

# Co 掺杂对 Fe-BDC 金属有机框架的磁性调控研究\*

毛志敏<sup>1)4)#</sup> 唐伟<sup>1)2)#</sup> 康晨旭<sup>1)</sup> 龙有文<sup>3)</sup> 曾昱嘉<sup>1)†</sup>

1) (深圳大学, 物理与光电工程学院, 光电子器件与系统教育部重点实验室, 深圳 518060)

2) (铜仁学院, 物理与电子信息工程学院, 铜仁 554300)

3) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

4) (宣城职业技术学院, 汽车学院, 宣城 242099)

## 摘要

金属-有机框架 (MOFs) 具有结构可调、功能多样等特点, 在自旋电子学领域备受关注。本文以 MOF-5 为基底, 采用溶剂热法制备了 Co-BDC、Fe-BDC 及混合金属 MOF 材料  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{-BDC}$  ( $x=0, 0.1, 0.5, 1$ )。X-射线衍射和 X 射线光电子能谱测试结果表明, 所制备的  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{-BDC}$  具有结晶有序性, Co 成功掺入 Fe-BDC 框架结构中。SEM 结果显示 Co-BDC 和 Fe-BDC 的微观形貌差异显著, 掺杂样品  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{-BDC}$  ( $x=0.1, 0.5$ ) 的形貌更接近于未掺杂 Fe-BDC。磁滞回线和磁化-温度曲线表明, Co-BDC 的磁相变温度约为 27 K, 在低温下表现出自旋倾斜反铁磁性; Fe-BDC 低温下表现为弱铁磁性; Co 掺杂可显著增强 Fe-BDC 材料的矫顽力和饱和磁化强度, 特别是高浓度 Co 掺杂的  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  在低温下表现出强铁磁性。基于有序替代模型, 第一性原理计算结果支持 Co/Fe 可能倾向于形成短程有序的局域结构。本研究为理解混合金属 MOF 的磁性增强机制提供了理论参考。

**关键词:** 金属-有机框架, 磁性, MOF-5, Co 掺杂, Fe-BDC

**PACS:** 82.35.-x, 81.30.-t, 75.50.Xx

**基金:** 国家自然科学基金(批准号: (52273298, 12564018)、深圳市科技计划资助 (批准号: JCYJ20220818100204010, JCYJ20220818100008016)、北京凝聚态物理国家研究中心开放课题资助 (2025BNLCMPKF006) 资助的课题。

† 通信作者.E-mail: yjzeng@szu.edu.cn

# 1 引言

金属-有机框架 (MOFs) 作为金属离子/簇与有机配体自组装形成的高度有序晶态材料, 具有结构可调、比表面积高和活性位点丰富等特点, 在催化、吸附分离、功能器件等领域具有重要的应用前景<sup>[1-6]</sup>。磁性 MOFs 材料在保持 MOFs 材料结构优势的同时, 还可通过外磁场实现靶向输送、磁分离回收等功能, 并具有磁性可调的特点, 近年来引起了生物医学、自旋电子学等诸多领域的研究关注<sup>[7-11]</sup>。当前, 设计磁性 MOFs 分子主要采用以下三种方法。(1) 通过引入顺磁性金属离子 (如 Cu(II)、Mn(II)、Fe(III)和高自旋的 Fe(II)等)、开壳有机配体或二者组合构建基础磁单元, 其自旋量子数与磁各向异性可通过调控金属氧化态实现精准调节; 然而, 这种方法需严格控制磁矩载体间的作用距离与桥接配体类型 (氰基、吡嗪、羧酸等) 以增强磁耦合效应<sup>[12, 13]</sup>。(2) 金属簇构型优化: 二核、三核及链状等簇结构直接决定了离子间磁交换作用的强度与类型 (铁磁或反铁磁), 如混合金属 MOF-74 中 Ni<sup>2+</sup>与 Co<sup>2+</sup>在金属—氧链上的非均匀分布形成同种离子团簇<sup>[14]</sup>, 可以显著调控材料磁性; 利用 Cu/Zn 非磁性金属节点与 2, 5-二羟基对苯二甲酸 (H<sub>4</sub>DOBDC) 桥连, 构建出最简单的一维 Ising 磁模结构, 形成反铁磁与弱铁磁相互作用<sup>[15-17]</sup>。(3) 磁性客体原位引入: 在保留 MOFs 本征结构的前提下, 通过金属纳米颗粒 (Fe、Pt 等) 掺杂 ZIF-8 等多种框架调控配位环境, 可实现特定磁功能响应<sup>[18]</sup>。尽管上述策略可实现磁性引入, 磁性 MOFs 仍面临诸多挑战, 如磁转变温度低、饱和磁化强度不足等问题。

另一方面, 以往的研究通常利用单一金属构建磁性 MOFs 材料, 例如以对苯二甲酸 (H<sub>2</sub>BDC) 为配体与金属 Co、Fe、Ni 构建的单一金属 MOFs 材料在低温下表现出磁性<sup>[19, 20]</sup>。金属的种类和配位模式可调控 MOFs 材料的晶格几何构型、维度和电子结构。近年来, 混合金属 MOFs (即框架结构中至少含有两种不同金

属离子作为节点的 MOFs) 为设计磁性 MOFs 提供了新的思路<sup>[21-25]</sup>。在同一框架结构中引入不同顺磁性金属离子作为节点构建 MOFs, 不仅能够有效提升 MOFs 的稳定性, 还能实现其磁学性能的精准调控<sup>[26]</sup>。目前, 混合金属 MOFs 性能是否不同于其单母体金属 MOFs, 以及不同的混合金属离子能否有效调控 MOFs 磁性仍有待进一步研究<sup>[27, 28]</sup>。

