

Híbridos orgánico-inorgánicos con
propiedades dieléctricas, magnéticas y
multiferroicas, y precursores de óxidos
nanoestructurados

Lilián Claudia Gómez Aguirre

Tesis de doctorado UDC 2015

Directores: Dr. Manuel Sánchez Andújar
Dra. Socorro Castro García

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

1989
2014



**UNIVERSIDADE
DA CORUÑA**

Programa regulado por el RD 99/2011: Química Ambiental y Fundamental

Memoria presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña por **Lilián Claudia Gómez Aguirre** para optar al Grado de Doctor en Química por la Universidade da Coruña.

A Coruña, Julio 2015

Doctorando



Lilián Claudia Gómez Aguirre



Dr. Manuel Sánchez Andújar

Directores



Dra. Socorro Castro García

Los Dres. Socorro Castro García y Manuel Sánchez Andújar, Profesores Titulares de Universidad, pertenecientes al Área de Química Inorgánica de la Universidade da Coruña.

HACEN CONSTAR:

Que la presente memoria titulada “Híbridos orgánico-inorgánicos con propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas, y precursores de óxidos nanoestructurados” ha sido realizada bajo su dirección por la Licenciada en Química **Lilián Claudia Gómez Aguirre** en el Área de Química Inorgánica dependiente del Departamento de Química Fundamental y, habiendo sido concluida, autorizan su presentación para optar al Grado de Doctor en Química con mención de Doctor Internacional.

A Coruña, Julio de 2015.



Dr. Manuel Sánchez Andújar



Dra. Socorro Castro García

A Breo,

“Y en la calle, codo a codo,
somos mucho más que dos”.

M. Benedetti

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis doctoral es el resultado de un trabajo multidisciplinar de químicos y físicos de varias instituciones: Manuel Sánchez Andújar, Socorro Castro García, Breogán Pato Doldán, María Antonia Señarís Rodríguez y Ramón Artiaga, de la UDC; Susana Yáñez Vilar y Jorge Mira Pérez, de la USC; Vivien Zapf y John Singleton del NHMFL (LANL); y Alessandro Stroppa del CNR-SPIN. Muchas gracias por todo el tiempo que habéis dedicado a este trabajo de investigación, a la realización de las medidas de las propiedades funcionales, a los cálculos teóricos y a la discusión de resultados. Espero haber plasmado adecuadamente en esta memoria vuestras valiosas aportaciones y que os sintáis tan orgullosos como yo de los resultados obtenidos.

Me gustaría agradecer especialmente a mis directores de tesis:

Suqui, gracias por haberme introducido en el mundo de la Ciencia de los Materiales, por todos tus consejos, y sobre todo por haberme ayudado a hacer realidad el sueño de ser investigadora. Eres una de las principales responsables de que haya llegado hasta aquí.

Manolo, ha sido un verdadero honor trabajar contigo, eres una de las personas más brillantes y más sencillas que he conocido. Además de un gran maestro y un excelente investigador, muchísimas gracias por todo lo que me has enseñado.

And also, I thank my mentors during my research stay at the NHMFL: Vivien, John, I cannot express in words how grateful I am to have worked with first level scientist like you. Many thanks for your time, your confidence and your patience, for letting me learn by doing. The research stay at the NHMFL was a dream came true.

Y a mi “otro tutor”, que siempre está dispuesto a enseñarme, a analizar resultados y a plantear nuevos retos. Breo, sabes que has sido fundamental en esta tesis, eres un gran científico y me hace muy feliz verte triunfar. Gracias por estos maravillosos años llenos de amor y de ciencia.

La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias a la Universidade da Coruña (UDC), que me concedió una beca predoctoral entre los años 2012-2014, y a la Fundación Barrié, que financió mi estancia de investigación de 6 meses (2014) en el National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) en LANL, Los Alamos, NM (USA). Muchísimas gracias a ambas instituciones por haber apostado por mi carrera científica.

Gracias a los servicios generales de apoyo a la investigación SAI de la Universidade da Coruña por ayudarme en la caracterización y estudio de mis compuestos.

