

# 锌离子掺杂钴基金属有机材料 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{HCOO})_3$ 中的低温反常磁现象\*

刘荣肇<sup>1)</sup> 樊振军<sup>1)†</sup> 王浩成<sup>1)</sup> 宁昊明<sup>1)</sup>  
米振宇<sup>2)</sup> 刘广耀<sup>3)4)</sup> 宋小会<sup>2)‡</sup>

1) (中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083)

2) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

3) (中国地质大学(北京)科学研究院, 北京 100083)

4) (中国地质大学(北京), 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083)

(2022年9月7日收到; 2022年11月7日收到修改稿)

金属有机框架材料(MOFs)是一种有机配体桥接金属离子组成的新型无机-有机杂化多孔材料,它具有功能可调、稳定性好以及多孔性等特点,受到人们的广泛关注.本文利用水热法制备了高质量的锌离子掺杂的钴基  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{HCOO})_3$  单晶样品 ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ).单晶衍射、摇摆曲线、能量色散X射线光谱的实验结果表明,锌离子均匀掺杂进了钴基金属有机框架材料中,没有出现局部团簇等现象.低温场冷曲线和比热曲线的测量结果表明,非磁锌离子的掺杂减弱了Co基MOFs材料中Co离子之间的长程反铁磁相互作用,使得Co-MOF的反铁磁相变温度由纯钴的15 K变为14.2 K ( $x = 0.1$ ), 12.8 K ( $x = 0.2$ ).通过对掺杂样品低温下的磁滞回线的细致研究发现,掺杂样品相对于纯钴样品在低温下具有更大的磁滞损耗和矫顽场.相比于纯钴样品450 Oe ( $1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$ )的矫顽场,掺杂样品的矫顽场最高达到3600 Oe,并且磁滞面积也为纯钴样品的3倍以上.另一方面,在  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  样品的磁滞回线上发现一系列台阶,这一台阶现象随着温度升高而逐渐消失,类似于单分子磁体的量子隧穿现象.以往研究表明,在这一类钙钛矿结构的金属有机骨架材料中,存在长程磁相互作用和磁单离子行为的竞争.我们认为非磁锌离子的掺杂减弱了Co离子之间的长程相互作用,使得Co离子在低温下显示出量子隧穿引起的台阶效应.

**关键词:** 金属有机框架, 反铁磁相变, 量子隧穿

**PACS:** 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221761

## 1 引言

金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)由有机配体桥接金属离子组成,其在气体储存、催化、发光器件以及锂电池负极等方面具有

巨大应用潜力<sup>[1-4]</sup>.特别是,可以使用不同的有机配体和金属离子对MOFs材料进行调节,使其具有铁电性<sup>[5-7]</sup>、铁磁性<sup>[8-11]</sup>和多铁性<sup>[12-16]</sup>等性质.其中,具有类钙钛矿  $ABX_3$  结构的金属有机骨架材料,由于A位,B位元素的可调性和多样性,使得人们更容易设计和调控其物理和化学性质.近些

\* 国家自然科学基金(批准号:11674376)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fanzj@cugb.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xhsong@iphy.ac.cn

年来, 在这类结构中相继发现了铁电、反铁电、共振量子铁电效应等新奇的物理现象<sup>[17–20]</sup>, 为深入研究电磁相互作用机理和实现人为控制提供了很好的研究平台.

在具有类钙钛矿  $ABX_3$  结构的  $[(CH_3)_2NH_2]Me(HCOO)_3$  (DMMeF) 金属有机骨架材料体系中,  $B$  位的金属阳离子, 与  $X$  位的有机功能团 ( $HCOO^-$ ) 通过共价或离子-共价互连形成  $BX_3$  长程有序框架结构.  $A$  位的  $[(CH_3)_2NH_2]^+$  (DMA<sup>+</sup>) 阳离子位于框架结构的中心, 如图 1(a) 所示.  $A$  位的氮原子在 3 个有效位置上等效分布, 室温下无序的 DMA<sup>+</sup> 在低温下通过氢键与框架结构链接变得有序, 产生结构相变. 以往的研究表明, 锰基 MOFs 在 160 K 附近发生结构相变引起顺电-铁电相变<sup>[12]</sup>, 钴基 MOFs 发生这一相变的温度为 157 K<sup>[11]</sup>. 2004 年, Wang 等<sup>[21]</sup> 合成并研究了金属有机骨架材料  $[(CH_3)_2NH_2]Me(HCOO)_3$  ( $Me = Mn, Co, Ni$ ) 在更低温度下的磁性, 发现它们分别在 8.5 K, 14.9 K, 35.6 K 发生了顺磁-反铁磁相变. 田英等<sup>[22]</sup> 对铁基 MOFs 材料在低温下的磁学性质进行了详细研究, 发现在这一铁基体系中同时存在长程关联的反铁磁有序和孤立的单离子量子磁体, 低温下表现出一系列奇特的磁现象. 本文在 Co 基 MOFs 体系中掺入非磁的锌离子, 制备了不同掺杂比例的  $[(CH_3)_2NH_2]Co_xZn_{1-x}(HCOO)_3$  单晶样品, 对其低温下的反常磁现象进行了系统的分析. 通过对磁性钴离子框架结构中掺入非磁的锌离子, 有效地改变了钴离子之间的反铁磁耦合强度, 进而对其低温的磁学行为产生了影响, 这一研究为系统分析这一体系的磁电耦合机理, 实现人为调控奠定了基础.