本文以金属簇-对苯二甲酸 (BDC) 配体构建的三维 MOF-5 为基底, 通过溶剂热法制备 Co-BDC、Fe-BDC 及  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{-BDC}$  ( $x=0.1, 0.5$ ) 混合金属 MOF 材料。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、超导量子干涉仪 (SQUID) 等表征材料的结晶性、形貌和磁学性质。XRD 结果表明所制备的 MOF 材料具备结晶有序性, 磁测量表明 Co 掺杂可有效增强 Fe-BDC 材料的矫顽力和饱和磁化强度。基于实验结果, 本文提出有序掺杂模型, 并采用第一性原理计算探究了 Co 掺杂调控 Fe-BDC 磁性的可能机制, 为 MOF 材料的磁性调控提供理论与实验参考。

## 2 研究方法

### 2.1 实验方案

样品制备: 采用溶剂热法制备磁性 MOF 材料  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{-BDC}$  ( $x=0, 0.1, 0.5, 1$ )。具体制备方案如下: 先将 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、去离子水、乙醇按 16:1:1 的体积比配置成混合试剂 (9 mL), 再依次在混合试剂中加入  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.09 mmol)、 $\text{H}_2\text{BDC}$  (0.09 mmol)、三乙胺 (0.2 mL)。之后, 将上述溶液磁力搅拌 20 小时 (室温), 形成沉淀物。最后, 用甲醇离心洗涤沉淀物, 并于真空干燥箱中干燥 (温度为  $60^\circ\text{C}$ ), 获得 Co-BDC 或 Fe-BDC 样品。对于 Co 掺杂 Fe-BDC 样品, 即  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{-BDC}$  ( $x=0.1, 0.5$ ), 只需将  $x$  mL  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $1-x$  mL  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.09 mmol) 替代  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 采用同样的

制备方法即可获得特定组分的  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{-BDC}$  样品。

样品表征：使用 X-射线衍射仪 (XRD, Rigaku Miniflex 600) 表征样品的结晶有序性。使用 X 射线光电子能谱技术 (XPS) 分析样品中金属元素的价态。使用扫描电子显微镜 (SEM, MIRA LMS) 表征样品的表面形貌。使用超导量子干涉仪 (SQUID, MPMS3) 和综合物性测量系统 (Quantum Design, DynaCool) 表征样品的静磁性能。

## 2.2 理论计算方法

基于广义梯度近似 (GGA) 方法, 采用仿真软件包 (VASP) 进行第一性原理计算。计算中, Co 原子的价电子轨道为  $3d$  和  $4s$ , Fe 原子的价电子轨道为  $3d$  和  $4s$ , C 原子的价电子轨道为  $2s$  和  $2p$ , H 原子的价电子轨道为  $1s$ , O 原子的价电子轨道为  $2s$  和  $2p$ 。使用  $2 \times 1 \times 1$   $\text{CoFeO}_{10}\text{C}_{16}\text{H}_8$  超晶格 (含 44 个原子) 来构建磁结构。为了避免 GGA 函数低估带隙的问题, 应用 GGA+U (Fe 的  $U_{\text{eff}}=5.0$  eV, Co 的  $U_{\text{eff}}=3.32$  eV), 其中截止能量为 500 eV。采用以  $\Gamma$  为中心 k 的网格。弛豫能量的收敛标准设定为  $10^{-5}$  eV。模拟计算中, 完全弛豫原子位置, 直到每个原子上的最大相互作用力小于  $10^{-3}$  eV/Å。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构形貌分析

图 1 (a) 为 M-BDC 晶体结构的示意图, 其中 M 为 Co 或 Fe 原子。Co-BDC 和 Fe-BDC 的晶体结构与 Ni-BDC 相同 ( $C2/m$  空间群)。每个 M (Co, Fe) 原子由来自  $\text{BDC}^{2-}$  配体 (对苯二甲酸配体) 或羟基的六个氧原子八面体配位, 钴基/铁基伪八面体在晶格平面 (200) 上进一步边/角连接, 被  $\text{BDC}^{2-}$  配体分离, 从而形成钴或铁氧层。图 1 (b) 展示了 Co-BDC、Fe-BDC、 $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  样品的 XRD 图谱。Co-BDC、Fe-BDC、 $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  样品在  $8.9^\circ$ 、 $14.9^\circ$ 、 $15.7^\circ$ 、 $17.9^\circ$  存

在清晰的衍射峰。这些衍射峰与模拟 Co-BDC (Fe-BDC) 的 X 射线衍射峰匹配, 分别对应 (200) 和 (400) 晶面。XRD 结果表明制备的样品具有良好的结晶有序性。图 1 (c) 和 1 (d) 分别为  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ -BDC 和  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ -BDC 样品中 Co 原子的 XPS 图谱。从图 1 (c) 可以看出, 781.2 eV 和 781.5 eV 的特征峰对应 Co 的 2p 轨道, 与二价氧化态 Co 的结合能峰位 (780.0-782.5 eV) 一致。图 1 (d) 中, 785.3 eV 的高峰对应于  $\text{Co}^{2+}$  的强卫星峰, 表明  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ -BDC 样品中 Co 处于氧化配位状态, 而非金属态。上述 XPS 图谱结果表明制备的  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ -BDC 和  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ -BDC 样品没有金属 Co 颗粒析出。为了验证  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ -BDC ( $x=0.1, 0.5$ ) 中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  掺杂比例, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 测定其中 Fe 元素与 Co 元素的质量分数比, 如表 1 所示。根据质量分数, 计算可得  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ -BDC 样品中 Co: Fe 的摩尔比约为 1.002,  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ -BDC 样品中 Co: Fe 的摩尔比约为 0.124。