Además, me gustaría agradecer a aquellas personas que indirectamente han contribuido en esta tesis. Especialmente a Cristina Alvariño Bouza y Leticia Naya Salgado, con las que siempre he tenido “química”. Gracias a las dos por hacer mis días más felices, por los cafés, las cervezas, los intentos fallidos de que haga ejercicio, por esas charlas informales sobre ciencia de las que también aprendí. No sabéis cuánto os echo de menos.

Por último, quiero dar las gracias a mi mamá y a mis hermanos (Hernán y Kathy) por creer en mí y animarme a seguir adelante. ¡Gracias! Además, me veo en la obligación de confesar que nada de esto habría sido posible sin toda la fuerza, el amor y la energía positiva que mis abuelos Silvio Aguirre y Danila Giraldo me mandan desde Colombia.

Resumen

Los materiales con orden magnético, dieléctrico, elástico, y aquellos que combinan al menos dos de estas propiedades (multiferroicos), son fundamentales en el desarrollo de nuevas tecnologías.

Tradicionalmente estas propiedades se han estudiado en óxidos metálicos con muy buenos resultados, sin embargo, la aparición de nuevos materiales híbridos, que combinan componentes orgánicos e inorgánicos en una misma estructura, ha abierto un nuevo campo de posibilidades.

En esta tesis se han preparado y caracterizado híbridos porosos $[M_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})][\text{G}]$, y densos con estructura perovskita: $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$, $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ y $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$.

Los híbridos porosos $[M_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})][\text{G}]$ presentan dos anomalías dieléctricas debidas a la rotación del ligando $\text{NH}_2\text{-bdc}$ y al movimiento de las moléculas de disolvente ocluidas. Estos híbridos se emplearon como precursores de los óxidos ZnO y Co_3O_4 nanoestructurados.

Los formatos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $M = \text{Mn}^{+2}$, Co^{+2} , Ni^{+2} y Cu^{+2} presentan ferromagnetismo débil a baja temperatura. Además, $[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ es uno de los pocos materiales híbridos con acoplamiento magnetoeléctrico.

El compuesto $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ presenta polarización eléctrica neta en condiciones ambientales y ésta se puede incrementar al aplicar altas presiones.

El híbrido $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ presenta una transición estructural antiferroeléctrica y ferroelástica a 310 K junto con biestabilidad magnética, siendo uno de los pocos materiales que muestra simultáneamente orden magnético, dieléctrico y elástico.

Resumo

Os materiais con orde magnética, dieléctrica, elástica e aqueles que combinen polo menos dúas destas propiedades (multiferroicos), son fundamentais no desenvolvemento de novas tecnoloxías.

Tradicionalmente estas propiedades téñense estudado nos óxidos metálicos con moi bos resultados, sen embargo, a aparición de novos materiais híbridos, que combinan compoñentes orgánicos e inorgánicos nunha mesma estrutura, abriu un novo campo de posibilidades.

Nesta tese preparáronse e caracterizáronse híbridos porosos $[M_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$, e densos con estrutura perovskita: $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$, $[NH_4]Cd(HCOO)_3$ e $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$.

Os híbridos porosos $[M_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$ presentan dúas anomalías dieléctricas debidas á rotación do ligando $NH_2\text{-}bdc$ e ao movemento das moléculas de disolvente ocluídas. Estes híbridos empregáronse coma precursores dos óxidos ZnO e Co_3O_4 nanoestruturados.

Os formiatos $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ con $M = Mn^{+2}$, Co^{+2} , Ni^{+2} e Cu^{+2} presentan ferromagnetismo débil a baixa temperatura. Ademais, $[NH_3CH_3]Co(HCOO)_3$ é un dos poucos materiais híbridos con acoplamento magnetoeléctrico.

O composto $[NH_4]Cd(HCOO)_3$ presenta polarización eléctrica neta en condicións ambientais que se pode incrementar ao aplicar altas presións.

O híbrido $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$ presenta unha transición estrutural antiferroeléctrica e ferroelástica a 310 K xunto con biestabilidade magnética, sendo un dos poucos materiais que mostra simultaneamente orde magnético, dieléctrico e elástico.

Summary

Materials which exhibit magnetic, dielectric or elastic ordering, and those that combine two of these properties (multiferroics) are fundamentals for the developing of new technologies.

These properties were traditionally searched and successfully found in metal oxides. However, the occurrence of new hybrid materials that combine organic and inorganic components in the same structure have opened a new field of possibilities.

