

Mg 掺杂对 $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{HCOO})_3$ 单晶性能的影响

张子洁,吴超,朱为康,吉胜男,李培刚,王顺利

(浙江理工大学, a. 物理系; b. 光电材料与器件中心, 杭州 310018)

摘要: 通过水热法合成一系列不同掺杂浓度晶体 $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{HCOO})_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), 并对其进行 X 射线粉末衍射、紫外可见光谱、傅里叶变化红外光谱 (FTIR)、热重等表征分析。结果表明: 制备晶体的结晶性能好, 透明度高, 晶体为三方晶系, 空间群为 $R-3c(167)$; Mg^{2+} 的掺入加剧了 Mn-O_6 八面体的畸变, 导致晶体的晶格参数发生明显变化; 晶体结构框架在 120°C 时开始坍塌, 在 230°C 时, 甲酸根分解挥发。光学测试结果表明: 晶体的禁带宽度为 3.73 eV , Mg 掺杂对禁带宽度没有影响。磁性测试结果表明: 当测试温度范围为 $5\sim 300\text{ K}$ 时, 随着掺杂量增加, 样品的奈耳温度 (T_N) 变小, 当掺杂量为 0.5 , 反铁磁转变消失。

关键词: 金属有机框架材料; 单晶生长; 掺杂; 晶体结构; 磁学性能

中图分类号: O469; O76

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 06-0823-07

0 引言

金属有机框架 (metal-organic frameworks, MOFs) 材料是一类由有机配体和金属离子或团簇通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙的有机-无机杂化材料^[1]。 $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$ 是金属有机框架材料的一种, 结构式属于 ABX_3 钙钛矿类型, 结构式中: A 代表二甲胺阳离子 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, 也称为 DMA^+ ; B 代表二价过渡族金属阳离子, 如 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 CO^{2+} 、 Ni^{2+} ^[2-3] 和 Mg^{2+} ^[4] 等; X 代表甲酸阴离子 HCOO^- ^[5]。 $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$ 简称为 DMMF, 根据金属阳离子的不同, 第二个 M 可以换成对应的二价金属, 如 $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$ 中的 M 为金属锰时, 可简称为 DMMnF, 若 M 为金属镍时, 可简称为 DMNiF。

与传统无机多孔材料相比较, MOFs 材料具有更大的比表面积、更高的孔隙率、更加丰富的结构及功能, 在气体存储与分离、催化、非线性光学、磁电材料等领域有潜在应用, 因而引起合成 MOFs 材料研

究的热潮^[6-9]。水热法制备 DMMnF 单晶样品, 在低温下同时具有磁性和铁电性, 是一种新型多铁性材料, 并且具有磁电耦合效应^[10]。DMMnF 单晶样品中的中心阳离子 DMA^+ 在 $160\sim 185\text{ K}$ 温度范围内无序, 导致材料由顺电相转变为反铁电相; 随着温度降低到 $8\sim 36\text{ K}$ 时, 该材料发生反铁磁转变, 当温度继续下降后, 会存在反铁电和弱铁磁有序共存^[2]。MOFs 材料有较好的导电性能, 在电子装置、燃料电池等领域中有重要应用, 起初合成的 MOFs 材料质子电导率并不高, 后经进一步探究, 通过将酸性、亲水性残基引入 MOFs 材料作为质子传导通路的方法, 得到具有高质子传导的磁性材料^[11]。这些研究大大拓宽金属有机框架材料在换能器、磁电传感器、存储器等方面的应用前景。

目前 MOFs 材料磁学性能的研究主要分为两大类: 一类是通过替换金属离子合成新的材料, 研究其磁学性能; 另一类是研究 MOFs 材料发生相转变的机理。近年来合成的 MOFs 材料有 DMZnF、DMMnF、DMCoF 和 DMNiF 等^[12], 研究其存在相

收稿日期: 2017-05-15 网络出版日期: 2017-10-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51572241); 浙江省大学生科技创新活动计划 (2015R406072)