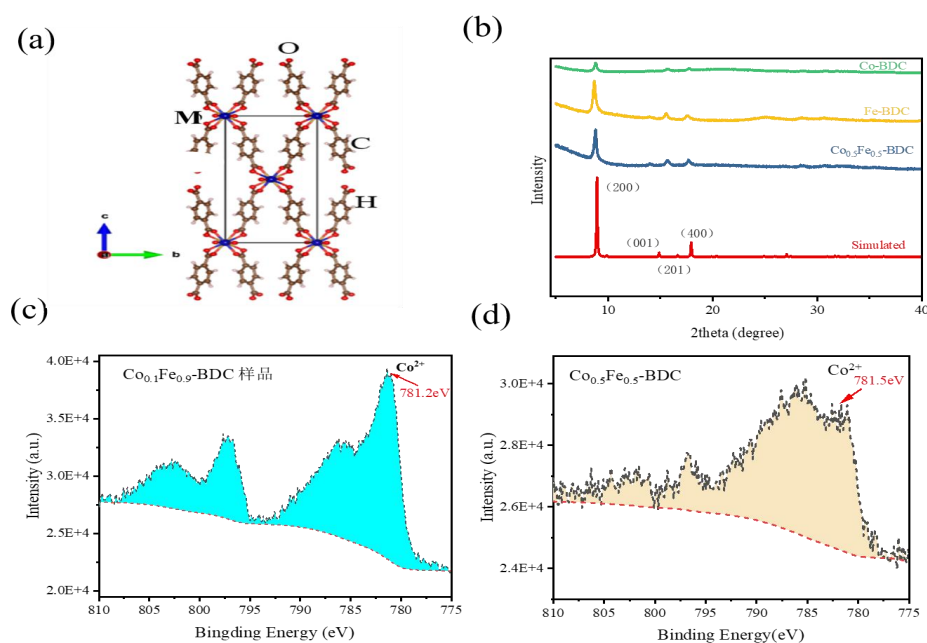


图 1 (a) M-BDC 晶体结构示意图, 其中 M 为 Co 或 Fe 原子, C 为碳原子, O 为氧原子, H 为氢原子; (b) Co-BDC、Fe-BDC、 $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ -BDC 样品的 XRD 图谱; (c) - (d)  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ -BDC 和  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ -BDC 样品中 Co 原子 (2p 轨道) 的 XPS 图谱

Figure 1 (a) Schematic illustration of the crystal structure of M-BDC, where M represents Co or Fe atoms, C represents carbon atoms, O represents oxygen atoms, and H represents hydrogen atoms. (b) XRD patterns of Co-BDC, Fe-BDC, and  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ -BDC samples. (c)–(d) XPS spectra of Co atoms ( $2p$  orbital) in  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$  and  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ -BDC samples.

表 1  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ -BDC ( $x=0.1, 0.5$ ) 样品 Fe、Co 含量质量分数比

Table 1 Mass fraction ratio of Fe and Co content in  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ -BDC ( $x = 0.1, 0.5$ ) samples

样品编号	取样质量/g	定容体积/ml	所测元素	质量分数%
1# $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ -BDC	0.0151	25	Co	10.71
2# $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ -BDC	0.0093	25	Co	2.77
3# $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ -BDC	0.0151	25	Fe	10.37
4# $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}$ -BDC	0.0093	25	Fe	21.96

图 2 展示了 Co-BDC、Fe-BDC、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ -BDC ( $x=0.1, 0.5$ ) 样品的表面形貌。Co-BDC 样品呈现为片状堆积结构 (图 2 (a))，片状样品的尺寸可达微米。与之对比，Fe-BDC 表现为亚微米片状结构 (图 2 (b))，并伴有大量的纳米颗粒。由此可见，Co-BDC 和 Fe-BDC 尽管具有相同的晶体结构，其微观形貌却展现出较大的差异。在图 2 (c) 和 (d) 中，Co 掺杂样品  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ -BDC ( $x=0.1, 0.5$ ) 表现出与 Fe-BDC 相似的形貌。而且随着 Co 含量增加，Co 掺杂样品并未展现出显著的形貌变化。因此，上述 XRD、ICP 结果表明 Co 已成功引入 Fe-BDC 框架结构中，未观察到明显的 Co 基杂相析出，为 Co 在 Fe-BDC 晶格中的替代掺杂提供了间接的实验支持。

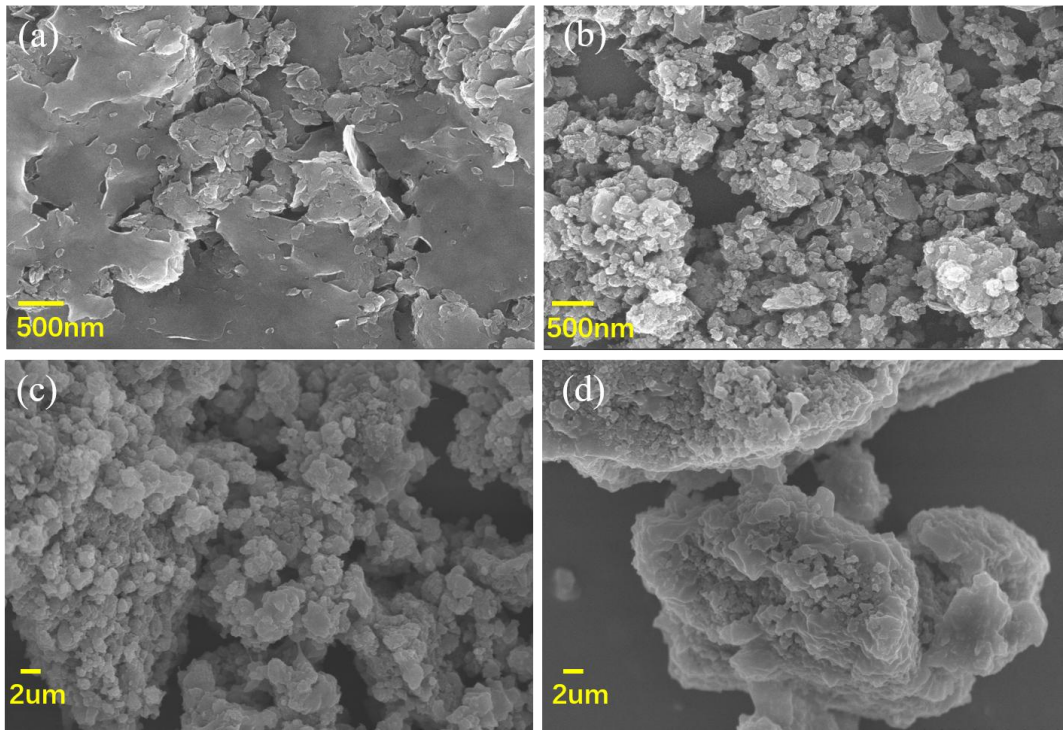


图 2 (a) - (d) 分别为 Co-BDC、Fe-BDC、Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>-BDC、Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>-BDC 的 SEM 图像

Figure 2 (a)-(d) SEM images of Co-BDC, Fe-BDC, Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>-BDC, and Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>-BDC samples, respectively.