## 2 实验部分

### 2.1 $[(CH_3)_2NH_2]Co_xZn_{1-x}(HCOO)_3$ 单晶合成

钴掺杂  $[(CH_3)_2NH_2]Co_xZn_{1-x}(HCOO)_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 单晶样品应用溶剂热法合成, 将  $(2.5-x)$  mmol  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $x$  mmol 无水  $ZnCl_2$ , 7.5 mmol  $NaCOOH \cdot 2H_2O$  和 2.5 mmol  $DMA \cdot HCl$  溶解在 20 mL DMF 溶液、20 mL 去离子水的混合溶液中. 完全溶解后置于高压反应釜中高温 (140 °C) 反应三天, 静置冷却至室温后, 将上清液缓慢倒至玻璃烧杯中, 在室温下静置 3 到 7 天后有

方形晶体析出.

### 2.2 样品表征与测量

单晶衍射测试使用 Bruker D8 Venture 衍射仪进行数据收集, 辐射源为  $Mo-K\alpha$  射线, 波长  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , 温度分别为室温和 150 K. 扫描电子显微镜 (SEM) 图和能谱分析 (EDS) 测量由日立 SU5000 扫描电子显微镜测试系统完成, 比热测量使用美国 Quantum Design 公司的 PPMS 系统完成, 测试温度分别为 5–25 K 和 145–170 K, 每 0.5 K 记录一个扫描点. 低温磁性测量由 Quantum Design 公司的 SQUID-VSM 磁学测量系统完成.

## 3 结果与讨论

图 1(b) 所示为  $DMCo_{0.9}Zn_{0.1}F$  样品的单晶摇摆曲线. 从图 1(b) 可以看出, 单晶样品是沿着 (012) 面一层层结晶长大的. 图 1(b) 插图所示是样品的实物图片, 样品是规则的方形晶体, 表面光滑, 颜色均匀. 表 1 所列为  $DMCo_{0.9}Zn_{0.1}F$  单晶样品在室温和 150 K 时的单晶四圆衍射结果. 这里  $\alpha, \beta, \gamma$  是  $a, b, c$  三个方向之间的夹角;  $Z$  是配位数;  $F(000)$  是单胞中电子的数目;  $h_{\min, \max}, k_{\min, \max}, l_{\min, \max}$  是不同方向的最小和最大衍射的指标;  $R$  为残差因子;  $wR_2$  是加权重的残差因子;  $I$  是衍射强度,  $I > 2\sigma(I)$  是判断可观测点的标准;  $F^2$  是结构因子的平方值. 室温下样品是具有中心对称的  $R\bar{3}c$  空间群结构, 晶体结构中的金属阳离子通过甲酸桥与六个相邻的金属阳离子进行连接, 形成框架结构. DMA<sup>+</sup> 阳离子位于金属甲酸盐框架内的空腔中, 并与甲酸盐离子形成  $N-H \cdots O$  氢键. 在 150 K 时晶体结构变为非中心对称的  $Cc$  结构, 这是因为 DMA<sup>+</sup> 中的 N 原子由无序变有序引起的结构相变, 与以往文献的结果一致<sup>[23]</sup>. 由单晶衍射实验获得的不同掺杂比例样品的晶格常数见补充材料表 S1 (online). 纯钴的晶格常数为  $a = 8.2062 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.2062 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.2960 \text{ \AA}$ . 通过对比分析, 掺杂锌离子后, 晶胞参数  $a$  和  $b$  减小,  $c$  增大, 但变化比例较小, 符合锌离子和钴离子的离子半径相似的预期, 随着掺杂比例提高, 晶胞参数逐渐减小.