作者简介: 张子洁 (1991-), 女, 江苏连云港人, 硕士研究生, 主要从事晶体生长及其性能方面的研究。

通信作者: 李培刚, E-mail: pgli@zstu.edu.cn

变的原因是腔体阳离子与配体形成氢键的断裂和生成。在 ABO_3 锰氧化物中,它的磁性与电输运性质受到 A 位阳离子的尺寸大小的影响^[13]。从锰氧化物的理论研究可知,锰元素中未满的 d 壳层传导电子间的间接耦合作用使得物质具有磁性^[14]。除了电子间的耦合作用,物质结构的改变也会影响物质的磁有序。MOFs 材料的磁学性能是由结构决定还是由金属离子引起的,这一话题一直存在争议。另外,目前对该类材料的物理性能研究还不够深入,主要受限于高质量晶体的生长。获得高质量大尺寸的晶体,不但可以研究材料的各向异性,同时也可以对材料的光学性能进行研究。本文对文献[15]中的水热法进行一定的改进,获得高质量的 $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ 单晶,对单晶进行详细的表征,并用非磁性元素 Mg 对 $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ 晶体进行掺杂,研究掺杂对晶体性能的影响规律及物理机制。

1 材料与方法

1.1 实验原料

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)(AR),购于天津市永大化学试剂有限公司;四水合氯化锰(99.99%)、六水合氯化镁(99.99%),购于上海阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇、丙酮(AR),购于杭州高晶精细化工有限公司。

1.2 实验过程

将烧杯、量筒依次用丙酮、乙醇和去离子水超声 15 min,烘干备用。四水合氯化锰和六水合氯化镁按照掺杂的摩尔比称量混合(摩尔比与所合成单晶 $\text{DMMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}$ 中金属下标比例一致),两种材料总量为 5 mmol,放入反应釜的内胆中,再加入 30 mL 去离子水,混合均匀确保固体试剂完全溶解,利用超声加速溶解,加入 30 mL DMF 超声混合均匀。将装有反应物的内胆转入反应釜内,反应釜放入温度为 140 °C 干燥箱中,恒温保持 3 d,自然降温到室温,取出反应釜;将反应内胆里面的上层清液吸取至干净的烧杯内,用带孔的密封膜封住杯口,在恒温的房间静置,3~5 d 左右析出晶体。取出晶体,并用无水乙醇洗涤震荡几次,烘干后搜集即可。

1.3 实验仪器

D8 Advance X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司),Lambda 900 紫外分光光度计(美国 Perkin

Elmer 公司),Nicolet 5700 傅立叶红外光谱仪(美国热电公司),PYRIS 1 型热重分析仪(美国铂金-埃尔默公司),Magnetic Property Measurement System (MPMS3,美国 Quantum Design 公司)。

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉末衍射及 Rietveld 分析

图 1(a)为 DMMnF 的晶体照片,图 1(b)为镁掺杂浓度 30%的 $\text{DMMn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{F}$ 晶体照片。从图 1(a)~(b)中可以看出,水热法合成的晶体尺寸在 2 mm×2 mm 左右,透光性很好,透明度高,没有明显的缺陷;镁掺杂的晶体比未掺杂的晶体表面更光滑,透明度更好;晶体的形状均为平行四边形,这与化合物晶体结构有关。利用 X 射线衍射仪对晶体结构进行分析,在 X 射线波长为 0.15406 nm,扫描速度 4 s/step,0.02°/step 的测试条件下,测得 $\text{DMMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 化合物的 XRD $5^\circ \sim 50^\circ$ 图谱,如图 1(c)所示。图中 DMMnF 与 PDF 卡片库里的标准峰吻合,其他掺杂化合物的图谱出峰尖锐,说明 Mg^{2+} 取代 Mn^{2+} 后,没有杂相出现,结晶性能良好,证明 Mg^{2+} 很好的掺杂到了 DMMnF 晶体中。确定合成的系列掺杂化合物均为三方晶系,空间群为 $R-3c(167)$ 。

图 1(d)是图 1(c)的局部放大图,图中结果表明,随着 Mg 掺杂浓度增加,衍射峰位先往低角度方向进行一定的偏移,又向高角度方向进行偏移。6 配位 Mn^{2+} 根据其自旋状态不同,离子半径也发生改变,在高自旋状态下,6 配位 Mn^{2+} 有效离子半径为 83 pm;在低自旋状态下,6 配位 Mn^{2+} 有效离子半径为 67 pm。而 6 配位 Mg^{2+} 有效离子半径为 72 pm^[16]。在没有掺杂时, Mn^{2+} 处于低自旋状态,掺入 Mg^{2+} 后,由于 Mg^{2+} 半径大于 Mn^{2+} 半径,根据布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ (d 为晶面间距, θ 为入 X 射线与相应晶面的夹角, λ 为 X 射线的波长, n 为衍射级数), d 变大,则 θ 变小,即 X 射线衍射峰会向低角度方向偏移。当掺杂浓度过高,低自旋离子全部转换成高自旋,在高自旋状态下, Mg^{2+} 有效离子半径比 Mn^{2+} 有效离子半径小,当 d 变小时,则 θ 变大,即 XRD 的衍射峰向高角度方向偏移。如图 1(d)所示,当继续掺杂至浓度高于 30%后, Mn^{2+} 从低自旋变为高自旋,离子半径增加,X 射线衍射峰向高角度方向偏移。