### 3.2 磁学性质分析

图 3 呈现了 Co-BDC 和 Fe-BDC 样品在不同温度下的磁滞回线 (M-H 曲线) 和磁化强度-温度曲线 (M-T 曲线)。如图 3 (a) 中的 M-H 曲线所示, Co-BDC 样品在 2 K 时剩磁约 7.13 emu/g, 矫顽力  $H_c$  约高达 20 kOe, 表明 Co-BDC 在低温下具有强铁磁性。随着温度升高至 20 K, Co-BDC 样品的矫顽力仅约 20 Oe。当温度升高至 100 K 时, 其 M-H 曲线表现为线性, 表明 Co-BDC 转变为顺磁相。为进一步探究 Co-BDC 样品的静磁性质, 样品进行了加场冷却 (FC, 冷却场=1 kOe) 和零场冷却 (ZFC) 的 M-T 测试。如图 3 (b) 所示, 温度从 300 K 降低到 2 K 过程中, Co-BDC 的磁化强度首先随温度降低快速增大, 并在  $T_N=27$  K 附近达到峰值; 之后随温度降低快速减小。根据居里-外斯定律  $\chi=C/(T-\theta)$  (其中  $\chi$  为磁化率,  $C$  为居里常数,  $\theta$  为居里温度,  $T$  为绝对温度), 拟合可得  $C=6.18 \text{ emu}\cdot\text{Oe}^{-1}$

K,  $\theta = -64.5$  K, 表明 Co-BDC 样品在  $T_N = 27$  K 由顺磁相转变为反铁磁相。温度低于 10 K 后, 零场冷却与加场冷却的 M-T 曲线明显分开 (图 3 (b) 插图), 表明 Co-BDC 样品可能存在反铁磁性。Gupta 等人实验证实 Co-MOFs 中存在共线反铁磁性<sup>[19]</sup>, 本文中的 Co-BDC 样品在 10-26 K 范围内可能为共线反铁磁态。当温度低于 10 K 时, 反铁磁次晶格中的磁矩发生自旋倾斜, 因而 Co-BDC 样品表现为铁磁性。

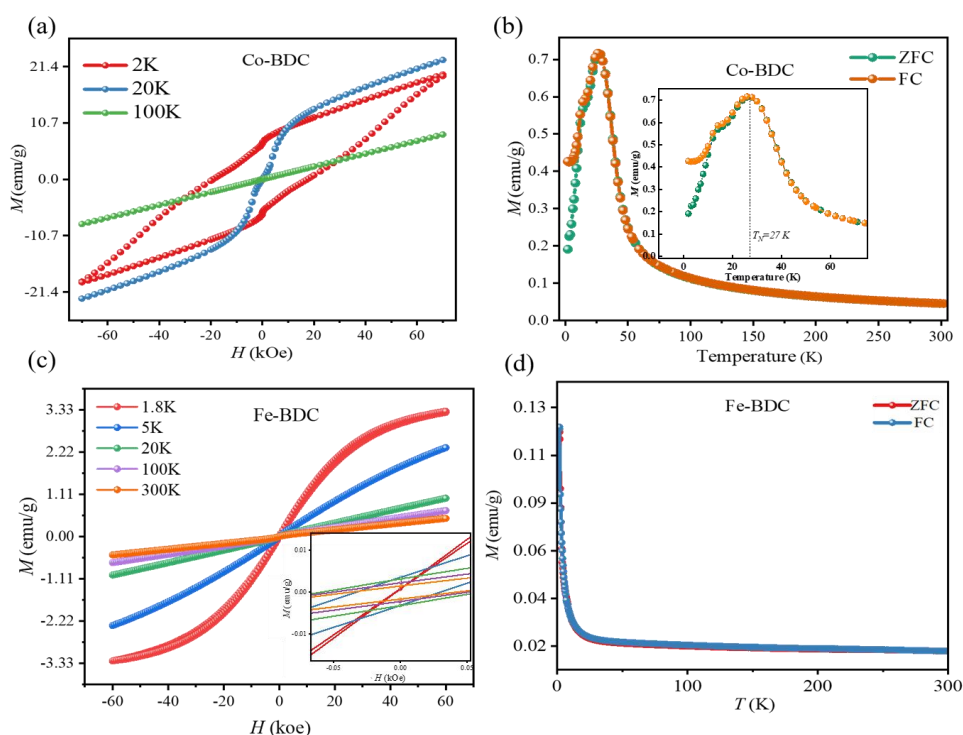


图 3 (a), (b) Co-BDC 的 M-H 曲线 (2 K、5 K、20 K、100 K、300 K) 及 ZFC/FC 曲线;

(c), (d) Fe-BDC 的 M-H 曲线 (1.8 K、5 K、20 K、100 K、300 K) 及 ZFC/FC 曲线

Figure 3 (a), (b) M-H curves (2 K, 5 K, 20 K, 100 K, 300 K) and ZFC/FC curves of Co-BDC ; (c),

(d) M-H curves (1.8 K, 5 K, 20 K, 100 K, 300 K) and ZFC/FC curves of Fe-BDC.