In the present thesis it has been synthesized and characterized several hybrid materials: porous $[M_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$, and dense with perovskite architecture: $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$, $[NH_4]Cd(HCOO)_3$ and $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$.

The porous hybrids $[M_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$ present two dielectric anomalies due to the rotation of the $NH_2\text{-}bdc$ ligand and the movement of the solvent molecules occluded. These hybrids were employed as precursors of the nanostructured oxides ZnO and Co_3O_4 .

The $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ formates where $M = Mn^{+2}$, Co^{+2} , Ni^{+2} and Cu^{+2} , show weak ferromagnetism at low temperature. Furthermore, $[NH_3CH_3]Co(HCOO)_3$ is one of the few examples of hybrid materials with magnetoelectric coupling.

The $[NH_4]Cd(HCOO)_3$ compound displays electric polarization at ambient conditions which can be increased by the application of high pressures.

The $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$ hybrid shows an structural, antiferroelectric and ferroelastic transition at 310 K, together with magnetic bistability. This is one of the few examples of material which shows simultaneous magnetic, dielectric and elastic ordering.

Prefacio

El permanente desafío tecnológico y la tendencia a la miniaturización de los dispositivos requieren el diseño de materiales con propiedades funcionales cada vez más sofisticadas y especializadas. En este contexto son de gran importancia los materiales con propiedades dieléctricas, magnéticas y elásticas, y aún más, aquellos materiales que presentan simultáneamente dos o más de estas propiedades (multiferroicos).

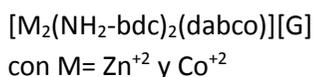
La búsqueda de propiedades funcionales, que en un principio se centró en el estudio de materiales cerámicos, principalmente en óxidos de metales de transición, recientemente se ha extendido a materiales híbridos, que combinan componentes orgánicos e inorgánicos en una misma estructura.

La enorme versatilidad de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos radica en la variedad de estructuras que se pueden conseguir combinando iones metálicos con ligandos de diferente geometría, longitud y funcionalización.

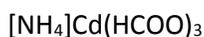
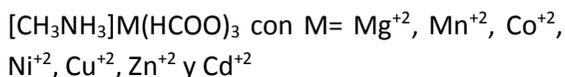
El presente trabajo de investigación tiene por objeto el estudio de materiales con propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas basados en híbridos orgánicos-inorgánicos o en derivados de los mismos.

Con este fin se sintetizaron y estudiaron diversos híbridos porosos y densos:

Porosos:



Densos con estructura perovskita:



La presente memoria contiene 5 capítulos. El primero es una introducción a las propiedades y a los materiales estudiados en esta tesis doctoral. Este capítulo también recoge los principales objetivos de la investigación.

En los capítulos 2-5 se presentan los resultados del estudio de los diversos híbridos orgánico-inorgánicos.

El capítulo 2 está dedicado a los híbridos porosos de fórmula $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ con $M= Zn^{+2}$ y Co^{+2} . Se describen los detalles de su síntesis y caracterización estructural. Además, se presenta un estudio de sus propiedades dieléctricas y una comparación entre la respuesta observada en estos híbridos y la descrita para otros híbridos análogos.

Por otra parte, se describe un método sencillo de preparación de óxidos de zinc y cobalto nanoestructurados a partir de los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ y se presentan los resultados de la caracterización magnética del óxido de cobalto.

En el capítulo 3 se presenta un estudio de la familia de híbridos densos de fórmula $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ con $M= Mg^{+2}$, Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} y Cd^{+2} . En dicho capítulo se describe el método sintético empleado, las características estructurales de estos híbridos y el proceso de descomposición térmica de los mismos. En cuanto a sus propiedades, se presentan los resultados de la caracterización dieléctrica y magnética. En el caso del formiato de Co^{+2} también se describen sus propiedades magnetoeléctricas.

En el capítulo 4, dedicado al híbrido denso $[NH_4]Cd(HCOO)_3$, se pormenorizan los detalles de la síntesis y de la estructura de este compuesto, enfatizando en los factores que favorecen que dicho formiato cristalice (sorprendentemente) en una estructura tipo perovskita. También se presenta un estudio de sus propiedades ferroeléctricas en condiciones ambientales y bajo altas presiones.

