

## Resumen

Esta tesis doctoral tiene por objetivo el desarrollo de nuevos materiales, basados en óxidos mixtos o en híbridos orgánicos-inorgánicos, que presenten propiedades termoeléctricas, dieléctricas y magnéticas que permitan su uso en diversos dispositivos funcionales.

En la primera parte describimos la preparación de los compuestos  $ACo_{2+x}Ru_{4-x}O_{11}$  ( $A = Ba^{+2}, Sr^{+2}; 0 \leq x \leq 0.5$ ), su estructura y sus propiedades termoeléctricas. Estos compuestos muestran valores de resistividad eléctrica en torno a los  $10^{-5} \Omega m$ , y su coeficiente Seebeck varía desde  $1 \mu VK^{-1}$  ( $T = 100 K$ ) a  $20 VK^{-1}$  ( $T = 450 K$ ). El compuesto  $BaCo_2Ru_4O_{11}$  presenta el mayor valor del factor de potencia a  $300 K$  ( $0.20 \mu WK^{-2}cm^{-1}$ ).

En la segunda parte estudiamos la estructura y las propiedades dieléctricas y magnéticas de la familia de compuestos con fórmula  $[AminaH][M(HCOO)_3]$ . De los resultados obtenidos, tenemos que destacar que describimos por primera vez la transición estructural y dieléctrica del compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Mg(HCOO)_3]$  ( $T \sim 270 K$ ), muy próxima a temperatura ambiente, lo cual es muy interesante por sus posibles aplicaciones prácticas; profundizamos en el estudio de la relación entre la estructura y las propiedades dieléctricas y magnéticas de la familia de compuestos  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  ( $M = Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ ); por último, preparamos por primera vez el compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ , en el que coexisten dipolos dieléctricos y magnéticos ordenados, y que por lo tanto es multiferroico.

## Resumo

Esta tese doutoral ten por obxectivo o desenvolvemento de novos materiais, baseados en óxidos mixtos ou en híbridos orgánicos-inorgánicos, que presenten propiedades termoeléctricas, dieléctricas e magnéticas que permitan a súa utilización en diversos dispositivos funcionais.

Na primeira parte describimos a preparación dos compostos  $\text{ACo}_{2+x}\text{Ru}_{4-x}\text{O}_{11}$  ( $A = \text{Ba}^{+2}, \text{Sr}^{+2}; 0 \leq x \leq 0.5$ ), a súa estrutura e as súas propiedades termoeléctricas. Estes compostos mostran valores de resistividade eléctrica en torno aos  $10^{-5} \Omega\text{m}$ , e o seu coeficiente Seebeck varía dende  $1 \mu\text{VK}^{-1}$  ( $T = 100 \text{ K}$ ) ata  $20 \text{VK}^{-1}$  ( $T = 450 \text{ K}$ ). O composto  $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  presenta o maior valor do factor de potencia a  $300 \text{ K}$  ( $0.20 \mu\text{WK}^{-2}\text{cm}^{-1}$ ).

Na segunda parte estudamos a estrutura e as propiedades dieléctricas e magnéticas da familia de compostos con fórmula  $[\text{AminaH}][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ . Dos resultados obtidos temos que destacar que describimos por primeira vez a transición estrutural e dieléctrica do composto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  ( $T \sim 270 \text{ K}$ ), moi próxima a temperatura ambiente, o cal é moi interesante polas súas posibles aplicacións prácticas; afondamos no estudo das propiedades dieléctricas e magnéticas da familia de compostos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ , ( $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ ); por último, preparamos o composto  $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  no que coexisten dipolos dieléctricos e magnéticos ordenados, e que polo tanto é multiferroico.

## Abstract

This doctoral thesis has as objective the development of new materials, based on mixed oxides or in organic-inorganic hybrids, which show thermoelectric, dielectric and magnetic properties that allow their use in diverse functional devices.

In its first part we describe the preparation of the compounds  $ACo_{2+x}Ru_{4-x}O_{11}$  ( $A = Ba^{+2}, Sr^{+2}; 0 \leq x \leq 0.5$ ), their structure and their thermoelectric properties. These compounds show an electrical resistivity around the  $10^{-5} \Omega m$ , and their Seebeck coefficient varies from  $1 \mu VK^{-1}$  ( $T = 100 K$ ) to  $20 VK^{-1}$  ( $T = 450 K$ ). The compound  $BaCo_2Ru_4O_{11}$  has the higher power factor at 300 K ( $0.20 \mu WK^{-2}cm^{-1}$ ).

In its second part we study the structure and the dielectric and magnetic properties of the family of compounds whose formula is  $[AmineH][M(HCOO)_3]$ . We should highlight among the results obtained that we have described for the first time the structural and dielectric transition of the compound  $[(CH_3)_2NH_2][Mg(HCOO)_3]$  ( $T \sim 270 K$ ), really close to room temperature, which is very interesting due to their feasible practical applications; we have deepened in the study of the relation between structure and dielectric and magnetic properties of the compounds  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  ( $M = Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ ); finally, we have prepared for the first time the compound  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ , which shows coexistence of ordered electric and magnetic dipoles, and so it is multiferroic.

## Prólogo

En estos últimos años, la creciente demanda de dispositivos electrónicos con nuevas funcionalidades viene originando un enorme desafío: el desarrollo de nuevos materiales con propiedades eléctricas mejoradas que permitan, por un lado, su miniaturización, y por otro, disminuir el consumo de energía.

La termoelectricidad engloba los procesos de interconversión entre energía térmica y eléctrica: los dispositivos termoelectricos permiten transformar un gradiente de temperatura en una corriente eléctrica, y también conseguir un gradiente de temperatura mediante la aplicación de una corriente eléctrica. Estas características hacen que estos dispositivos sean adecuados para la refrigeración en microelectrónica, donde los requerimientos de disipación de calor tienden a duplicarse en muy poco tiempo. Por otra parte, la posibilidad de convertir un flujo de calor en una corriente eléctrica permite aplicaciones de generación eléctrica a partir de fuentes de calor residual. Así, por ejemplo, emplear dispositivos termoelectricos en los automóviles permitirá reducir considerablemente el consumo de combustible.

En el caso ideal, un buen material termoelectrico debe presentar una elevada conductividad electrónica ( $\sigma$ ), elevado coeficiente Seebeck ( $S$ ), pero baja conductividad térmica ( $\kappa$ ); todo esto se puede resumir en un elevado factor de mérito  $Z=S^2\sigma/\kappa$ . La dificultad estriba en conseguir un material que tenga simultáneamente elevada conductividad eléctrica (como en el caso de los metales) y baja conductividad térmica (como le sucede a los aislantes típicos).

Por otro lado, los materiales dieléctricos son aislantes eléctricos que se emplean principalmente en la fabricación de condensadores. En estos materiales la distribución interna de cargas se modifica en presencia de un campo eléctrico dando lugar a una estructura eléctrica dipolar

Dentro de los materiales dieléctricos un grupo muy importante lo forman los materiales multiferroicos (en los que coexisten orden eléctrico y magnético).



La búsqueda de nuevos materiales multiferroicos es actualmente un tema de gran interés debido a su posible aplicación en sensores de campos magnéticos, dispositivos magneto-eléctricos y magneto-ópticos, memorias multiestado (en las que se ha demostrado que en este tipo de materiales es posible la lectura y escritura de datos) y en una amplia serie de nuevas tecnologías, como por ejemplo en la espintrónica.

En este contexto, una nueva familia de materiales en la que acaba de encontrarse orden eléctrico es la de los compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos, hasta ahora muy poco estudiados en relación con sus propiedades dieléctricas, campo en el que presentan una enorme potencialidad.

Así, recientemente, se descubrieron transiciones dieléctricas abruptas en compuestos de fórmula  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$  (M:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ) con estructura tipo perovskita, y en nuestro grupo se ahondó en su mecanismo, estudio que ha abierto nuevos horizontes en la búsqueda de materiales dieléctricos alternativos.

Algunos de estos compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos, aparte de las características anteriormente mencionadas, presentan simultáneamente magnetismo cooperativo, y podrían constituir la base de nuevos materiales multiferroicos.

La presente tesis doctoral, se enmarca dentro de la búsqueda de nuevos materiales con propiedades funcionales y multifuncionales. En concreto, esta memoria se centra en el estudio de materiales con propiedades termoeléctricas y dieléctricas (incluyendo multiferroicas).

Esta tesis está organizada en dos partes. La primera parte, la centramos en los materiales termoeléctricos mientras que la segunda la centramos en los materiales dieléctricos y multiferroicos. Ambas partes mantienen la estructura de cualquier texto científico; constan, por lo tanto, de una introducción, unos objetivos, un apartado experimental (en el que se describen los materiales y los métodos empleados), un apartado de resultados, otro de discusión, y por último las conclusiones.

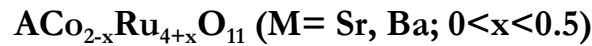
La descripción del instrumental la hemos dividido de la siguiente forma: en la parte de termoelectrónicos describimos la difracción de rayos X de polvo y las técnicas de microscopía mientras en el apartado de dieléctricos y multiferroicos describimos el análisis térmico, la difracción de rayos X de monocristal, las espectroscopías Raman y de RMN, y la microscopía óptica. Aunque también hemos utilizado la difracción de rayos X de polvo en esta segunda parte, sólo indicamos los cambios realizados en el equipo y las condiciones de medida.

La parte dedicada a los materiales termoelectrónicos, que está escrita en inglés, comienza con la introducción, donde realizamos una descripción general de los fenómenos termoelectrónicos, para posteriormente describir ejemplos de materiales que presentan estas propiedades. Seguidamente exponemos los objetivos de esta parte y a continuación describimos los procedimientos experimentales llevados a cabo. Posteriormente dedicamos un capítulo a los resultados obtenidos en la serie de compuestos con fórmula  $\text{ACo}_{2+x}\text{Ru}_{4-x}\text{O}_{11}$  ( $M = \text{Sr}^{+2}, \text{Ba}^{+2}; x=0, 0.5$ ) Finalmente, en el apartado de conclusiones, revisamos y discutimos los resultados obtenidos y sus implicaciones.

La organización de la parte centrada en el estudio de materiales dieléctricos y multiferroicos es muy similar. Primero tenemos una introducción dedicada a describir los materiales en los que buscamos estas propiedades (los formiatos con estructura perovskita  $[\text{AminaH}][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ ). Posteriormente describimos los objetivos. En el siguiente apartado, el experimental, aparecen descritas las técnicas utilizadas para la caracterización de estos compuestos a excepción de la difracción de rayos X en polvo, técnica previamente explicada en la parte de termoelectrónicos. A continuación vemos los resultados, que se dividen en tres apartados: el primero los dedicamos al compuesto de fórmula  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ , en el segundo estudiamos la serie de compuestos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  en los que ( $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ ), y el tercer apartado lo dedicamos al compuesto  $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ . Por último, se enumeran las principales conclusiones de esta parte de la tesis.

Las últimas páginas contienen los anexos con información complementaria.

## Part 1. Thermoelectric materials based in oxides



1.1.	Introduction to thermoelectrics.....	3
1.1.1.	Basic concepts .....	5
1.1.2.	Classic thermoelectric materials.....	10
1.1.3.	New trend in thermoelectric materials.....	11
1.1.3.1.	Nanostructuration.....	12
1.1.3.2.	Oxides.....	13
1.1.4.	Literature.....	19
1.2.	Objectives.....	23
1.3.	Experimental techniques and synthesis.....	25
1.3.1.	Synthesis: ceramic method.....	27
1.3.2.	Characterization.....	28
1.3.2.1	X-ray powder diffraction.....	29
1.3.2.2.	Scanning and Transmission Electron Microscopy	30
1.3.3.	Measurement of thermoelectric properties.....	32
1.3.4.	Literature.....	36
1.4.	Results and discussion.....	37
1.4.1.	Characterization.....	39
1.4.1.1.	X-ray powder diffraction.....	39
1.4.2.2.	Scanning and Transmission Electron Microscopy.....	44
1.4.2.	Thermoelectric properties.....	48
1.4.3.	Literature.....	52
1.5.	Conclusions to part one.....	53

## Parte 2. Materiales dieléctricos y multiferroicos basados en híbridos orgánicos-inorgánicos con estructura perovskita

2.1	Introducción a los materiales dieléctricos y multiferroicos	57
2.1.1	Materiales dieléctricos.....	59
2.1.1.1.	Materiales ferroeléctricos.....	60
2.1.1.2.	Materiales multiferroicos.....	69
2.1.2	Híbridos orgánicos-inorgánicos.....	71
2.1.2.1	MOF con propiedades dieléctricas.....	73
2.1.3	Bibliografía.....	82
2.2	Objetivos.....	87
2.3	Instrumental y métodos.....	89
2.3.1.	Métodos de síntesis.....	91
2.3.1.1.	Método de difusión de disoluciones reaccionantes.....	91
2.3.1.2.	Método solvotermal.....	92
2.3.2.	Caracterización.....	95
2.3.2.1.	Caracterización morfológica.....	96
2.3.2.2.	Caracterización estructural.....	96
	• Difracción de rayos X	96
	• Espectroscopia Raman	100
	• Resonancia Magnética Nuclear	101
2.3.2.3.	Análisis térmico.....	104
	• Calorimetría diferencial de barrido	104
	• Análisis termogravimétrico	106
2.3.3.	Estudio de las propiedades dieléctricas.....	107
2.3.4.	Estudio de las propiedades magnéticas.....	108

2.3.5.	Bibliografía.....	111
2.4	Resultados y discusión.....	113
2.4.1.	Compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ .....	115
2.4.1.1.	Introducción.....	117
2.4.1.2.	Síntesis.....	117
2.4.1.3.	Caracterización.....	120
	• Difracción de rayos X de monocristal	120
	• Difracción de rayos X de polvo	124
	• Espectroscopia Raman	131
	• Espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}$	134
	• Análisis térmico	138
2.4.1.4.	Propiedades dieléctricas.....	142
2.4.1.5.	Discusión de resultados.....	148
2.4.2.	Serie $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ $\text{M}^{2+} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ y $\text{Cd}^{2+}$ .....	151
2.4.2.1.	Introducción .....	153
2.4.2.2.	Síntesis .....	153
2.4.2.3.	Caracterización .....	158
	• Difracción de rayos X de monocristal	158
	• Difracción de rayos X de polvo	170
	• Espectroscopia Raman	176
	• Análisis térmico	179
2.4.2.4.	Propiedades dieléctricas .....	198
2.4.2.5.	Propiedades magnéticas .....	210
2.4.2.6.	Discusión de resultados .....	222
2.4.3.	Compuesto $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ .....	239
2.4.3.1.	Introducción .....	241
2.4.3.2.	Síntesis .....	245
2.4.3.3.	Caracterización .....	246
	• Difracción de rayos X de monocristal	246
	• Difracción de rayos X de polvo	252
	• Espectroscopia Raman	253
	• Análisis térmico	256

2.4.3.4.	Propiedades dieléctricas .....	260
2.4.3.5.	Propiedades magnéticas .....	264
2.4.3.6.	Discusión de resultados .....	269
2.4.4.	Bibliografía .....	272
2.5.	Conclusiones de la parte 2.....	279
2.5.1	Bibliografía.....	284
2.5.	Conclusions to part 2.....	287
2.5.1	Literature.....	291

## Anexos

A.1.	Programa de medida de resistividad.....	295
A.2.	Archivos de información cristalográfica.....	295
A.3.	Datos de difracción de rayos X de monocristal de la serie [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][M(HCOO) <sub>3</sub> ].....	296
A.4.	Datos de DSC de la serie [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][M(HCOO) <sub>3</sub> ].....	302
A.5.	Espectroscopia de Impedancias.....	304
A.5.1	Fundamentos	304
A.5.2.	Circuitos equivalentes	306
A.6.	Datos estructurales de (C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )[Mn(HCOO) <sub>3</sub> ].....	312

*Part 1. Thermoelectric materials  
based in oxides*

*$A\text{Co}_{2-x}\text{Ru}_{4+x}\text{O}_{11}$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}; 0 < x < 0.5$ )*





**1.1. Introduction to thermoelectrics**

1.1.1.	Basic concepts.....	5
1.1.2.	Classic thermoelectric materials .....	10
1.1.3.	New trends in thermoelectric materials .....	11
1.1.3.1.	Nanostructuration.....	12
1.1.3.2.	Oxides.....	13
1.1.4.	Literature.....	19



### 1.1.1. Basic concepts

---

Thermoelectric materials can directly convert a temperature difference in an electrical current and vice versa. The thermoelectric generators can be used in the conversion of heat from different sources (e.g.: solar radiation, car motors, industrial process, ...) into electricity. The use of this technology will suppose an increase in the energy saving. For example, the use of thermoelectric devices in the car industry<sup>1</sup> (Figure 1.1.1) will allow to reduce the oil consumption in about a 10%.



Figure 1.1.1 Thermoelectric generator incorporated in a car design. Figure reproduced from reference<sup>2</sup>

The thermoelectric coolers can also be used for developing refrigerators and other similar devices. Due to the high reliability of the thermoelectric coolers these devices are used for high technology applications, like for example, in satellites, infrared sensors, refrigerators for organs used in transplants, etc.

The main components of thermoelectric devices are thermoelectric materials, which must show high electrical conductivity, high Seebeck coefficient (which is a measure of the voltage generated from a temperature difference) and low thermal conductivity.

However, the problem to be solved is the close relation among the Seebeck coefficient and the thermal and electrical conductivity. A change in one of them produces a variation in some of the others that normally gives rise to maintain the thermoelectric efficiency of the material.

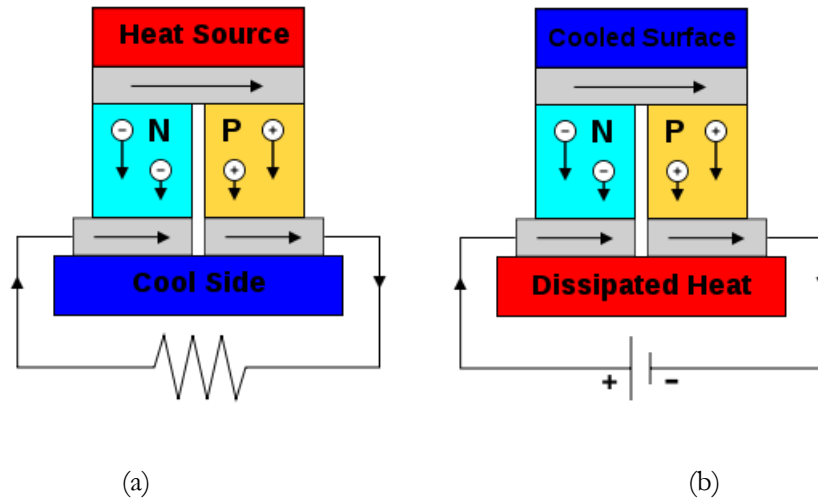


Figure 1.1.2 Thermoelectric modules used in the generation of electrical current (a) and in cooling (b). Figure reproduced from reference<sup>3</sup>

Thermoelectric modules, like the ones showed in the Figure 1.1.2, are based on units made of two semiconductors, one of n-type and other of p-type, placed between two insulating plates. In a device used for the generation of energy (Figure 1.1.2 a) the temperature difference between the two plates makes electrons (negative charge) or holes (positive charge) flow in the same direction than the temperature gradient. As a result, charges are not balanced and a potential difference appears, which can be use to generate an electrical current. Thermoelectric materials can also work the other way around: an applied voltage can generate a temperature difference between two semiconductors (Figure 1.1.2 b), when current flows from n-type semiconductor to p-type one. In such a case and according to the Peltier effect charges remove heat from the work junction, cooling the plate.

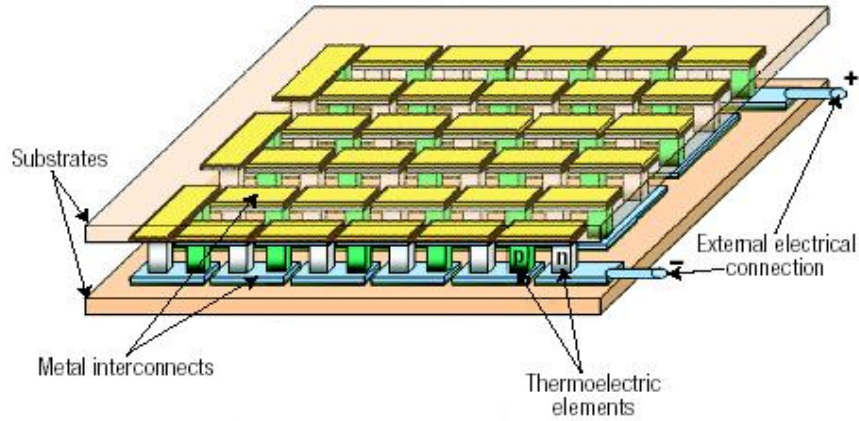


Figure 1.1.3 Sketch of a commercial thermoelectric device, where the main constituents can be seen. Figure reproduced from reference 4.

Commercial thermoelectric devices, like the one shown in the Figure 1.1.3, are modules made from thermoelectric couples which are connected electrically in series and thermally in parallel. The efficiency in the operation of such batteries depends on the efficiency of the thermoelectric material.

However, one disadvantage of thermoelectric devices is their high inefficiency, which limits their applications. If their efficiency could be increased, these devices could have a determinant role in mitigating the growing demand of energy. For this reason, increasing the efficiency of thermoelectric materials is the principal goal in this research field.

The basic challenge in the development of new thermoelectric materials is to maximize their figure-of-merit, ( $Z$ ). As  $Z$  varies with the temperature, the dimensionless quantity  $ZT$ , which provides a measure of the efficiency of a thermoelectric material, is usually used instead:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

where:

- $T$  is the absolute temperature
- $\sigma$  is the electrical conductivity of the thermoelectric material
- $S$  is the Seebeck coefficient or thermopower of thermoelectric material
- and  $\kappa$  is the thermal conductivity of thermoelectric material

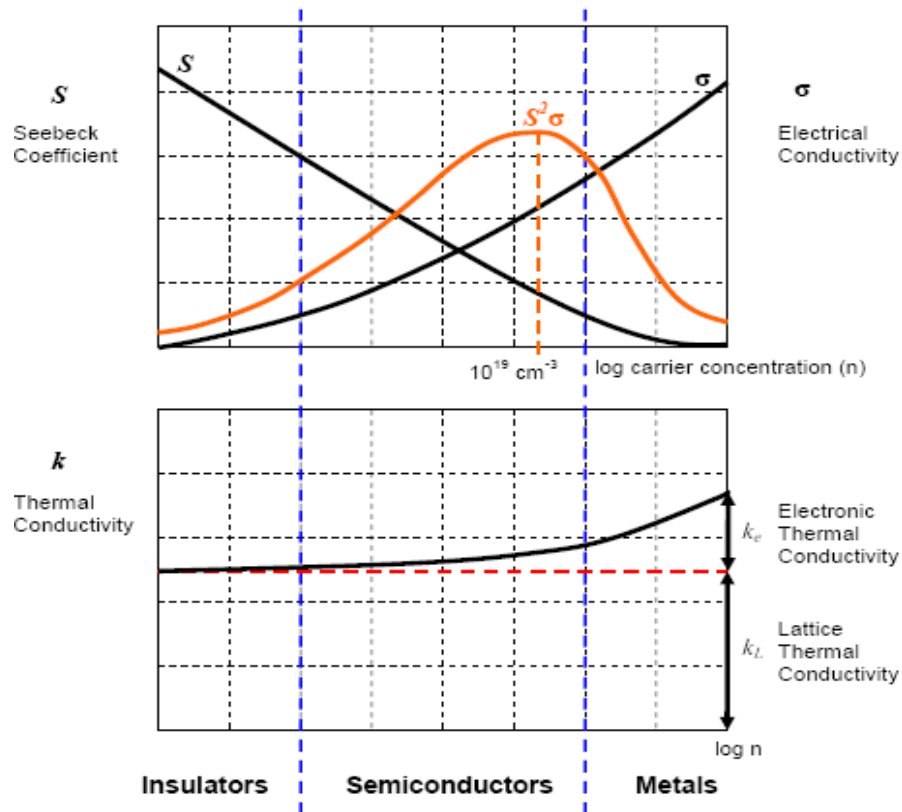


Figure 1.1.4 Seebeck Coefficient ( $S$ ), electrical conductivity ( $\sigma$ ), power factor ( $S^2\sigma$ ) and thermal conductivity from the lattice ( $\kappa_L$ ) and from the electrons ( $\kappa_e$ ) as a function of the concentration of the charge carriers ( $n$ ). The concentration of charge carriers is optimal at about  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Figure reproduced from reference<sup>5</sup>.

The product  $S^2 \sigma$  is also known as power factor (P.F.), because it determines efficiency in the transport of charge carriers. As it can be seen in the Figure 1.1.4, that compares materials with different electrical conductivity (insulators, semiconductors and metals), the power factor is higher for doped semiconductors which present a concentration of charge carriers between  $10^{18}$  and  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

An ideal thermoelectric material will have a high electronic density of states near the Fermi level and a reasonable electrical conductivity that would be determined by nearby dispersive electronic bands<sup>6</sup>. Figure 1.1.5 shows schematically the requirements for an efficient thermoelectric material. The broad band corresponds to a parabolic electronic band for carrier (electron or hole) transport and the narrow band near the Fermi level helps to enhance the Seebeck coefficient.

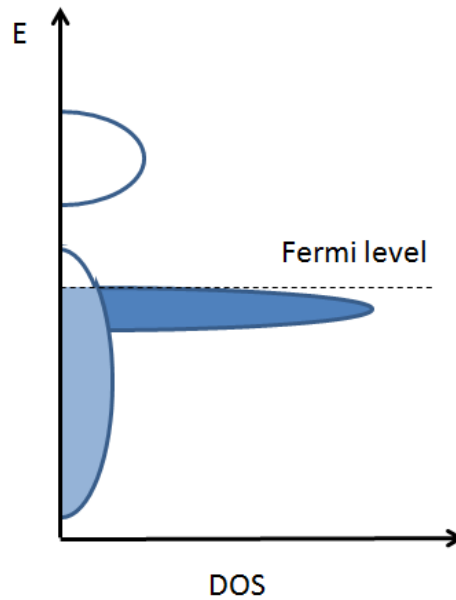


Figure 1.1.5 A schematic diagram showing the most favorable electron density of states for a potential high efficient thermoelectric material. Figure reproduced from reference<sup>6</sup>.

### 1.1.2. Classic thermoelectric materials

---

Until recent dates almost every thermoelectric devices were made of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , or  $\text{PbTe}$ . These binary compounds, semiconductors made of heavy elements were the ones which, according to the prediction made in the fifties by A. F. Ioffe<sup>7</sup>, would show the highest thermoelectric efficiency. As we have seen before, semiconductors maximize the power factor. The reason for choosing heavy elements is because their low frequency of phononic vibration reduces thermal conductivity.

Bismuth telluride,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , has a structure in layers similar to tetradimite (nickel telluride), as it can be seen in the Figure 1.1.6. The layers made of Bi/Te alternate along the c-axis of the rhombohedral cell following the sequence: [Te-Bi-Te-Bi-Te·····Te Te-Bi-Te-Bi-Te]. Inside each of the resulting blocks the atoms are linked by strong covalent bonds; while between blocks we can find the weaker van der Waals forces. This weak binding between Te layers accounts for the ease of cleavage along the perpendicular plane to the c-axis and explains the anisotropic thermal and electrical transport properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . For example, the thermal conductivity along the perpendicular plane to the c-axis ( $1.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) is nearly twice that of the value along the c-axis direction ( $0.7 \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )<sup>8</sup>. This layered structure is a common feature found in many thermoelectric materials. However, the structure of the plumb telluride  $\text{PbTe}$  is a bit different, since it crystallizes in a NaCl lattice.

Both of them can show different kinds of conduction (n or p) depending on their composition. For an optimal composition their figure-of-merit is about 0.6.



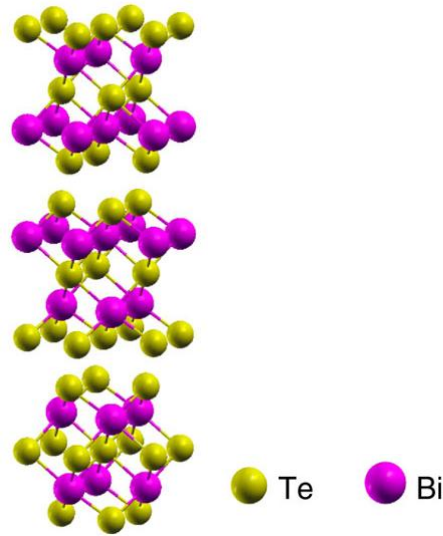


Figure 1.1.6  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  structure where it can be seen the layers made of tellurium and bismuth. Figure reproduced from reference<sup>9</sup>.

### 1.1.3. New trends in thermoelectric materials

In more recent years there has been a renewed interest in the search for alternative thermoelectric materials. One reason for this revival is that classical thermoelectric materials show several limitations. Among these limitations we can underline the fact that they are made of toxic and expensive elements, not appropriate for working at high temperatures.

Recovering industrial waste heat could be an efficient way to generate power<sup>6</sup>, and for this purpose thermoelectric materials operating at high temperatures ( $T$  up to  $1400^\circ\text{C}$  for steel industry) are needed. At such temperatures, classical thermoelectric materials, as  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , suffer from thermal decomposition or detrimental oxidations.

The new approaches that have been used are basically two: the nanostructuring of the classic materials, and on the other hand the search and study of new alternative materials which could show good thermoelectric properties, like the transition metal oxides.

1.1.3.1. Nanostructuration

The electrical and thermal properties of solids are very influenced by the dimensions of the system. This fact has allowed to develop during this last decade new systems, made of nanoparticles<sup>10</sup> or thin films<sup>11</sup>, whose thermoelectric efficiency can double traditional solids efficiency<sup>12</sup>, as shown in Figure 1.1.7.

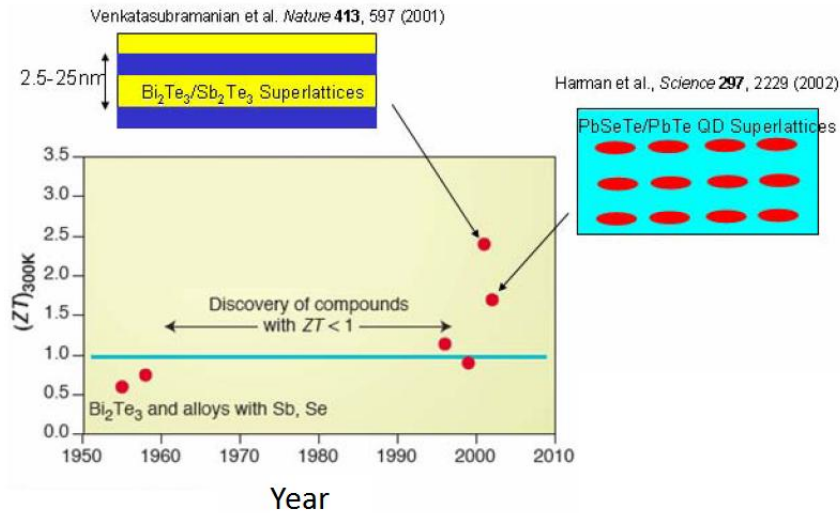


Figure 1.1.7 Increase in the figure-of-merit ( $ZT$ ) at 300 K of the thermoelectric compounds made of Te as a function in time. Taken from reference <sup>12</sup>.

In traditional solids the properties which determine the thermoelectric efficiency (electrical conductivity, thermal conductivity and Seebeck coefficient) are correlated and they must be optimized as a whole. However, in nanostructured systems, the dimensions of the system add an additional independent variable which allows to optimize individually these properties<sup>13</sup>.

Usually, nanometric systems allow to increase the efficiency by means of reduction of the thermal conductivity due to the phonon dispersion in the grain boundaries of nanometric structures. However, an increase in the value of the Seebeck coefficient can also occur due to changes in the electronic structure when the dimensions of a material are reduced<sup>2</sup>.

### 1.1.3.2. Oxides

---

Interesting thermoelectric properties have been recently reported in oxides. According to the classical theory developed for thermoelectrics, oxides were thought to be bad thermoelectric materials due to their poor density of carriers<sup>7</sup>. However, in 1997 Terasaki *et al.*<sup>14</sup> found that the layered cobaltite  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  shows a high thermoelectric power ( $100 \mu\text{V}/\text{K}$ ) and a low resistivity ( $200 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ). Afterwards, there has been an increase in the research of new thermoelectric oxides, mainly in cobaltites known as misfit oxides whose formula is  $[\text{AO}_x][\text{CoO}_2]_y$ . Materials like  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ <sup>15</sup> and  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ <sup>16,17</sup> show transport properties very close to the ones of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , with a large thermopower associated to a metallic behavior<sup>18</sup> above 100 K. The origin of this behavior is under discussion, but it seems that it is necessary to take into account the presence of high correlated electrons in order to explain these properties<sup>19</sup>.

As it can be seen in Figure 1.1.8, these cobaltites have in common the presence of  $\text{CoO}_2$  layers, which stack along the c-axis and are made of  $[\text{CoO}_6]$  octahedral sharing edges ( $\text{CdI}_2$  type). In the compound  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  they are separated by layers of sodium cations, which show high disorder and whose vibrations are incoherent (“rattling”). While the former are responsible for the low resistivity of this material, the latter are responsible for its low thermal conductivity (PGEC). In the so-called misfit family  $[\text{AO}_x][\text{CoO}_2]_y$  these layers are separated by layers of the Ca, Co, Sr, Bi and/or Pb cations, which form a rock salt structure with the oxygen (for example  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  layers in the compound  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ). As a result, a misfit structure, named in this way due to the presence of two different substructures, is formed between  $\text{CoO}_2$  and rock salt layers (Figure 1.1.8). There can be two, three or four separating rock salt layers<sup>20</sup>.

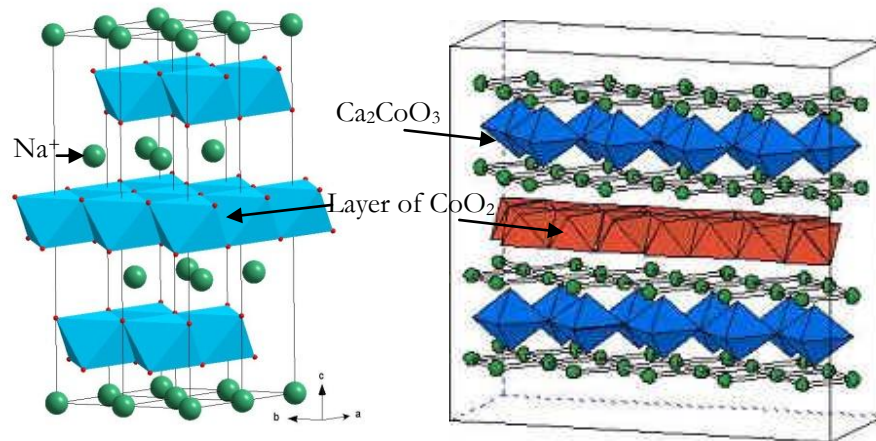


Figure 1.1.8 Structure of the compound  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  compared with the misfit structure of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . Figure reproduced from reference<sup>21</sup>.

The layered oxides  $[\text{AO}_x][\text{CoO}_2]_y$  and the  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  compound have a common structural feature which is the  $\text{CoO}_2$  layer. This layer appears to be a key ingredient for their good thermoelectric performance, decreasing the thermal conductivity and increasing the electronic conductivity. Thus, the transport properties of these oxides seem to be associated with a block layer concept which is often applied in high-temperature superconductors.

Another common feature in thermoelectric cobaltites is a large Seebeck coefficient due to the spin and orbital degeneracy of their strongly correlated electron bands.

The entropy coming from the spin and orbital degrees of freedom of the  $\text{Co } t_{2g}$  states (Figure 1.1.9) is believed to contribute to the high Seebeck coefficient<sup>22</sup>. The average valence of a cobalt ion in stoichiometric  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  is +3.5. It has been shown experimentally<sup>23</sup> that there exist magnetic  $\text{Co}^{4+}$  ions and non magnetic  $\text{Co}^{3+}$  ions with  $S = 0$  in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . The degeneracy of  $3d$  electrons in these cobalt ions is considered to play a crucial role in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  as well as in misfit oxides.

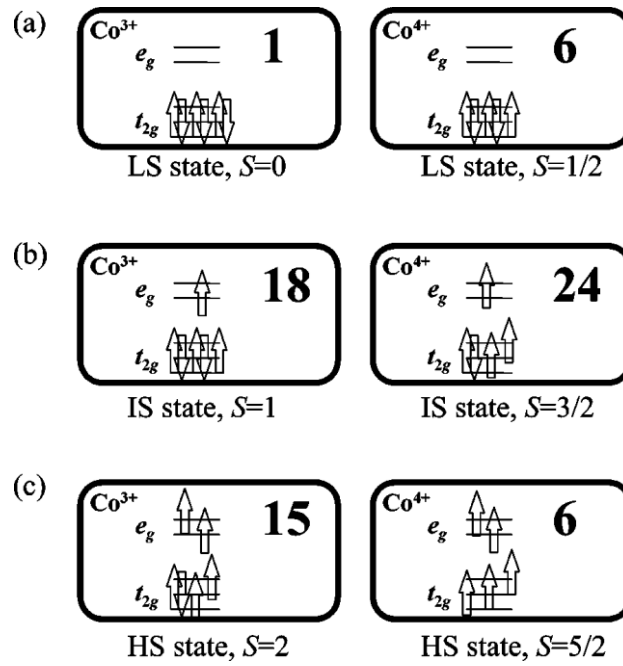


Figure 1.1.9 Schematic representation of local states of cobalt ions,  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{Co}^{4+}$ . The lines indicate the energy levels of  $e_g$  and  $t_{2g}$  orbitals. The arrow represents a spin of an electron. (a) Low-spin state, (b) intermediate-spin state, (c) high-spin state. The magnitude of spin  $S$  is presented. The number in the frame denotes the degeneracy of each state. Figure taken from reference<sup>24</sup>.

Due to their good thermal stability at high temperatures and in air, cobaltes can be used for recovering waste heat and thermoelectric generation at high temperatures. As it can be seen in Figure 1.1.10 their figure-of-merit is higher than in classical thermoelectric materials at high temperatures.

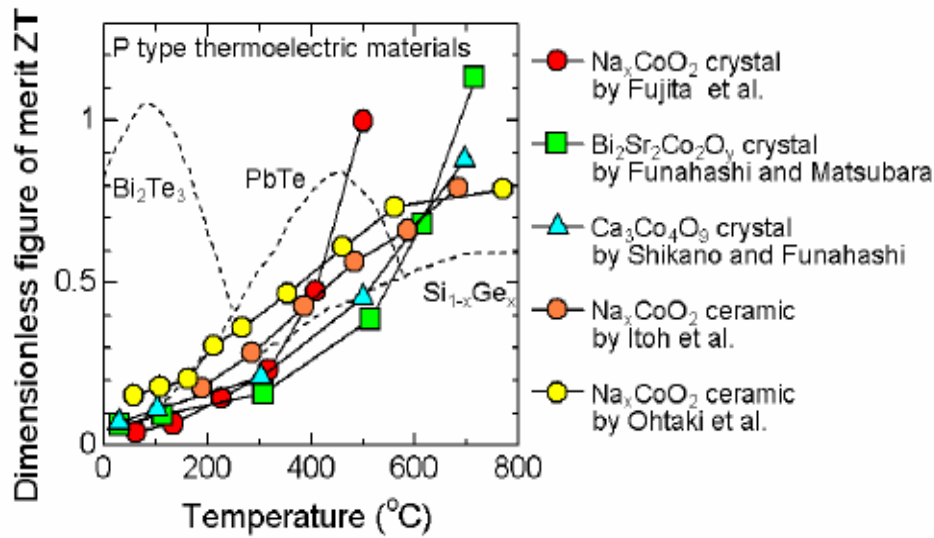


Figure 1.1.10 Variation of the figure-of-merit with the temperature for several cobaltites and for the classic thermoelectric materials. Figure reproduced from reference<sup>24</sup>.

### Ruthenates

Among metallic ruthenium oxides, in which the transport properties are also dominated by the  $t_{2g}$  states, there are strongly correlated materials with unique physical properties such as superconductivity in Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub><sup>25</sup>, ferromagnetism in SrRuO<sub>3</sub><sup>26</sup> or metal-insulator transition in Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>27</sup>. Recently, the thermoelectric properties of SrRuO<sub>3</sub> and CaRuO<sub>3</sub><sup>28</sup> have been measured and show a constant and unusually high value of the Seebeck coefficient (34  $\mu$ V/K) related to their spin and orbital configuration.

In the search for alternative oxide materials with interesting thermoelectric properties we have looked for different series of mixed oxides of cobalt and ruthenium with potentially interesting properties. One of this series is ACo<sub>2+x</sub>Ru<sub>4-x</sub>O<sub>11</sub> (A= Sr, Ba), which belongs to the family AM<sub>2+x</sub>Ru<sub>4-x</sub>O<sub>11</sub> (M= Fe, Co; A= Sr, Ba). This family has recently attracted interest in the field of spintronics<sup>29,30</sup>, as some members have been reported to be semiconducting and ferromagnetic at room temperature<sup>29</sup>.

These  $ACo_{2+x}Ru_{4-x}O_{11}$  compounds, which are mixed valence oxides with  $Ru^{4+}$  and  $Co^{2+/3+}$ , display a bidimensional structure that consists of layers of edge-sharing  $[CoO_6]$  or  $[RuO_6]$  octahedra, alternating with blocks formed by face-sharing  $[Co/RuO_6]$  octahedra,  $[Co/RuO_5]$  trigonal bipyramids and the alkaline earth ions<sup>30</sup> (Figure 1.1.11).

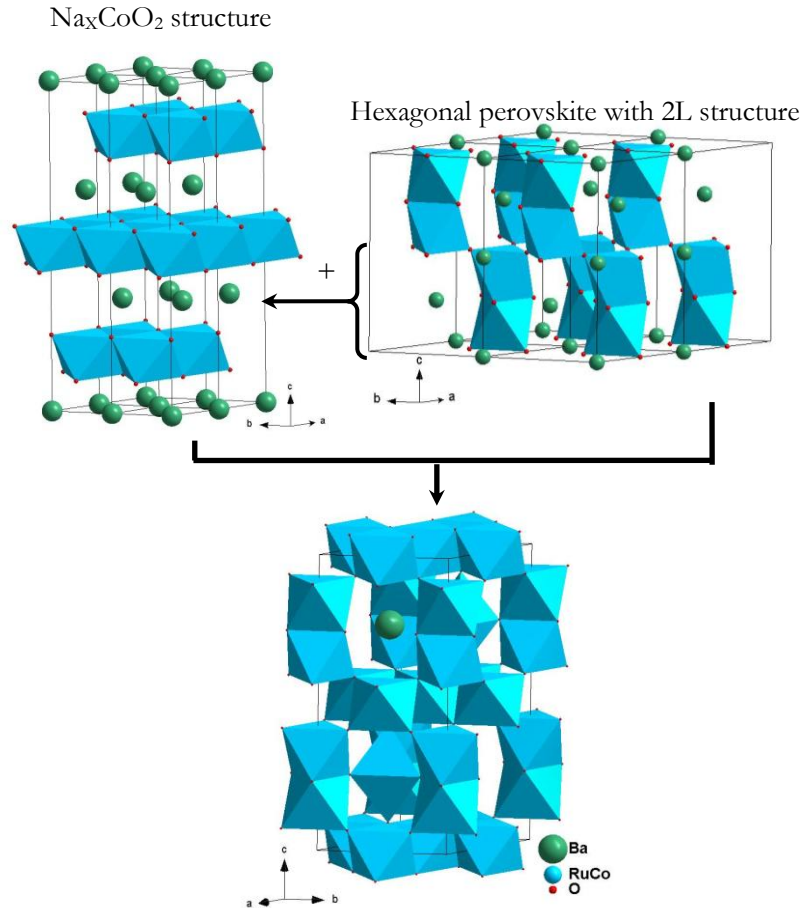


Figure 1.1.11 Sketch of the  $BaCo_2Ru_4O_{11}$  unit cell.

The structure of  $ACo_{2+x}Ru_{4-x}O_{11}$  ( $A = Sr, Ba$ ) can also be described as a mixture of  $Na_xCoO_2$  type layers with an hexagonal perovskite (Figure 1.1.11). It shows layers of  $MO_2$ , along the  $c$ -axis at 0 and  $c/2$ . Between these layers we can find a  $MO_5$  trigonal bipyramid, an  $A^{2+}$  cation and face-sharing  $MO_6$  octahedra,

a structural feature which reminds the hexagonal perovskites with 2L structure.

Such characteristics could also render them interest as thermoelectric materials: their electrical properties (low resistivity and high carrier concentration) make them potential candidates to show a large power factor. Moreover, their layered structure, with exhibits and alternating blocks and bears similarities with misfit oxides is also adequate to ensure the required low thermal conductivity.

According to the literature, polycrystalline samples of  $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  were first synthesized by Foo *et al.*<sup>30</sup>, who also reported that this material behaves like a poor metal with an electrical resistivity in the neighborhood of  $10^{-5} \Omega\text{m}$ , and ferromagnetic behaviour.

Later on, Larysa Shlyk *et al.*<sup>29</sup> were able to grow single crystals of  $\text{BaCo}_{1.85}\text{Ru}_{4.15}\text{O}_{11}$  and  $\text{SrCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  and made a detailed structural characterization of these compounds. From the electrical point of view, they found that the Ba-compound shows a metallic behaviour ( $d\Omega/dT > 0$ ) and confirmed the ferromagnetic transition that takes place at 105 K. Meanwhile, the resistivity of the Sr-compound increases with changing slope as temperature decreases below  $T_c$  (115 K).

In this work we have synthesized the compounds  $\text{BaCo}_{2+x}\text{Ru}_{4-x}\text{O}_{11}$  ( $x = 0, 0.5$ ) and  $\text{SrCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  as polycrystalline samples with the main aim of exploring their potential in the field of thermoelectrics, to do so we have evaluated their power factor ( $S^2/\rho$ ) by measuring their electrical resistivity ( $\rho$ ) and Seebeck coefficient (S).



---

**1.1.4. Literature**

---

- (1) Matsubara, K. In *21<sup>st</sup> International Conference on Thermoelectrics*, IEEE; **2002**; pp. 418–423.
- (2) Bos, J.-W. *Education in Chemistry* **2012**, *49*, 15–18.
- (3) [http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric\\_effect](http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric_effect). Viewed on 10/01/2013
- (4) Snyder, G. J.; Toberer, E. S. *Nature Materials* **2008**, *7*, 105–14.
- (5) Zheng, J. *Frontiers of Physics in China* **2008**, *3*, 269–279.
- (6) *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*; CRC Press, 2005; p. 1008.
- (7) Ioffe, A. F. *Semiconductor thermoelements, and Thermoelectric cooling*; Infosearch, ltd.: Londres, 1957.
- (8) Tritt, T. M.; Subramanian, M. A. *MRS Bulletin* **2011**, *31*, 188–198.
- (9) Ereemeev, S. V; Landolt, G.; Menshchikova, T. V; Slomski, B.; Koroteev, Y. M.; Aliev, Z. S.; Babanly, M. B.; Henk, J.; Ernst, A.; Patthey, L.; Eich, A.; Khajetoorians, A. A.; Hagemeister, J.; Pietzsch, O.; Wiebe, J.; Wiesendanger, R.; Echenique, P. M.; Tsirkin, S. S.; Amiraslanov, I. R.; Dil, J. H.; Chulkov, E. V *Nature Communications* **2012**, *3*, 635–641.
- (10) Harman, T. C.; Taylor, P. J.; Walsh, M. P.; LaForge, B. E. *Science* **2002**, *297*, 2229–2232.
- (11) Venkatasubramanian, R.; Siivola, E.; Colpitts, T.; O’Quinn, B. *Nature* **2001**, *413*, 597–602.
- (12) Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Tang, M. Y.; Yang, R. G.; Lee, H.; Wang, D. Z.; Ren, Z. F.; Fleurial, J.-P.; Gogna, P. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1043–1053.

- (13) *Springer Handbook of Nanotechnology*; Bhushan, B., Ed.; Springer, 2007; p. 1916.
- (14) Terasaki, I.; Sasago, Y.; Uchinokura, K. *Physical Review B* **1997**, *56*, 12685–12687.
- (15) Itoh, T.; Terasaki, I. *Japanese Journal of Applied Physics* **2000**, *39*, 6658–6660.
- (16) Li, S.; Funahashi, R.; Matsubara, I.; Ueno, K.; Yamada, H. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 1659–1660.
- (17) Miyazaki, Y.; Kudo, K.; Akoshima, M.; Ono, Y.; Koike, Y.; Kajitani, T. *Japanese Journal of Applied Physics* **2000**, *39*, 531.
- (18) Fujii, Takenori; Terasaki, Ichiro *eprint arXiv:cond-mat/0210071* **2002**.
- (19) Terasaki, I. In *24th International Conference on Thermoelectrics*, IEEE, **2005**, pp. 301–306.
- (20) Yamauchi, H.; Sakai, K.; Nagai, T.; Matsui, Y.; Karppinen, M. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 155–158.
- (21) Masset, A.; Michel, C.; Maignan, A.; Hervieu, M.; Toulemonde, O.; Studer, F.; Raveau, B.; Hejtmanek, J. *Physical Review B* **2000**, *62*, 166–175.
- (22) <http://www-crismat.ismra.fr/physique/pagessp-activities-thermoelectricity.htm>. Viewed on 15/03/2013
- (23) Koshibae, W.; Tsutsui, K.; Maekawa, S. *Physical Review B* **2000**, *62*, 6869–6872.
- (24) Ray, R.; Ghoshray, A.; Ghoshray, K.; Nakamura, S. *Physical Review B* **1999**, *59*, 9454–9461.
- (25) Terasaki, I. *Physica B: Condensed Matter* **2006**, *383*, 107–110.

- (26) Saitoh, T.; Mizokawa, T.; Fujimori, A.; Abbate, M.; Takeda, Y.; Takano, M. *Physical Review B* **1997**, *56*, 1290–1295.
- (27) Rivadulla, F.; Zhou, J.-S.; Goodenough, J. *Physical Review B* **2003**, *68*, 75106–75108.
- (28) Maeno, Y.; Hashimoto, H.; Yoshida, K.; Nishizaki, S.; Fujita, T.; Bednorz, J. G.; Lichtenberg, F. *Nature* **1994**, *372*, 532–534.
- (29) Kobayashi, H.; Nagata, M.; Kanno, R.; Kawamoto, Y. *Materials Research Bulletin* **1994**, *29*, 1271–1280.
- (30) Cao, G.; McCall, S.; Crow, J.; Guertin, R. *Physical Review Letters* **1997**, *78*, 1751–1754.
- (31) Klein, Y.; Hébert, S.; Maignan, A.; Hardy, V.; Raveau, B.; Dabrowski, B.; Tomes, P.; Hejtmanek, J. *MRS Proceedings* **2006**, *988*, 226–239.



## 1.2. Objectives

Taking into account the information contained in the introduction and the previous experience of our research group, in this part of the thesis we set the following objectives:

- the search for new thermoelectric materials based on mixed oxides of transition metals which present strongly correlated electrons,
- a better understanding of the transport properties in these systems.

For this purpose we have studied the compounds with formula  $A\text{Co}_{2+x}\text{Ru}_{4-x}\text{O}_{11}$  ( $A = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ,  $x = 0, 0.5$ ), where we have followed the influence of the substitution of the divalent cation and the cobalt/ruthenium ratio on the crystal structure and transport properties (resistivity and thermoelectric power).



**1.3. *Synthesis and experimental techniques***

1.3.1.	Synthesis: ceramic method .....	27
1.3.2.	Characterization .....	28
1.3.2.1.	X-ray powder diffraction .....	29
1.3.2.2.	Scanning and transmission electron microscopy .....	30
1.3.3.	Measurement of thermoelectric properties .....	32
1.3.4.	Literature .....	36





### 1.3.1. Synthesis: ceramic method

---

One of the most simple and common way of preparing solids is the ceramic method. It consists on heating together non-volatile solids which react to form the required product.

The procedure is to take stoichiometric amounts of the reagents (oxides, carbonates, nitrates, ...), grind them in a mortar to give them a uniform small particle size, and then heat them in a furnace for several hours in an alumina crucible.

The product is often not homogeneous in composition; this is because, as the reaction proceeds, a layer of the product is developed at the interface of the crystals, and so ions need to diffuse through a longer interface it before they react. It is usual to take the initial product, grind it again, and reheat several times before a phase-pure product is obtained. Trial and error usually has to be used to find out the best reaction conditions, and to test samples by powder X-ray diffraction to determine their phase purity.

The  $\text{ACo}_{2-x}\text{Ru}_{4+x}\text{O}_{11}$  (A= Sr, Ba; x= 0, 0.5) oxides were prepared by this method: stoichiometric amounts of  $\text{BaCO}_3$  (Fluka,  $\geq 99.9\%$ ) or  $\text{SrCO}_3$  (Aldrich,  $\geq 99.9\%$ ),  $\text{RuO}_2$  (Aldrich, 99.9%) and  $\text{CoCO}_3$  (Aldrich, 99.7%) were ground in an agate mortar and heated at 600 °C for 8 h. The obtained precursor powders were pressed into pellets (see Figure 1.3.1) which were heated in an argon atmosphere at 1050 °C for 16 h and slowly cooled (0.5 °C/min) to room temperature. We use two thermal treatments and not one, as it was previously reported<sup>1</sup> to avoid the formation of impurities. Argon atmosphere was used to elude the oxidation of the cobalt and prevent the formation of the perovskites (Sr/Ba) $\text{CoO}_3$ .

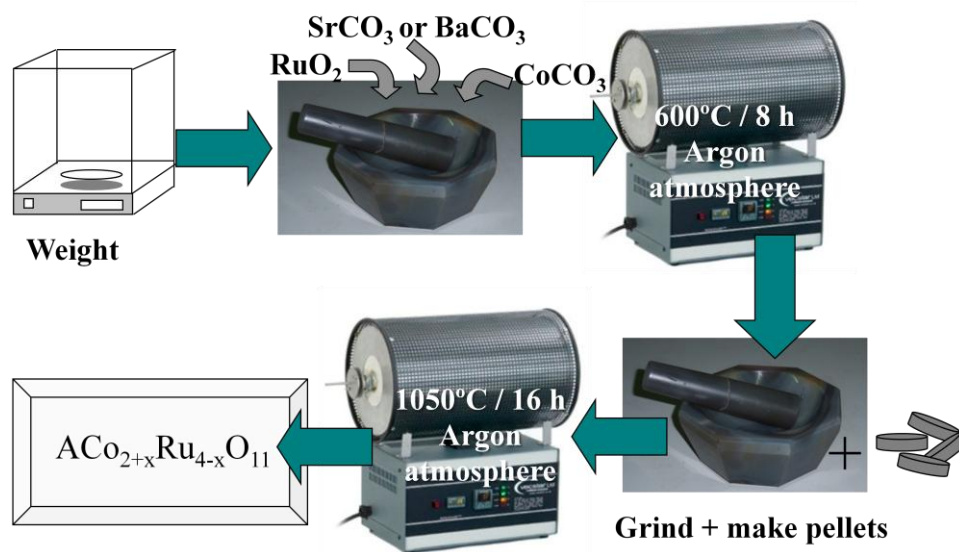


Figure 1.3.1 Stages of the synthesis of the compounds  $\text{ACo}_{2-x}\text{Ru}_{4+x}\text{O}_{11}$ .

We also try to synthesize, with these same conditions, new phases richer in cobalt, namely  $\text{SrCo}_{2.5}\text{Ru}_{3.5}\text{O}_{11}$  and  $\text{BaCo}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ . Nevertheless we did not succeed due to the formation of impurities.

### 1.3.2. Characterization

---

The following techniques were used for the characterization of the obtained products:

- X-ray powder diffraction, for the structural characterization,
- Scanning and transmission electron microscopy, for the microstructural characterization.

### 1.3.2.1. X-ray powder diffraction

---

The equipment used for the powder X-ray diffraction study was a Siemens D-5000 diffractometer (see Figure 1.3.2), with Cu ( $K_{\alpha}$ ) = 1.5418 Å radiation, equipped with a graphite monochromator, which belongs to the Unidad de Análisis Estructural of the SAI of the University of A Coruña. The measurement conditions were the following: angular interval  $20 < \theta < 80$ , 40 kV, 30 mA. To follow the initial evolution of the samples a 1 °/min speed (step = 0.050 ° ( $2\theta$ ), step time = 3 s) was used. To obtain further structural information a slower scanning speed was used: 0.09 ° ( $2\theta$ )/min (step = 0.015 ° ( $2\theta$ ), step time = 10 s).



Figure 1.3.2 Goniometer of the Siemens D-5000 diffractometer.

Full pattern methods were used to analyze the powder pattern in order to obtain information about the symmetry of the compounds, like the space group and the cell parameters.

These methods are divided into two categories<sup>2,3</sup>. One category involves the computation of reflection intensities from a structural model, often referred to as the Rietveld methods<sup>4</sup>. The other category is referred to as whole-powder pattern decomposition methods, in which the reflection positions are also determined from the space group and initial unit cell parameters. However, the reflection intensities are treated as arbitrary unknowns. The Le Bail method<sup>5</sup> is

a popular method of whole pattern decomposition, where reflection intensity values are initially set to arbitrary values. The reflection intensities evolve iteratively and its values are arbitrarily assigned to estimate their contribution to every peak. Other parameters including background function, unit cell, and peak profile parameters can be refined simultaneously with the Le Bail intensity extraction. The Le Bail method was preferentially used when the presence of preferential orientations has prevented us from performing the Rietveld refinement.

The software used to carry out the Rietveld and Le Bail refinement in this work was the GSAS<sup>6</sup>.

---

### 1.3.2.2. *Scanning and transmission electron microscopy*

---

#### Scanning electron microscopy (SEM)

This technique has been used in order to study the morphology and the particle size of the synthesized polycrystalline samples and their level of homogeneity and sintering.

A SEM JEOL model JSM 6400 (Figure 1.3.3), which belongs to the Unidad de Microscopía, Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) of the University of A Coruña, was used. This microscope is equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer, EDX, which allows to perform out a semiquantitative study of the composition of the samples.

The samples were gold-coated with thin film (20 nm) using a sputter coater model BALZER SCD 004.



Figure 1.3.3 SEM model JEOL JSM 6400.

#### Transmission electron microscopy (TEM)

A transmission electron microscope JEM-2010 HT (Figure 1.3.4), working at 200 kV, was used for this study. It is equipped with a LaB<sub>6</sub> filament and a lateral entry double inclination sample holder. It belongs to the Unidad de Microscopía, Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) of the University of A Coruña



Figure 1.3.4 TEM JEOL model JEM-2010 HT.

Specimens for transmission electron microscopy were prepared by grinding them, dispersing them in propanol, and putting a few droplets on a copper grid.

### 1.3.3. Measurement of thermoelectric properties

---

In this section we will describe the equipment and the experimental techniques used to measure the transport properties of samples, namely the resistivity  $\rho(T)$  and the thermoelectric power  $S(T)$ .

#### Electrical resistivity

Initial resistivity measurements were carried out in a homemade device. This device can measure the electric resistance in the temperature range  $77 < T$  (K)  $< 300$ .



Figure 1.3.5 Multimeter Keithley 2400

The multimeter which was used to develop this device is a Keithley 2400 (see Figure 1.3.5). For measuring the temperature a Cryocon 24 was used. A program for the automation of the data acquisition was developed using the LabVIEW package (see Anexo A1).

The four point method was used for measuring the resistance. This method uses direct current which flows through the sample by means of the two external points, and the generated potential is measured by means of the two internal points (Figure 1.3.6). It has the advantage over the two point method of reducing the errors due to the resistance of the contacts.

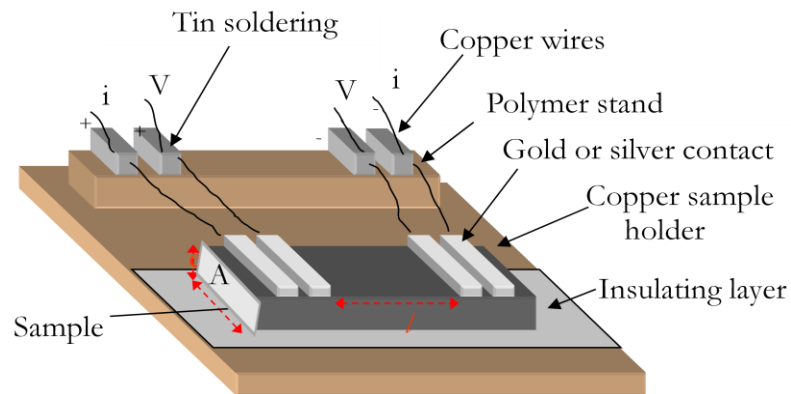


Figure 1.3.6 Copper sample holder for carrying out the electric resistance measurements by means of the four points method.

We use the resistivity ( $\rho$ ) to obtain geometry independent data. Resistivity is related to the resistance by means of the following expression:

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

where:

- $\mathbf{R}$  is the measured resistance,
- $\mathbf{A}$  is the area of the section perpendicular to the current flow,
- $\mathbf{l}$  is the distance between the two points here the voltage is measured.

When it was necessary to reach liquid helium temperatures, a Physical Property Measurement System (PPMS), like the one shown in Figure 1.3.7a, was used to measure the temperature dependence of resistivity. These measurements were made in a PPMS which belongs to the Unidad de Magnetosusceptibilidad de the CACTUS of the Universidad de Santiago de Compostela.

The measurement principle of the PPMS is also based in the four point technique. The sample holder has three bridges, each of which provides four independent channels as shown in Figure 1.3.7 b. This design enables PPMS to perform measurements of up to three samples simultaneously.

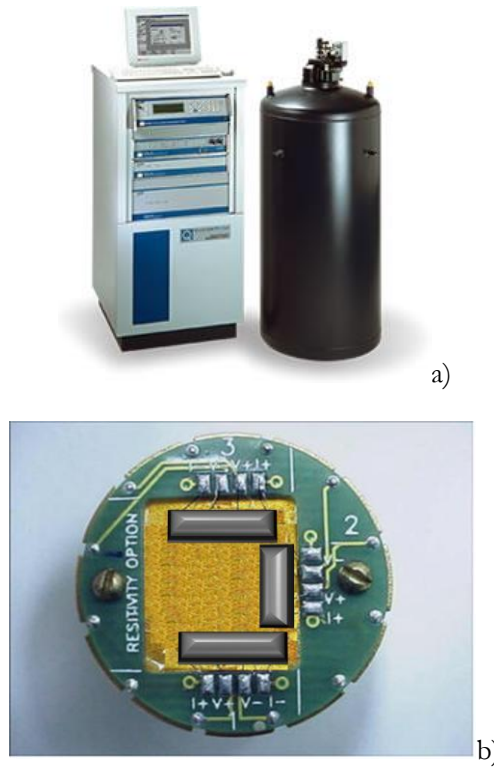


Figure 1.3.7 (a) Full view of the PPMS. (b) Sample holder of the PPMS.

### Seebeck coefficient

The measurement of the Seebeck coefficient (thermoelectric power) of the samples was made in a homemade device which belongs to the Magnetism and Nanotechnology Group in the Departamento de Física Aplicada of the Universidad de Santiago de Compostela. This equipment allows to carry out measurements in the  $85 \leq T(\text{K}) \leq 450$  temperature range.



The Seebeck coefficient is defined as:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

where:

- $\Delta V$  is the voltage difference,
- $\Delta T$  is the temperature difference.

The measurements in this equipment were done as follows: pellets of the samples were placed between two copper plates sputtered with gold and a temperature difference of 1K was applied. The so-generated voltage was then measured.

#### Power factor

As indicated in section 1.1, the Power Factor (PF) is the product  $S^2 \cdot \sigma$ . Therefore it can be calculated from S and  $\rho$  as:

$$P.F. = \frac{S^2}{\rho}$$

where:

- $S$  is the thermoelectric power,
- $\rho$  is the resistivity.

#### 1.3.4. Literature

---

- (1) Shlyk, L.; Kryukov, S.; Schüpp-Niewa, B.; Niewa, R.; De Long, L. E. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1315–1320.
- (2) Wells, A. F. *Acta Crystallographica* **1954**, *7*, 535–544.
- (3) Peterson, V. K. *Powder Diffraction* **2012**, *20*, 14–17.
- (4) Young, R. A. *The Rietveld Method*; Oxford University Press, 1995; p. 298.
- (5) Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. *Materials Research Bulletin* **1988**, *23*, 447–452.
- (6) Larson, A. C.; Von Dreele, R. B. *Los Alamos National Laboratory Report* **1994**, 86–748.

**1.4. Results and discussion**

1.4.1.	Characterization .....	39
1.4.1.1.	X-ray powder diffraction.....	39
1.4.1.2.	Scanning and transmission electron microscopy .....	44
1.4.2.	Thermoelectric properties .....	48
1.4.3.	Literature .....	52



### 1.4.1. Characterization

#### 1.4.1.1. X-ray powder diffraction

Accordingly to XRPD results, the samples with nominal composition  $\text{BaCo}_{2+x}\text{Ru}_{4-x}\text{O}_{11}$  ( $x = 0, 0.5$ ) and  $\text{SrCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  are single phase materials. Nevertheless, for compositions with higher cobalt content the main phase appears contaminated with secondary phases: either  $\text{CoRu}_2\text{O}_4$  (spinel) in the case of Ba-compounds or by  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  (perovskite) in the case of Sr-compound. To avoid these impurities the synthetic conditions were modified without success. Therefore in what follows we will just refer to the single phase materials  $\text{BaCo}_{2-x}\text{Ru}_{4+x}\text{O}_{11}$  ( $x=0, 0.5$ ) and  $\text{SrCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ .

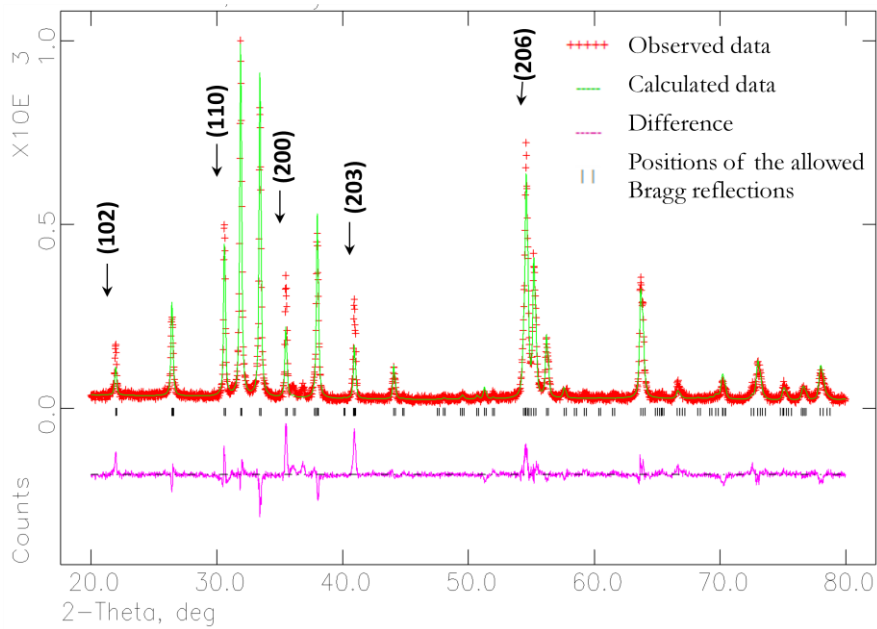


Figure 1.4.1 Room temperature PXRD pattern of the sample  $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  and corresponding Rietveld refinement (without taking into account the preferred orientations). The planes indicate the preferred orientations.

The powder diffraction patterns of these compounds were refined following the crystallographic structure model proposed by Foo *et al.*<sup>1</sup> by the Rietveld method. The background was fitted with a 10-term polynomial and a pseudo-Voigt function (CW profile function 3) was used for the fitting of the peaks.

Such refinement was relatively complex due to the presence of preferred orientations (planes indicated in Figure 1.4.1), whose origin is the anisotropic shape (platelet-like) of the particles. For this situation the GSAS package<sup>2</sup> shows suitable tools to take into account several preferred orientations. An example of the corresponding Rietveld refinements is shown in Figure 1.4.2. for the  $\text{BaCo}_{2-x}\text{Ru}_{4+x}\text{O}_{11}$  compound.

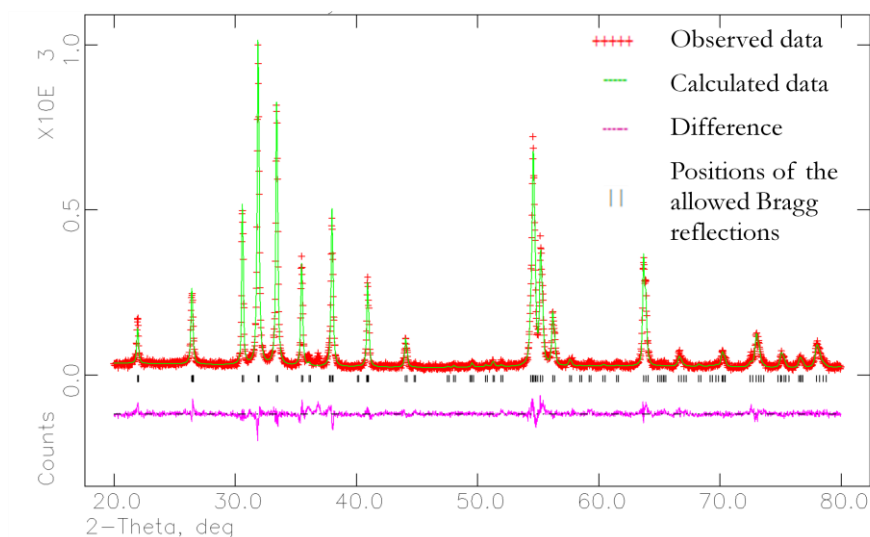


Figure 1.4.2 Room temperature PXRD pattern of the sample  $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  and corresponding Rietveld refinement (taking into account the preferred orientations).

The three compounds:  $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{BaCo}_{2.5}\text{Ru}_{3.5}\text{O}_{11}$  and  $\text{SrCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ , crystallize in the hexagonal system (space group  $P6_3/mmc$ ) and their structure consists of layers of edge-sharing  $[\text{M}(2)\text{O}_6]$  octahedra interconnected by face-sharing  $[\text{M}(1)\text{O}_6]$  octahedra,  $[\text{M}(3)\text{O}_5]$  trigonal bipyramids and the alkaline earth metal, in the ratio 2:3:1:1, where  $M = \text{Co}/\text{Ru}$ , as already mentioned in the introduction (1.1.3.2).

In the Table 1.4.1 we can see the atomic positions of the compound  $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  and their occupation obtained from the Rietveld fitting.

Table 1.4.1 Atomic positions in the unit cell of the compound BaCo<sub>2</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>11</sub> obtained from the Rietveld fitting.

Atom	Wyckoff Position	X	Y	Z	Occupation	Thermal factor B (Å <sup>2</sup> )
Ba	2c	0.3333	0.6667	0.2500	1	2.89(1)
O(1)	12k	0.183(1)	0.366(2)	0.082(1)	1	1.91(1)
O(2)	6h	0.8333	0.6667	0.2500	1	2.56(4)
O(3)	4f	0.3333	0.6667	0.555(2)	1	3.89(1)
Co(1)	4e	0.3333	0.6667	0.7500	0.10	4.17(1)
Ru(1)	4e	0.3333	0.6667	0.7500	0.90	4.17(1)
Co(2)	6g	0.0000	0.0000	0.1530(2)	0.26	1.12(1)
Ru(2)	6g	0.0000	0.0000	0.1530(2)	0.74	1.12(1)
Co(3)	2d	0.5000	0.0000	0.00000	1	2.40(1)

The lattice parameters, refined atomic coordinates and derived interatomic distances obtained from these fittings are in good agreement with that reported in the literature for BaCo<sub>2</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>11</sub> and SrCo<sub>2</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>11</sub><sup>1,3</sup> (see Table 1.4.1 and Table 1.4.2).

The transition metals (Co and Ru) are found in three different crystallographic positions (Figure 1.4.3 and Table 1.4.1). The metal atoms Co/Ru(1) or Co/Ru(2) at the 4e or 6g sites have octahedral coordination by six oxygen atoms. The 6g-site octahedra are edge sharing in the *ab* plane and are equally occupied by Co and Ru. Two 4e-site octahedra are connected by face sharing and the corners share with the 6g-site octahedra directly above and below along the *c*-axis. The metal atom (Co/Ru) in the 2d site is surrounded by five oxygen atoms, forming a trigonal bipyramid with three short in-plane bond

distances (1.9Å) and two longer apical distances (2.2Å).