图 3 (c) 和图 3 (d) 分别展示了 Fe-BDC 样品的 M-H 曲线和 M-T 曲线。从图 3 (c) 可以看到, 1.8 K 时 Fe-BDC 的 M-H 曲线呈现为对称的“S”形, 剩磁约 0.0025 emu/g, 矫顽力仅约 500 Oe。随着温度升高至 20 K, Fe-BDC 的磁化强度迅速变小, 且随磁场表现为线性变化。图 3 (d) 的 M-T 曲线表明 Fe-BDC 样

品没有明显的磁性相变温度。上述结果暗示 Fe-BDC 样品在低温下可能呈现为很弱的短程铁磁性，随温度升高 Fe-BDC 迅速转变为顺磁性。

为了探究 Co 掺杂对 Fe-BDC 的磁性质的影响，本文研究了  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{-BDC}$  和  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  样品的磁性及其随温度的演变。图 4 展示了  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{-BDC}$  和  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  在不同温度下的 M-H 和 M-T 曲线。如图 4 (a) 所示，在 2 K 时， $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{-BDC}$  的矫顽力  $H_C \sim 793$  Oe，饱和磁化强度  $M_S \sim 18.45$  emu/g。因此， $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{-BDC}$  的矫顽力和磁化强度均显著高于未掺杂的 Fe-BDC (图 3 (c))，表明 Co 掺杂有效增强了 Fe-BDC 的磁性。然而，类似于 Fe-BDC， $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{-BDC}$  的磁性随着温度升高迅速变弱：20 K 时，在本文的实验测量精度内已观察不到矫顽力；100 K 时， $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{-BDC}$  表现为顺磁性。有趣的是，高浓度 Co 掺杂的  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  样品在低温下表现出强铁磁性。如图 4 (c) 所示，温度为 2 K 时， $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  的矫顽力  $H_C$  可达 3500 Oe (约为 Fe-BDC 的 7 倍)，剩磁约 2.88 emu/g。并且，其磁性可保持到 20 K。当温度升高至 100 K 时， $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  为顺磁性。

图 4 (b) 和 (d) 分别展示了  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{-BDC}$  和  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  样品的 M-T 曲线。从图中可以看到， $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{-BDC}$  没有明显的磁性相变温度。因此，尽管 Co 掺杂可有效增强 Fe-BDC 的磁性，但低浓度时不足以建立长程磁有序。对于高浓度 Co 掺杂的  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$ ，当温度从 300 K 降低到 2 K，其磁化强度从 50 K 开始迅速增强，在温度低于  $T_C=28$  K 后，磁化强度变化趋于平缓，如图 4 (d) 所示。值得注意的是，随着温度继续降低至 2 K， $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  的磁化强度从  $T_0=15$  K 开始急剧增强。结合图 4 (c) 和 (d)， $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  样品可能存在如下磁性态：(1) 当温度  $T < T_0$  时， $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  表现出铁磁性质；(2) 当温度  $T_0 < T < T_C$  时， $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  表现为弱铁磁态；(3) 当温度  $T > T_C$  时，热扰动导致磁矩排

列长程无序，材料转变为顺磁性。

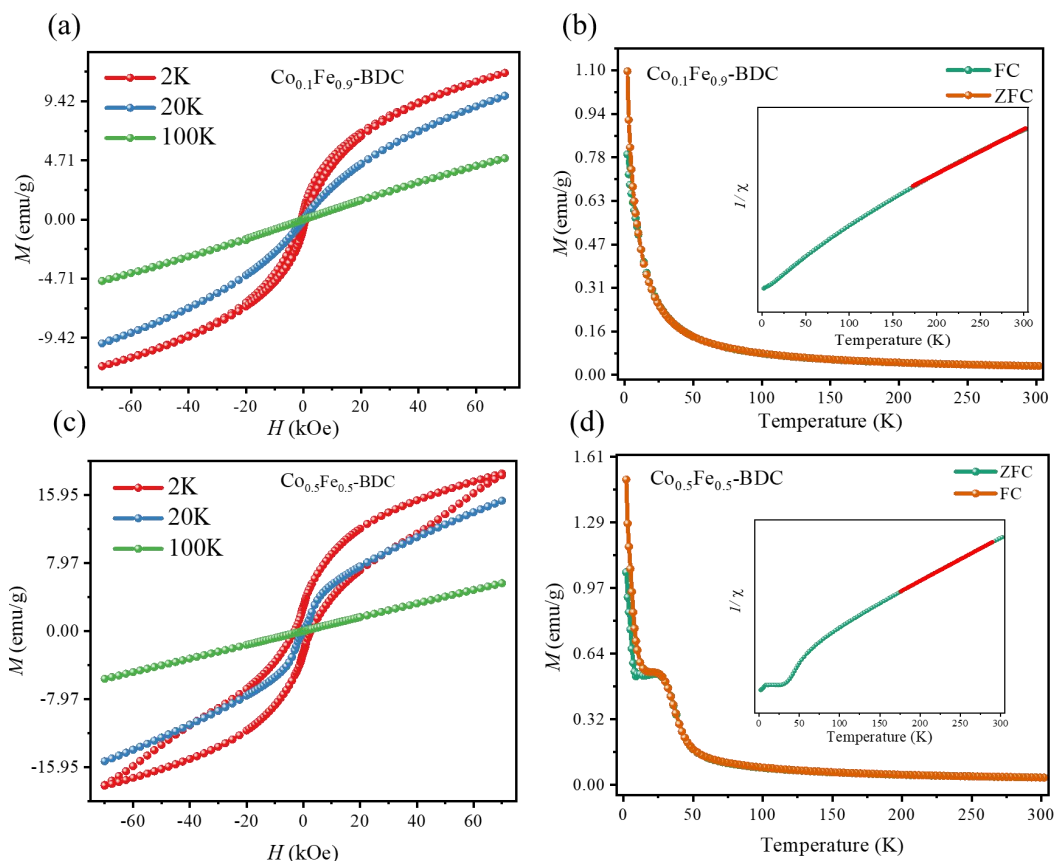


图 4 (a) , (b)  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{-BDC}$  的 M-H 曲线 (2 K、20 K、100 K) 和 ZFC/FC 曲线 (内嵌图  
为居里外斯拟合曲线) ; (c) , (d)  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  的 M-H 曲线 (2 K、20 K、100 K) 和  
ZFC/FC 曲线 (内嵌图为居里外斯拟合曲线)