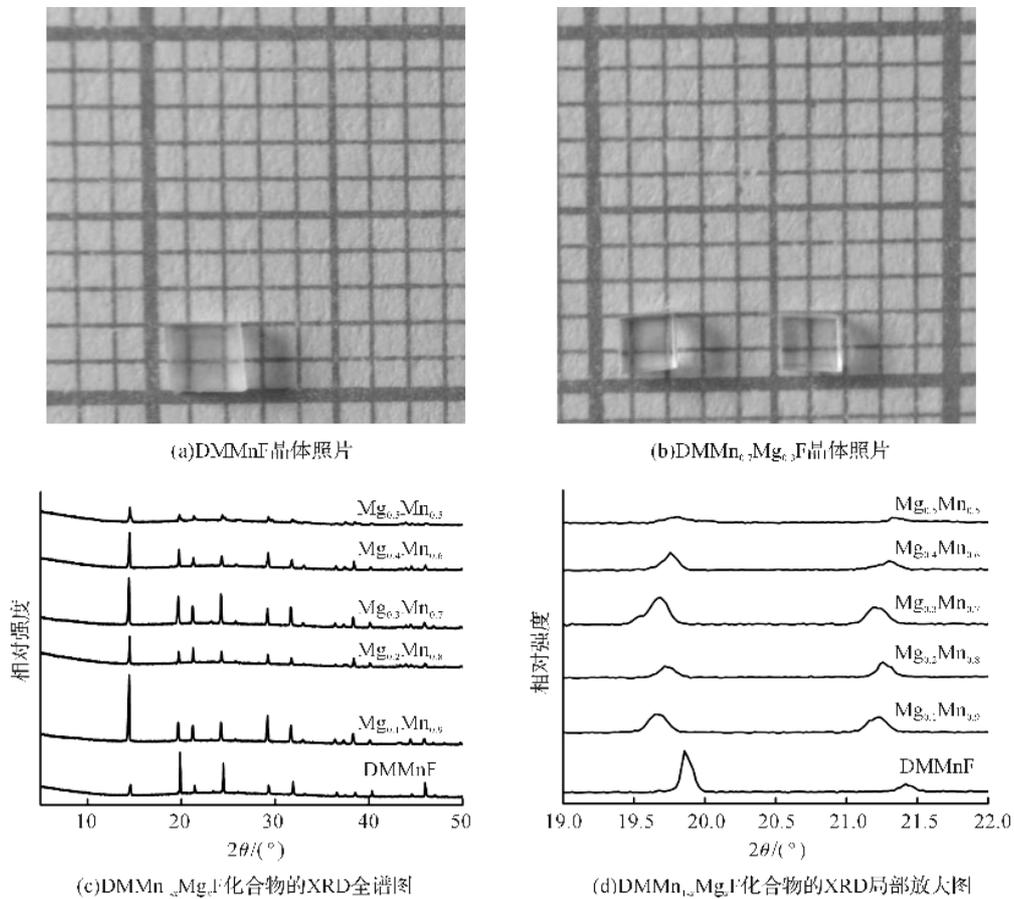


图 1 样品照片与 $\text{DMMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 化合物的 XRD 谱图

利用 Rietveld 分析 $\text{DMMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}$ 系列化合物所测得的 X 射线粉末衍射数据, 获得晶体的结构信息, 包括晶胞参数以及原子占位等参数, 根据以上数据, 采用 Diamond 软件制作 DMMnF 晶体结构示意图, 结果如图 2(a) 所示。 DMMnF 是钙钛矿结构, 金属阳离子 Mn^{2+} 处于每个八面体中心, 八面体的每个顶点都是桥联配体 COO^- 上的氧原子, 八面体被桥联配体 COO^- 键连组成正方体的八个顶角, 正方体的腔体中心是 $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^{[17]}$ 。以 DMMnF 的结构为起始点, 逐步增加 x 值并以预设的掺杂量改变化合物的