$DMCo_{0.8}Zn_{0.2}F$  样品的 SEM 元素形貌图 (见补充材料图 S1 (online)) 的结果表明, 锌离子均匀

掺杂在 Co 基 MOFs 样品中, 没有团簇和聚集现象发生. EDS 元素分析的结果表明, 实际 Zn 离子的掺杂浓度小于其名义掺杂浓度 (见补充材料表 S2 (online) 所列). 为了方便起见, 仍然用名义比例表

示掺杂样品. 在制备生长不同掺杂浓度的样品时发现, 越高掺杂浓度的样品, 结晶颗粒越小, 以至于不能结晶. 所以研究了名义比例  $x = 0.5$  以下的单晶样品在低温下的磁学性质.

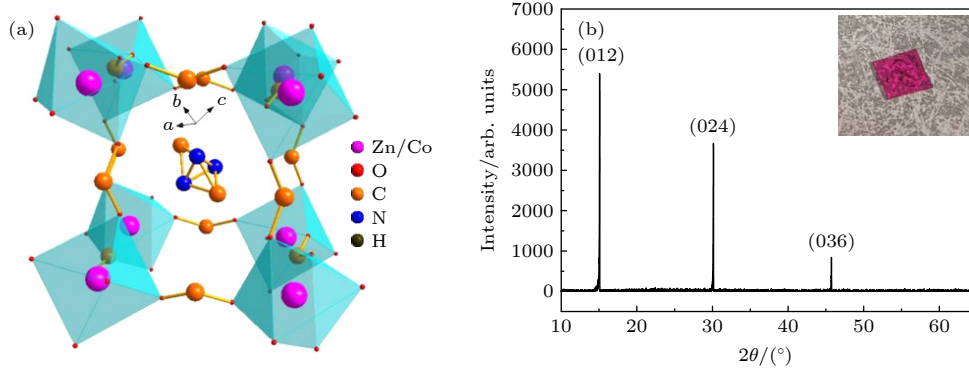


图 1 (a) 类钙钛矿型结构  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2]\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{HOOC})_3$  的晶体框架; (b)  $\text{DMC}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  单晶样品的摇摆曲线, 插图所示为单晶样品的实物图

Fig. 1. (a) Crystal framework diagram of the perovskite-like structure  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2]\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{HOOC})_3$ ; (b) rocking curve of the  $\text{DMC}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  single crystal sample, the inset shows the single crystal physical map of the sample.

表 1 室温和 150 K 温度下,  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2]\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}(\text{HOOC})_3$  单晶四圆衍射结果

Table 1. Unit cell parameters obtained by single crystal X-ray diffraction analysis of  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2]\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}(\text{HOOC})_3$  at room temperature and 150 K.

参数	取值	
Temperature/K	275	150
Formula weight/(g·mol <sup>-1</sup> )	232.66	240.72
Crystal system	Trigonal	Monoclinic
Space group	$R\bar{3}c$	$C1c1$
$a/\text{Å}$	8.158(3)	14.143(2)
$b/\text{Å}$	8.158(3)	8.1739(13)
$c/\text{Å}$	22.168(9)	8.7634(14)
$\alpha/(\text{°})$	90	90
$\beta/(\text{°})$	90	122.365
$\gamma/(\text{°})$	120	90
$Z$	6	4
Volume/ $\text{Å}^3$	1277.7(10)	855.7(2)
$F(000)$	692	493
$h_{\min, \max}$	-10, 10	-18, 18
$k_{\min, \max}$	-10, 10	-10, 10
$l_{\min, \max}$	-29, 29	-9, 11
Reflection collected	5016	3639
Independent reflections	359 [ $R(\text{int}) = 0.0570$ ]	1600 [ $R(\text{int}) = 0.0490$ ]
Data/restraints/parameters	359/0/27	1600/10/126
$R_{(\text{reflections})}$	0.0200(337)	0.0538(1562)
$wR_{2(\text{reflections})}$	0.0530(359)	0.1425(1600)
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0200, wR_2 = 0.0528$	$R_1 = 0.0538, wR_2 = 0.1421$
Final $R$ indices [all data]	$R_1 = 0.0209, wR_2 = 0.0530$	$R_1 = 0.0543, wR_2 = 0.1424$
Goodness-of-fit on $F^2$	1.188	1.137

图 2(a) 所示为不同掺杂比例样品在 0.1 T 的外加磁场下, 磁化强度随温度的变化曲线. 随着温度的降低, 磁化强度在低温下突然增大, 这里对应了低温下的顺磁和反铁磁的相变. 从图 2(a) 可以看到, 随着锌离子掺杂浓度的提高, 反铁磁的相变温度逐渐变低, 由  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  样品的 14.5 K 减小为  $\text{DMCo}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{F}$  样品的 9 K. 这一实验结果表明, 非磁 Zn 离子的掺杂有效减弱了样品中磁性 Co 离子之间的长程反铁磁相互作用.  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  单晶样品在不同磁场强度下比热随温度的变化曲线如图 2(b) 所示, 可以看到样品在 14 K 附近发生二级相变, 这一相变温度随着磁场的增加向低温移动, 说明这一相变为反铁磁相变, 磁场的增加抑制了体系反铁磁相变的发生. 图 2(b) 插图所示为样品在高温下的比热曲线, 从图中看到, 样品在 156 K 附近发生了相变, 这一相变温度不随磁场的增加

而改变, 对应这一材料在高温下的结构相变, 与文献 [11] 的结果相一致.