Figure 4 (a), (b) M–H curves (2 K, 20 K, 100 K) and ZFC/FC curves of  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{-BDC}$  (inset:  
Curie–Weiss fitting curve); (c), (d) M–H curves (2 K, 20 K, 100 K) and ZFC/FC curves of  
 $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  (inset: Curie–Weiss fitting curve)

从上述结果可知，高浓度 Co 掺杂可显著增强 Fe-BDC 的磁性（饱和磁化强度、矫顽力），同时  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  还展现出不同于 Co-BDC 和 Fe-BDC 的磁性。如前所述，Co-BDC 与 Fe-BDC 具有相同的晶体结构，且  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的离子半径接近、配位环境相似，这为  $\text{Co}^{2+}$  替代  $\text{Fe}^{3+}$  提供了结构基础。然而，受限于 X 射线散射因子相近以及本文中表征手段的分辨率，我们尚无法从实验上直接区分

Co/Fe 原子在晶格中的排布方式（有序交替或随机分布）。本文利用 Co/Fe 有序交替排列模型, 探究混合金属体系中的磁交换相互作用机制, 以定性理解 Co-O-Fe 结构单元对磁性能增强的贡献: 一方面, 当 Co 与 Fe 原子在晶格中交替有序排列时,  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  之间能产生直接的磁交换相互作用。这种有序的磁矩分布可显著增强铁磁/亚铁磁相互作用。另一方面,  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的磁矩大小存在较大差异, 其与配体之间的交换作用强度不同, 进而导致磁相互作用的竞争。当然, 实际样品中可能存在一定程度的无序或短程有序。

### 3.3 能带结构分析

为了更深入地理解 Co 掺杂对 Fe-BDC 样品磁性的影响, 基于有序掺杂模型, 本文计算了  $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_{20}\text{C}_{32}\text{H}_{16}$  (即  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$ ) 的能带结构和态密度。计算中, 只考虑分子结构中的最近邻和次近邻磁交换相互作用, 交换耦合参数  $J_1$  和  $J_2$  反映出分子中 FM 和 AFM 态的交换能 (反映了未成对电子之间自旋之间的交换相互作用能)。由表 2 可见, 在  $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_{20}\text{C}_{32}\text{H}_{16}$  结构中, 最近邻与次近邻 Co 之间的磁相互作用强度是 Fe 原子之间的 4~5 倍; 并且 Co 原子之间的磁相互作用为正值, 表明 Co 在  $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_{20}\text{C}_{32}\text{H}_{16}$  的磁态上占主导作用, 分子中 Co 原子之间为铁磁耦合。

表 2  $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_{20}\text{C}_{32}\text{H}_{16}$  分子中 Fe、Co 原子交换积分系数表

Table 2 Exchange integral coefficients of Fe and Co atoms in the  $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_{20}\text{C}_{32}\text{H}_{16}$  molecule.

$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_{20}\text{C}_{32}\text{H}_{16}$	$J_1$ (meV)	$J_2$ (meV)
Fe	0.00531	0.00265
Co	0.02125	0.0106

图 5 展示了  $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_{20}\text{C}_{32}\text{H}_{16}$  分子中各原子的态密度分布和  $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_{20}\text{C}_{32}\text{H}_{16}$  分子的能带结构图。从态密度分布 (图 5 (a) -图 5 (d)) 可以看到, 在费米能级

附近, Co-*d* 轨道与 O-*p* 轨道存在显著的 *p-d* 自旋极化耦合; 根据 Goodenough-Kanamori 规则<sup>[29]</sup>, 该杂化效应使得 Co-O-Fe 呈现铁磁耦合; Co 离子 ( $3d^7$ ) 的未完全淬灭轨道角动量通过自旋-轨道耦合引入单离子各向异性, 定性解释了高浓度 Co 掺杂时,  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  的矫顽力显著增强至约  $3500 \text{ Oe}$ <sup>[30, 31]</sup>。

从磁相变热力学角度分析, 低浓度掺杂时 ( $x=0.1$ ),  $\text{Co}^{2+}$  离子随机孤立分布于 Fe-BDC 晶格中, 由于超交换作用的短程性, 被非磁性 BDC 配体隔离的  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  对无法建立长程磁有序, 仅表现为局域的磁极化子, 因而其 M-T 曲线无明确相变峰。当高浓度掺杂时 ( $x=0.5$ ),  $\text{Co}^{2+}$  在晶格中连接成长程磁有序。根据本文提出的有序模型,  $\text{Co}^{2+}$  与相邻  $\text{Fe}^{3+}$  构成了类似亚铁磁体的双次晶格结构。理论计算表明铁与钴原子的结合能分别为  $E_{\text{Fe}}=-4.54 \text{ eV}$  和  $E_{\text{Co}}=-4.35 \text{ eV}$ , 因而该结构具有热力学稳定性 ( $-5.8 \text{ eV/atom}$ ), 且 Co-Co 间的铁磁耦合主导了整个体系的磁硬化过程。上述有序掺杂模型和理论计算为 Co 掺杂导致 Fe-BDC 磁性能增强提供了可能的微观解释。