It is also worth noting that, in agreement with the results obtained by single crystal studies on the analogous compounds BaFe<sub>2</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, BaMn<sub>2</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, BaLiRu<sub>5</sub>O<sub>11</sub> and BaCuRu<sub>5</sub>O<sub>11</sub><sup>1,4</sup>, the Rietveld fittings suggest that there is a mixing of Co and Ru on the M(1) and M(2) sites, whereas the isolated trigonal bipyramidal M(3) site is occupied by cobalt ions.

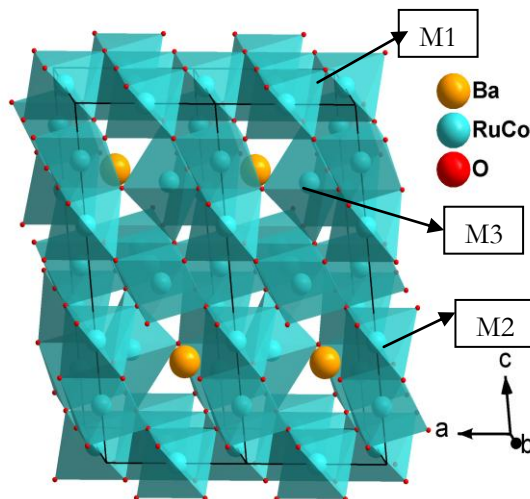


Figure 1.4.3 Crystal structure of (Ba,Sr)Co<sub>2-x</sub>Ru<sub>4-x</sub>O<sub>11</sub>.

Table 1.4.2 shows a selection of representative distances in these crystal structures. As expected from the bigger ionic size of Ba<sup>2+</sup> compared to that of Sr<sup>2+</sup><sup>ref.5</sup>, the cell parameters of the Ba-compounds are larger than that of the Sr-compound. Comparison of BaCo<sub>2</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>11</sub> and BaCo<sub>2.5</sub>Ru<sub>3.5</sub>O<sub>11</sub> reveals a small deformation of the trigonal pyramidal M(3), site (2d), with an increase in the apical distances and a decrease in the equatorial ones; such deformation of the site occupied predominantly by Co might be linked to the chemistry of the cobalt cations, which can suffer a remarkable modification in their size due to changes in their electronic configuration.



Table 1.4.2. Comparison between the cell parameters and the representative atomic distances and angles of the  $\text{ACo}_{2-x}\text{Ru}_{4+x}\text{O}_{11}$  (M= Sr, Ba; x=0, 0.5) compounds.

	$\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$	$\text{BaCo}_{2.5}\text{Ru}_{3.5}\text{O}_{11}$	$\text{SrCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$
<b>a</b>	5.8412(1)	5.8121(2)	5.8140(2)
<b>c</b>	13.4877(3)	13.4412(9)	13.2557(6)
<b>2c site (A= Ba,Sr)</b>			
<b>A-O(1) x 6</b>	2.854(12)	2.754(14)	2.729(7)
<b>A-O(2) x 6</b>	2.928(13)	2.906(15)	2.907(8)
<b>4e site M(1)O6 face sharing octahedron (M=Co/Ru)</b>			
<b>M(1)-O(1) x 3</b>	1.938(7)	1.987(8)	1.982(5)
<b>M(1)-O(2) x 3</b>	1.996(7)	2.104(9)	2.093(5)
<b>M(1)-M(1)</b>	2.703(16)	2.712(20)	2.675(10)
<b>O(1)-M(1)-O(1)</b>	97.89(2)	101.17(2)	101.57(1)
<b>O(1)-M(1)-O(2)</b>	166.83(0)	166.74(0)	166.82(0)
<b>O(1)-M(1)-O(2)</b>	90.71(3)	87.13(3)	86.63(2)
<b>O(2)-M(1)-O(2)</b>	79.18(3)	82.94(4)	83.54(2)
<b>6g-site M(2)O6 edge sharing octahedron (M = Co/Ru)</b>			
<b>M(2)-O(1) x 4</b>	1.994(7)	1.971(8)	1.963(4)
<b>M(2)-O(3) x 2</b>	2.066(7)	2.002(8)	1.994(5)
<b>M(2)-M(2)</b>	2.920(13)	2.906(14)	2.906(8)
<b>O(1)-M(2)-O(1)</b>	94.00(3)	91.92(3)	91.43(2)
<b>O(1)-M(2)-O(1)</b>	179.97(0)	180	180
<b>O(1)-M(2)-O(1)</b>	86.00(3)	88.07(3)	88.56(2)
<b>O(1)-M(2)-O(3)</b>	92.04(3)	94.04(3)	94.57(2)
<b>O(1)-M(2)-O(3)</b>	87.96(3)	85.95(3)	85.42(2)
<b>O(3)-M(2)-O(3)</b>	180	180	180
<b>2d site M(3) elongated trigonal bipyramid (M= Co)</b>			
<b>M(3)-O(2) x 3</b>	1.902(9)	1.745(9)	1.746(5)
<b>M(3)-O(3) x 2</b>	2.176(13)	2.267(16)	2.235(8)
<b>O(2)-M(3)-O(2)</b>	120	120	120
<b>O(2)-M(3)-O(3)</b>	90	90	90
<b>O(3)-M(3)-O(3)</b>	180	180	180
<b>Chi<sup>2</sup></b>	1.896	2.508	0.7208
<b>F<sup>2</sup></b>	0.1271	0.1760	0.1007

**1.4.1.2. Scanning and transmission electron microscopy**

---

Scanning electron microscopy

SEM micrographs (Figure 1.4.4 and Figure 1.4.5) show that the samples are constituted by poorly sintered platelets with a broad size distribution, within the size diameter range of 0.5-4  $\mu\text{m}$ . Their hexagonal shape already reflects their internal symmetry.

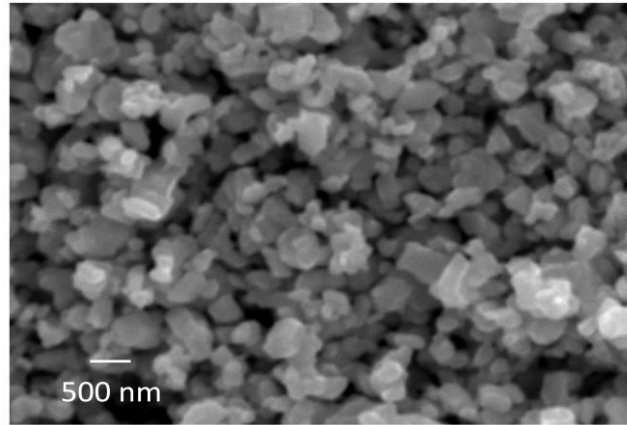


Figure 1.4.4 BaCo<sub>2</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>11</sub> SEM micrographs.

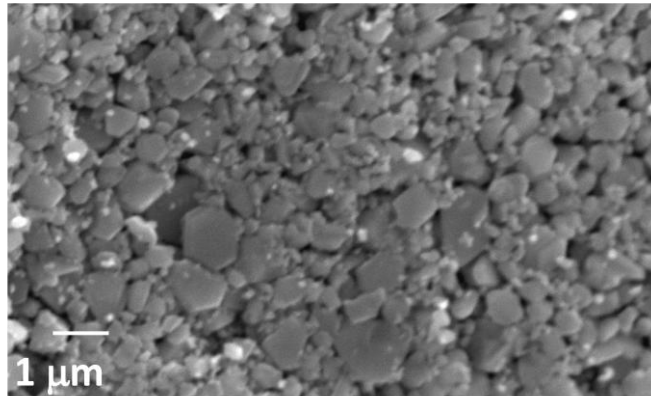
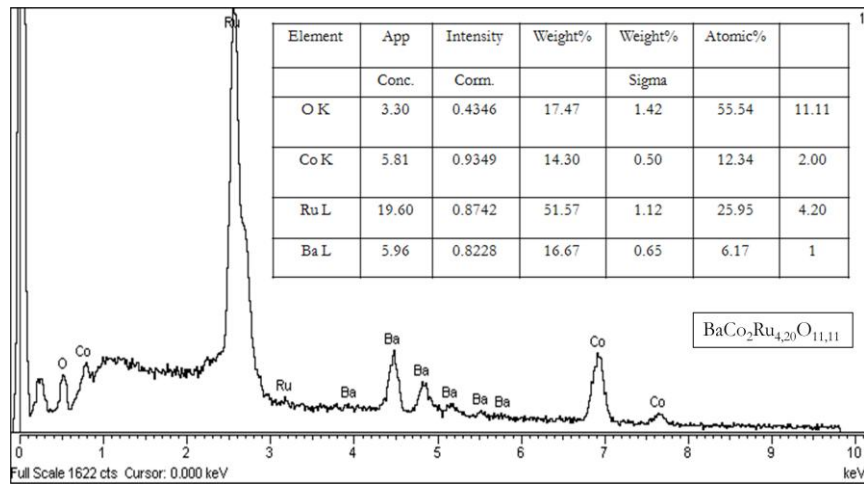
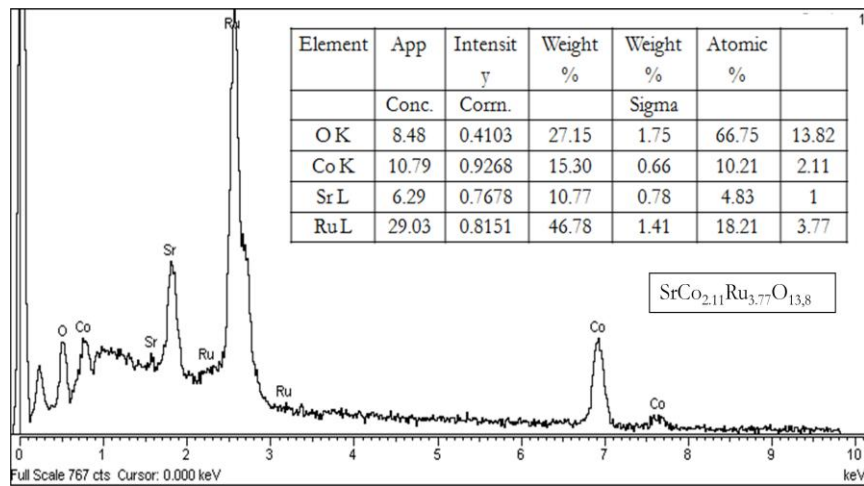


Figure 1.4.5 SrCo<sub>2</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>11</sub> SEM micrograph.

Semi quantitative analyses of the samples were done by mean of EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) as it can be seen in the Figure 1.4.6 and Figure 1.4.7 different zones of the samples were analyzed, where the homogeneity of compositions (very close to the nominal composition) was confirmed.

Figure 1.4.6  $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  compound EDX analysis.Figure 1.4.7  $\text{SrCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  compound EDX analysis

#### Transmission electron microscopy

In addition, we have carried out a study of their microstructure by electron diffraction (ED) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). In this context, the ED patterns obtained from different crystals in various orientations can all be indexed on the basis of the hexagonal cell (*S.G.*  $P6_3/mmc$ ) seen by PXRD, and the presence of any extra spot, or any “streaking” of the diffraction maxima is not detected (Figure 1.4.8). As for the HRTEM studies we mainly concentrated in orientations in which the *c* axis appears on the plane of the projection, trying to detect the presence of possible intergrowths along this axis. These studies were constrained by the fact that the microcrystals oriented along [uv0] zone axis became too thick, therefore it was very difficult to find areas thin enough to obtain good images. Even so, the obtained images show in all cases the regular  $d_{001}$  spacing expected for these materials (Figure 1.4.8). Consequently, these microstructural studies confirm the good regularity of the materials and the absence of superstructures and defects (neither local nor extended along the *c*-axis).

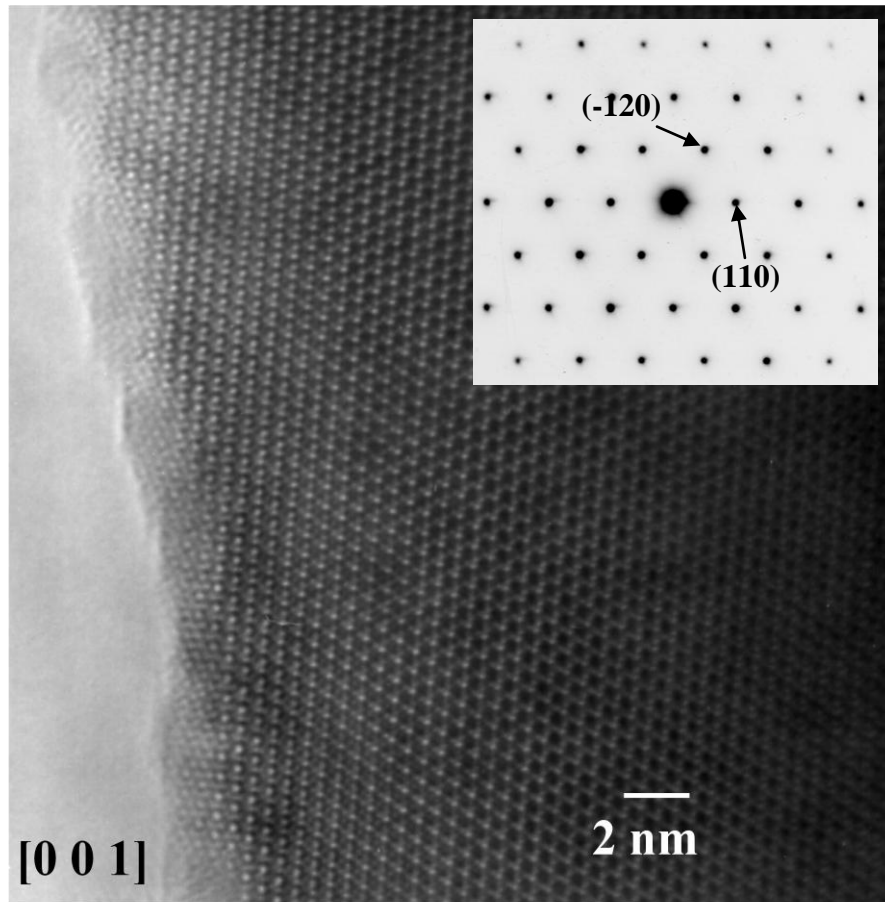


Figure 1.4.8 HRTEM and ED pattern of the compound  $\text{SrCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$

### 1.4.2. Thermoelectric properties

---

In this section we show the results obtained in the study of the transport properties of  $\text{BaCo}_{2+x}\text{Ru}_{4-x}\text{O}_{11}$  ( $x=0, 0.5$ ) and  $\text{SrCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  as a function of the temperature.

#### Resistivity

The resistivity of polycrystalline pellets of  $\text{BaCo}_{2+x}\text{Ru}_{4-x}\text{O}_{11}$  ( $x=0, 0.5$ ) and  $\text{SrCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  measured as a function of temperature is shown in Figure 1.4.9.

As it can be seen, the resistivity of the Sr-sample is very uncommon since it slowly increases upon cooling. In addition a small anomaly is detected in the  $\rho(T)$  curve of this polycrystalline sample at the ferromagnetic ordering temperature ( $T=115$  K). Then, for  $T < 50$  K, the increase in resistivity is more pronounced.

In the case of the Ba-samples they both show smaller resistivity values than the Sr-sample, specially  $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ . Both samples show a metallic behaviour and the  $\rho(T)$  curve also shows a small kink at  $T_c$  ( $\sim 120$  K) that is relatively more pronounced in the case of the  $\text{BaCo}_{2.5}\text{Ru}_{3.5}\text{O}_{11}$  sample. In this latter case a re-entrant semiconducting behaviour, similar to a Kondo effect<sup>6</sup>, is observed for  $T < 50$  K, probably related to the Ru/Co disorder at the M(1) and M(2) sites.

Such a result indicates that, as in other transition metal mixed oxides<sup>7</sup> the bandwidth of the Ba-compounds is slightly larger than in the equivalent Sr-compounds.

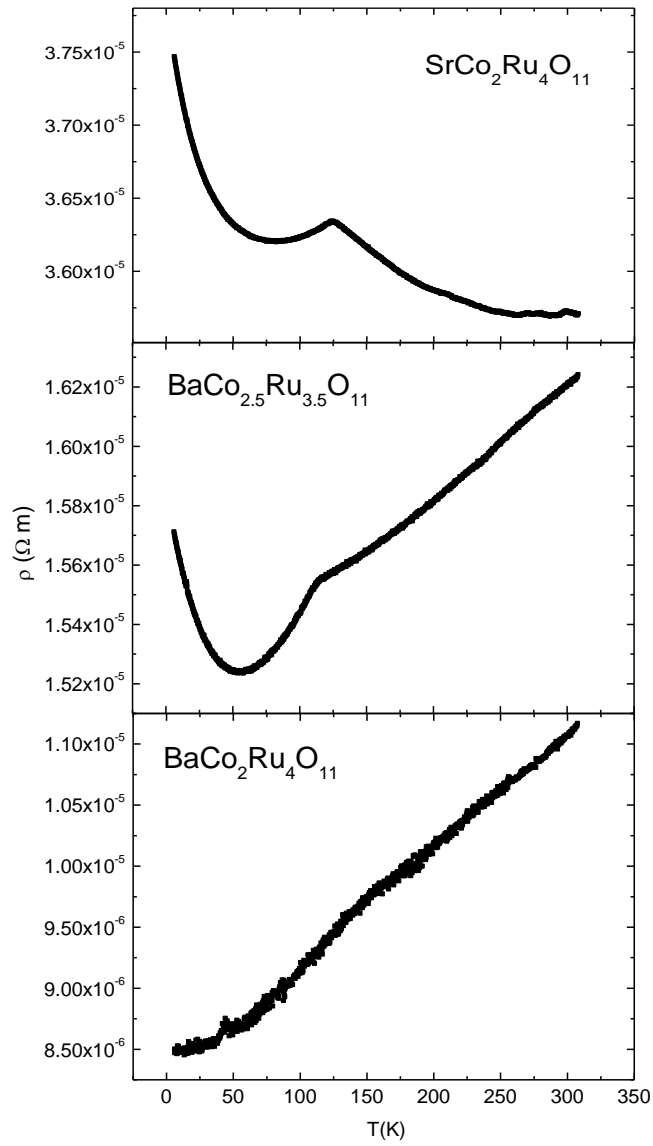


Figure 1.4.9 Temperature dependence of the resistivity corresponding to polycrystalline samples of  $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{SrCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  and  $\text{BaCo}_{2.5}\text{Ru}_{3.5}\text{O}_{11}$ .

### Seebeck coefficient

As for the Seebeck coefficient, the three samples show a very similar behaviour: an almost linear evolution as a function of temperature with a positive slope typical of metallic behaviour (Figure 1.4.10). Taking into account the positive sign of the Seebeck coefficient, in the three samples the predominant charge carriers are holes and, in view of the obtained values, their number is quite similar. In this context it is worth mentioning that the real composition of these samples might display small deviations from the given nominal composition.

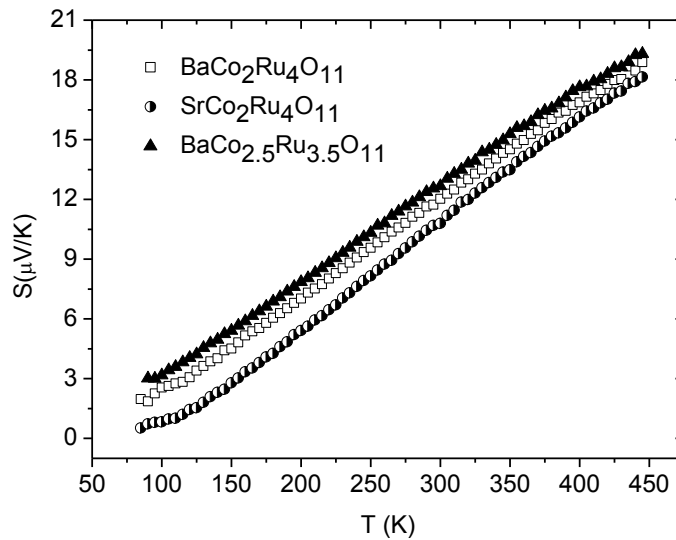


Figure 1.4.10 Temperature dependence of the Seebeck coefficient corresponding to polycrystalline samples of BaCo<sub>2</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, SrCo<sub>2</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>11</sub> and BaCo<sub>2.5</sub>Ru<sub>3.5</sub>O<sub>11</sub>.

It should also be mentioned that the magnetic ordering has little impact on the thermoelectric properties of these compounds. Thus, even if the ferromagnetic transition produces a small but noticeable cusp or anomaly in the resistivity of these samples (Figure 1.4.9) there is no significant change in their Seebeck coefficient at 115 K when crossing  $T_c$  (Figure 1.4.10). The onset of magnetic ordering should decrease the extent of magnetic scattering and possibly increase the mobility of the charge carriers. However, and as seen



experimentally, the effect on their thermoelectric behaviour is minimal. Since the internal magnetic structure does not greatly influence their thermoelectric properties, an external field will probably also insignificantly alter them.

### Power Factor

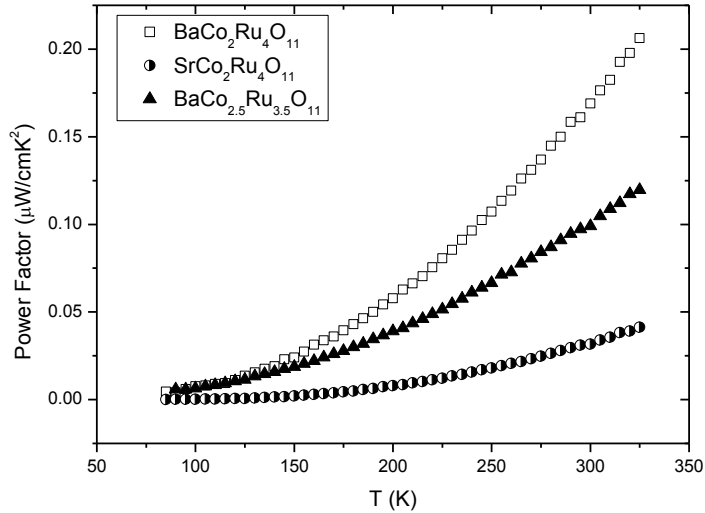


Figure 1.4.11 Temperature dependence of the power factor corresponding to polycrystalline samples of BaCo<sub>2</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, SrCo<sub>2</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>11</sub> and BaCo<sub>2.5</sub>Ru<sub>3.5</sub>O<sub>11</sub>.

Figure 1.4.11 shows the power factor ( $S^2/\rho$ ) of these materials, that we have calculated from the obtained resistivity and Seebeck data. As it can be seen, the BaCo<sub>2</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>11</sub> sample presents the highest values of the power factor, which reaches a value of  $0.2 \mu\text{WK}^{-2}\text{cm}^{-1}$  at room temperature. The power factor of these compounds are thus smaller than that shown by Terasaki's compound, which reach a value of  $50 \mu\text{WK}^{-2}\text{cm}^{-1}$  at room temperature, or Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (P.F.:  $16 \mu\text{WK}^{-2}\text{cm}^{-1}$ )<sup>8</sup>. Nevertheless, it is comparable to the value of power factor shown by other oxidic compounds at room temperature such as SrRuO<sub>3</sub> (P.F.:  $4.0 \mu\text{WK}^{-2}\text{cm}^{-1}$ )<sup>9</sup> and Sr<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (P.F.:  $0.52 \mu\text{WK}^{-2}\text{cm}^{-1}$ )<sup>10</sup>. Furthermore, due to the tendency seen in the Figure 1.4.11, where there is a continued increase the power factor, we expect higher values at higher temperatures.

### 1.4.3. Literature

---

- (1) Foo, M. L.; Huang, Q.; Lynn, J. W.; Lee, W.-L.; Klimczuk, T.; Hagemann, I. S.; Ong, N. P.; Cava, R. J. *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, *179*, 563–572.
- (2) Larson, A. C.; Von Dreele, R. B. *Los Alamos National Laboratory Report* **1994**, 86–748.
- (3) Shlyk, L.; Kryukov, S.; Schüpp-Niewa, B.; Niewa, R.; De Long, L. E. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1315–1320.
- (4) Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. *Acta Crystallographica Section B* **1969**, *25*, 925–946.
- (5) Verdoes, D.; Zandbergen, H. .; Ijdo, D. J. *Materials Research Bulletin* **1987**, *22*, 1–10.
- (6) Kondo, J. *Progress of Theoretical Physics* **1964**, *32*, 37–49.
- (7) Goodenough, J. B. *Progress in Solid State Chemistry* **1971**, *5*, 145–399.
- (8) Maekawa, T.; Kurosaki, K.; Muta, H.; Uno, M.; Yamanaka, S. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, *387*, 56–59.
- (9) Miyazaki, Y.; Kudo, K.; Akoshima, M.; Ono, Y.; Koike, Y.; Kajitani, T. *Japanese Journal of Applied Physics* **2000**, *39*, 531–533.
- (10) Iwasaki, K.; Shimada, M.; Yamane, H.; Takahashi, J.; Kubota, S.; Nagasaki, T.; Arita, Y.; Yuhara, J.; Nishi, Y.; Matsui, T. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, *377*, 272–276.

**1.5. Conclusions to part one**

Polycrystalline samples of  $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{SrCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  and  $\text{BaCo}_{2.5}\text{Ru}_{3.5}\text{O}_{11}$  were prepared by the ceramic method and their thermoelectric properties were explored. The values of the electrical resistivity are of the order of magnitude of  $10^{-5} \Omega\text{m}$ . The Seebeck coefficients are positive in the whole temperature range, and their values range from  $1 \mu\text{VK}^{-1}$  ( $T = 100 \text{ K}$ ) to  $20 \mu\text{VK}^{-1}$  ( $T = 450 \text{ K}$ ). In these oxides, the layers of  $\text{MO}_2$  ( $M = \text{Co/Ru}$ ) along the  $c$ -axis possess a strongly correlated electron system which explain their good thermoelectric properties, similar to other layered oxides. The maximum value of the power factor at room temperature is  $0.20 \mu\text{VK}^{-2}\text{cm}^{-1}$  and is displayed by the  $\text{BaCo}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$  compound. This value is comparable to that shown by other compounds such as  $\text{SrRuO}_3$  (P.F.:  $4.0 \mu\text{VK}^{-2}\text{cm}^{-1}$ ) and  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$  (P.F.:  $0.5 \mu\text{VK}^{-2}\text{cm}^{-1}$ ).



*Parte 2. Materiales dieléctricos  
y multiferroicos basados en  
híbridos orgánicos-inorgánicos  
con estructura perovskita*



**2.1. *Introducción a los materiales dieléctricos y multiferroicos***

2.1.1. Materiales Dieléctricos .....	59
2.1.1.1. Materiales ferroeléctricos .....	60
2.1.1.2. Materiales multiferroicos.....	69
2.1.2. Híbridos orgánicos-inorgánicos .....	71
2.1.2.1. MOF con propiedades dieléctricas:.....	73
2.1.3. Bibliografía.....	82





### 2.1.1. Materiales Dieléctricos

---

Los materiales dieléctricos son aislantes eléctricos que se emplean principalmente en la fabricación de condensadores. En estos materiales la distribución interna de cargas se modifica en presencia de un campo eléctrico, de manera que las cargas negativas se desplazan con respecto a las positivas dando lugar a una estructura eléctrica dipolar que modifica el campo eléctrico, provocando la polarización de la carga eléctrica dentro del material<sup>1</sup>.

Para poder ser utilizados en la fabricación de dispositivos funcionales, los materiales dieléctricos deben ser capaces de resistir voltajes elevados sin degradarse o volverse conductores, además de poseer bajas pérdidas dieléctricas, es decir, deben minimizar la pérdida de energía eléctrica, que usualmente se transforma en calor al aplicarle un voltaje alterno.

Cuando evaluamos las propiedades dieléctricas de un material, la permitividad dieléctrica,  $\epsilon_r$ , es la propiedad que se emplea habitualmente para cuantificar la respuesta del material al campo eléctrico aplicado, y representa el aumento en la capacidad de almacenar carga por inserción del medio dieléctrico entre las placas de un condensador. Para el aire  $\epsilon_r \approx 1$  y para la mayoría de los sólidos  $\epsilon_r \sim 5-10$ .

Por razones prácticas, la permitividad dieléctrica compleja de un material se representa como un número complejo:

$$\epsilon_r = \epsilon_r' + \epsilon_r''i$$

donde  $\epsilon_r'$  es la parte real, que se denomina constante dieléctrica y es una medida del grado de alineamiento de los dipolos con el campo aplicado, y  $\epsilon_r''$  es la parte imaginaria, que está relacionada con las pérdidas dieléctricas y que representa la energía requerida para alinear estos dipolos o para mover iones<sup>2</sup>.

Para caracterizar las pérdidas dieléctricas es conveniente usar la tangente del ángulo de pérdidas,  $\text{tg}\alpha$ , ya que es independiente de la geometría de la muestra. Este parámetro se expresa por la siguiente relación:

$$\text{tg}\alpha = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

### 2.1.1.1. Materiales ferroeléctricos

---

En la mayoría de los dieléctricos la polarización desaparece cuando el voltaje cesa. Sin embargo, un tipo especial de materiales dieléctricos, los ferroeléctricos, pueden mantener una polarización de la carga aún cuando el campo eléctrico se retira. Además, esta polarización puede ser invertida mediante la aplicación de un campo eléctrico externo<sup>3</sup>.

Estos materiales presentan generalmente una elevada constante dieléctrica, por eso una de sus principales aplicaciones radica en su uso como condensadores de reducido tamaño y alta constante dieléctrica en microelectrónica. Basándose en las propiedades de inversión de polarización también se pueden fabricar memorias de almacenamiento de información. Actualmente se trabaja en la preparación de ferroeléctricos en forma de láminas delgadas para aumentar su capacidad y poder incorporarlos en circuitos integrados<sup>4</sup>. Una de las principales ventajas de las memorias ferroeléctricas es que no se borran aunque desaparezca la tensión de alimentación del circuito.

#### **Propiedades de los materiales ferroeléctricos**

En los materiales ferroeléctricos la relación entre la polarización y el campo eléctrico aplicado no es lineal, éstos materiales presentan un ciclo de histéresis en la respuesta de la polarización ante un campo eléctrico. Podemos observar en la Figura 2.1.1 que al aumentar el campo eléctrico aplicado  $\mathbf{E}$ , la polarización  $\mathbf{P}$  aumenta de forma proporcional hasta alcanzar una polarización de saturación  $\mathbf{P}_s$ . Alcanzado este valor, al disminuir el campo eléctrico, la polarización no disminuye al mismo ritmo, y al eliminarlo por completo, existe una polarización remanente  $\mathbf{P}_r$ . Para anular totalmente la polarización es necesario aplicar un campo eléctrico de sentido contrario que recibe el nombre de campo coercitivo  $\mathbf{E}_c$ .

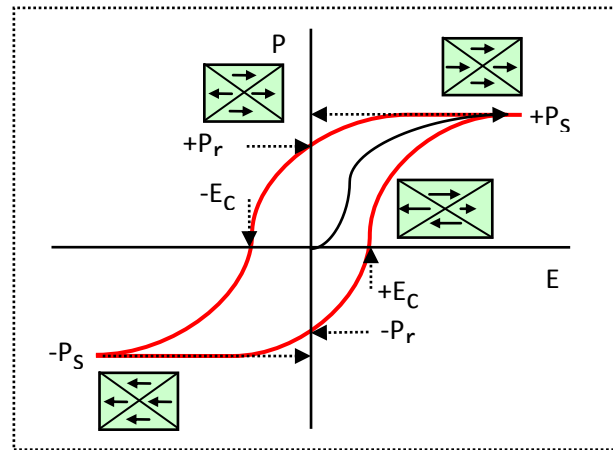


Figura 2.1.1. Ciclo de histéresis característico de polarización vs. campo eléctrico de un ferroeléctrico definiendo la polarización de saturación ( $P_s$ ) y la remanente ( $P_r$ ) y el campo coercitivo ( $E_c$ ).

En un cristal macroscópico, sobre el que no se han aplicado campos eléctricos, es improbable que la dirección de la polarización sea la misma en todo el cristal. Energéticamente, es mucho más favorable para el cristal romperse en dominios (ver Figura 2.1.2), que son regiones macroscópicas de polarización homogénea.

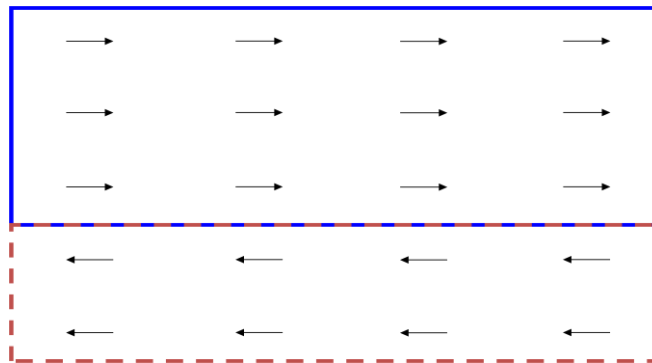


Figura 2.1.2 Esquema que representa dos dominios de diferente polarización dentro de un mismo cristal.

La respuesta en forma de histéresis de la polarización al aplicar un campo eléctrico puede ser explicada mediante la existencia de dominios (ver Figura

2.1.1). Cuando el material se encuentra despolarizado, existen dominios con polarización en direcciones distintas, lo que hace que la polarización neta del material sea nula aunque existan dipolos eléctricos. Mientras que al aplicar un campo eléctrico, los dominios con componentes de polarización a lo largo del campo crecen a expensas de los demás.

Aunque los ferroeléctricos forman un grupo muy variado, poseen una serie de características generales<sup>3</sup>, entre las que destacaremos las siguientes:

- El ciclo de histéresis desaparece a partir de cierta temperatura de Curie ( $T_c$ ), por encima de la cual el cristal se comporta como un paraeléctrico (PE), sólo para  $T < T_c$  el cristal es considerado ferroeléctrico. En algunos casos el cristal funde o se descompone antes de que se alcance el punto de Curie (por ejemplo el polímero PVDF).
- A  $T_c$  el cristal se transforma, pasando a pertenecer a una fase cristalina de mayor simetría. Esta fase de alta temperatura, paraeléctrica, es habitualmente no polar.
- La estructura polar de un ferroeléctrico puede derivarse de la fase PE de alta temperatura a partir de una pequeña distorsión de la red cristalina.
- Los ferroeléctricos tienen, generalmente, un elevado valor de  $\epsilon'_r$ , que aumenta hasta un valor máximo a  $T_c$ .
- Por encima de  $T_c$ , la constante dieléctrica obedece la ley de Curie-Weiss:

$$\epsilon'_r = \frac{C}{T - T_0}$$

donde  $C$  es la constante de Curie y  $T_0$  es la temperatura de Curie-Weiss, que puede ser igual o diferente a la temperatura de Curie ( $T_c$ ), respectivamente.

Finalmente, existen sustancias en las que tenemos un estado antipolar. En este caso el cristal tiene una red consistente en dipolos antiparalelos, entonces se dice que el cristal es antiferroeléctrico (AFE)<sup>5</sup>. En estos compuestos, a altos campos eléctricos se pueden rotar los dipolos obteniendo una fase ferroeléctrica metaestable. Así, los compuestos antiferroeléctricos presentan unas curvas de P vs. E como la que se recoge en la Figura 2.1.3.

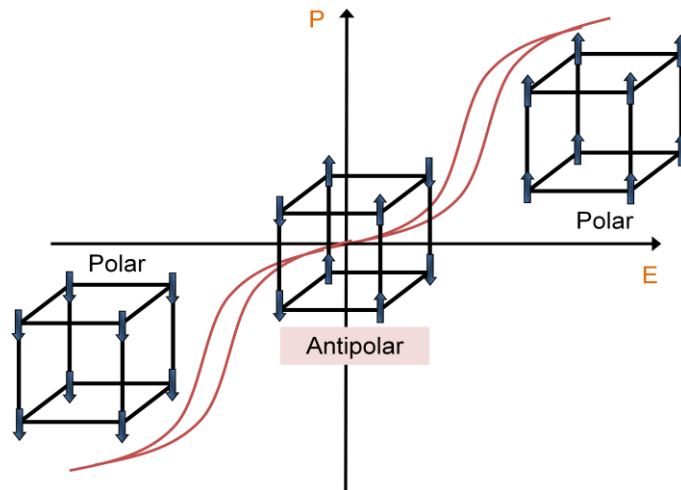


Figura 2.1.3. Dependencia de la polarización con el campo en un compuesto. Adaptado de la referencia<sup>6</sup>.

### Simetría<sup>3</sup>

Para que un cristal sea ferroeléctrico y presente polarización espontánea es condición necesaria que su grupo espacial sea no-centrosimétrico. Pero además es necesario que pertenezca a alguna de las clases de Laue piroeléctricas (1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm). Los materiales piroeléctricos son aquellos que experimentan cambios en la polarización eléctrica con la temperatura.

Como podemos observar en la Figura 2.1.4 de las 32 clases cristalinas posibles, 11 son centrosimétricas y no pueden exhibir propiedades polares. Las restantes 21 carecen de un centro de simetría y pueden poseer uno o más ejes polares. De éstas, 20 clases son piezoeléctricas (a excepción de la clase cúbica 432). Los cristales piezoeléctricos tienen la propiedad de que la aplicación de una presión mecánica induce una polarización, y viceversa, la aplicación de un campo eléctrico produce una deformación mecánica.

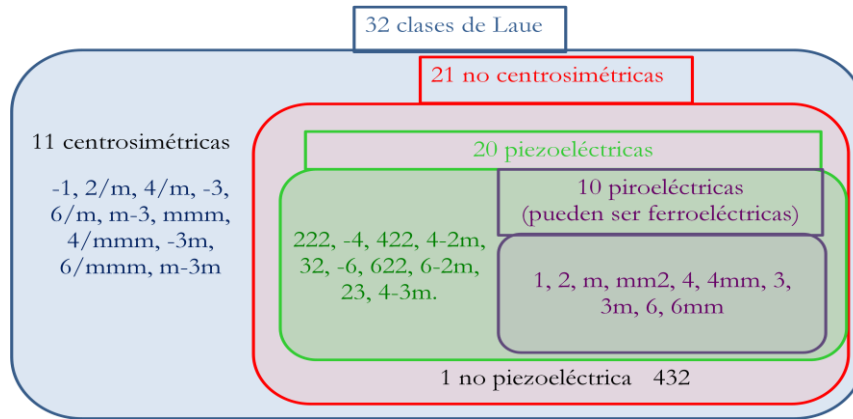


Figura 2.1.4. Relación entre las propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y ferroeléctricas basada en la simetría de los cristales.

De estas 20 clases piezoeléctricas, 10 tienen un único eje polar y son polarizadas espontáneamente, es decir, polarizadas en ausencia de un campo eléctrico. Los cristales ferroeléctricos pertenecen a la familia de los piroeléctricos, pero además exhiben una propiedad adicional, la dirección de la polarización espontánea puede ser invertida por la aplicación de un campo eléctrico.

#### **Tipos de materiales ferroeléctricos.**

Los materiales ferroeléctricos se pueden clasificar en tres grandes grupos según el origen a nivel microscópico de su ferroelectricidad<sup>7</sup>:

- de desplazamiento
- de orden-desorden
- de transferencia de protones.

Existen mecanismos más complejos, habitualmente relacionados con un ordenamiento magnético, que pueden dar como resultado un orden ferroeléctrico, pero a los que no nos referiremos, por quedar fuera del alcance de esta tesis.

Ferroeléctricos de desplazamiento

La polarización macroscópica se origina por pequeños desplazamientos relativos de los iones positivos y negativos de las posiciones de equilibrio de una estructura inicialmente centrosimétrica. Este mecanismo se observa principalmente en materiales con estructura perovskita y relacionadas. El ejemplo más típico es el  $\text{BaTiO}_3$  con un valor de la constante dieléctrica  $\epsilon_r'$  del orden de 6000.

El  $\text{BaTiO}_3$  presenta una estructura cristalina tipo perovskita. En ella los octaedros  $[\text{TiO}_6]$  comparten vértices y forman una red tridimensional. Los iones bario ocupan las cavidades de la red, con número de coordinación 12.

La estructura cúbica ideal, que es la fase paraeléctrica, es estable a temperaturas superiores a los  $120^\circ\text{C}$ . A temperaturas inferiores, el compuesto sufre una distorsión estructural: los octaedros  $[\text{TiO}_6]$  dejan de ser regulares porque el titanio se desplaza de su posición central en la dirección de uno de los oxígenos apicales, lo que da lugar a la aparición de una polarización espontánea. Al producirse esta distorsión en toda la red de octaedros  $[\text{TiO}_6]$ , el grupo espacial cambia desde uno cúbico no polar ( $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) a uno tetragonal polar ( $\text{P}4\text{mm}$ ) y el sólido pasa a presentar una polarización neta. Este proceso se esquematiza en la Figura 2.1.5.

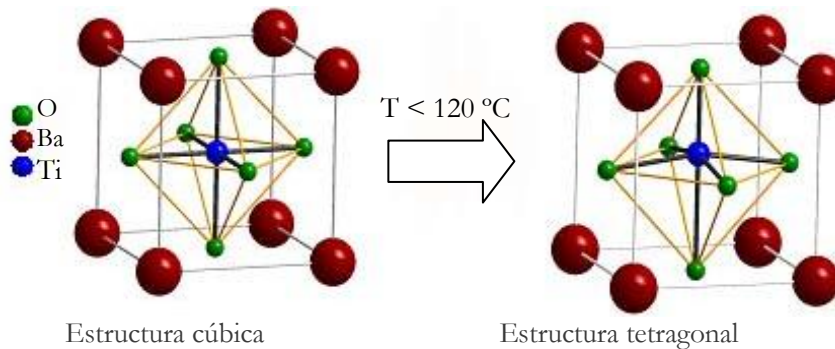


Figura 2.1.5. Estructura del compuesto  $\text{BaTiO}_3$ , en el que se produce una transición estructural de cúbica no FE ( $T > 120^\circ\text{C}$ ) a tetragonal FE ( $0 < T (<^\circ\text{C}) < 120$ ).

En la Figura 2.1.6 mostramos la variación con la temperatura de la capacidad y constante dieléctrica del  $\text{BaTiO}_3$ . La curva presenta un máximo a la

temperatura a la que el material experimenta la transición estructural mencionada.

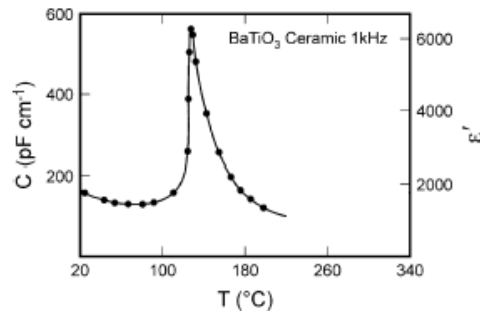


Figura 2.1.6. Dependencia de la capacidad y la constante dieléctrica con la temperatura para el BaTiO<sub>3</sub>. Tomado de la referencia<sup>8</sup>.

### Ferroeléctricos de orden-desorden

La polarización macroscópica se origina por la "congelación" de procesos dinámicos de los momentos dipolares permanentes de moléculas polares o iones. Así, los dipolos se ordenan sin cancelarse entre ellos en la fase ferroeléctrica, mientras que en la paraeléctrica se desordenan, presentando una polarización total nula. Este tipo de transformaciones se clasifican habitualmente como transiciones de fase del tipo de orden-desorden. El ejemplo más significativo de este mecanismo se observa en el NaNO<sub>2</sub><sup>9</sup>, cuya transición estructural se puede ver en la Figura 2.1.7.

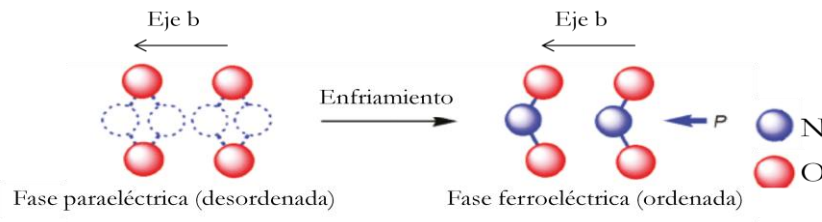


Figura 2.1.7. Transición de orden-desorden que se produce en los grupos nitrito del compuesto NaNO<sub>2</sub>. Se han eliminado los cationes Na<sup>+</sup> por claridad. Adaptado de la referencia<sup>10</sup>.



En la fase PE, con grupo espacial  $Immm$ , los dipolos del grupo  $NO_2$  sufren fluctuaciones en su orientación a lo largo del eje  $b$ . El intercambio entre estas dos posiciones de equilibrio implica una rotación de los grupos nitrato en torno al eje  $c$  (orientado en la dirección que cruza el eje O-O). Por debajo de  $164^\circ C$ , el material es ferroeléctrico con los dipolos de los grupos  $NO_2$  apuntando en la misma dirección y el grupo espacial cambia a  $Im2m^{11}$ .

Esta transición estructural provoca la transición dieléctrica que podemos ver en la Figura 2.1.8 donde, al igual que ocurría en el caso del  $BaTiO_3$ , los valores de la constante dieléctrica muestran un máximo a la temperatura a la que se produce la transición estructural.

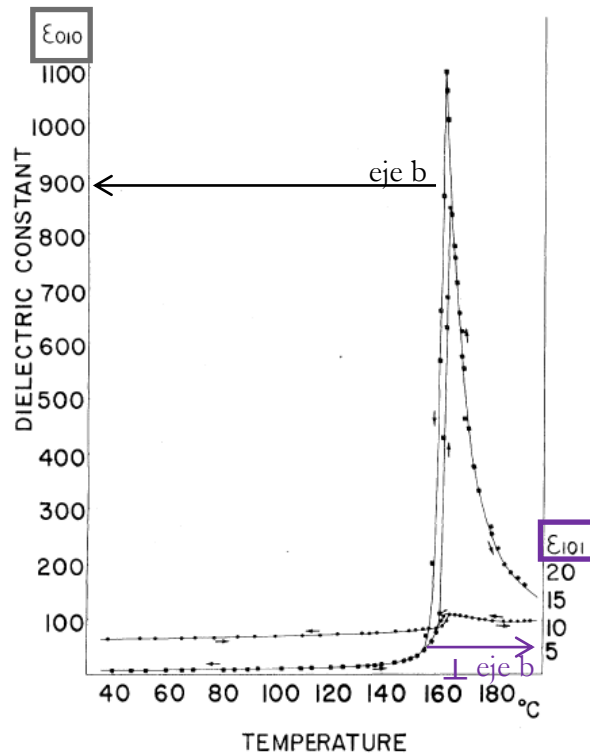


Figura 2.1.8. Constante dieléctrica del  $NaNO_2$  medida en función de la temperatura para la dirección del eje  $b$  y su perpendicular. Tomado de la referencia <sup>9</sup>.

### Ferroeléctricos de transferencia de protones

Además de moléculas dipolares y del desplazamiento de iones, también la dinámica de los protones dentro de los enlaces de hidrógeno puede dar como resultado el orden ferroeléctrico de la red. El dihidrógeno fosfato de potasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), también conocido como KDP, es el ejemplo más conocido de este grupo.

A temperatura ambiente el KDP cristaliza en una fase tetragonal (grupo espacial I-42d). A una temperatura de 122 K sufre a una transición estructural a una fase ortorrómbica (grupo espacial: Fdd2, no centrosimétrico) que va acompañada de una transición dieléctrica, tal y como se puede observar en la Figura 2.1.9.

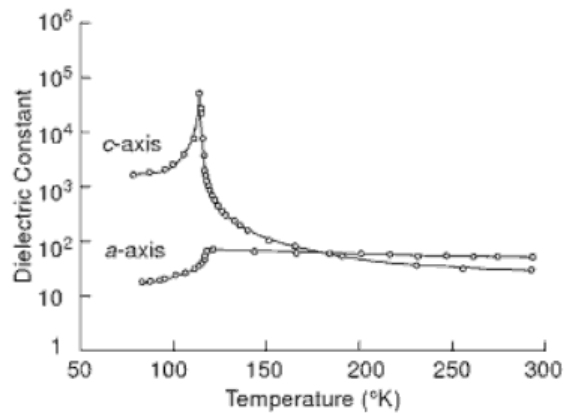


Figura 2.1.9. Constante dieléctrica del KDP en función de la temperatura medida a lo largo del eje  $c$  y del eje  $a$ . Tomado de la referencia<sup>12</sup>.

La estructura en ambas fases consiste en unidades de fosfato interconectadas por una red de enlaces de hidrógeno. La estructura tetragonal, que es paraeléctrica, muestra tetraedros de unidades  $\text{PO}_4^{3-}$  con cuatro enlaces P-O idénticos en longitud, los iones  $\text{K}^+$  están separados del fósforo del centro a lo largo del eje  $c$  por exactamente  $c/2$ .

Cada oxígeno del KDP se encuentra conectado con otro oxígeno de otro tetraedro por medio de un enlace de hidrógeno (ver Figura 2.1.10). Por encima de la temperatura de transición, el átomo de hidrógeno se encuentra

---

equidistante de los dos oxígenos. Por debajo de la temperatura de transición todos los protones se ordenan, en la Figura 2.1.10 hemos dibujado flechas que indican su desplazamiento, aproximándose a un mismo oxígeno de cada tetraedro (por ejemplo se pueden acercan a los oxígenos de la parte inferior de cada  $\text{PO}_4^{3-}$  a lo largo del eje c). Esto provoca una ruptura de la simetría ya que los oxígenos superiores e inferiores a lo largo del eje c pasan a ser no equivalentes, lo que da como resultado una transición a una fase ferroeléctrica.

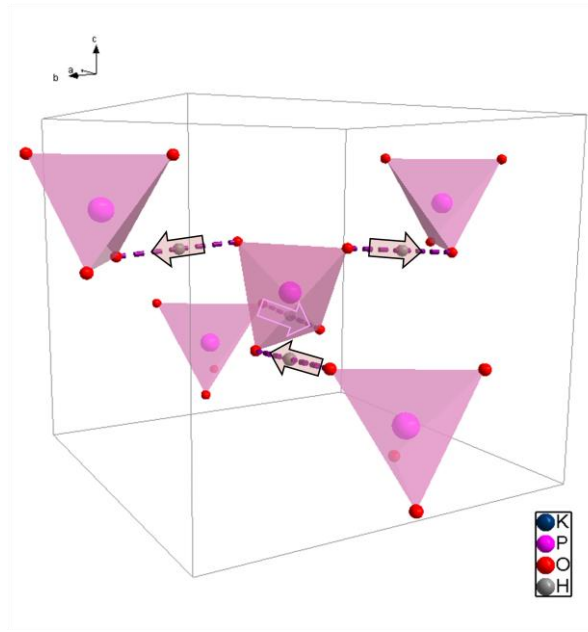


Figura 2.1.10. Estructura del KDP, así como el desplazamiento de los hidrógenos (señalado con flechas) que se produce en la transición estructural del KDP. Se han omitido los cationes  $\text{K}^+$  por claridad.

### 2.1.1.2. Materiales multiferroicos

El término multiferroico, que fue acuñado por Schmid<sup>13</sup> en 1994, hace referencia a materiales monofásicos que posean al menos dos de las tres propiedades denominadas “ferroicas” al mismo tiempo: ferromagnetismo, ferroelectricidad y ferroelasticidad (aunque la tendencia actual es excluir el requisito de la ferroelasticidad). Además, actualmente se ha ampliado la definición para incluir en ella también orden antiferroeléctrico, antiferromagnético y ferrimagnético<sup>14</sup>. En la Figura 2.1.11 podemos ver un

esquema donde representamos los multiferroicos como el grupo surgido de la intersección de los materiales dieléctricos y magnéticos.

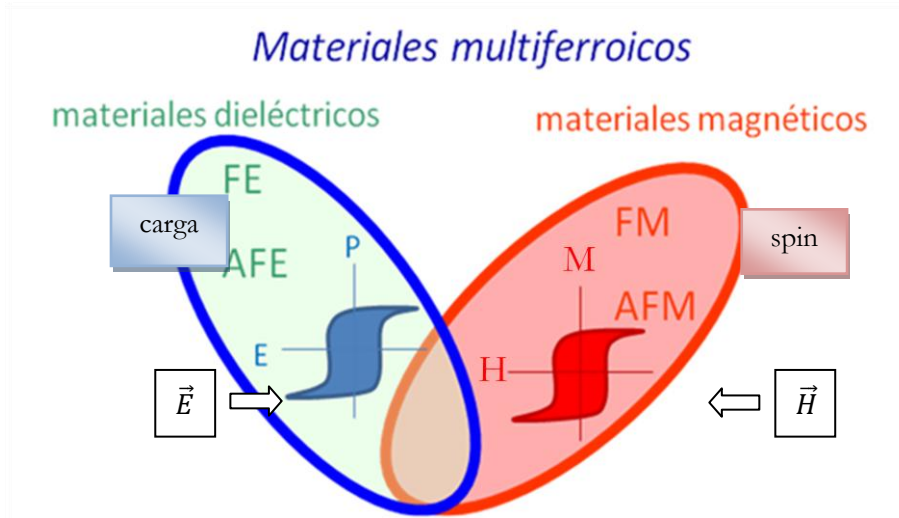


Figura 2.1.11. Los multiferroicos combinan las propiedades de los materiales (anti-) ferroeléctricos y (anti-) ferromagnéticos. Figura adaptada de la referencia <sup>15</sup>

Debemos señalar que hay relativamente pocos compuestos que presenten orden magnético y eléctrico simultáneamente, debido a que el mecanismo convencional necesario para que exista ferroelectricidad requiere de la presencia en la estructura de iones de transición que tengan orbitales d vacíos, lo que es incompatible con la existencia en los mismos de orden magnético<sup>16</sup>. Por ello, los avances en este campo se han conseguido en materiales que presentan mecanismos no convencionales de orden ferroeléctrico.

Los multiferroicos forman una familia de materiales muy diversa, prácticamente cada material tiene que ser estudiado por separado, ya que en muchas ocasiones los mecanismos puestos en juego para que se originen sus propiedades, especialmente la ferroelectricidad, son significativamente distintos a otros materiales multiferroicos. Sin embargo, ha resultado muy útil clasificar los diferentes multiferroicos de acuerdo con el mecanismo que provoca la ferroelectricidad en dos grupos principales<sup>17-20</sup>:

- Multiferroicos tipo I, también llamados multiferroicos propios (del inglés *proper multiferroics*), en los que la ferroelectricidad y el

ferromagnetismo tienen orígenes diferentes y provienen de las subredes de dos cationes distintos presentes en una única fase, cada una de las cuales aporta una propiedad: una aporta ferroelectricidad y la otra aporta ferromagnetismo. En este tipo de materiales el acoplamiento entre ferroelectricidad y ferromagnetismo (efecto magnetoelectrico) es débil.

Dentro de este tipo destacan las perovskitas  $\text{BiMO}_3$  ( $M = \text{Fe, Mn, Cr, Co y Ni}$ ), donde el par solitario  $s^2$  del catión  $\text{Bi}^{3+}$  provoca una distorsión estructural que da lugar a la ferroelectricidad mientras que los electrones  $d$  desapareados del metal de transición generan el magnetismo.

La mayor parte de los trabajos desarrollados en los primeros años se centraron en estos materiales, en particular, en identificar los mecanismos que permiten la presencia simultánea de ferroelectricidad y orden magnético en un material.

- Multiferroicos tipo II, también llamados multiferroicos impropios (del inglés *improper multiferroics*), en los que la ferroelectricidad aparece como un efecto secundario derivado de alguna otra forma de orden como un orden magnético o de carga (por lo que también se les conoce como ferroeléctricos magnéticos impropios).

Dentro de este tipo destacan las perovskitas hexagonales de manganeso  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ). Estos materiales tienen estructura cristalográfica centrosimétrica por lo que no podrían presentar un estado ferroeléctrico; pero a bajas temperaturas experimentan una transición magnética compleja, (generalmente un ordenamiento no-colineal) que destruye el centro de simetría cristalográfico e induce un estado ferroeléctrico.

### 2.1.2. Híbridos orgánicos-inorgánicos

---

Los ferroeléctricos cerámicos basados en las perovskitas, tales como el zirconato titanato de plomo (PZT) o el titanato de bario, son los que hoy en día se utilizan en la industria de los condensadores y de los transductores piezoeléctricos<sup>21</sup>. A pesar de sus numerosas ventajas y de su uso ampliamente extendido, también muestran limitaciones, como la fuerte dependencia con la temperatura de su constante dieléctrica a temperaturas próximas a  $T_c$  o sus

elevadas pérdidas dieléctricas en el rango de las microondas. Además su polarización responde lentamente a las variaciones de voltaje porque es necesario desplazar átomos muy pesados (plomo y bario). A estos inconvenientes debemos añadir que los dispositivos desarrollados con estos materiales no son especialmente ligeros debido a la presencia de estos átomos pesados. Todos estos aspectos son cruciales para el diseño de filtros y resonadores que puedan ser usados en las tecnologías sin hilos que hoy en día utilizamos en nuestros dispositivos portátiles, que se encuentran en plena expansión actualmente<sup>22</sup>.

Otra familia de materiales diferentes, pero también bastante prometedores, en los que se ha encontrado orden eléctrico es la de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos<sup>23</sup>. Esta familia de compuestos que combinan componentes orgánicos e inorgánicos ha experimentado una expansión muy destacable en los últimos años, principalmente debida a sus aplicaciones potenciales en catálisis, técnicas de separación y almacenamiento de gases<sup>24-27</sup>. Más recientemente, la posibilidad de encontrar otras propiedades interesantes (tales como fotoluminescentes, magnéticas y electrónicas etc.) también ha sido el foco de numerosas investigaciones<sup>28-30</sup>. Por el contrario, hasta el comienzo de elaboración de esta tesis muy pocos estudios se habían realizado sobre las propiedades dieléctricas de tales sistemas, aún cuando algunas de ellas son extremadamente interesantes. Por ejemplo, se ha descrito un híbrido ferroeléctrico a temperatura ambiente basado en el uso de ligandos homquirales durante su síntesis<sup>31</sup>. También es de interés el reciente descubrimiento de una transición de orden ferroeléctrico en los híbridos porosos  $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})$  y  $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ <sup>32,33</sup>.

Estos híbridos orgánicos-inorgánicos son los que hemos elegido para buscar propiedades dieléctricas y multiferroicas. Ahora bien ¿qué es exactamente un material híbrido? Los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos se pueden definir como compuestos formados por una fracción orgánica y otra inorgánica unidas covalentemente y con una conectividad extendida de forma periódica al menos en una dimensión. Quedan excluidos de esta definición sistemas moleculares, oligoméricos, materiales en los que la fracción orgánica se encuentra ocluida en cavidades de una estructura inorgánica, o en los que las componentes orgánica e inorgánica están en distintas fases como en el caso de los materiales compuestos.

Dentro de este grupo de compuestos se encuentran los “*Metal Organic Frameworks* (MOF)” que son híbridos en los que los iones o clústeres metálicos (M) se unen a través de ligandos orgánicos (L), con una conectividad M-L-M. Mientras Cheetham<sup>27,29</sup>, Janiak<sup>34</sup> y colaboradores engloban en esta definición los híbridos con conectividad extendida en una, dos o tres dimensiones, hay otros autores<sup>35</sup> que limitan este grupo a los compuestos con estructura tridimensional. En la Figura 2.1.12 podemos ver una representación esquemática de uno de estos compuestos con estructura tridimensional.

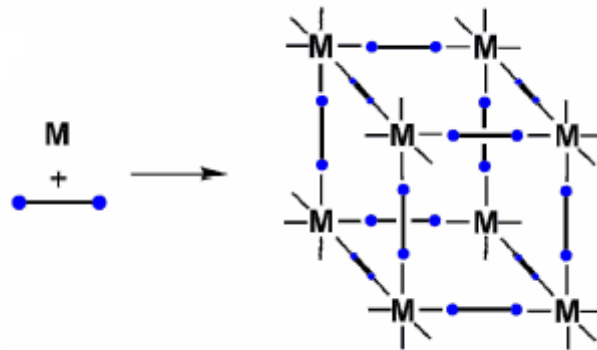


Figura 2.1.12. Representación esquemática de la estructura tridimensional de un "Metal Organic Framework"<sup>34</sup>.

La ventaja de estos compuestos híbridos sobre otros tipos de materiales radica en la gran variedad de composiciones y estructuras que se pueden conseguir gracias a la riqueza, no sólo de iones metálicos, sino también de ligandos orgánicos con geometría, longitud y funcionalización diferentes. Esto hace que estos materiales puedan presentar múltiples propiedades funcionales dependiendo de las modificaciones estructurales que se realicen en su componente orgánica y/o inorgánica.

### 2.1.2.1. MOF con propiedades dieléctricas

Una nueva vía de investigación, muy prometedora y que ha sido muy poco explorada hasta el momento, se centra en la búsqueda de propiedades dieléctricas y magnéticas en MOF, un ejemplo reciente es la familia de compuestos de fórmula general  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  (M:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,

Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>).

Esta serie de compuestos presenta una estructura derivada de la perovskita y pertenece al grupo de MOF denominados densos<sup>2,5</sup>, sistemas mucho más similares a los materiales inorgánicos clásicos que a los primeros MOF desarrollados (materiales porosos cuyo fin es principalmente el almacenaje de gases). Entre las investigaciones llevadas a cabo hasta el inicio de esta tesis destacan las realizadas por el grupo de A.K. Cheetham<sup>6,7</sup> y por nuestro propio grupo<sup>8</sup> sobre sus propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas<sup>9</sup>, de las que presentaremos un resumen en este apartado. Pero primero describiremos la estructura que presentan estos compuestos<sup>10,11</sup>.

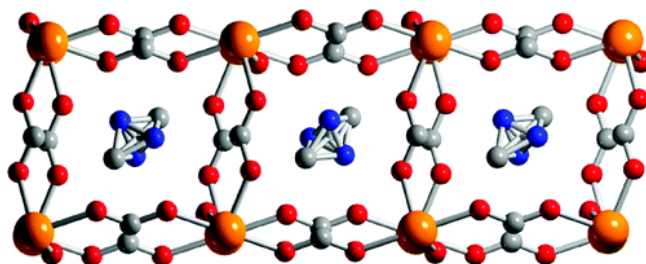


Figura 2.1.13. Estructura cristalina de los compuestos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  a lo largo del plano [001]. Se han omitido los hidrógenos por claridad. Código de colores: naranja, M; gris claro, C; rojo, O; azul, N. Tomado de la referencia <sup>41</sup>

En la Figura 2.1.13 hemos representado una parte de la red tridimensional de los MOF de fórmula  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  con  $\text{M}=\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Podemos ver que su estructura a temperatura ambiente recuerda a una perovskita ( $\text{ABO}_3$  donde  $\text{A}=[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ ,  $\text{B}=\text{M}^{2+}$  y  $\text{O}=\text{HCOO}^-$ ), aún cuando esta representación no se corresponde con la celda unidad de estos formiatos. Esta perovskita está distorsionada por lo que los compuestos presentan una simetría romboédrica (grupo espacial R-3c y parámetros de celda en el sistema hexagonal  $a_{\text{hex}} \approx 8 \text{ \AA}$  y  $c_{\text{hex}} \approx 22 \text{ \AA}$ ). La unidad asimétrica de la estructura contiene un catión metálico, un grupo formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), enlazado al catión metálico y un catión dimetilamonio (DMA)  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ . Cada catión metálico está conectado a sus vecinos metálicos más próximos por medio de puentes formiato.



Los cationes metálicos se encuentran en un entorno octaédrico regular donde la distancia M-O es de aproximadamente 2.2 Å. Es interesante comprobar que el catión DMA que ocupa las cavidades cúbicas está desordenado con el nitrógeno aparentemente presente en tres posiciones cristalográficas diferentes. La distancia entre los átomos de nitrógeno del DMA y los oxígenos del formiato más próximo del *framework* es de aproximadamente 2.9 Å, lo suficientemente corta para permitir la presencia de enlaces de hidrógeno entre estos dos átomos, sin embargo, los átomos de hidrógeno que forman estos enlaces no han podido ser localizados mediante difracción de rayos X de monocristal debido al desorden. En la Figura 2.1.14 se representan los 6 enlaces de hidrógeno (2 enlaces de hidrógeno por cada una de las 3 posiciones cristalográficas del nitrógeno) que puede formar el catión DMA con el *framework*.

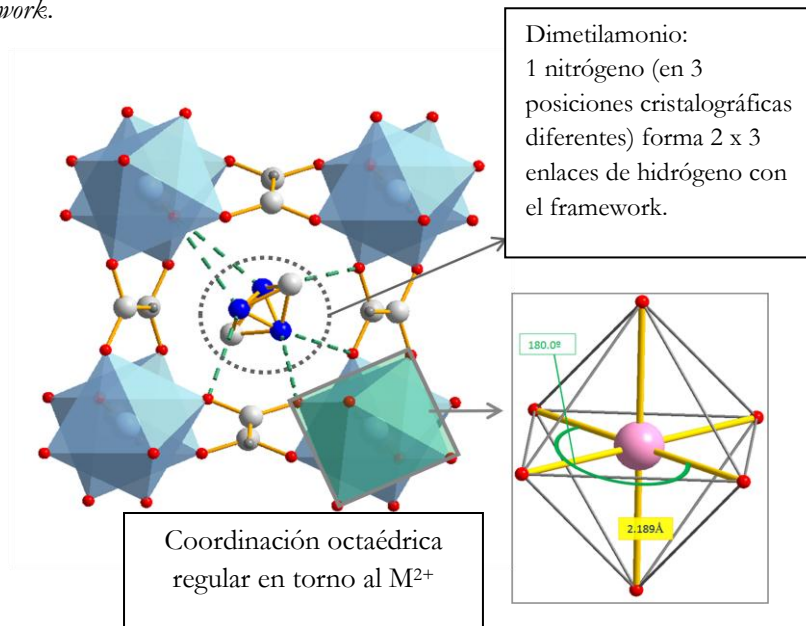


Figura 2.1.14. Representación como perovskita clásica de la familia de compuestos  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  (M:  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ ).

En el año 2008 P. Jain *et al.*<sup>23</sup> describieron la transición dieléctrica que sufre el compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Zn(HCOO)_3]$ . Estos autores consideraron que esta transición era del tipo paraeléctrico-antiferroeléctrico, para justificarlo se

apoyaron en la similitud de la curva de  $\epsilon_r'(T)$  de este compuestos con otros materiales antiferroeléctricos como el  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , también conocido como ADP, un compuesto muy similar al KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), que muestra una transición a un estado antiferroeléctrico a 150 K. En la Figura 2.1.15 podemos observar la similitud entre ambas curvas.

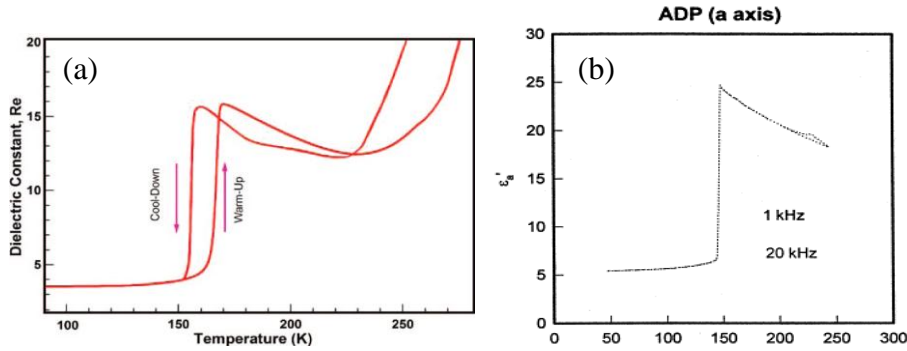


Figura 2.1.15. Comparación de las curvas de  $\epsilon_r'(T)$  para los compuestos (a)  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  (polvo) y (b) ADP (monocristal orientado en el eje a). Tomado de las referencias <sup>23</sup> y <sup>42</sup> respectivamente.

Sin embargo, el mecanismo microscópico causante de la aparición de la transición dieléctrica no quedaba claro; Jain *et al.* propusieron, en base a los datos de monocristal de la estructura cristalina a temperatura ambiente y a los datos de difracción de rayos X de radiación sincrotrón en polvo, que el origen de dicha transición antiferroeléctrica se debía a un ordenamiento de los átomos de hidrógeno que están formando los enlaces de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno del catión dimetilamonio y el anión formiato del *framework*. El tipo de mecanismo que propusieron sería similar al descrito en el apartado 2.1.1.1 para el KDP, y que también describe la transición a un estado antiferroeléctrico para el caso del ADP.

Como se muestra en la Tabla 2.1.1, en un artículo posterior Jain *et al.*<sup>36</sup> describieron la transición dieléctrica que presentan los compuestos con  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ . En este caso también se postulaba como posible origen de la transición dieléctrica el ordenamiento de los átomos de hidrógeno. Esta transición tiene lugar en un intervalo de temperatura que va desde 160 a 185 K: 185 K (Mn), 160 K (Fe), 165 K (Co) y 180 K (Ni).

Tabla 2.1.1. Transiciones dieléctricas descritas previamente para la familia de compuestos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$ .

Compuesto	Transición descrita	T (K)	Referencias
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$	Antiferroeléctrica	185	<i>JACS</i> <b>2009</b> , 131, 13625
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$	Antiferroeléctrica	160	
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$	Antiferroeléctrica	165	
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$	Antiferroeléctrica	180	
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$	Antiferroeléctrica	156	<i>JACS</i> <b>2008</b> , 130, 10450.

Tabla 2.1.2. Resumen de los estudios previos del magnetismo de la serie  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$ .

Compuesto	Tipo transición	T (K)	Referencias
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$	Ferromagnética débil	8.5	<i>Inorg. Chem.</i> <b>2004</b> , 43, 4615 <i>Dalton Trans.</i> , <b>2004</b> , 2209
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$	Ferromagnética débil	20	<i>JACS</i> <b>2009</b> , 131, 13625. <i>JACS</i> <b>2009</b> , 131, 7516.
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$	Ferromagnética débil	14.9	<i>Inorg. Chem.</i> <b>2004</b> , 43, 4615.
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$	Ferromagnética débil	35.6	<i>Inorg. Chem.</i> <b>2004</b> , 43, 4615.
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$	Antiferro- magnética	54	<i>Phys. Rev. B</i> <b>2010</b> 82, 012407.
	Ferromagnética	5.5	

Algunos años antes estos compuestos y otros similares ya habían despertado interés por presentar orden magnético a muy baja temperatura<sup>40</sup>; así, aunque estas transiciones se encuentran a temperaturas mucho más bajas que las de orden eléctrico, fueron las primeras estudiadas. En la Tabla 2.1.2 podemos ver un pequeño resumen con los estudios realizados hasta la fecha en esta serie de

compuestos.

El hecho de que estos compuestos presenten estas dos transiciones, una de orden magnético y otra de orden eléctrico implica que son multiferroicos.

Tal y como explicamos en el apartado 2.1.1.2, los multiferroicos se pueden clasificar en propios o de tipo I e impropios o de tipo II. Esta clasificación responde a si la transición ferroeléctrica y ferromagnética tienen orígenes distintos (tipo I) o la ferroelectricidad aparece como un efecto secundario derivado de alguna otra forma de orden como un orden magnético o de carga (tipo II). Según esto, la serie  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  debería encuadrarse dentro de los multiferroicos de tipo I, ya que el origen de las propiedades magnéticas (que provienen del *framework*), y de las propiedades dieléctricas (que provienen de la molécula huésped) es completamente distinto.

En un artículo publicado por nuestro grupo de investigación en el año 2010<sup>37</sup> se dan datos estructurales más completos de cómo transcurre la transición estructural y del posible mecanismo de la transición dieléctrica, al menos en el caso del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ , ya que se describe por primera vez su estructura a 100 K, temperatura que se encuentra por debajo de la transición dieléctrica. En este artículo también se analiza por primera vez su espectro vibracional a 100 y 300 K.

A 100 K, la estructura de este compuesto consiste en una red monoclinica con grupo espacial Cc (no centrosimétrica) que, al igual que la estructura a temperatura ambiente, recuerda a una perovskita en la que sus vértices están ocupados por  $\text{Mn}^{2+}$  enlazados a aniones formiato ( $\text{HCOO}^-$ ) (véase Figura 2.1.16). Los cationes  $\text{Mn}^{2+}$  también en este caso se encuentran en un entorno octaédrico, pero estos octaedros están distorsionados. El aspecto más notable de esta estructura es el orden de los cationes  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ . Cada átomo de N de los cationes  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$  se encuentra en una única posición cristalográfica y unido a dos átomos de H, que ahora sí que pueden ser localizados. Las distancias entre el átomo de N de cada  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$  y los átomos de O más próximos de los aniones ( $\text{HCOO}^-$ ) son de 2.83 Å, lo suficientemente cortas como para considerar que se forman enlaces de H entre cada DMA y dos de los formiatos. Además se observa un ordenamiento cooperativo de los cationes DMA.