图 3(a) 所示为  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  单晶样品在不同磁场下场冷 (field-cooling, FC) 和零场冷 (zero field-cooling, ZFC) 曲线. 从图 3(a) 可以看到, 在 14.5 K 时, 场冷曲线中由于反铁磁相变引起了磁矩的反常增加, 这一转变温度不随外加磁场的增加而改变. 但在更低的温度下, 场冷零场冷曲线出现了分叉现象, 并且这一分叉温度随着磁场的增加向更低的温度转变. 这种随着温度的降低磁化强度减小的现象, 与单分子或者单离子磁体中出现的阻塞现象相类似, 这一现象表明样品在更低温度下, 产生了磁性相分离, 表现出了单个磁性离子自旋反转的低温阻塞现象. 我们注意到 Co 基体系低温下的场冷零场冷曲线与田英等 [22] 在铁基体系上的低温行为有些不同. 与铁基样品低温下 ZFC 曲线在更

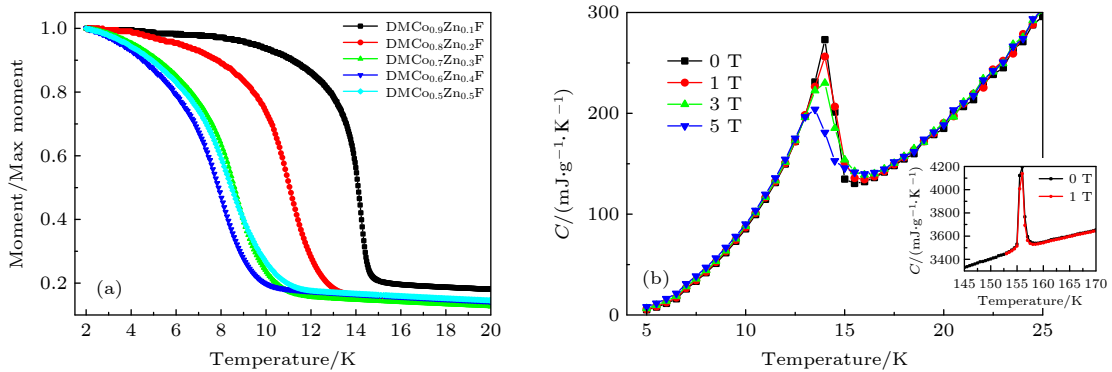


图 2 (a) 不同掺杂比例样品在 0.1 T 磁场下的场冷曲线; (b) 不同磁场强度下  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  样品比热随温度的变化曲线

Fig. 2. (a) Field cooling curves of samples with different doping ratios under 0.1 T magnetic field; (b) variation curves of specific heat with temperature for  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  sample under different magnetic fields.

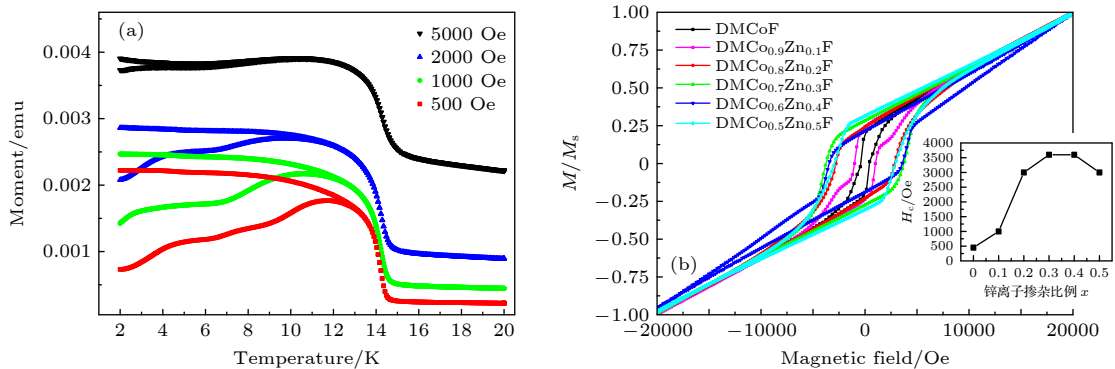


图 3 (a)  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  单晶样品在不同磁场下的场冷和零场冷曲线 ( $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{m}^2$ ); (b) 不同掺杂比例样品在 1.8 K 的磁滞回线, 掺杂比例分别为  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ , 插图所示为由磁滞回线得到的矫顽场大小  $H_c$  随掺杂比例的变化曲线

Fig. 3. (a) Field-cooling and zero-field-cooling curves of  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  single crystal samples under different magnetic fields; (b) magnetic hysteresis loops of samples with different doping ratios at 1.8 K, and the doping ratios are  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ . The inset in panel (b) shows the change curve of the coercive field size obtained from the hysteresis loop with the doping ratio.