结构。除晶胞参数外, 还分析背底、竖直移动、图形与对称性以及原子坐标。通过分析, 得到晶胞体积随掺杂浓度变化的关系, 结果如图 2(b) 所示, 从图中体积变化可以看出, 在掺杂浓度低的时候, 晶胞体积随掺杂浓度增加而增加, 当掺杂浓度高于 30% 以后, 晶胞体积迅速减小。这也是符合初始状态时, Mn^{2+} 处于低自旋状态, 有效离子半径没有 Mg^{2+} 大, 因此随着 Mg^{2+} 的掺入浓度的增加, 体积变大。当掺杂浓度高于 30% 以后, Mn^{2+} 转变为高自旋状态, 有效离子半径比 Mg^{2+} 大, 故 Mg^{2+} 掺入浓度即使增加, 体积也是曾下降趋势。

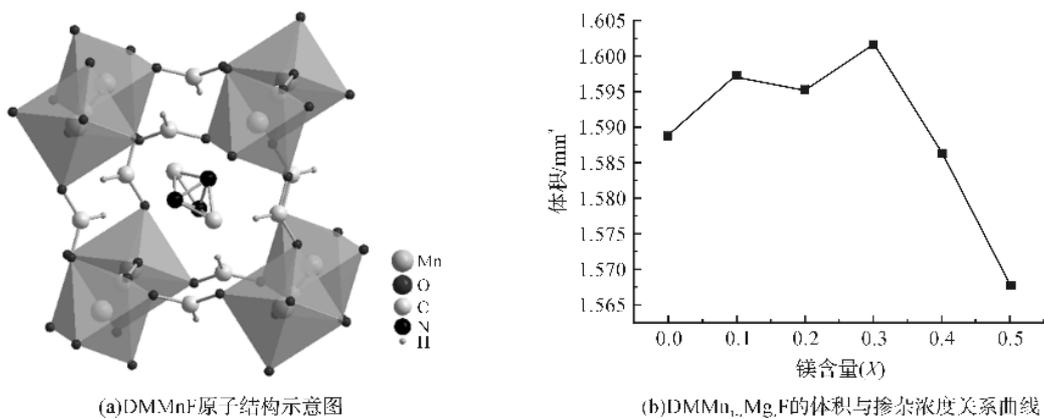


图 2 DMMnF 原子结构示意图与 $\text{DMMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}$ 化合物体积与掺杂浓度关系曲线

2.2 紫外可见光谱分析

紫外可见光谱测试结果如图3(a)所示,从图中可以看出随着 Mg^{2+} 的掺入,紫外可见吸收光谱图中曲线没有明显变化。图3(b)是将紫外可见吸收光谱图中的横坐标转换成光子能量图,在图中,

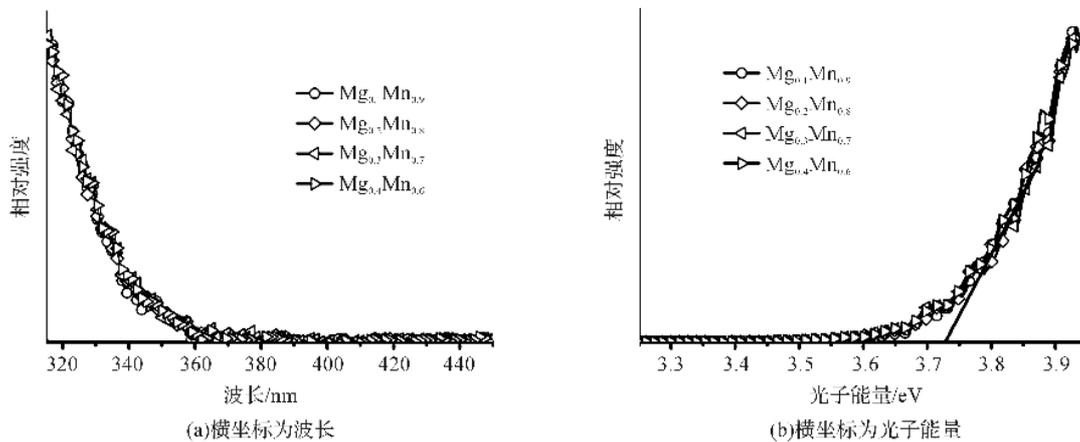


图3 DMMn_{1-x}Mg_xF系列化合物紫外可见吸收光谱图

2.1.3 红外光谱分析

图4(a)为DMMn_{1-x}Mg_xF系列化合物的红外光谱图,在DMMnF材料中,3081 cm⁻¹和3023 cm⁻¹处吸收峰为NH₂伸缩振动吸收峰;2832、1597、1358、795 cm⁻¹为HCOO⁻的伸缩振动吸收峰^[19]。图4(b)为DMMn_{1-x}Mg_xF系列化合物的红外光谱局部放大