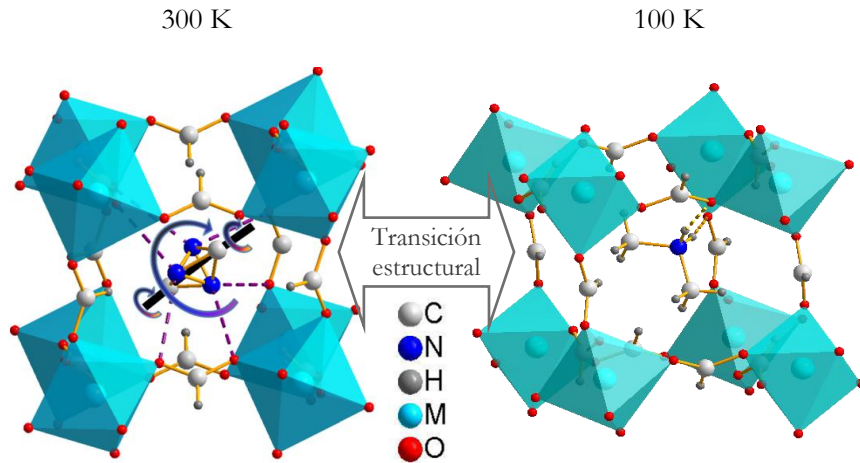


Figura 2.1.16. Esquema de la transición estructural que ocurre en el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ .

Por lo tanto, el mecanismo implicado en la transición dieléctrica parece ser debido a una transición estructural de orden-desorden provocada por el orden de los cationes dimetilamonio. La ruptura y formación de los enlaces  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  parece tener un rol determinante en la dinámica del catione dimetilamonio en el interior de las cavidades del *framework*.

Surge la pregunta de si estos son los únicos formiatos híbridos con estructura perovskita que presentan propiedades dieléctricas y si será posible desarrollar nuevos compuestos que presenten propiedades funcionales mediante la sustitución de la amina protonada del interior del *framework*.

Además ¿será posible desarrollar nuevos materiales con esta estructura de forma que la transición se encuentre más próxima a temperatura ambiente? Si esto se consiguiese, sería un punto a favor de estos materiales de cara a su posible aplicación práctica.

Para dar respuesta a estas preguntas hemos decidido estudiar otros MOF con estructuras derivadas de la perovskita, en concreto compuestos con estructura  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ , y otros que presenten la estructura  $[\text{AminaH}^+][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  y que puedan presentar propiedades dieléctricas. Por eso hemos buscado en la bibliografía otros formiatos que hayan sido sintetizados y que presentan una estructura análoga, pero con diferentes aminas

en sus cavidades.

#### Otros formiatos con estructura perovskita

Al inicio de esta tesis (2008) se conocían los formiatos con estructura perovskita de fórmula [AminaH]<sup>+</sup>M(HCOO)<sub>3</sub> que presentaban los siguientes cationes orgánicos (aminaH<sup>+</sup>) en su interior: metilamonio<sup>43</sup> [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, dimetilamonio<sup>40</sup> [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, etilamonio<sup>43</sup> [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> y azetidonio<sup>43</sup> [(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Durante el transcurso de la tesis se describió la estructura de los compuestos con guanidinio<sup>44</sup> [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. La estructura de todos ellos es la representada en la Figura 2.1.17, en la misma se pueden ver las características estructurales comunes que existen entre ellos y que ya fueron descritas anteriormente para el caso de [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][M(HCOO)<sub>3</sub>]. La única diferencia es que en estos compuestos las cavidades cúbicas (en las que se ubican los cationes A de la perovskita ABO<sub>3</sub>) están ocupadas por otros cationes alquilamonio o cationes iminio: [AminaH]<sup>+</sup>. Al igual que ocurría en el caso del DMA, los átomos de nitrógeno de las aminas están formando enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno del formiato del *framework*.

Aunque los detalles estructurales y los grupos espaciales son diferentes según se modifica la amina protonada, el *framework* de M(HCOO)<sub>3</sub><sup>-</sup> con estructura tipo NaCl se mantiene como una característica común de estos materiales. Este tipo de *frameworks* de formiato pueden acomodar cationes aminaH<sup>+</sup> de diferente tamaño mediante la modificación de los ángulos M-O-C y O-C-O, que incrementan el volumen de la cavidad cuando aumenta el tamaño del compuesto nitrogenado presente en su interior.

Se han descrito diferentes topologías dependiendo del tamaño de las aminas protonadas presentes las cavidades del *framework*<sup>45</sup>: los cationes más pequeños (como el amonio) dan como resultado la formación de una estructura de prisma trigonal<sup>46</sup>; mientras que di-, tri- o poliaminas protonadas de mayor tamaño (tales como N,N-dimetiletilediamina) dan lugar a estructuras del tipo nicolita; por tanto, sólo aminas de tamaño intermedio generan estructuras perovskita.

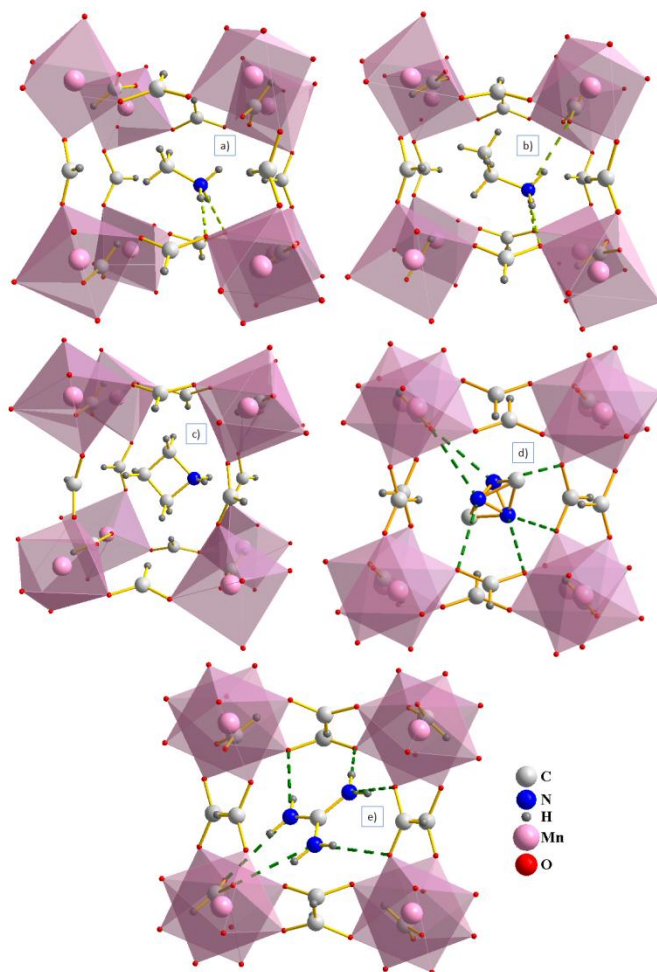


Figura 2.1.17. Vista de la estructura perovskita de los compuestos con fórmula  $[AminaH][M(HCOO)_3]$ .  $[AminaH]^+$  = metilamonio (a), etilamonio (b), dimetilamonio (c), azetidonio (d) y guanidinio (e).

A la vista de todo lo expuesto en este epígrafe, nos hemos planteado los objetivos que se describen a continuación.

### 2.1.3. Bibliografía

---

- (1) Albella, J. M.; Martínez Duart, J. M. *Física de dieléctricos: Aplicación a los materiales y dispositivos electroópticos*; Ed. B, Barcelona, 1984.
- (2) Agilent. Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials. Application Note.
- (3) Samara, G. A. *Solid State Physics* **2001**, *56*, 239–458.
- (4) Ramesh, R.; Aggarwal, S.; Auciello, O. *Materials Science and Engineering*. **2001**, *32*, 191–236.
- (5) West, A. R. *Solid State Chemistry and Its Applications*; John Wiley and Sons, 1991; p. 742.
- (6) <http://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/> Consultada el 16/9/2012
- (7) Horiuchi, S.; Tokura, Y. *Nature Materials* **2008**, *7*, 357–366.
- (8) West, A. R.; Adams, T. B.; Morrison, F. D.; Sinclair, D. C. *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, *24*, 1439–1448.
- (9) Sawada, S.; Nomura, S.; Fujii, S.; Yoshida, I. *Physical Review Letters* **1958**, *1*, 320–321.
- (10) Zhang, W.; Xiong, R.-G. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 1163–1195.
- (11) Kay, M. I. *Ferroelectrics* **1972**, *4*, 235–243.
- (12) Busch, G. *Helvetica Physica Acta* **1938**, *11*, 269-273.
- (13) Schmid, H. *Ferroelectrics* **1994**, *162*, 317–338.
- (14) Eerenstein, W.; Mathur, N. D.; Scott, J. F. *Nature* **2006**, *442*, 759–675.
- (15) Khomskii, D. *Physics* **2009**, *2*, 20.



- (16) Hill, N. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6694–6709.
- (17) Van den Brink, J.; Khomskii, D. I. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 434217.
- (18) Cheong, S.-W.; Mostovoy, M. *Nature Materials* **2007**, *6*, 13–20.
- (19) Picozzi, S.; Ederer, C. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21*, 303201.
- (20) Khomskii, D. I. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2006**, *306*, 1–8.
- (21) Haertling, G. H. *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82*, 797–818.
- (22) Cava, R. J. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 54–62.
- (23) Jain, P.; Dalal, N. S.; Toby, B. H.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10450–10451.
- (24) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 3–14.
- (25) Rosseinsky, M. J. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 15–30.
- (26) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angewandte Chemie (International ed.)* **2004**, *43*, 2334–2375.
- (27) Cheetham, A. K.; Rao, C. N. R.; Feller, R. K. *Chemical Communications* **2006**, 4780.
- (28) Cheetham, A. K.; Rao, C. N. R. *Science* **2007**, *318*, 58–59.
- (29) Rao, C. N. R.; Cheetham, A. K.; Thirumurugan, A. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 083202.
- (30) Férey, G. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 191–214.

- (31) Ye, Q.; Song, Y.-M.; Wang, G.-X.; Chen, K.; Fu, D.-W.; Chan, P. W. H.; Zhu, J.-S.; Huang, S. D.; Xiong, R.-G. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 6554–6555.
- (32) Cui, H.; Wang, Z.; Takahashi, K.; Okano, Y.; Kobayashi, H.; Kobayashi, A. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15074–15075.
- (33) Cui, H.-B.; Takahashi, K.; Okano, Y.; Kobayashi, H.; Wang, Z.; Kobayashi, A. *Angewandte Chemie (International ed.)* **2005**, *44*, 6508–6512.
- (34) Janiak, C. *Dalton Transactions* **2003**, 2781–2804.
- (35) Wang, X.; McHale, R. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31*, 331–50.
- (36) Jain, P.; Ramachandran, V.; Clark, R. J.; Zhou, H. D.; Toby, B. H.; Dalal, N. S.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 13625–13627.
- (37) Sánchez-Andújar, M.; Presedo, S.; Yáñez-Vilar, S.; Castro-García, S.; Shamir, J.; Señarís-Rodríguez, M. A. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 1510–1516.
- (38) Rogez, G.; Viart, N.; Drillon, M. *Angewandte Chemie (International ed.)* **2010**, *49*, 1921–1923.
- (39) Clausen, H. F.; Poulsen, R. D.; Bond, A. D.; Chevallier, M.-A. S.; Iversen, B. B. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178*, 3342–3351.
- (40) Wang, X.-Y. Y.; Gan, L.; Zhang, S.-W. W.; Gao, S. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 4615–4625.
- (41) Rossin, A.; Fairen-Jimenez, D.; Düren, T.; Giambastiani, G.; Peruzzini, M.; Vitillo, J. G. *Langmuir* **2011**, *27*, 10124–10131.
- (42) Schmidt, V. H.; Lanceros-Méndez, S.; Meschia, S. C.; Pinto, N. J. *Solid State Ionics* **1999**, *125*, 147–157.
-

- (43) Wang, Z.; Zhang, B.; Otsuka, T.; Inoue, K.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. *Dalton Transactions* **2004**, 2209–2216.
- (44) Hu, K.-L.; Kurmoo, M.; Wang, Z.; Gao, S. *Chemistry , A European Journal* **2009**, *15*, 12050–64.
- (45) Wang, B. Z.; Hu, K.; Gao, S.; Kobayashi, H. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1526–1533.
- (46) Xu, G.-C.; Zhang, W.; Ma, X.-M.; Chen, Y.; Zhang, L.; Cai, H.; Wang, Z.-M.; Xiong, R.-G.; Gao, S. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *254*, 14948–14951.



---

**2.2. *Objetivos***

En esta parte de la tesis nos planteamos los siguientes objetivos:

1. Buscar, desarrollar y estudiar nuevos materiales funcionales con propiedades dieléctricas y multiferroicas. Los compuestos objeto de estudio los hemos elegido según los siguientes criterios:
  - a. Compuestos conocidos con una estructura similar a los ya descritos con fórmula  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ , pero que presenten un catión metálico diferente. Con este fin, y haciendo uso de las bases de datos cristalográficas (Cambridge Structural Database y Open Crystallographic Database), hemos seleccionado los compuestos con fórmula  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  donde  $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ .
  - b. Compuestos con una estructura similar a  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ , no descritos en la bibliografía, que contengan una amina diferente a  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  (DMA) en la cavidad perovskita, que también puedan presentar propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas. Como veremos posteriormente con este criterio diseñamos la síntesis de  $[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ .
2. Profundizar en el estudio de la relación entre la estructura y el comportamiento dieléctrico y magnético de los MOFs densos con estructura perovskita de fórmula  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  para comprender mejor el origen de la transición dieléctrica, ya que todavía queda por dilucidar si el origen de dicha transición es el mismo en todos los compuestos de la serie, o si por el contrario, estamos ante fenómenos distintos en compuestos que presentan una estructura similar.
3. Estudiar qué métodos de síntesis son los más apropiados para la preparación de esta serie de compuestos, con el fin de obtener cristales de calidad óptima sobre los que medir las propiedades funcionales.

4. Buscar sistemas en los que las propiedades dieléctricas se encuentren a temperatura ambiente. Este objetivo es fundamental ya que, desde el punto de vista práctico, el hecho de que los compuestos descritos en la introducción presenten la transición dieléctrica a baja temperatura constituye una importante limitación para potenciales aplicaciones, a la vez que dificulta su estudio.

Para cumplir estos objetivos, se han abordado los siguientes aspectos:

1. Síntesis de los materiales.
2. Caracterización estructural y térmica de los compuestos obtenidos
3. Caracterización de su transición estructural.
4. Estudio de las propiedades dieléctricas de los compuestos en función de la frecuencia y la temperatura.
5. Estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos en función de la temperatura y del campo magnético aplicado.
6. Comparación y racionalización del origen de las propiedades observadas en los compuestos preparados.

**2.3. Instrumental y métodos**

2.3.1.	Métodos de síntesis.....	91
2.3.1.1.	Método de difusión de disoluciones reaccionantes .....	91
2.3.1.2.	Método solvotermal .....	92
2.3.2.	Caracterización .....	95
2.3.2.1.	Caracterización morfológica .....	96
2.3.2.2.	Caracterización estructural.....	96
2.3.2.3.	Análisis térmico.....	104
2.3.3.	Estudio de las propiedades dieléctricas.....	107
2.3.4.	Estudio de las propiedades magnéticas.....	108
2.3.5.	Bibliografía .....	111





---

### 2.3.1. Métodos de síntesis

---

A lo largo de los últimos años se han desarrollado diversos métodos de síntesis para la preparación de MOF. Entre dichos métodos podemos destacar la difusión de disoluciones reaccionantes, la síntesis solvotermal o la síntesis asistida por microondas.

Para el caso específico de los formiatos, cuando comenzamos esta tesis había descritos diversos métodos para la síntesis de los compuestos con fórmula  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]^{1-5}$ , sin embargo, al intentar reproducir dichos procedimientos experimentales nos hemos encontrado con que éstos carecían de reproducibilidad. Por eso en esta tesis hemos intentado desarrollar métodos de síntesis alternativos a los ya descritos en la bibliografía. Nuestra intención ha sido obtener cristales de mayor calidad y de mayor tamaño, procurando además que dichos métodos presenten resultados más reproducibles que los de la bibliografía y que nos permitan, en la medida de lo posible, preparar toda la serie de compuestos mediante una misma ruta sintética.

A continuación hacemos una breve referencia a los métodos empleados (solvotermal y difusión de disoluciones reaccionantes) para la síntesis de materiales híbridos, que hemos utilizado para obtener tanto materiales monocristalinos como policristalinos. Los detalles concretos de la síntesis de los distintos compuestos objeto de este trabajo los describiremos individualmente en los capítulos dedicados a cada uno de ellos.

---

#### 2.3.1.1. Método de difusión de disoluciones reaccionantes<sup>6,7</sup>

---

Se trata de un método que agrupa una serie de técnicas en las que los reactivos, que en nuestro caso son ligandos orgánicos junto con sales metálicas y/o orgánicas, se disuelven en diferentes disoluciones que se ponen en contacto. Los cristales crecen en la interfase entre las dos disoluciones que reaccionan. Para obtener cristales de buena calidad es necesario que las disoluciones se encuentren estratificadas (véase la Figura 2.3.1) de forma que la reacción entre ellas transcurra lenta y progresivamente.

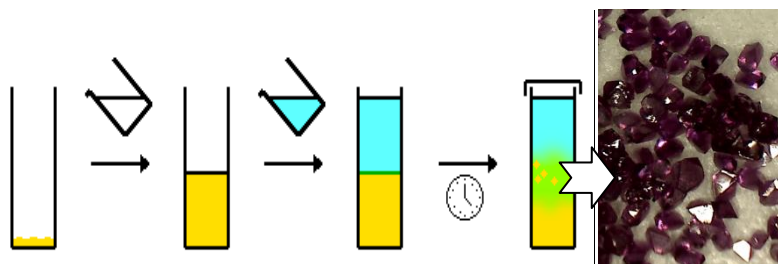


Figura 2.3.1. Formación de cristales por el método de difusión de disoluciones reaccionantes. Figura adaptada de la referencia <sup>8</sup>. La fotografía de los cristales es de elaboración propia.

Si ambos reactivos están en el mismo disolvente puede lograrse una estratificación más eficiente modificando:

- el diámetro del recipiente en el que se colocan las disoluciones: así por ejemplo la utilización de tubos de ensayo con un diámetro pequeño favorece que la reacción transcurra lentamente ya que la interfase formada presenta menor superficie;
- la densidad de los disolventes mediante su mezcla con otros líquidos: se suelen mezclar con disolventes de mayor o menor densidad para favorecer la estratificación deseada, así si mezclamos nuestro disolvente con uno más denso estaremos favoreciendo que esta nueva disolución permanezca en el estrato inferior;
- utilizando una capa "colchón" del disolvente puro o una frita de porosidad fina, dispuestas entre ambas disoluciones, para prevenir una precipitación inmediata.

---

#### 2.3.1.2. Método solvotermal <sup>9</sup>

En este método se emplean diferentes disolventes (orgánicos o inorgánicos), donde previamente se han disuelto los reactivos: sales metálicas, precursoras de los iones metálicos, y/o compuestos orgánicos, que serán los que formen los ligandos. Estas disoluciones se someten a elevadas presiones en un sistema cerrado, y a temperaturas próximas a su punto crítico (véase Figura 2.3.2).

Este método de síntesis se ha aplicado para el crecimiento de cristales de

---

muchos materiales inorgánicos, como por ejemplo zeolitas, cuarzo, fosfatos y otros óxidos<sup>10</sup>, así como también para la síntesis de nanopartículas<sup>11</sup> y de híbridos orgánicos-inorgánicos<sup>10</sup>.

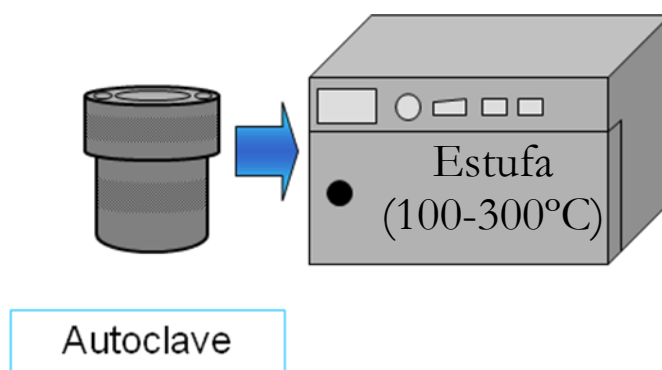


Figura 2.3.2. Esquema de los instrumentos utilizados en la síntesis solvotermal.

Bajo condiciones solvotermales, ciertas propiedades del disolvente, tales como la densidad, la viscosidad, el coeficiente de difusión o la constante dieléctrica, cambian drásticamente mostrando un comportamiento totalmente diferente al observado a temperatura ambiente<sup>12</sup>. Consecuentemente, la solubilidad, el proceso de difusión y la reactividad química de los reactivos se encuentran considerablemente incrementados, lo cual hace posible que la reacción tenga lugar a temperaturas mucho más bajas (100-300°C) que usando otros métodos.

Conviene indicar que la formación y cristalización de fases en condiciones solvotermales es un ruta sintética muy compleja, que implica procesos de solubilización, especiación, hidrólisis, precipitación, etc.<sup>9</sup>, de la que todavía faltan por aclarar muchos detalles. Por ello, en ausencia de modelos predictivos, con mucha frecuencia se determina empíricamente el papel de distintas variables (temperatura, presión, materiales precursores, potencial químico, estructura cristalina y tiempo de reacción) sobre la cinética de cristalización de los distintos compuestos.

En ciertos casos, lo que nos va a permitir el uso del método solvotermal es iniciar el proceso de reacción favoreciendo la disolución de los reactivos y el comienzo de la reacción de ensamblaje entre los iones metálicos y los diferentes ligandos, e incluso, el inicio de la polimerización entre las diferentes unidades. Aunque no obtengamos el producto final tras la reacción solvotermal, el proceso de ensamblaje ya se ha iniciado, y el producto se obtendrá por reposo o concentración.

Dependiendo de la temperatura y presión en el interior de la celda de reacción, el porcentaje de llenado de la celda y las sales disueltas; la síntesis se realiza en diferentes tipos de recipientes. Así, para reacciones a temperaturas inferiores a 180°C y bajas presiones se emplean ampollas de vidrio Pyrex selladas, mientras que para reacciones a temperaturas más elevadas (180°C-250°C) y presiones de hasta 150 bar se suelen emplear reactores de digestión ácida como los que podemos ver en las Figura 2.3.3, que consisten en un cuerpo cilíndrico (de acero inoxidable) y una celda de teflón alojada en su interior. Para reacciones a temperaturas y presiones más elevadas se deben emplear autoclaves de alta presión.

Los MOF habitualmente se sintetizan a temperaturas moderadas (<250 °C). Además de agua (el disolvente más comúnmente utilizado) también se usan alcoholes, formamidas y piridina. Los parámetros habitualmente controlados en la síntesis son pH (habitualmente ácido), concentraciones (que pueden variar en un amplio rango), tiempo, temperatura y rampas de calentamiento y enfriamiento. Para el caso concreto de los MOF, la variación de estos parámetros puede dar como resultado la obtención de compuestos diferentes o la variación en la morfología de los mismos, pudiéndose obtener tanto monocristales como polvo microcristalino.

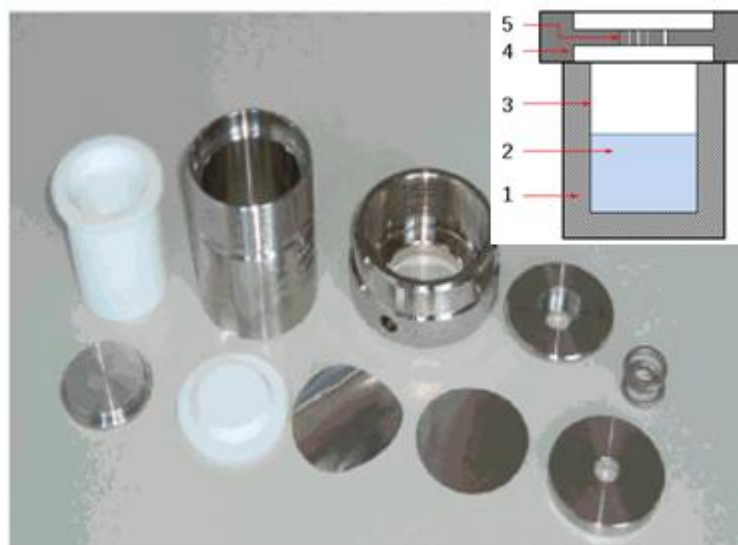


Figura 2.3.3. Reactores de digestión ácida Parr. En el esquema de la figura: 1) autoclave de acero, 2) disolución de precursor 3) recipiente de teflón 4) tapa de acero y 5) muelle.

### 2.3.2. Caracterización

Hemos seleccionado las siguientes técnicas para la caracterización de los productos obtenidos:

- microscopía óptica para la caracterización morfológica,
- difracción de rayos X de polvo cristalino (DRXP) y de monocristal (DRXM), así como espectroscopía Raman y resonancia magnética nuclear (RMN) para la caracterización estructural,
- análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización composicional y térmica.

### 2.3.2.1. Caracterización morfológica

---

#### Microscopía óptica

Para la observación de la morfología, homogeneidad y tamaño de partícula de los MOF sintetizados hemos utilizado la microscopía óptica, en concreto un microscopio USB PCE-MM 200 que podemos ver en la Figura 2.3.4, con aumentos de 10X a 200X. Este microscopio muestra objetos en tiempo real en la pantalla del ordenador (1280 x 1024 píxeles), lo que también ha facilitado el manejo de los materiales.



Figura 2.3.4. Microscopio USB PCE-MM 200.

### 2.3.2.2. Caracterización estructural

---

#### **Difracción de rayos X**

#### Difracción de rayos X de polvo cristalino

Al igual que en el caso de los óxidos termoeléctricos, hemos utilizado esta técnica para evaluar la pureza y cristalinidad de las muestras, conocer las fases presentes en mezclas en las que todos sus componentes son sólidos cristalinos

y para el refinamiento de las estructuras cristalinas.

El equipo empleado para obtener los diagramas de difracción de rayos X en polvo a temperatura ambiente fue el mismo que el descrito en el capítulo anterior, un difractómetro Siemens D-5000 con radiación  $K_{\alpha}$  del Cu. Sin embargo, las condiciones de medida fueron diferentes ya que el intervalo angular de medida en este caso es de  $5^{\circ} < 2\theta < 45^{\circ}$ .

Además, también hemos realizado experimentos en función de la temperatura desde temperatura ambiente hasta 100 K, que se llevaron a cabo en un difractómetro Siemens D-500, equipado con un motor tipo Stirling para su refrigeración. Dicho equipo se encuentra en el Instituto de Física de la Universidad Goethe de Frankfurt y el trabajo se realizó en colaboración con los doctores Amir Abbas Haghighirad y Frank Ritter. Las condiciones de medida fueron: una velocidad de barrido de  $0.4^{\circ}/\text{min}$  (paso  $0.02^{\circ}$  y tiempo de paso 3 s), 40 kV, 30 mA y un intervalo angular de medida igual que el empleado con el D-5000. El tiempo de espera en una determinada temperatura para la adquisición del difractograma fue de aproximadamente 5 minutos. La velocidad de calentamiento fue de  $3 \text{ K}/\text{min}$ .

Para el refinamiento de las estructuras cristalinas mediante el método Rietveld hemos utilizado los programas Fullprof<sup>13</sup>, GSAS<sup>14</sup> y. Las formas de perfil usadas fueron o bien una función Pseudo-Voigt asimétrica, o bien una Thomson-Cox pseudo Voigt, siendo ambas una combinación lineal de una función gaussiana y una lorentziana.

#### Difracción de rayos X de monocristal

Para estas medidas utilizamos un difractómetro Bruker-Nonius x8 ApexII equipado con un detector CCD y radiación monocromática  $\text{Mo } K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) existente en la Unidad de Análisis Estructural de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidade da Coruña que mostramos en la Figura 2.3.5. Para los análisis a baja temperatura ( $T=100 \text{ K}$ ), utilizamos un equipo de refrigeración Kyroflex de corriente de nitrógeno.



Figura 2.3.5. Difractómetro X8 APEX KAPPA BRUKER-NONIUS.

Las reflexiones fueron recogidas mediante el método de barrido omega-phi. Corregimos la totalidad de las reflexiones medidas de los efectos de Lorentz y polarización; efectuamos, además, una corrección de absorción empleando un método semiempírico basado en la medida repetida de reflexiones equivalentes por simetría mediante el uso del programa SADABS. La integración de datos y la reducción la realizamos mediante el software Apex2 V.1.0-27 (Bruker Nonius, 2005). Las estructuras las resolvimos por métodos directos y alternativamente el método de átomo pesado mediante el programa DIRDIF 2008<sup>15</sup>, y las refinamos por el método de mínimos cuadrados de matriz completa. Generalmente, los átomos de hidrógeno los colocamos en posiciones calculadas y los refinamos vinculados al átomo al que estaban unidos. Proseguimos el refinamiento hasta alcanzar la convergencia de todos los parámetros refinados, teniendo en cuenta el carácter anisotrópico de todos los átomos no hidrogenoides. La resolución y posterior refino de la estructura los llevamos a cabo empleando el programa SHELX-97<sup>16</sup>.

- *Diagramas pseudo-precisión*

Los diagramas de pseudo-precisión que podemos ver en esta tesis y que utilizamos para detectar la presencia de maclas y/o superestructuras que no



podieron ser tratadas con los programas informáticos han sido generados a partir de los datos tomados del detector CCD. Con la información de todas las imágenes medidas, un programa incluido en el paquete de software Apex2 V.1.0-27 (Bruker Nonius, 2005) calcula la contribución de cada una de ellas al espacio recíproco y lo reconstruye para luego poder representarlo. Posteriormente, el programa “Pseudo Precession Photograph” de Bruker<sup>17</sup>, del que podemos ver una captura de pantalla en la Figura 2.3.6, nos permite calcular directamente el plano reticular que le indiquemos y representarlo. Así por ejemplo, en la Figura 2.3.6 podemos ver la representación del plano hk0. Este método permite no sólo ver las reflexiones que se integran, sino todo lo que ocurre en el espacio recíproco, como por ejemplo reflexiones tenues que no son integradas. El diagrama de pseudo-precesión así obtenido se aproxima considerablemente a un diagrama de precesión medido experimentalmente.

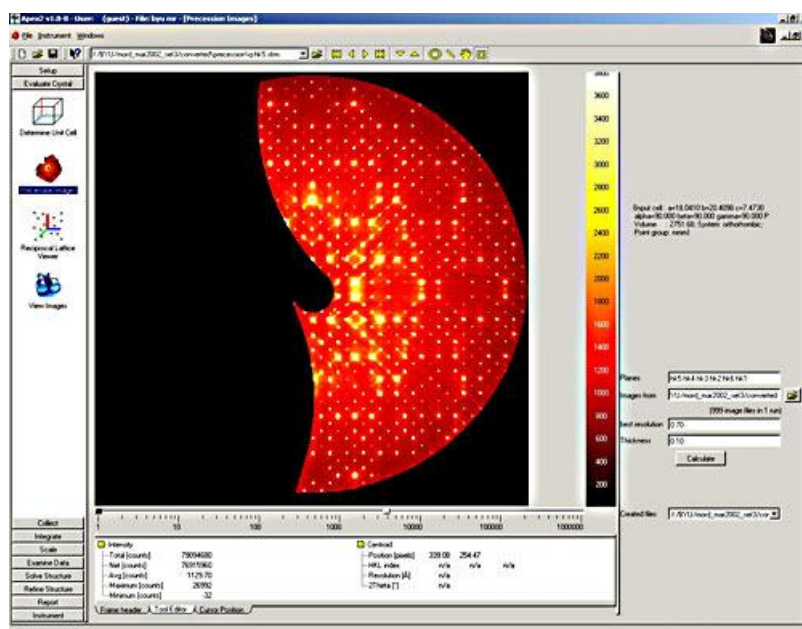


Figura 2.3.6. Captura de pantalla del programa Pseudo Precession Photograph.

### Espectroscopia Raman

Debido a que la polarización espontánea en los materiales ferroeléctricos está íntimamente ligada con los desplazamientos atómicos o moleculares, la espectroscopia Raman, que da información acerca de las vibraciones de la red es importante tanto para los aspectos prácticos como los teóricos en la investigación de las propiedades de los compuestos ferroeléctricos.

Las medidas las realizamos en un espectrómetro confocal Resnishaw Raman “Invia Reflex” como el que podemos ver en la Figura 2.3.7, perteneciente a la Unidad de Espectroscopia IR-Raman del CACTUS (Centro de Apoyo Científico-Tecnológico de la Universidad de Santiago de Compostela) dotado con un detector tipo CCD de alta sensibilidad y ultra-bajo ruido. El equipo también incorpora un Microscopio Confocal Leica DM que permite seleccionar el plano focal de adquisición de la señal Raman.



Figura 2.3.7. Espectrómetro confocal Resnishaw Raman “Invia Reflex”.

Los espectros fueron registrados en un rango de 50 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Utilizamos como fuente de excitación un diodo laser (con 150 mW de potencia) que produce radiación de 784 nm polarizada linealmente. Focalizamos dicho laser a un área de 65  $\mu\text{m}^2$ , utilizando para ello la lente de 50 aumentos del microscopio.

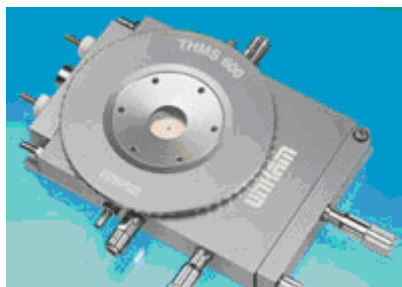


Figura 2.3.8. Cámara ambiental Linkan.

Las medidas las realizamos entre 100 K y 400 K por lo que también fue necesario utilizar una cámara ambiental Linkan THS94 como la de la Figura 2.3.8 que permite el análisis de muestras a temperatura controlada en el rango de 77 a 873 K. El tiempo de espera en una determinada temperatura para la adquisición del espectro fue de aproximadamente 10 minutos.

### **Resonancia Magnética Nuclear**

En el estudio de sistemas como los MOF es de vital importancia conocer el comportamiento dinámico de la estructura, así como la caracterización de las interacciones débiles, como por ejemplo, los enlaces de hidrógeno. Un estudio mediante cristalografía de rayos X es, sin duda, la mejor opción en la mayoría de los casos. Sin embargo esta técnica falla cuando el orden a largo alcance del cristal se pierde o cuando se necesita estudiar las posiciones de átomos ligeros como por ejemplo el hidrógeno<sup>18</sup>. Es en este tipo de estudios donde la resonancia magnética nuclear (RMN) puede aportar valiosa información sobre la estructura estudiada, ya que va a permitir determinar el entorno local de diferentes átomos y su comportamiento dinámico<sup>19</sup>.

La RMN es una espectroscopia cuyo fundamento es la absorción de radiación electromagnética (radiofrecuencias) por un núcleo atómico cuyo momento magnético está orientado en el seno de un campo magnético, y que, por efecto de esa radiación absorbida (cuya frecuencia es característica de cada átomo) cambia su orientación. Para que un núcleo sea activo en RMN debe presentar un momento magnético nuclear debido al espín, denominado I. No todos los núcleos atómicos son activos en RMN, sólo aquellos con número másico y/o atómico impar presentan un espín neto; por ejemplo el isótopo  $^{13}\text{C}$ , que es el que se ha estudiado en esta tesis mediante esta técnica, presenta

$I=1/2$ .

El principal problema del estudio de muestras en estado sólido mediante RMN es que dan lugar a espectros con señales anchas, resultado de la suma de diversos factores. Para obtener señales agudas se emplea la técnica de rotación de ángulo mágico, MAS de sus siglas en inglés *Magic Angle Spinning*. Durante la toma de datos la muestra se hace girar sobre sí misma y, tal y como se esquematiza en la Figura 2.3.9, el eje de giro de la muestra se inclina a  $54.7^\circ$  con respecto al campo magnético externo aplicado. A este ángulo, que se denomina mágico, el ensanchamiento por interacciones dipolares se hace cero con lo que se simplifica enormemente la interpretación del espectro obtenido.

En el contexto de las transiciones de fase, esta técnica, debido a su elevada sensibilidad, permite estudiar pequeños cambios en el entorno de los átomos analizando los cambios de su desplazamiento químico en función de la temperatura.

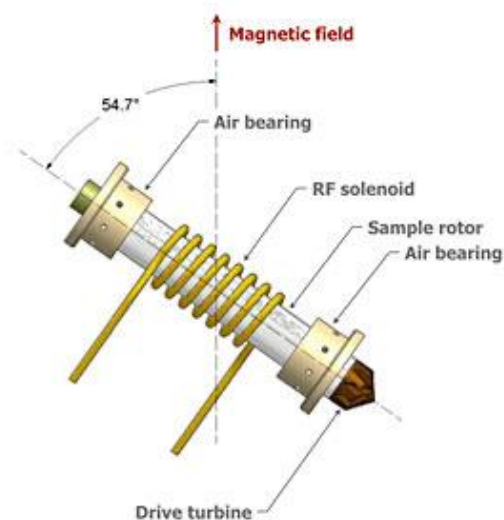


Figura 2.3.9. Esquema de una sonda de RMN de sólidos donde se puede observar la inclinación de su eje de giro con respecto al campo magnético aplicado. Tomado de la referencia <sup>20</sup>.

Todos los núcleos de un mismo átomo, en presencia de un campo magnético externo, deberían interactuar con radiación a la misma frecuencia. Sin embargo, la frecuencia de resonancia exacta depende del entorno químico de cada núcleo en particular; esto es así porque los electrones que se encuentran en la proximidad del núcleo estudiado lo apantallan de cara al campo magnético aplicado. Cada pico en el espectro representa un entorno químico específico, y la intensidad de cada pico es proporcional al número de átomos presentes en dicho entorno.

Las frecuencias de resonancia se indican como desplazamiento químico, que está dado con respecto a una muestra de referencia. Las unidades de medida son partes por millón (ppm), que indican el desplazamiento relativo con respecto a la frecuencia de resonancia del estándar utilizado.

En esta tesis estudiamos como varían las señales de RMN y su desplazamiento químico con la transición estructural.

#### Equipo

Las medidas de RMN las hemos realizado en un espectrómetro Bruker MSL 400 como el de la Figura 2.3.10 que cuenta con sonda de  $^{13}\text{C}$ . El espectrómetro cuenta con un sistema de refrigeración, lo que permite enfriar las muestras hasta los 230 K. Los equipos de RMN de sólidos que pueden alcanzar temperaturas por debajo de los 230 K disponibles en el mundo son muy pocos y por tanto de difícil acceso. El equipo usado en los experimentos de esta tesis pertenece al *Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris* (LCMCP). Los experimentos los llevamos a cabo, con la ayuda de los doctores Thierry Azaïs y Guillame Laurent, durante una estancia que realicé en el laboratorio parisino desde Enero a Abril del año 2012.



Figura 2.3.10. Espectrómetro Bruker MSL 400.

---

#### 2.3.2.3. Análisis térmico

---

##### **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)<sup>21</sup>**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico en la que se mide la diferencia en la velocidad del flujo de calor entre una muestra y una referencia inerte cuando ambas son calentadas o enfriadas en un entorno de temperatura controlada. Para ello, la muestra y la referencia se colocan en sendos recipientes de aluminio dentro del instrumento de medida y se programa una velocidad de calentamiento o enfriamiento. La muestra y la referencia se mantienen a la misma temperatura mediante la aplicación de un flujo de calor por parte del equipo. La DSC indica la diferencia en el flujo de calor aplicado entre la muestra y la referencia.

Cuando una muestra sufre una transición térmica, es decir, un cambio físico o químico que da lugar a una emisión o absorción de calor, por ejemplo, una

---

transición de fase, se adiciona energía térmica, bien sea a la muestra o a la referencia, con el objeto de mantenerlas a la misma temperatura. De este modo, determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC pueden medir la cantidad de calor absorbido (transición endotérmica) o liberado (transición exotérmica) durante este proceso. Los resultados del análisis de DSC, en los que se representa flujo de calor vs. temperatura, muestran la temperatura a la cual se produce la transición térmica estudiada.

En esta tesis hemos utilizado esta técnica para comprobar la existencia de transiciones estructurales, determinar la temperatura a la que estas se producen, medir cambios en el calor específico y realizar estudios cinéticos cualitativos de las transiciones encontradas.



Figura 2.3.11. Equipo de DSC modelo Q-2000 de TA Instruments.

Las medidas de análisis térmico las realizamos en un equipo de DSC de flujo de calor modelo TA Instruments MDSC Q-2000 como el de la Figura 2.3.11 perteneciente al grupo de Ingeniería Industrial II de la Universidade da Coruña, con la ayuda de Ramón Artiaga Díaz, Jorge López Beceiro y Carlos Gracia Fernández. Este equipo cuenta con un sistema de refrigeración de nitrógeno líquido, que permite ir enfriando y calentando las muestras a diferentes velocidades (2.5–15 K/min) y bajo atmósfera de nitrógeno. La cantidad de

muestra medida en cada ensayo ha sido de 10 -12 mg.

### **Análisis termogravimétrico (ATG)**

El ATG es una técnica de análisis térmico en la que se determina la pérdida o incremento de masa de una muestra en función de la temperatura. Esta técnica suministra información sobre la estabilidad térmica y composición de la misma y de los intermedios que puedan formarse por descomposición térmica.

Las muestras fueron medidas en un equipo marca TA Instruments modelo STD 2960 en el modo simultáneo ATD-ATG (Figura 2.3.12), disponible en la Unidad de Espectroscopia Molecular de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad da Coruña. Este equipo está acoplado a un espectrómetro de infrarrojo Bruker VECTOR22, que nos ha permitido analizar los gases que se desprendían en el proceso de descomposición de las muestras analizadas. Las condiciones de medida han sido una velocidad de calentamiento de 5 K/min desde temperatura ambiente hasta 600 K en una atmosfera controlada de nitrógeno. El residuo sólido obtenido como resultado del tratamiento térmico lo hemos caracterizado por medio de difracción de rayos X en polvo.



Figura 2.3.12. Analizador simultáneo ATD-ATG SDT2960 de TA Instruments.

El ATG nos ha permitido evaluar la estabilidad térmica de los compuestos estudiados, así como los intermedios estables que se producen durante los tratamientos térmicos y el producto final obtenido.



### 2.3.3. Estudio de las propiedades dieléctricas

El análisis dieléctrico mide la respuesta de un material a un voltaje alterno aplicado. Este análisis cuantifica las dos magnitudes eléctricas fundamentales y características de un material, la capacitancia y la conductancia, en función de la temperatura y de la frecuencia. La capacitancia de un material mide su eficacia a la hora de almacenar carga eléctrica, mientras que su conductancia mide su aptitud de cara a la transferencia de carga eléctrica<sup>21</sup>.

Aunque estas dos propiedades eléctricas son importantes por sí mismas, son todavía más significativas cuando se pueden correlacionar con cambios en el estado molecular o estructural del material, como en el caso de las transiciones de orden eléctrico.

Las variables estudiadas mediante el análisis dieléctrico son la constante dieléctrica,  $\epsilon'_r$ , y el factor de pérdidas,  $\epsilon''_r$ , descritos en el apartado 2.1.1.

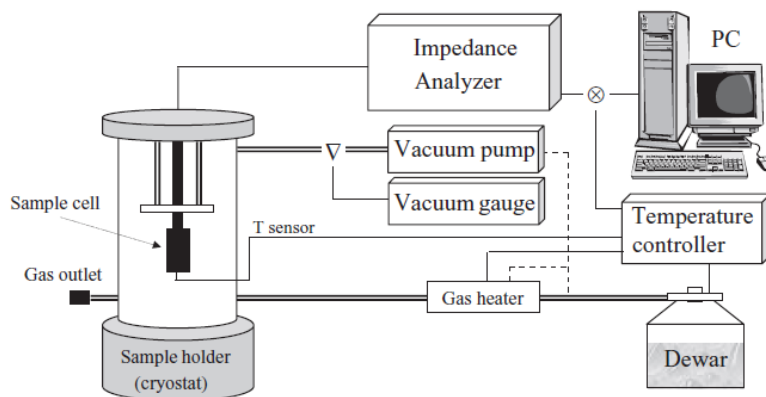


Figura 2.3.13. Diagrama de los componentes usados en el análisis dieléctrico. Tomado de la referencia <sup>22</sup>.

Para medir las propiedades dieléctricas empleamos un equipo comercial perteneciente a nuestro grupo de investigación de la Universidad da Coruña como el que se muestra en el diagrama de la Figura 2.3.13. Realizamos las medidas en el rango de frecuencias  $10 \leq \nu(\text{Hz}) \leq 10^6$ , tomando 10 mediciones en cada intervalo de  $10^n - 10^{n+1}$  Hz, y en el intervalo de temperaturas de  $90 \text{ K} \leq T(\text{K}) \leq 350 \text{ K}$ , cada 2 K. Este equipo comercial solamente permite realizar

medidas subiendo la temperatura, por lo que todas las medidas dieléctricas que aparecen en esta tesis han sido realizadas calentando. La velocidad de calentamiento varía de unas medidas a otras y dentro de una misma medida (aumenta ligeramente al disminuir la cantidad de nitrógeno líquido en el vaso Dewar).

Las muestras las preparamos en forma de pastilla circular con caras planas y paralelas de 12 mm<sup>2</sup> de área, y un espesor variable (entre 0.5-1 mm) y las hemos medido utilizando como contactos pintura de plata o bien una fina capa de oro depositada por medio de la técnica de “*sputtering*”.

Los datos así obtenidos los tratamos mediante el software del equipo, para obtener los correspondientes valores de la parte real de la permitividad dieléctrica compleja ( $\epsilon'$ ), la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja ( $\epsilon''$ ), la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ), la parte real de la impedancia compleja ( $Z'$ ) y la parte imaginaria de la impedancia compleja ( $Z''$ ).

En la Figura 2.3.13 mostramos un esquema del equipo, que consta de los siguientes componentes:

- criostato, modelo Super Vari Temp de Janis Research Company.
- analizador de impedancia Solartron SI 1260,
- controlador de temperatura, modelo Lakeshore 332,
- bomba turbomolecular Pfeiffer Vacuum,
- controlador de nivel de nitrógeno,
- equipo informático.

Para el análisis de los datos obtenidos utilizamos el programa SMART, y para la modelización hemos usado el programa LEVM<sup>23</sup>.

#### **2.3.4. Estudio de las propiedades magnéticas**

---

Las propiedades magnéticas de las muestras las medimos en un magnetómetro por interferencia cuántica superconductora o SQUID (de sus siglas en inglés *Superconducting Quantum Interference Devices*), modelo MPMS XL de Quantum Design, como el que podemos ver en la Figura 2.3.14, que pertenece al Grupo de Magnetismo y Nanotecnología y que se encuentra en la Facultad de Física de la Universidad de Santiago de Compostela (USC). Las medidas las

realizamos con ayuda de los profesores de la USC Jorge Mira Pérez y Alfonso Fondado Fondado. Se midieron muestras en forma de polvo microcristalino.



Figura 2.3.14. Magnetómetro SQUID MPMS XL de Quantum Design.

Este equipo permite estudiar la susceptibilidad magnética de las muestras en función de la temperatura,  $\chi_m(T)$ , y la magnetización en función del campo aplicado,  $M(H)$ , a distintas temperaturas.

#### Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, $\chi_m(T)$

Las medidas las realizamos en el rango de temperaturas de 5 K (como valor inferior extremo) y 300 K, aplicando en general un campo magnético de 100 Oe o 1000 Oe.

Realizamos medidas en condiciones de enfriamiento sin campo ZFC (*Zero Field Cooling*) y en condiciones de enfriamiento con campo FC (*Field Cooling*), recogiendo en general los datos en intervalos de 5 K, aunque en algunos casos se ha reducido el intervalo.

#### Medidas de magnetización en función del campo aplicado, $M(H)$

Para realizar estas medidas, previamente desimanamos las muestras calentándolas a una temperatura superior a 300 K, enfriándolas seguidamente hasta la temperatura a la que se desea realizar la medida, en nuestro caso 2 o 5 K, en ausencia de campo magnético (ZFC). Aplicamos entonces un campo

magnético cuyo valor se hizo variar según la secuencia:

$$50 \text{ kOe} \rightarrow 0 \text{ Oe} \rightarrow -50 \text{ kOe} \rightarrow 0 \text{ Oe} \rightarrow 50 \text{ kOe}$$

Efectuamos el registro de datos entre 50000-5000 Oe cada 5000 Oe, entre 5000- 1000 Oe cada 500 Oe y entre 1000-0 Oe cada 50 Oe.

---

**2.3.5. Bibliografía**

---

- (1) Jain, P.; Dalal, N. S.; Toby, B. H.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10450–10451.
- (2) Gao, S.; Ng, S. W. *Acta crystallographica. Section E* **2010**, *66*, m1599.
- (3) Clausen, H. F.; Poulsen, R. D.; Bond, A. D.; Chevallier, M.-A. S.; Iversen, B. B. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178*, 3342–3351.
- (4) Sletten, E.; Jensen, L. H. *Acta Crystallographica Section B* **1973**, *29*, 1752–1756.
- (5) Wang, X.-Y. Y.; Gan, L.; Zhang, S.-W. W.; Gao, S. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 4615–4625.
- (6) Wang, Z.; Zhang, B.; Otsuka, T.; Inoue, K.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. *Dalton Transactions* **2004**, 2209–2216.
- (7) Jones, P. G. *Chemistry in Britain* **1981**, *17*, 222.
- (8) <http://en.wikipedia.org/wiki/Crystallization>. Fecha de consulta: 26/10/2012
- (9) Byrappa, K.; Yoshimura, M. *Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*; William Andrew, 2001; p. 870.
- (10) Cheetham, A.; Férey, G.; Loiseau, T. *Angewandte Chemie (International ed.)* **1999**, *38*, 3268–3292.
- (11) Wang, X.; Zhuang, J.; Peng, Q.; Li, Y. *Nature* **2005**, *437*, 121–124.
- (12) Laudise, R. A. *Chemical & Engineering News* **1987**, *65*, 30–43.
- (13) Rodríguez-Carbajal, J. *Commission on Powder Diffraction, IUCr* **2001**.

- (14) Larson, A. C.; Von Dreele, R. B. *Los Alamos National Laboratory Report* **1994**, 86–748.
- (15) Beurskens, P. T.; Beurskens, G.; Gelder, R. de; Garcia-Granda, S.; Gould, R. O.; Smits, J. M. M. The DIRDIF 2008 program system, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands. **2008**.
- (16) Sheldrich, G. M. SHELX-97 **1997**.
- (17) Reciprocal Space Investigation Tools from APEX2 suite <http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/single-crystal-x-ray-diffraction/sc-xrd-software/overview/sc-xrd-software/apex2/apex2-software/reciprocal-space-investigation.html>. Fecha de consulta: 26/10/12
- (18) Chierotti, M. R.; Gobetto, R. In *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*; Steed, J. W.; Gale, P. A., Eds.; Wiley, 2012; p. 4014.
- (19) Laws, D. D.; Bitter, H.-M. L.; Jerschow, A. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2002**, *41*, 3096–3129.
- (20) [www.magnet.fsu.edu/education/tutorials/magicangle.html](http://www.magnet.fsu.edu/education/tutorials/magicangle.html). Fecha de consulta 25/9/13
- (21) *Thermal analysis: Fundamentals and applications to material characterization: proceedings of the International seminar: thermal analysis and rheology: Ferrol, Spain, 30 july- july 2003*; Universidade da Coruña, 2005; p. 288.
- (22) Agilent. Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials. Application Notes.
- (23) Macdonald, J. R. LEVM version 8.0 Complex Nonlinear Squares Fitting Program. **2003**.

---

**2.4. Resultados y discusión**

2.4.1. Compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ .....	115
2.4.1.1. Introducción .....	117
2.4.1.2. Síntesis .....	117
2.4.1.3. Caracterización .....	120
2.4.1.4. Propiedades dieléctricas .....	144
2.4.1.5. Discusión de resultados .....	148
2.4.2. Serie $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ .....	151
2.4.2.1. Introducción .....	153
2.4.2.2. Síntesis .....	153
2.4.2.3. Caracterización .....	158
2.4.2.4. Propiedades dieléctricas .....	198
2.4.2.5. Propiedades magnéticas .....	210
2.4.2.6. Discusión de resultados .....	222
2.4.3. Compuesto $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ .....	239
2.4.3.1. Introducción .....	241
2.4.3.2. Síntesis .....	245
2.4.3.3. Caracterización .....	246
2.4.3.4. Propiedades dieléctricas .....	260
2.4.3.5. Propiedades magnéticas .....	264
2.4.3.6. Discusión de resultados .....	269
2.4.4. Bibliografía.....	272





**2.4.1. Compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Mg(HCOO)_3]$**

---

2.4.1.1. Introducción .....	117
2.4.1.2. Síntesis .....	117
2.4.1.3. Caracterización .....	120
2.4.1.4. Propiedades dieléctricas .....	144
2.4.1.5. Discusión de resultados .....	148



---

### 2.4.1.1. Introducción

---

Mediante una búsqueda en la base datos *Cambridge Structural Database*, comprobamos que el único compuesto descrito con estructura del tipo  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  y un metal alcalinotérreo es el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ . Los alcalinotérreos forman compuestos con un carácter iónico mucho más marcado que los metales de transición, por eso resulta interesante estudiar cómo esto puede afectar a la transición dieléctrica descrita en el apartado 2.1.2.1.

Sus características estructurales son básicamente las mismas que las del  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ , descrito en el apartado 2.1.2.1; además, el catión  $\text{Mg}^{+2}$ , con un radio iónico de 0.72 Å, presenta un tamaño similar al del catión  $\text{Mn}^{+2}$  en alto espín (0.83 Å)<sup>1</sup>.

Las propiedades dieléctricas del  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  no habían sido estudiadas con anterioridad. Este compuesto había sido obtenido previamente por Rossin *et al.*<sup>2</sup>, trabajo en el que se describía su estructura a temperatura ambiente junto con sus propiedades de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ , sin embargo, dicho grupo no llegó a preparar la fase pura. Por eso, en una primera etapa nuestros esfuerzos se centraron en la preparación de dicho compuesto puro, o al menos como fase mayoritaria.

---

### 2.4.1.2. Síntesis

---

El método de síntesis previamente descrito para este compuesto consistía en un tratamiento solvotermal con el que no era posible obtener la fase pura. Tomando como base los métodos que se habían descrito para preparar otros compuestos análogos de fórmula  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ <sup>3,4</sup>, adaptamos las condiciones de síntesis para preparar el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ ; con este fin seleccionamos dos métodos distintos: difusión de disoluciones reaccionantes y solvotermal.

#### Difusión de disoluciones reaccionantes

Para preparar el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  adaptamos el método descrito en la preparación del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ <sup>3</sup>. Tal y como indicamos en la Figura 2.4.1, depositamos en un tubo de vidrio 5

mL de una disolución metanólica 0.5 M de ácido fórmico (HCOOH) y 0.5 M de dimetilamina ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH); en esta disolución se produce una reacción ácido base en la que los productos formados son el anión formiato (HCOO)<sup>-</sup> y el catión dimetilamonio [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Sobre esta disolución añadimos 2 mL de metanol, que actúan como colchón para evitar que las dos disoluciones que van a reaccionar lo hagan excesivamente rápido. Finalmente, de forma muy cuidadosa, y procurando evitar la formación de flujos turbulentos dentro del seno del tubo, añadimos 8 mL de una disolución metanólica 0.1 M de una sal de Mg<sup>+2</sup> (cloruro, nitrato o perclorato).

Tras 30 horas, y como podemos ver en el esquema de la Figura 2.4.1, se forman unos cristales incoloros, de forma cúbica y aproximadamente 1 mm de arista.

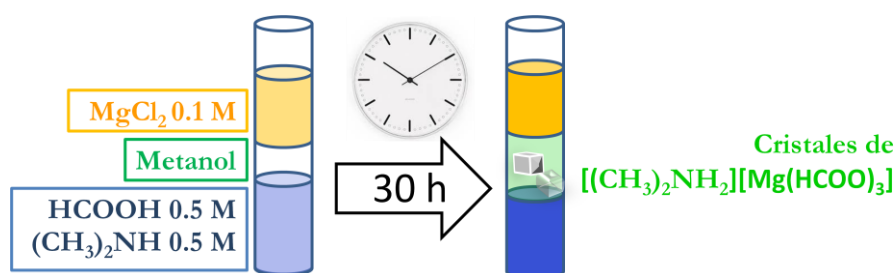


Figura 2.4.1 Esquema del proceso de síntesis que tiene lugar por el método de difusión de disoluciones reaccionantes para el  $[(CH_3)_2NH_2][Mg(HCOO)_3]$ .

#### Método solvotermal

Adaptamos este método, que ya se había descrito<sup>3</sup> en la preparación de los compuestos  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ , en los que  $M=Mn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  y  $Ni^{+2}$  para preparar el compuesto de  $Mg^{+2}$ . En un experimento típico calentamos una mezcla de 1 mmol del cloruro hidratado del metal ( $MgCl_2 \cdot nH_2O$ ), 3 mmol de formiato sódico (NaCHOO) y 1 mmol de hidrocloreuro de dimetilamina ( $DMA \cdot HCl$ ), que hemos disuelto en 8 mL de DMF y 8 mL de agua, en un reactor de teflón de capacidad igual a 45 mL introducido dentro de un autoclave. El tratamiento térmico con presión autogenerada es de 3 días a 140°C. Una vez finalizado el tratamiento solvotermal se deja reposar la disolución al aire y se forman cristales en un período aproximado de un mes

por evaporación de las aguas madre.

Los cristales que obtuvimos por este método, de los cuales podemos ver un ejemplo en la Figura 2.4.2, presentan mayor tamaño (aproximadamente 1.5 mm) que los obtenidos por difusión y muy pocas imperfecciones, con caras muy bien definidas y limpias.

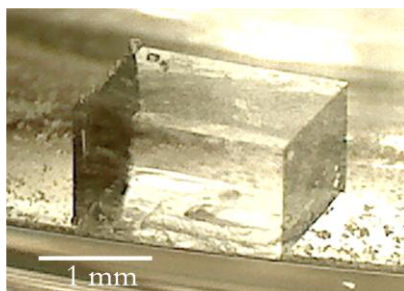


Figura 2.4.2. Fotografía de un cristal de  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  que obtuvimos mediante el método solvotermal.

Las muestras preparadas mediante el método de difusión de disoluciones reaccionantes fueron las que utilizamos en la caracterización y en todas las medidas de propiedades físicas. Escogimos este método porque permitía preparar el compuesto de una forma rápida, fácil y reproducible, además de fácilmente escalable, lo que nos proporcionó grandes cantidades de muestra mediante una única síntesis. Desechamos el método solvotermal por el excesivo tiempo necesario para la cristalización del compuesto y por la exigua cantidad de muestra que se obtenía.

Entre otros métodos alternativos de síntesis, comprobamos que también es posible obtener la fase deseada mezclando directamente las dos disoluciones reaccionantes, en lugar de hacerlas difundir lentamente. Aunque con este método no obtuvimos monocristales, es una forma rápida y sencilla de preparar el compuesto a temperatura ambiente.

Paralelamente a nuestros intentos de sintetizar la fase pura, fue descrito un método solvotermal alternativo al nuestro para preparar dicho compuesto<sup>5</sup>. Sin embargo, estos autores no han descrito ni sus propiedades dieléctricas, ni ninguna transición de fase estructural para este compuesto.

### 2.4.1.3. Caracterización

---

- **Difracción de rayos X de monocristal**

Para la determinación de la estructura cristalina del compuesto utilizamos la técnica de difracción de rayos X de monocristal a 300 K y a 100 K.

#### Temperatura ambiente

De la muestra obtenida escogimos un monocristal de tamaño adecuado, que montamos sobre fibra de vidrio, utilizando para ello pegamento instantáneo, y procedimos a realizar la toma de datos. Los estudios llevados a cabo (véase anexo A2) confirman que el cristal se corresponde con el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  y coinciden con los datos presentes en la bibliografía<sup>2</sup>. Este compuesto a temperatura ambiente presenta la estructura esperada, que podemos ver en la Figura 2.4.3, descrita en la introducción (celda centrosimétrica con grupo de simetría R-3c). En la Tabla 2.4.1 se muestran los valores obtenidos en el refinamiento de su estructura cristalina a 300 K, indicamos entre paréntesis la desviación estándar.

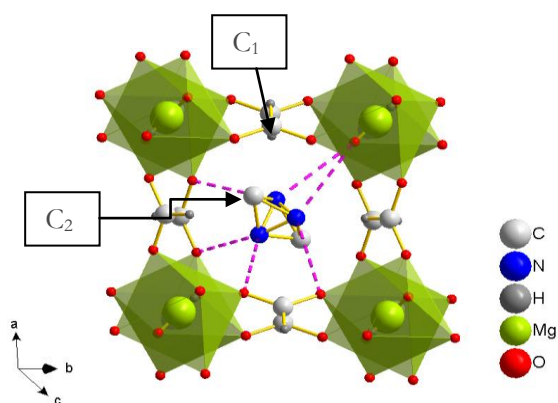


Figura 2.4.3. Vista tipo perovskita del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  a temperatura ambiente. Las líneas rosas indican la posible presencia de enlaces  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ .

Tabla 2.4.1 Recogida de datos, parámetros de celda y de refinamiento procedentes del estudio de la difracción de rayos X de monocristal del compuesto  
 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ .

Formula química	$\text{MgC}_5\text{H}_{11}\text{NO}_6$
Peso molecular	205.46
Sistema cristalino	Trigonal
$a/\text{Å}$	8.1421(2)
$b/\text{Å}$	8.1421(2)
$c/\text{Å}$	22.5820(12)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	90.00
$\gamma/^\circ$	120.00
Volumen de la celda unidad/ $\text{Å}^3$	1296.48(8)
Temperatura/K	300(2)
Grupo espacial	$R\bar{3}c$
Nº de formulas empíricas por celda unidad, $Z$	6
Tipo de radiación	$\text{MoK}\alpha$
Coefficiente de absorción, $\mu/\text{mm}^{-1}$	0.204
Nº de reflexiones medidas	1989
Nº de reflexiones independientes	355
$R_{int}$	0.0455
Valores de $R$ , finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0383
Valores de $wR(F^2)$ finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.1080
Valores de $R$ , finales (todos los datos)	0.0405
Valores de $wR(F^2)$ finales (todos los datos)	0.1101
Bondad del ajuste en $F^2$	1.226

En la Tabla 2.4.2 podemos ver un resumen de las distancias interatómicas de esta estructura. El  $\text{Mg}^{+2}$  se encuentra en un entorno octaédrico regular en el que la distancia Mg-O es de 2.09 Å. En cuanto a los cationes de dimetilamonio (DMA), muestran desorden, al igual que ocurría en otras perovskitas de formiato con DMA (véase apartado 2.1.2.1). La distancia entre los átomos de N y los O de los formiatos más próximos es de 2.93 Å, lo suficientemente corta como para permitir la presencia de enlaces de hidrógeno entre estos dos átomos, aunque los átomos de H no han podido ser localizados debido al desorden.

Tabla 2.4.2. Valores de las distancias de enlace más representativas obtenidas mediante difracción de rayos X de monocristal (indicamos entre paréntesis la desviación estándar). Aparece la distancia N-O porque, aunque estos dos átomos no están conectados directamente, es posible que entre ambos exista un enlace de H.

Longitudes de enlace (Å)	
Mg-O	2.089(1)
C1-O (formiato)	1.235(2)
C2-N (DMA)	1.417(4)
N-O	2.934(6)
Ángulos (grados)	
Mg-O-C1	129.3(1)
O-C1-O (formiato)	127.1(2)
C2-N-C2 (DMA)	117.3(5)

### Baja temperatura

El análisis de los diagramas de pseudoprecisión de DRX de monocristal a 100 K para los ejes  $[0kl]$  y  $[h0l]$  nos indica que la muestra, que a temperatura ambiente difractaba como un único cristal, a 100 K se encuentra maclada en ambas direcciones; podemos apreciar como los picos de difracción aparecen duplicados (véase difractograma para el eje  $[h0l]$  en la Figura 2.4.4 b), por lo que no hemos podido determinar la estructura cristalográfica a baja temperatura de este compuesto.

En la Figura 2.4.4 al comparar el eje  $[h0l]$  de la estructura a temperatura ambiente y a 100 K, podemos ver cómo además de la macla aparecen nuevas reflexiones en la estructura de baja temperatura (indicadas con flechas), confirmando la existencia de una transición estructural.



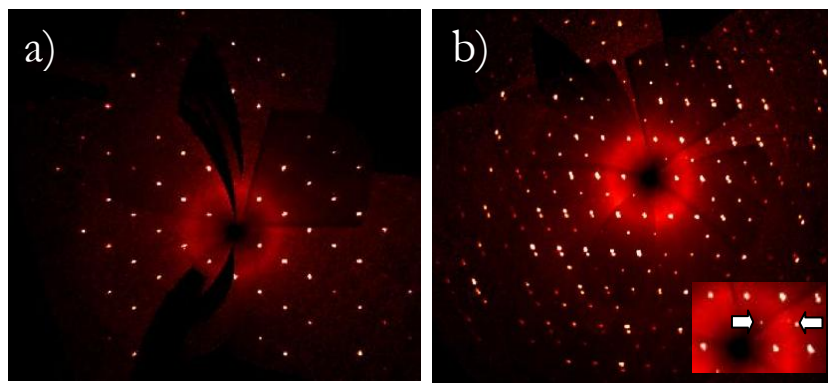


Figura 2.4.4. Imágenes de pseudoprecesión generadas a partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal a lo largo del eje  $[h0l]$ : a) a temperatura ambiente. b) a 100 K.

En esta segunda imagen hay máximos de difracción más fuertes que están permitidos por el grupo espacial R-3c. Además, hay puntos de difracción más débiles (ver detalle) no permitidos por la simetría del compuesto a temperatura ambiente.

Como parte de la caracterización de la transición estructural que presenta este compuesto, calculamos la desviación en función de la temperatura que presentan los datos de difracción con respecto a los ideales que generaría el grupo R-3c. El parámetro utilizado para evaluar dicha desviación fue la bondad del refinamiento. Los valores que obtuvimos, y que representamos en la Figura 2.4.5, indican que el compuesto mantiene esta estructura hasta aproximadamente los 260 K, por debajo de esta temperatura el valor de este parámetro aumenta, lo que indica que la estructura de este compuesto ya no se ajusta a este grupo espacial, evidencia clara de la existencia de una transición estructural.

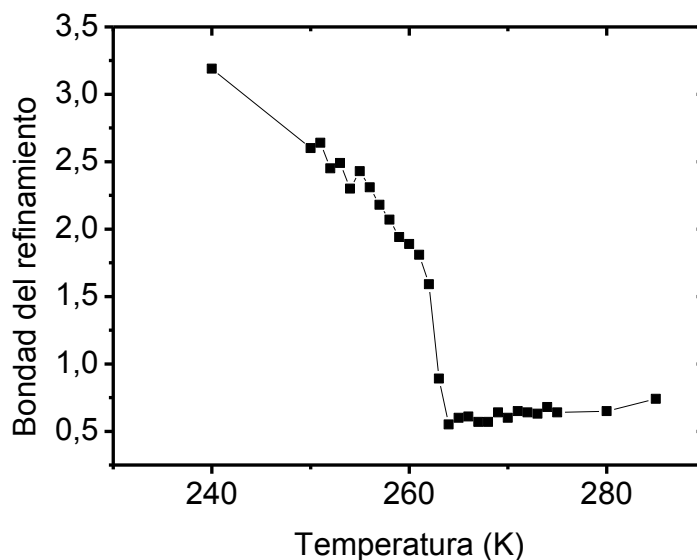


Figura 2.4.5. Bondad del refinamiento de los datos obtenidos por difracción de rayos X de monocristal en función de la temperatura.

- **Difracción de rayos X de polvo**

La técnica de DRX de polvo la empleamos con dos objetivos: por una parte para confirmar la pureza y cristalinidad del material obtenido y por otra para complementar la información estructural obtenida de los datos de DRX de monocristal y así poder estudiar la transición estructural que sufre este compuesto al bajar la temperatura.

Temperatura ambiente

Para la identificación de la fase cristalina  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  empleamos como referencia los datos proporcionados por la bibliografía<sup>2</sup>. El difractograma obtenido, que podemos observar en la Figura 2.4.6, indica que se obtiene un material cristalino, que la fase obtenida se corresponde con la deseada y que no presenta impurezas de otras fases.

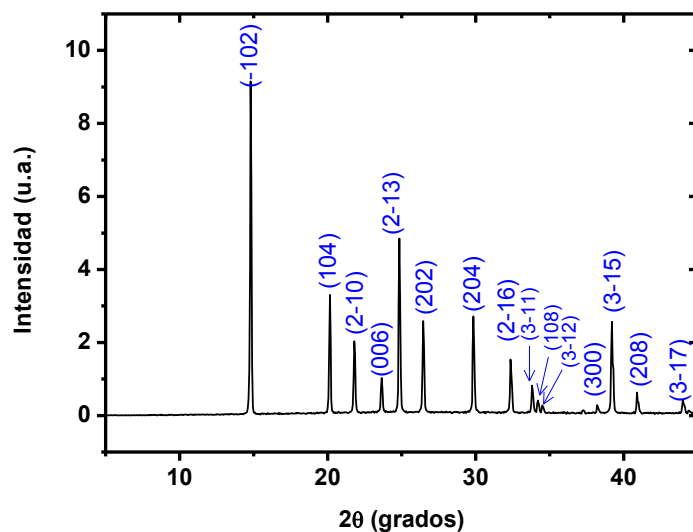


Figura 2.4.6. Difractograma del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  en el que hemos indexado los planos cristalinicos.

Cuando tratamos de hacer un refinamiento Rietveld de este difractograma observamos que el pico correspondiente a la familia de planos (-102) presentaba una intensidad mayor de la esperada. Esto nos indica que existen orientaciones preferenciales en esta dirección, que, como era de esperar, coincide con una de las caras de los cristales cúbicos formados (véase Figura 2.4.7). Debido a estas marcadas orientaciones preferenciales no pudimos obtener ajustes aceptables entre el difractograma simulado y el experimental.

Por eso realizamos ajustes de los datos mediante el método de refinamiento Le Bail<sup>6</sup> con el programa GSAS<sup>7,8</sup>. Para el refinado del fondo utilizamos una función de series de cosenos con tres términos, mientras que para simular el perfil de los picos utilizamos una función de tipo pseudo-Voigt con divergencia axial<sup>9</sup>.

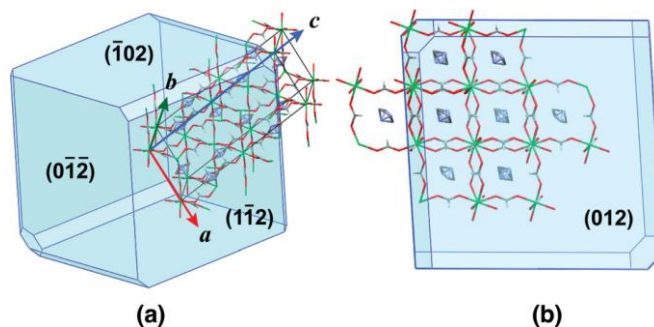


Figura 2.4.7. Morfología típica de los cristales de  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ . En la figura (a) se muestran las orientaciones preferenciales con respecto a la celda unidad romboédrica (R-3c) en relación con el habito cristalino pseudo-cúbico. (b) Vista de alzado de la cara (012), resaltando la orientación de la estructura perovskita del *framework* subyacente. Tomado de la referencia<sup>10</sup>.

Como podemos observar en la Figura 2.4.8 hay un buen acuerdo entre los datos experimentales y el modelo propuesto, lo que confirma que hemos obtenido el compuesto como fase pura.