低的温度下变平的行为不同,  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  样品 ZFC 曲线在低温下随着温度的进一步降低, 磁化强度先升高后降低, 表现出了复杂的行为.

进一步研究了不同掺杂比例样品在阻塞温度以下 (1.8 K) 的磁化强度随磁场的变化曲线 (如图 3(b) 所示, 为了便于比较, 对样品的磁化强度进行了归一化处理,  $M$  为磁矩大小;  $M_s$  为到饱和场时磁矩的大小, 这里取 2 T 时的磁矩大小为饱和磁矩  $M_s$ ). 从样品的磁滞回线曲线上可以看到, 在高场下磁化强度随着磁场的增加线性增加, 表现为反铁磁的特征, 而在低场下显示出明显的磁滞. 细致分析不同掺杂比例样品在低场下磁滞回线发现, 掺了非磁锌离子的 Co 基 MOFs 样品相比于纯钴样品反而具有更大的磁滞和矫顽场. 图 3(b) 插图所示为矫顽场随 Zn 离子掺杂比例变化的曲线, 可以看到, 纯钴样品的矫顽场为 450 Oe (1 Oe =  $10^3/(4\pi)$  A/m), Zn 离子掺杂 10% 时, 矫顽场为 1000 Oe, Zn 离子掺杂 20%—30% 时, 其矫顽场达到 3600 Oe, 其磁滞面积是纯钴未掺杂样品磁滞面积的 3 倍. 我们认为这一反常磁现象有可能是由于非磁掺杂减弱了 Co 离子之间的长程反铁磁相互作用, 从而使得单个 Co 离子的磁性各向异性效应引起了这一磁滞现象.

另外, 在  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  样品的低温磁滞曲线上, 发现磁化强度在某些磁场下出现台阶状的突变, 这一现象类似于单分子磁体在低温下磁量子隧穿引起的台阶效应.  $\text{Mn}_{12}$  单分子磁体在低温下的磁滞回线上, 由于量子共振隧穿效应, 其宏观磁化强度会随着外加磁场的变化等间隔地出现台阶, 台

阶效应被认为是分子磁体表现宏观量子效应的最直接证据<sup>[24]</sup>. 我们详细地研究了  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  样品在不同温度下的磁滞回线 (图 4(a)), 可以看到, 在 2.1 K 温度以下, 磁滞回线的形状几乎不随温度的升高而改变, 在 8 K 时仍能看到磁化强度的台阶行为, 这一台阶行为在 12 K 时消失, 这与图 3(a) 中场冷和零场冷曲线在 12 K 时分叉的结果相一致, 类似于单分子磁体低温下的磁量子行为. 图 4(b) 为  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  样品在 1.8 K 温度下, 扣除反铁磁背底后的磁滞回线, 可以看到磁滞回线上有明显的台阶行为. 对磁滞回线进行微分可以看到在  $\pm 0.1$  T 和  $\pm 0.32$  T 附近有共振峰, 这与单分子或单离子磁体低温下量子共振隧穿行为一致.

掺锌之后钴基金属有机骨架材料  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HCOO})_3$  在低温下表现的反常磁现象是与其特殊的框架结构和低温下离子之间的相互作用密切相关. 这一体系的样品, 在低温下都发生了长程反铁磁相互作用引起的反铁磁相变. 根据安德森超交换相互作用理论, 过渡金属磁性离子  $M$  之间被非磁性的配体原子  $L$  分开时, 不能产生直接交换作用, 一般是按照  $M-L-M$  的路径形成间接相互作用. 而在有机框架材料中, 田英等<sup>[22]</sup> 认为磁性离子之间通过有机链连接形成  $M-L-L-L-M$  路径的远距离超交换相互作用. 交换作用的强度依赖于交换路径 (exchange path) 的几何因子, 受到交换路径上键长和键角变化的影响. 在我们的钴基锌离子掺杂体系中, 锌掺杂之后的样品, 反铁磁相变温度明显变小, 表明非磁离子锌的掺杂有效地减弱了超长程磁交换相互作用. 由于这一体系中存在长程反