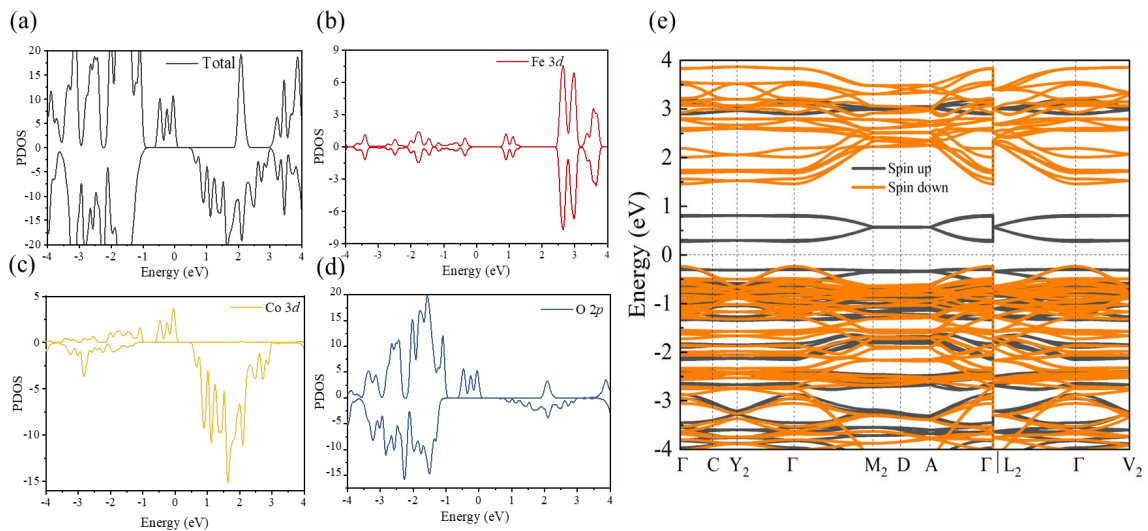


图 5 (a) - (d) Fe、Co、O 原子以及  $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_{20}\text{C}_{32}\text{H}_{16}$  分子中电子在费米能级附近的态密度分布图; (e)  $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_{20}\text{C}_{32}\text{H}_{16}$  的能带结构示意图

Figure 5 (a)-(d) Density of states (DOS) distributions of electrons near the Fermi level for Fe, Co, O atoms and the  $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_{20}\text{C}_{32}\text{H}_{16}$  molecule; (e) Schematic diagram of the band structure of  $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_{20}\text{C}_{32}\text{H}_{16}$ .

## 4 结 论

本研究通过调控 Co/Fe 比例制备了系列混合金属 MOF 材料, XRD、XPS 和 ICP 等结果表明 Co 成功掺入 Fe-BDC 框架且宏观分布均匀, 磁性测量表明 Co 掺杂有效调控 Fe-BDC 的磁性。基于有序掺杂模型, 理论计算表明 Co 与 Fe 在晶格中的有序分布及其与氧配体的轨道杂化是增强磁交换作用、实现长程铁磁有序的关键。但限于当前表征条件, 本文未能提供 Co/Fe 原子在晶格中排布方式的直接实验证据 (如 HAADF-STEM、EXAFS 等), “有序替代”模型作为近似仍有待更高分辨率的实验验证。

## 参考文献

- [1] Li X-G, Chen J, Wang X, Rao L, Zhou R, Yu F, Ma J 2024 *Adv. Colloid Interface Sci.* **324** 103092.
- [2] Ahmed A, Bezrukov A, Sensharma D, O'Malley C, Zaworotko M J, Tiana D, Papatriantafyllopoulou C 2025 *Molecules* **30** 1968.
- [3] Li Z, Shi Q, Dong X, Sun Y 2024 *Molecules* **29** 307.
- [4] Elenkova D, Dimitrova Y, Tsvetkov M, Morgenstern B, Milanova M, Todorovsky D, Zaharieva J 2024 *Molecules* **29** 3713.
- [5] 刘荣肇, 樊振军, 王浩成, 宁昊明, 米振宇, 刘广耀, 宋小会 2023 *物理学报* **72** 030201.
- [6] 王晓媛, 赵丰鹏, 王杰, 闫亚宾 2016 *物理学报* **65** 178105.
- [7] Benyettou F, Das G, Nair A R, Prakasam T, Shinde D B, Sharma S K, Whelan J,

- Lalatonne Y, Traboulsi H, Pasricha R 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 18782.
- [8] Feng Z, Li Y, Ma Y Q, An Y P, Dai X Q 2021 *Chin. Phys. B* **30** 97102.
- [9] Che Y, Lv H, Wu X, Yang J 2025 *J. Am. Chem. Soc.* **147** 14806.
- [10] Lowe B, Field B, Hellerstedt J, Ceddia J, Nourse H L, Powell B J, Medhekar N V, Schiffrin A 2024 *Nat. Commun.* **15** 3559.
- [11] Cheng D, He Y J, Liu S, Su N, Sun Y 2025 *Chin. Phys. B* **34** 67505.
- [12] Jiang S, Wang J, Yang G, Chen J, Li R, Fan X, Li Z 2026 *J. Am. Chem. Soc.* **2** 2481.
- [13] Liu A G, Chen Y, Chen Z T, Liang X H, Xia H X, Li B 2025 *Adv. Mater.* **37** e10964.
- [14] Mukoyoshi M, Maesato M, Kawaguchi S, Kubota Y, Cho K, Kitagawa Y, Kitagawa H 2022 *Inorg. Chem.* **61** 7226.
- [15] Muratovic S, Martinez V, Karadeniz B, Pajic D, Brekalo I, Arhangelskis M, Mazaj M, Mali G, Etter M, Friscic T 2022 *Inorg. Chem.* **61** 18181.
- [16] Huang M, Wang L, You W, Che R 2021 *Small* **17** 2101416.
- [17] Li Y-W, Liu S-J, Hu T-L, Bu X-H 2014 *Dalton Trans.* **43** 11470.
- [18] Li L, Li G, Ouyang W, Zhang Y, Zeng F, Liu C, Lin Z 2021 *Chem. Eng. J.* **420** 127609.
- [19] Gupta K, Dadwal A, Rana S, Jha P K, Jain A, Yusuf S, Joy P A, Ballav N 2018 *Inorg. Chem.* **57** 15044.
- [20] Kawamura A, Greenwood A R, Filatov A S, Gallagher A T, Galli G, Anderson J S 2017 *Inorg. Chem.* **56** 3349.
- [21] Fu Y, Xu L, Shen H, Yang H, Zhang F, Zhu W, Fan M 2016 *Chem. Eng. J.* **299**

135.