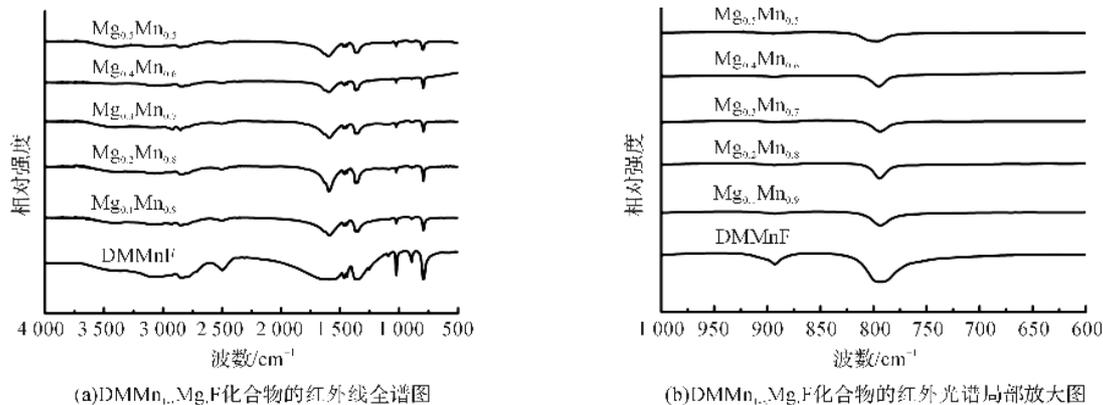


图4 DMMn_{1-x}Mg_xF系列化合物的红外光谱图以及局部放大图

2.1.4 热重分析

在氮气气氛,升温速率为5 °C/min条件下,所测得的DMMn_{0.5}Mg_{0.5}F的热重分析图谱如图5所示,从图中可以得出DMMn_{0.5}Mg_{0.5}F在120~220 °C金属有机框架结构的坍塌生成Mg(HCOO)₂和Mn(HCOO)₂,230 °C金属甲酸盐分解生成金属氧化物Mn₂O₃和MgO,热重分析表明该系列化合物有良好的热稳定性。其分解详细步骤如表1所示。

对曲线作切线,切线的延长线与横坐标的交点,就是材料的禁带宽度。从图3(b)中可以看出,掺杂对化合物的禁带宽度几乎没有影响,材料的禁带宽度都在3.73 eV左右。与文献中报道的数值基本相同^[18]。

大图,图中结果表明,随着 Mg^{2+} 的增加,795 cm⁻¹处的吸收峰位置先减小后增大,与晶胞体积的变化趋势相类似,对应于Mn²⁺的离子自旋状态发生变;DMMnF中,889 cm⁻¹处对应的C-N-C伸缩振动吸收峰,在对应的化合物中出峰面积也越来越小。

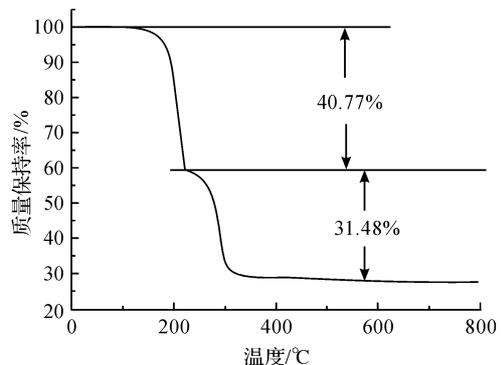
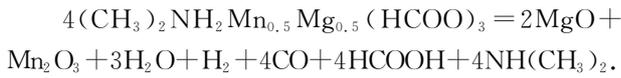


图5 DMMn_{0.5}Mg_{0.5}F的热重分析图

表 1 DMMn_{0.5}Mg_{0.5}F 的具体分解步骤

分解阶段	分解温度范围/℃	失重残余百分比/%	
		实验值	理论值
$2(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{HCOO})_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{HCOO})_2 + \text{Mn}(\text{HCOO})_2 + 2\text{HCOOH} + 2\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	120~220	59.23	58.35
$2\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{CO} + \text{H}_2\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}$	230~340	27.75	27.23

总分解方程式为:



通过对剩余成分质量的计算得到理论与热重分析图中的实验值的差值小于 1%, 证明分析的结果是正确的。

2.2 磁学性能

图 6 为 $\text{DMMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}$ 样品的零场冷和场冷下的磁化强度-温度(M-T)曲线, 测试温度范围 5~300 K。随着 Mg 掺杂量的增多, 在场冷和零场冷条件下的相转变发生变化, 当掺杂量达到 0.5, 即样品

为 $\text{DMMn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{F}$, 反铁磁-顺磁转变消失。在 DMMnF 这种钙钛矿结构的化合物中, 磁性离子 Mn^{2+} 相距较远, 并不能直接相互作用, 而是通过桥连配体甲酸根上的氧离子实现磁性交换^[20]。 Mg^{2+} 为非磁性离子, 当 Mg^{2+} 掺杂后, 势必影响 DMMnF 中的 Mn 与 Mn 的相互作用, 当掺杂量少的时候, Mn 与 Mn 之间的相互作用只是局部被破坏, 所以还是能够显示出磁性, 当掺杂量达到一定程度后, Mn 与 Mn 的相互作用完全被 Mg 破坏。此时, Mn^{2+} 之间由于距离太远, 不能相互耦合, 所以导致顺磁-反铁磁转变温度消失。

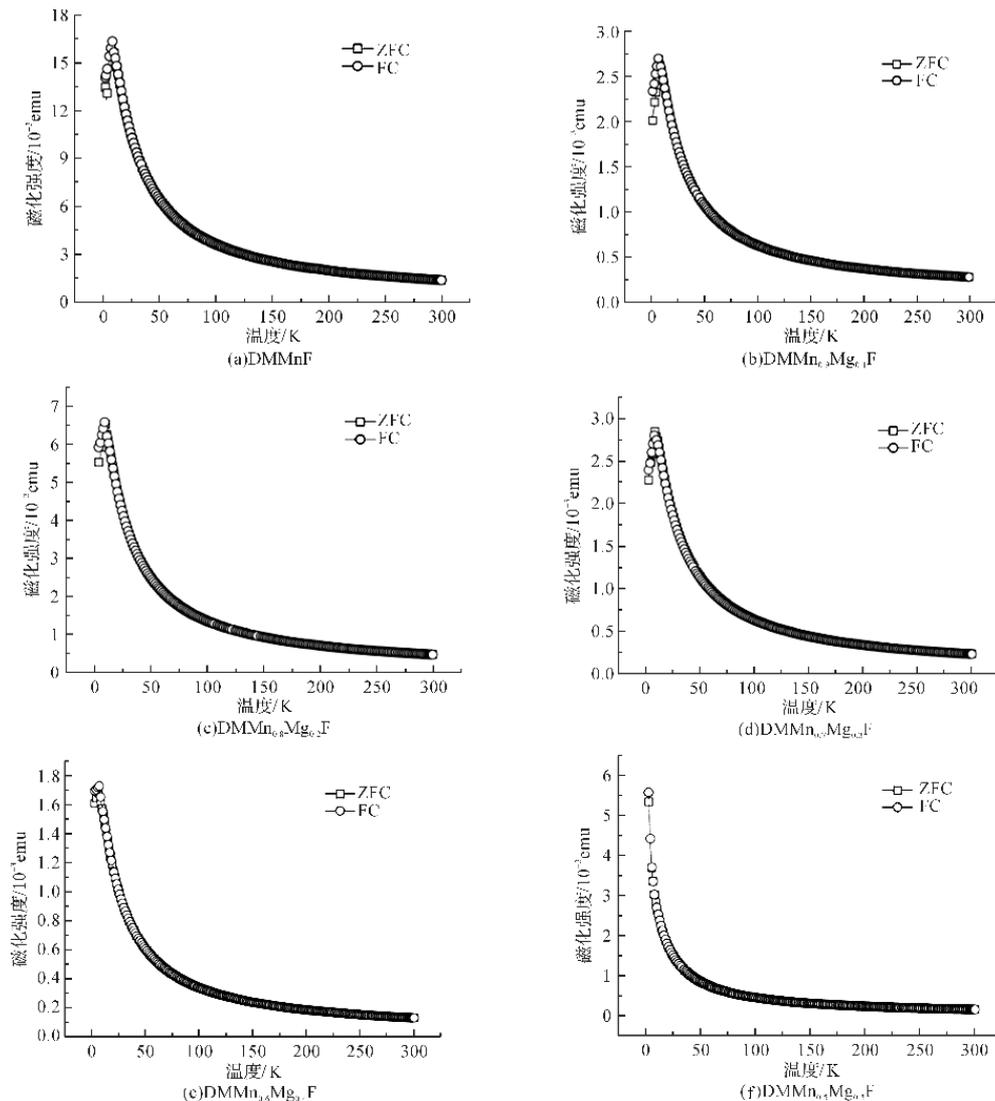
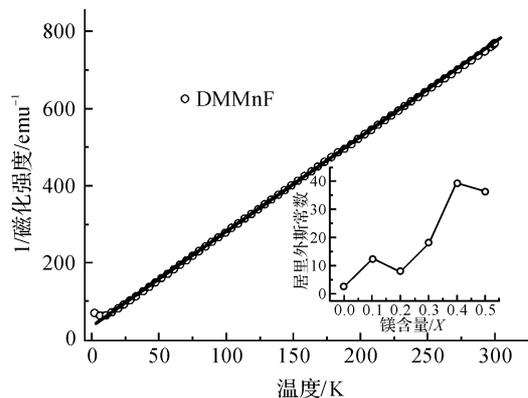