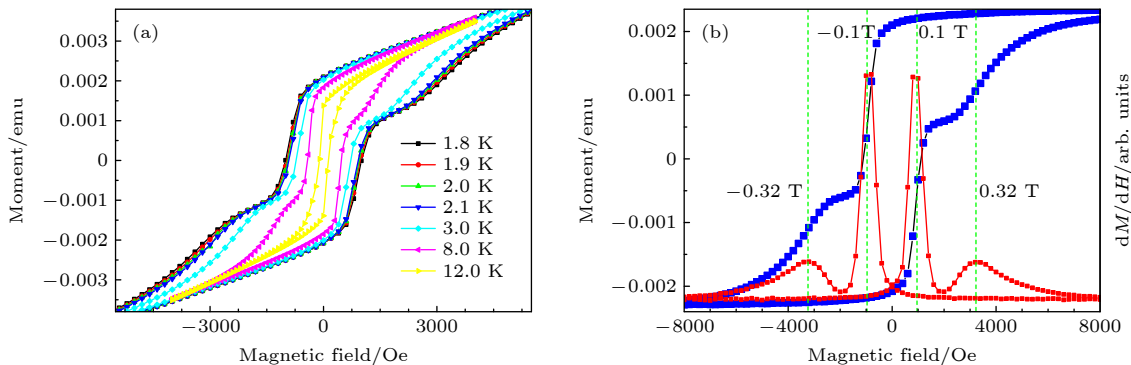


图 4 (a)  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  单晶样品在不同温度下的磁滞回线; (b)  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  在 1.8 K 时的磁滞回线及其微分曲线 (反铁磁背底被扣除), 从微分曲线上可以看到, 在  $\pm 0.1$  T 和  $\pm 0.32$  T 附近有磁化强度随磁场变化的共振峰

Fig. 4. (a) Magnetic hysteresis loops of  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  single crystal samples; (b) magnetic hysteresis loops and differential curves of  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  at 1.8 K (the antiferromagnetic background is deduction), it can be seen on the differential curve that there are resonance peaks with magnetization varying with magnetic field near  $\pm 0.1$  T and  $\pm 0.32$  T.

铁磁相互作用和孤立单个离子量子行为的竞争, 非磁离子的掺杂有利于孤立的单个钴离子的量子磁体行为的宏观表现. 掺杂之后的样品显示出反常大的矫顽场, 磁滞和低温下的磁化强度共振台阶现象可能均来自于磁性钴离子的低温量子行为. 这一现象也说明, 由于超交换相互作用对于周围环境、路径的敏感性, 非磁掺杂可以有效地调控磁性离子之间的耦合强度, 通过控制掺杂材料的浓度等因素可以改变有机链之间的键长、键角等参数, 进而调控材料的磁学性质. 交流磁化率随频率、温度的变化能够反映磁单离子的磁弛豫响应, 测量了  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  样品不同频率下交流磁化率随温度的变化关系 (见补充材料图 S2(a) (online)). 从图 S2(a) 可以看到, 在 14 K 附近有一个反铁磁相变引起的弛豫峰, 与 ZFC 和 FC 的结果相一致. 在低温 5 K 附近也观察到了一个弱的峰, 然而由于信号太弱, 无法分析这一峰值随频率的变化关系 (更低频率的结果由于噪声太大没有放在图上). 结合田英等<sup>[22]</sup> 的实验结果, 这一体系可能在更低的频率范围才有明显的磁弛豫响应. 另一方面所加直流磁场的大小以及样品的方向等因素都可能对交流磁响应产生影响. 交流磁化率随频率、温度、磁场的变化规律有待于后续更细致的研究.

注意到, 除了在  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  样品的磁滞回线上发现明显的台阶现象外, 在其他比例的样品中台阶效应并不是很明显. 补充材料图 S2(b) (online) 所示为不同掺杂比例样品在 0.1 T 外场下场冷和零场冷曲线, 可以看到, 3 个样品在低温时都有反铁磁相变引起的磁矩的反常增加, 随着掺杂浓度的增加这一相变温度逐渐向低温移动, 表明长程反铁磁相互作用的减弱.  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  样品的零场冷曲线在 5 K 附近又有一个反常增加, 这一磁化强度低温下的反常峰有可能是长程反铁磁作用和磁单离子自旋反转竞争的结果. 这一现象在更高浓度的掺杂样品中并不明显,  $x = 0.2, 0.3$  样品的磁化强度仅在更低的温度下略有增加, 没有出现一个峰值, 这意味着两种磁行为的竞争可能在更低的温度下进行. 这一行为与更高掺杂浓度样品中没有观察到明显的台阶效应相一致. 我们认为, 由于在这一体系中存在长程磁相互作用和磁单离子自旋反转的竞争, 磁单离子的量子隧穿行为对周围环境非常敏感, 离子周围共价键键长、键角的变化, 由于氢键在低温下的键入从而引起长程相互作用交换路

径的改变等因素, 都将影响在这一体系中能否观测到共振隧穿引起的台阶效应. 对不同浓度掺杂样品引起的离子周围共价键键长、键角的变化, 低温下氢键的影响, 长程交换路径改变对磁单离子量子行为的影响均有待于后续更细致深入地研究和讨论.