- [22] Dinca M, Long J R 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 11172.
- [23] Gao J, Qian X, Lin R B, Krishna R, Wu H, Zhou W, Chen B 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 4396.
- [24] White K A, Chengelis D A, Gogick K A, Stehman J, Rosi N L, Petoud S 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 18069.
- [25] Jesús F-S, Pablo S-C, Jorge G, Freek K, Miguel J, Joan C, Francesc L, Jorge P n, Catalina R-P r, Yves J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 15301.
- [26] Howe J D, Morelock C R, Jiao Y, Chapman K W, Walton K S, Sholl D S 2017 *Phys. Chem. C.* **121** 627.
- [27] Wang Y-Q, Yue Q, Qi Y, Wang K, Sun Q, Gao E-Q 2013 *Inorg. Chem.* **52** 4259.
- [28] Zeng M-H, Wang B, Wang X-Y, Zhang W-X, Chen X-M, Gao S 2006 *Inorg. Chem.* **45** 7069.
- [29] Goodenough J B 2008 *Scholarpedia* **3** 7382.
- [30] Afshariazar F, Morsali A 2025 *Chem. Soc. Rev* **54** 1318.
- [31] Thorarinsdottir A E, Harris T D 2020 *Chem. Rev* **120** 8716.

# Tuning Magnetic Properties of Fe-BDC Metal-Organic Frameworks via Co Doping \*

MAO Zhimin<sup>1) 4)#</sup> TANG Wei<sup>1) 2)#</sup> KANG Chenxu<sup>1)</sup> LONG youwen<sup>3)</sup> ZENG Yu-Jia<sup>1)†</sup>

1) (Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education and Guangdong Province, College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, P. R. China)

2) (School of Physics and Electronic Information Engineering, Tongren University, Tongren 554300)

3) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

4) (School of Automotive Engineering, XuanCheng Vocational & Technical college, Xuancheng 242099)

## Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) have attracted extensive research attention owing to their structural tunability and functional versatility. In particular, magnetic MOFs have emerged as promising candidates for spintronic applications recently. However, inherent challenges still remain for their practical applications, such as low magnetic transition temperature and small saturation magnetization. Herein, we propose a Co doping strategy to modulate the magnetic properties of Fe-based MOFs. A series of mixed metal MOF materials, namely  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{-BDC}$  ( $x = 0, 0.1, 0.5, 1$ ), were synthesized on the MOF-5 framework using a solvothermal method. X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy results verify the well-defined crystalline structure of the obtained  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{-BDC}$  samples. Scanning electron microscopy images reveal distinct morphological differences between Co-BDC and Fe-BDC, while the doped samples ( $x = 0.1, 0.5$ ) exhibit morphologies similar to the Fe-BDC. The magnetic performances of all samples were systematically measured from 300 K to 2 K. Magnetic hysteresis loops and temperature-dependent magnetization curves demonstrate that Co-BDC undergoes a magnetic phase transition at 27 K and exhibits spin-canted antiferromagnetism at low temperatures, whereas Fe-BDC presents weak ferromagnetism at low

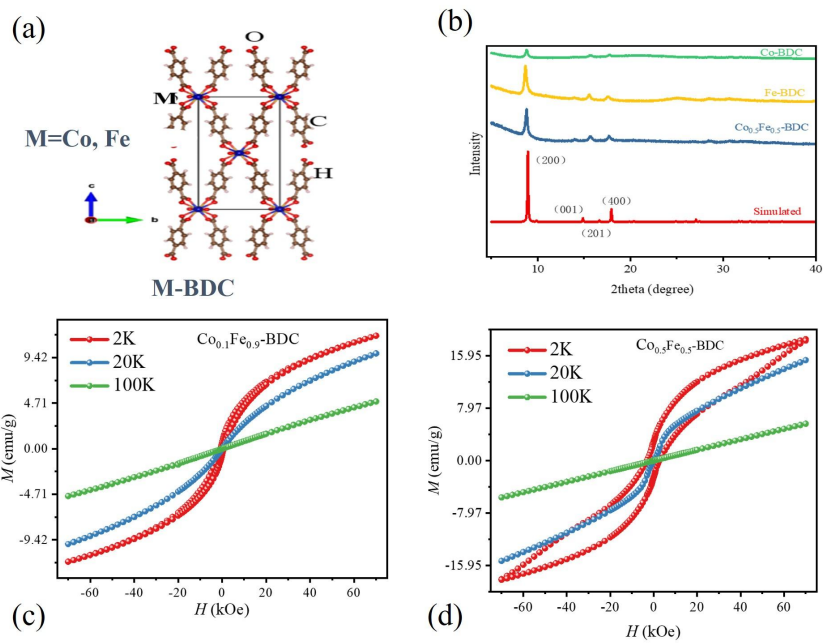
temperature. Notably, Co doping is proven to effectively enhance the coercivity and saturation magnetization of Fe-BDC. Particularly, the  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-BDC}$  exhibits prominent ferromagnetic behavior at low temperatures. Based on experimental results, an ordered substitution model is proposed, in which ordered alternating stacking of Co and Fe ions is present in  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{-BDC}$ . First-principles calculations further suggest the formation of local short-range ordered Co/Fe atomic arrangement. A strong  $p$ - $d$  spin-polarization coupling is shown between the Co  $3d$  and O  $2p$  orbitals. Moreover, high-concentration Co doping induces long-range magnetic ordering. This work reveals the magnetic enhancement mechanism of mixed-metal MOFs and provides a feasible strategy for the design of magnetic MOF materials for spintronics.

**Keywords:** metal-organic frameworks, magnetism, MOF-5, Co doping, Fe-BDC

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52273298, 12564018), the Shenzhen Science and Technology Program (Grant Nos. JCYJ20220818100204010, JCYJ20220818100008016) and Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics (2025BNLCMPKF006).

† Corresponding author. E-mail: yjzeng@szu.edu.cn



图文摘要