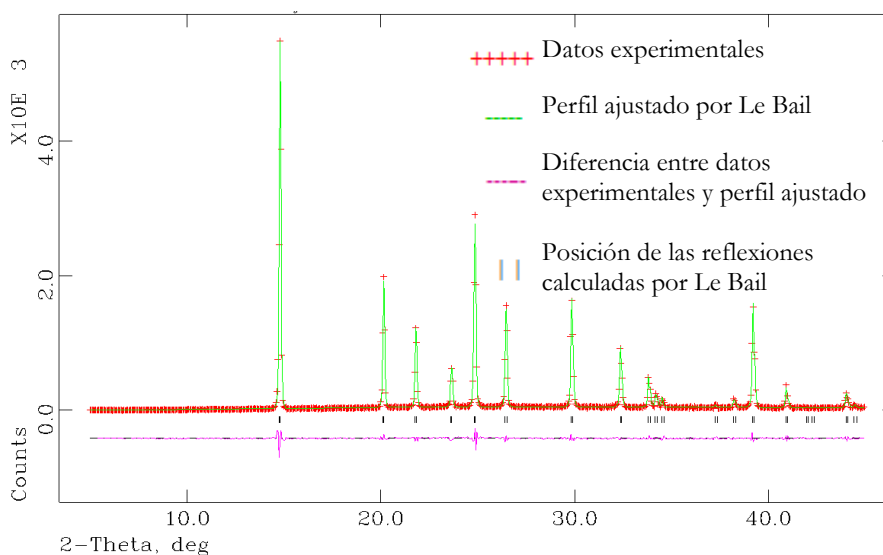


Figura 2.4.8. Refinamiento Le Bail del difractograma de rayos X de polvo a temperatura ambiente del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ .

En la Tabla 2.4.3 mostramos los valores correspondientes a los parámetros de celda e índices de discrepancia obtenidos tras el refinamiento Le Bail, indicando entre paréntesis la desviación estándar.

Tabla 2.4.3. Parámetros de celda e índices de discrepancia obtenidos tras el refinamiento Le Bail difractograma de rayos X de polvo a temperatura ambiente del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ .

$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$\text{Chi}^2$	a (Å)	c (Å)
16.0	20.5	18.6	2.57	8.1591(3)	22.580(1)

Si comparamos los parámetros de celda obtenidos en el refinamiento Le Bail para el difractograma de rayos X de polvo con los obtenidos mediante monocristal, observamos que éstos presentan valores muy parecidos, tal y como podemos observar en la Tabla 2.4.4.

Tabla 2.4.4. Comparación de los parámetros de celda obtenidos a partir de los datos de la difracción de rayos X de polvo con los de monocristal a temperatura ambiente del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ .

Eje	Difracción de rayos X de polvo	Difracción de rayos X de monocristal
a (Å)	8.1591(3)	8.1421(2)
b (Å)	22.580(1)	22.582(1)

#### Difracción de rayos X en función de la temperatura

Llevamos a cabo experimentos de difracción de rayos-X en polvo (DRXP) a diferentes temperaturas para estudiar la transición estructural que presenta este compuesto. Recogimos datos cada 5 K desde 275 K hasta 255 K, y cada 30 o 25 K desde 230 K hasta 100 K.

Realizamos el análisis detallado de los difractogramas obtenidos mediante el método de refinamiento de Le Bail<sup>6</sup> a través del programa Rietica<sup>11</sup>, en el que el perfil de los picos fue modelizado utilizando una función pseudo-Voigt y el fondo se ajustó con una función polinomial de 6 términos. Adicionalmente,

analizamos el difractograma obtenido a 100 K, también mediante el método de Le Bail, usando el software GSAS y EXPGUI<sup>7,8</sup>, donde el perfil fue descrito utilizando una función pseudo-Voigt y el fondo fue modelizado con un polinomio de 4 términos.

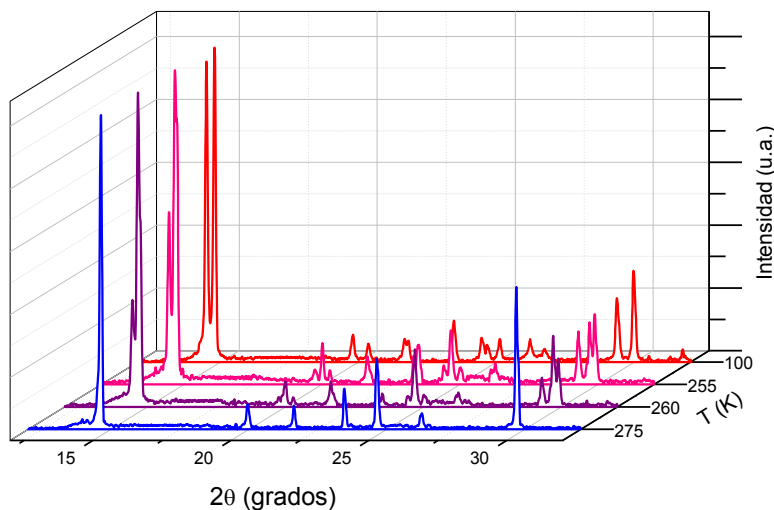


Figura 2.4.9. Difractogramas de rayos X de polvo obtenidos a diferentes temperaturas mostrando la evolución estructural del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  en función de la temperatura.

En la Figura 2.4.9 mostramos los difractogramas obtenidos a diferentes temperaturas (275, 260, 255 y 100 K) para este compuesto, podemos ver una clara evolución de la estructura con la temperatura. Mientras que a 275 K la muestra presenta una única fase con simetría R-3c (fase I); cuando se enfría, una nueva fase II, de simetría monoclinica y con grupo espacial Cc, aparece, aproximadamente, a 265 K. En la Figura 2.4.10 podemos ver un detalle de la evolución de los difractogramas con la temperatura entre 14 y 15 grados, región donde se encuentran los picos más intensos de ambas fases y donde observamos de forma muy clara el cambio con la temperatura.

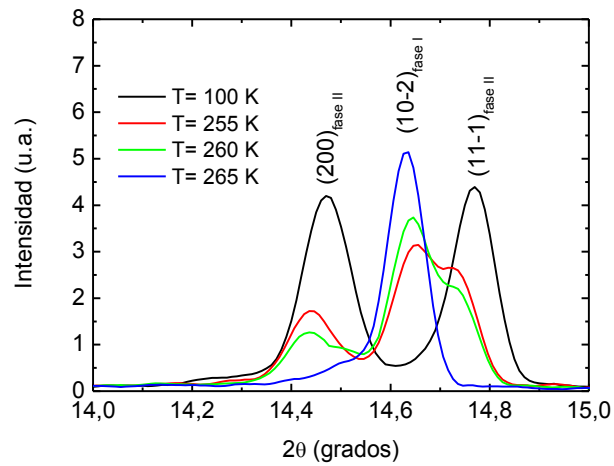


Figura 2.4.10. Detalle del difractograma de rayos X de polvo obtenido a diferentes temperaturas en el que podemos ver la evolución estructural de los máximos de difracción del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  en función de la temperatura.

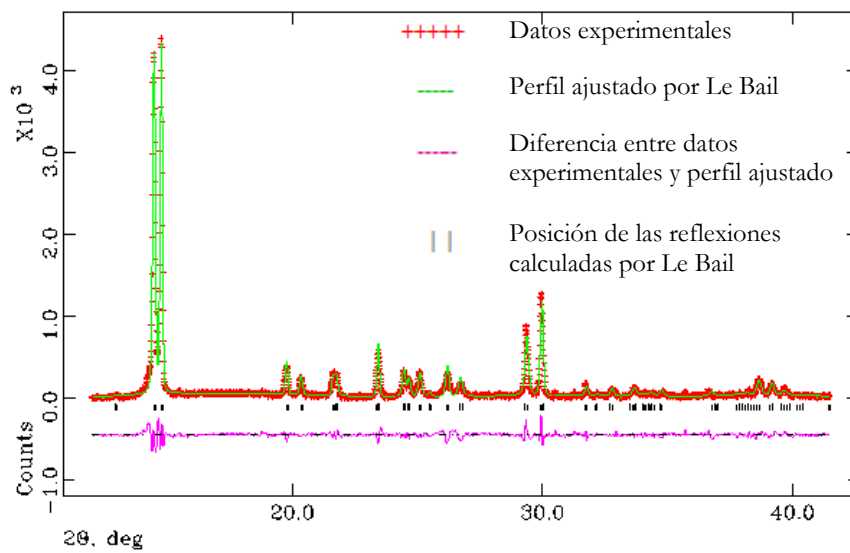


Figura 2.4.11. Refinamiento Le Bail del difractograma de DRXP a 100 K del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ .

El refinamiento Le Bail del difractograma de rayos-X de polvo a 100 K (Figura 2.4.11) que llevamos a cabo para la fase II muestra una estructura monoclinica (grupo espacial: Cc) con los siguientes parámetros de celda:  $a=14.0518(8)$  Å,  $b=8.1732(6)$  Å,  $c=8.7629(6)$  Å y  $\beta=120.252(5)^\circ$ .

Ambas fases, R-3c y Cc, coexisten en el intervalo de temperatura  $170 \text{ K} < T(\text{K}) < 265 \text{ K}$ . La cantidad de fase II (Cc) se incrementa con el descenso de la temperatura, y finalmente es la única detectada para  $T \leq 170 \text{ K}$  tal y como podemos ver en la Figura 2.4.12; donde además observamos que los parámetros de celda de ambas fases aumentan con la temperatura, aunque en la fase I (R-3c) el incremento parece ser más pronunciado por encima de 250 K.

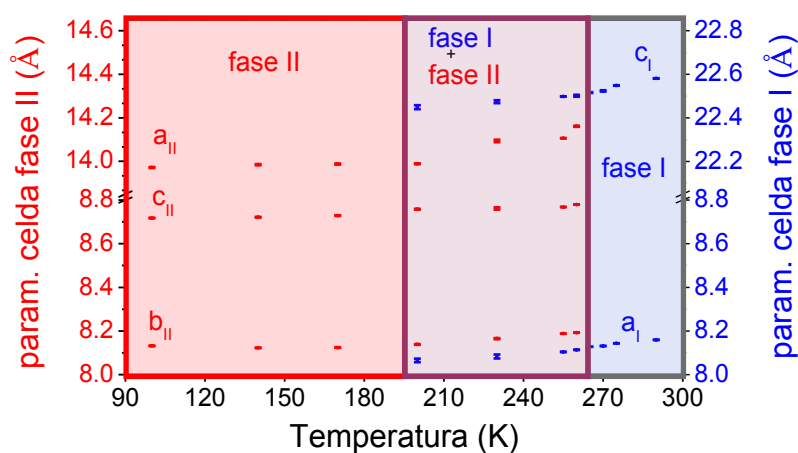


Figura 2.4.12. Evolución de los parámetros de celda de las fases I (R-3c) y II (Cc) en función de la temperatura.

Es interesante destacar que la fase de baja temperatura muestra la misma estructura, y el mismo grupo espacial no centrosimétrico que había sido descrito<sup>12</sup> para el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  a 100 K, aun cuando los parámetros de celda de este último son ligeramente inferiores, como cabría esperar debido al menor tamaño del ion  $\text{Mg}^{+2}$  comparado con el  $\text{Mn}^{+2}$  ref.1.



- **Espectroscopia Raman**

Para completar la caracterización del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ , llevamos a cabo un análisis vibracional en función de la temperatura desde 100 K hasta 300 K. En la Figura 2.4.13 mostramos los espectros Raman obtenidos a baja temperatura y a temperatura ambiente.

Para la asignación de las bandas tuvimos en cuenta la bibliografía sobre el espectro de los cationes alquilamonio<sup>13</sup>, las bandas típicas del anión formiato<sup>14</sup>, los cambios que se observan en compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos que presentan transiciones similares de orden-desorden provocadas por el ion dimetilamonio (los halogenoantimoniatos (III) y halogenobismutatos de dimetilamonio<sup>15</sup>), así como el estudio vibracional del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  en función de la temperatura realizado por nuestro grupo<sup>12</sup>.

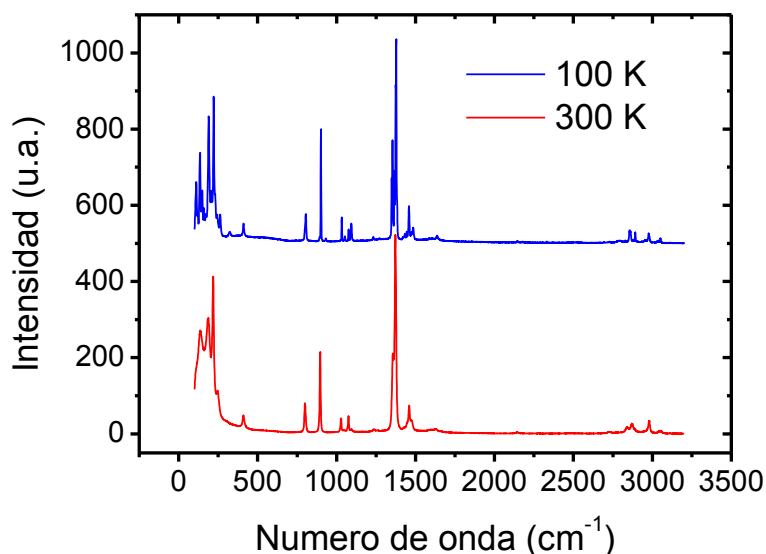


Figura 2.4.13. Espectro Raman del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  registrado a 100 y a 300 K. Rango completo de 50 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

Si centramos nuestra atención en la región de bajas frecuencias (intervalos entre 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$  y 2600-3200  $\text{cm}^{-1}$ ), que es donde se encuentran los cambios más significativos, observamos que las vibraciones de deformación

simétrica y de tensión del enlace C-H del anión  $HCOO^-$  permanecen prácticamente inalteradas ( $1350\text{ cm}^{-1}$  y  $2974\text{ cm}^{-1}$ ) por encima y por debajo de la transición (véase Figura 2.4.14 y Figura 2.4.15). Sin embargo, ocurre un cambio muy marcado con la temperatura en las bandas correspondiente al catión dimetilamonio; tal y como podemos observar en la Figura 2.4.15 las variaciones en estas bandas se pueden relacionar con cambios en las vibraciones de tensión debidas a los grupos  $CH_3$  y  $NH_2^+$ :

- (i) La vibración de tensión asimétrica del grupo  $NH_2^+$  en la fase de alta temperatura se observa como una banda ancha entre  $3049$  y  $3040\text{ cm}^{-1}$ ; mientras que a baja temperatura se observa un desdoblamiento en dos líneas finas a  $3044$  y  $3033\text{ cm}^{-1}$ . Además, se puede observar una nueva línea en esta región a  $2946\text{ cm}^{-1}$ , la cual puede ser debida a la vibración de tensión simétrica del grupo  $NH_2^+$ .
- (ii) La vibración de tensión asimétrica del grupo  $CH_3$  en la fase de alta temperatura ( $2857\text{ cm}^{-1}$ ) cambia a una línea fina a mayor frecuencia ( $2874\text{ cm}^{-1}$ ) al bajar la temperatura.
- (iii) De forma similar, la vibración de tensión simétrica del grupo  $CH_3$  que aparece como una única banda a  $2826\text{ cm}^{-1}$  a  $300\text{ K}$ , a  $100\text{ K}$  aparece como dos líneas finas a  $2861$  y  $2855\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado se debe a que los dos grupos  $CH_3$  dejan de ser equivalentes al bajar la temperatura.
- (iv) Además, las intensidades relativas de las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo  $CH_3$  se invierten con el cambio de temperatura. A  $300\text{ K}$  el asimétrico es más intenso que el simétrico mientras que a baja temperatura ocurre justo lo contrario.

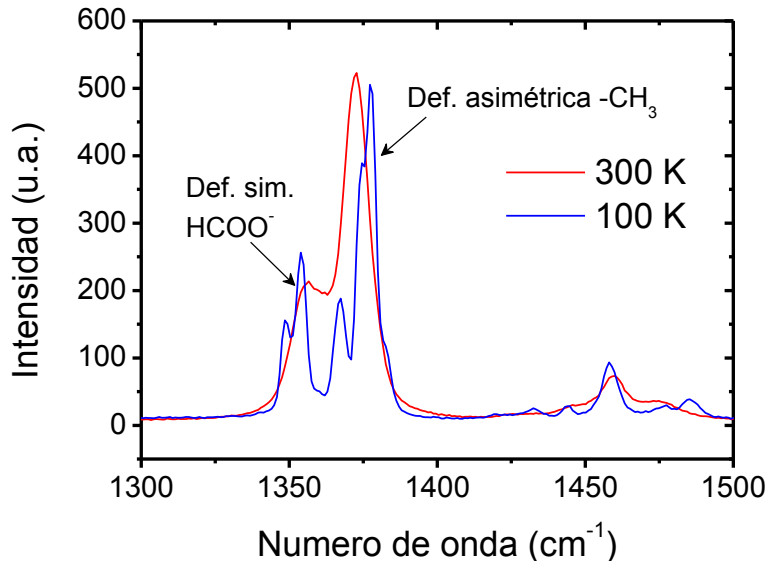


Figura 2.4.14. Detalle del espectro Raman del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  correspondiente a la región entre 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$ .

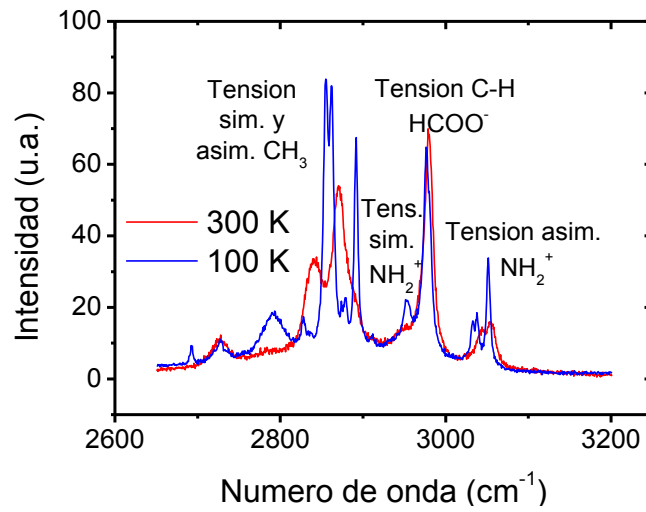


Figura 2.4.15. Detalle del espectro Raman del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  correspondiente a la región de alta longitud de onda a 100 y 300 K.

La existencia de una transición de fase se confirma por los cambios espectrales que ocurren en función de la temperatura en las vibraciones de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{NH}_2^+$  del catión DMA, mientras no ocurren cambios significativos que podamos atribuir al anión formiato. Estos resultados indican que la transición de fase se puede relacionar con la dinámica del catión DMA. Por encima de la temperatura a la que se produce la transición observamos un menor número de bandas, que además son más anchas. La explicación de este comportamiento se puede adscribir al catión DMA, que al estar rotando a temperatura ambiente muestra un promedio de su interacción con la radiación infrarroja. Sin embargo, por debajo de la transición de fase, los cationes atrapados en una determinada orientación muestran un desdoblamiento en bandas más finas.

Los cambios que observamos en espectroscopia Raman para este compuesto son prácticamente los mismos que se observaron para el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ <sup>12</sup>, por lo que podemos concluir que es muy probable que ambos compuestos presenten un cambio estructural muy similar y sus estructuras a baja temperatura sean análogas.

- **Espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$**

Utilizamos la técnica de espectroscopia de MAS (*Magic Angle Spinning*) de RMN (Resonancia Magnética Nuclear) para complementar la caracterización estructural en función de la temperatura. La toma de datos la realizamos a 242, 246, 248, 252, 270 y 300 K.

En la Figura 2.4.16, presentamos el espectro de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  a temperatura ambiente; en este podemos observar la presencia de dos señales que se corresponden con dos singuletes, ya que la fase de alta temperatura presenta dos tipos de carbonos diferentes (el C del grupo formiato y el C del grupo metilo). Estos resultados son coherentes con los datos estructurales obtenidos por difracción de monocristal donde también vimos únicamente dos carbonos diferentes a temperatura ambiente.

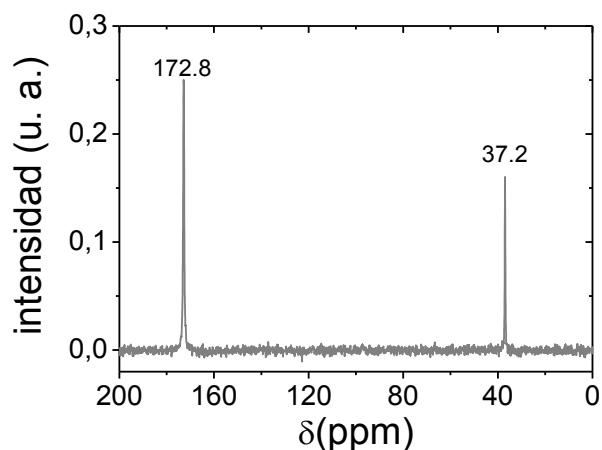


Figura 2.4.16. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  a temperatura ambiente.

Los átomos de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$  presentan mayor desplazamiento químico que los carbonos con hibridación  $\text{sp}^3$ . Los carbonos carbonílicos  $\text{sp}^2$ , como el del grupo formiato, presentan sus señales en el rango que va desde 160 a 180 ppm; en este compuesto en particular los encontramos a 172.8 ppm, un desplazamiento relativamente elevado, debido a que el C está unido a átomos de oxígeno que desapantallan considerablemente la densidad electrónica. Las señales de los carbonos  $\text{sp}^3$  de los grupos metilo normalmente aparecen a un desplazamiento químico comprendido entre 30 y 50 ppm, y en este compuesto la señal en concreto aparece a 37.2 ppm.

Hemos ampliado las regiones del espectro entre 160-180 ppm (Figura 2.4.17) y 30-42 ppm (Figura 2.4.18), en dichas regiones observamos como aumenta el número de señales en torno a las señales principales, al ir disminuyendo la temperatura. Esto es indicativo de que el compuesto está evolucionando hacia una estructura de menor simetría al descender la temperatura.

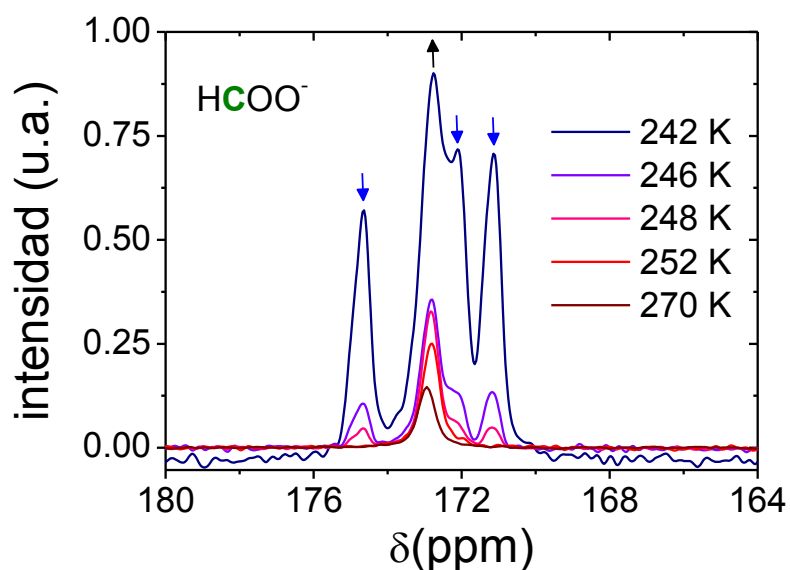


Figura 2.4.17. Datos de RMN en función de la temperatura en el rango de 164-180 ppm en la que se encuentran las señales de los carbonos carbonílicos. Indicamos con una flecha azul las señales asignadas a la fase de alta temperatura y en negro las asignadas a la fase de baja temperatura (según la estructura propuesta a partir de DRX).

Así por ejemplo, mientras que a 270 K, en la zona en la que aparecen los carbonos carbonílicos, comprendida entre 160-180 ppm, podemos observar una única señal en torno a 173 ppm; al disminuir la temperatura (252, 248 y 246 K) aparecen dos nuevas señales a 175 y 171 ppm, además de un hombro a 172 ppm; estas tres señales se corresponderen con los tres tipos de carbonos del formiato que podemos ver en la estructura propuesta a partir de los datos de DRXP para la fase de baja temperatura (C1, C2 y C3 en la Figura 2.4.19), que es muy similar a la del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (apartado 2.1.2.1). Vemos como la intensidad relativa de estos picos aumenta inversamente con la temperatura.

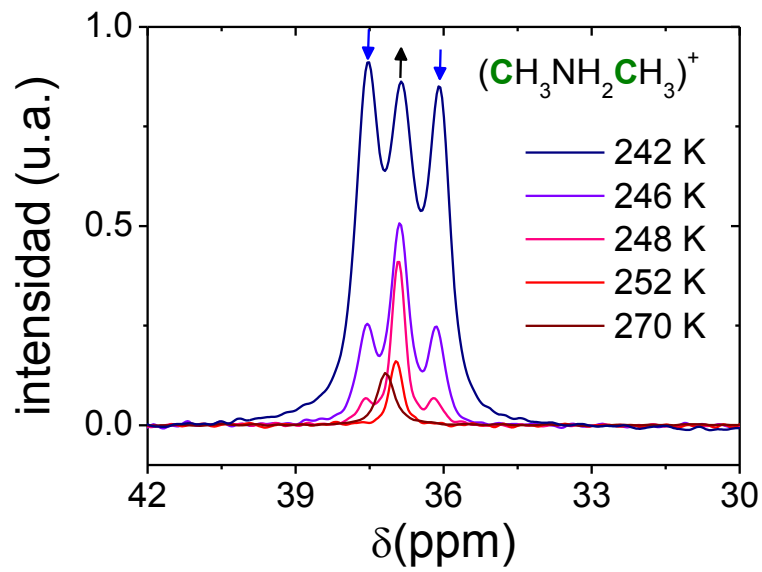


Figura 2.4.18. Datos de RMN en función de la temperatura en el rango de 30-42 ppm en la que se encuentran las señales de los carbonos metílicos. Se indican con una flecha azul las señales asignadas a la fase de alta temperatura y en negro las asignadas a la fase de baja temperatura (según la estructura propuesta a partir de los de DRX).

En la zona de los carbonos metílicos, rango de 30-42 ppm, observamos un comportamiento similar. Aparecen dos nuevas señales a 38 y 36 ppm cerca de la señal que encontramos a alta temperatura (37 ppm) y que se corresponden con los átomos de carbono de la fase de baja temperatura (C4 y C5 de la Figura 2.4.19).

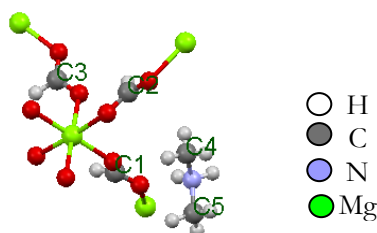


Figura 2.4.19. Posible unidad asimétrica del compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Mg(HCOO)_3]$  a 100 K, en ella podemos ver los cinco carbonos con diferentes entornos que dan señales diferenciadas en RMN.

Al no poder realizar experimentos a temperaturas más bajas que 242 K no hemos podido obtener el espectro RMN de la fase pura a baja temperatura, pero, de los datos que hemos presentado, podemos deducir que la estructura a baja temperatura se corresponde con la propuesta a partir de los datos de DRXP. También observamos que el proceso de transformación de fase es gradual, tal y como indicaban los datos de difracción de rayos X de polvo en función de la temperatura.

- **Analisis térmico**

- Calorimetría diferencia de barrido (DSC)

Utilizamos esta técnica con el fin de determinar la temperatura a la que se produce la transición estructural descrita en el apartado anterior. Esta técnica puede aportarnos además información sobre la naturaleza de la transición de fase.

Los resultados obtenidos al calentar y enfriar la muestra entre 300 y 220 K a 10 K/min confirman la presencia de una transición de fase de primer orden en torno a 260 K, ya que tal y como podemos ver en la Figura 2.4.20 existe histéresis térmica, al calentar aparece un pico considerablemente agudo en torno a 263 K, mientras que al enfriar dicho pico aparece desplazado a 258 K. Lo más relevante de este resultado es que esta temperatura de transición es la más alta encontrada hasta la fecha para un compuesto de la familia  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ .



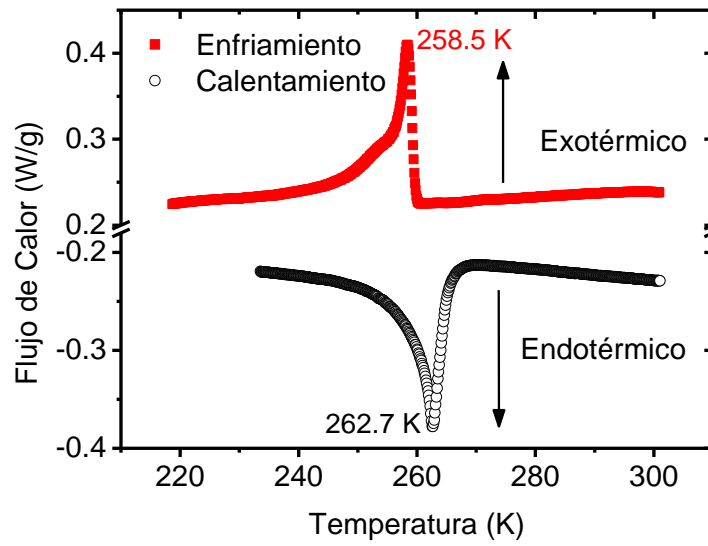


Figura 2.4.20. Resultados de DSC en función de la temperatura obtenidos mediante el calentamiento y enfriamiento de la muestra  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  ( $m=7.63$  mg) con una rampa de 10 K/min.

Los experimentos realizados a diferentes velocidades de calentamiento y enfriamiento no muestran un cambio significativo de la temperatura a la cual ocurre el proceso (Figura 2.4.21), lo que nos indica un comportamiento no cinético.

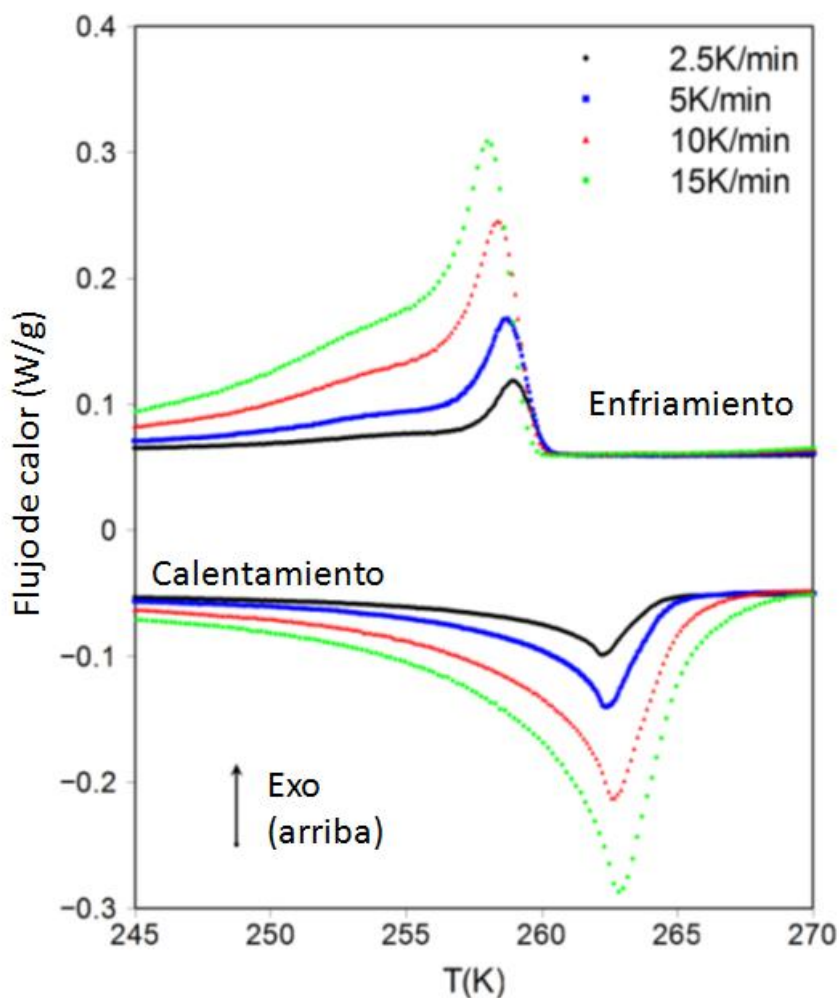


Figura 2.4.21. Resultados de DSC de la muestra  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  a diferentes velocidades de calentamiento y enfriamiento.

Los datos obtenidos por DSC nos permiten calcular el valor de la entropía del proceso. Éste valor nos proporciona una estimación de hasta qué punto se ha completado la transición estructural a la temperatura a la que se encuentra el máximo en el flujo de calor.

El cambio de entropía teórico en una transición de orden-desorden puede ser calculado si las estructuras de los polimorfos ordenado y desordenado son

conocidas. El cambio de entropía en la transición viene dado por:

$$\Delta S = k \ln \left( \frac{n_2}{n_1} \right)^{N_A} = R \ln \left( \frac{n_2}{n_1} \right) = R \ln(N)$$

Donde:  $\Delta S$ , es el cambio de entropía,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $R$  es la constante de los gases,  $N_A$  es el número de Avogadro; y  $N$  es el número de configuraciones posibles en el sistema desordenado ( $n_2$ ) divididos del número de configuraciones posibles en el sistema ordenado ( $n_1$ ).

El valor teórico que deberíamos obtener para la transición de orden-desorden que nos ocupa, en la que el átomo de nitrógeno pasa de estar en tres posiciones cristalográficas a estar en una (tal y como suponemos por los datos estructurales obtenidos para el  $[(CH_3)_2NH_2][Mn(HCOO)_3]$ ), sería de  $N=3$ , ya que  $3/1 = 3$ .

Los cambios en entalpía ( $\Delta H$ ) y entropía ( $\Delta S$ ) fueron determinados a partir del área bajo la curva de flujo de calor obtenida a 10 K/min (Figura 2.4.20). Los resultados fueron  $\Delta H \sim 1200$  J/mol y  $\Delta S \sim 4.6$  J/mol·K. El valor calculado para  $N$  en este compuesto es de 1.7, lo que significa que la transición es más compleja que la descrita para un modelo simple de transición de orden-desorden de orden 3. Este valor de  $N$  inferior indica que el proceso de transformación no se lleva a cabo de forma completa a la temperatura de la transición.

#### Análisis termogravimétrico

Para evaluar la estabilidad térmica de este compuesto llevamos a cabo un estudio de la evolución de su peso con la temperatura bajo atmósfera de nitrógeno. Los gases que se desprendían en el proceso de calentamiento de la muestra fueron analizados mediante espectroscopia infrarroja y los residuos sólidos mediante difracción de rayos X en polvo.

Este compuesto es estable hasta 190 °C, a partir de esta temperatura la descomposición ocurre en dos pasos, como podemos ver en la Figura 2.4.22, alcanzando la descomposición total a 464 °C.

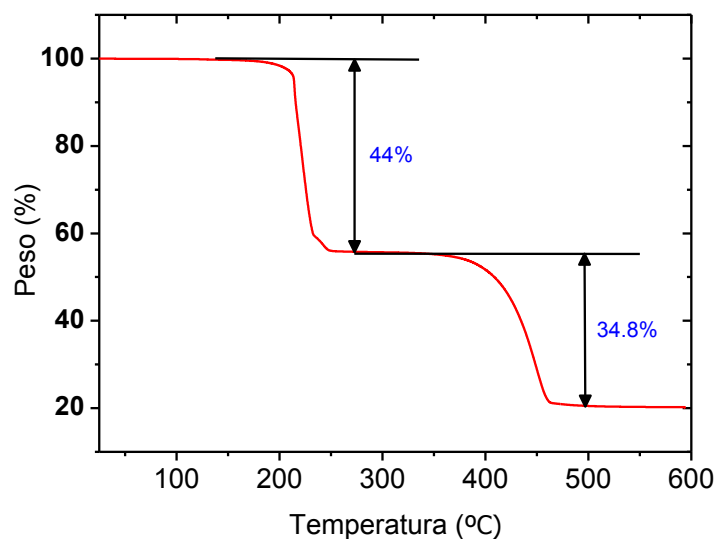


Figura 2.4.22. Datos del ATG del compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Mg(HCOO)_3]$ .

En la Figura 2.4.23 podemos ver los espectros IR de las especies que se desprenden en el proceso de descomposición térmica. A 220 °C, temperatura incluida en el intervalo de la primera etapa, se desprende  $(CH_3)_2NH$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ . A 425 °C; dentro del intervalo de la segunda pérdida, vemos los productos esperados de la descomposición del *framework*:  $CO_2$ ,  $CO$  y  $HCOOH$ .

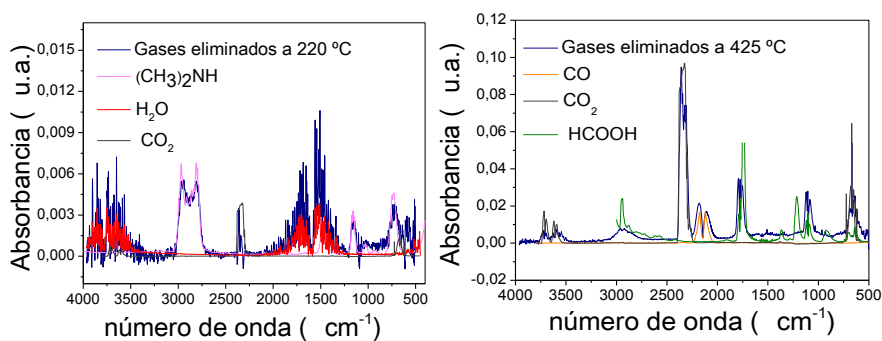


Figura 2.4.23. Espectros IR de los gases eliminados durante la descomposición térmica de  $[(CH_3)_2NH_2][Mg(HCOO)_3]$  comparados con espectros de referencia<sup>16</sup>.

En la Figura 2.4.24 presentamos los difractogramas de los residuos sólidos obtenidos tras calentar el formiato de Mg hasta 300 °C, que se corresponde con el producto intermedio formado  $[\text{Mg}(\text{HCOO})_2]$  y hasta 600 °C, que se corresponde con el producto de descomposición final del formiato ( $\text{MgO}$ ).

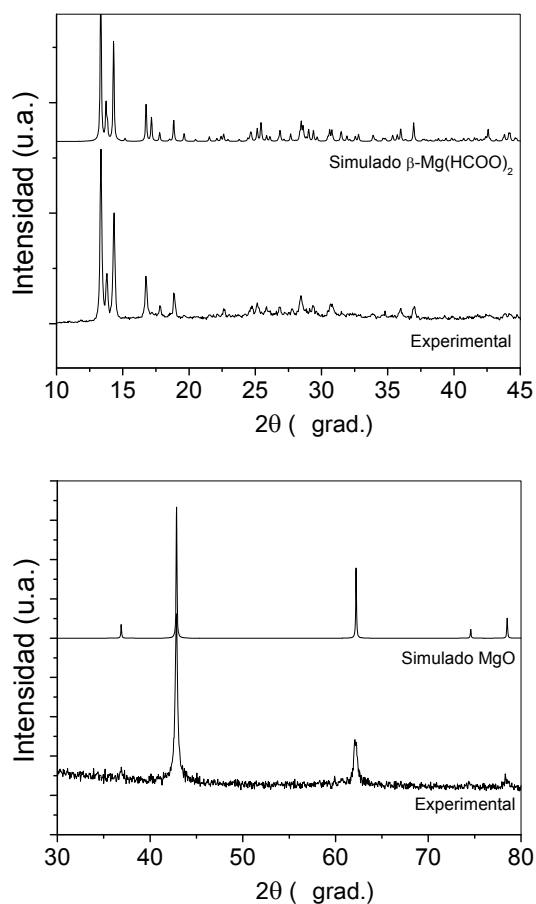


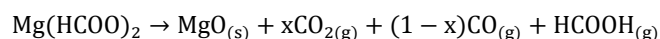
Figura 2.4.24. Comparación entre los difractogramas experimental y simulado de los residuos sólidos obtenidos tras calentar el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  hasta 300 °C (superior) y 600 °C (inferior).

En base a los resultados obtenidos, proponemos un mecanismo en el que la primera etapa de descomposición se corresponde con la eliminación de la

amina  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  que está ocluida en las cavidades de la perovskita y un grupo formiato,  $\text{HCOOH}$ , generalmente en forma de  $\text{CO}_2$ , procedente de la descomposición del *framework*, dando lugar a una especie intermedia con fórmula general  $\text{Mg}(\text{HCOO})_2$ .



En cuanto a la segunda etapa, consideramos que la pérdida de peso es debida a la descomposición del compuesto  $\text{Mg}(\text{HCOO})_2$  dando como producto final, el óxido  $\text{MgO}$ .



En la Tabla 2.4.5 mostramos los intervalos de temperatura a los que observamos las respectivas pérdidas de peso para este compuesto así como los porcentajes calculados en base a este mecanismo.

Tabla 2.4.5 Resumen de resultados obtenidos del análisis termogravimétrico para  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$

etapas	Intervalo de temperatura (°C)	% peso experimental	% peso calculado
primera	190 - 250	44.00	44.35
segunda	364 - 464	34.84	36.04

#### 2.4.1.4. Propiedades dieléctricas

---

Para comprobar si la transición de fase observada para el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  está acompañada de una transición dieléctrica, como ocurre con otros compuestos con estructura similar, medimos su permitividad dieléctrica compleja en función de la temperatura (de 94 K a 350 K) y la frecuencia (de 10 Hz a 1 MHz). Utilizamos polvo policristalino obtenido de la molienda de los cristales, para preparar dos pastillas circulares con caras planas y paralelas de aproximadamente 300 mm<sup>2</sup> de área y 0.6 mm de espesor, utilizando como contactos pintura de plata en una de ellas y oro en la otra. Realizamos estas dos medidas con el fin de evaluar si el material utilizado en los contactos influye en los valores medidos, obteniendo en ambos casos resultados idénticos, lo que nos indica que este cambio no afecta

significativamente a la medida.

La Figura 2.4.25 muestra los valores de la parte real de la constante dieléctrica  $\epsilon'_r$ , y de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) de este material, obtenidos en función de la temperatura a diferentes frecuencias (1, 10 y 100 KHz). Con una línea punteada hemos marcado la temperatura a la que ocurre la transición estructural según los datos que hemos obtenido en DSC a una velocidad de calentamiento 10 K/min (apartado 2.4.1.3).

En las curvas de  $\epsilon'_r$  vs. T (Figura 2.4.25 a) podemos observar 3 regiones:

- 1)  $T < 150$  K, donde el valor de  $\epsilon'_r$  es bajo (cercano a 5) e independiente de la frecuencia.
- 2)  $150 < T(K) < 270$ , donde  $\epsilon'_r$  presenta un marcado incremento cercano a un orden de magnitud y muestra una fuerte dependencia con la frecuencia (relajación dieléctrica).
- 3)  $T > 270$  K, donde  $\epsilon'_r$  muestra un comportamiento típicamente paraeléctrico, con un ligero decrecimiento de  $\epsilon'_r$  cuando la temperatura aumenta. Aquí  $\epsilon'_r$  es independiente de la frecuencia.

En la gráfica de la tangente de pérdidas en función de la temperatura (Figura 2.4.25b) observamos un máximo en el intervalo comprendido entre  $150 < T(K) < 270$ . La temperatura a la que se encuentra el máximo depende de la frecuencia, desplazándose a temperaturas más elevadas al aumentar la frecuencia de la medida.

Estos resultados indican la existencia de una transición dieléctrica que ocurre en un amplio intervalo de temperatura y que corrobora la existencia de una transición estructural.

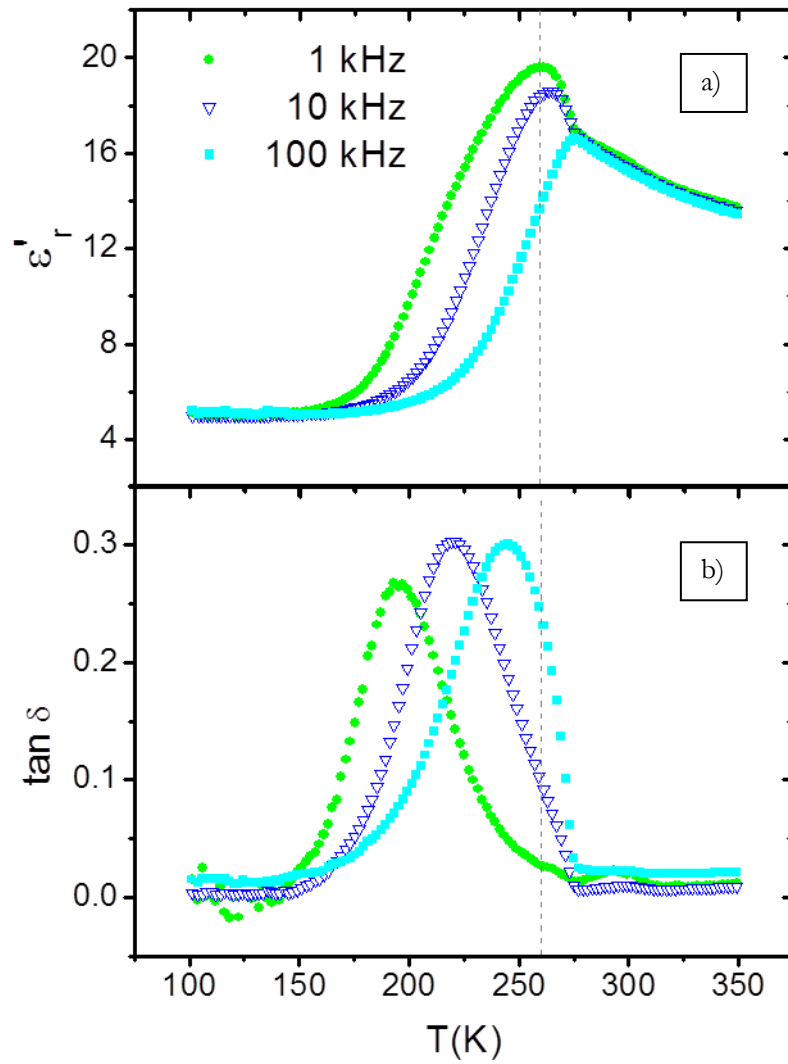


Figura 2.4.25. Dependencia con la temperatura de (a) la constante dieléctrica,  $\epsilon'$ , y (b) la tangente de pérdidas,  $\tan \delta$ , del  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  medida a diferentes frecuencias (1-100 kHz).



En lo que se refiere al origen de la transición dieléctrica, hay que tener en mente que la presencia de pequeñas cantidades de agua en la superficie de los cristales, o incluso de los electrodos, puede dar como resultado la aparición de artefactos en las medidas dieléctricas en la región próxima a temperatura ambiente<sup>17</sup>; por eso hemos hecho estudios adicionales de espectroscopia de impedancias<sup>17</sup> (véase anexo A5) para asegurarnos de que la señal observada proviene realmente de la muestra.

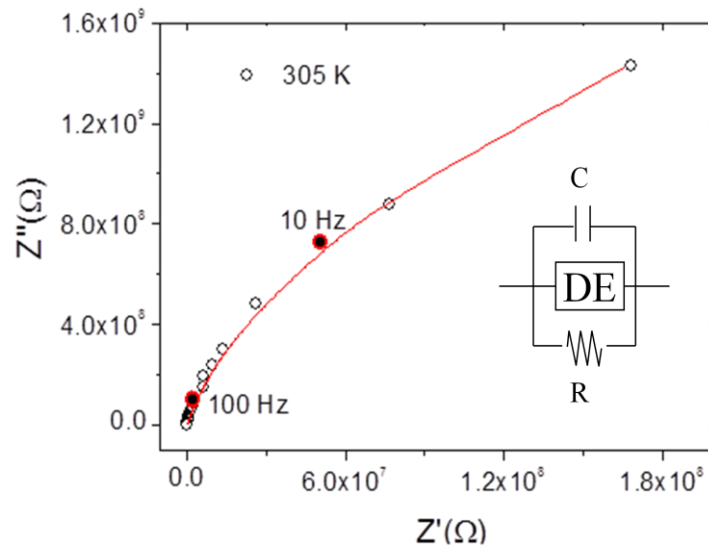


Figura 2.4.26. Diagrama de un plano de impedancia compleja para el compuesto [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][Mg(HCOO)<sub>3</sub>] a 305 K, representativo del rango de temperaturas medido, y su correspondiente ajuste a un circuito equivalente.

Con este fin, y para interpretar correctamente los resultados<sup>18–20</sup> llevamos a cabo el análisis del plano de impedancia compleja ( $Z''$  vs.  $Z'$ ) de los datos obtenidos. En la Figura 2.4.26 mostramos la representación de un plano de impedancia compleja, representativo de esta muestra, obtenido para una temperatura de 305 K. Estos análisis de los valores de impedancia nos permiten saber si el aumento en la constante dieléctrica se debe a efectos intrínsecos, es decir, es debido a cambios en la polarizabilidad del material, o a efectos extrínsecos, que suelen ir emparejados a un aumento en la conductividad de la muestra.

Como se puede ver en la Figura 2.4.26 el ajuste obtenido muestra un único arco que puede ser modelado por un circuito equivalente que contiene tres elementos conectados en paralelo: una resistencia (R), un condensador (C), que es independiente de la frecuencia, y un elemento distribuido (DE), dependiente de la frecuencia. Como este arco intercepta el origen de coordenadas, y el orden de magnitud de la capacitancia es de pF/cm, podemos asociar esta curva con la respuesta intrínseca del material<sup>18</sup>. Teniendo en cuenta que esta es la única contribución presente, podemos concluir que la respuesta dieléctrica observada es puramente intrínseca en todo el rango de temperaturas. Este resultado confirma que la transición dieléctrica observada es real y asociada con la respuesta propia del material<sup>21</sup>.

---

#### 2.4.1.5. *Discusión de resultados*

---

Los datos obtenidos a partir de la DRX tanto de monocristal como de polvo ponen de manifiesto la existencia de una transición estructural, que hemos confirmado por la presencia de un pico agudo en DSC en torno a 260 K, una temperatura considerablemente mayor que la encontrada para el resto de compuestos de la serie  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ <sup>22,23</sup>.

Aunque la estructura de baja temperatura no ha podido ser resuelta a partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal a 100 K debido a la existencia de maclas complejas, podemos afirmar que muy probablemente el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  presente la misma estructura que la descrita para el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ <sup>12</sup> en el apartado 2.1.2.1. Para realizar esta afirmación nos sustentamos en la información estructural que aportan, en su conjunto, los datos de difracción de rayos X de polvo y los de RMN a baja temperatura:

- La DRX de polvo indica que a 100 K el compuesto de  $\text{Mg}^{+2}$  presenta el grupo espacial Cc, el mismo grupo espacial no centrosimétrico que el encontrado para la fase de baja temperatura del formiato de  $\text{Mn}^{+2}$ , en el que el orden cooperativo de los cationes DMA dentro de las cavidades da lugar a una estructura polar;
- los experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$  apoyan los resultados obtenidos a partir de la difracción, ya que muestran el mismo número de C diferentes que se

encuentran en la estructura cristalográfica a baja temperatura para el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ .

Tanto los datos de difracción de rayos X en polvo en función de la temperatura como los de RMN de  $^{13}\text{C}$  revelan la coexistencia de las dos fases (R-3c y Cc) en un amplio intervalo de temperaturas. Estos estudios indican que se trata de un cambio gradual de fase cristalográfica y son consistentes con los cálculos de entropía a partir de los datos de DSC, donde el valor obtenido para  $N$  es de 1.7 frente al valor teórico de 3, que sería el esperado si esta transición estructural se completase a la temperatura a la que aparece el máximo.

Esta transición estructural de un grupo espacial R-3c a uno Cc da lugar a una transición dieléctrica, por lo que el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  es el primer MOF denso con estructura perovskita que muy probablemente muestre orden eléctrico próximo a temperatura ambiente.

Teniendo en cuenta todos estos resultados y como ocurría en el caso del compuesto análogo  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ , atribuimos la transición dieléctrica descrita a la dinámica del catión DMA dentro de las cavidades. Para temperaturas superiores a 270 K los enlaces de hidrógeno entre el catión DMA y el *framework* son tan débiles que la energía térmica es capaz de provocar la rotación del catión DMA, lo que explica el comportamiento paraeléctrico observado. Cuando la temperatura desciende, la rotación del catión DMA se ralentiza progresivamente hasta que finalmente se detiene completamente a baja temperatura.

La forma de la curva de  $\epsilon''(T)$  es muy similar a la descrita para los relaxores<sup>24</sup>, que son compuestos que presentan una transición dieléctrica con un pico ancho muy característico que muestra una elevada dispersión en función de la frecuencia (relajación); este comportamiento se debe a que en un determinado margen de temperaturas encontramos regiones polares ferroeléctricas de escala nanométrica embebidas en una matriz paraeléctrica. En esta muestra, este comportamiento de relajación dieléctrica lo podemos atribuir a una transición estructural progresiva, que no tiene lugar en toda la muestra y que ocurre en un amplio intervalo de temperaturas.

Una pregunta que surge al estudiar este compuesto, es por qué la transición ocurre a una temperatura considerablemente más alta ( $T_c \sim 263$ ) que en el caso de los compuestos análogos con  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  (donde  $T_c \sim 160\text{--}185$  K). La influencia de los cationes  $\text{M}^{2+}$  en las características

estructurales y electrónicas del framework  $M(HCOO)_3$ , con los que el catión DMA forma enlaces de H, es la causa subyacente de la conducta observada. El hecho de que el ion  $Mg^{2+}$  sea un ácido de Lewis más fuerte que los iones  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  <sup>ref.25</sup> implica que el enlace metal-oxígeno sea más iónico para  $M=Mg^{2+}$ , lo que provoca que la carga negativa se encuentre más localizada en los átomos de O de los aniones formato, que pueden formar enlaces de H más fuertes y estables a temperaturas más elevadas con los cationes DMA.

**2.4.2. Serie  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$   $M^{+2} = Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}$  y  $Cd^{+2}$ .**

---

2.4.2.1. Introducción .....	153
2.4.2.2. Síntesis .....	153
2.4.2.3. Caracterización .....	158
2.4.2.4. Propiedades dieléctricas .....	198
2.4.2.5. Propiedades magnéticas .....	210
2.4.2.6. Discusión de resultados .....	222



---

### 2.4.2.1. Introducción

---

En este capítulo llevaremos a cabo un estudio detallado de la serie de formiatos con estructura perovskita y fórmula  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ , donde  $\text{M}^{+2} = \text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$ .

El estudio completo de esta serie de formiatos lo realizamos en el marco de esta tesis con el objetivo de profundizar en el estudio de la relación entre estructura y propiedades dieléctricas y magnéticas en estos híbridos, tal y como se indicó en el apartado 2.2. Para este estudio, hemos tomado como referencia los compuestos en los que  $\text{M}^{+2} = \text{Mn}^{+2}$  en cuyo estudio hemos profundizado en nuestro grupo de investigación<sup>12,21</sup>, y  $\text{M}^{+2} = \text{Mg}^{+2}$ , que describimos en el apartado anterior.

La estructura de esta serie de compuestos ya había sido previamente descrita<sup>3,22,26-29</sup>; en el caso de los compuestos de  $\text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+2}$  se habían estudiado además sus propiedades magnéticas<sup>3,22,28,30</sup>; y también se encuentra en la bibliografía un estudio de las propiedades dieléctricas<sup>22,23</sup> de los formiatos en los que  $\text{M}^{+2} = \text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ . En esta tesis doctoral hemos estudiado por primera vez las propiedades dieléctricas de los formiatos con  $\text{M} = \text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$ .

---

### 2.4.2.2. Síntesis

---

Para preparar los compuestos de la serie  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  hemos utilizado las dos técnicas elegidas para la síntesis del compuesto de  $\text{Mg}^{+2}$ , descritas en el apartado 2.4.1.2: difusión de disoluciones reaccionantes y método solvotermal, que tal y como se comentó son métodos reproducibles y sencillos. Aunque es posible obtener alguno de los formiatos por ambos métodos, la calidad de los cristales obtenidos varía de un método a otro. Por ello, para cada catión metálico hemos elegido el método de síntesis en base a las características buscadas para el producto (pureza y calidad de los cristales).

#### Difusión de disoluciones reaccionantes

Hemos preparado los compuestos con fórmula  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  donde ( $\text{M}^{+2} = \text{Cu}^{+2}, \text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$ ) usando por primera vez el método de difusión de disoluciones reaccionantes, que presenta la ventaja de obtener los

compuestos a temperatura ambiente. Aunque dichos compuestos ya habían sido sintetizados por tres diferentes rutas solvotermiales<sup>3,26,27,29</sup>, nosotros hemos conseguido prepararlos mediante un único método de síntesis adaptando la ruta descrita<sup>4</sup> para el compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Mn(HCOO)_3]$ . Sin embargo, tal y como veremos posteriormente, hemos tenido que evaluar distintas sales metálicas para cada uno de los metales hasta dar con la que nos permitió optimizar sus condiciones de preparación. También evaluamos la utilización de este método en la preparación de los otros compuestos de la serie, cuya síntesis por esta vía tampoco estaba descrita, sin éxito.

En la Tabla 2.4.6 podemos ver un resumen de los reactivos empleados en estas síntesis y sus respectivas concentraciones, así como el tamaño de los cristales obtenidos.

Tabla 2.4.6. Reactivos y sus concentraciones empleados en la síntesis de la serie de compuestos  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ ;  $M^{2+}=Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ ; por el método de difusión.

$M^{+2}$	Sal metálica empleada (0.1 M metanol)	Reactivos orgánicos (0.5 M metanol)	Morfología y tamaño de los cristales (arista en mm)	Mezcla de productos
$Cu^{+2}$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	HCOOH + $(CH_3)_2NH$	Cúbica 0.7	No
$Zn^{+2}$	$Zn(ClO_4)_2$	HCOOH + $(CH_3)_2NH$	Cúbica 1	No
$Cd^{+2}$	$Cd(ClO_4)_2$	HCOOH + $(CH_3)_2NH$	Cúbica 0.7	No



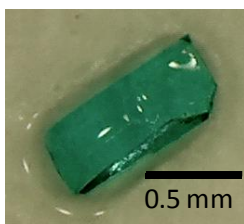


Figura 2.4.27 Fotografía de un cristal del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  obtenido mediante el método de difusión.

Inicialmente, para la síntesis de los cristales de  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  usamos como reactivo de partida el  $\text{ZnCl}_2$ , pero comprobamos que en el producto final aparecía una pequeña impureza identificada como  $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , lo mismo nos ocurrió al intentar preparar el compuesto de  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$  a partir del cloruro. Hemos podido minimizar esta impureza mediante un buen secado del disolvente usado (metanol), empleando tamices moleculares que absorben el agua presente. En ambos casos, el cambio de uno de los reactivos de partida (la sustitución del cloruro por el perclorato del metal) permitió obtener cristales de mayor tamaño y sin impurezas. Los cristales así obtenidos son cubos traslucidos de aproximadamente 1 mm de arista.

En el caso del  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  obtuvimos cristales de gran calidad por este método. Los cristales son prismas de base cuadrada, de aproximadamente  $0.2 \times 0.2 \times 0.7$  mm, de color azul (Figura 2.4.27). Como vía alternativa hemos preparado el compuesto mediante mezcla y agitación de las dos disoluciones reaccionantes, obteniendo como resultado un polvo policristalino.

El compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$  no se ha podido obtener mediante la técnica de difusión. En el caso del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ , se han obtenido cristales de buena calidad aunque mezclados con una impureza, por lo que hemos tenido que proceder a su separación mecánica, posible gracias al diferente tamaño y coloración de los cristales del producto y de la impureza.

La difusión de las dos disoluciones para el caso del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$  ha dado como resultado la formación de geles

amarillos junto con cristales de la fase deseada. Los cristales que obtuvimos presentan un color azul verdoso y forma cúbica (0.1 mm de arista). Pudimos separar ambas fases mediante la decantación del disolvente y tras varios lavados con etanol. La obtención por medio de este método de cristales con un mínimo de calidad para su caracterización por rayos X de monocristal ha sido complicada y poco reproducible, por lo que no hemos utilizado este método para preparar este compuesto.

Debido a la imposibilidad de preparar el compuesto de  $Ni^{+2}$  por el método de difusión de disoluciones reaccionantes, así como la aparición de impurezas en el de  $Co^{+2}$  y el  $Fe^{+2}$ , hemos utilizado el método solvotermal en la preparación de los derivados de estos metales.

#### Método solvotermal

Este método es el descrito habitualmente en la bibliografía para la preparación de los compuestos  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ <sup>3,12,22,23,27,30</sup>, aunque hay que indicar que en la misma existe una variedad de condiciones empleadas, tanto de reactivos y concentraciones de estos, como de tiempos y temperaturas de reacción. Esto provoca cierta dificultad a la hora de reproducir los resultados descritos en la bibliografía.

De todos los métodos evaluados, el que se ha mostrado exitoso en la bibliografía con la mayoría de los metales ha sido el descrito por X.-L. Wang *et al.*<sup>3</sup>, por ello fue el método utilizado en esta tesis en la síntesis de los compuestos de  $Co^{+2}$  y  $Ni^{+2}$ .

En un experimento típico calentamos una mezcla de 1 mmol del cloruro hidratado del metal  $MCl_2 \cdot nH_2O$  ( $M^{+2} = Co^{+2}$  y  $Ni^{+2}$ ), 3 mmol de formiato sódico ( $NaHCOO$ ) y 1 mmol de hidrocloreto de dimetilamina ( $DMA \cdot HCl$ ), disueltos en 8 mL de DMF y 8 mL de agua, en un reactor de teflón de 45 mL introducido en un autoclave. El tratamiento térmico con presión autogenerada es de 3 días a  $140^{\circ}C$ . Dejamos enfriar la disolución y la filtramos, desechando el sólido formado (que aunque presenta la fase deseada, está compuesto mayoritariamente por impurezas). Los cristales crecen a partir de las aguas

---

madre tras la evaporación del sobrenadante en un par de semanas, se filtran y se lavan en el propio embudo de filtración con 5 mL de etanol, para eliminar reactivos de partida que hayan quedado sin reaccionar. Se repite esta operación tres veces. El rendimiento ronda el 40% (se toma como base de cálculo la cantidad de cloruro metálico introducido en el reactor). Podemos ver en la Tabla 2.4.7 los reactivos que hemos utilizado.

Tabla 2.4.7. Reactivos utilizados en la síntesis solvotermal de los compuestos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  donde  $\text{M}^{+2} = \text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$ .

$\text{M}^{+2}$	Sal metálica empleada (1 mmol)	Reactivos orgánicos (n° de mmoles)	Morfología y tamaño de los cristales (arista en mm)	Mezcla de productos
$\text{Ni}^{+2}$	$\text{NiCl}_2$	$\text{NaHCOO}$ (3) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ (1)	Cúbica 0.2	No
$\text{Co}^{+2}$	$\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaHCOO}$ (3) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ (1)	Cúbica 0.5	Sí
$\text{Fe}^{+2}$	$\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ (disolvente)	Cúbica 0.3	Sí

Los cristales de  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  que obtenemos por este método son cubos, de aproximadamente 0.5 mm de arista, de color rosa oscuro, tal y como podemos ver en la Figura 2.4.28. Ocasionalmente presentan impurezas de  $\text{Co}(\text{HCOO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que separamos mecánicamente, ya que estos presentan un hábito hexagonal, frente al cúbico de la fase deseada.

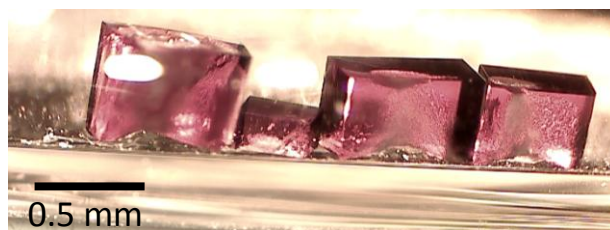


Figura 2.4.28. Fotografía de los cristales del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  obtenidos mediante el método solvotermal.

Para la preparación del compuesto de  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$ , que no hemos podido preparar en las condiciones solvotermales usadas en la síntesis de los formiatos de  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$ , hemos seguido las condiciones descritas por Jain *et al.*<sup>22</sup> adaptándolas a volúmenes más pequeños. En esta síntesis disolvemos 1 mmol de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en 10 mL de DMF y 10 mL de agua, esta disolución se calienta en un reactor de teflón de capacidad igual a 45 mL introducido en un autoclave. El tratamiento térmico con presión autogenerada es de 3 días a  $140^\circ\text{C}$ . Dejamos enfriar el reactor a temperatura ambiente y filtramos la disolución, desechando el sólido formado. Los cristales, de aproximadamente 0.5 mm de arista, crecen a partir del filtrado en un par de semanas de la evaporación de las aguas madre, junto con un gel marrón, del que los separamos mecánicamente para posteriormente lavarlos con etanol.

### 2.4.2.3. Caracterización

- **Difracción de rayos-X de monocristal**

Temperatura ambiente

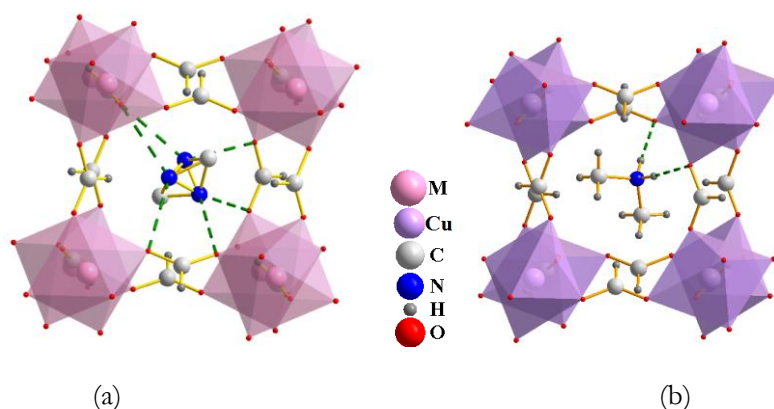


Figura 2.4.29. (a) Vista como estructura perovskita de la familia de compuestos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$ ). (b) Vista como estructura perovskita del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ . Los enlaces de hidrógeno se representan con una línea punteada.

Los resultados obtenidos (véase anexo A2 y A3) nos confirman que los compuestos con fórmula  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  con  $\text{M}^{+2} = \text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$ ,

$\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$  presentan, a temperatura ambiente, la estructura perovskita descrita en el apartado 2.4.2.1 y que podemos ver en la Figura 2.4.29 (a).

El compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ , que tiene una estructura muy similar al resto de la serie, en la que encontramos a los cationes DMA en el interior de las cavidades formadas por los átomos de cobre y los aniones formiato; presenta características estructurales propias (véase anexo A2 y A3). A diferencia de los otros casos, como podemos observar en la Figura 2.4.29 (b), el átomo de nitrógeno del catión DMA se encuentra en una única posición cristalográfica.

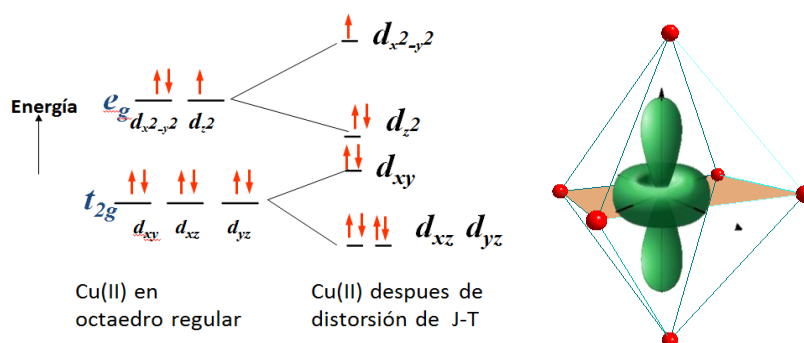


Figura 2.4.30. Representación de la distorsión Jahn-Teller que sufre el átomo de  $\text{Cu}^{+2}$ .

La causa de esta diferencia estructural se encuentra en el átomo de cobre. Como en los otros formiatos, el catión metálico, en este caso el  $\text{Cu}^{+2}$ , se encuentra en el centro de un octaedro formado por los oxígenos del anión formiato. El cobre está conectado a otros seis iones  $\text{Cu}^{+2}$  a través de los ligandos  $\text{HCOO}^-$  pero, debido a la distorsión Jahn-Teller (véase Figura 2.4.30) que presenta este catión con configuración electrónica  $d^9$ , las seis distancias Cu-O no son iguales entre sí, tal y como podemos ver en la figura 2.4.31, existiendo una elongación en uno de los ejes, por lo que la distancia a dos oxígenos (2.449 Å) es mucho mayor que las otras 4 distancias M-O (1.966 o 1.970 Å). Debido a estas características estructurales se forman planos en los que se alternan distancias Cu-O cortas y largas. Las cadenas, paralelas a estos planos, únicamente presentan distancias Cu-O cortas. En los planos encontramos una distancia entre los centros metálicos ( $d_{\text{Cu-Cu}}=6.209(3)$  Å) mayor que en las cadenas ( $d_{\text{Cu-Cu}}=5.702(2)$  Å).

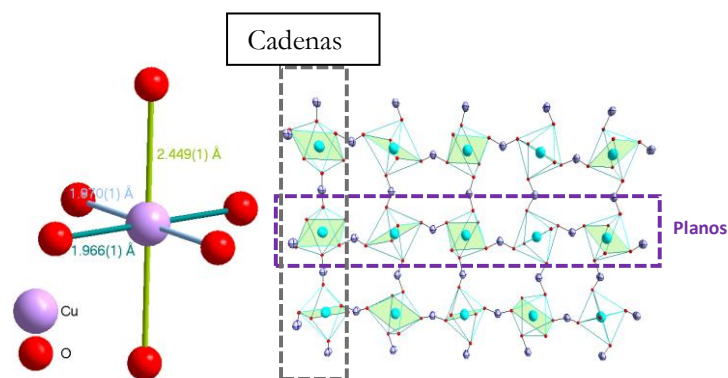


Figura 2.4.31. Estructura del esqueleto del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  formado por el catión  $\text{Cu}^{+2}$  y el anión formiato.

Tabla 2.4.8. Parámetros y volumen de celda de la serie  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  obtenidos mediante difracción de rayos X de monocristal a temperatura ambiente.

Metal	Radio iónico $\text{M}^{+2}$ (Å)	Ejes (Å)		Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )
		a=b	c	
$\text{Mg}^{+2}$	0.72	8.1421(2)	22.582(1)	1296.48(8)
$\text{Mn}^{+2}$ (A.S.)*	0.83	8.3371(8)	22.909(5)	1379.0(4)
$\text{Fe}^{+2}$ (A.S.)*	0.78	8.2334(3)	22.492(1)	1320.4(1)
$\text{Co}^{+2}$ (A.S.)*	0.75	8.1883(6)	22.222(3)	1290.3(2)
$\text{Ni}^{+2}$	0.69	8.1140(3)	21.983(1)	1253.40(9)
$\text{Zn}^{+2}$	0.74	8.1889(1)	22.2517(5)	1292.25(4)
$\text{Cd}^{+2}$	0.95	8.507(5)	22.972(5)	1439.7(12)

\* A.S.: Alto spin

Metal	a (Å)	b(Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )
$\text{Cu}^{+2}$	13.654(5)	8.717(5)	8.844(5)	123.867(5)	874.034(5)

Hemos estudiado la evolución de los parámetros estructurales dentro de esta serie, en la Tabla 2.4.8 y en las Figura 2.4.32 y Figura 2.4.33 podemos ver como los parámetros de la celda unidad aumentan de forma casi lineal con el radio iónico del metal, al igual que ocurre con el volumen de la cavidad de la

perovskita, calculado a partir el software PLATON<sup>31</sup> (Figura 2.4.34), donde la celda más grande es la del Cd<sup>+2</sup>, seguida por la del Mn<sup>+2</sup> (alto espín), los dos cationes con mayor radio iónico.

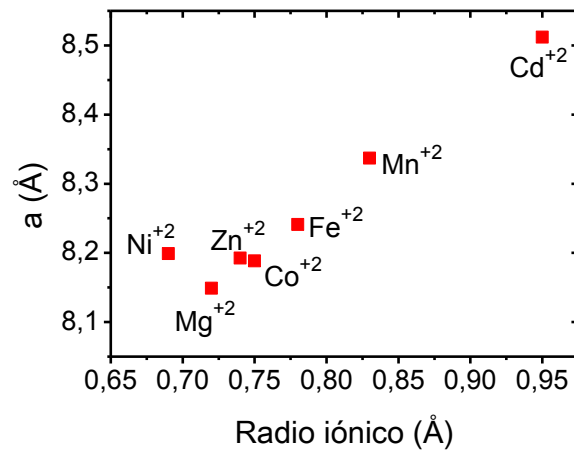


Figura 2.4.32. Representación gráfica de la evolución del parámetro de celda  $a$  en la serie  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  con el radio iónico del catión  $\text{M}^{+2}$ .