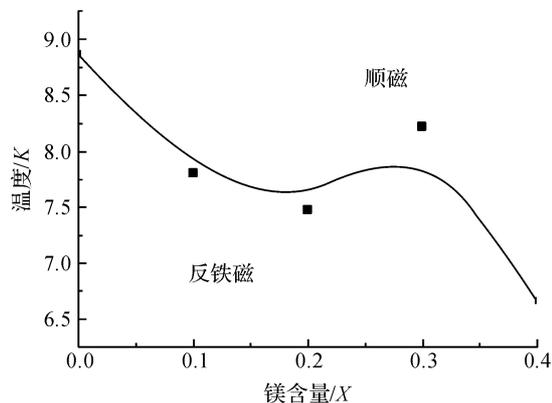
图 6 $\text{DMMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}$ 样品的场冷(FC)-零场冷(ZFC)磁化强度-温度曲线

根据 $\text{DMMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}$ 样品在零场冷和场冷下的 $M-T$ 曲线,可以得知每个镁含量对应的相转变温度。并将反铁磁-铁磁转变温度即奈尔温度(T_N)与 Mg^{2+} 掺杂含量的关系作图,如图 7(b)所示。



(a) DMMnF 的磁化强度倒数-温度曲线

$\text{DMMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}$ 单晶的中的奈耳温度(T_N)随着 Mg^{2+} 含量的增加,总体呈下降趋势,在 $x=0.3$ 处,有上升的波动,对应于 Mg^{2+} 外层电子自旋状态的转变。



(b) $\text{DMMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}$ 化合物的相变图

图 7 DMMnF 的磁化强度倒数-温度曲线以及 $\text{DMMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}$ 化合物的相变图

3 结论

采用水热法合成一系列高质量的 DMMnF 单晶,并对其进行掺杂研究。综合 XRD 分析物相结构和红外光谱分析得知, Mg^{2+} 按一定比例随机固溶到 DMMnF 基体中,晶体结构空间群为 $R-3c(167)$ 的三方晶系。 Mg^{2+} 的掺杂导致八面体变形,引起晶格常数发生明显变化。同时,由于自旋态的变化,使得该体系在掺杂过程中,晶胞体积变化出现了一个拐点。磁性测量也表明,材料的磁性在掺杂浓度大于 30% 后,晶体结构有一个明显的变化。紫外吸收光谱证实这一系列物质的禁带宽度比较大,同时热重测试结果表明该系列物质在室温附近的热稳定性比较好。磁性测试结果表明, Mg^{2+} 掺杂会破坏 Mn^{2+} 之间的相互作用,最后导致磁性转变消失,整体显示顺磁行为。综上所述,非磁性离子的掺杂,可以调控 DMMnF 的磁性,对深入理解金属有机框架结构材料中的多铁性奠定基础。

参考文献:

- [1] YAGHI O M, LI G, LI H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework[J]. Nature, 1995, 378(6558): 703-706.
- [2] JAIN P, RAMAHEANDRAN V, CLARK R J, et al. Multiferroic behavior associated with an order-disorder hydrogen bonding transition in metal-organic frameworks (MOFs) with the perovskite ABX_3 architecture[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(38): 13625-13627.
- [3] JAIN P, DALAL N S, TOBY B H, et al. Order-disorder antiferroelectric phase transition in a hybrid inorganic-organic framework with the perovskite architecture[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(32): 10450-10451.
- [4] ROSSIN A, IENCO A, COSTANTINO F, et al. Phase transitions and CO_2 adsorption properties of polymeric magnesium formate[J]. Crystal Growth & Design, 2008, 8(9): 3302-3308.
- [5] SÁNCHEZ-ANDÚJAR M, PRESEDO S, YÁÑEZ-VILAR S, et al. Characterization of the order-disorder dielectric transition in the hybrid organic-inorganic perovskite-like formate $\text{Mn}(\text{HCOO})_3[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$ [J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(4): 1510-1516.
- [6] YANG Q, ZHAO Q, REN S S, et al. Assembly of Zr-MOF crystals onto magnetic beads as a highly adsorbent for recycling nitrophenol[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 323: 74-83.
- [7] CHEETHAM A K, RAO C N R. There's room in the middle[J]. Science, 2007, 318(5847): 58-59.
- [8] TAN J C, MERRILL C A, ORTON J B, et al. Anisotropic mechanical properties of polymorphic hybrid inorganic-organic framework materials with different dimensionalities[J]. Acta Materialia, 2009, 57(12): 3481-3496.
- [9] KITAGAWA S, KITAURA R, NORO S. Functional porous coordination polymers[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(18): 2334-2375.
- [10] WANG W, YAN L Q, CONG J Z, et al. Magnetolectric coupling in the paramagnetic state of a metal-organic framework[J]. Scientific Reports, 2013, 3(6): 2024.

- [11] SADAKIYO M, YAMADA T, KITAGAWA H. Rational designs for highly proton-conductive metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(29): 9906-9907.
- [12] BAKHTIARI N, AZIZIAN S, ALSHEHRI S M, et al. Study on adsorption of copper ion from aqueous solution by MOF-derived nanoporous carbon [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2015, 217: 173-177.
- [13] RODRÍGUEZ-CARVAJAL J, HENNION M, MOUSSA F, et al. Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO_3 [J]. *Physical Review B*, 1998, 57(6): R3189-R3192.
- [14] ZENER C. Interaction between the d shells in the transition metals [J]. *Physical Review*, 1951, 82(3): 403-405.
- [15] WAN M, RAHIDAH S N. Metal organic framework (MOF) materials: Synthesis and characterization study [J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2015, 49(13): 2908-2915.
- [16] 宋天佑. 无机化学: 上册 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2009: 377-378.
- [17] TAN J C, JAIN P, CHEETHAM A K. Influence of ligand field stabilization energy on the elastic properties of multiferroic MOFs with the perovskite architecture [J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(14): 3949.
- [18] SHEATS J R, ANTONIADIS H, HUESCHEN M, et al. Organic electroluminescent devices [J]. *Science*, 1996, 273(5277): 884-888.
- [19] CHEN B, EDDAOUDI M, HYDE S T, et al. Interwoven metal-organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores [J]. *Science*, 2001, 291(5506): 1021-1023.
- [20] ZENER C. Interaction between the d-Shells in the transition metals. II. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure [J]. *Physical Review*, 1951(82): 403-405.

Doping Effect of Mg on the Physics Properties of $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{HCOO})_3$ Single Crystals

ZHANG Zijie, WU Chao, ZHU Weikang, JI Shengnan, LI Peigang, WANG Shunli

(a. Department of Physics; b. Center for Optoelectronic Materials and Devices, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: A series of crystals with different doping concentrations of $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{HCOO})_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) were synthesized by hydrothermal method, and characterization analysis was made on the crystals by X ray powder diffraction, UV-Vis spectrum, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermogravimetry. The experimental results show that the obtained crystals are of good crystallization property, high transparency, and trigonal system with space group $R\bar{3}c$ (167); the distortion of the Mn-O_6 octahedra is intensified by the incorporation of Mg^{2+} , causing the lattice parameter of the crystals to change obviously; the structure framework of the crystals begin to collapse at the temperature of $120\text{ }^\circ\text{C}$, and the formate is decomposed and volatilized at the temperature $230\text{ }^\circ\text{C}$. The optical measurement results show that the energy gap of the crystals is 3.73 eV , and the doping of Mg has no influence on the energy gap. The magnetic measurement results show that Neel temperature (T_N) of the samples decreases as the doping content increases at the test temperature ranging from 5 to 300 K, and the antiferromagnetism is transformed and disappears when the doping content reaches 0.5.

Key words: metal-organic frameworks (MOFs); single crystal growth; doping; crystals structure; magnetic properties

(责任编辑: 唐志荣)