## 4 结 论

本文应用溶剂热法制备了一系列不同掺杂比例的锌离子掺杂钴基金属有机材料  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HCOO})_3$  单晶样品, 对其在低温下的反常磁现象进行了详细的研究. 不同掺杂比例样品在低温下的场冷曲线和比热曲线表明, 样品在低温下发生了顺磁-反铁磁的相变. 随着非磁 Zn 离子掺杂比例的增加, 反铁磁相变的温度明显减小, 这一结果表明非磁锌离子的掺杂有效减弱了磁性 Co 离子之间的长程反铁磁相互作用. 在  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  样品的低温场冷和零场冷曲线中, 发现由于磁阻塞行为引起的磁化强度的下降, 磁阻塞温度随着磁场的增加而降低. 通过比较不同掺杂比例样品在低温下的磁滞曲线发现, 相比于纯钴样品 ( $x = 0$ ) 较低的矫顽场 (450 Oe) 和磁滞面积, 掺杂非磁 Zn 离子的样品反而具有更大的矫顽场 (3600 Oe,  $x = 0.2, 0.3$ ) 和磁滞损耗. 并且在掺锌比例为  $x = 0.1$  样品的低温磁滞回线中发现了台阶效应, 在  $\pm 0.1$  T 发现有磁化强度陡降引起的共振峰, 这一行为是单分子或者单离子磁体低温下磁化强度共振量子隧穿的典型特征. 以往的研究表明, 在这一类钙钛矿  $ABX_3$  结构的金属有机骨架材料中, 存在长程关联的反铁磁有序和孤立的单离子量子磁体之间的竞争. 通过在这一体系中掺杂非磁的 Zn 离子, 有效地减弱了 Co 离子之间的长程反铁磁相互作用, 使得单个磁性 Co 离子的磁各向异性行为引起了宏观磁化强度的共振量子隧穿, 在低温下表现出了反常的磁量子行为. 这一研究结果表明, 通过控制掺杂离子的浓度和种类, 可以有效地改变金属有机骨架材料在低温下的磁量子行为. 这对于研究量子隧穿行为的产生机理、影响因素, 从而实现对体系宏观量子行为的有效调控均有重要的意义. 我们的研究也表明, 低温下体系的磁学性质和量子行为受许多因素的影响, 详细研究不同浓度的离子掺杂对有机链内共价键强弱和电子云分布的影响, 将有助于对这一体系反常磁量子行为的深入理解.