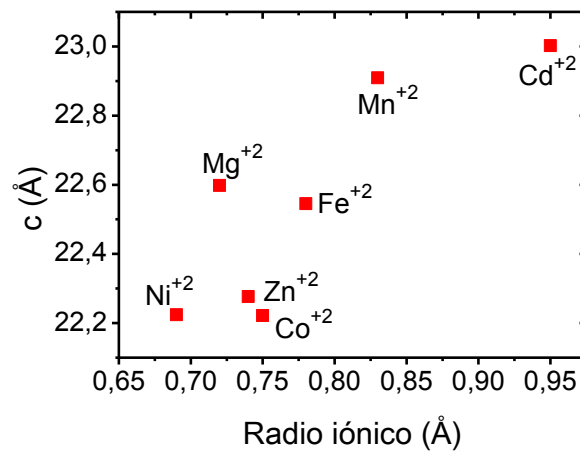


Figura 2.4.33. Representación gráfica de la evolución del parámetro de celda  $c$  en la serie  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  con el radio iónico del catión  $\text{M}^{+2}$ .

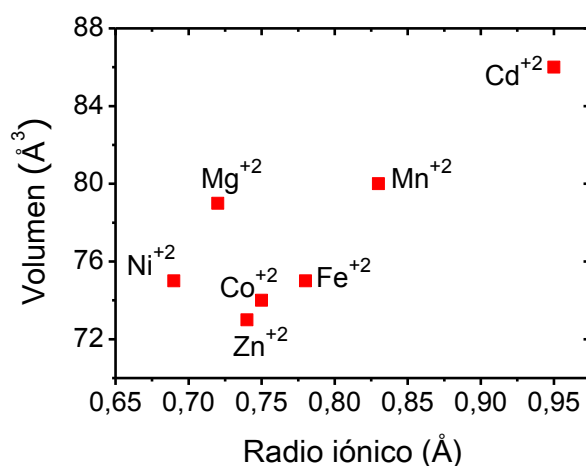


Figura 2.4.34. Representación gráfica de la evolución del volumen de la cavidad de la serie  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  con el radio iónico del catión  $M^{+2}$ .

Tabla 2.4.9. Distancias y ángulos representativos para la serie  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  obtenidos mediante difracción de rayos X de monocristal.

$M^{+2}$	M-O	N-O (enlace H)	Ángulo M-O-C	Ángulo O-C-O
$Mg^{+2}$	2.089(1)	2.934(4)	129.3(1)	127.1(2)
$Mn^{+2}$	2.189(2)	2.926(6)	127.0(2)	126.5(3)
$Fe^{+2}$	2.135(3)	2.919(7)	127.3(2)	126.2(4)
$Co^{+2}$	2.110(2)	2.920(5)	126.8(2)	125.3(3)
$Ni^{+2}$	2.072(3)	2.904(1)	126.8(2)	124.9(4)
$Zn^{+2}$	2.111(2)	2.912(5)	127.0(2)	125.7(4)
$Cd^{+2}$	2.281(1)	2.894(6)	124.5(2)	125.7(2)

Además en la Tabla 2.4.9 y en la Figura 2.4.35 podemos ver como el enlace entre el metal y el oxígeno (M-O) también sigue una tendencia similar en la que el factor que parece predominar es el tamaño del catión divalente. En esta misma tabla y en la Figura 2.4.36 mostramos la evolución de la distancia entre el N del DMA y el O del anión formiato más cercano, entre los que posiblemente se forma un enlace de hidrógeno, dado que la distancia es suficientemente corta ( $d \sim 2.9$  Å) como para permitir su existencia, aún cuando los átomos de hidrógeno no han podido ser localizados debido al desorden. Esta distribución



no parece seguir ninguna tendencia ya que nos encontramos con valores muy dispares entre los que destaca que la mayor distancia N-O la presenta el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  con  $2.934(4)$  Å, mientras la menor corresponde al  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$  con  $2.894(6)$  Å.

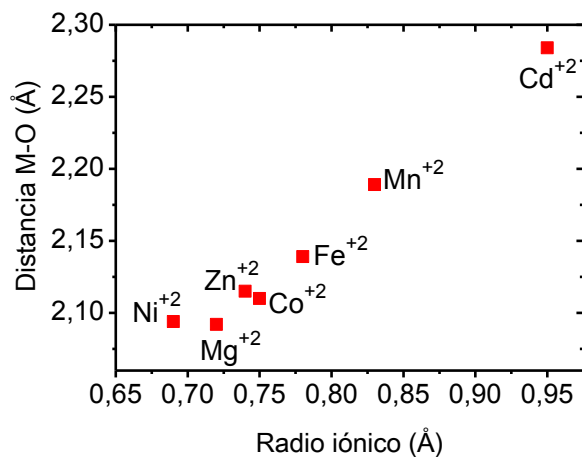


Figura 2.4.35. Representación gráfica de la evolución de la distancia M-O en la serie  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  con el radio iónico del catión  $M^{+2}$ .

La variación en la distancia N-O es muy similar a la que encontramos en la tendencia del ángulo M-O-C (Figura 2.4.37), el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  presenta el mayor valor de la serie, mientras el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$  la menor. Finalmente también hemos incluido los valores del ángulo de enlace del formiato (Figura 2.4.38); el ángulo O-C-O en el ácido fórmico es de  $117.1^\circ$ , en estos compuestos este ángulo presenta valores mayores que van desde los  $124.9(4)^\circ$  para el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$  a los  $127.1(2)^\circ$  para el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ , compuesto con el valor más alto de toda la serie.

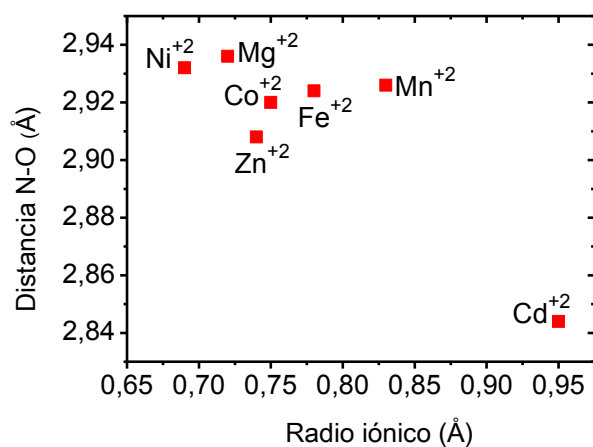


Figura 2.4.36 Representación gráfica de la evolución de la distancia N-O en la serie  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  con el radio iónico del catión  $M^{+2}$ .

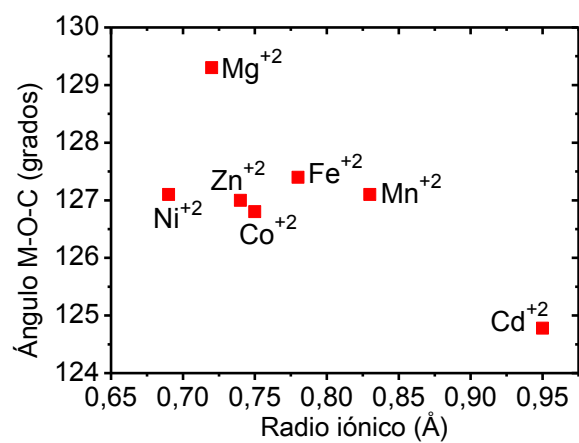


Figura 2.4.37. Representación gráfica de la evolución del ángulo M-O-C en la serie  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  con el radio iónico del catión  $M^{+2}$ .

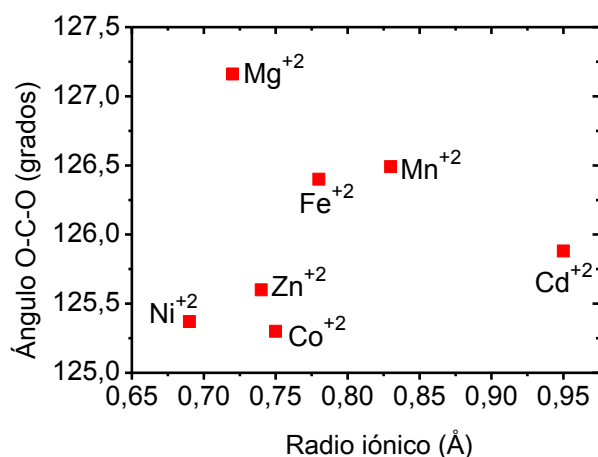


Figura 2.4.38. Representación gráfica de la evolución del ángulo O-C-O del formiato en la serie  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  con el radio iónico del catión  $\text{M}^{2+}$ .

#### Baja temperatura

Tomamos datos a baja temperatura (100 K) para intentar conocer la estructura de los formiatos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  tras la transición estructural, y comprobar si esta estructura coincide con la ya descrita por nuestro grupo<sup>12</sup> para el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ .

- $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ ,  $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$

No hemos podido resolver sus estructuras a baja temperatura (100 K) debido a la aparición de maclas complejas al enfriar los cristales por debajo de la temperatura de la transición estructural. Sin embargo, nos parece adecuado adjuntar aquí las imágenes de pseudoprecisión a 300 y 100 K (véase Figura 2.4.39), ya que la aparición de maclas pone de manifiesto la existencia de un cambio estructural. También hemos podido observar la aparición de máximos de difracción adicionales a baja temperatura para el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$  y el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$ , que no se observan en el caso del  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$ .

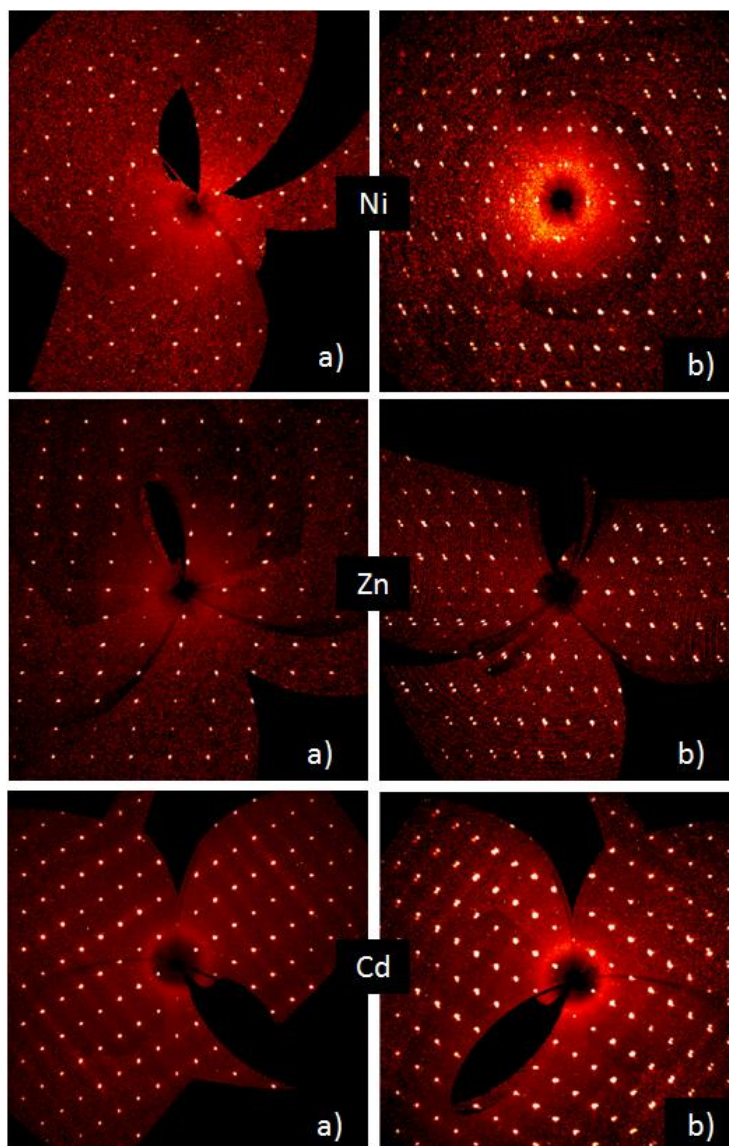


Figura 2.4.39. Imágenes de pseudoprecipación generadas a partir de los datos de difracción de monocristal para los compuestos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  y  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$  a 300 K a) y 100 K b) a lo largo del eje  $[h0l]$ .

- $[(CH_3)_2NH_2][Co(HCOO)_3]$

En la Figura 2.4.40 podemos ver las imágenes de pseudoprecesión de este compuesto a 300 y 100 K para el eje [0kl]. A 100 K observamos los mismos máximos de difracción permitidos por el grupo espacial R-3 c a 300 K; sin embargo, si estudiamos los diagramas en detalle podemos ver la aparición de máximos de difracción más débiles (señalados por las flechas) no permitidos por la simetría del compuesto a temperatura ambiente, lo que nos indica la existencia de una superestructura. Por tratarse de unos máximos de difracción muy débiles y sin la suficiente intensidad, no hemos podido realizar la determinación de esta superestructura.

Pudimos resolver la estructura sin tener en consideración estos máximos de difracción más débiles, encontrándonos como resultado una estructura idéntica a la de temperatura ambiente, en la que cambian ligeramente los parámetros de celda (ver Tabla 2.4.10) y las distancias de enlace (ver Tabla 2.4.11). En lo que se refiere a los ejes, la mayor variación con la temperatura ocurre en el eje c; en cuanto a las distancias de enlace, el mayor cambio se da en  $d(N-O)$ , entre los que previsiblemente existe un enlace de hidrógeno.

Tabla 2.4.10. Parámetros y volumen de celda del compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Co(HCOO)_3]$  obtenidos mediante difracción de rayos X de monocristal a 300 y a 100 K.

Temperatura	Ejes (Å)		Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )
	a=b	c	
300 K	8.188(6)	22.22(3)	1290(2)
100 K	8.165(3)	22.09(1)	1275(1)

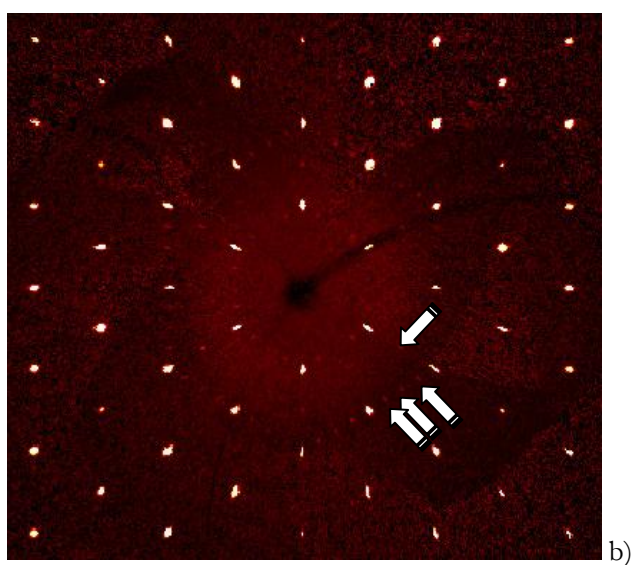
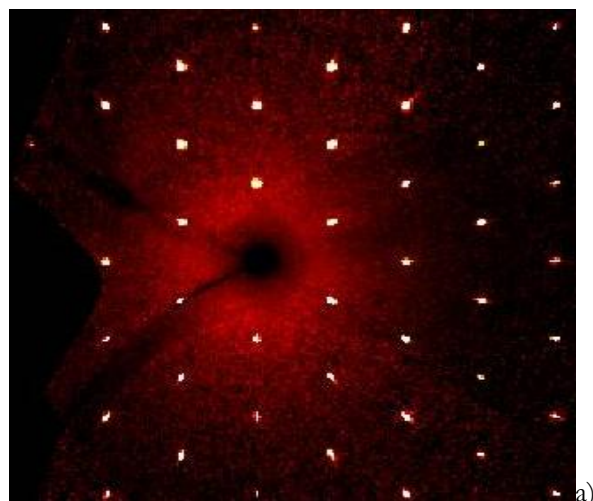


Figura 2.4.40. Imágenes de pseudoprecisión generadas a partir de los datos de difracción de monocristal para el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  a lo largo del eje  $[0kl]$  a) a 300 K, b) a 100 K .

Tabla 2.4.11. Distancias y ángulos representativos del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  obtenidos mediante difracción de rayos X de monocristal a 300 y a 100 K.

Temperatura (K)	300	100
M-O	2.110(2)	2.102(3)
N-O (enlace H)	2.920(5)	2.861(8)
Ángulo M-O-C	126.8(2)	126.0(3)
Ángulo O-C-O	125.3(3)	124.8(4)

- $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$

Pudimos resolver la estructura a 100 K mediante esta técnica y los datos no muestran ninguna transición estructural, lo que era de esperar ya que, como comentamos anteriormente, a temperatura ambiente este compuesto presenta una estructura diferente al resto de la serie debido a que el nitrógeno del catión DMA se encuentra en una única posición cristalográfica, por lo no es de esperar una transición estructural de orden-desorden como la descrita para el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  en este intervalo de temperaturas.

En resumen, hemos podido resolver y refinar los datos de difracción de rayos X de monocristal a baja temperatura de los compuestos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  y  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ . Sin embargo, no pudimos resolver la estructura del resto de compuestos de la serie;  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ ,  $\text{M} = \text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$ ; debido a la presencia de maclas.

Tenemos que indicar que realizamos diferentes intentos de toma de datos, enfriando lentamente la muestra por debajo de la transición estructural, para evitar la formación de maclas. También, empleamos avanzados programas que tuviesen en cuenta la presencia de maclas en la toma de datos para la posterior resolución estructural<sup>32</sup>. Desafortunadamente, ninguna de estas estrategias nos permitió determinar la estructura a baja temperatura de los cristales maclados.

- **Difracción de rayos X de polvo**

DRXP temperatura ambiente

Con el objetivo de identificar las fases formadas durante la síntesis y comprobar la pureza y cristalinidad de los compuestos, realizamos estudios de difracción de rayos X de polvo a temperatura ambiente de cada una de las muestras sintetizadas, para ello estas fueron previamente lavadas, secadas y pulverizadas. Los principales resultados están recogidos en la Figura 2.4.41. Hemos incluido los difractogramas de los compuestos de referencia ( $\text{M} = \text{Mg}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}$ ) para su comparación con el resto de la serie.

Para la identificación de las fases cristalográficas  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  empleamos como referencia los siguientes datos de la bibliografía: los correspondientes a los compuestos en los que  $\text{M} = \text{Co}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$  del artículo de X.-L. Wang *et al.*<sup>3</sup>;  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  del artículo de H. F. Clausen *et al.*<sup>29</sup>,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$  del artículo de P. Jain *et al.*<sup>22</sup>;  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$  del artículo de S. Gao *et al.*<sup>26</sup> y finalmente  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  del artículo de Sletten *et al.*<sup>27</sup>

Los difractogramas obtenidos, que podemos ver en la Figura 2.4.42, indican que en todos los casos los compuestos son monofásicos, cristalinos, puros y que las fases obtenidas se corresponden con las deseadas.



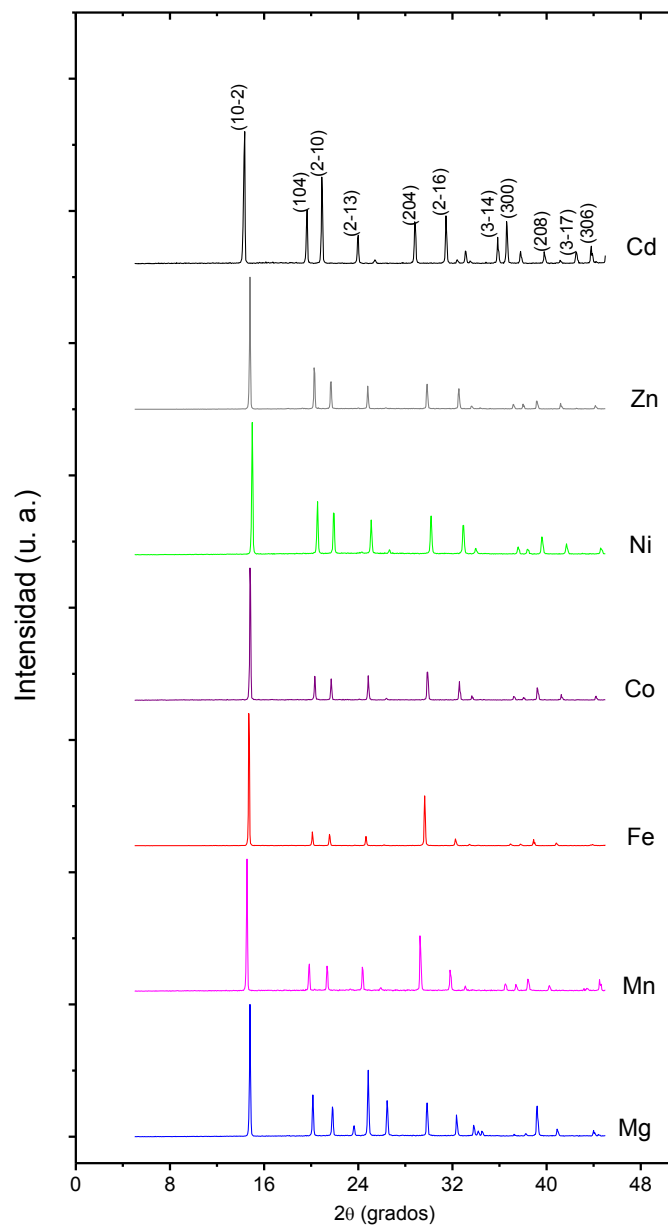


Figura 2.4.41. Difractogramas experimentales de la serie de compuestos  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ . Se muestra la indexación de algunos de los planos en el diagrama del compuesto de  $Cd^{+2}$ .

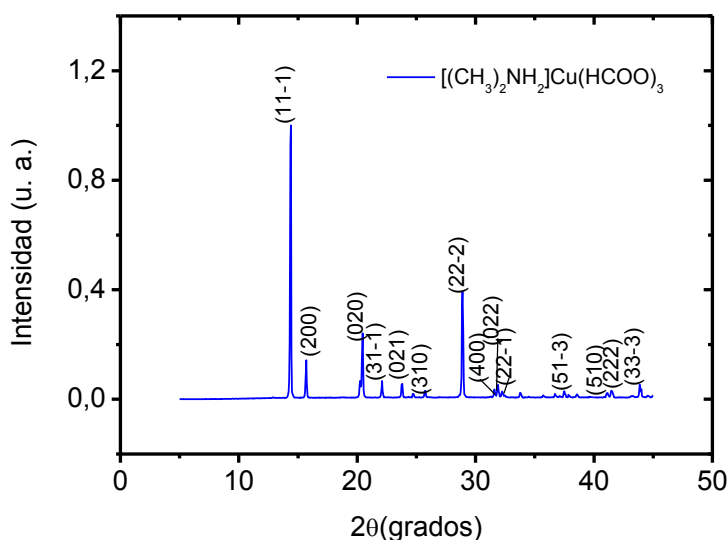


Figura 2.4.42. Diffractograma experimental del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ .

El  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  es un caso particular pues presenta un grupo espacial diferente a los demás miembros de la serie, tal y como se comentó en el apartado anterior (DRX de monocristal) y como queda reflejado en su diffractograma (Figura 2.4.42), que es el esperado para este compuesto, según la estructura descrita por Sletten y Jensen<sup>27</sup> en el año 1973, con un grupo espacial C2c.

Al intentar realizar refinamientos Rietveld de estos diffractogramas, encontramos que al igual que en el caso del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  (véase apartado 2.4.1.3) los diffractogramas presentan orientaciones preferenciales, por lo que no se pudieron obtener ajustes aceptables entre el diffractograma simulado y el experimental. Por este motivo, para los formiatos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  en los que  $\text{M} = \text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$  realizamos refinamientos de tipo Le Bail con el programa FullProf<sup>33</sup>, usando como modelo el grupo espacial R-3c, o C2c (para  $\text{M} = \text{Cu}^{+2}$ ). En la Figura 2.4.43 podemos ver, a modo de ejemplo, el diffractograma ajustado del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$ . En la Tabla 2.4.12 mostramos los valores obtenidos de los ajustes Le Bail: parámetros de

bondad y parámetros de celda.

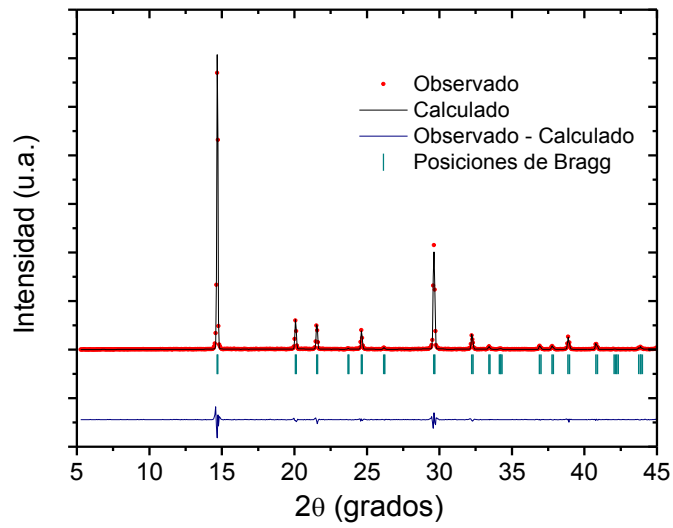


Figura 2.4.43. Refinamiento Le Bail del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$ .

Tabla 2.4.12. Parámetros de celda y parámetros de bondad de los ajustes de la serie  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  obtenidos mediante el método de Le Bail.

$\text{M}^{+2}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$\text{Chi}^2$	$a$ (Å)	$c$ (Å)
$\text{Fe}^{+2}$	13.6	21.2	19.47	1.18	8.2465(3)	22.513(1)
$\text{Co}^{+2}$	16.3	25.0	17.98	1.93	8.1880(6)	22.214(2)
$\text{Ni}^{+2}$	10.6	15.4	11.21	1.90	8.1225(1)	21.9992(4)
$\text{Zn}^{+2}$	22.1	26.0	14.48	3.22	8.1933(3)	22.253(1)
$\text{Cd}^{+2}$	13.3	21.1	14.34	2.16	8.5074(3)	22.974(1)

$\text{M}^{+2}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$\text{Chi}^2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)
$\text{Cu}^{+2}$	20.1	12.2	6.18	3.88	13.6437(3)	8.7079(5)	8.8493(6)	123.881

#### DRXP temperatura variable

Para tratar de solventar el problema que supone en la difracción de rayos X de monocristal la aparición de maclas a temperaturas inferiores a la de la transición estructural, recurrimos a la técnica de difracción de rayos X en polvo, que nos permitió obtener datos de la evolución estructural de esta serie de compuestos. Sin embargo, esta técnica presenta el inconveniente de que no se proporciona tanta información estructural como de difracción de monocristal. Jain *et al.* ya habían caracterizado previamente<sup>22,23</sup> mediante difracción de rayos X de polvo de radiación sincrotrón los compuestos de  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}$ , pero solamente a dos temperaturas, una por encima y otra por debajo de la transición dieléctrica.

En nuestro caso hemos realizado un estudio del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$  con la técnica de DRXP a temperatura variable para seguir la transición estructural a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas, con lo que también hemos obtenido datos sobre cómo transcurre esta transición en función de la temperatura.

En la Figura 2.4.44 mostramos los difractogramas obtenidos a diferentes temperaturas para el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$ . Desde temperatura ambiente hasta 175 K la muestra presenta una única fase con alta simetría (fase I), si se enfría la muestra por debajo de 175 K aparece una nueva fase, de más baja simetría (fase II). La transición no es gradual, ya que ambas fases no coexisten.

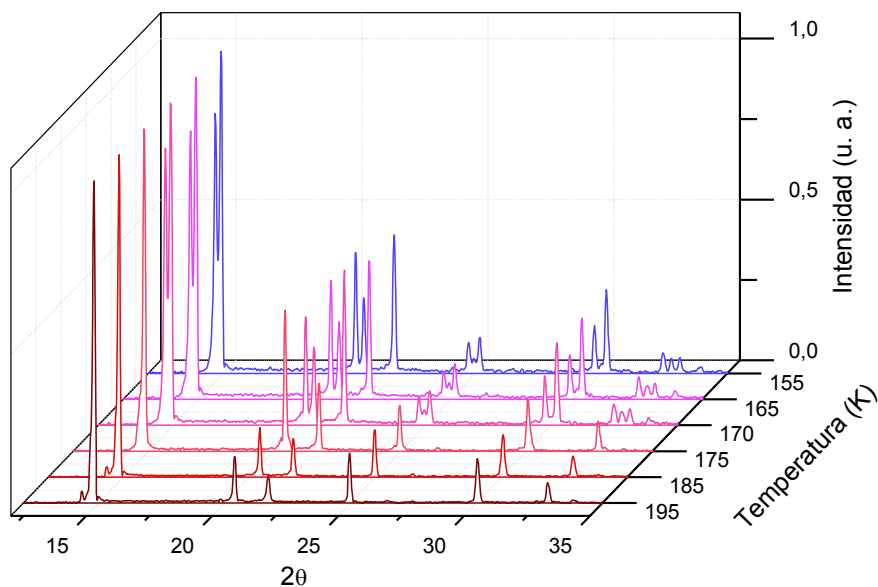


Figura 2.4.44 Espectros de difracción de rayos X obtenidos a diferentes temperaturas mostrando la evolución estructural del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$ .

Al igual que ocurría con el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ , no hemos podido realizar un refinamiento Rietveld de los difractogramas debido a la presencia de marcadas orientaciones preferenciales. Por esta razón, los difractogramas fueron ajustados mediante el método Le Bail, observando que mientras que la fase I presenta simetría  $R\bar{3}c$ , la fase II presenta simetría monoclinica con grupo espacial  $Cc$ . El refinamiento Le Bail del difractograma de DRXP a 100 K muestra una estructura monoclinica (grupo espacial:  $Cc$ ) que coincide con la estructura resuelta a partir de los datos de monocristal para el compuesto de  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ . De los ajustes del refinamiento Le Bail, también hemos obtenido la dependencia con la temperatura de los parámetros de celda de la fase I y la fase II que mostramos en la Figura 2.4.45.

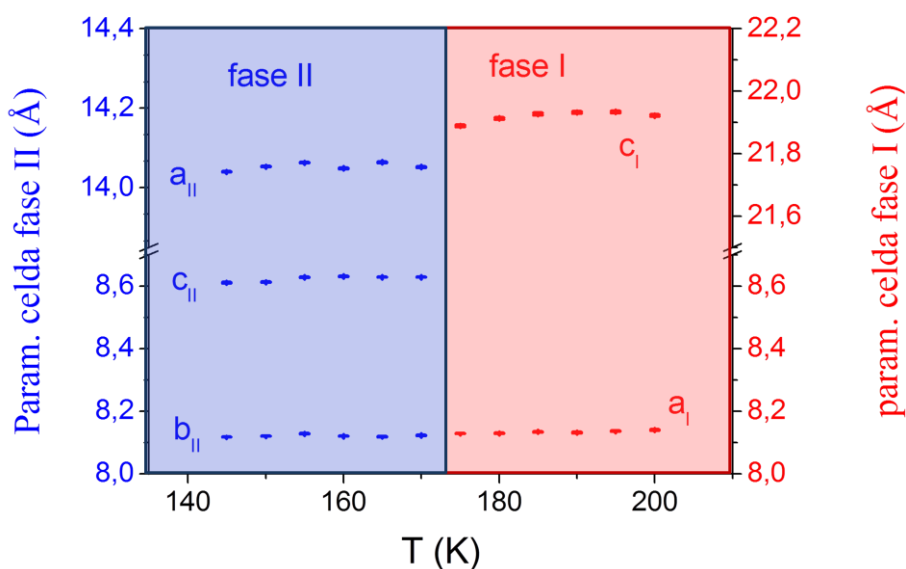


Figura 2.4.45. Evolución de los parámetros de celda de las fases I y II en función de la temperatura para el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$ .

Podemos ver en la Figura 2.4.45 que en las dos fases I y II, los parámetros de celda aumentan muy ligeramente con la temperatura; en el caso de la fase I este efecto es más acusado para el eje c.

- **Espectroscopia Raman**

Los estudios previos<sup>12,21</sup> en los compuestos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  y  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  mostraban un cambio muy semejante en las bandas activas en Raman con la temperatura. En este apartado comprobaremos si el resto de la serie presenta el mismo comportamiento.

Temperatura ambiente

Como era de esperar el espectro Raman a temperatura ambiente es muy similar para todos los compuestos de la serie, ya que todos, a excepción del  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ , presentan el mismo grupo espacial. Nos vamos a

centrar en la zona donde hemos observado los cambios más destacables, que va desde los  $2600\text{ cm}^{-1}$  a los  $3200\text{ cm}^{-1}$  (véase Figura 2.4.46). Hemos incluido los espectros de los compuestos de referencia ( $M = \text{Mg}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}$ ) para compararlos con el resto de la serie. Tal y como está descrito en la bibliografía<sup>12</sup> para el compuesto de  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ , las dos bandas de tensión simétrica y asimétrica de los grupos metilos presentan un ensanchamiento debido a que su señal se ve afectada por la rotación del catión DMA dentro de la cavidad. La excepción a esta tendencia en la serie es el compuesto de  $\text{Cu}^{+2}$  que presenta una única banda (recordemos que tiene diferente simetría) que no presenta el ensanchamiento típico del resto de compuestos; este hecho no es nada sorprendente pues, como vimos anteriormente, en este caso el N del DMA está ordenado en una única posición cristalográfica.

En lo que respecta a los espectros a baja temperatura (100 K), que podemos ver en la Figura 2.4.46 derecha, el comportamiento varía considerablemente entre los distintos metales.

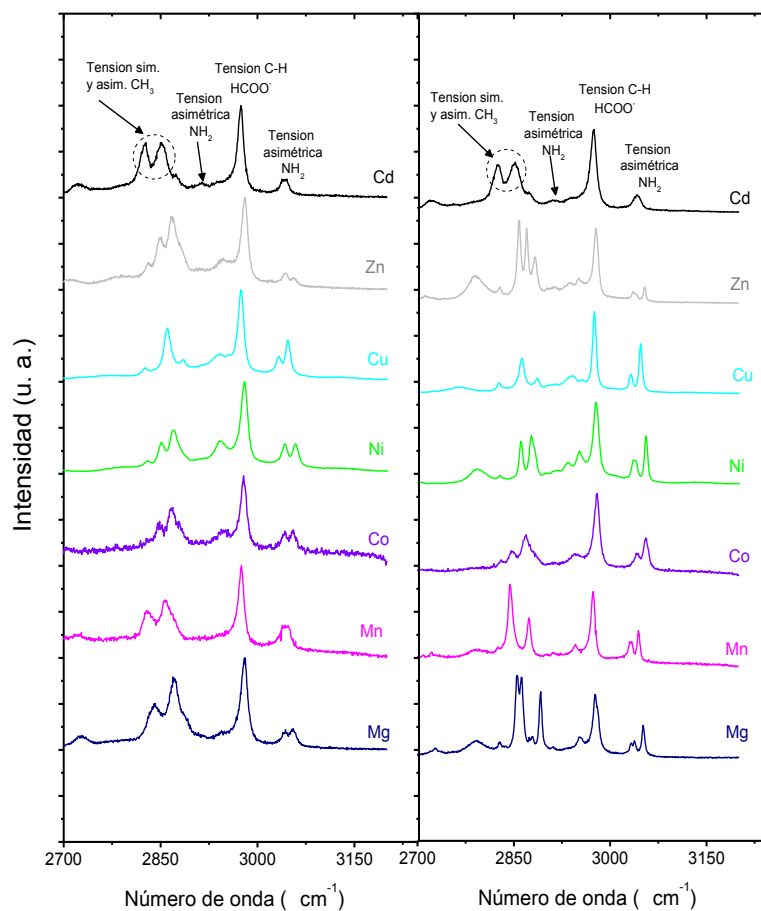


Figura 2.4.46. Espectros Raman de serie de compuestos  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  a 300 K (izquierda) y a 100 K (derecha).

#### Baja temperatura

Destacaremos los cambios con respecto a los compuestos de  $Mg^{+2}$  y  $Mn^{+2}$ , que tomaremos como modelos de partida. Tenemos por un lado los compuestos que presentan una variación del espectro similar, entre los que se encuentran  $Zn^{+2}$  y  $Ni^{+2}$ , y por otra parte, están los que no presentan variación del espectro con la temperatura, entre los que se encuentra los compuestos de  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  y  $Cd^{+2}$ . Los resultados obtenidos para el compuesto de  $Cu^{+2}$  son los esperados debido a que los datos de difracción de rayos X de monocristal



indican que este compuesto presenta la misma estructura a ambas temperaturas. Sin embargo, los resultados de los compuestos de  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$  son sorprendentes ya que en ambos casos los estudios de DRX de monocristal indican que ocurre una transición estructural al bajar la temperatura. Los resultados obtenidos en espectroscopia Raman para los compuestos de  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$ , donde no encontramos cambios apreciables en el espectro, son compatibles con diferentes situaciones:

- Coexistencia de dos fases a 100 K siendo la fase de alta temperatura la mayoritaria.
- En la fase de baja temperatura, el catión DMA no presenta un ordenamiento cooperativo. Si este fuera el caso, estos compuestos presentarían una transición diferente a la descrita para el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ , donde tiene lugar un ordenamiento cooperativo de los cationes DMA. En su lugar, en estos compuestos tendría lugar únicamente una congelación de la rotación de los cationes DMA sin llegar a producirse su ordenamiento a largo alcance.

- **Análisis térmico**

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Los experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) que realizamos calentando y enfriando las muestras entre 80 K y 300 K pusieron de manifiesto la existencia de transiciones de fase en todos los compuestos de la serie, exceptuando los casos de  $\text{M}=\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+2}$ , en los que no se observó ninguna anomalía.

A modo de ejemplo representativo de los compuestos con  $\text{M}=\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Co}^{+2}$  en la Figura 2.4.47 representamos las curvas de flujo de calor frente a la temperatura del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  a diferentes velocidades de calentamiento y enfriamiento. A una determinada velocidad, podemos observar que los picos exotérmicos y endotérmicos aparecen a temperaturas ligeramente diferentes; por ejemplo, a 10 K/min el pico exotérmico aparece a 150 K al enfriar, mientras el pico endotérmico aparece a 159 K al calentar; esta histéresis térmica es indicativa de que el compuesto presenta una transición de primer orden. Además, es un proceso reversible ya que el área de ambos picos

es similar.

Las curvas de enfriamiento a diferentes velocidades (5, 10 y 20 K/min) exhiben picos exotérmicos cuya posición en el eje de la temperatura depende mucho de la velocidad de enfriamiento; mientras que los picos endotérmicos correspondientes no muestran esta dependencia con la velocidad de calentamiento. También deberíamos destacar que las formas de los picos endotérmicos y exotérmicos son diferentes, presentando los picos endotérmicos una forma más aguda. Esto nos indica que, aunque este proceso de primer orden es reversible, su cinética al enfriar y calentar es diferente, es decir, influye más la variable tiempo en el cambio de fase en el enfriamiento que en el calentamiento. Los picos exotérmicos indican una transición a un estado de más baja energía, mientras los endotérmicos indican un proceso de desorden similar a la de fusión de un líquido<sup>34</sup>. Los compuestos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$  y  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  presentan resultados cualitativamente similares a los observados para el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (véase anexo A4).

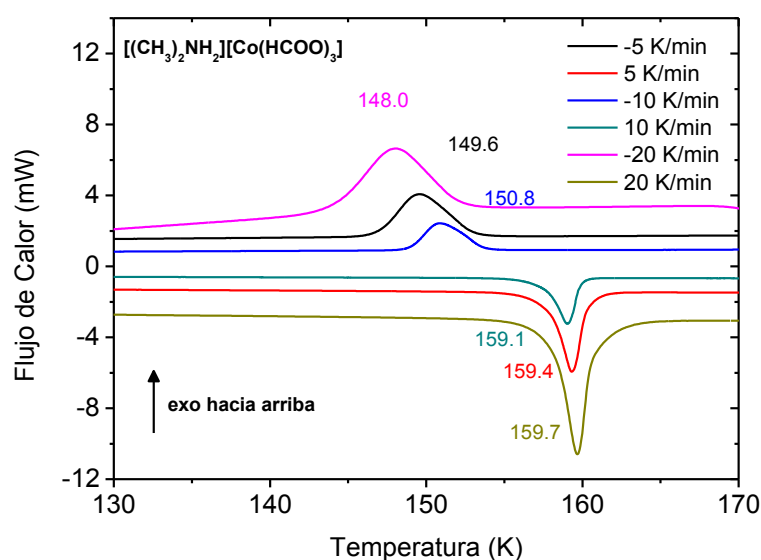


Figura 2.4.47. Curvas de DSC para el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ .

Como los estudios de DSC descritos en la bibliografía<sup>12,22</sup> para el compuesto de referencia,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ , no eran tan completos (no se habían medido calentando y enfriando ni a diferentes velocidades) decidimos prepararlo<sup>12</sup> y completar su caracterización mediante DSC para compararlo con el resto de la serie. En la Figura 2.4.48 podemos ver los resultados obtenidos. Si los comparamos con los obtenidos para el compuesto de  $\text{Co}^{+2}$  observamos pequeñas diferencias, la principal es que las formas de los picos endotérmicos y exotérmicos son muy parecidas, lo que indica mecanismos muy similares de cambio de fase en los procesos de calentamiento y enfriamiento.

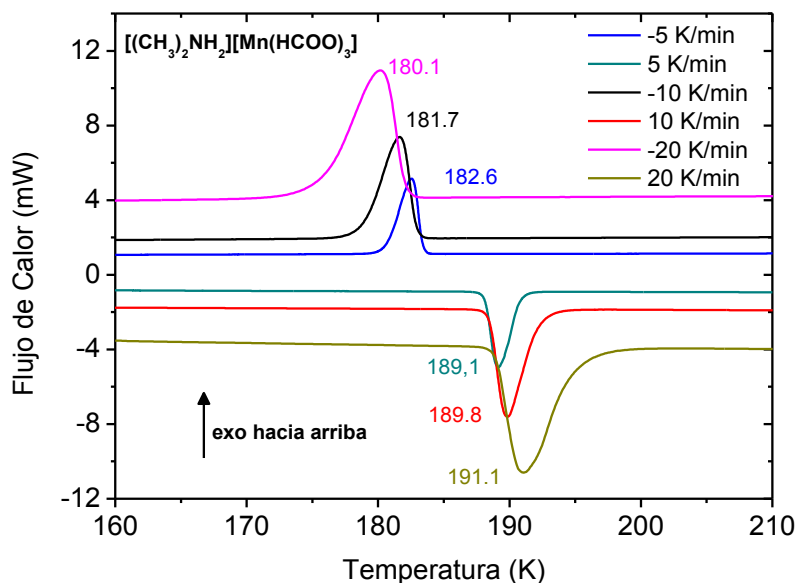


Figura 2.4.48. Curvas de DSC para el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ .

En la Tabla 2.4.13 recogemos las temperaturas de transición para el proceso exotérmico (enfriamiento) de los compuestos descritos en este apartado comparadas con la del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ , descrito en el apartado 2.4.1.3, y con los del compuesto de referencia  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ . También indicamos el cambio de entropía en la transición y el valor que obtuvimos para N calculado a partir de la expresión que describimos en el apartado 2.4.1.3.

$$\Delta S = k \ln \left( \frac{n_2}{n_1} \right)^{N_A} = R \ln \left( \frac{n_2}{n_1} \right) = R \ln N$$

Tabla 2.4.13. Temperatura de la transición y valor calculado de N a partir de los datos de DSC.

M <sup>+2</sup>	Velocidad (K/min)	T <sub>max</sub> (K)	ΔS (J/mol·K)	N
<b>Mg<sup>+2</sup></b>	10	263	4.311	1.765
<b>Mn<sup>+2</sup></b>	10	181	9.438	3.112
<b>Co<sup>+2</sup></b>	10	150	6.563	2.202
<b>Ni<sup>+2</sup></b>	10	170	7.628	2.503
<b>Zn<sup>+2</sup></b>	10	154	8.967	2.940

Los resultados muestran diversos valores para N que van desde el más pequeño de 1.8 para el  $[(CH_3)_2NH_2][Mg(HCOO)_3]$  hasta el mayor de 3.1 para el  $[(CH_3)_2NH_2][Mn(HCOO)_3]$ . Podemos ver como el compuesto con una temperatura de transición mayor es el que muestra también el valor de N más pequeño, siendo esta la única relación que hemos encontrado entre la temperatura de la transición y el valor de N. El compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Mg(HCOO)_3]$  muestra picos con una forma similar al calentar y al enfriar, al igual que ocurría en el caso del  $[(CH_3)_2NH_2][Mn(HCOO)_3]$ .

Si comparamos estos datos con los descritos en la bibliografía<sup>22,23</sup>, podemos ver que existe una diferencia considerable. Así por ejemplo, en la primera transición descrita, la del  $[(CH_3)_2NH_2][Zn(HCOO)_3]$  los valores obtenidos para ΔS fueron de de 1.1 J/mol·K. y para el  $[(CH_3)_2NH_2][Mn(HCOO)_3]$  fueron de 0.9 J/mol·K. Esto nos indica que los valores obtenidos para ΔS pueden estar influenciados por las condiciones experimentales en las que se han llevado a cabo (velocidad de enfriamiento-calentamiento, equipo de medida,...).

En el análisis de DSC del  $[(CH_3)_2NH_2][Fe(HCOO)_3]$  observamos diversos picos en torno a la temperatura de 151 K, como podemos ver en la Figura 2.4.49, lo que nos hace pensar en una transición estructural más compleja que en el resto de la serie. Sin embargo, no podemos descartar que este comportamiento sea debido a la inestabilidad de esta muestra debido a su tendencia a la oxidación.

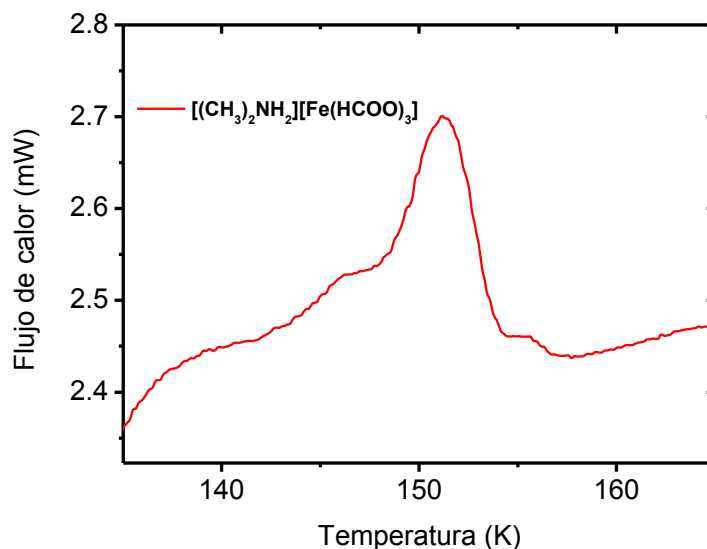


Figura 2.4.49. Resultados de DSC en función de la temperatura obtenidos enfriando la muestra  $[(CH_3)_2NH_2][Fe(HCOO)_3]$  a 10 K/min.

#### Análisis termogravimétrico

Para evaluar la estabilidad térmica de los formiatos de fórmula  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ , estudiamos la evolución de su peso en función de la temperatura bajo atmósfera de nitrógeno. Aunque el análisis termogravimétrico de los formiatos en los que  $M = Mn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  y  $Co^{+2}$  aparece descrito en la bibliografía<sup>3</sup>, en esta tesis hemos completado el análisis para toda la serie y además hemos utilizado las técnicas de IR con transformada de Fourier para identificar las especies volátiles que se desprenden por descomposición térmica durante el proceso, y de difracción de rayos X de polvo para identificar las especies cristalinas formadas.

Hemos agrupado los compuestos que presentan un proceso de descomposición térmica similar, quedando de este modo, los siguientes subgrupos:

- $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$   $M = Zn^{+2}$  y  $Mn^{+2}$
- $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$   $M = Ni^{+2}$  y  $Cu^{+2}$

- $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  M=  $Co^{+2}$
- $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  M=  $Cd^{+2}$

No ha sido posible estudiar el formiato de  $Fe^{+2}$  ya que este compuesto presenta una marcada inestabilidad de cara a la oxidación, hecho que queda evidenciado con un cambio de color de la muestra de verde a marrón a las pocas horas de entrar en contacto con el aire.

- $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  M=  $Zn^{+2}$  y  $Mn^{+2}$

Los datos de ATG (Figura 2.4.50) indican que ambos compuestos experimentan un proceso de descomposición térmica similar al observado en el formiato  $[(CH_3)_2NH_2][Mg(HCOO)_3]$  (apartado 2.4.1.3).

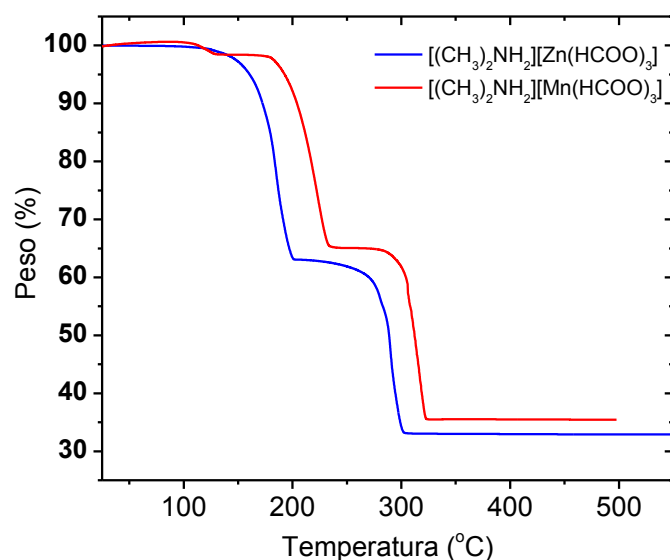


Figura 2.4.50 Datos de ATG de los compuestos  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  M=  $Zn^{+2}$  y  $Mn^{+2}$ .

En el caso del compuesto de  $Mn^{+2}$  vemos que hay una pérdida de peso de 2.25% entre 100 °C y 127 °C que podría corresponderse con la pérdida de moléculas de agua adheridas a la superficie de la muestra y que por tanto están débilmente unidas al formiato y se pierden con facilidad. El compuesto de  $Mn^{+2}$  es estable hasta una temperatura aproximada de 170 °C y el de  $Zn^{+2}$  hasta aproximadamente 110 °C.

A partir de dichas temperaturas, los compuestos se descomponen en dos etapas alcanzándose la descomposición total de los mismos a 323 °C en el caso de  $Mn^{+2}$  y a 302 °C para el compuesto de  $Zn^{+2}$ .

A modo representativo, mostramos en la Figura 2.4.51 los espectros IR de los gases que se eliminan al calentar el compuesto de  $Zn^{+2}$  a 162 °C (primera etapa de descomposición) y 291 °C (segunda etapa de descomposición). En dichos espectros podemos ver que en la primera etapa se pierden moléculas de  $(CH_3)_2NH$  y  $HCOOH$  y en la segunda se eliminan  $CO_2$ ,  $CO$  y  $HCOOH$ .

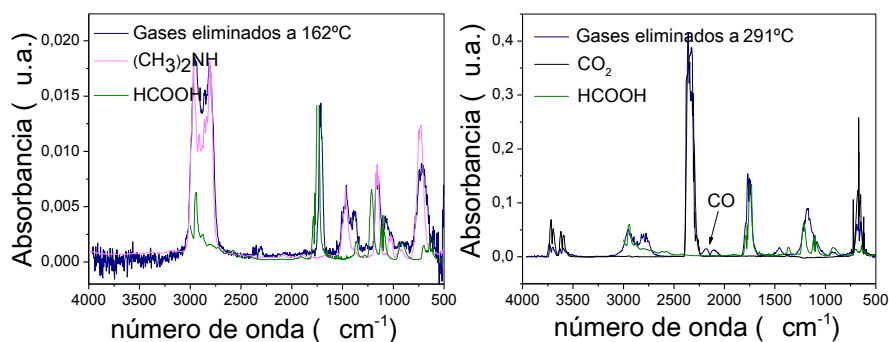


Figura 2.4.51. Espectros IR de los gases eliminados durante la descomposición térmica de  $[(CH_3)_2NH_2][Zn(HCOO)_3]$  comparados con espectros de referencia<sup>16</sup>.

Además, hemos identificado los productos cristalinos finales de la descomposición de los formiatos. En la Figura 2.4.52 presentamos el difractograma del residuo obtenido tras calentar el  $[(CH_3)_2NH_2][Mn(HCOO)_3]$  hasta 500 °C. Para ambos formiatos se obtienen los respectivos óxidos de fórmula  $MO$  ( $M = Mn^{+2}$  y  $Zn^{+2}$ ) como residuo cristalino final.

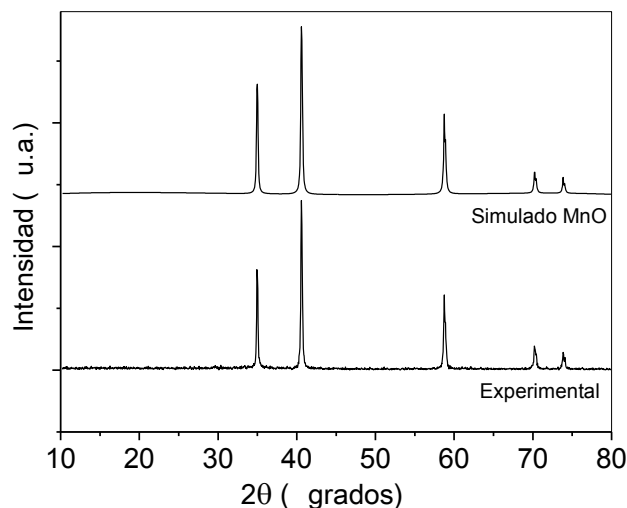
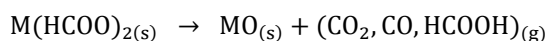


Figura 2.4.52. Difractograma del residuo obtenido tras calentar  $[(CH_3)_2NH_2][Mn(HCOO)_3]$  hasta  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , comparado con el simulado para el MnO.

En base a los resultados obtenidos, proponemos un mecanismo en el que la primera etapa de descomposición se corresponde con la eliminación de la amina  $(CH_3)_2NH$  y  $HCOOH$ , que da lugar a una especie intermedia con fórmula general  $M(HCOO)_2$ . En cuanto a la segunda etapa, consideramos que es debida a la descomposición del compuesto  $M(HCOO)_2$  mediante la eliminación de  $CO_2/CO$  y  $HCOOH$  dando como productos finales, los óxidos MO correspondientes.



Nuestros resultados difieren de los previamente publicados<sup>3,4</sup> para el compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Mn(HCOO)_3]$  donde proponen como productos finales  $Mn_3O_4$  o  $Mn_2O_3$ , posiblemente debido a que la atmósfera utilizada en la bibliografía fuese ligeramente oxidante.

En la Tabla 2.4.14 mostramos los intervalos de temperatura a los que observamos las respectivas pérdidas de peso para estos compuestos, así



como las calculadas en base a este mecanismo.

Tabla 2.4.14. Resumen de resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico de  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$   $\text{M} = \text{Mn}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ .

M	1ª etapa			2ª etapa		
	Intervalo de $T^a$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	% peso experimental	% peso calculado	Intervalo de $T^a$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	% peso experimental	% peso calculado
$\text{Mn}^{+2}$	T.A.-225	35.65	38.60	225-323	29.6	31.36
$\text{Zn}^{+2}$	T.A.- 200	37.2	36.54	200-302	29.6	30.03

•  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$   $\text{M} = \text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+2}$

En la gráfica de ATG de los formiatos de  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+2}$  (Figura 2.4.53) podemos ver que el compuesto de  $\text{Cu}^{+2}$  es estable hasta una temperatura aproximada de  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  y el de  $\text{Ni}^{+2}$  hasta aproximadamente  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A diferencia de los compuestos de  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}$ , los formiatos de  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+2}$  presentan una única pérdida de peso, alcanzando la descomposición total a  $235\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivamente

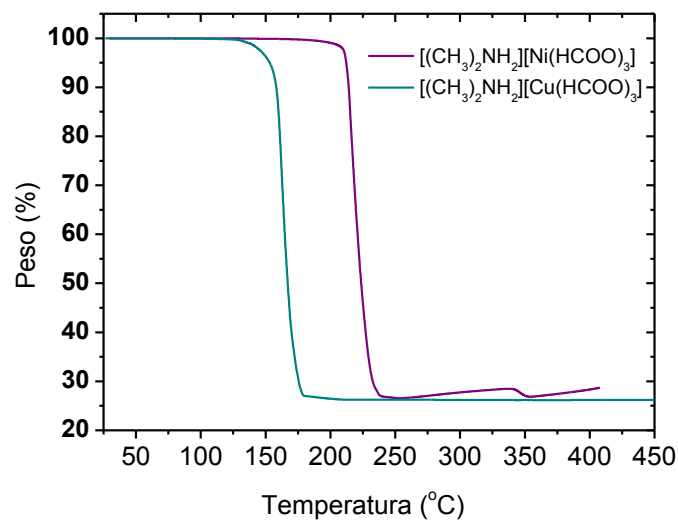


Figura 2.4.53. Datos de ATG de los compuestos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$   $\text{M} = \text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+2}$ .

En la Figura 2.4.54 aparecen representados los espectros IR de los gases eliminados durante el proceso de descomposición térmica del formiato de  $Cu^{+2}$ , a las temperaturas de 142 °C y 171 °C. Podemos ver que al principio del proceso de descomposición (142 °C) se pierden moléculas de  $(CH_3)_2NH$ ,  $H_2O$  y  $CO_2$ ; y a una temperatura próxima a la de descomposición total (171 °C) se pierde mayoritariamente  $CO_2$  aunque siguen eliminándose moléculas de  $(CH_3)_2NH$ .

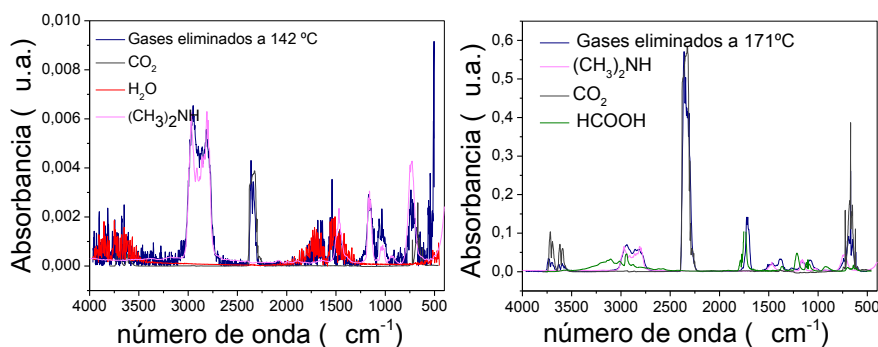


Figura 2.4.54. Espectros IR de los gases eliminados durante la descomposición térmica de  $[(CH_3)_2NH_2][Cu(HCOO)_3]$  comparados con espectros de referencia<sup>16</sup>.

Los difractogramas de rayos X de polvo cristalino de los residuos obtenidos tras calentar los formiatos de  $Ni^{+2}$  y  $Cu^{+2}$  hasta su descomposición total muestran que se obtienen  $Cu$  y  $Ni$  metálicos como productos finales, a modo representativo en la Figura 2.4.55 presentamos el difractograma de la muestra obtenida tras calentar hasta 400 °C el formiato de  $Ni^{+2}$ .

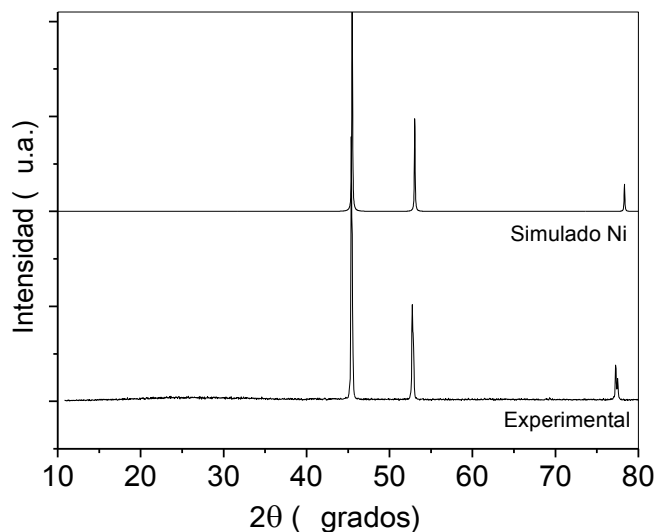
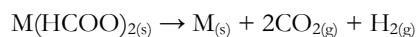


Figura 2.4.55. Difractograma del residuo obtenido tras calentar  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$  hasta  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , comparado con el simulado para Ni.

Asumimos que al igual que en los casos anteriores ( $\text{M} = \text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}$ ), se forma la especie  $\text{M}(\text{HCOO})_2$ , pero en el caso del  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+2}$ , esta especie se descompone a medida que se va formando. Encontramos en la bibliografía varios estudios<sup>35-37</sup> sobre la estabilidad de estas especies de fórmula  $\text{M}(\text{HCOO})_2$  ( $\text{M}: \text{Ni}^{+2}, \text{Cu}^{+2}$ ) cuya descomposición térmica evoluciona hasta la reducción de  $\text{M}^{+2}$  a  $\text{M}^0$ , proceso en el que se desprenden como productos gaseosos  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ .



Los resultados obtenidos para el compuesto de  $\text{Ni}^{+2}$  difieren de los previamente reportados por Gao *et al.* para este compuesto<sup>3</sup>, en dicho trabajo observaban un proceso de descomposición térmica similar al presentado por los formiatos de  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}$ , es decir, en dos etapas y proponían como producto final una mezcla:  $\text{NiO} + \text{Ni} + \text{C}$ . La diferencia

puede deberse a la presencia de un agente oxidante en los resultados previamente publicados

En la Tabla 2.4.14 mostramos los intervalos de temperatura a los que observamos las respectivas pérdidas de peso para estos compuestos así como las calculadas en base a este mecanismo.

Tabla 2.4.15 Resumen de resultados obtenidos del análisis termogravimétrico para  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  M=  $Cu^{+2}$  y  $Ni^{+2}$ .

Metal	Intervalo de temperatura ( $^{\circ}C$ )	% peso experimental	% peso calculado
<b>Cu<sup>+2</sup></b>	T.A.-180	73.00	74.21
<b>Ni<sup>+2</sup></b>	T.A.-235	73.74	74.03

- $[(CH_3)_2NH_2][Co(HCOO)_3]$

La curva de ATG del compuesto de  $Co^{+2}$  (Figura 2.4.56) muestra una primera pérdida de peso entre  $100 - 145^{\circ}C$  que posiblemente sea debida a agua adsorbida, es decir, que está débilmente unida al compuesto y se pierde con facilidad. Este formiato es estable hasta aproximadamente  $177^{\circ}C$  y a partir de esta temperatura presenta un proceso de descomposición en dos etapas, menos marcadas que para el caso de los formiatos de  $Mn^{+2}$  y  $Zn^{+2}$ .

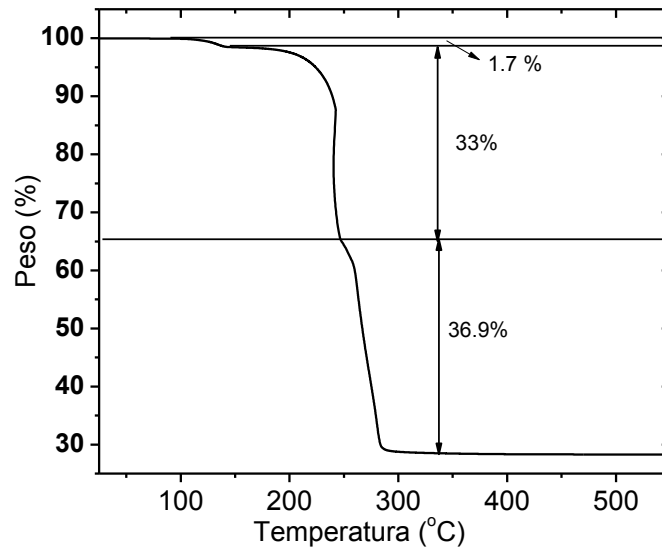


Figura 2.4.56. Datos de ATG del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$

A modo representativo, la Figura 2.4.57 muestra los espectros IR de los gases eliminados a tres temperaturas distintas, 110 °C, 208 °C y 265 °C. A 110 °C vemos que solo se está perdiendo agua, que como comentamos antes, podría encontrarse adsorbida y perderse con facilidad; a 208 °C además de agua, se pierden  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  y  $\text{CO}_2$ ; y a 265 °C se elimina principalmente  $\text{CO}_2$ , aunque siguen habiendo trazas de  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ .

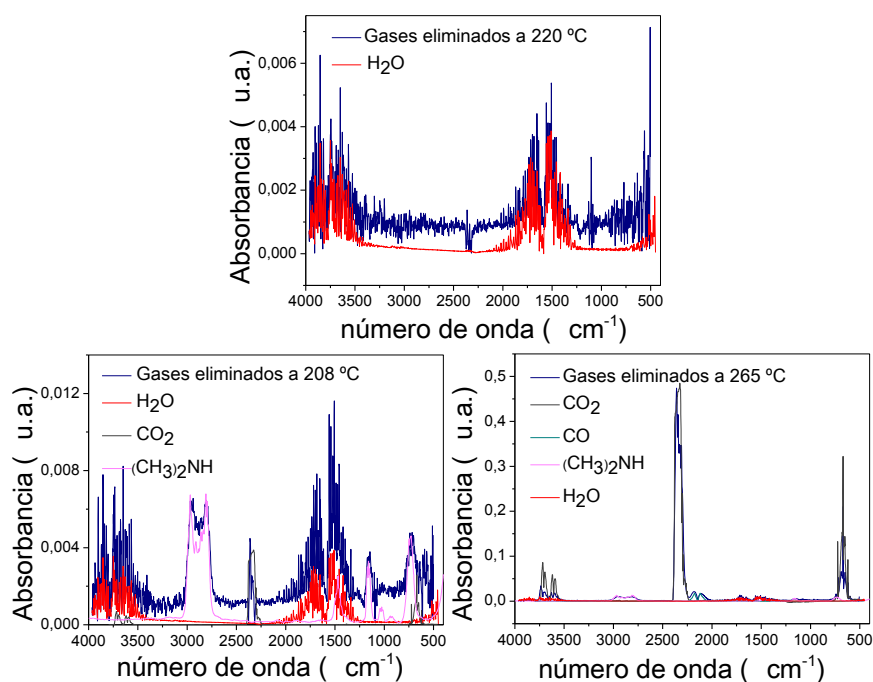


Figura 2.4.57. Espectros IR de los gases eliminados durante la descomposición térmica de  $[(CH_3)_2NH_2][Co(HCOO)_3]$  comparados con espectros de referencia<sup>16</sup>.

En la Figura 2.4.58 presentamos el difractograma de la muestra obtenida tras calentar hasta 550 °C el formiato de Co<sup>+2</sup>, dicho difractograma muestra que se obtiene una mezcla de CoO + Co como producto final, resultado que coincide con el previamente publicado para este formiato<sup>3</sup>.

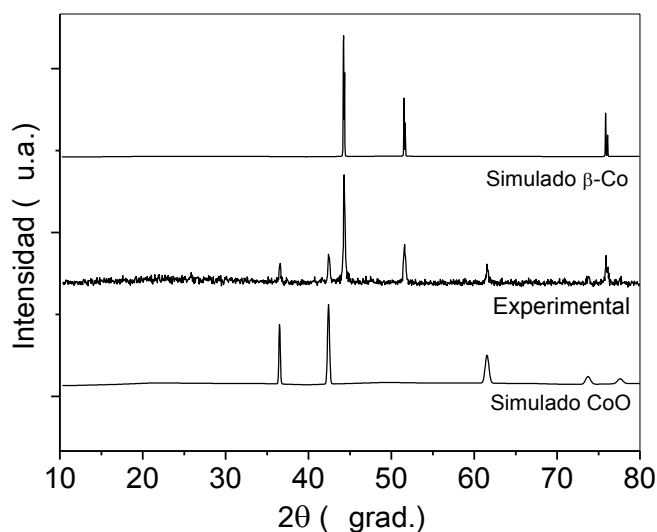
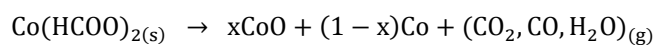


Figura 2.4.58. Difractograma del residuo obtenido tras calentar  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  hasta  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , comparado con los simulados para  $\text{CoO}$  y  $\text{Co}$ .

El proceso de descomposición térmica del formiato de cobalto parece ser un caso intermedio entre los dos anteriormente descritos. Por una parte vemos un proceso de descomposición en dos etapas, similar al observado para los formiatos de  $\text{Mn}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ , aunque menos marcado que para estos últimos. Por otra parte, al igual que para los formiatos de  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+2}$ , vemos que no todo el dimetilamonio  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$  se elimina en la primera etapa de descomposición como dimetilamina, tal y como revela el espectro IR de los gases eliminados a  $265\text{ }^\circ\text{C}$ .

Proponemos las siguientes expresiones como posible mecanismo de descomposición para el formiato de  $\text{Co}^{+2}$ :



En la Tabla 2.4.14 mostramos los intervalos de temperatura a los que observamos las respectivas pérdidas de peso para estos compuestos así como las calculadas en base a este mecanismo.

Tabla 2.4.16. Resumen de resultados obtenidos del análisis termogravimétrico para  $[(CH_3)_2NH_2][Co(HCOO)_3]$ .

etapas	Intervalo de temperatura (°C)	% peso experimental	% peso calculado
primera	T.A. - 247	34.36	37.95
segunda	247 – 295	36.98	33.39

- $[(CH_3)_2NH_2][Cd(HCOO)_3]$

Como podemos ver en la Figura 2.4.59, el proceso de descomposición térmica del formiato de  $Cd^{+2}$  difiere considerablemente del observado con respecto al resto de compuestos aquí estudiados. Dicho formiato es estable hasta 100 °C, a partir de esta temperatura su descomposición transcurre en 4 etapas, alcanzando la descomposición total a 470 °C.



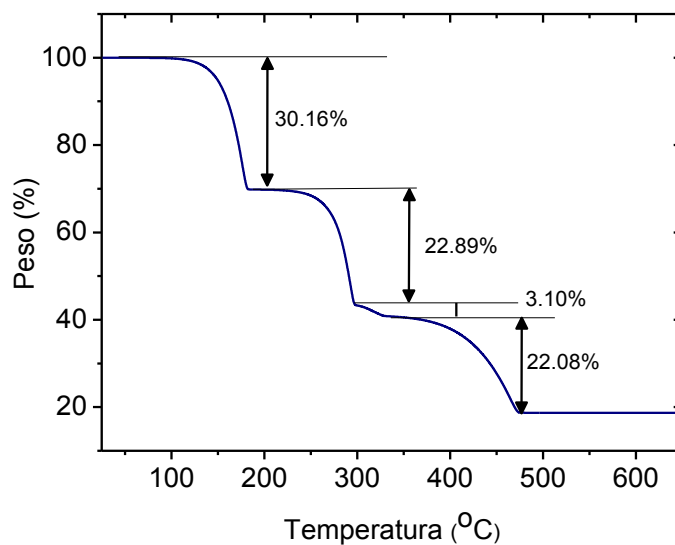


Figura 2.4.59. Datos de ATG del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$ .

