74(9)**: 1316–1321.
- [17] BENNER J, THOLKAPPIYAN R, VISHISTA K, *et al.* Attestation in self-propagating combustion approach of spinel AFe_2O_4 (A=Co, Mg and Mn) complexes bearing mixed oxidation states: Magnetostructural properties. *Applied Surface Science*, 2016, **383**: 113–125.
- [18] MANIKANDAN A, DURKA M, AMUTHA S M, *et al.* Sesamum indicum plant extracted microwave combustion synthesis and opto-magnetic properties of spinel $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ nano-catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, **16(1)**: 448–456.
- [19] 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集. 贵阳: 科学出版社, 1982: 98–104.
- [20] KURTAN U, GÜNGÜNEŞ H, SÖZERI H, *et al.* Synthesis and characterization of monodisperse NiFe_2O_4 nanoparticles. *Ceramics International*, 2016, **42(7)**: 7987–7992.
- [21] 张伟. 尖晶石型铁酸锰材料制备及性能研究. 南京: 南京理工大学硕士学位论文, 2010.
- [22] 雷中伟. 过渡金属氧化物系列红外辐射材料研究. 苏州: 苏州大学硕士学位论文, 2007.
- [23] WU C, WANG Z X, WU F, *et al.* Spectroscopic studies on cation-doped spinel LiMn_2O_4 for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, 2001, **144(3/4)**: 277–285.
- [24] ZHANG S T, LU M H, WU D, *et al.* Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO_3 ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure. *Applied Physics Letters*, 2005, **87(26)**: 262907–1–3.
- [25] RAJEEVAN N E, KUMAR R, SHUKLA D K, *et al.* Magnetoelectric behavior of ferrimagnetic $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ ($x=0, 0.1$ and 0.3) thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011, **323(13)**: 1760–1765.
- [26] ZHANG H G, WANG Z, LIU E K, *et al.* Site preference and compensation behavior in $\text{Co}(\text{Cr}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ system. *Journal of Applied Physics*, 2015, **117(17)**: 17B735–1–4.