En el capítulo 5, se presentan los resultados del estudio realizado sobre el híbrido $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$. En este capítulo se describe el método sintético y la evolución estructural del híbrido en función de la temperatura. Y además, se presentan los resultados de su caracterización magnética y dieléctrica. Dado que la doctorando opta al grado de Doctor con Mención Internacional, este capítulo está escrito en inglés.

En el anexo I se presenta una breve descripción de las técnicas empleadas en este trabajo, así como los detalles experimentales. Finalmente, en el anexo II se recogen los artículos escritos en base a los resultados obtenidos en esta tesis doctoral.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción y objetivos		
1.1	Materiales magnéticos	2
1.1.1	Materiales ferro-, antiferro- y ferri-magnéticos	3
1.1.2	Materiales ferromagnéticos débiles	5
1.2	Materiales dieléctricos	6
1.2.1	Propiedades dieléctricas y simetría de los cristales	9
1.2.2	Materiales ferro- y antiferro-eléctricos	10
1.3	Materiales ferroelásticos	15
1.4	Materiales multiferroicos	16
1.5	Antecedentes de híbridos orgánico-inorgánicos con propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas	19
1.5.1	Híbridos porosos con propiedades dieléctricas	21
1.5.2	Híbridos densos con propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas	24
1.6	Diseño de nuevos híbridos orgánico-inorgánicos con propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas	31
1.6.1	Híbridos porosos $[M(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})][G]$ con $M = \text{Zn}^{+2}$, Co^{+2} y $G = \text{H}_2\text{O}$ y DMF	32
1.6.2	Híbridos densos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]M(\text{HCOO})_3$ con $M = \text{Mg}^{+2}$, Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} y Cd^{+2} .	33
1.6.3	Híbrido denso $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$	34
1.6.4	Híbrido denso $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$	35
1.7	Híbridos orgánico-inorgánicos como precursores de materiales nanoestructurados	37
1.8	Objetivos generales de la investigación	39
1.9	Referencias bibliográficas	41

Capítulo 2. Híbridos orgánico-inorgánicos porosos

$[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$

2.1	Introducción	51
2.2	Objetivos específicos	51
2.3	Síntesis	52
2.4	Caracterización estructural	54
2.4.1	Difracción de rayos X de monocristal	54
2.4.2	Difracción de rayos X de polvo cristalino	57
2.5	Caracterización dieléctrica	61
2.6	Caracterización térmica: ATG	70
2.7	Caracterización morfológica	74
2.7.1	Microscopía óptica	74
2.7.2	Microscopía electrónica de barrido	76
2.8	Uso de los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$ como precursores de óxidos metálicos	80
2.8.1	Estudio de las propiedades magnéticas de Co_3O_4	83
2.9	Conclusiones	87
2.10	Referencias bibliográficas	89

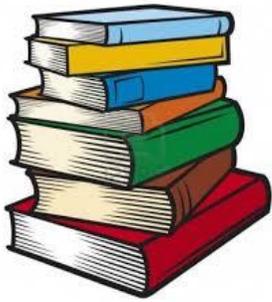
Capítulo 3. Híbridos orgánico-inorgánicos densos con estructura

perovskita $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$

3.1	Introducción	93
3.2	Objetivos específicos	93
3.3	Síntesis	94
3.4	Caracterización estructural	96
3.4.1	Difracción de rayos X de monocristal	97
3.4.2	Difracción de rayos X de polvo cristalino	104
3.5	Caracterización térmica: ATG	108
3.5.1	ATG de $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ con M: Mg^{+2} , Mn^{+2} y Zn^{+2}	108
3.5.2	ATG de $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ con M: Ni^{+2} y Cu^{+2}	112
3.5.3	ATG de $[CH_3NH_3]Co(HCOO)_3$	115
3.5.4	ATG de $[CH_3NH_3]Cd(HCOO)_3$	118
3.6	Caracterización dieléctrica	124
3.7	Caracterización magnética	125
3.7.1	Magnetismo de $[CH_3NH_3]Mn(HCOO)_3$	125
3.7.2	Magnetismo de $[CH_3NH_3]Co(HCOO)_3$	130
3.7.3	Magnetismo de $[CH_3NH_3]Ni(HCOO)_3$	145
3.7.4	Magnetismo de $[CH_3NH_3]Cu(HCOO)_3$	154
3.8	Conclusiones	164
3.9	Referencias Bibliográficas	166