En la Figura 2.4.60 presentamos los espectros IR de las especies que se desprenden en el proceso de descomposición. A  $143^\circ\text{C}$ , temperatura incluida en el intervalo de la primera etapa, se desprende  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{HCOOH}$ . A  $274$  y  $318^\circ\text{C}$  dentro de los intervalos de la segunda y tercera pérdida, vemos los productos esperados de la descomposición del *framework*:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; y a una temperatura próxima a la de descomposición final del formiato,  $460^\circ\text{C}$ , vemos que se eliminan fundamentalmente  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

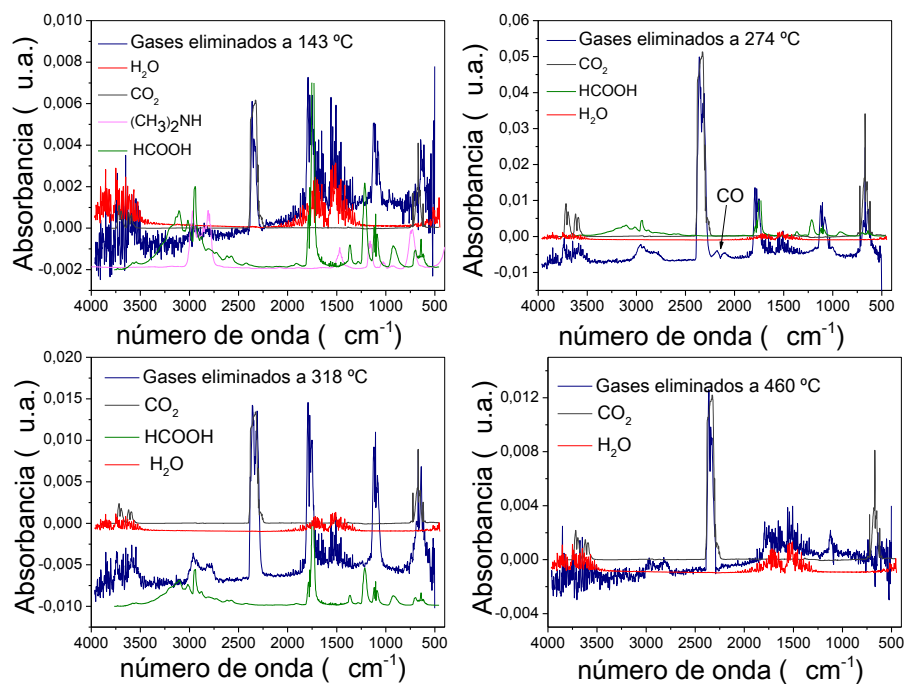


Figura 2.4.60. Espectros IR de los gases eliminados durante la descomposición térmica de  $[(CH_3)_2NH_2][Cd(HCOO)_3]$  comparados con espectros de referencia<sup>16</sup>.

El difractograma de polvo cristalino del residuo obtenido tras calentar la muestra hasta 650 °C, Figura 2.4.61, muestra como producto final una mezcla de  $CdCO_3$  y  $CdO$ .

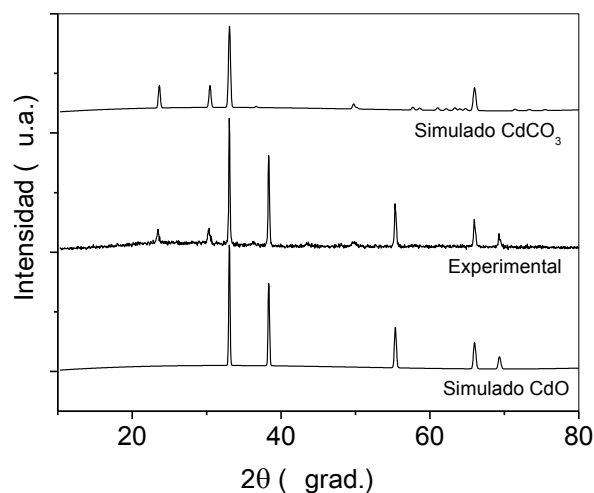
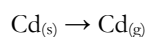
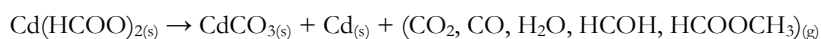


Figura 2.4.61. Difractograma del residuo obtenido tras calentar  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$  hasta  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , comparado con los simulados para  $\text{CdO}$  y  $\text{CdCO}_3$ .

Para este compuesto asumimos que al igual que ocurría con la descomposición térmica del resto de formiatos aquí estudiados, la primera pérdida de peso es debida a la eliminación de la dimetilamina  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  y un grupo formiato procedente de la descomposición del *framework*, dando lugar al compuesto  $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$ :



La evolución del proceso de descomposición térmica del  $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$  había sido previamente estudiada<sup>38</sup> y los tres procesos que en dicho trabajo se proponen se resumen a continuación:



Los espectros IR observados (Figura 2.4.60) coinciden con los procesos de descomposición anteriormente descritos. Sin embargo, en la tercera etapa vemos que no se ha descompuesto todo el  $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$  ya que siguen

apareciendo trazas de HCOOH, H<sub>2</sub>O; y a su vez, en la última etapa vemos que no se ha descompuesto todo el CdCO<sub>3</sub>, hecho que también confirmamos al obtener una mezcla de CdCO<sub>3</sub> y CdO como producto final.

En la Tabla 2.4.17 mostramos los intervalos de temperatura a los que observamos las respectivas pérdidas de peso para estos compuestos así como las calculadas en base a este mecanismo.

Tabla 2.4.17 Resumen de resultados obtenidos del análisis termogravimétrico para  $[(CH_3)_2NH_2][Cd(HCOO)_3]$

etapas	Intervalo de temperatura (°C)	% peso experimental	% peso calculado
primera	100 - 180	30.16	31.04
segunda	180 - 296	25.89	24.54
tercera	296 - 329	3.10	4.50
cuarta	329 - 470	22.08	26.80

---

#### 2.4.2.4. Propiedades dieléctricas

---

Para el estudio de las propiedades dieléctricas hemos decidido separar los compuestos  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  en dos grupos; en el primero presentamos los compuestos en los que M= Fe<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> y Zn<sup>+2</sup> cuya transición dieléctrica ya había sido descrita por otros autores<sup>22,23</sup>, aunque únicamente a altas frecuencias; y en el segundo grupo los compuestos en los que M= Cu<sup>+2</sup> y Cd<sup>+2</sup>, cuyas propiedades dieléctricas no se habían estudiado hasta el momento.

- $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  con M= Fe<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> y Zn<sup>+2</sup>

Desde la Figura 2.4.62 hasta la 2.4.65 presentamos la respuesta de la constante dieléctrica ( $\epsilon'_r$ ) en función de la temperatura, medida a distintas frecuencias, para M= Fe<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> y Zn<sup>+2</sup> respectivamente. En estas figuras aparece representada, mediante una línea punteada, la temperatura de la transición de fase observada en DSC (apartado 2.4.2.3).

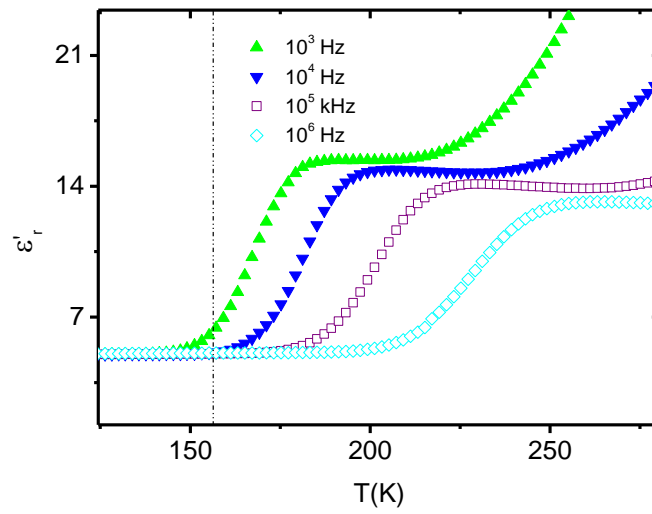


Figura 2.4.62. Constante dieléctrica  $\epsilon'_r$  en función de la temperatura medida a distintas frecuencias para el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$ .

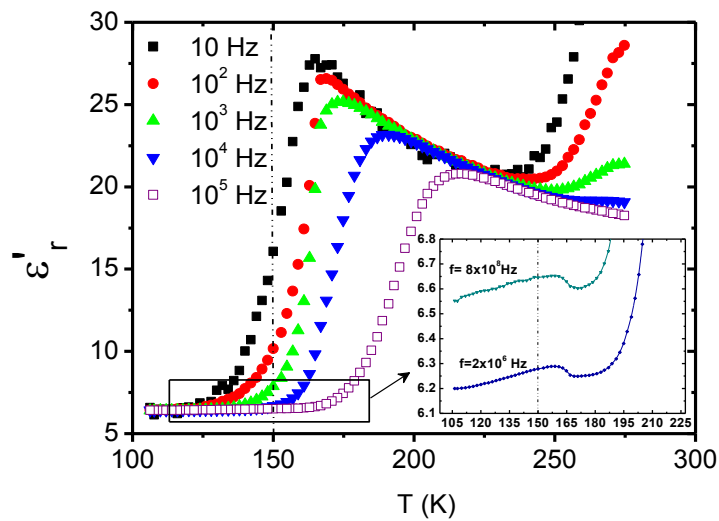


Figura 2.4.63. Constante dieléctrica  $\epsilon'_r$  en función de la temperatura medida a distintas frecuencias para el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ .

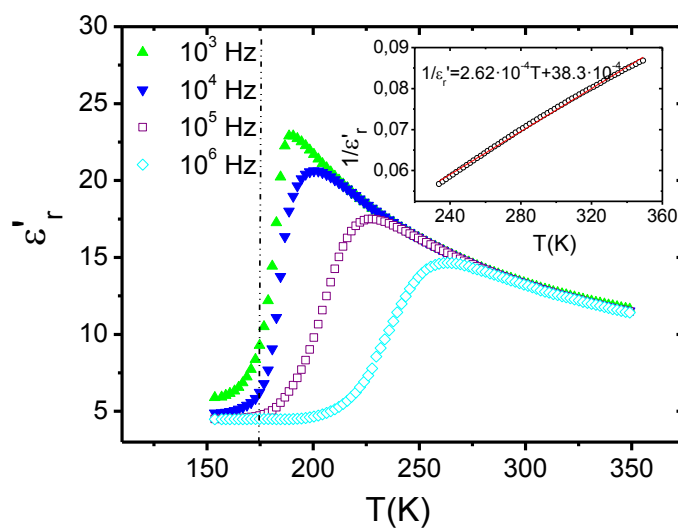


Figura 2.4.64. Constante dieléctrica  $\epsilon'_r$  en función de la temperatura medida a distintas frecuencias para el  $[(CH_3)_2NH_2][Ni(HCOO)_3]$ . Detalle: inversa de la constante dieléctrica en función de la temperatura y su ajuste a la ley de Curie-Weiss para una frecuencia de  $10^6$  Hz.

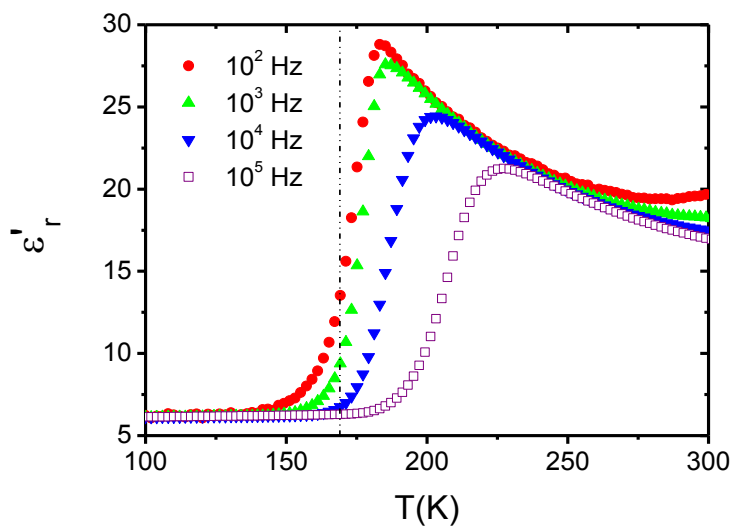


Figura 2.4.65. Constante dieléctrica  $\epsilon'_r$  en función de la temperatura medida a distintas frecuencias para el  $[(CH_3)_2NH_2][Zn(HCOO)_3]$ .

En la representación de  $\epsilon'_r(T)$  de los diversos formiatos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ , podemos ver que el valor de la constante dieléctrica permanece constante (con valores entre 6 y 8), independientemente de la frecuencia, desde bajas temperaturas hasta 130 K para  $\text{M} = \text{Co}^{+2}$ , 150 K para  $\text{M} = \text{Fe}^{+2}$  y 160 K para  $\text{M} = \text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ . A partir de esta temperatura los valores de la constante dieléctrica presentan un incremento brusco, que depende de la frecuencia, alcanzando a bajas frecuencias valores entre 15 y 30 en torno a 169 K para  $\text{M} = \text{Co}^{+2}$ , 188 K para  $\text{M} = \text{Ni}^{+2}$ , 183 K para  $\text{M} = \text{Zn}^{+2}$  y 185 K para  $\text{M} = \text{Fe}^{+2}$ . Este máximo se desplaza a temperaturas superiores al aumentar la frecuencia de medida, y a partir del mismo, los valores de la constante dieléctrica disminuyen lentamente.

En el caso de los formiatos de  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+2}$  observamos que a temperaturas superiores a 250 K ( $\text{M} = \text{Co}^{+2}$ ) y 200 K ( $\text{M} = \text{Fe}^{+2}$ ), los valores de la constante dieléctrica aumentan y presentan una fuerte dependencia con la frecuencia. Además, en el intervalo de temperaturas donde aparece la transición según los resultados de DSC para el formiato de  $\text{Co}^{+2}$  (detalle Figura 2.4.63) y  $\text{Ni}^{+2}$ , hemos detectado un máximo local en  $\epsilon'_r(T)$ , que es independiente de la frecuencia.

### Espectroscopia de impedancias

Para evaluar si el comportamiento dieléctrico observado próximo a temperatura ambiente es intrínseco de los formiatos estudiados o se debe a factores extrínsecos, como por ejemplo, la presencia de disolvente en la superficie de los mismos, hemos hecho un estudio de espectroscopia de impedancias. En la Figura 2.4.66 presentamos el diagrama de impedancia compleja que hemos obtenido para el compuesto de  $\text{Ni}^{+2}$  a 297 K (el de  $\text{Zn}^{+2}$  presenta similares resultados) y en la Figura 2.4.67 el diagrama de impedancia compleja de  $\text{Co}^{+2}$  a 295 K (el de  $\text{Fe}^{+2}$  presenta una gráfica similar).

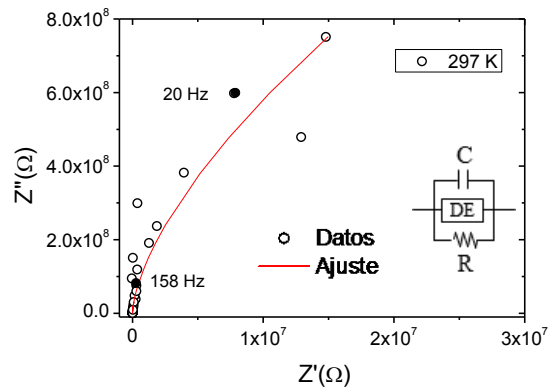


Figura 2.4.66. Diagrama de impedancia compleja para  $[(CH_3)_2NH_2][Ni(HCOO)_3]$  a 297 K y su correspondiente ajusta a un circuito equivalente.

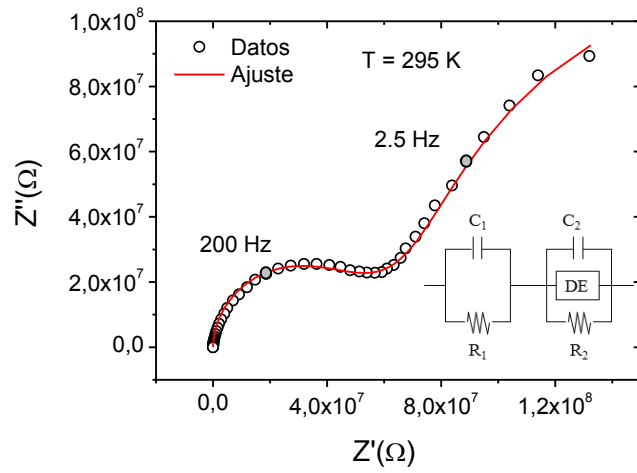


Figura 2.4.67. Diagrama de impedancia compleja para  $[(CH_3)_2NH_2][Co(HCOO)_3]$  a 297 K y su correspondiente ajusta a un circuito equivalente.



El diagrama de impedancia compleja para el formiato de  $\text{Ni}^{+2}$  (Figura 2.4.66), muestra un único arco que se puede ajustar empleando un circuito equivalente que contenga tres elementos conectados en paralelo: una resistencia  $R$  y una capacidad  $C$ , que son independientes de la frecuencia, junto con un elemento distribuido  $DE$ , que depende de la frecuencia. Como este arco tiende al cero y el orden de magnitud de la capacidad obtenida es de pF en este intervalo de temperaturas y frecuencias, únicamente estamos observando la respuesta intrínseca del material.

En el caso del formiato de  $\text{Co}^{+2}$  (Figura 2.4.67) el diagrama de impedancia compleja muestra dos arcos que se pueden ajustar mediante un circuito equivalente que consiste en dos elementos RC conectados en serie, siendo uno de ellos independiente de la frecuencia,  $R_1C_1$ , y que se correspondería con la respuesta asociada a los efectos extrínsecos, mientras que el otro representaría la respuesta intrínseca del material. Los efectos extrínsecos explicarían por tanto la respuesta dieléctrica observada a temperaturas superiores de 250 K en este compuesto.

### **Estudio de los fenómenos de relajación dieléctrica**

Para explicar los fenómenos de relajación que presentan estos compuestos, reflejados en la fuerte dependencia del máximo de la constante dieléctrica con la frecuencia, hemos utilizado el modelo de Debye.

El modelo de Debye hace uso de premisas muy sencillas para explicar el comportamiento de un dipolo eléctrico en función de la frecuencia aplicada, teniendo en cuenta únicamente el mecanismo de polarización orientacional, y en donde las contribuciones debidas a los mecanismos de polarización iónica y electrónica son constantes. A bajas frecuencias el dipolo sigue libremente el campo eléctrico aplicado y por tanto se observan valores elevados de la permitividad dieléctrica; a medida que aumenta la frecuencia, el dipolo sigue con dificultad el campo eléctrico, disminuyendo los valores de la permitividad; a campos altos, el dipolo es incapaz de seguir el campo eléctrico aplicado presentando la permitividad dieléctrica valores bajos.

La dependencia de  $\epsilon_r'(\omega)$  con la frecuencia en el modelo de Debye viene

---

caracterizado por un tiempo de relajación  $\tau$  según la siguiente expresión:

$$\varepsilon'_r(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$

donde:

- $\varepsilon_\infty$  es la permitividad dieléctrica a una frecuencia muy elevada,
- $\varepsilon_s$  es la permitividad dieléctrica estática (a baja frecuencia),
- $\tau$  es el tiempo de relajación.
- $\omega$  es la frecuencia.

A modo representativo, en la Figura 2.4.68 presentamos la variación de la constante dieléctrica del formiato  $[(CH_3)_2NH_2][Zn(HCOO)_3]$  en función de la frecuencia a una temperatura de 191 K. Podemos observar que los valores experimentales se ajustan adecuadamente al modelo de Debye, obteniéndose los siguientes parámetros del ajuste:

- $\varepsilon_\infty = 6.1$
- $\varepsilon_s = 27.8$
- $\tau = 10^{-5}$  s

Los valores de permitividad dieléctrica en función de la frecuencia de los formiatos en los que  $M = Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  se ajustan al modelo de Debye de forma similar al formiato de  $Zn^{+2}$ .

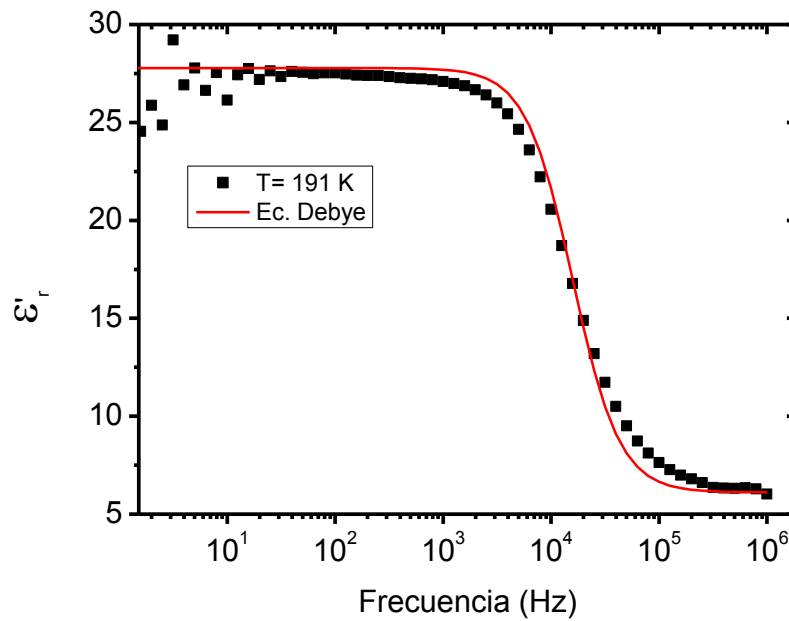


Figura 2.4.68 Valores experimentales de la constante dieléctrica obtenidos a diferentes frecuencias a una temperatura de 191 K para el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  representados como puntos negros y ajuste tipo Debye representado como línea roja.

#### Resumen de los resultados obtenidos en la caracterización dieléctrica

El comportamiento dieléctrico de los formiatos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  con  $\text{M} = \text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+2}$ , muestra un perfil en forma de  $\lambda$  propio de transiciones ferroeléctricas. Además, el hecho de que la temperatura a la que aparece el máximo de la constante dieléctrica se desplace en función de la frecuencia es debido a fenómenos de relajación dieléctrica, tal y como comprobamos con el ajuste de los datos experimentales al modelo de Debye de estos compuestos. Este comportamiento es característico de los relaxores, que como se describió en el apartado 2.4.1.5, son un tipo de materiales ferroeléctricos.

La respuesta dieléctrica observada a partir del máximo de la constante dieléctrica para los compuestos de  $Ni^{+2}$  y  $Zn^{+2}$  presenta un comportamiento tipo Curie-Weiss característico de materiales paraeléctricos, en el que la constante dieléctrica disminuye ligeramente con la temperatura. A modo de ejemplo aparece representado en el detalle de la Figura 2.4.64 el ajuste de los datos a la ecuación de Curie-Weiss para el formiato de  $Ni^{+2}$ , donde podemos ver que entre 240 y 350 K la representación de  $1/\epsilon_r'$  frente a la temperatura se ajusta a una línea recta.

Por otro lado, el análisis de impedancias confirma que la transición dieléctrica se debe a fenómenos intrínsecos. Sin embargo, a temperaturas próximas a la ambiental, los resultados arrojados por el estudio de espectroscopia de impedancias para los formiatos de  $Co^{+2}$  y de  $Fe^{+2}$  muestran que la respuesta dieléctrica observada, aumento de  $\epsilon_r'$  con la temperatura, es debida a fenómenos extrínsecos, tales como la presencia de disolvente adsorbido en la superficie del material.

- $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$   $M = Cu^{+2}$  y  $Cd^{+2}$

En las Figura 2.4.69 y Figura 2.4.70 presentamos las medidas de  $\epsilon_r'$  en función de la temperatura para los formiatos de  $Cu^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  respectivamente.

En el caso del formiato de  $Cu^{+2}$  (Figura 2.4.69) presentamos los datos de la zona más significativa, comprendida entre 250 K y 350 K, aunque realizamos las medidas entre 100 y 400 K. Entre 100 K y 290 K los valores de la constante dieléctrica permanecen constantes ( $\epsilon_r' \approx 6$ ) independientemente de la frecuencia. A partir de 290 K y hasta 330 K observamos un incremento progresivo de la constante dieléctrica que depende ligeramente de la frecuencia, alcanzándose valores al final de este intervalo entre 6 ( $\nu=10^5$  Hz) y 70 ( $\nu=10$  Hz); finalmente, en el intervalo comprendido entre 330 K y 350 K se observa un aumento brusco de  $\epsilon_r'$ , cuyos valores siguen dependiendo de la frecuencia de medida, presentando un máximo en torno a 340 K, con un valor aproximado de 130 para una frecuencia de 10 Hz, para posteriormente estabilizarse.

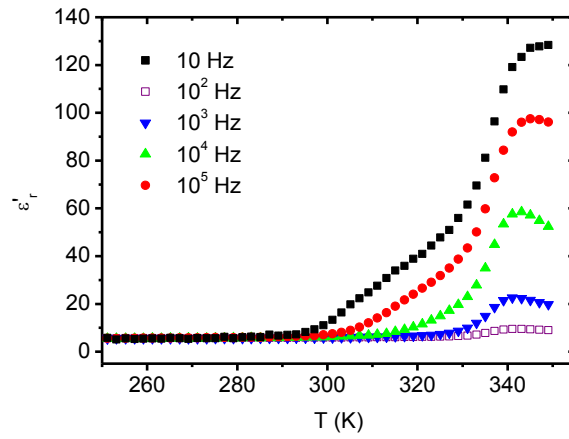


Figura 2.4.69. Constante dieléctrica  $\epsilon'_r$  en función de la temperatura medida a distintas frecuencias para  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ .

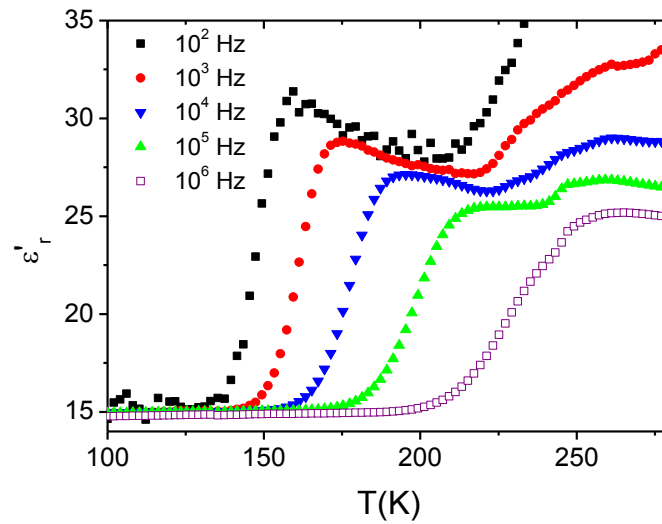


Figura 2.4.70. Constante dieléctrica  $\epsilon'_r$  en función de la temperatura medida a distintas frecuencias para  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$ .

Para el formiato de  $Cd^{+2}$  (Figura 2.4.70), podemos ver que entre 100 K y 140 K, los valores de la constante dieléctrica son bajos ( $\epsilon' \approx 15$ ) e independientes de la frecuencia de medida. Entre 140 K y 250 K, los valores de la constante dieléctrica presentan un incremento brusco, que depende fuertemente de la frecuencia, alcanzando a 160 K un valor de 30 para una frecuencia de 100 Hz y que se desplaza a temperaturas superiores al aumentar la frecuencia de medida. A partir de la temperatura a la que se observa el máximo, vemos que los valores de la constante dieléctrica aumentan.

### Espectroscopia de impedancias

En la Figura 2.4.71 presentamos el diagrama de impedancia compleja obtenido para el formiato de  $Cu^{+2}$  a una temperatura de 340 K. En dicha representación aparecen dos arcos (detalle Figura 2.4.71): un arco grande, obtenido a bajas frecuencias, que se puede ajustar con un elemento  $R_1C_1$  sumado a un arco pequeño, obtenido a altas frecuencias y que se puede ajustar con un nuevo circuito equivalente  $R_2C_2$  asociado en paralelo con un elemento DE.

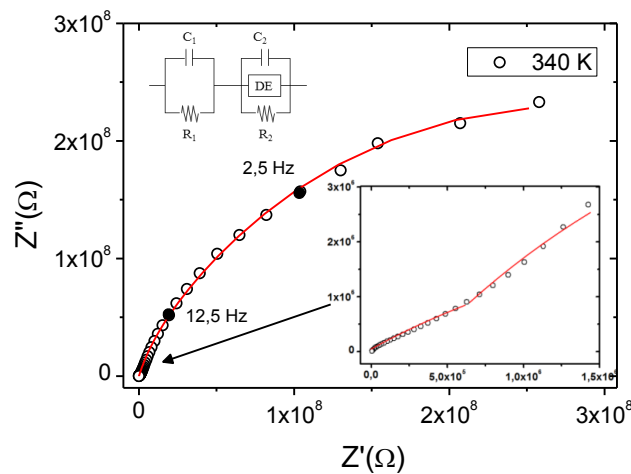


Figura 2.4.71. Diagrama de impedancia compleja para  $[(CH_3)_2NH_2][Cu(HCOO)_3]$  a 340 K y su correspondiente ajuste a un circuito equivalente.

El análisis de los espectros de impedancias para el formiato de  $\text{Cd}^{+2}$  arrojó resultados muy similares a los descritos para el de  $\text{Co}^{+2}$ , un aumento de la constante dieléctrica próximo a temperatura ambiente provocado por fenómenos extrínsecos del material.

### **Resumen de los resultados obtenidos para la caracterización dieléctrica**

En el formiato de  $\text{Cu}^{+2}$ , tal y como comentamos en el apartado de caracterización estructural (2.4.2.3), el catión dimetilamonio está ordenado en la cavidad del MOF. Esta característica nos hizo pensar que el  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  podría presentar una transición dieléctrica a alta temperatura debida al desorden molecular del catión dimetilamonio inducido por la agitación térmica, al igual que hemos observado en el resto de la serie de formiatos; sin embargo, tal y como confirmamos con el estudio de espectroscopia de impedancias para este compuesto, la respuesta dieléctrica que observamos es debida a efectos extrínsecos del material, como podrían ser fenómenos de conducción.

El formiato  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$  muestra un perfil dieléctrico en forma de  $\lambda$  propio de transiciones ferroeléctricas, similar al observado en los compuestos en los que  $M = \text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ . Al igual que en dichos formiatos, el máximo de la constante dieléctrica para el  $\text{Cd}^{+2}$  se desplaza en función de la frecuencia, lo que indica que este compuesto también presenta fenómenos de relajación dieléctrica.

A alta temperatura, la respuesta dieléctrica observada en el formiato de  $\text{Cd}^{+2}$  es debida a efectos extrínsecos, principalmente la presencia de disolvente adsorbido en la superficie de la muestra, similar a lo observado para el caso del  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$  y  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ .

Por último, una característica única del formiato de  $\text{Cd}^{+2}$  es que no presenta un máximo en DSC (por lo que no aparece ninguna línea punteada en la Figura 2.4.70), hecho que será abordado en la discusión, apartado 2.4.2.6.

### 2.4.2.5. Propiedades magnéticas

---

Hemos llevado a cabo el estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos de la serie  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  en los que  $\text{M}^{2+}=\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , para profundizar en la comprensión de su comportamiento magnético, previamente estudiado por diversos autores<sup>3,4,22,27</sup>. Hemos obtenido resultados novedosos que se describirán a continuación.

Presentamos en primer lugar los resultados obtenidos para los formiatos en los que  $\text{M}^{2+}=\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  y de forma separada los obtenidos en el formiato de  $\text{Cu}^{2+}$ , ya que tal y como se comentó en el apartado 2.4.2.3, este compuesto presenta una estructura diferente a la del resto de formiatos estudiados, lo que afecta a sus propiedades magnéticas.

Realizamos las medidas entre 5 y 300 K usando muestras en polvo. El campo magnético utilizado fue de 100 Oe, en condiciones de enfriamiento sin campo magnético (*Zero Field Cooling* o ZFC) y con él (*Field Cooling* o FC).

- **$[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  ( $\text{M}=\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ )**

En la Figura 2.4.72 se representa la susceptibilidad magnética molar ( $\chi_m$ ) frente a la temperatura para estos compuestos medida bajo un campo magnético de 100 Oe y en condiciones de FC. En todos se observa un abrupto incremento de los valores de susceptibilidad al bajar la temperatura a partir de una determinada temperatura crítica, que varía con el metal; las temperaturas de esta transición magnética son 8.5 K ( $\text{Mn}^{2+}$ ), 20 K ( $\text{Fe}^{2+}$ ), 14.9 K ( $\text{Co}^{2+}$ ) y 35.6 K ( $\text{Ni}^{2+}$ ). Este incremento de la susceptibilidad se debe a la aparición de orden magnético a largo alcance en estos formiatos.

La forma de estas gráficas indican que estamos ante compuestos que presentan una transición a un orden ferromagnético. Además los bajos valores de susceptibilidad son un indicativo claro de que estamos ante compuestos que presentan ferromagnetismo débil (WF de sus siglas en inglés *Weak Ferromagnetism*).

Las temperaturas de las respectivas transiciones coinciden con las encontradas en la bibliografía<sup>3,4,22,27</sup> para estos compuestos.



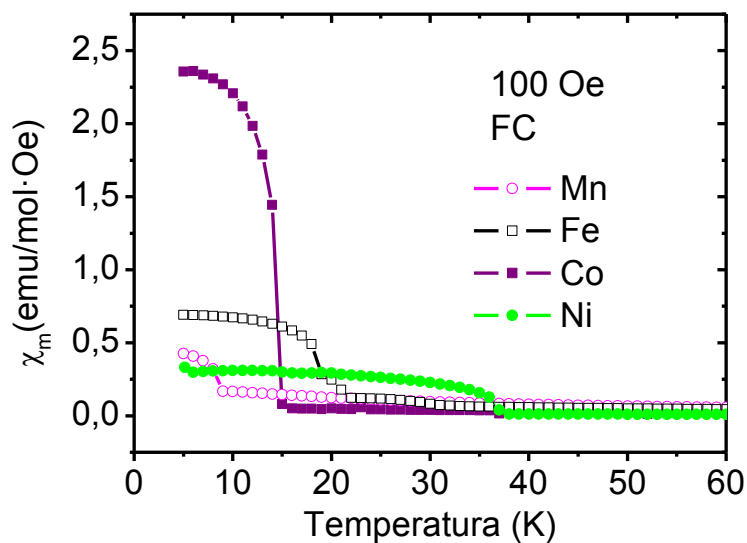


Figura 2.4.72 Susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura para la serie de compuestos  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$  medida para un campo de 100 Oe y FC. Para el compuesto de  $\text{M}=\text{Co}^{2+}$  los valores se han dividido por 3.

En el caso del compuesto  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{Fe}(\text{HCOO})_3$ , debemos indicar que estos datos deben de ser interpretados con cautela, ya que este compuesto presenta una marcada inestabilidad de cara a la oxidación tal y como se comentó en el apartado 2.4.2.3 donde se describe su ATG. Así en este caso se puede observar dos aumentos de la susceptibilidad magnética a  $T=20$  K (el más intenso) y un pequeño hombro a  $T=30$  K.

Como se puede ver en la Figura 2.4.73 la susceptibilidad magnética de estos compuestos a temperaturas superiores a la de la transición magnética obedece la ley de Curie-Weiss:

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{C}{(T - \theta)}$$

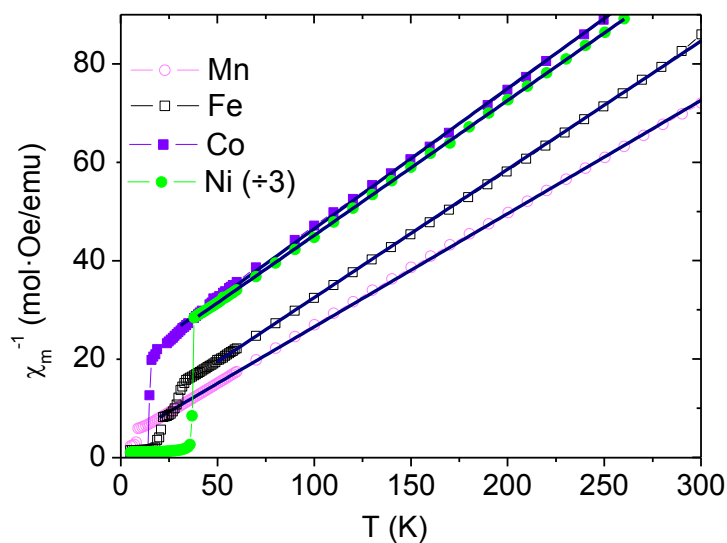


Figura 2.4.73. Inversa de de  $\chi_m$  frente a la temperatura y ajuste de los datos a la ley de Curie-Weiss para la serie  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ .

En la Tabla 2.4.18 se recogen los resultados de los ajuste a ley de Curie-Weiss. Para todos los compuestos se observa un valor negativo de la constante de Weiss, indicando la presencia de acoplamientos antiferromagnéticos entre los cationes metálicos.

Tabla 2.4.18. Resumen de los resultados obtenidos en el ajuste de Curie-Weiss de la serie  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ .

Compuesto	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>	<b>Ni<sup>2+</sup></b>
Rango de ajuste C-W	<b>20-300 K</b>	<b>50-300 K</b>	<b>25-300 K</b>	<b>40-300 K</b>
$T_N$ (K)	8.5	20.0	14.9	35.6
$\theta$ (K)	-15.8	-24.7	-59.3	-64.5
$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ ) (experimental)	5.90	5.54	5.27	3.12
$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ ) (teórico) <sup>(1)</sup>	5.92	4.90	3.88	2.83

<sup>(1)</sup>Nota: Los valores han sido calculados mediante la ecuación:  $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}$

Los valores de los momentos magnéticos obtenidos en estos ajustes son próximos a los esperados para estos cationes metálicos, en los que únicamente se tiene en cuenta la contribución de espín al momento magnético total. La única excepción es el compuesto de cobalto. Esta diferencia puede deberse a un fuerte acoplamiento de los momentos magnéticos espín-orbita<sup>39</sup> de los iones  $\text{Co}^{2+}$ .

Para evaluar las interacciones de intercambio de estos compuestos se emplearon dos modelos diferentes, ambos desarrollados para compuestos antiferromagnéticos de Heisenberg con red cúbica simple, y que ya habían sido empleados en la bibliografía con este mismo fin<sup>3,4,40</sup>. Para cada compuesto la elección de un modelo u otro dependió de la bondad del ajuste obtenido. Para los compuestos de  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , hemos estudiado la susceptibilidad magnética en base al modelo desarrollado por Rushbrooke y Wood<sup>41</sup> con el Hamiltoniano  $H = -2J \sum_{(i,j)} S_i \cdot S_j$ , donde  $S_i$  y  $S_j$  son los operadores de momento de espín electrónico.

$$\chi = \frac{35 N \mu_B^2 g^2}{12 k T} \left( 1 + \sum_{n=1}^6 C_n x^n \right)$$

Con  $x = \frac{J}{kT}$  y  $C_1=35$   $C_2=221.67$   $C_3=608.22$   $C_4=26049.66$   $C_5=210986$   $C_6=8014980$ .

Siendo  $N$  el número de Avogadro,  $\mu_B$  el magnetón de Bohr,  $k$  la constante de Boltzmann,  $g$  el factor giromagnético y  $J$  la constante de acoplamiento magnético.

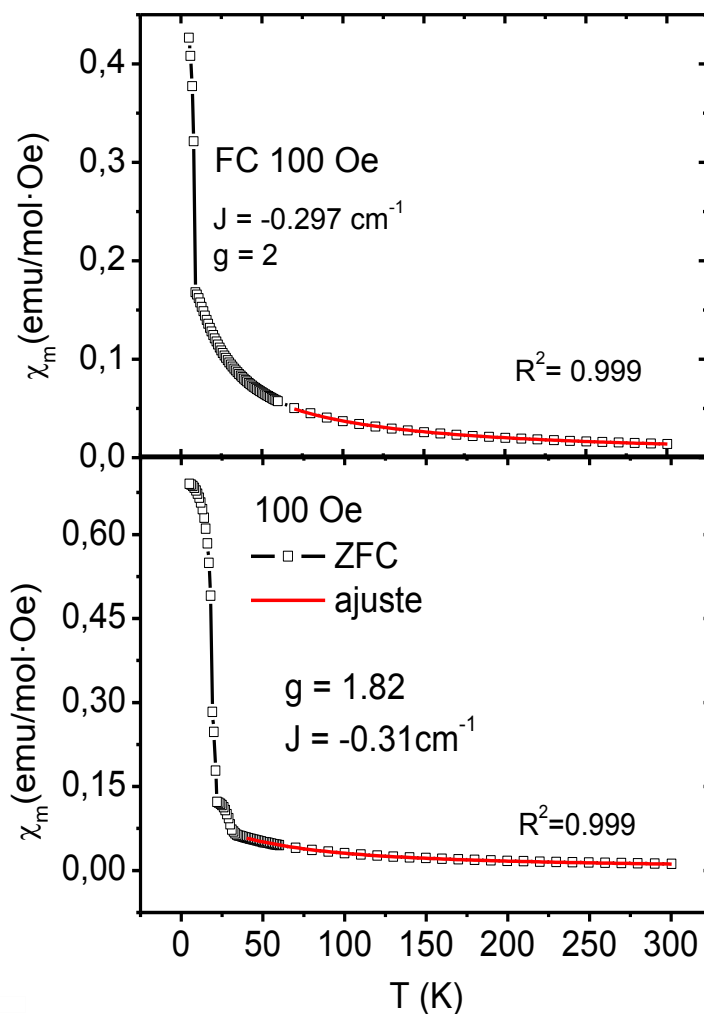


Figura 2.4.74. Representación de  $\chi_m$  frente a  $T$  y ajuste de los datos al modelo de Rushbrooke and Wood<sup>41</sup> para los compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  en los que  $M = Mn^{2+}$  (a) y  $Fe^{2+}$  (b).

En la Figura 2.4.74 se muestra el ajuste de los datos experimentales de  $\chi_m$  frente a  $T$  al modelo de Rushbrooke and Wood<sup>41</sup> para los compuestos  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  en los que  $M = Mn^{2+}$  (a) y  $Fe^{2+}$  (b).

Para evaluar las interacciones de intercambio magnético de los compuestos

de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  hemos utilizado el modelo desarrollado por Lines<sup>42</sup> para una red cúbica simple:

$$\chi_m T = \frac{Ng^2\beta^2 S(S+1)}{3k} \left[ 1 - \sum_{i=1}^{10} B_i (-x)^i \right]$$

$$x = \frac{JS(S+1)}{kT}$$

Donde  $\mathbf{N}$ ,  $\mu_B$ ,  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{g}$  y  $\mathbf{J}$  tienen el mismo significado que en el modelo de Rushbrooke y Wood,  $\mathbf{S}$  es el número cuántico de espín, y  $\mathbf{B}_1$ - $\mathbf{B}_{10}$  son los coeficientes de Lines para una red cúbica simple:  $\mathbf{B}_1=2$ ;  $\mathbf{B}_2=-3.3333$ ,  $\mathbf{B}_3=5.3333$ ;  $\mathbf{B}_4=-8.2222$ ;  $\mathbf{B}_5=12.4444$ ;  $\mathbf{B}_6=-18.4856$ ;  $\mathbf{B}_7=27.1276$ ;  $\mathbf{B}_8=-39.3772$ ;  $\mathbf{B}_9=56.6914$  y  $\mathbf{B}_{10}=-81.026$ .

En la Figura 2.4.75 se muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo de Lines<sup>42</sup> para los compuestos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  en los que  $\text{M}=\text{Co}^{2+}$ (a) y  $\text{Ni}^{2+}$  (b).

La Tabla 2.4.19 recoge los principales resultados obtenidos de los ajustes. Podemos ver que los datos experimentales se ajustan muy bien a los modelos propuestos, tal y como queda reflejado en la bondad de los ajustes. Los valores negativos obtenidos para las constantes de acoplamiento magnético  $\mathbf{J}$  confirman el acoplamiento antiferromagnético de los cationes metálicos en la red tridimensional; y están en concordancia con los observados para formiatos que presentan un *framework* similar<sup>40</sup>. Los valores calculados para  $\mathbf{g}$  son los esperados pues se encuentran próximos a 2 excepto para el  $\text{Co}^{2+}$ , que presenta un valor de 2.730 debido al fuerte acoplamiento espín-orbita.

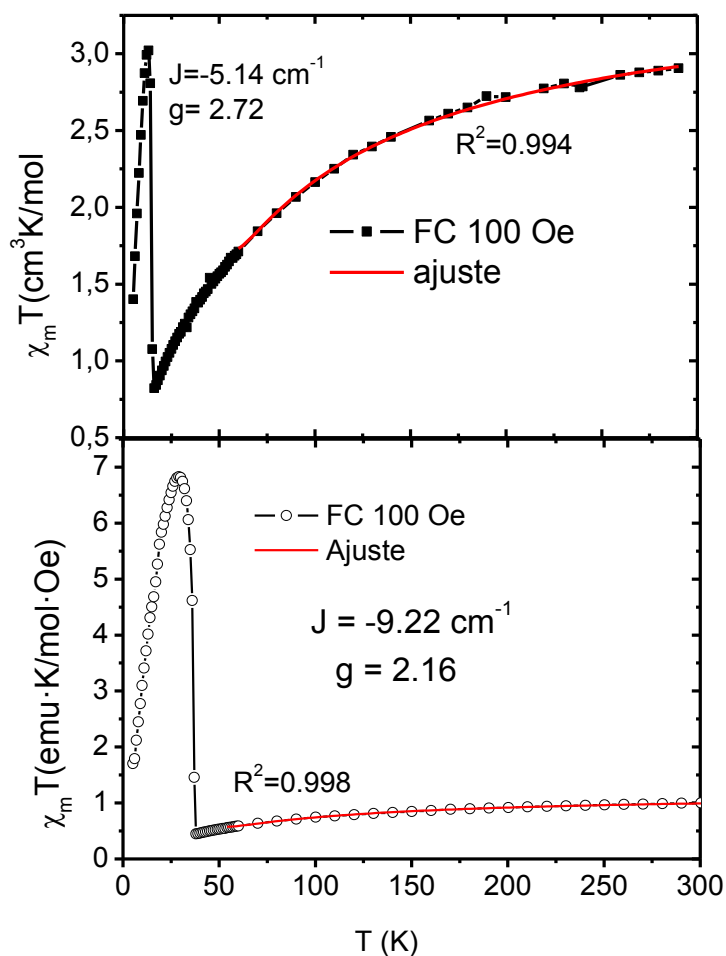


Figura 2.4.75. Representación de  $\chi_m \cdot T$  frente a  $T$  y ajuste de los datos al modelo de Lines<sup>42</sup> para los compuestos  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  en los que  $M = Co^{2+}$  (a) y  $Ni^{2+}$  (b).

Tabla 2.4.19. Resumen de los resultados obtenidos a partir de los ajustes realizados en la serie  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ .

Compuesto	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$
<b>J (<math>cm^{-1}</math>)</b>	-0.297 <sup>(1)</sup>	-0.252 <sup>(1)</sup>	-5.14 <sup>(2)</sup>	-9.23 <sup>(2)</sup>
<b>Factor g</b>	2.000	1.913	2.730	2.166
<b>Bondad del ajuste (<math>R^2</math>)</b>	0.999	0.999	0.994	0.998

Nota: Los valores de  $J$  han sido calculados usando los modelos de Rushbrooke-Wood(1) y Lines(2).

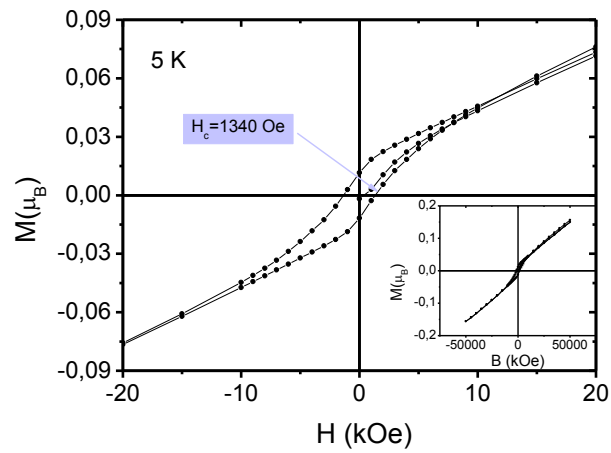


Figura 2.4.76. Ciclo de histéresis de magnetización ( $M$ ) frente a campo aplicado ( $H$ ) a 5 K para el compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Co(HCOO)_3]$ .

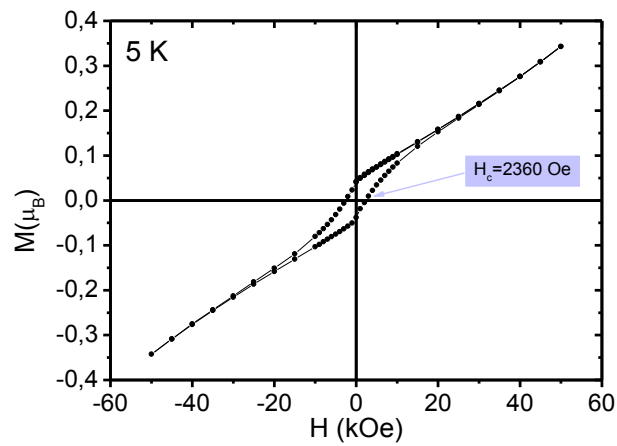


Figura 2.4.77 Ciclo de histéresis de magnetización ( $M$ ) frente a campo aplicado ( $H$ ) a 5 K para el compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Ni(HCOO)_3]$ .

La existencia de ferromagnetismo débil se confirmó midiendo los ciclos de histéresis de los cuatro compuestos. A modo de ejemplo, podemos ver los ciclos de histéresis obtenidos para los compuestos  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$   $M= Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  a 5 K en la Figura 2.4.76 y la Figura 2.4.77 respectivamente. Como se puede observar la magnetización que presentan es pequeña y el ciclo de histéresis no llega a saturar en el rango de medida, lo cual puede ser un indicativo de un comportamiento de WF.

Los valores negativos de la constante de Weiss y de la constante de acoplamiento magnético indican la presencia de interacciones AFM entre los cationes metálicos. Sin embargo, las curvas de susceptibilidad molar frente a temperatura y los ciclos de histéresis indican un comportamiento ferromagnético. Todos estos datos en su conjunto señalan que estamos ante compuestos que presentan WF.

Hasta ahora el comportamiento que hemos descrito coincide con la información encontrada en la bibliografía. Sin embargo, tal y como podemos ver en las figuras de 2.4.78 a 2.4.80, cuando los compuestos  $[(CH_3)_2NH_2][Fe(HCOO)_3]$ ,  $[(CH_3)_2NH_2][Co(HCOO)_3]$  y  $[(CH_3)_2NH_2][Ni(HCOO)_3]$  son enfriados sin campo (ZFC) y se mide su susceptibilidad bajo un campo magnético débil (100 Oe),  $\chi_m(T)$  muestra valores negativos por debajo de la temperatura de transición de orden magnético.



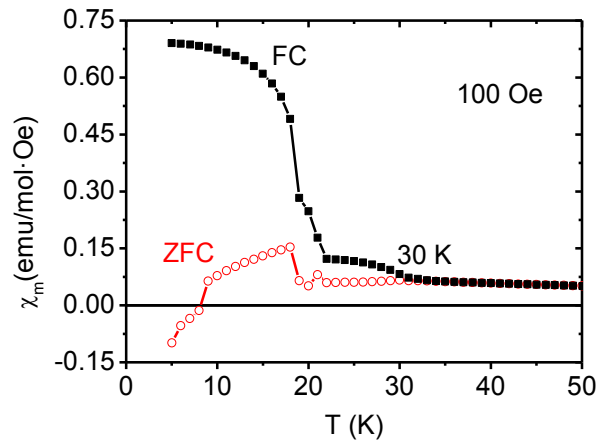


Figura 2.4.78. Susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura para el compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Fe(HCOO)]$  medida para un campo de 100 Oe.

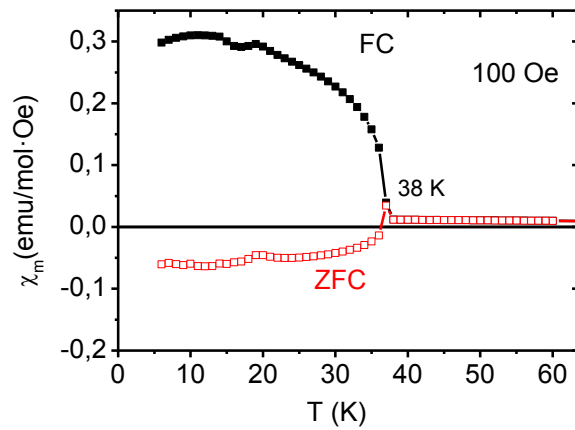


Figura 2.4.79. Susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura para el compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Ni(HCOO)]$  medida para un campo de 100 Oe.

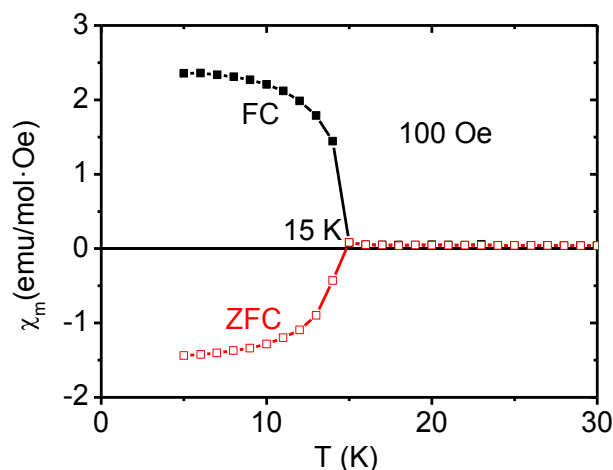


Figura 2.4.80. Susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura para el compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Co(HCOO)_3]$  medida para un campo de 100 Oe.

Estos resultados son relevantes dado que no encontramos una descripción previa de un comportamiento similar en este tipo de formiatos. Este tipo de comportamiento magnético es inusual y sorprendente, pues los valores negativos de la susceptibilidad son propios de compuestos diamagnéticos y ferrimagnéticos. La presencia de cationes con electrones desapareados descarta el diamagnetismo, mientras la idéntica naturaleza de todos los cationes descarta el ferrimagnetismo. Por lo tanto es necesario hacer un análisis alternativo de la respuesta magnética observada, que presentaremos en el apartado 2.4.2.6.

- **$[NH_2(CH_3)_2]Cu(HCOO)_3$**

Tal y como podemos ver en la Figura 2.4.80, la evolución con la temperatura de la susceptibilidad bajo un campo de 1000 Oe de este compuesto muestra un máximo ancho en torno a 45 K y un incremento para  $T < 17$  K. Las medidas de ZFC/FC a campo bajo (100 Oe) muestran una ligera bifurcación a partir de los 35 K (véase el detalle en la figura 10.46). Estos valores son coherentes con los encontrados en la bibliografía<sup>30</sup>.

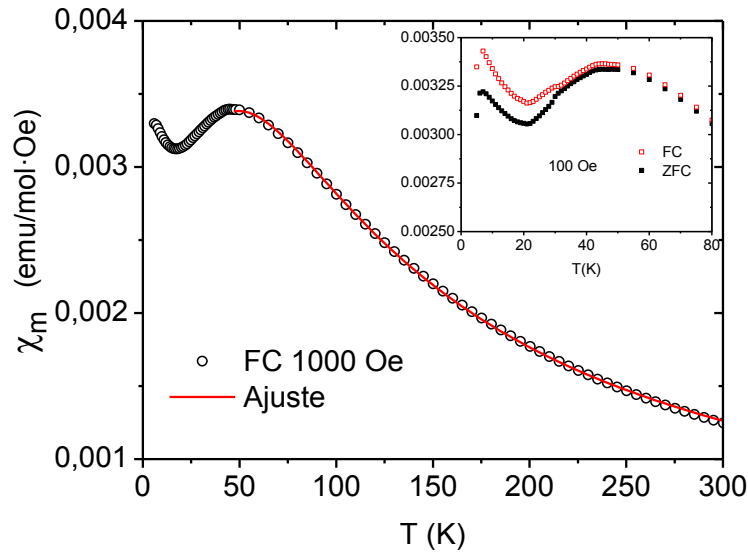


Figura 2.4.81. Datos de  $\chi_m$  frente a  $T$  para el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  y ajuste de los datos al modelo de Bonner y Fisher<sup>43</sup>.

El máximo observado a 45 K es un indicativo de que el compuesto presenta un ordenamiento cuasi unidimensional de los momentos magnéticos. Para evaluar la interacción de intercambio magnético de los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  ajustamos los datos de la susceptibilidad al modelo desarrollado por Bonner y Fisher<sup>43</sup> para cadenas unidimensionales y cuya ecuación describimos a continuación:

$$\chi_m = \frac{N\mu_B^2 g^2}{kT} \frac{0,25 + 0,074975x + 0,075325x^2}{1 + 0,9931x + 0,172135x^2 + 0,757825x^3}$$

$$\text{Con } X = \frac{|J|}{kT}$$

Donde  $N$  es la constante de Avogadro,  $\mu_B$  el magnetón de Bohr,  $g$  el factor giromagnético,  $k$  la constante de Boltzmann y  $J$  la constante de acoplamiento dentro de las cadenas.

Dicho ajuste, que podemos ver también en la Figura 2.4.81, nos permitió

estimar el valor de la constante de acoplamiento magnético, obteniendo un valor para  $J = -53.2 \text{ cm}^{-1}$  y para  $g = 2.17$ , muy cercanos a los valores obtenidos en la bibliografía<sup>30</sup> ( $J = -56 \text{ cm}^{-1}$  y  $g = 2.28$ ), por lo que podemos concluir el máximo a 45 K es debido a un ordenamiento antiferromagnético de los momentos en una de las dimensiones.

También podemos observar, en esta misma figura que a  $T=5 \text{ K}$  se produce una disminución de la susceptibilidad. Parece que el compuesto presenta una transición antiferromagnética tal y como se describe en la bibliografía<sup>30</sup>, que sin embargo no hemos podido caracterizar por encontrarse en el límite del rango de medida.

En el apartado siguiente (2.4.2.6) discutiremos la relación entre la estructura y las propiedades magnéticas para todos estos formiatos.

---

#### 2.4.2.6. *Discusión de resultados*

---

Como comentamos en el apartado 2.2, entre los objetivos que nos hemos marcado en esta parte de la tesis está profundizar en el estudio de la relación entre la estructura y el comportamiento dieléctrico y magnético de la serie de compuestos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ , de cara a una mejor comprensión del origen de dichas propiedades.

La estructura de estos MOF está formada por un *framework* más o menos flexible constituido por cationes metálicos unidos a través de aniones formiato que actúan como ligandos. El *framework* presenta un sistema de cavidades en cuyo interior se alojan cationes dimetilamonio (DMA), con los que forma enlaces de hidrógeno.

Tal y como podemos ver en la Figura 2.4.82, las propiedades dieléctricas y magnéticas tienen un origen diferente y se deben a dos subredes distintas. El origen de las propiedades dieléctricas de estos compuestos viene dado por la dinámica del catión DMA, que presenta un dipolo eléctrico. Mientras, el origen de las propiedades magnéticas, se debe al acoplamiento entre los espines de los cationes metálicos ( $M = \text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+2}$ ) dentro del *framework*. Por eso hemos decidido discutir las por separado.

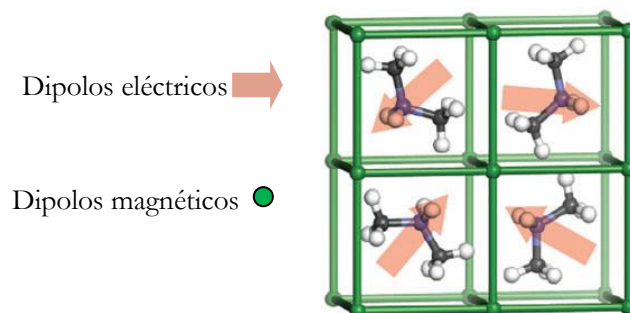


Figura 2.4.82 Representación esquemática de la estructura de compuestos tipo  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ , donde se puede ver la disposición de los dipolos eléctricos y magnéticos en dos subredes diferentes dentro de la estructura. Adaptado de la referencia<sup>44</sup>.

La naturaleza del catión metálico influye de manera decisiva en la estructura del *framework* y por lo tanto también en las propiedades dieléctricas y magnéticas observadas. Así el compuesto de  $\text{Cu}^{+2}$ , cuyo *framework* tiene una estructura diferente a la de los otros formiatos, presenta unas propiedades claramente distintas a las del resto de la serie. Por este motivo al analizar las propiedades dieléctricas y magnéticas discutiremos en primer lugar los resultados de los formiatos en los que  $\text{M} = \text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$  y de forma separada el comportamiento observado en el de  $\text{Cu}^{+2}$ .

### PROPIEDADES DIELECTRICAS

- $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ ,  $\text{M} = \text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$

Como se comentó en la introducción, Jain *et al.*<sup>22,23</sup> propusieron que la transición dieléctrica en los compuestos con  $\text{M} = \text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ , identificada como antiferroeléctrica, se debía a un ordenamiento de los átomos de hidrógeno que están formando los enlaces de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno del catión dimetilamonio y el anión formiato del *framework*. Por otra parte nuestro grupo de investigación ha propuesto un modelo para los compuestos de  $\text{Mn}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  en el cual la transición es debida al desorden dinámico (cambios en la movilidad y en la orientación) de los cationes DMA contenidos en las cavidades del *framework*<sup>12,21</sup>.

El estudio llevado a cabo en esta tesis de la serie de compuestos en los que  $M = Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  muestra que estos formiatos presentan una transición estructural provocada por fenómenos de orden-desorden dinámico de los cationes DMA, al igual que ocurría en los formiatos de  $Mn^{+2}$  y  $Mg^{+2}$  ref. 12,21,44. Esta transición estructural parece ser la responsable de las interesantes propiedades dieléctricas que hemos observado.

Para la discusión de los resultados vamos a tomar como punto de partida los dos compuestos que mejor se han caracterizado hasta este momento, aquellos en los que  $M = Mg^{+2}$  y  $Mn^{+2}$ .

En el compuesto de  $Mn^{+2}$  el catión DMA se encuentra rotando libremente en el interior de las cavidades de la perovskita, pero al enfriarlo por debajo de 185 K este movimiento de rotación se congela. El DMA se ordena de forma cooperativa debido a la formación de enlaces de hidrógeno más fuertes con el *framework*, que dan como resultado una transición estructural a un grupo espacial no centrosimétrico. La transición estructural, de primer orden, es brusca y ocurre en un corto intervalo de temperaturas, dando lugar a una transición dieléctrica brusca entre una fase paraeléctrica y otra ferroeléctrica.

El compuesto de  $Mg^{+2}$  muestra un comportamiento muy diferente al del  $Mn^{+2}$ . Como hemos visto en el apartado 2.4.3 el formiato de  $Mg^{+2}$  presenta una transición estructural de primer orden muy gradual que tiene lugar en un amplio intervalo de temperaturas (170 - 265 K) en el que coexisten las fases de alta y baja temperatura. Esta transición estructural tan progresiva provoca que la respuesta dieléctrica en función de la temperatura presente fenómenos de relajación que podemos relacionar con la coexistencia de regiones paraeléctricas y ferroeléctricas, tal y como ocurre en los relaxores.

Ahora centraremos nuestra atención en los resultados obtenidos para el resto de compuestos de la serie. En la Tabla 2.4.20 aparece resumido el comportamiento observado en los formiatos en los que  $M = Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  comparado con el de los compuestos que hemos tomado como referencia,  $M = Mg^{+2}$  y  $Mn^{+2}$ .

Tabla 2.4.20. Tabla resumen de los resultados obtenidos en el estudio de la transición de fase de la serie  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  con las diferentes técnicas utilizadas.

$\text{M}^{+2}$	Difracción de Rayos X		DSC	Raman	Análisis dieléctrico <sup>1</sup>
	Monocristal	Polvo f(T)			
$\text{Mg}^{+2}$	300 K.: R-3c 100 K: cristal maclado	T <sup>a</sup> amb.: R-3c Baja T <sup>a</sup> : Cc Cambio gradual	T <sub>c</sub> = 263 K N=1.77	300 K ≠ 100 K	T <sub>c</sub> = 259 K Relajación dieléctrica: Sí
$\text{Mn}^{+2}$	T <sup>a</sup> amb.: R-3c Baja T <sup>a</sup> : Cc	T <sup>a</sup> amb.: R-3c Baja T <sup>a</sup> : Cc Cambio brusco	T <sub>c</sub> =181 K N=3.11	300 K ≠ 100 K	T <sub>c</sub> = 190 K Relajación dieléctrica: No
$\text{Co}^{+2}$	T <sup>a</sup> amb.: R-3c Baja T <sup>a</sup> : superestructura R-3c	T <sup>a</sup> amb.: R-3c	T <sub>c</sub> = 150 K N=2.20 calentar ≠ enfriar	300 K = 100 K	T <sub>c</sub> = 169 K Relajación dieléctrica: Sí
$\text{Fe}^{+2}$	T <sup>a</sup> amb.: R-3c Baja T <sup>a</sup> : cristal maclado	T <sup>a</sup> amb.: R-3c	T <sub>c</sub> = 150 K	-	T <sub>c</sub> = 185 K Relajación dieléctrica: Sí
$\text{Ni}^{+2}$	T <sup>a</sup> amb.: R-3c Baja T <sup>a</sup> : cristal maclado	T <sup>a</sup> amb.: R-3c Baja T <sup>a</sup> : Cc Cambio brusco	T <sub>c</sub> = 170 K N=2.50 calentar ≠ enfriar	300 K ≠ 100 K	T <sub>c</sub> =188 K Relajación dieléctrica: Sí
$\text{Zn}^{+2}$	T <sup>a</sup> amb.: R-3c Baja T <sup>a</sup> : cristal maclado	T <sup>a</sup> amb.: R-3c	T <sub>c</sub> = 150 K N=2.94 calentar ≠ enfriar	300 K ≠ 100 K	T <sub>c</sub> = 183 K Relajación dieléctrica: Sí
$\text{Cd}^{+2}$	T <sup>a</sup> amb.: R-3c Baja T <sup>a</sup> : cristal maclado	T <sup>a</sup> amb.: R-3c	Transición no detectada	300 K = 100 K	T <sub>c</sub> = 159 K Relajación dieléctrica: Sí

<sup>1</sup>Se toma como T<sub>c</sub> el máximo local en los datos de constante dieléctrica frente a temperatura a una frecuencia de medida de 10<sup>5</sup> Hz.

Aunque los compuestos estudiados en este capítulo ( $M = Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}$  y  $Cd^{+2}$ ) presentan un comportamiento diferente entre sí, existen ciertas características que son comunes en todos ellos. Todos presentan una transición estructural de primer orden asociada con la transición dieléctrica que provoca que los compuestos se maclen de forma compleja (excepto el  $Co^{+2}$ ), lo que nos ha impedido resolver la estructura cristalina de baja temperatura. Consideramos vital obtener información estructural de estos formatos a temperaturas inferiores a las de las transiciones dieléctricas, y dada la imposibilidad de usar la técnica de difracción de rayos x de monocristal, hemos empleado técnicas alternativas de caracterización que nos han permitido obtener información sobre la transición estructural y la estructura de la fase de baja temperatura, por ejemplo la DRX de polvo en función de la temperatura o la espectroscopia Raman a alta y baja temperatura.

Los experimentos de DRXP en función de la temperatura realizados sobre el compuesto de  $Ni^{+2}$  evidencian que este compuesto presenta una transición estructural brusca desde simetría romboédrica (grupo espacial R-3c) hasta monoclinica (grupo espacial Cc), lo que nos hace suponer que a baja temperatura presenta una estructura similar a la del compuesto de  $Mn^{+2}$ .

En los compuestos en los que  $M = Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}$  y  $Zn^{+2}$  los valores de N obtenidos a partir de DSC son próximos a 3 y con valores intermedios entre los del  $Mg^{+2}$  y  $Mn^{+2}$ , lo que indica que la mayoría de los cationes DMA ven congelado su movimiento cuando ocurre la transición estructural. Para estos compuestos no tenemos información sobre la disposición exacta de los cationes DMA en la fase de baja temperatura, ya que, como comentamos antes, no hemos podido resolver sus estructuras, sin embargo, las evidencias experimentales apuntan a que el catión DMA se encuentra ordenado tal y como indica la caída en los valores de la constante dieléctrica.

Los datos de Raman en algunos compuestos, como en el caso de  $Ni^{+2}$  y  $Zn^{+2}$ , muestran cambios entre los espectros de alta y baja temperatura. Por otra parte, en otros compuestos como el de  $Co^{+2}$ , el espectro Raman es idéntico a ambas temperaturas, por lo que no podemos descartar que la transición estructural ocurra de una forma ligeramente diferente. Una



posible explicación de la ausencia de cambios en Raman es que al bajar la temperatura los cationes DMA se detengan en posiciones aleatorias, de forma que los dipolos eléctricos no muestren ningún ordenamiento cooperativo.

Además en la respuesta dieléctrica de los compuestos en los que  $M = \text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$  hemos observado una transición dieléctrica en el intervalo de temperaturas ( $T_c \approx 150\text{-}170 \text{ K}$ ) dependiendo del catión metálico. El análisis de los datos obtenidos por espectroscopia de impedancias indica que dichas transiciones son debidas a fenómenos intrínsecos. También hemos observado fenómenos de relajación (fuerte dependencia del máximo de la constante dieléctrica con la frecuencia) que recuerdan a los observados en relaxores. Como indicamos en el apartado 2.4.1.4 (página 203), para explicar los fenómenos de relajación hemos utilizado el modelo de Debye, observando que a bajas frecuencias el dipolo eléctrico se orienta con el campo eléctrico aplicado, mientras que a altas frecuencias los dipolos no se orientan con el campo.

Con todos estos resultados en mente proponemos el siguiente modelo que nos permite explicar el comportamiento dieléctrico observado en los formiatos en los que  $M = \text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$ :

- A alta temperatura, el catión DMA se encuentra desordenado debido a su rotación dentro de las cavidades del *framework*. Cuando nos acercamos a temperaturas próximas a la transición estructural, la frecuencia de la rotación se ralentiza, alcanzando valores que se encuentran por debajo del rango de frecuencia del campo eléctrico externo, esto provoca que el catión DMA no sea capaz de orientarse en la dirección de este campo, lo que implica la aparición de fenómenos de relajación dieléctrica (véase Figura 2.4.83 c).
- En  $T_c$ , se congela la rotación del movimiento del DMA, pero no todos los cationes se ordenan tal y como indica el valor de  $N$  ligeramente inferior a 3.
- Para  $T < T_c$  los cationes DMA se encuentran congelados y pueden adoptar dos tipos de ordenamiento: **cooperativo** como en el caso del  $\text{Mn}^{+2}$ , siendo muy probable que sea el caso del  $\text{Zn}^{+2}$  y el  $\text{Ni}^{+2}$ , o

**ordenamiento no cooperativo** como parece ser el caso del  $Co^{+2}$ .

Este modelo es diferente al que hemos propuesto para los compuestos de  $Mn^{+2}$  y  $Mg^{+2}$ . La transición en el caso del  $Mn^{+2}$  es muy brusca y no existen fenómenos de relajación ya que a temperaturas por encima de la transición, el DMA rota con una frecuencia mucho mayor que la del campo eléctrico externo (Figura 2.4.83 a). En el caso del compuesto de  $Mg^{+2}$ , que presenta fenómenos de relajación, durante la transición dieléctrica coexisten regiones polares ferroeléctricas con regiones paraeléctricas, siendo el único compuesto de la serie que presenta coexistencia de fases (Figura 2.4.83 b).

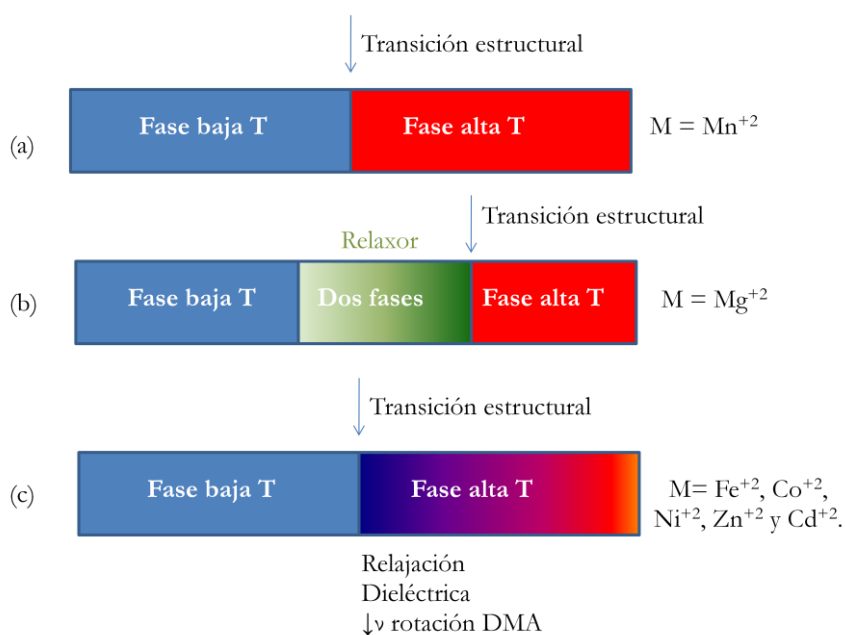


Figura 2.4.83 Esquema del modelo propuesto para explicar el comportamiento dieléctrico observado en la serie  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ .

El compuesto de  $Cd^{+2}$  es un caso particular, porque las medidas de DSC no indican la existencia de ninguna transición estructural, aunque sí observamos una transición dieléctrica. Una posible explicación de este resultado es la influencia de determinados factores estéricos sobre la transición estructural,

ya que el volumen de la cavidad de la perovskita de este compuesto es mucho mayor que la del resto de la serie (en la Figura 2.4.34 de la página 166 podemos ver el volumen calculado con el software PLATON<sup>31</sup>). También es posible que influya el hecho de que el  $\text{Cd}^{+2}$  sea un catión más blando que el resto de la serie, lo que provoca que la interacción del DMA con el *framework* sea más débil y por lo tanto la energía puesta en juego durante la transición estructural sea menor y no se pueda detectar mediante DSC.

- **$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$**

Como comentamos en el inicio de este apartado, el compuesto de  $\text{Cu}^{+2}$  presenta una estructura diferente, en la que podemos encontrar los cationes DMA en el interior de las cavidades, pero a diferencia de los otros casos, el átomo de nitrógeno de dicho catión se encuentra en una única posición cristalográfica en todo el intervalo de temperatura estudiado.

Este compuesto es, desde el punto de vista estructural, un antiferroeléctrico a temperatura ambiente. En la Figura 2.4.84 podemos observar como los dipolos de los cationes dimetilamonio se ordenan cooperativamente siguiendo un patrón antiparalelo, es decir, por cada dipolo en una dirección y sentido encontramos un dipolo vecino con la misma dirección y sentido contrario. Este ordenamiento hace que se anulen los dipolos en el conjunto del cristal y la componente neta del momento dipolar sea cero. Este orden es diferente al que presenta el compuesto de  $\text{Mn}^{+2}$  donde los dipolos no se anulan y la componente dipolar neta es distinta de cero, por lo que el ordenamiento cooperativo es de tipo ferroeléctrico<sup>12</sup>.

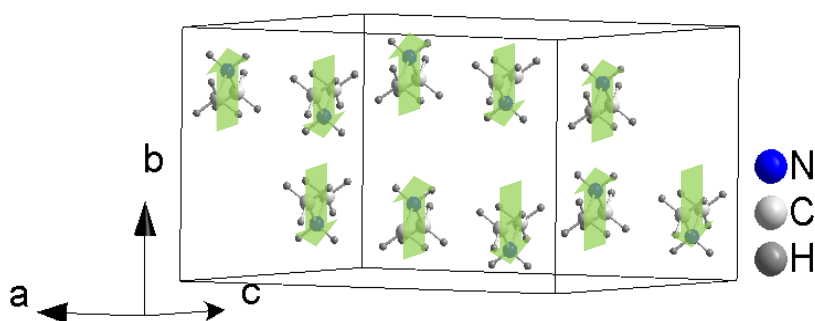


Figura 2.4.84. Detalle de la estructura (3 celdas unidad) del compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Cu(HCOO)_3]$  donde se puede observar la disposición antiparalela de los dipolos formados por el catión DMA. Se ha omitido el *framework* por claridad.

El orden que presentan los cationes a temperatura ambiente en el formiato de  $Cu^{+2}$  nos animó a buscar una transición estructural y dieléctrica similar a la del resto de compuestos, pero en este caso a alta temperatura. Dado que el aumento de temperatura facilita una mayor agitación térmica, parecía lógico pensar que dicha agitación podría provocar el desorden del DMA dentro de la cavidad dando como resultado una fase paraeléctrica.

Las medidas dieléctricas indican que este compuesto presenta aparentemente una transición dieléctrica a  $T=340$  K. Sin embargo, la gran dependencia de los valores de la constante dieléctrica con la frecuencia nos hizo sospechar de la existencia de factores extrínsecos que serían los responsables del aumento de  $\epsilon'_r$  con la temperatura, suposición confirmada mediante un análisis de espectroscopia de impedancias. Esta técnica puso de manifiesto que el incremento en la constante dieléctrica se debe a un aumento en la conductividad dentro de la muestra, siendo por lo tanto el origen del fenómeno observado distinto al resto de la serie.

En los estudios de DRX de monocristal a alta temperatura no se observó ningún cambio estructural destacable, tampoco encontramos ninguna anomalía en los datos de DSC, por lo que podemos concluir que este compuesto no presenta ninguna transición estructural en el intervalo de temperaturas estudiado.

Los experimentos realizados nos han permitido comprobar lo complicado que es el estudio de la transición dieléctrica de los compuestos de la serie  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ , que se ve afectada por factores de muy diversa índole. Así hemos visto que tanto la transición estructural como las propiedades dieléctricas se ven afectadas por factores estructurales como el tamaño de los cationes, las distancias de enlace, etc. Un rol determinante en la transición lo tiene la naturaleza del enlace entre el metal y el formiato, que influye de manera decisiva sobre las características del *framework* de  $\text{M}(\text{HCOO})_3^-$ , con el que el DMA forma los enlaces de hidrógeno. También hemos observado la influencia que tienen los factores cinéticos, como por ejemplo la velocidad de enfriamiento, sobre la transición.

### PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Tal y como indicamos en el comienzo de esta discusión, los formiatos que presentan cationes metálicos con electrones desapareados en su *framework* ( $\text{M}=\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+2}$ ) muestran propiedades magnéticas. La estructura del *framework* de  $\text{M}(\text{HCOO})_3^-$  juega un papel fundamental a la hora de explicar la respuesta magnética observada, por eso el compuesto de  $\text{Cu}^{+2}$ , que presenta un grupo espacial diferente, tiene un comportamiento diferente a los otros compuestos y será discutido por separado, al igual que en las propiedades dieléctricas.

- $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ ,  $\text{M}=\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$

En estos compuestos observamos un abrupto incremento de los valores de susceptibilidad magnética al bajar la temperatura lo que indica la presencia de una transición ferromagnética. Las temperaturas de las respectivas transiciones son 8.5 K ( $\text{Mn}^{+2}$ ), 20 K ( $\text{Fe}^{+2}$ ), 14.9 K ( $\text{Co}^{+2}$ ) y 35.6 K ( $\text{Ni}^{+2}$ ), valores que coinciden con los encontrados en la bibliografía<sup>3,4,22,27</sup>.

Los valores negativos de la constante de Weiss y de la constante de acoplamiento magnético  $J$  señalan la presencia de acoplamientos antiferromagnéticos (AF) entre los iones  $\text{M}^{+2}$ , lo que indica que estos compuestos presentan un tipo especial de ferromagnetismo conocido como débil (wFM de sus siglas en inglés *Weak Ferromagnetism*), tal y como

describieron previamente Z. Wang *et al.* en la bibliografía <sup>45,46</sup>.

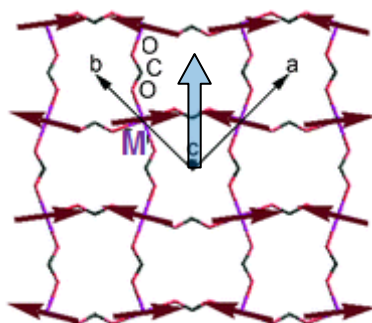


Figura 2.4.85. Momento magnético neto resultante en un formiato que presenta ferromagnetismo débil.

El fenómeno de wFM se caracteriza por un pequeño momento magnético neto, representado en la Figura 2.4.85 con una flecha azul, resultante de una colección de momentos con orden antiferromagnético que están próximos a cancelarse entre sí<sup>47</sup>. Un estado de orden AF que exhibe wFM es debido al canteo de espines: los espines no están completamente antiparalelos y forman un ángulo  $\alpha$  que da como resultado una componente neta del momento magnético distinta de cero.

El canteo de espines en estos compuestos se debe al ligando formiato que, debido a su estructura, impide la aparición de un centro de inversión entre los cationes  $M^{+2}$  que conecta<sup>48</sup>. De este modo la ausencia de un centro de inversión en la simetría local entre los centros metálicos permite la aparición de la interacción asimétrica de Dzyaloshinsky-Moriya (DM)<sup>49-51</sup>. Por lo tanto, estos compuestos muestran un orden antiferromagnético y, al igual que otros formiatos descritos en la bibliografía<sup>45</sup>, presentan ferromagnetismo débil debido a la interacción asimétrica de DM.

Hemos podido estimar el ángulo de canteo entre espines  $\alpha$  para los compuestos  $Co^{+2}$  y de  $Ni^{+2}$  usando la siguiente expresión:

$$\text{sen} \alpha = \frac{M_R}{M_S}$$

donde  $\mathbf{M}_R$  es la magnetización remanente medida y  $\mathbf{M}_S$  es la magnetización de saturación teórica calculada a partir del número de electrones desapareados.

Según esta expresión, estimamos que el ángulo de canteo es de  $4.72^\circ$  para el compuesto de  $\text{Co}^{2+}$ , de  $0.31^\circ$  para el de  $\text{Ni}^{2+}$ , de  $0.07^\circ$  para el  $\text{Mn}^{2+}$  y de  $0.25^\circ$   $\text{Fe}^{2+}$ .

Estos resultados coinciden con los que aparecen descritos en la bibliografía para estos compuestos<sup>3</sup>. A continuación realizaremos una discusión de los resultados novedosos y sorprendentes que hemos hallado al estudiar el magnetismo de estos formiatos.

Cuando las muestras policristalinas de  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  y  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$  son enfriadas sin campo (ZFC) y se mide su susceptibilidad bajo la aplicación de un campo magnético débil (100 Oe), muestran valores negativos de  $\chi_m(T)$  por debajo de la temperatura de transición de orden magnético. Esta es la primera vez que se estudia este comportamiento en estos formiatos, por eso consideramos hacer una discusión más profunda.

Este tipo de comportamiento magnético podría ser indicativo de que estas muestras son ferrimagnéticas o incluso diamagnéticas, extremos que hemos descartado tras el estudio de su estructura y composición.

Teniendo en cuenta todos estos datos, así como estudios adicionales de un formiato análogo,  $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$ , que está llevando a cabo nuestro grupo de investigación paralelamente a esta tesis, hemos elaborado un modelo que nos permite racionalizar este comportamiento (la aparición de magnetización negativa de ZFC) y que describimos a continuación.

Consideramos que la respuesta magnética puede explicarse mediante un modelo de núcleo-corteza, tal y como se ha justificado para otros compuestos que muestran un comportamiento magnético similar<sup>52,53</sup>

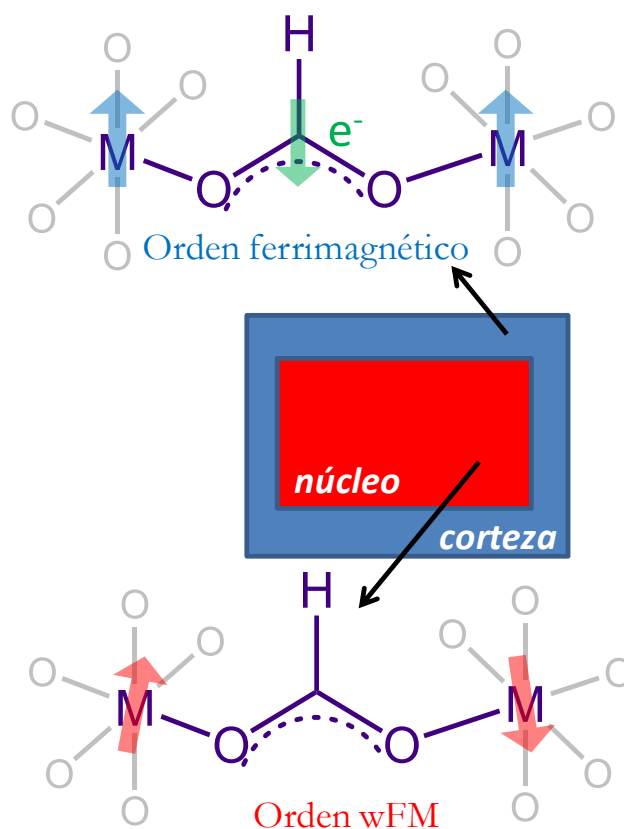


Figura 2.4.86. Esquema comparativo de los acoplamientos magnéticos según el modelo núcleo-corteza de los compuestos de  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  y  $Ni^{+2}$ .

El anión formiato puede ser reducido en la superficie del cristal, para mantener la electroneutralidad del compuesto, lo que podría justificar la existencia de una corteza con una naturaleza magnética diferente al núcleo. En esta corteza, el anión formiato tendría un spin de  $S = 1/2$  que se acoplaría a los dos cationes vecinos de forma paralela para dar una corteza ferrimagnética (Figura 2.4.86). Por su parte el núcleo del cristal presentaría una pequeña componente ferromagnética débil de acuerdo con el modelo descrito por Z. Wang *et al.*<sup>45,46</sup>.



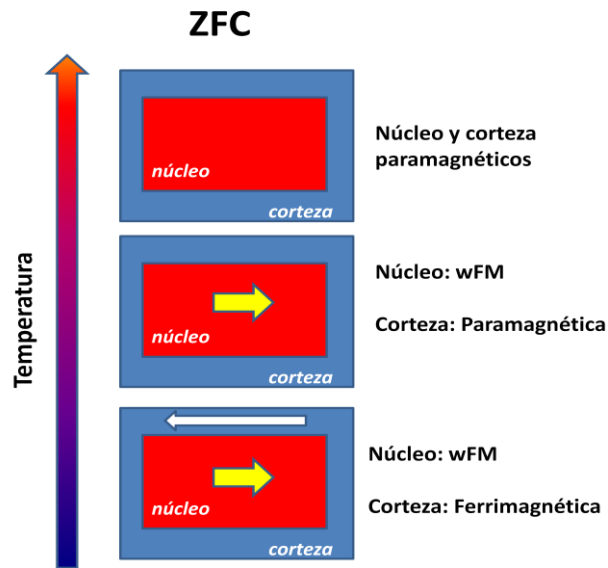


Figura 2.4.87. Esquema de la evolución del comportamiento magnético según el modelo núcleo-corteza de los compuestos de  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$  con la temperatura en condiciones de ZFC.

A temperatura ambiente tenemos un sistema que muestra un núcleo y una corteza paramagnéticos. Como podemos ver en la Figura 2.4.87, cuando un sistema con esta estructura es enfriando en ausencia de un campo magnético (*ZFC*) uno de los dos subsistemas, en este caso el núcleo, se ordena de forma cooperativa, mientras que el otro subsistema (corteza) todavía se encuentra desordenado (núcleo wFM y corteza paramagnética). El ordenamiento de los espines del subsistema que presenta la transición a temperatura inferior está condicionado por el que ya se encuentra ordenado, por eso si continuamos enfriando y alcanzamos la temperatura de orden de la corteza provocaremos que ambos subsistemas se ordenen antiferromagnéticamente (núcleo wFM y corteza ferrimagnética) mediante un mecanismo conocido como *exchange bias*<sup>54</sup>. Si la magnetización de la corteza es mayor que la magnetización del núcleo, la componente neta resultante será negativa lo que explicaría los resultados observados. La situación es diferente en condiciones de FC donde el campo magnético externo ordena los dos subsistemas en la dirección del campo externo.

Actualmente estamos realizando más medidas para confirmar este modelo que hasta la fecha explica de forma satisfactoria los fenómenos observados tanto en estos como en otros compuestos similares.

- **$[(CH_3)_2NH_2][Cu(HCOO)_3]$**

Para explicar el comportamiento magnético del compuesto de  $Cu^{+2}$  debemos tener en cuenta su estructura diferente al resto de la serie, tal y como vimos en el apartado 2.4.2.3.

Las interacciones magnéticas que presenta este compuesto están relacionadas su orden orbital. Tomando como referencia el análisis realizado por A. Stroppa *et al.*<sup>55</sup> para el compuesto  $[C(NH_2)_3][Cu(HCOO)_3]$  hemos explicado por primera vez el orden magnético para el compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Cu(HCOO)_3]$ , utilizando para ello las reglas de Goodenough–Kanamori–Anderson (GKA).

Los planos que vimos en la Figura 2.4.31 muestran un orden paralelo (antiferro) de los orbitales electrónicos ya que se produce solapamiento entre un orbital semilleno (distancia Cu-O corta) y uno lleno (distancia Cu-O larga). Por otro lado, a lo largo de las cadenas el cristal muestra un orden paralelo (ferro) de los orbitales ya que el solapamiento se produce siempre entre orbitales semillenos (distancia Cu-O corta).

Las interacciones de intercambio magnético a su vez están directamente relacionadas con las distancias entre los centros metálicos (ver Figura 2.4.88). El máximo ancho que observamos en la gráfica de la Figura 2.4.81 en torno a los 45 K es debido al ordenamiento antiferromagnético entre cationes  $Cu^{+2}$ , resultado del acoplamiento más fuerte, dentro de las cadenas donde la distancia intercatiónica es menor ( $d_{Cu-Cu}=5.702(2) \text{ \AA}$ ). Mientras que el incremento observado a baja temperatura indicaría el comienzo del orden tridimensional de tipo wFM a largo alcance dentro de los planos donde las distancias son más largas ( $d_{Cu-Cu}=6.209(3) \text{ \AA}$ ).

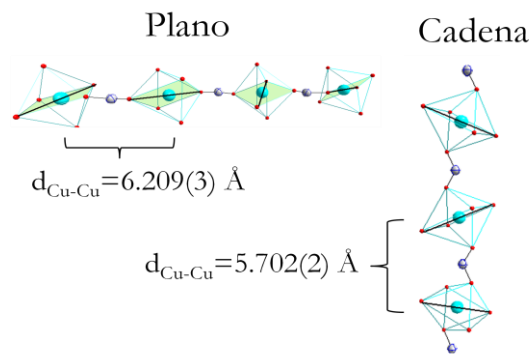


Figura 2.4.88. Distancias entre los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  dentro de los planos y las cadenas del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ .

### MULTIFERROICOS

Finalmente es importante destacar que los compuestos de la serie en los que  $M = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  presentan la coexistencia de propiedades magnéticas y dieléctricas y por lo tanto se consideran materiales multiferroicos. La ferroelectricidad y el ferromagnetismo tienen orígenes diferentes y provienen de dos subredes distintas cada una de las cuales aporta una propiedad: las propiedades magnéticas tienen su origen en el acoplamiento entre los espines de los cationes metálicos del *framework*, mientras las dieléctricas se deben a un fenómeno de orden-desorden del catión DMA dentro de las cavidades. Por lo tanto estos compuestos son multiferroicos propios o de tipo I.



**2.4.3. Compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$**

---

2.4.3.1. Introducción .....	241
2.4.3.2. Síntesis .....	245
2.4.3.3. Caracterización .....	246
2.4.3.4. Propiedades dieléctricas .....	260
2.4.3.5. Propiedades magnéticas .....	264
2.4.3.6. Discusión de resultados .....	269



---

### 2.4.3.1. Introducción

---

Como comentamos en el apartado 2.2 uno de los objetivos de esta tesis es el de sintetizar formiatos con estructura perovskita con cationes distintos al DMA en el interior de sus cavidades.

Hemos elegido al catión imidazolío como nuevo catión orgánico para incorporar dentro del *framework*  $[M(\text{HCOO})_3]^-$ , en esta elección hemos tenido en cuenta las dimensiones de la cavidad y que éste catión presenta momento dipolar y por tanto es de esperar que dé lugar a un MOF con propiedades dieléctricas.

El imidazol, cuya estructura podemos ver en la Figura 2.4.89, es un heterociclo aromático de cinco miembros con tres átomos de carbono y 2 de nitrógeno, su fórmula molecular es  $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ .

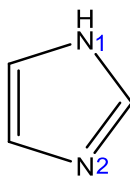


Figura 2.4.89. Estructura desarrollada del imidazol.

El imidazol es anfótero, es decir, puede funcionar como ácido o como base. Como base, el pKa del ácido conjugado es de aproximadamente 7. El nitrógeno 2 es ligeramente básico y su protonación da como resultado la formación del catión imidazolío, de fórmula molecular  $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5^+$ , que se encuentra estabilizado por resonancia, ya que la carga positiva se reparte por igual entre los dos átomos de nitrógeno, como podemos ver en la Figura 2.4.90.

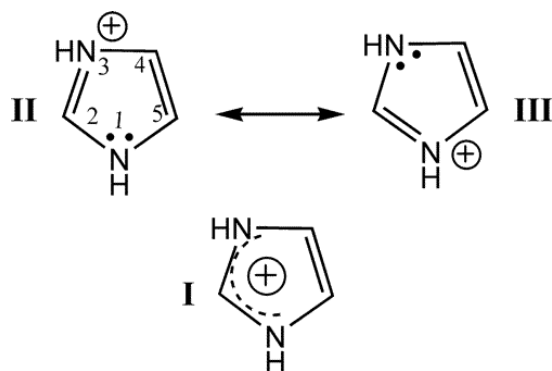


Figura 2.4.90. Híbridos de resonancia del catión imidazolio.

El catión imidazolio ha sido utilizado recientemente en la preparación de compuestos que presentan propiedades dieléctricas debido a transiciones estructurales de orden-desorden. Así por ejemplo, en la bibliografía encontramos los siguientes ejemplos:

- El bromuro de imidazolio  $(C_3N_2H_5)Br$ , compuesto que presenta el catión imidazolio desordenado por encima de 200 K y cuya transición provoca un cambio estructural al bajar la temperatura desde un grupo espacial no centrosimétrico ( $R3$ ) a uno centrosimétrico ( $P2_1/m$ ), lo que da como resultado un abrupto descenso en el valor de la constante dieléctrica<sup>56</sup>.
- El ferricianuro potásico de imidazolio,  $(C_3N_2H_5)_6[KFe(CN)_6]$ , que sufre una transición dieléctrica análoga (véase Figura 2.4.91), si bien esta se produce a menor temperatura (150 K)<sup>57</sup>.
- El tetrafluoroborato de imidazolio<sup>58</sup> y el perclorato de imidazolio<sup>59</sup> sufren también transiciones de orden-desorden, pero en este caso ferroeléctricas.
- Los compuestos de bismuto  $(C_3N_2H_5)_5Bi_2Cl_{11}$  y  $(C_3N_2H_5)_6Bi_4Br_{16}$ <sup>60</sup> presentan también sendas transiciones ferroeléctricas.



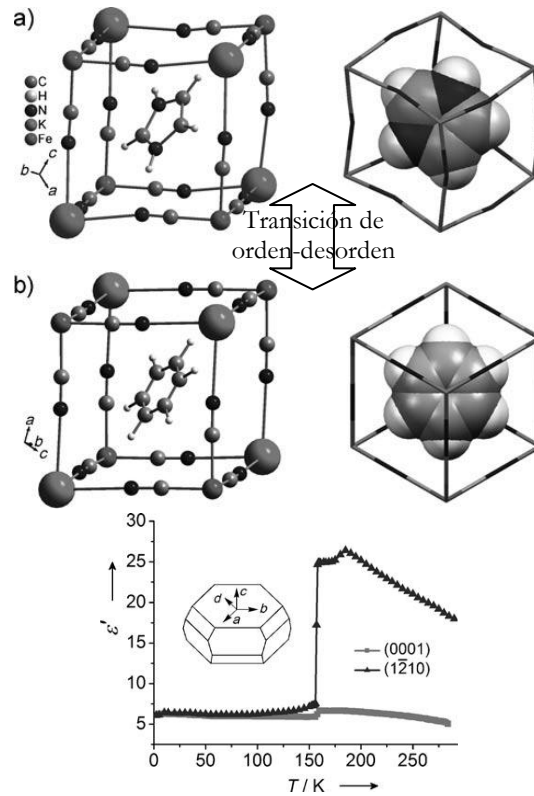


Figura 2.4.91. Transición estructural de orden-desorden que sufre el compuesto  $(C_3N_2H_5)[KFe(CN)_6]$  entre una fase de baja (a) y alta temperatura (b) y su repercusión en la constante dieléctrica (medida a 1 MHz). Adaptado de la referencia <sup>61</sup>

Entre las razones que explican la facilidad de este catión para formar estructuras cristalinas que presenten transiciones estructurales que afecten a sus propiedades dieléctricas podemos destacar tres:

- El catión imidazolio presenta un elevado momento dipolar (alrededor de 3.6 Debyes), ver Figura 2.4.92.
- Las estructuras cristalinas sólidas, donde los ejes de orden cinco no son posibles (a no ser que se trate de cuasicristales) encuentran dificultades para acomodar en su estructura entidades moleculares con pseudosimetría de orden cinco como el imidazolio.
- El catión imidazolio tiene facilidad para formar enlaces de hidrógeno debido a la presencia de dos hidrógenos relativamente ácidos en su

estructura, los que están unidos a los dos nitrógenos. Como hemos visto en la introducción y en el anterior capítulo, los enlaces de hidrógeno pueden provocar transiciones de orden-desorden en los formiatos.

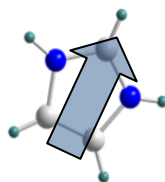


Figura 2.4.92. El catión imidazolio junto con el dipolo eléctrico que lleva aparejado

Todos estos precedentes recientes sobre la facilidad del imidazolio para formar compuestos con interesantes propiedades dieléctricas nos animó a intentar preparar un análogo de los compuestos con dimetilamonio, que fueron analizados en el apartado anterior, pero sustituyendo esta amina protonada por el imidazolio.

Si consiguiésemos incorporar el imidazolio dentro de las cavidades del *framework* formadas por el formiato y el metal, obtendríamos un compuesto que sería multifuncional, ya que podría presentar propiedades dieléctricas (orden-desorden del imidazolio), junto con propiedades magnéticas (acoplamiento entre los momentos magnéticos de los cationes divalentes del *framework*).

Intentamos preparar la serie de compuestos  $(C_3N_2H_5)[M(HCOO)_3]$ , en la que  $M = Mn^{+2}, Fe^{+2}, Co^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}$  y  $Cd^{+2}$ . Conseguimos preparar el  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ , siendo el primer formiato descrito que presenta un catión tan voluminoso en el interior de sus cavidades y mantiene la estructura perovskita. Sin embargo, no conseguimos obtener la fase deseada con el resto de los cationes divalentes, a pesar de probar diversas rutas sintéticas (solvotermal, difusión, microondas,...); en todos estos casos obtuvimos cristales de compuestos que no presentaban la estructura buscada.

Durante la redacción de esta tesis se ha publicado un artículo<sup>62</sup> donde se describe la estructura del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ . También se indica que este compuesto presenta una transición de orden-desorden a 435 K desde una fase monoclinica a una tetragonal en la que el catión imidazolio se encuentra desordenado. Sin embargo no se describen en él ni sus propiedades dieléctricas ni magnéticas.

### 2.4.3.2. Síntesis

El  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  lo hemos preparado por el método de difusión de disoluciones reaccionantes (descrito en el apartado 2.4.1.2 para el compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Mg(HCOO)_3]$ ). En el fondo de un tubo de ensayo de 20 ml depositamos 5 mL de una disolución metanólica 0.5 M de ácido fórmico y 0.5 M de imidazol; sobre esta disolución vertimos con sumo cuidado 2 mL de metanol que actuaron como “colchón” entre esta disolución y la siguiente, finalmente añadimos como capa superior 8 mL de una disolución metanólica 0.1 M de cloruro de manganeso tetrahidratado.

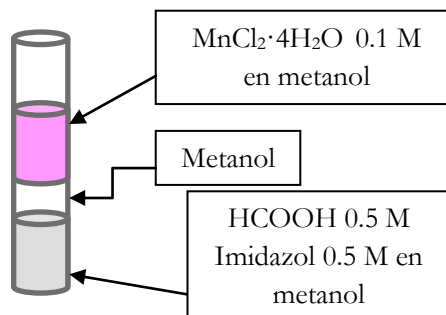


Figura 2.4.93. Esquema donde se muestra el proceso de síntesis del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  mediante difusión de disoluciones reaccionantes.

Tras una semana de reposo de la disolución obtuvimos cristales cúbicos de 1 mm de arista con un ligero tono rosado, uno de los cuales podemos ver en la Figura 2.4.94.

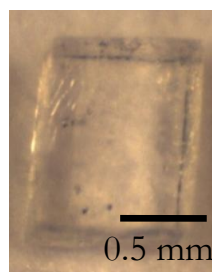


Figura 2.4.94. Fotografía de uno de los cristales obtenidos para el compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ .

## 2.4.3.3. Caracterización

**Difracción de rayos X de monocristal**

Para la determinación de la estructura cristalina del compuesto utilizamos la técnica de difracción de rayos X de monocristal, tanto a 300 K como a 100 K (véase Tabla 2.4.21), para saber si se produce algún cambio estructural en este intervalo de temperaturas.

Tabla 2.4.21. Comparación de la recogida de datos, parámetros de celda y de refinamiento procedentes del estudio de la difracción de rayos X de monocristal del compuesto (C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)[Mn(HCOO)<sub>3</sub>] a 300 K y a 100 K.

Formula química	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	
Peso molecular	518.17	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Temperatura/K	300(2)	100(2)
a/Å	12.3034(4)	12.1962(3)
b/Å	12.4408(4)	12.3675(3)
c/Å	12.8156(4)	12.8155(3)
α/°	90.00	
β/°	91.190(2)	91.4280(10)
γ/°	90.00	
Volumen de la celda unidad/Å <sup>3</sup>	1961.19(11)	1932.44(8)
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n	
Nº de formulas químicas por celda unidad, Z	4	
Tipo de radiación	MoKα	
Coefficiente de absorción, μ/mm <sup>-1</sup>	1.359	1.376
Nº de reflexiones medidas	20976	20812
Nº de reflexiones independientes	4899	4863
R <sub>int</sub>	0.0376	0.0344
Valores finales de R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0.0381	0.0341
Valores finales wR(F <sup>2</sup> ) (I > 2σ(I))	0.1042	0.0873
Valores finales R <sub>1</sub> (todos los datos)	0.0668	0.0450
Valores final de wR(F <sup>2</sup> ) (todos los datos)	0.1251	0.0936
Bondad del ajuste en F <sup>2</sup>	0.905	1.081

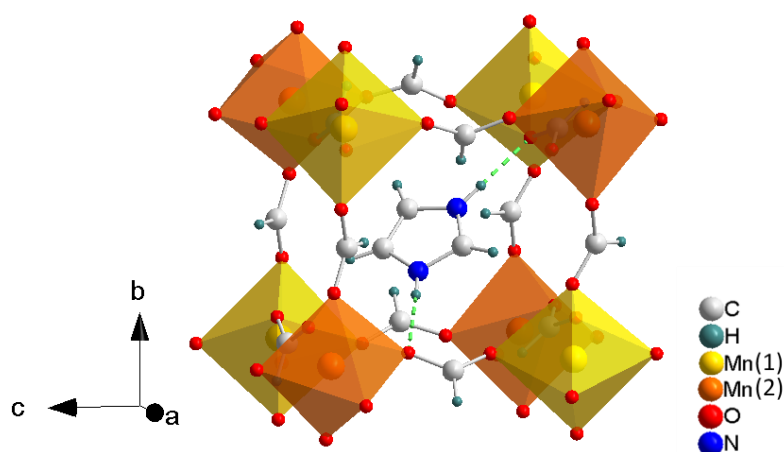


Figura 2.4.95. Estructura cristalina del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  vista como una perovskita tradicional, donde  $A=(C_3N_2H_5)^+$ ,  $B = Mn^{+2}$ , y  $X = HCOO^-$ .

A partir de los datos obtenidos, pudimos saber que este compuesto, que en el momento de su preparación por nuestra parte no había sido descrito previamente en la bibliografía, muestra una estructura monoclinica (grupo espacial  $P2_1/n$ , centrosimétrico), tanto a 300 K como a 100 K. En lo que respecta a sus parámetros de celda son  $a=12.3034(4)$  Å,  $b =12.4408(4)$  Å,  $c = 12.8156(4)$  Å y  $\beta = 91.190(2)^\circ$  a temperatura ambiente, mientras a 100 K, los ejes  $a$  y  $b$  se han contraído aproximadamente 0.1 Å (valores similares a los encontrados en la bibliografía<sup>62</sup>). En la Tabla 2.4.22 se muestran los valores obtenidos en el refinamiento de la estructura cristalina del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  tanto a 300 K como a 100 K, indicando entre paréntesis la desviación estándar. La estructura obtenida (véase anexo A2) se muestra como una perovskita tradicional en la Figura 2.4.95.

Tabla 2.4.22. Valores obtenidos en el refinamiento de la estructura cristalina del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ .

T <sup>a</sup>	G.E.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ ( $^\circ$ )	$\beta$ ( $^\circ$ )	$\gamma$ ( $^\circ$ )
100 K	P 2 <sub>1</sub> /n	12.1962(3)	12.3675(3)	12.8155(3)	90	91.428(1)	90
300 K	P 2 <sub>1</sub> /n	12.3034(4)	12.4408(4)	12.8156(4)	90	91.190(2)	90

La unidad asimétrica de la estructura contiene dos cationes metálicos independientes, seis grupos formiato y dos cationes imidazolio. Los cationes  $Mn^{2+}$ , que se encuentran en dos posiciones cristalográficas distintas, están conectados mediante seis puentes formiato formando alrededor del catión central un entorno octaédrico distorsionado con seis distancias Mn-O diferentes, que varían entre 2.13 y 2.20 Å, valores que permanecen prácticamente inalterados a ambas temperaturas (Tabla 2.4.23). Estas distancias son comparables a aquellas mostradas por otros compuestos de fórmula  $[(AminaH^+)] [Mn(HCOO_3)]^4$ .

A partir de las seis distancias de enlace Mn-O y los tres ángulos trans O-Mn-O calculamos la desviación respecto del centro del octaedro ( $\Delta_d$ ) de los cationes  $Mn^{2+}$ , obteniendo unos valores de 0.09 y 0.1 para los octaedros Mn1O<sub>6</sub> y Mn2O<sub>6</sub> respectivamente, que indican una distorsión débil<sup>63</sup>. Los cationes Mn1 están ligeramente desplazados hacia uno de los vértices del octaedro, mientras los cationes Mn2 están desplazados hacia una de las caras del octaedro.

Tabla 2.4.23. Distancias de enlace en el entorno del  $Mn^{2+}$  a 100 K y 300 K en el compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ .

<b>Enlace</b>	<b>100 K</b>	<b>295 K</b>
Mn(1)-O(9)	2.131(1)	2.139(2)
Mn(1)-O(12)	2.171(1)	2.166(2)
Mn(1)-O(7)	2.197(1)	2.195(2)
Mn(1)-O(11)	2.156(1)	2.155(2)
Mn(1)-O(8)	2.180(1)	2.179(2)
Mn(1)-O(10)	2.179(1)	2.177(2)
Mn(2)-O(1)	2.200(1)	2.198(2)
Mn(2)-O(4)	2.142(1)	2.140(2)
Mn(2)-O(2)	2.167(1)	2.164(2)
Mn(2)-O(6)	2.156(1)	2.154(2)
Mn(2)-O(3)	2.180(1)	2.180(2)
Bond Valence Sum	1.95	1.95

También calculamos la suma de enlaces de valencia o *bond-valence sum* (BVS). El resultado (1.95) es muy cercano al valor esperado de 2 para los cationes  $\text{Mn}^{+2}$  (Tabla 2.4.23).

Debemos destacar aquí que, en comparación con otros compuestos similares,  $[(\text{AminaH}^+)][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ , en este compuesto de imidazolio observamos una marcada elongación de las distancias Mn-Mn ( $d_{\text{Mn-Mn}} = 6.10\text{-}6.40 \text{ \AA}$ ), frente a las que presentan los análogos con metilamonio ( $d_{\text{Mn-Mn}} \approx 5.94 \text{ \AA}$ ), dimetilamonio ( $d_{\text{Mn-Mn}} \approx 6.14 \text{ \AA}$ ) y azetidinio ( $d_{\text{Mn-Mn}} \approx 6.14\text{-}6.21 \text{ \AA}$ ), lo que permite acomodar el catión imidazolio, mucho más voluminoso, dentro de la cavidad formada. Como era de esperar, este compuesto presenta la cavidad más grande de toda la familia de formiatos con estructura perovskita,  $V_{\text{cavidad}} = 98.4 \text{ \AA}^3$ , frente a los  $80 \text{ \AA}^3$  del análogo con Mn y DMA (volumen calculado con el software PLATON<sup>31</sup>).

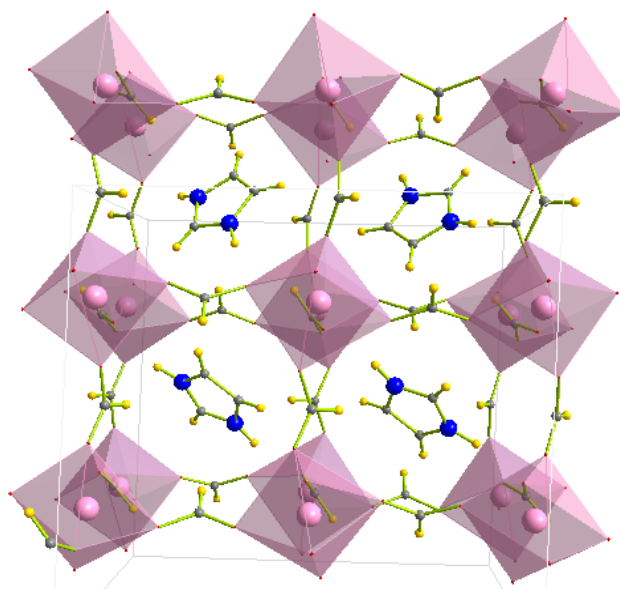


Figura 2.4.96. Vista de la estructura del compuesto  $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  en la que se han añadido varias celdas de tipo perovskita para mostrar el ordenamiento antiparalelo de los cationes imidazolio.

En dichas cavidades, los cationes imidazolio se encuentran posicionados paralelos a los planos (111) y (-111) de la celda de la perovskita tradicional

(Figura 2.4.96). Los átomos de N se encuentran conectados a los formiatos por medio de dos enlaces de hidrógeno N-H $\cdots$ O lineales. Las distancias entre los átomos de N del imidazolio y los átomos de O de los formiatos más próximos son de 2.75-2.82 Å (Tabla 2.4.24). Estas distancias son considerablemente menores que la descrita en el apartado 2.4.2.3 para los cationes dimetilamonio ( $d_{N-H\cdots O} \sim 2.90$  Å) y provoca que el catión imidazolio se encuentre anclado dentro de las cavidades limitando su movimiento incluso a temperatura ambiente.

También es interesante observar como existen dos cationes imidazolio que son cristalográficamente diferentes y se encuentran ordenados cooperativamente, con una distribución antiparalela de sus dipolos eléctricos, dentro de las cavidades, tal y como se puede observar en la Figura 2.4.96.

Tabla 2.4.24. Distancias de enlace del imidazolio en el compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ .

Imidazolio		
Imidazolio 1	100 K	300 K
C1-N1	1.322(3)	1.291(4)
N1-C2	1.374(3)	1.344(5)
C2-C3	1.345(3)	1.328(6)
C3-N2	1.370(3)	1.350(6)
N2-C1	1.326(3)	1.292(5)
Enlace de H		
$d_{N-O} \text{ ImH}^+ (1)$	2.754(2)	2.785(2)
	2.746(2)	2.846(2)
Imidazolio2		
C5-N4	1.327(3)	1.317(5)
N4-C4	1.373(3)	1.338(5)
C4-C6	1.350(3)	1.323(5)
N5-C5	1.322(3)	1.321(5)
C6-N5	1.376(3)	1.351(4)
Enlace de H		
$d_{N-O} \text{ ImH}^+ (2)$	2.779(2)	2.825(2)
	2.746(2)	2.779(2)



Finalmente, debemos destacar que, aunque este compuesto muestra la misma estructura a 100 K y a 300 K, existen pequeñas diferencias entre la estructura cristalina a ambas temperaturas. Podemos ver que el *framework* formado por los cationes  $Mn^{+2}$  y los aniones  $HCOO^-$  es básicamente idéntico (véase anexo A6), pero existen ligeras diferencias en los cationes imidazolio. Tal y como indicamos en la Tabla 2.4.24 hay cambios en las distancias de enlace intramoleculares dentro de los cationes imidazolio y además la distancia de los enlaces de hidrógeno entre los átomos de N del imidazolio y los O del formiato son mayores a 300 K que a 100 K. También se observamos que el desplazamiento térmico de los átomos de los dos imidazolios es significativamente mayor a 300 K que a 100 K (Figura 2.4.97).

Este comportamiento lo podemos explicar por una mayor movilidad de los cationes imidazolio en su conjunto, que se encuentran más débilmente enlazados al esqueleto a 300 K.

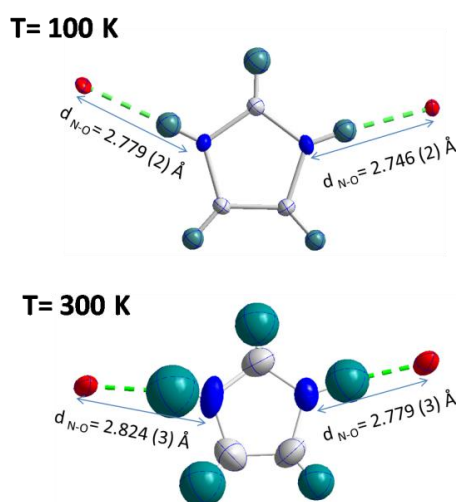


Figura 2.4.97. Detalle estructural del catión imidazolio obtenido a partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal tanto a 300 K como a 100 K. A ambas temperaturas mostramos elipsoides en los que existe un 50 % de probabilidades de encontrar el átomo.

### Difracción de rayos X de polvo

Con el objetivo de confirmar que el material obtenido presentaba una única fase cristalográfica, realizamos estudios de difracción de rayos X de polvo a temperatura ambiente.

El análisis del difractograma obtenido lo realizamos mediante el método de refinamiento Le Bail a través del programa GSAS<sup>7</sup>. Utilizamos este método porque la presencia de marcadas orientaciones preferenciales en el difractograma nos ha impedido realizar un refinamiento Rietveld. Como modelo de partida hemos empleado los valores obtenidos a partir de la DRX de monocristal.

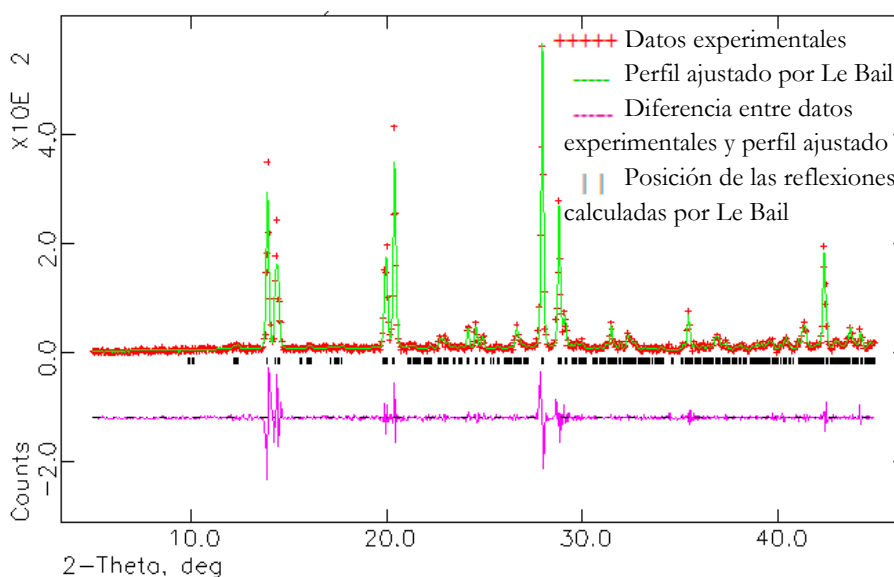


Figura 2.4.98. Refinamiento Le Bail del difractograma de DRXP a temperatura ambiente del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ .

Como podemos observar en la Figura 2.4.98 existe un buen acuerdo entre los datos experimentales y el modelo propuesto, lo que confirma que el compuesto se ha obtenido como fase pura.

En la Tabla 2.4.25 mostramos los valores correspondientes a los parámetros de celda e índices de discrepancia obtenidos tras el refinamiento LeBail, indicando entre paréntesis la desviación estándar. Los valores obtenidos por difracción de rayos X de monocristal (Tabla 2.4.22) y los obtenidos por difracción de polvo a temperatura ambiente son prácticamente idénticos.

Tabla 2.4.25. Parámetros de celda e índices de discrepancia obtenidos tras el refinamiento Le Bail.

Grupo espacial	a (Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$
P2 <sub>1</sub> /n	12.3034(4)	12.4408(4)	12.8156(4)	91.190(2)
<b>R<sub>p</sub></b>		<b>R<sub>wp</sub></b>	<b>R<sub>exp</sub></b>	<b>Chi<sup>2</sup></b>
16.0		20.5	18.6	2.57

### Espectroscopia Raman

Para completar la caracterización del (C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)[Mn(HCOO)<sub>3</sub>] hemos llevado a cabo un análisis vibracional en función de la temperatura. El espectro Raman de este compuesto se realizó entre 500 y 2000 cm<sup>-1</sup> a las siguientes temperaturas: 350 K, 300 K, 220 K, 180 K, 120 K y 100K. En las figuras 2.4.99 a 2.4.101 mostramos detalles de los espectros Raman obtenidos.

Para la asignación de las bandas pertenecientes al imidazolio hemos tenido en cuenta principalmente el artículo en el que se describe el espectro vibracional en función de la temperatura del clorobismutato (III) de imidazolio<sup>64</sup>, que muestra una transición estructural<sup>65</sup>. Para las asignaciones relativas al anión formiato hemos considerado los estudios vibracionales del anión formiato<sup>14</sup> y del compuesto [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][Mn(HCOO)<sub>3</sub>], este último realizado por nuestro grupo<sup>12</sup>. En el anexo A6 se encuentra la tabla A.9 con una tentativa de asignación de las bandas.

Observamos que, aunque este compuesto no muestra ninguna transición estructural, existen cambios con la temperatura en la frecuencia, la multiplicidad y las intensidades de algunos de las bandas que podemos asignar a los cationes imidazolio, mientras que no observamos cambios significativos en aquellos

asignados al anión formiato.

Las bandas propias de los modos de flexión  $\delta(C-H)$  y  $\delta(N-H)$  se encuentran entre  $1190$  y  $1092\text{ cm}^{-1}$ . En la Figura 2.4.100 podemos ver que estas bandas son las que muestran una mayor dependencia con la temperatura, tal y como ocurría en el caso del clorobismutato de imidazolio<sup>64</sup>. Tanto en esta figura como en las 2.4.99 y 2.4.101 podemos observar como los espectros obtenidos para temperaturas superiores a  $220\text{ K}$  muestran cambios marcados, mientras el espectro permanece prácticamente inalterado para temperaturas inferiores.

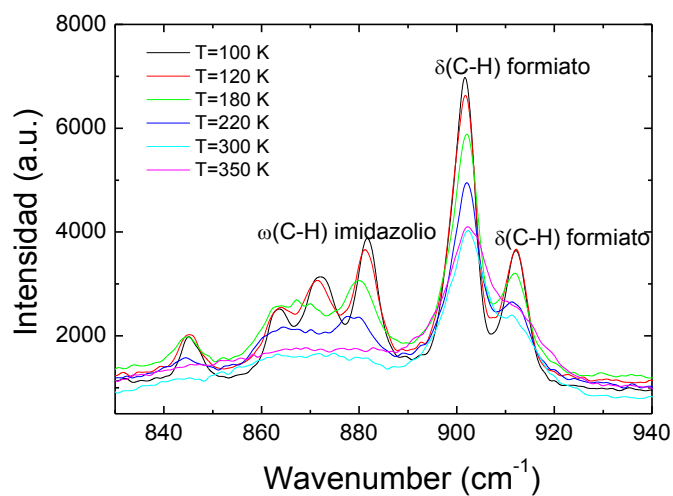


Figura 2.4.99. Detalle del espectro Raman entre  $840$  y  $940\text{ cm}^{-1}$  a diferentes temperaturas del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ .

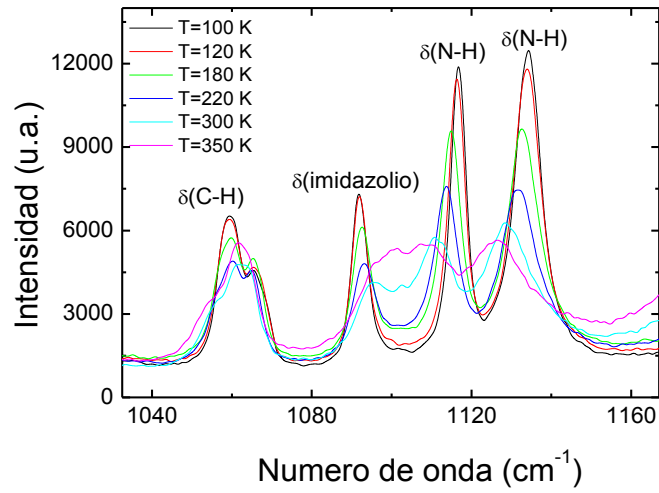


Figura 2.4.100. Detalle del espectro Raman entre 1040 y 1160  $cm^{-1}$  a diferentes temperaturas del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ .

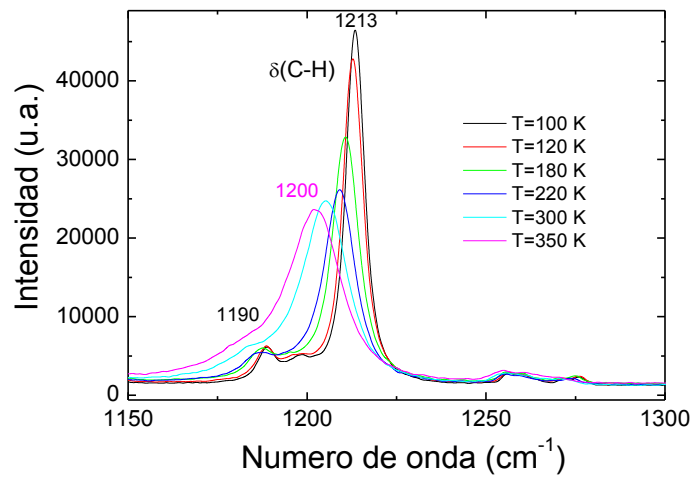


Figura 2.4.101. Detalle del espectro Raman entre 1150 y 1300  $cm^{-1}$  a diferentes temperaturas del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ .

Los cambios en el espectro Raman los podemos relacionar con el comportamiento dinámico de los cationes imidazolio dentro de las cavidades, principalmente la deformación del anillo de imidazolio. Los datos indican que un incremento de la energía térmica provoca un aumento en la movilidad del anillo. Este comportamiento ya se había observado previamente en otros compuestos de imidazolio, como por ejemplo en los halogenoantimoniatos (III) y halogenobismutatos (III) de imidazolio<sup>64,66</sup>, que muestran transiciones de fase y dieléctricas asociadas a la dinámica de estos cationes que rotan dentro de su estructura.

Estos datos encajan con los de monocristal, ya que tal y como vimos en el apartado anterior dedicado a esta técnica, al aumentar la temperatura aumenta el desorden de los átomos de hidrógeno, así como los movimientos de los átomos que forman parte del anillo.

### Análisis térmico

#### DSC

En el análisis DSC de este compuesto (Figura 2.4.102) no observamos ninguna anomalía en el flujo de calor que pudiese corresponderse con una transición estructural.

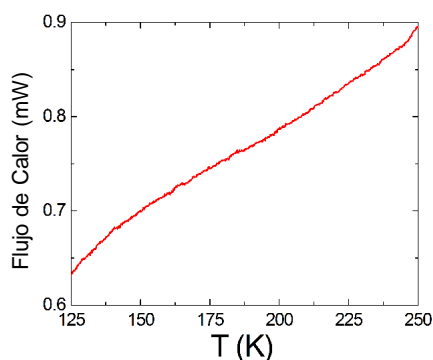


Figura 2.4.102. Curva de DSC para el compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  con un enfriamiento de 10 K/min.

Análisis termogravimétrico

Los resultados que hemos obtenido con esta técnica, que mostramos en la Figura 2.4.103, indican que este compuesto es estable hasta 160 °C. Por encima de esta temperatura el compuesto se descompone, alcanzando la descomposición total aproximadamente a 370 °C.

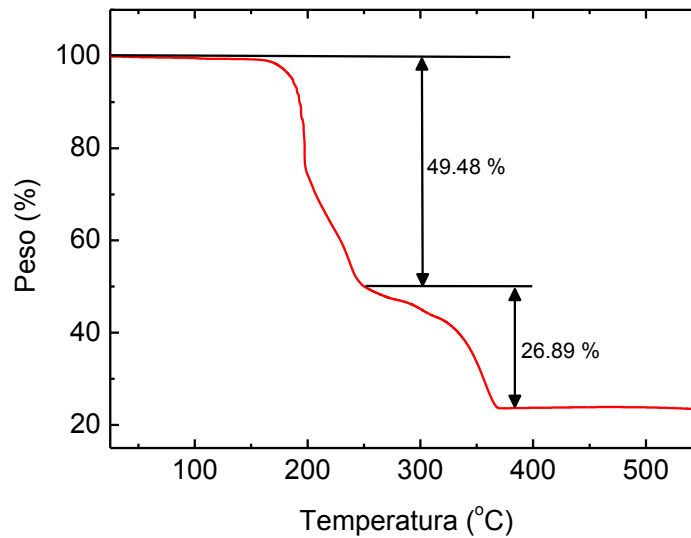


Figura 2.4.103 Datos del ATG del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ .

La descomposición de este formiato transcurre en dos etapas, menos marcadas que para el caso de su análogo con DMA descrito en el apartado 2.4.2.3. En la Tabla 2.4.26 aparecen resumidos los intervalos de temperatura a los que observamos las respectivas pérdidas de peso.

Tabla 2.4.26. Resumen de resultados obtenidos del análisis termogravimétrico para el compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$

etapas	Intervalo de temperatura (°C)	% peso experimental
primera	T.A. - 247	49.48
segunda	247 - 368	26.89

El análisis mediante espectroscopia IR de los gases desprendidos durante el proceso de descomposición térmica muestra la presencia de HCOOH, H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub> tal y como podemos ver en los espectros de las especies eliminadas a 182 °C, 245 °C y 340 °C (Figura 2.4.104).

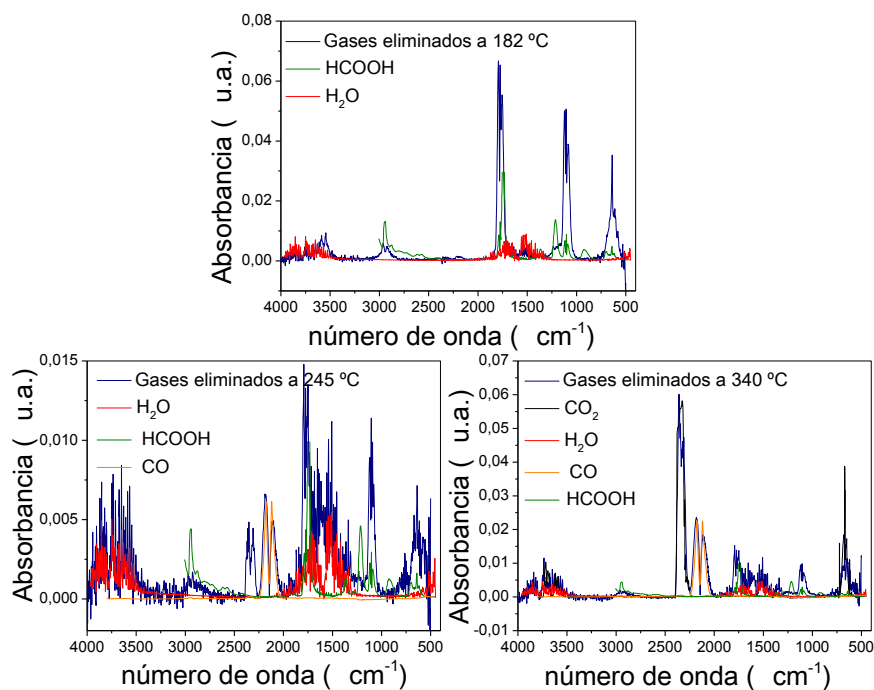


Figura 2.4.104. Espectros IR de los gases eliminados durante la descomposición térmica de  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  comparados con espectros de referencia<sup>16</sup>

El difractograma del residuo sólido obtenido tras calentar hasta 550 °C (véase Figura 2.4.105) muestra que el producto de descomposición final del  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  es el MnO.



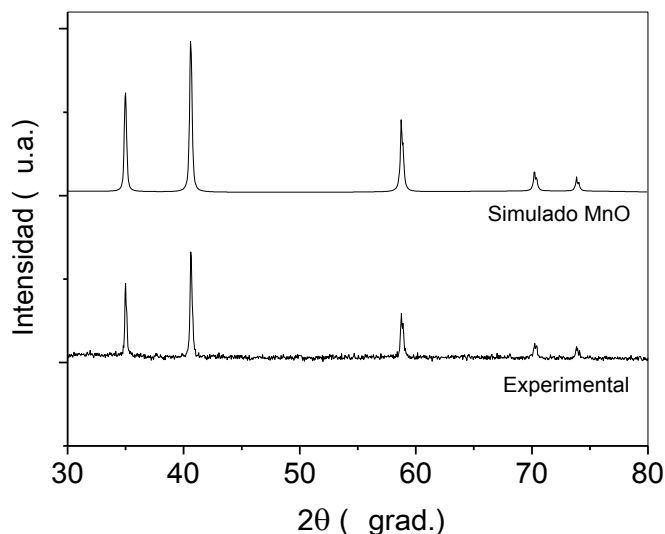


Figura 2.4.105. Comparación entre los difractogramas experimental y simulado del residuo sólido obtenido tras calentar  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  hasta  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

Dado el comportamiento térmico observado en formiatos análogos de  $Mn^{2+}$ , parece razonable pensar que en el proceso de descomposición térmica del  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  se eliminan en primer lugar un grupo formiato procedente de la descomposición del *framework* y el catión imidazolio de las cavidades perovskita, dando lugar a la especie cristalina  $Mn(HCOO)_2$ . Sin embargo, en los espectros IR de los gases eliminados entre  $160\text{ }^\circ\text{C}$  y  $247\text{ }^\circ\text{C}$  no hemos detectado la presencia de imidazolio, lo que puede indicar que a diferencia del resto de formiatos estudiados en esta tesis, el catión orgánico se descomponga térmicamente dando lugar a  $CO$ ,  $CO_2$  y posiblemente  $HCN$ . Aunque no disponemos del espectro IR de referencia del  $HCN$ , una simulación del mismo realizada con el programa Gaussian<sup>67</sup>, indica que sus bandas IR podrían aparecer solapadas con las del  $HCOOH$  y  $CO_2$ .

Como se comentó antes, otra de las diferencias encontradas entre el proceso de descomposición de este formiato y su análogo  $[(CH_3)_2NH_2][Mn(HCOO)_3]^3$ , es que en el  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  las etapas de descomposición son menos marcadas, lo que nos impide aislar e identificar el producto cristalino que planteamos como intermedio:  $Mn(HCOO)_2$ . En cualquier caso, en la etapa final de descomposición térmica, encontramos las especies gaseosas esperadas para

la descomposición del  $Mn(HCOO)_2$  y tal y como habíamos observado en el compuesto análogo con DMA se obtiene como producto final  $MnO$ .

Finalmente, este compuesto es más estable que el de DMA, ya que empieza a descomponer a temperaturas más elevadas, además de hacerlo de forma más gradual.

#### 2.4.3.4. Propiedades dieléctricas

---

Para la caracterización dieléctrica de la muestra en forma de polvo policristalino preparamos dos pastillas circulares con caras planas y paralelas de  $13\text{ cm}^2$  de área, y las medimos utilizando como contacto pintura de plata en una de ellas y oro en la otra con el fin de evaluar el efecto de los contactos en la respuesta dieléctrica, en ambos casos los resultados obtenidos fueron idénticos.

Su permitividad dieléctrica compleja ( $\epsilon_r = \epsilon'_r + i\epsilon''_r$ ) fue medida en función de la temperatura (de 94 K a 300 K) y de la frecuencia (de 10 Hz a 1 MHz). La Figura 2.4.106 muestra los valores de la parte real, la constante dieléctrica ( $\epsilon'_r$ ), y la Figura 2.4.107 los valores de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) de este material, obtenidos en función de la temperatura y a diferentes frecuencias.

En las curvas de  $\epsilon'_r$  vs. T podemos observar 2 regiones:

- 1)  $T < 205\text{ K}$ , donde el valor de  $\epsilon'_r$  es bajo (cerca de 5) e independiente de la frecuencia.
- 2)  $T > 205\text{ K}$ , donde  $\epsilon'_r$  presenta un incremento continuo y progresivo e independiente de la frecuencia. Llegando a valores próximos a 9 para valores de temperatura próxima a 400 K.

En la gráfica de la tangente de pérdidas en función de la temperatura (Figura 2.4.107) observamos un máximo poco intenso que se desplaza con la frecuencia entre 170 y 210 K. Al aumentar la frecuencia aumenta la temperatura a la que se encuentra este máximo.

El cambio de comportamiento de  $\epsilon'_r$  junto con el máximo en la tangente de pérdidas indican la existencia de una transición dieléctrica a 205 K.

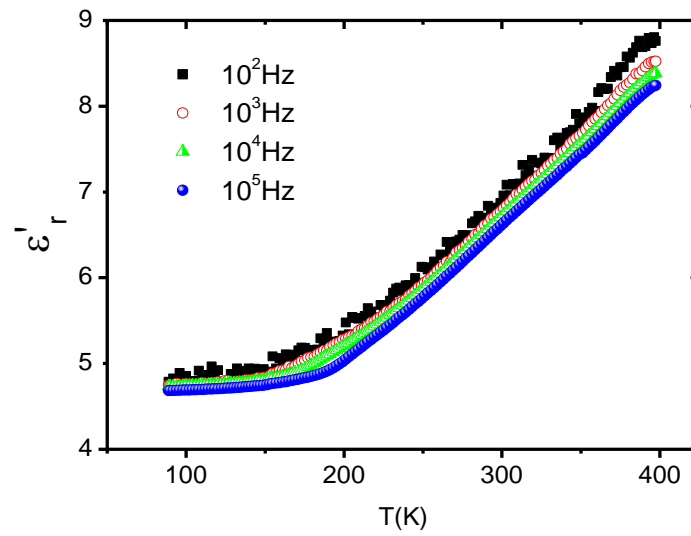


Figura 2.4.106. Dependencia con la temperatura de la constante dieléctrica,  $\epsilon'$  del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  medida a diferentes frecuencias (0.1-100 kHz).

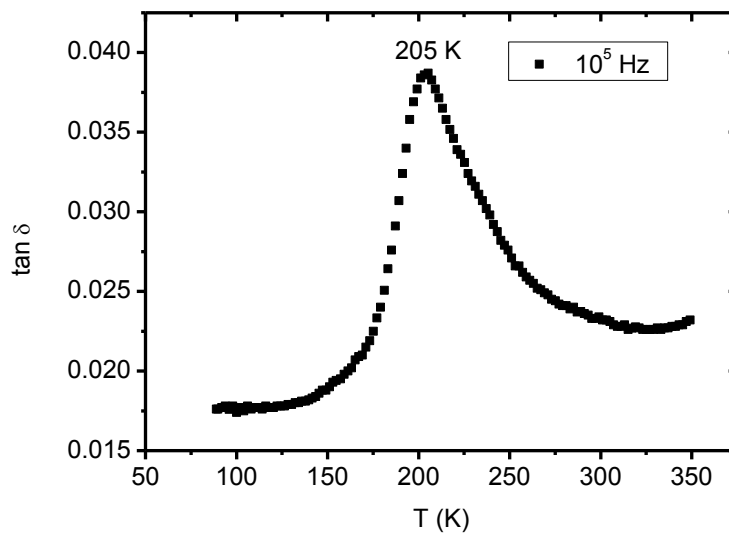


Figura 2.4.107. Dependencia con la temperatura del factor de pérdidas,  $\tan \delta$ , para el compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  para una frecuencia de 100 kHz.

También hemos llevado a cabo el análisis de los datos de espectroscopia de impedancias a diferentes temperaturas. Podemos ver en la Figura 2.4.108 un plano de impedancia compleja representativo de la respuesta dieléctrica de esta muestra en el intervalo de temperaturas entre 100 y 350 K. La gráfica muestra un único arco que puede ser ajustado a un circuito equivalente que contiene una resistencia y un condensador conectados en paralelo. Como este arco pasa por el origen de coordenadas y la capacitancia que muestra el condensador es del orden de  $pF \cdot cm^{-1}$  podemos asociarlo con la respuesta intrínseca del material<sup>18</sup>, al igual que ocurre en el resto del intervalo estudiado. Este resultado confirma que la transición dieléctrica observada es real e intrínseca de este material.

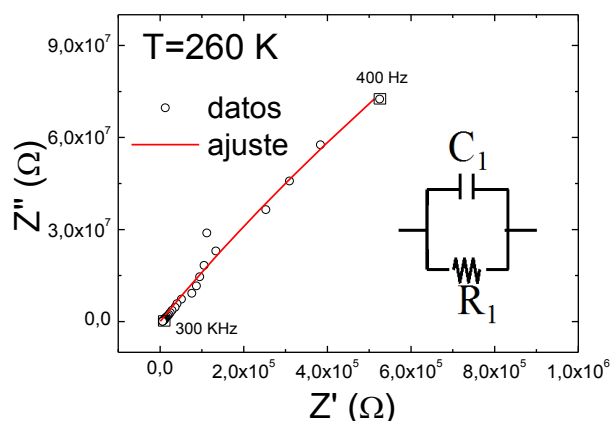


Figura 2.4.108. Diagrama de impedancia compleja para el compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  a 260 K y su correspondiente ajuste a un circuito equivalente.

Finalmente, y para una caracterización dieléctrica más completa de la fase de baja temperatura del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  y teniendo en cuenta que estamos ante un cristal antiferroeléctrico que está compuesto de dos subredes (con dos cationes imidazolio cristalográficamente diferentes). Hemos llevado a cabo medidas de polarización frente a campo eléctrico para intentar confirmar este orden eléctrico. Las medidas se realizaron en un circuito de tipo Sawyer–Tower<sup>68</sup>.

Como se puede ver en la Figura 2.4.109, existe una relación lineal entre P y E, lo que indica que la respuesta es paraeléctrica, en lugar del doble ciclo de histéresis que esperaríamos para un cristal antiferroeléctrico. Para entender este

resultado debemos recordar que la polaridad de este compuesto se puede atribuir al momento dipolar local asociado con los cationes imidazolio. Para que este material muestre una respuesta antiferroeléctrica, la polarización debería de ser reversible en presencia de un campo eléctrico externo. La inversión de la polarización macroscópica requiere que los cationes imidazolio se reordenen, para ello sería necesario romper los enlaces de hidrógeno que este forma con el *framework*. Probablemente para que este proceso de rotura tenga lugar se requiere una energía mayor de la que hemos aplicado mediante el campo eléctrico externo.

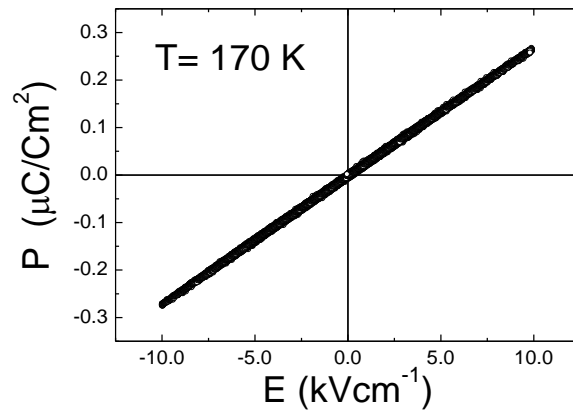


Figura 2.4.109. Polarización ( $P$ ) frente a campo electric aplicado ( $E$ ) para el compuesto  $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ , medido a 50 Hz y 170K.

#### 2.4.3.5. Propiedades magnéticas

---

Medimos la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_m$ , del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  entre 5 y 300 K, en forma de polvo microcristalino. Los campos magnéticos utilizados fueron de 50, 100 y 1000 Oe. Las medidas las realizamos tanto con un enfriamiento previo con campo magnético (*Field Cooling* o FC), como sin el (*Zero Field Cooling* o ZFC). En la Figura 2.4.110 podemos ver un detalle de los valores de  $\chi_m$  obtenidos a baja temperatura (5-16 K) para los distintos campos empleados.

La gráfica de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura a 1000 Oe (Figura 2.4.111) muestra la forma típica de un compuesto que presenta una transición de un estado paramagnético a un estado antiferromagnético. Sin embargo, las gráficas obtenidas para campos más pequeños (50 y 100 Oe) muestran un desdoblamiento entre los valores medidos en FC y en ZFC (Figura 2.4.110). Estos resultados indican que estamos ante un compuesto que presenta un transición ferromagnética débil a 9.75 K.

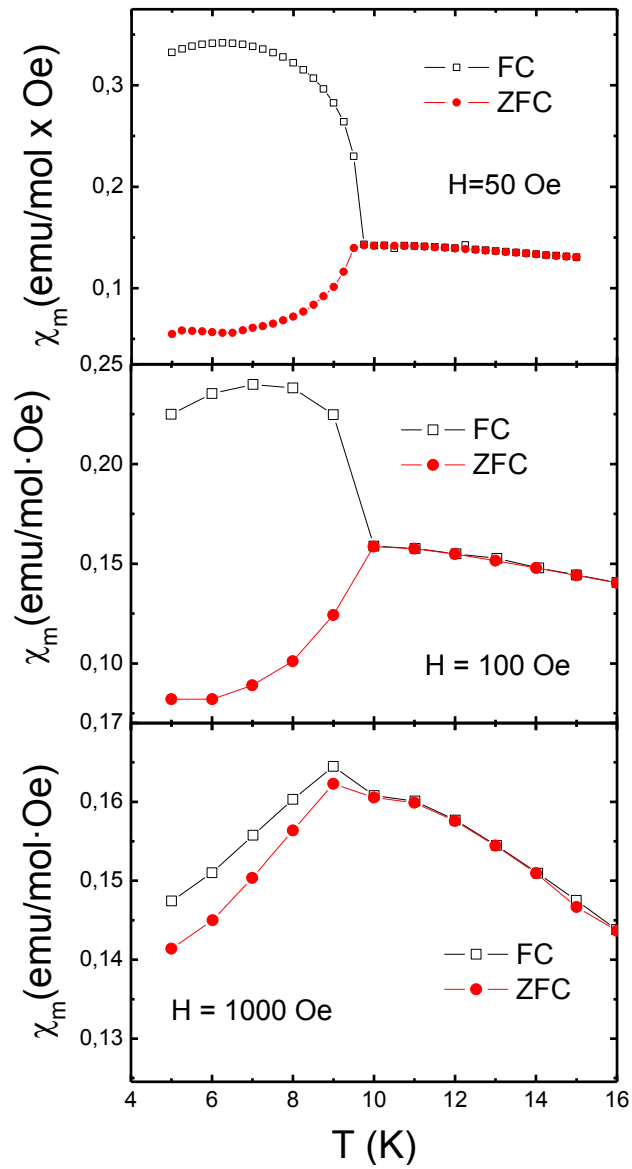


Figura 2.4.110. Susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  medida a 50, 100 y 1000 Oe.

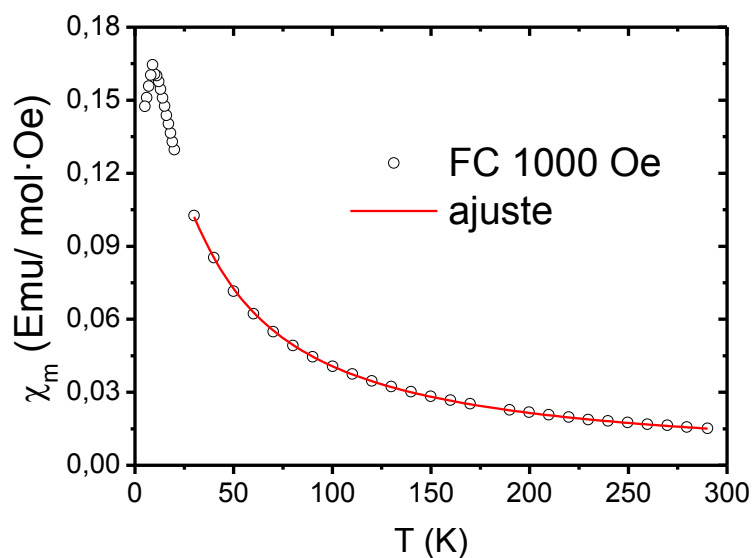


Figura 2.4.111. Datos de  $\chi_m$  frente a  $T$  para el compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  y ajuste de los datos al modelo de Rushbrooke y Wood<sup>41</sup>.