## 参考文献

- [1] Yaghi O M, Li G M, Li H L 1995 *Nature* **378** 703
- [2] Schröder M 2010 *Functional Metal-organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis* (Vol. 293) (Berlin: Springer) pp115–153
- [3] Kuppler R J, Timmons D J, Fang Q R, Li J R, Makala T A, Young M D, Yuan D, Zhao D, Zhuang W, Zhou H C 2009 *Coord. Chem. Rev.* **253** 3042
- [4] Rao C N R, Cheetham A K, Thirumurugan A 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 083202
- [5] Jain P, Dalal N S, Toby B H, Krotto H W, Cheetham A K 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 10450
- [6] Zhang W, Xiong R G 2012 *Chem. Rev.* **112** 1163
- [7] Stroppa A, Barone P, Jain P, Perez-Mato J M, Picozzi S 2013 *Adv. Mater.* **25** 2284
- [8] Hu K L, Kurmoo M, Wang Z, Gao S 2009 *Chem. A Eur. J.* **15** 12050
- [9] Weng D F, Wang Z M, Gao S 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 3157
- [10] Fan F R, Wu H, Nabok D, Hu S B, Ren W, Draxl C, Stroppa A 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 12883
- [11] Vinoda K, Deepakb C S, Sharma S, Sornadurraia D, Satyaa A T, Ravindrana T R, Sundara C S, Bharathi A 2015 *RSC Adv.* **5** 37818
- [12] Jain P, Ramachandran V, Clark R J, Zhou H D, Toby B H, Dalal N S, Krotto H W, Cheetham A K 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 13625
- [13] Xu G C, Z W, Ma X M, Chen Y H, Z L, Cai H L, Wang Z M, Xiong R G, Gao S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 14948
- [14] Kundys B, Lappas A, Viret M, Kapustianyk V, Rudyk V, Semak S, Simon C, Bakaimi I 2010 *Phys. Rev. B* **81** 224434
- [15] Stroppa A, Jain P, Barone P, Marsman M, Perez-Mato J M, Cheetham A K, Krotto H W, Picozzi S 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 5847
- [16] Sante D D, Stroppa A, Jain P, Picozzi S 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 18126
- [17] Jain P, Stroppa A, Nabok D, Marino A, Rubano A, Paparo D, Matsubara M, Nakotte H, Fiebig M, Picozzi S, Choi E S, Cheetham A K, Drax C, Dalal N S, Zapf V S 2016 *npj Quantum Mater.* **1** 16012
- [18] Gómez-Aguirre L C, Pato-Doldán B, Mira J, Castro-García S, Señaris-Rodríguez M A, Sánchez-Andújar M, Singleton J, Zapf V S 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 1122
- [19] Tian Y, Shen S, Cong J, Yan L, Wang S, Sun Y 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 782
- [20] Mączka M, Gągor A, Hermanowicz K, Sieradzki A, Macalik L, Pikul A 2016 *J. Solid State Chem.* **237** 150
- [21] Wang X Y, Gan L, Zhang S W, Gao S 2004 *Inorg. Chem.* **43** 4615
- [22] Tian Y, Wang W, Chai Y, Cong J, Shen S, Yan L, Wang S, Han X, Sun Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 017202
- [23] Pato-Dolda B, Sanchez-Andujar M, Gomez-Aguirre L C, Yanez-Vilar S, Lopez-Becciro J, Gracia-Fernandez C, Haghighirad A A, Ritter F, Castro-Garcia D S, Senaris-Rodriguez M A 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 8498
- [24] Friedman J R, Sarachik M P, Tejada J, Ziolo R 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 3830

# Abnormal magnetic phenomenon at low temperature in Zn doped $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}[\text{HCOO}]_3$ frameworks\*

Liu Rong-Zhao<sup>1)</sup> Fan Zhen-Jun<sup>1)†</sup> Wang Hao-Cheng<sup>1)</sup> Ning Hao-Ming<sup>1)</sup>  
Mi Zhen-Yu<sup>2)</sup> Liu Guang-Yao<sup>3)4)</sup> Song Xiao-Hui<sup>2)‡</sup>

1) (*School of Science, China University of Geosciences Beijing, Beijing 100083, China*)

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

3) (*Institute of Earth Sciences, China University of Geosciences Beijing, Beijing 100083, China*)

4) (*State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences Beijing, Beijing 100083, China*)

( Received 7 September 2022; revised manuscript received 7 November 2022 )

## Abstract

Metal-organic framework (MOF) is a new type of inorganic-organic hybrid porous material composed of organic ligands bridging metal ions, and it has the characteristics of tunable functions, good stability and porosity. In this study, Zn doped Co-based metal organic frameworks single-crystal samples  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x[\text{HCOO}]_3$  are synthesized by the solvothermal method with normal ratio  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ . Single crystal diffraction, scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectroscopy results show that Zn ions are uniformly doped into Co-based MOFs crystals. The field cooling curves show that antiferromagnetic phase transition temperature of Co-based MOFs decreases from 15 K for pure Co-MOF  $x = 0$  to 12.8 K for  $x = 0.2$ . Abnormal large magnetic hysteresis is obtained for Zn doped crystals with large coercive field 3600 Oe ( $x = 0.3$ ) compared with 450 Oe coercive field for pure Co-MOF ( $x = 0$ ), and the hysteresis area of Zinc-doped sample is more than 3 times that of pure cobalt sample. On the other hand, we find a series of steps on the hysteresis loop of  $\text{DMCo}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}$  sample, which gradually disappears with the increase of temperature, similar to the quantum tunneling phenomenon of a single molecule magnet. Previous studies have shown that the long range magnetic interaction and the magnetic single-ion behavior competition coexist in these systems. It is believed that the doping of non-magnetic zinc ions weakens the long-range interaction between Co ions and makes Co ions show the step effect caused by quantum tunneling at low temperature.

**Keywords:** metal-organic framework, antiferromagnetic phase transition, quantum tunneling

**PACS:** 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221761

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 1674376).

† Corresponding author. E-mail: [fanzj@cugb.edu.cn](mailto:fanzj@cugb.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [xhsong@iphy.ac.cn](mailto:xhsong@iphy.ac.cn)

物理学报 Acta Physica Sinica



Chinese Physical Society



Institute of Physics, CAS