La datos de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura los ajustamos al modelo de Rushbrooke y Wood<sup>41</sup> que se utiliza en compuestos antiferromagnéticos de tipo Heisenberg con estructura cúbica simple, y que ya describimos en el apartado 2.4.2.5. Tal y como se puede ver en la Figura 2.4.111 los datos se ajustan perfectamente a dicho modelo entre 28 y 300 K; obtuvimos un valor para  $J = -0.206 \text{ cm}^{-1}$  y un valor de  $g = 2.036$ , unos valores muy similares a los calculados para el compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Mn(HCOO)_3]$  en el apartado 2.4.2.5 y a los descritos en la bibliografía<sup>3,4</sup> para compuestos que presentan un *framework* similar.



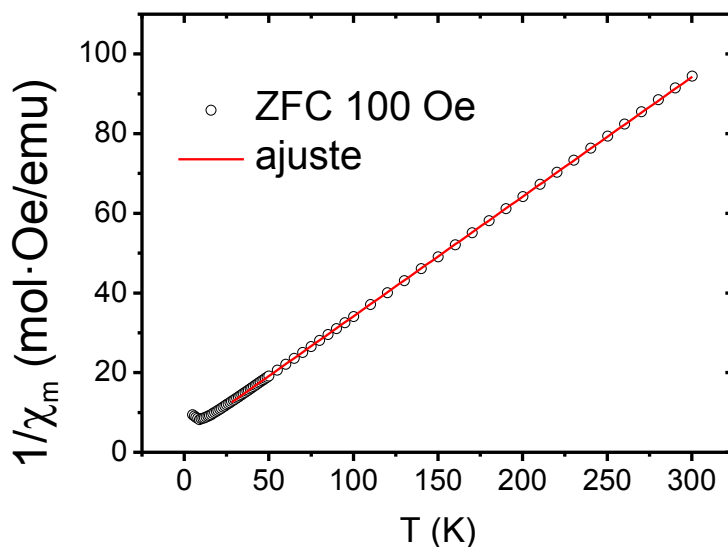


Figura 2.4.112. Representación de la inversa de  $\chi_m$  vs. T para el compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  y ajuste de los datos a la ley de Curie Weiss en el intervalo 25-300 K.

Los valores obtenidos para la susceptibilidad en la zona paramagnética los ajustamos a la ley de Curie-Weiss (Figura 2.4.112) en el intervalo de temperatura que va de 25 a 300 K obteniendo unos valores para la constante de Curie y de Weiss de 4.50 emu mol/Oe·K y -15.9 K respectivamente. A partir de estos datos también hemos calculado el valor del momento magnético efectivo para el  $Mn^{+2}$ , obteniendo un valor de  $6.00 \mu_B$ , que está en el margen esperado para este catión cuando  $S=5/2$  y  $g=2.00$  ( $\mu_{teo} = 5.92 \mu_B$ ). Además, los valores negativos obtenidos para la constante de Weiss indican que existe acoplamiento antiferromagnético entre los cationes metálicos.

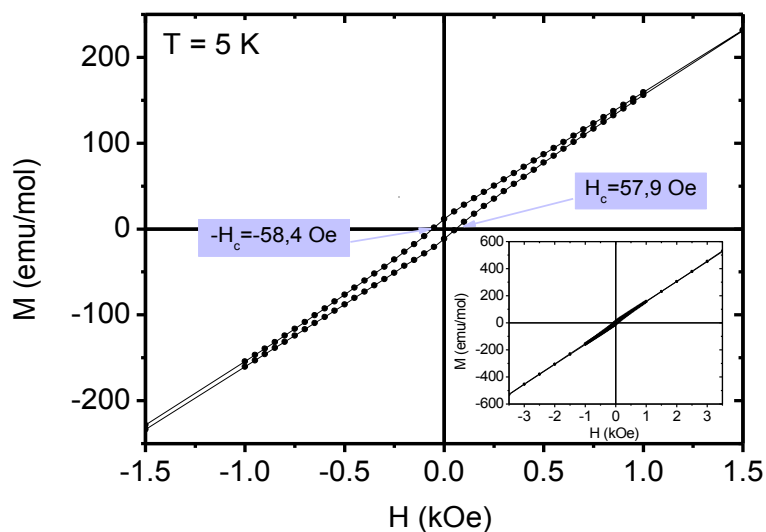


Figura 2.4.113. Ciclo de histéresis a 5 K para el compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ .

También se midió la magnetización en función del campo aplicado a 5 K, el pequeño ciclo de histéresis resultante aparece representado en la Figura 2.4.113. Podemos observar como este ciclo, que se encuentra muy lejos de la saturación, presenta un campo coercitivo ( $\sim 58$  Oe) y una magnetización remanente ( $M_r = 2.5 \cdot 10^{-3}$  emu/mol) extremadamente bajos.

Todo parece indicar que estamos ante un compuesto con ferromagnetismo débil (wFM) provocado por el canteo de espines. Al igual que ocurría en otros compuestos con el *framework* de  $Mn(HCOO)_3$ , este canteo de espines es debido al intercambio asimétrico de Dzyaloshinsky-Moriya. El ángulo de canteo puede calcularse a partir de la expresión  $\text{sen} \alpha = M_r / M_s$ , el valor estimado para  $\alpha$  a partir de esta expresión es de  $0.097^\circ$ . Este valor es un poco mayor que el calculado para otros compuestos con el mismo *framework*<sup>3,4,40</sup> de  $Mn(HCOO)_3$ ; un resultado que podría asociarse con la mayor distorsión que presenta esta estructura, debido a la tensión que provoca un catión orgánico de mayor tamaño forzando a los espines de los cationes  $Mn^{+2}$  a adoptar un mayor ángulo de canteo.

### 2.4.3.6. Discusión de resultados

Como ya indicamos en el apartado 2.4.3.4, este compuesto presenta una anomalía en su constante dieléctrica en torno a 205 K. Trataremos de justificar su origen a continuación.

Los datos obtenidos a partir de la difracción de rayos X de monocristal (apartado 2.4.3.3) muestran que a baja temperatura los cationes imidazolio, que se encuentran dentro de las cavidades, se ordenan cooperativamente de forma antiparalela de tal manera que sus dipolos se anulan en el conjunto de la celda unidad (véase Figura 2.4.114). Esta característica estructural se mantiene al subir la temperatura, por lo que no podríamos explicar el aumento observado en la constante dieléctrica.

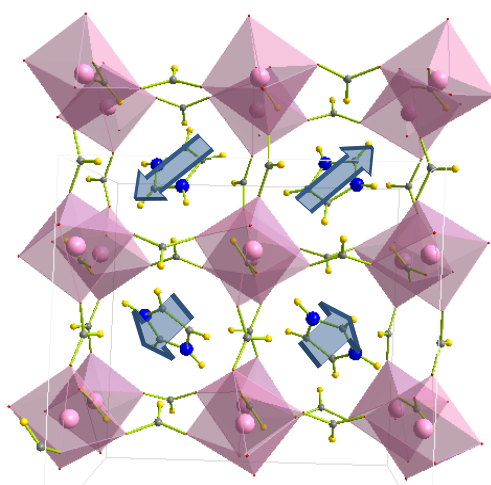


Figura 2.4.114. Celda unidad expandida (2x) del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  en la que se han marcado los dipolos aparejados a los cationes imidazolio.

Una posible explicación de este comportamiento dieléctrico puede ser la activación, conforme se incrementa la temperatura y aumenta la agitación térmica, de la movilidad de los cationes imidazolio dentro de la cavidad; este fenómeno dinámico, que se representa en la Figura 2.4.115, provocaría la ruptura del antiparalelismo entre los pares de imidazolios. Este efecto también explicaría los cambios observados en el espectro Raman en función de la temperatura y es coherente con lo descrito en compuestos con una estructura

similar como el clorobismutato de imidazolio<sup>64</sup>.

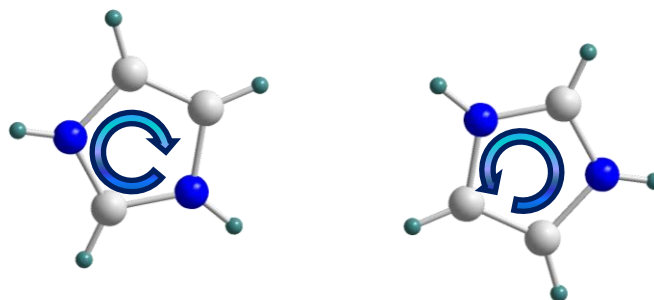


Figura 2.4.115. Representación de un movimiento vibracional de los imidazolios que provocaría la rotura de su antiparalelismo.

Es probable que en el  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  tenga lugar un mecanismo similar al descrito por Piecha *et al.* en el  $(C_3N_2H_5)_6Bi_4Br_{18}$ <sup>60</sup>, donde la fortaleza de los enlaces de H que forma el imidazolio con el *framework* controla la dinámica del mismo.

La respuesta dieléctrica de este compuesto, al menos por debajo de los 350 K, es diferente a la de los formiatos con estructura  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ , descritos en los apartados 2.4.1 y 2.4.2, y a la de otros compuestos, como por ejemplo el  $(C_3N_2H_5)_2[KFe(CN)_6]$ <sup>69</sup>, que presentan cationes imidazolio en el interior de cavidades de tipo perovskita. Estos compuestos presentan un salto brusco del valor de la constante dieléctrica a una determinada temperatura, que coincide con la temperatura a la que ocurre la transición de orden-desorden del catión del interior de la cavidad.

En el caso del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  la presencia de enlaces de hidrógeno que unen fuertemente al imidazolio con el *framework* impiden que este catión alcance un estado de completo desorden.

En cuanto a la respuesta magnética de este compuesto, hemos observado una transición de orden magnético por debajo de  $T = 9.75$  K. La dependencia de la magnetización con el campo para este compuesto sugiere la presencia de wFM, al igual que ocurría en la serie  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ , debido a la presencia del ligando formiato  $HCOO^-$  que permite la aparición de

interacciones de DM<sup>45</sup>.

El ángulo de canteo calculado a partir de la expresión  $\sin(\alpha) = M_R/M_S$  es de 0.097° un valor similar al descrito en la bibliografía para compuestos similares con fórmula [AmineH<sup>+</sup>][Mn(HCOO)<sub>3</sub>]<sup>4</sup>.

Por todo ello el formiato (C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)[Mn(HCOO)<sub>3</sub>] que presenta orden magnético tridimensional a temperaturas inferiores a 9.75 K, en coexistencia con orden antiferroeléctrico es un nuevo ejemplo de una perovskita híbrida orgánica-inorgánica con propiedades multiferroicas. Como dichas propiedades provienen de dos subredes diferentes este compuesto, , tal y como hemos descrito en el apartado 2.1.1.2 y al igual que los de la serie [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][M(HCOO)<sub>3</sub>], pertenece al grupo de los **multiferroicos** de tipo I.

#### 2.4.4. Bibliografía

---

- (1) Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. *Acta Crystallographica Section B* **1969**, *25*, 925–946.
- (2) Rossin, A.; Ienco, A.; Costantino, F.; Montini, T.; Di, B.; Caporali, M.; Gonsalvi, L.; Fornasiero, P.; Peruzzini, M.; Di Credico, B. *Crystal Growth & Design* **2008**, *8*, 3302–3308.
- (3) Wang, X.-Y. Y.; Gan, L.; Zhang, S.-W. W.; Gao, S. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 4615–4625.
- (4) Wang, Z.; Zhang, B.; Otsuka, T.; Inoue, K.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. *Dalton Transactions* **2004**, 2209–2216.
- (5) Rossin, A.; Fairen-Jimenez, D.; Düren, T.; Giambastiani, G.; Peruzzini, M.; Vitillo, J. G. *Langmuir* **2011**, *27*, 10124–10131.
- (6) Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. *Materials Research Bulletin* **1988**, *23*, 447–452.
- (7) Larson, A. C.; Von Dreele, R. B. *Los Alamos National Laboratory Report* **1994**, 86–748.
- (8) Toby, B. H. *Journal of Applied Crystallography* **2001**, *34*, 210–213.
- (9) Finger, L. W.; Cox, D. E.; Jephcoat, A. P. *Journal of Applied Crystallography* **1994**, *27*, 892–900.
- (10) Tan, J.-C.; Jain, P.; Cheetham, A. K. *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 3949–3952.
- (11) Hunter, B. *International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Newsletter* **1998**.
- (12) Sánchez-Andújar, M.; Presedo, S.; Yáñez-Vilar, S.; Castro-García, S.; Shamir, J.; Señaris-Rodríguez, M. A. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 1510–1516.

- 
- (13) Ebsworth, E. A. V.; Sheppard, N. *Spectrochimica Acta* **1959**, *13*, 261–270.
- (14) Ito, K.; Bernstein, H. J. *Canadian Journal of Chemistry* **1956**, *34*, 170–178.
- (15) Bator, G.; Baran, J.; Jakubas, R.; Sobczyk, L. *Journal of Molecular Structure* **1998**, *450*, 89–100.
- (16) NIST Chemistry WebBook [webbook.nist.gov/chemistry/](http://webbook.nist.gov/chemistry/) consultado el 26/10/2012.
- (17) Barsoukov E. ; McDonald, R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications* John Wiley & Sons, 2005; p. 608.
- (18) Sinclair, D. C.; Adams, T. B.; Morrison, F. D.; West, A. R. *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 2153.
- (19) Loidl, A.; Krohns, S.; Hemberger, J.; Lunkenheimer, P. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 191001.
- (20) Scott, J. F. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 021001.
- (21) Pato-Doldán, B.; Sánchez-Andújar, M.; Gómez-Aguirre, L. C.; Yáñez-Vilar, S.; López-Beceiro, J.; Gracia-Fernández, C.; Haghghirad, A. A.; Ritter, F.; Castro-García, S.; Señarís-Rodríguez, M. A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 8498–8501.
- (22) Jain, P.; Ramachandran, V.; Clark, R. J.; Zhou, H. D.; Toby, B. H.; Dalal, N. S.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 13625–7.
- (23) Jain, P.; Dalal, N. S.; Toby, B. H.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10450–1.
- (24) Bokov, A. A.; Ye, Z.-G. *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 31–52.
- (25) Housecroft, C.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry (3rd Edition)*; Prentice Hall
-

- (26) Gao, S.; Ng, S. W. *Acta Crystallographica. Section E, Structure Reports Online* **2010**, *66*, m1599.
- (27) Sletten, E.; Jensen, L. H. *Acta Crystallographica Section B* **1973**, *29*, 1752–1756.
- (28) Hagen, K. S.; Naik, S. G.; Huynh, B. H.; Masello, A.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *3*, 7516–7517.
- (29) Clausen, H. F.; Poulsen, R. D.; Bond, A. D.; Chevallier, M.-A. S.; Iversen, B. B. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178*, 3342–3351.
- (30) Baker, P. J.; Lancaster, T.; Franke, I.; Hayes, W.; Blundell, S. J.; Pratt, F. L.; Jain, P.; Wang, Z.; Kurmoo, M. *Physical Review B* **2010**, *280*, 18–21.
- (31) Spek, A. L. *Acta crystallographica. Section D* **2009**, *65*, 148–155.
- (32) Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. *Praha, Academy of Science of Czech Republic* **2006**.
- (33) Rodríguez-Carbajal, J. *Commission on Powder Diffraction, IUCr* **2001**.
- (34) López-Beceiro, J.; Gracia-Fernández, C.; Gómez-Barreiro, S.; Castro-García, S.; Sánchez-Andújar, M.; Artiaga, R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 1219–1224.
- (35) Galwey, A. K.; Jamieson, D.; Brown, M. E. *The Journal of Physical Chemistry* **1974**, *78*, 2664–2670.
- (36) Kenfack, F.; Langbein, H. *Crystal Research and Technology* **2006**, *41*, 748–758.
- (37) Edwards, A. B.; Garner, C. D.; Roberts, K. J. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 20–26.
- (38) Malecka, B.; Łącz, A. *Thermochimica Acta* **2008**, *479*, 12–16.
-



- 
- (39) Raveau, B.; Seikh, M. *Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics*; John Wiley & Sons, 2012; p. 344.
- (40) Hu, K.-L.; Kurmoo, M.; Wang, Z.; Gao, S. *Chemistry , a European Journal* **2009**, *15*, 12050–64.
- (41) Rushbrooke, G. S.; Wood, P. J. *Molecular Physics* **1958**, *1*, 257–283.
- (42) Lines, M. E. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1970**, *31*, 101–116.
- (43) Bonner, J.; Fisher, M. *Physical Review* **1964**, *135*, A640–A658.
- (44) Cairns, A. B.; Goodwin, A. L. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 4881–4893.
- (45) Wang, B. Z.; Hu, K.; Gao, S.; Kobayashi, H. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1526–1533.
- (46) Wang, X.-Y.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Chemical Communications* **2008**, 281–294.
- (47) Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer-Verlag, 1986; p. 328.
- (48) Weng, D.-F.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3157.
- (49) Dzyaloshinsky, I. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1958**, *4*, 241–255.
- (50) Moriya, T. *Physical Review* **1960**, *117*, 635–647.
- (51) Moriya, T. *Physical Review* **1960**, *120*, 91–98.
- (52) Lee, K. W.; Lee, C. E. *Current Applied Physics* **2009**, *9*, 1330–1333.
- (53) Buschmann, W. E.; Paulson, S. C.; Wynn, C. M.; Girtu, M. A.; Epstein, A. J.; White, H. S.; Miller, J. S. *Advanced Materials* **1997**, *9*, 645–647.
-

- (54) Nogues, J.; Schuller, I. K. *Journal of magnetism and magnetic materials* **192**, 203–232.
- (55) Stroppa, A.; Jain, P.; Barone, P.; Marsman, M.; Perez-Mato, J. M.; Cheetham, A. K.; Kroto, H. W.; Picozzi, S. *Angewandte Chemie (International ed.)* **2011**, *50*, 5847–5850.
- (56) Gagor, A.; Piecha, A.; Jakubas, R.; Miniewicz, A. *Chemical Physics Letters* **2011**, *503*, 134–138.
- (57) Zhang, W.; Cai, Y.; Xiong, R.-G.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2010**, *49*, 6608–6610.
- (58) Pająk, Z.; Czarnecki, P.; Szafrńska, B.; Maluszyńska, H.; Fojud, Z. *Physical Review B* **2004**, *69*, 132102
- (59) Pająk, Z.; Czarnecki, P.; Szafrńska, B.; Maluszyńska, H.; Fojud, Z. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 144502.
- (60) Piecha, a.; Jakubas, R.; Pietraszko, a.; Baran, J.; Medycki, W.; Kruk, D. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182*, 2949–2960.
- (61) Zhang, W.; Cai, Y.; Xiong, R.-G.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. *Angewandte Chemie (International ed.)* **2010**, *49*, 6608–6610.
- (62) Wang, B.-Q.; Yan, H.-B.; Huang, Z.-Q.; Zhang, Z. *Acta Crystallographica Section C* **2013**, *69*, 616–619.
- (63) Shiv Halasyamani, P. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 3586–3592.
- (64) Piecha, a.; Jakubas, R.; Pietraszko, A.; Baran, J. *Journal of Molecular Structure* **2007**, *844-845*, 132–139.
- (65) Piecha, a.; Jakubas, R.; Pietraszko, A. *Journal of Molecular Structure* **2007**, *829*, 149–154.
- (66) Piecha, a.; Jakubas, R.; Bator, G.; Baran, J. *Vibrational Spectroscopy* **2009**, *51*, 226–237.

- (67) Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.; Izmaylov, A.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J.; Peralta, J.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.; Brothers, E.; Kudin, K.; Staroverov, V.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.; Iyengar, S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J.; Klene, M.; Knox, J.; Cross, J.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.; Yazyev, O.; Austin, A.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.; Martin, R.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.; Voth, G.; Salvador, P.; Dannenberg, J.; Dapprich, S.; Daniels, A.; Farkas, Foresman, J.; Ortiz, J.; Cioslowski, J.; Fox, D. *Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT 2009*.
- (68) Sawyer, C. B.; Tower, C. H. *Physical Review* **1930**, *35*, 269–273.
- (69) Zhang, W.; Cai, Y.; Xiong, R.-G.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. *Angewandte Chemie (International ed.)* **2010**, *49*, 6608–6610



## 2.5. Conclusiones de la parte 2

Como hemos visto a lo largo del apartado 2.4 hemos preparado y caracterizado materiales híbridos inorgánicos-orgánicos tipo *Metal Organic Frameworks* (MOF) densos de fórmula general  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  y  $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ , para posteriormente estudiar sus propiedades dieléctricas y magnéticas. A continuación resumimos las principales aportaciones y conclusiones del estudio de estos compuestos:

- En punto 2.4.1 hemos descrito que el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  presenta una transición estructural próxima a temperatura ambiente (270 K), que es la temperatura de transición más alta hallada hasta el momento para un formiato de esta familia. Hemos sintetizado este compuesto puro para posteriormente caracterizarlo mediante diferentes técnicas: difracción de rayos X de monocristal y de polvo, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico, espectroscopia Raman y de RMN, para evaluar su evolución estructural con la temperatura. También hemos confirmado que a esta transición estructural la acompaña una transición dieléctrica que ocurre en un amplio intervalo de temperaturas (150-270 K). Como este compuesto posiblemente presente ferroelectricidad a temperaturas muy próximas a ambiente, podemos afirmar que hemos cumplido uno de los objetivos planteados al inicio de esta tesis, que era el de buscar sistemas en los que las propiedades dieléctricas se encuentren cerca de temperatura ambiente. La consecución de este objetivo facilitará el estudio de estos materiales, así como su posible aplicación en dispositivos funcionales.
- El punto 2.4.2 está dedicado a la serie de compuestos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ , en los que  $\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ . Los hemos sintetizado y caracterizado mediante difracción de rayos X (polvo y monocristal), espectroscopia Raman, análisis térmico (ATG y DSC). Hemos profundizado en el estudio de la transición estructural que algunos de ellos presentan y finalmente hemos estudiado sus propiedades dieléctricas y magnéticas en función de la temperatura.

La primera aportación que hemos realizado al estudio de estos compuestos ha sido la unificación de las rutas que permiten su preparación. Frente a la variedad de procedimientos sintéticos descritos en la bibliografía<sup>1-7</sup>, la búsqueda que hemos realizado de los mejores métodos de síntesis nos ha permitido aunar la preparación de la serie completa en dos rutas principales: solvotermal y difusión de disoluciones reaccionantes. También queremos destacar que hemos llevado a cabo por primera vez la síntesis mediante el método de difusión de los compuestos en los que  $M = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , simplificando considerablemente los métodos que ya habían sido descritos en la bibliografía para prepararlos<sup>5-7</sup>.

Hemos descrito por primera vez la transición estructural, junto con la transición dieléctrica asociada, para el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$ . Hemos confirmado las temperaturas a las que se produce la transición dieléctrica y estructural para el resto de la serie de compuestos. También comprobamos que el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ , con características estructurales diferentes al resto de la serie, no presenta transición estructural alguna en el intervalo de temperaturas estudiado (100-400 K).

Al igual que ocurría con los compuestos análogos de  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , esta serie de formiatos, a excepción del  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ , presenta una transición estructural cuyo origen parece ser la dinámica de los cationes DMA en función de la temperatura<sup>8</sup>. Por encima de la temperatura de transición el catión puede rotar libremente dentro de las cavidades de  $[\text{M}(\text{HCOO})_3]$ , mientras que a temperaturas inferiores dicha rotación se congela debido a la formación de enlaces de hidrógeno más fuertes, lo que provoca la transición estructural y dieléctrica observada. Los datos indican que cada compuesto presenta una transición con características propias, siendo imposible extrapolar los resultados obtenidos de un formiato a otro.

En lo que se refiere al estudio de las propiedades dieléctricas de esta serie de compuestos, las curvas de constante dieléctrica frente a temperatura de los compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  son muy similares a las de los relaxores<sup>9-11</sup>. Su comportamiento de relajación dieléctrica está a medio camino entre el observado para el compuesto de  $\text{Mn}^{2+}$ , cuya transición es muy brusca, y la del  $\text{Mg}^{2+}$ , cuya transición es progresiva. Para los compuestos con  $M = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , y  $\text{Zn}^{2+}$  este comportamiento diferente

---

también se refleja en los valores de calor específico sacado de los datos de DSC, en los que el valor de  $N$  es menor del esperado. Esta técnica también nos ha permitido determinar por primera vez que los procesos de transición que ocurren durante el calentamiento y el enfriamiento para estos compuestos presentan una cinética diferente.

Durante este estudio ha llamado nuestra atención el hecho de que en el compuesto de  $Mg^{2+}$  la transición ocurra a una temperatura considerablemente más alta ( $T_t \sim 270$  K) que en los compuestos análogos con  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  (donde  $T_t \sim 160-185$  K). Atribuimos esta diferencia a la influencia de los cationes  $M^{2+}$  en las características del *framework* de  $M(HCOO)_3$  con los que el catión DMA forma los enlaces de H y cuya fortaleza regula la transición dieléctrica. El hecho de que este compuesto presente la transición a una temperatura tan elevada nos ha permitido comprender mejor el origen de la transición dieléctrica, uno de los objetivos marcados en esta tesis. En este contexto, el hecho de que el ion  $Mg^{2+}$  sea un ácido de Lewis más duro que el resto de los cationes divalentes<sup>12</sup> implica la formación de un enlace metal-oxígeno más iónico, lo que da como resultado que la carga negativa se encuentre más localizada en los átomos de O, que podrá formar enlaces de H más fuertes con los cationes DMA, provocando que la transición aparezca a una mayor temperatura.

Finalmente, hemos estudiado el magnetismo de estos compuestos, confirmando que presentan ferromagnetismo débil y las temperaturas de transición descritas en la bibliografía. Hemos evaluado las interacciones de intercambio magnético ajustando los datos obtenidos a distintos modelos. También hemos observado en la respuesta magnética de los compuestos  $[(CH_3)_2NH_2][Fe(HCOO)_3]$ ,  $[(CH_3)_2NH_2][Co(HCOO)_3]$  y  $[(CH_3)_2NH_2][Ni(HCOO)_3]$  una magnetización negativa en las medidas de enfriamiento sin campo a temperaturas inferiores a la transición magnética. Dicho comportamiento podría justificarse mediante un modelo de núcleo-corteza. En este modelo el núcleo del cristal presentaría una pequeña componente ferromagnética débil, mientras la corteza presentaría una componente ferrimagnética. La causa de la aparición de esta estructura sería la reducción en superficie del anión formiato, que presentaría un spin de  $S = 1/2$  que se acoplaría a los dos cationes vecinos.

---

- En el punto 2.4.3 describimos la preparación del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ , un nuevo formiato con estructura perovskita, que presenta un anillo de 5 miembros (el imidazolio) en el interior de las cavidades formadas por la red de  $Mn(HCOO)_3$ .

Hemos caracterizado estructuralmente este compuesto mediante difracción de rayos X (polvo y monocristal) y espectroscopía Raman; y estudiado su estabilidad térmica mediante ATG. Además, hemos hecho el estudio de sus propiedades dieléctricas y magnéticas.

Este compuesto presenta la misma estructura tipo perovskita que la serie  $[(CH_3)_2NH_2]M(HCOO)_3$ , sin embargo, su grupo espacial es diferente,  $P2_1/n$ . Esta distorsión estructural se debe a la presencia en el interior de las cavidades de un catión orgánico mucho más voluminoso y anisotrópico como es el imidazolio. El análisis de los datos de difracción de rayos X de monocristal indica que los cationes imidazolio están ordenados dentro de las cavidades. Además estos cationes se encuentran ordenados de forma cooperativa, dando lugar a un ordenamiento antiparalelo de sus dipolos eléctricos.

Aunque los datos de DRX de monocristal y de DSC no detectan ninguna transición estructural, este orden antiferroeléctrico parece que se rompe mediante un proceso dinámico que se activa con ayuda de la energía térmica. Este cambio se refleja en un ligero aumento de la constante dieléctrica con la temperatura a partir de los 205 K y en un cambio en las bandas activas en espectroscopia Raman que hemos detectado a partir de los 220 K.

En el estudio de las propiedades magnéticas de  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  hemos encontrado que este compuesto presenta una transición magnética desde un estado paramagnético a uno ferromagnético débil, por debajo de 9.75 K. Al igual que ocurría en otros compuestos con una estructura similar<sup>1,2,13</sup>, como el  $[(CH_3)_2NH_2]Mn(HCOO)_3$ , este comportamiento se debe al canteo de espines.

Con todos estos datos en mente podemos afirmar que el compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ , que presenta orden magnético y dieléctrico, se encuentra entre el reducido grupo de materiales multiferroicos. De esta forma, hemos alcanzado otro de los objetivos de esta tesis, que era preparar



nuevos materiales con propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas no descritos previamente en la bibliografía.

### 2.5.1. Bibliografía

---

- (1) Wang, X. Y.; Gan, L.; Zhang, S. W.; Gao, S. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 4615-4625
- (2) Wang, Z.; Zhang, B.; Otsuka, T.; Inoue, K.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. *Dalton Transactions* **2004**, 2209–2216.
- (3) Jain, P.; Dalal, N. S.; Toby, B. H.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10450–1.
- (4) Jain, P.; Ramachandran, V.; Clark, R. J.; Zhou, H. D.; Toby, B. H.; Dalal, N. S.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 13625–13627.
- (5) Clausen, H. F.; Poulsen, R. D.; Bond, A. D.; Chevallier, M.-A. S.; Iversen, B. B. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178*, 3342–3351.
- (6) Sletten, E.; Jensen, L. H. *Acta Crystallographica Section B* **1973**, *29*, 1752–1756.
- (7) Gao, S.; Ng, S. W. *Acta crystallographica. Section E* **2010**, *66*, m1599.
- (8) Sánchez-Andújar, M.; Presedo, S.; Yáñez-Vilar, S.; Castro-García, S.; Shamir, J.; Señarís-Rodríguez, M. A. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 1510–1516.
- (9) Samara, G. A.; Venturini, E. L. *Phase Transitions* **2006**, *79*, 21–40.
- (10) Ye, Z.; Bing, Y.; Gao, J.; Bokov, A. A.; Stephens, P. *Physical Review B* **2002**, *3*, 1–9.
- (11) Bokov, A. A.; Ye, Z. *Physical Review B* **2002**, *66*, 64103.

- (12) Housecroft, C.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry (3rd Edition)*; Prentice Hall.
- (13) Hu, K.-L.; Kurmoo, M.; Wang, Z.; Gao, S. *Chemistry , A European Journal* **2009**, *15*, 12050–12064.
- (14) Wang, X.-Y. Y.; Gan, L.; Zhang, S.-W. W.; Gao, S. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 4615–46125.



---

**2.5. Conclusions to part 2**

As we have seen through the section 2.4 we have prepared and characterized the organic-inorganic hybrid materials, which belongs to the group of dense Metal Organic Frameworks (MOFs), whose formula is  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  and  $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ , in order to study their dielectric and magnetic properties. Following on we will resume the main contributions and conclusions to the study of these compounds.

- In the section 2.4.1 we have described that the compound  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$  shows a structural transition close to room temperature (270 K), this is the higher transition temperature found in a formate of this family so far. We have synthesized this compound pure to characterize it later by means of different techniques: single crystal and powder X-ray diffraction, DSC, TGA, Raman and NMR spectroscopy, to assess its structural evolution with the temperature. We have also confirmed that this structural transition is accompanied by a wide dielectric transition (150-270 K). As it is very likely that this compound shows ferroelectricity really close to room temperature, we can affirm that we have accomplished one of the objectives set out at the beginning of this thesis, looking for compounds whose dielectric properties are found near to room temperature. The achievement of this objective will make easier the study of these materials and their application in functional devices.
- The section 2.4.2 is dedicated to the series of compounds  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ , where **M= Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>**. We have synthesized and characterized them by means of X-ray diffraction (single crystal and powder), Raman spectroscopy and thermal analysis (TGA and DSC). We have deepened in the study of their structural transition and finally we have studied their dielectric and magnetic properties in function of the temperature.

The first contribution we have done to the study of these compounds has been the unification of their synthetic routes. In opposition to the variety of synthetic routes found in the bibliography<sup>1-7</sup>, we have prepared the series by means of two main synthetic routes: solvothermal and diffusion of reacting solutions. We would like to underline that we have carried out, for the first

time, the synthesis by the diffusion method of the compounds where  $M = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , an easier method than the previously described for their preparation<sup>5-7</sup>.

We have described for the first time the structural and the dielectric transition of the compound  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$  and we have confirmed the dielectric and structural transition temperatures for the rest of the compounds. We have also confirmed that the compound  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ , which shows different structural features than the rest of the series, does not show any structural transition in the studied temperature interval (100-400 K).

This series of formates, with the exception of  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ , and equally to the  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  analogues, shows a structural transition whose origin seems to be the dynamics of the DMA cations inside the cavities<sup>8</sup>. Above the transition temperature the cation can freely rotate inside the  $[\text{M}(\text{HCOO})_3]^-$  cavities, while at lower temperatures this rotation is frozen due to the formation of stronger H bonds, which provokes the structural and dielectric transitions. The data indicate that every compound show a transition with its own features, being impossible to extrapolate results between formates.

In the study of the dielectric properties of this series, the curves of the dielectric constant in function of temperature for the compounds  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  are very similar to the ones of relaxors<sup>9-11</sup>. Their dielectric relaxation behaviour is middle way between the one found for the  $\text{Mn}^{2+}$  compound, whose transition is very sharp, and the one which shows the  $\text{Mg}^{2+}$ , whose transition is progressive. For the compounds where  $M = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  this different behaviour is also shown in the values of the specific heat capacity calculated from the DSC experiments, where the value of  $N$  is smaller than the expected for this order-disorder transition.

This technique has also allowed us to determine for the first time that the heating and cooling transition processes show a different kinetic behaviour.

A specially interesting issue is why in the  $\text{Mg}^{2+}$ -compound such transition takes place at a considerably higher temperature ( $T_t \sim 270$  K) than in the case of its  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  analogues (where  $T_t \sim 160-185$

K). We attribute this difference to the influence of the  $M^{2+}$  cations on the structural and electronic characteristics of the  $M(\text{HCOO})_3^-$  framework with whom the DMA cations form H-bonds, which are the underlying cause of the observed behaviour. In this context, the fact that the  $\text{Mg}^{2+}$  ion is a harder Lewis acid<sup>12</sup> than  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  results in the case of  $M^{2+} = \text{Mg}^{2+}$  in more ionic metal–oxygen bonds and in a more localized negative charge in the O atoms of the formate anions. As a consequence, the O atoms of the  $\text{Mg}^{2+}$ -formate form stronger H-bonds with the DMA cations, which are stable up to higher temperatures.

Finally, we have studied the magnetic behaviour of these compounds and we have confirmed their weak ferromagnetism and the transition temperatures described in the bibliography. We have evaluated their magnetic exchange interactions by means of the fitting of the obtained data to two different models. We have also found, in the magnetic response of the compounds  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  and  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$ , a negative magnetization in the ZFC measurements at temperatures below the magnetic transition. This behaviour could be explained by means of a core-shell model. In this model the core of the crystal shows a small weak ferromagnetic component, while the shell shows a ferromagnetic component. The underlying cause of this structure would be the reduction on the surface of the crystal of the formate anion, which would show a spin  $S = 1/2$  coupled to their two neighbour cations.

- In the section 2.4.3 we have described the preparation of the compound  **$(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$** , a new formate with perovskite structure which shows a five atoms ring (the imidazolium) inside the  $\text{Mn}(\text{HCOO})_3^-$  cavities. We have structurally characterized this compound by means of X-ray diffraction (single crystal and powder) and Raman spectroscopy; and we have study their thermal stability by means of TGA. Furthermore, we have study their dielectric and magnetic properties.

This compound shows the same perovskite structure than the series  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]M(\text{HCOO})_3$ , however, its space group is different,  $P2_1/n$ . This structural distortion is due to the presence inside its cavities of a bigger and more anisotropic cation, the imidazolium. The analysis of the X-ray diffraction data shows that the imidazolium cations are ordered inside the

cavities following a antiparalel patern of their dielectric dipoles.

Although the single crystal X-ray diffraction and DSC data do not detect any structural transition, this antiferroelectric order seems to be broken by a dynamic process activated with the temperature. This change is reflected in a slight increase of the dielectric constant with the temperature from 205 K on and in a change of the active bands in Raman spectroscopy detected from 220 K on.

In the study of the magnetic properties of the compound  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  we have found that this compound shows a magnetic transition below 9.75 K as it happens in similar compounds<sup>1,2,13</sup>, like the  $[(CH_3)_2NH_2]Mn(HCOO)_3$ . This behaviour is due to the spin canting.

Keeping in mind all this results, we can assure that the compound  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ , which shows dielectric an magnetic order, is part of the small group of multiferroic materials. So we have reach another of the objectives of this thesis, to prepare new materials with dielectric, magnetic and multiferroic properties.



**2.5.1. Literature**

---

- (1) Wang, X. Y.; Gan, L.; Zhang, S. W.; Gao, S. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 4615-4625
- (2) Wang, Z.; Zhang, B.; Otsuka, T.; Inoue, K.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. *Dalton Transactions* **2004**, 2209–2216.
- (3) Jain, P.; Dalal, N. S.; Toby, B. H.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10450–1.
- (4) Jain, P.; Ramachandran, V.; Clark, R. J.; Zhou, H. D.; Toby, B. H.; Dalal, N. S.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 13625–13627.
- (5) Clausen, H. F.; Poulsen, R. D.; Bond, A. D.; Chevallier, M.-A. S.; Iversen, B. B. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178*, 3342–3351.
- (6) Sletten, E.; Jensen, L. H. *Acta Crystallographica Section B* **1973**, *29*, 1752–1756.
- (7) Gao, S.; Ng, S. W. *Acta crystallographica. Section E* **2010**, *66*, m1599.
- (8) Sánchez-Andújar, M.; Presedo, S.; Yáñez-Vilar, S.; Castro-García, S.; Shamir, J.; Señarís-Rodríguez, M. A. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 1510–1516.
- (9) Samara, G. A.; Venturini, E. L. *Phase Transitions* **2006**, *79*, 21–40.
- (10) Ye, Z.; Bing, Y.; Gao, J.; Bokov, A. A.; Stephens, P. *Physical Review B* **2002**, *3*, 1–9.
- (11) Bokov, A. A.; Ye, Z. *Physical Review B* **2002**, *66*, 64103.

- (12) Housecroft, C.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry (3rd Edition)*; Prentice Hall.
- (13) Hu, K.-L.; Kurmoo, M.; Wang, Z.; Gao, S. *Chemistry , A European Journal* **2009**, *15*, 12050–12064.
- (14) Wang, X.-Y. Y.; Gan, L.; Zhang, S.-W. W.; Gao, S. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 4615–46125.

## Anexos

A.1.- Programa de medida de resistividad .....	295
A.2.- Archivos de información cristalográfica .....	295
A.3.- Datos de difracción de rayos X de monocristal de la serie [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ]M(HCOO) <sub>3</sub> .....	296
A.4.- Datos de DSC de la serie [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ]M(HCOO) <sub>3</sub> .....	302
A.5.- Espectroscopia de Impedancias .....	304
A5.1.-Fundamentos .....	304
6.1.1.-Circuitos equivalentes:.....	306
A.6.-Datos estructurales del compuesto (C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )[Mn(HCOO) <sub>3</sub> ] .....	312



### A.1.- Programa de medida de resistividad

Se automatizó la toma de datos de temperatura y resistencia a partir del programa LabVIEW. En la figura A1 podemos ver qué aspecto tiene el programa que hemos desarrollado para la medida de la resistividad y que se encuentra en el CD que acompaña a esta tesis.

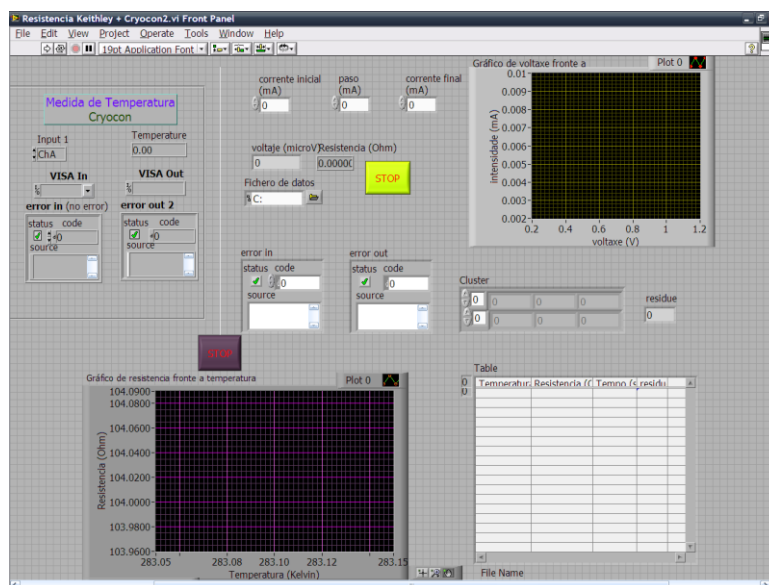


Figura A.1. Vista del programa de medida de resistividad en función de la temperatura.

### A.2.- Archivos de información cristalográfica

Se adjuntan en formato electrónico como archivos CIF (*Criticallographic Information File*) las estructuras obtenidas de la resolución y refinamiento de los datos de la difracción de monocristal de los compuestos de fórmula  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$  en los que  $\text{M}=\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ; y del compuesto  $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ . Para los compuestos  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$  y  $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  adjuntamos datos a temperatura ambiente y a 100 K, para el resto únicamente a temperatura ambiente.

### A.3.- Datos de difracción de rayos X de monocristal de la serie $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$

Tabla A.1. Recogida de datos, parámetros de celda y de refinamiento procedentes del estudio de la difracción de rayos X de monocristal del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$  a temperatura ambiente.

Nombre del compuesto	formiato de hierro (II) y dimetilamonio
Fórmula	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{FeNO}_6$
Peso molecular	230.95
Sistema cristalino	Hexagonal
$a/\text{Å}$	8.2334(3)
$b/\text{Å}$	8.2334(3)
$c/\text{Å}$	22.4915(10)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	90.00
$\gamma/^\circ$	120.00
Volumen de la celda unidad/ $\text{Å}^3$	1320.41(9)
Temperatura/K	293(2)
Grupo especial	$R\bar{3}c$
No. de formulas por celda unidad, $Z$	6
Tipo de radiación	$\text{MoK}\alpha$
Coefficiente de absorción, $\mu/\text{mm}^{-1}$	1.711
No. de reflexiones medidas	3441
No. de reflexion independientes	270
$R_{int}$	0.0557
Valores de $R_f$ finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0291
Valores de $wR(F^2)$ finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0762
Valores de $R_f$ finales (todos los datos)	0.0329
Valores de $wR(F^2)$ finales (todos los datos)	0.0790
Bondad del ajuste en $F^2$	1.137

Tabla A.2. Recogida de datos, parámetros de celda y de refinamiento procedentes del estudio de la difracción de rayos X de monocristal del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  a temperatura ambiente.

Nombre del compuesto	formiato de cobalto(II) y dimetilamonio
Fórmula	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CoNO}_6$
Peso molecular	240.08
Sistema cristalino	Hexagonal
$a/\text{Å}$	8.1989(12)
$b/\text{Å}$	8.1989(12)
$c/\text{Å}$	22.224(4)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	90.00
$\gamma/^\circ$	120.00
Volumen de la celda unidad/ $\text{Å}^3$	1293.8(4)
Temperatura/K	293(2)
Grupo espacial	R-3c
No. de formulas por celda unidad, Z	6
Tipo de radiación	MoK $\alpha$
Coefficiente de absorción, $\mu/\text{mm}^{-1}$	1.989
No. de reflexiones medidas	5202
No. de reflexion independientes	442
$R_{int}$	0.0406
Valores de $R_f$ finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0247
Valores de $wR(F^2)$ finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0438
Valores de $R_f$ finales (todos los datos)	0.0339
Valores de $wR(F^2)$ finales (todos los datos)	0.0448
Bondad del ajuste en $F^2$	0.877

Tabla A.3. Recogida de datos, parámetros de celda y de refinamiento procedentes del estudio de la difracción de rayos X de monocristal del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$  a temperatura ambiente.

---

Nombre del compuesto	formiato de níquel (II) y dimetilamonio
Fórmula	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NiNO}_6$
Peso molecular	239.86
Sistema cristalino	Hexagonal
$a/\text{Å}$	8.1140(3)
$b/\text{Å}$	8.1140(3)
$c/\text{Å}$	21.9831(10)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	90.00
$\gamma/^\circ$	120.00
Volumen de la celda unidad/ $\text{Å}^3$	1253.40(9)
Temperatura/K	293(2)
Grupo espacial	$R\bar{3}c$
No. de formulas por celda unidad, $Z$	6
Tipo de radiación	$\text{MoK}\alpha$
Coefficiente de absorción, $\mu/\text{mm}^{-1}$	2.321
No. de reflexiones medidas	3178
No. de reflexiones independientes	368
$R_{int}$	0.0477
Valores de $R_I$ finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0318
Valores de $wR(F^2)$ finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0846
Valores de $R_I$ finales (todos los datos)	0.0414
Valores de $wR(F^2)$ finales (todos los datos)	0.0901
Bondad del ajuste en $F^2$	1.093

---



Tabla A.4. Recogida de datos, parámetros de celda y de refinamiento procedentes del estudio de la difracción de rayos X de monocristal del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  a temperatura ambiente.

Nombre del compuesto	formiato de zinc (II) y dimetilamonio
Fórmula	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ZnNO}_6$
Peso molecular	246.52
Sistema cristalino	Hexagonal
$a/\text{Å}$	8.18890(10)
$b/\text{Å}$	8.18890(10)
$c/\text{Å}$	22.2517(5)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	90.00
$\gamma/^\circ$	120.00
Volumen de la celda unidad/ $\text{Å}^3$	1292.24(4)
Temperatura/K	293(2)
Grupo especial	R-3c
No. de formulas por celda unidad, Z	6
Tipo de radiación	MoK $\alpha$
Coefficiente de absorción, $\mu/\text{mm}^{-1}$	2.850
No. de reflexiones medidas	3564
No. de reflexiones independientes	255
$R_{int}$	0.0412
Valores de $R_i$ finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0231
Valores de $wR(F^2)$ finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0673
Valores de $R_i$ finales (todos los datos)	0.0248
Valores de $wR(F^2)$ finales (todos los datos)	0.0681
Bondad del ajuste en $F^2$	1.337

Tabla A.5. Recogida de datos, parámetros de celda y de refinamiento procedentes del estudio de la difracción de rayos X de monocristal del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  a temperatura ambiente.

Nombre del compuesto	Formiato de cobre(II) y dimetilamonio
Fórmula	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CuNO}_6$
Peso molecular	275.15
Sistema cristalino	Hexagonal
$a/\text{Å}$	13.689(5)
$b/\text{Å}$	8.637(5)
$c/\text{Å}$	8.768(5)
$\alpha/^\circ$	90.000(5)
$\beta/^\circ$	124.164(5)
$\gamma/^\circ$	90.000(5)
Volumen de la celda unidad/ $\text{Å}^3$	857.8(8)
Temperatura/K	293(2)
Grupo especial	$C2c$
No. de formulas por celda unidad, $Z$	4
Tipo de radiación	MoK $\alpha$
Coefficiente de absorción, $\mu/\text{mm}^{-1}$	4.945
No. de reflexiones medidas	5426
No. de reflexiones independientes	1070
$R_{int}$	0.0174
Valores de $R_i$ finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0147
Valores de $wR(F^2)$ finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0415
Valores de $R_i$ finales (todos los datos)	0.0154
Valores de $wR(F^2)$ finales (todos los datos)	0.0420
Bondad del ajuste en $F^2$	1.028

Tabla A.6. Recogida de datos, parámetros de celda y de refinamiento procedentes del estudio de la difracción de rayos X de monocristal del compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$  a temperatura ambiente.

Nombre del compuesto	Formiato de cadmio (II) y dimetilamonio
Fórmula	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CdNO}_6$
Peso molecular	297.36
Sistema cristalino	Hexagonal
$a/\text{Å}$	8.507(5)
$b/\text{Å}$	8.507(5)
$c/\text{Å}$	22.972(5)
$\alpha/^\circ$	90.000(5)
$\beta/^\circ$	90.000(5)
$\gamma/^\circ$	120.000(5)
Volumen de la celda unidad/ $\text{Å}^3$	1439.7(12)
Temperatura/K	293(2)
Grupo especial	$R\text{-}3c$
No. de formulas por celda unidad, $Z$	6
Tipo de radiación	MoK $\alpha$
Coefficiente de absorción, $\mu/\text{mm}^{-1}$	2.275
No. de reflexiones medidas	4844
No. de reflexiones independientes	417
$R_{int}$	0.0183
Valores de $R_i$ finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0130
Valores de $wR(F^2)$ finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0378
Valores de $R_i$ finales (todos los datos)	0.0149
Valores de $wR(F^2)$ finales (todos los datos)	0.0393
Bondad del ajuste en $F^2$	1.154

A.4.- Datos de DSC de la serie  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$

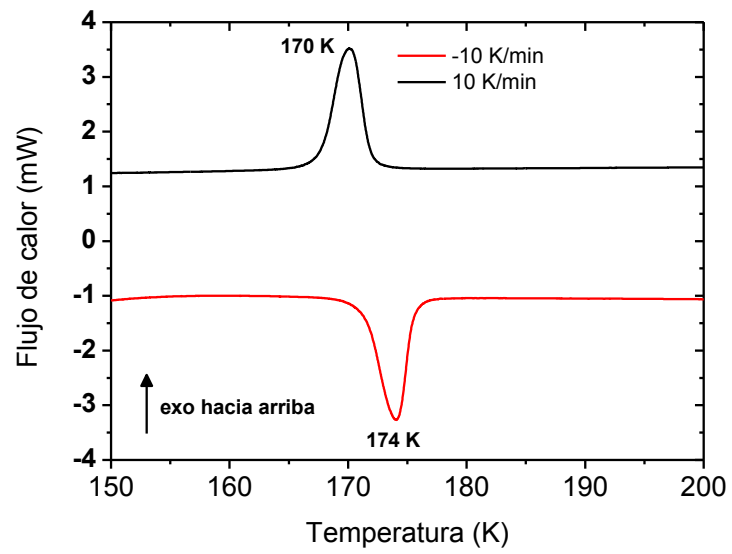


Figura A.2. Curvas de DSC para el compuesto  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$ .

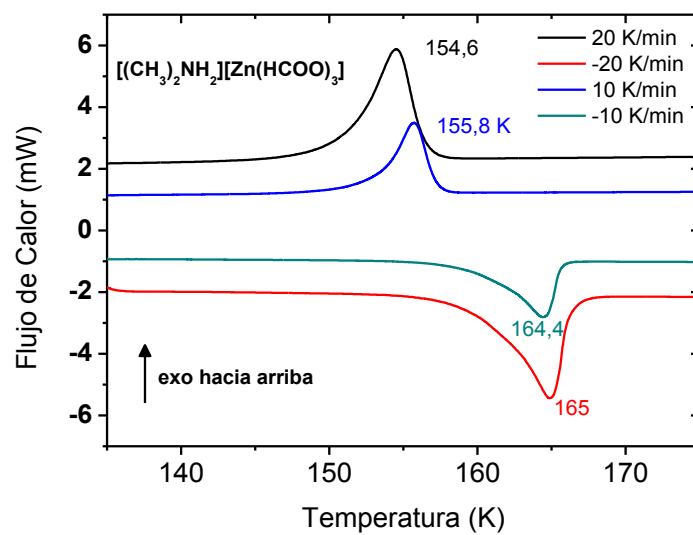


Figura A.3. Curvas de DSC para el compuesto  $[(CH_3)_2NH_2][Zn(HCOO)_3]$ .

### **A.5-. Espectroscopia de Impedancias<sup>1</sup>:**

Para la caracterización de materiales dieléctricos heterogéneos, se usan técnicas como la espectroscopia de impedancias (IS de sus siglas en inglés *impedance spectroscopy*).

En el caso que nos ocupa, que es el estudio de materiales con alta constante dieléctrica, dicha propiedad puede deberse a efectos intrínsecos (como en el caso de los materiales ferroeléctricos) o pueden estar asociadas a efectos extrínsecos como por ejemplo fronteras de grano, fronteras de maclas, efectos de los contactos electrodo-muestra o la presencia de agua en la superficie de la muestra.

Se hace pues necesario utilizar una técnica experimental que permita distinguir entre la respuesta intrínseca del material y la respuesta de los fenómenos extrínsecos. Esta técnica es La espectroscopía de impedancias (IS).

#### **A5.1.-Fundamentos<sup>2</sup>**

La espectroscopía de impedancias es un método relativamente nuevo y de gran interés para la caracterización de ciertas propiedades eléctricas de los materiales y, sobre todo, de las regiones interfaciales entre los mismos y los electrodos. Puede ser empleado para estudiar la dinámica de los enlaces o de las cargas móviles en el “bulk” o en las regiones interfaciales de cualquier tipo de material sólido o líquido: iónico, semiconductor, conductor mixto iónico-electrónico y aislantes (dieléctricos).

Durante la estimulación eléctrica de la celda tienen lugar una multitud de procesos microscópicos fundamentales que dan lugar a la respuesta eléctrica general. Estos fenómenos incluyen el transporte de electrones a través de los conductores electrónicos, la transferencia de electrones en las regiones interfaciales, la transferencia de iones originados en posibles reacciones redox y el flujo de átomos dentro del material.

Los parámetros derivados de un espectro de IS pertenecen normalmente a dos categorías:

- los que corresponden a las propiedades del “bulk” del material,

- los que corresponden a la región interfacial electrodo-material.

En general, la impedancia  $Z$  depende de la frecuencia. En IS se obtienen normalmente medidas de  $Z$  en función de la frecuencia angular ( $\omega$ ) en un amplio rango de frecuencias. En dichos espectros  $Z$  vs.  $\omega$  se obtiene información sobre las propiedades eléctricas del sistema material-electrodo.

La impedancia  $Z$  es por definición una magnitud compleja y por lo tanto sólo es real  $Z(\omega)=Z'(\omega)$  cuando  $\theta=0$ , es decir, para un comportamiento puramente aislante. En este caso, la impedancia es completamente independiente de la frecuencia y  $Z'=R$  (típica resistencia lineal). Cuando  $Z'$  varía en función de la frecuencia,  $Z''$  (y  $\theta$ ) deben variar también con la frecuencia.

La espectroscopia de impedancias puede ser empleada también para el análisis de otras variables relacionadas con la impedancia:  $Y$  (admitancia),  $M$  (módulo) y  $\epsilon_r$  (constante dieléctrica). La medida y uso de la función compleja  $\epsilon_r(\omega)$  resulta particularmente apropiada para el estudio de materiales dieléctricos, especialmente aquellos que presenten conductividad muy baja.

Escoger la representación más adecuada resulta de gran ayuda a la hora de interpretar la respuesta eléctrica del material estudiado. Una vez tomados los datos de impedancia para un material, estos deben de ser analizados mediante el uso de un modelo matemático. Se trata de reproducir los datos tomados experimentalmente  $Z_{exp}(\omega)$  con un modelo físico teórico. De este modo, se determinará un circuito eléctrico ideal que reproduzca con la mayor exactitud posible la respuesta eléctrica de nuestro material experimental.

Este circuito se denominará circuito equivalente y permitirá obtener unos valores  $Z_{eq}(\omega)$  que serán comparados con los valores experimentales  $Z_{exp}(\omega)$  mediante un método matemático basado en un ajuste mediante mínimos cuadrados.

Este proceso que resume los pasos a seguir en la caracterización de un sistema mediante IS puede esquematizarse mediante el diagrama de flujo que podemos ver a continuación:

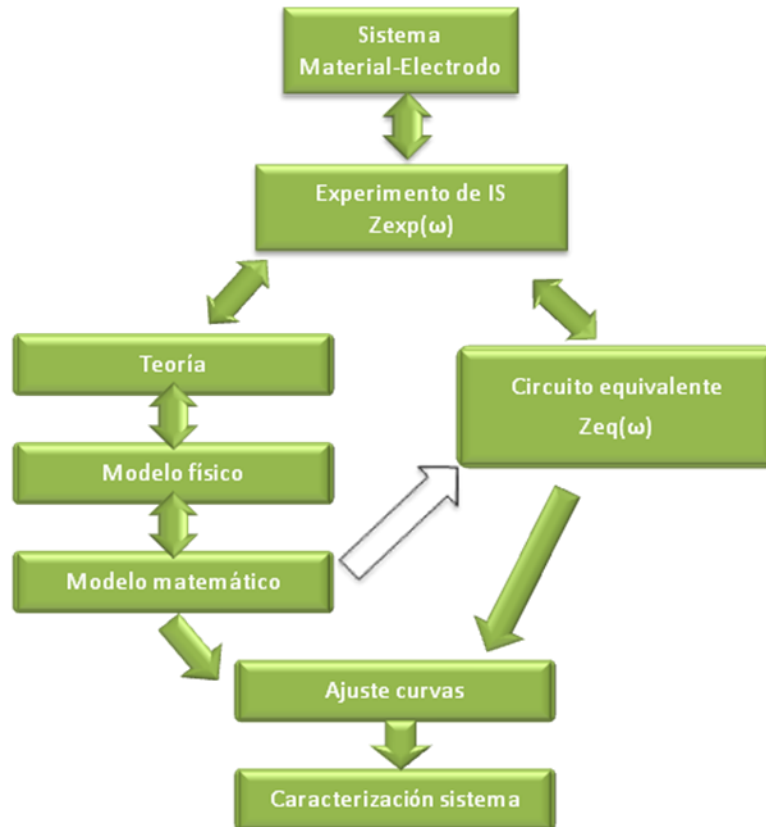


Figura A.4. Diagrama de flujo del proceso de caracterización de un sistema mediante IS.

### A5.2.-Circuitos equivalentes:

#### *Componentes eléctricas de los circuitos equivalentes:*

Los datos experimentales  $Z_{exp}(\omega)$  se aproximarán a los datos  $Z_{eq}(\omega)$  de un circuito equivalente compuesto de resistencias ideales (R), capacitancias (C), inductancias (I) y posiblemente uno o varios circuitos de elementos distribuidos (DE). Generalmente, en un circuito DE una resistencia estará relacionada con la conductividad de algún de los elementos del sistema estudiado y una capacitancia o inductancia estará asociada a las regiones en las que se produzca polarización de carga espacial. La interpretación física de los elementos distribuidos en un circuito equivalente es algo más compleja, pero



---

resulta esencial para la comprensión e interpretación de la mayoría de los espectros de impedancias. La necesidad de incluir un elemento de este tipo en el circuito equivalente correspondiente a un material dado reside en que frecuentemente las propiedades microscópicas del material están por sí mismas “distribuidas”. Esto significa que cualquier propiedad del material (como por ejemplo la resistencia) no presenta en el mismo un valor único, sino que debido a las inhomogeneidades propias de la naturaleza del mismo (impurezas, defectos estructurales, variaciones en composición y estequiometría...), presenta diferentes valores que varían en torno a una media.

*Circuitos RC simples:*

Cualquier sistema material-electrodo en una celda de medida presenta una capacidad geométrica  $C$  y una resistencia asociada al material  $R$  en paralelo con la misma. Este conjunto de elementos se denomina circuito RC y da lugar a una constante de tiempo  $\tau=R \cdot C$ , que es el tiempo de relajación dieléctrica del material.

En la figura A5 se muestra un circuito RC y el diagrama de impedancia compleja (representación de  $Z''$  vs.  $Z'$ ) al que da lugar. Suponiendo el circuito R1C1 de la figura y atendiendo al diagrama de impedancias, la curva corta el eje real en el origen y en el punto  $(R1, 0)$ . Teniendo en cuenta que para este circuito la curva es un semicírculo perfecto, el punto máximo de la misma tiene coordenadas  $(R1/2, R1/2)$  y se corresponde con una frecuencia de medida  $\omega'1$ .

La frecuencia angular aumenta en el sentido de la flecha. La constante de tiempo  $\tau$  es frecuentemente tan pequeña ( $<10^{-7}$  s) que para la frecuencia angular aplicada más alta,  $\omega(\max)$ , se cumple la condición  $\omega(\max) \tau \ll 1$  y poco o nada se puede ver de la curva del diagrama de impedancias. En estas circunstancias podríamos disminuir la temperatura, lo que aumentaría  $\tau$  y traería de nuevo la curva al rango de medida. En el punto máximo de la curva se cumple  $\omega \tau = 1$ , por lo que tan sólo se obtiene completa cuando  $\omega(\max) \tau > 1$ .

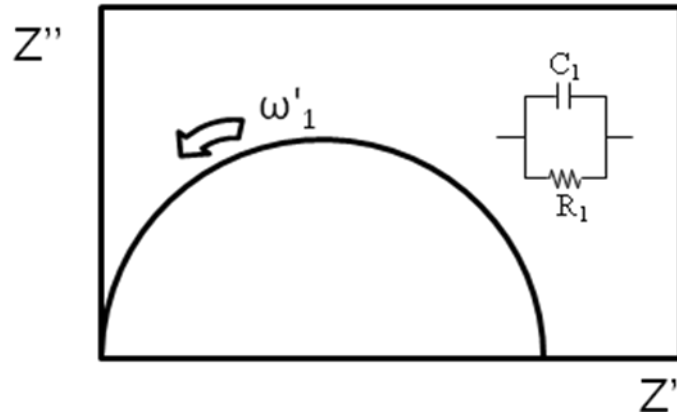


Figura A.5. Circuito RC junto con su correspondiente diagrama de impedancia compleja.

En el caso de existir otras resistencias además de las del “bulk” del material, siempre que estas presenten constantes de tiempo claramente diferentes  $R_1C_1 \ll R_2C_2$  pueden aparecer nuevos semicírculos (figura A6).

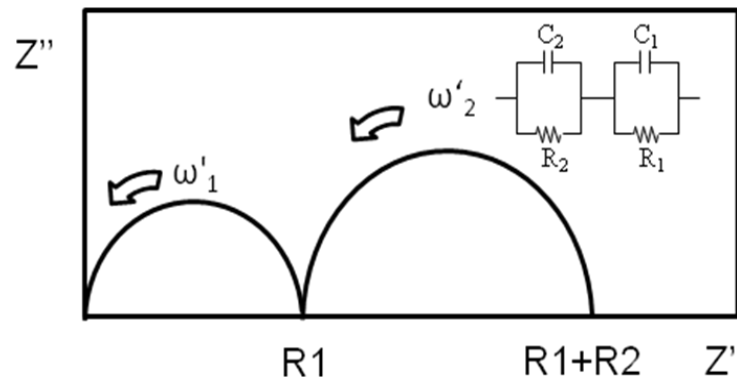


Figura A.6. Circuito RCRC junto con su correspondiente diagrama de impedancia compleja.

*Circuitos DE:*

La resistencia del “bulk” del material no tiene por qué estar distribuida de forma apreciable, especialmente para monocristales, pero cuando sí lo está (muestras inhomogéneas, policristalinas, impuras...) en el diagrama de impedancias se obtiene un semicírculo parcial que no tiene el centro en el eje real, sino por debajo del mismo. En este caso el proceso tampoco está asociado a una única constante de tiempo, sino a múltiples constantes distribuidas en torno a una media.

Existen muchos tipos (y muy complicados) de conjuntos de elementos distribuidos (DE). Uno de los más simples y más frecuentemente empleados en la actualidad para la caracterización de materiales consiste en una resistencia que varía con la frecuencia. A la hora de escoger un circuito equivalente este elemento suele estar acompañado de otra resistencia en paralelo independiente de la frecuencia y de una capacitancia (figura A4.4).

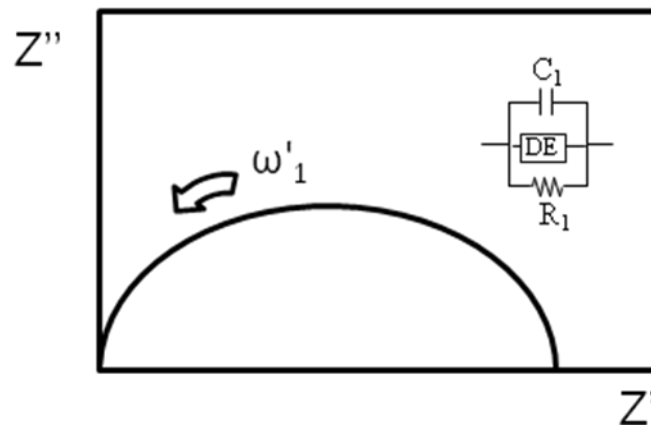


Figura A.7. Circuito DERC junto con su correspondiente diagrama de impedancia compleja.

**Perturbaciones de los diagramas de impedancia compleja:**

En el caso más sencillo, a la hora de analizar los datos experimentales obtenidos a partir de un determinado material, se obtendría como diagrama  $Z''$

vs  $Z'$  un arco semicircular que alcanzaría en la región de altas frecuencias el centro de coordenadas. Esto nos permitiría estimar directamente los valores de resistencia, capacidad y tiempos de relajación dieléctrica asociados al “bulk” del material.

Sin embargo en la práctica, los datos experimentales casi nunca conducen a un arco de esas características, con su centro en el eje real del plano complejo.

Existen tres tipos de perturbaciones comunes:

- *El arco no corta al origen de coordenadas.*

Cualitativamente, esto suele indicar que no se está obteniendo la respuesta asociada al “bulk” del material. Existe como mínimo otro arco que aparecería a frecuencias más altas y al que no estamos teniendo acceso en el rango de frecuencias medido. La resistencia y la capacidad obtenidas corresponden a otros fenómenos existentes en el sistema electrodo-muestra.

- *El arco pasa a través del origen de coordenadas, pero su centro se encuentra por debajo del eje real.*

Tal y como se explico anteriormente, este achatamiento del arco pone de manifiesto la existencia de propiedades distribuidas en el material. El tiempo de relajación asociado a la relajación dieléctrica del mismo no presenta un valor único, varía en torno a una media. El grado de achatamiento del arco semicircular está relacionado con el ancho de la distribución de los tiempos de relajación, y es un parámetro importante en la caracterización de materiales dieléctricos.

En este caso, que es el más común, la resistencia y la capacidad correspondientes al “bulk” del material no pueden leerse directamente del diagrama. Para obtenerlas, será preciso ajustar los datos al correspondiente circuito equivalente DE.

- *El arco puede estar distorsionado, no presentar forma semicircular.*

Esta perturbación indica normalmente el solapamiento de diferentes arcos. Se produce cuando las constantes de tiempo correspondientes a los mismos no

---

se diferencian lo suficiente. Este fenómeno dificulta bastante la caracterización del material y de otros fenómenos que se estén a producir en el sistema. Será preciso un estudio muy cuidadoso de los resultados que ofrezca el circuito equivalente.

**A.6.-Datos estructurales del compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$** 

Tabla A.7. Selección de ángulos de enlace obtenidos a partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal a temperatura ambiente y a 100 K.

<b>Imidazolio 1</b>		
	100 K	298 K
C1-N1-C2	108.76(18)	108.2(3)
N1-C2-C3	107.1(2)	107.6(3)
C2-C3-N2	106.91(19)	106.0(4)
C3-N2-C1	108.93(19)	108.9(3)
N2-C1-N1	108.34(19)	109.4(3)

<b>Imidazolio 2</b>		
	100 K	298 K
C5-N4-C4	109.04(18)	108.9(3)
N4-C4-C6	106.76(18)	107.4(3)
C4-C6-N5	106.97(19)	107.7(3)
C6-N5-C5	108.91(17)	107.9(3)
N5-C5-N4	108.32(19)	108.0(3)

Tabla A.8. Ángulos de enlace del formiato en el compuesto  
(C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)[Mn(HCOO)<sub>3</sub>].

Formiato		
Ángulo	100 K	298 K
O6-C7-O11	124.7(2)	125.8(3)
O2-C8-O7	123.6(2)	124.0(2)
O1-C9-O12	125.08(18)	125.7(2)
O8-C10-O5	123.5(2)	125.3(3)
O3-C11-O10	124.4(2)	125.8(3)
O4-C12-O9	125.7(2)	128.6(3)

Tabla A.8. Ángulos de enlace del entorno del manganeso en el compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$ .

Entorno del Mn <sup>2+</sup>		
Ángulo	100 K	298 K
O(1)–Mn(2)–O(4)	177.95(5)	177.85(7)
O(1)–Mn(2)–O(2)	87.51(6)	88.00(7)
O(1)–Mn(2)–O(6)	87.82(6)	87.19(7)
O(4)–Mn(2)–O(2)	92.69(6)	93.40(8)
O(4)–Mn(2)–O(6)	91.75(6)	91.23(8)
O(2)–Mn(2)–O(6)	172.03(6)	171.97(8)
O(1)–Mn(2)–O(3)	86.57(6)	88.40(7)
O(1)–Mn(2)–O(5)	92.39(6)	91.54(7)
O(2)–Mn(2)–O(3)	86.57(6)	86.47(8)
O(5)–Mn(2)–O(2)	94.75(6)	94.35(8)
O(4)–Mn(2)–O(3)	90.33(6)	90.05(8)
O(4)–Mn(2)–O(5)	89.63(6)	89.98(8)
O(1)–Mn(2)–O(3)	87.64(6)	88.40(7)
O(6)–Mn(2)–O(5)	91.90(5)	92.20(8)
O(5)–Mn(2)–O(3)	178.68(6)	179.18(7)
O(9)–Mn(1)–O(12)	171.00(5)	172.08(7)
O(9)–Mn(1)–O(11)	98.36(6)	97.15(8)
O(9)–Mn(1)–O(7)	82.05(6)	82.25(8)
O(11)–Mn(1)–O(12)	90.63(6)	90.75(8)
O(12)–Mn(1)–O(7)	89.10(6)	89.98(7)
O(11)–Mn(1)–O(7)	172.48(5)	172.98(8)
O(9)–Mn(1)–O(10)	89.35(6)	89.03(7)
O(9)–Mn(1)–O(8)	90.87(6)	90.78(7)
O(11)–Mn(1)–O(10)	96.94(5)	96.51(7)
O(11)–Mn(1)–O(8)	81.39(5)	81.69(7)
O(12)–Mn(1)–O(10)	89.09(5)	89.48(7)
O(12)–Mn(1)–O(8)	90.95(5)	90.95(7)
O(8)–Mn(1)–O(7)	91.10(5)	91.32(7)
O(10)–Mn(1)–O(8)	178.33(5)	178.16(7)



Tabla A.9. Bandas observadas para el espectro vibracional Raman a 100 K para el compuesto  $(C_3N_2H_5)[Mn(HCOO)_3]$  y asignación sugerida.

Raman 100 K		Asignación
cm <sup>-1</sup>	%	
1583	2.3	tensión asim. COO <sup>-</sup>
1565	2.5	tensión asim. COO <sup>-</sup>
1529	1.8	tensión asim. COO <sup>-</sup>
1470	6.3	flexión sim.a del anillo
1456	19.2	flexión sim. fuera del plano del anillo
1450	28.1	flexión sim. fuera del plano del anillo
1380	100.0	flexión asim. fuera del plano COO <sup>-</sup>
1373	4.7	flexión sim. en el plano del anillo
1368	26.5	flexión sim. en el plano del anillo
1359	9.4	tensión sim. COO <sup>-</sup>
1353	18.3	tensión sim. COO <sup>-</sup>
1348	40.9	tensión C-O
1213	39.1	flexión simétrica en el plano N-H
1190	4.8	flexión simétrica en el plano del anillo
1133	9.8	flexión simétrica en el plano C-H
1116	9.7	flexión simétrica en el plano C-H
1092	6.1	flexión simétrica en el plano C-H
1065	3.9	Balanceo COO <sup>-</sup>
1060	5.3	Balanceo COO <sup>-</sup>
912	3.1	torsión C-H fuera del plano
901	5.6	torsión C-H fuera del plano
882	3.3	flexión sim. fuera del plano C-H
872	2.5	flexión sim. fuera del plano C-H
864	2.1	flexión sim. fuera del plano C-H
845	1.6	flexión sim. fuera del plano C-H
798	12.5	deformación COO <sup>-</sup>
787	11.4	deformación COO <sup>-</sup>