Capítulo 4. Híbrido orgánico-inorgánico denso con estructura perovskita $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$	
4.1	Introducción 171
4.2	Objetivos específicos 171
4.3	Síntesis 172
4.4	Caracterización estructural y térmica 173
4.4.1	Difracción de rayos X de polvo cristalino 173
4.4.2	Caracterización térmica: ATG 174
4.4.3	Difracción de rayos X de monocristal 179
4.5	Estudio de las propiedades ferroeléctricas en condiciones ambientales y a altas presiones 188
4.5.1	Cálculos DFT (teoría del funcional de la densidad) 189
4.5.2	Estudio de las propiedades ópticas no lineales 190
4.5.3	Espectroscopia Raman 192
4.6	Conclusiones 196
4.7	Referencias bibliográficas 198
Chapter 5. Dense organic-inorganic hybrid with perovskite architecture $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$	
5.1	Introduction 201
5.2	Specific Objectives 202
5.3	Synthesis 202
5.4	Structural characterization 203
5.4.1	Single-crystal X ray diffraction 204
	High temperature structure (317 K) 205
	Low temperature structure ($T \leq 290$ K) 205
5.4.2	Room temperature powder X-ray diffraction 213
5.5	Thermal characterization: DSC 214
5.6	Magnetic characterization 216
5.7	Dielectric characterization 218
5.7.1	Density Functional Theory (DFT) calculations 220
5.8	Conclusions 223
5.9	References 224
	Conclusiones generales 227
	General conclusions 233

Anexo I. Instrumental y métodos		
AI.1	Métodos de síntesis	239
AI.1.1	Método solvotermal	239
AI.1.2	Método de difusión de disoluciones reaccionantes	241
AI.2	Caracterización	242
AI.2.1	Caracterización morfológica	242
	Microscopía óptica	242
	Microscopía electrónica	243
AI.2.2	Caracterización estructural	245
	Difracción de rayos X de polvo cristalino	245
	Difracción de rayos X de monocristal	246
AI.2.3	Espectroscopia Raman	248
AI.2.4	Análisis térmico	250
	Análisis termogravimétrico (ATG)	250
	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	251
AI.3	Estudio de las propiedades dieléctricas	253
AI.3.1	Espectroscopia de impedancias	254
AI.4	Estudio de las propiedades ópticas no lineales. Generación del segundo armónico (SHG)	258
AI.5	Estudio de las propiedades magnéticas	260
AI.5.1	Magnetómetro SQUID	261
AI.5.2	Magnetómetro VSM	266
AI.5.3	Magnetómetro de campo pulsado	268
AI.6	Estudio de las propiedades magnetoeléctricas	273
AI.7	Referencias bibliográficas	276
 Anexo II. Publicaciones		
All	Lista de publicaciones	281
All.1	Apparent Colossal Dielectric Constants in Nanoporous Metal-Organic Frameworks	285
All.2	Rational design of highly crystalline hollow nanorods of the MOF compound $[\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})]$ and of the oxide Co_3O_4	299
All.3	Magnetic field-induced multiferroic behavior in $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ Metal-Organic Framework. Room-Temperature Polar Order in $[\text{NH}_4][\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$ --a Hybrid	309
All.4	Inorganic-Organic Compound with a Unique Perovskite Architecture	323
All.5	Simultaneous coexistence of three ferroic orders in the multiferroic $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ compound with perovskite-like structure	337



Capítulo 1.
Introducción y objetivos

Capítulo 1. Introducción y objetivos

1.1	Materiales magnéticos.....	2
1.1.1	Materiales ferro-, antiferro- y ferri-magnéticos.	3
1.1.2	Materiales ferromagnéticos débiles	5
1.2	Materiales dieléctricos.....	6
1.2.1	Propiedades eléctricas y simetría de los cristales.....	9
1.2.2	Materiales ferro- y antiferro-eléctricos.....	10
1.3	Materiales ferroelásticos	15
1.4	Materiales multiferroicos	16
1.5	Antecedentes de híbridos orgánico-inorgánicos con propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas.....	19
1.5.1	Híbridos porosos con propiedades dieléctricas	21
1.5.2	Híbridos densos con propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas	24
1.6	Diseño de nuevos híbridos orgánico-inorgánicos con propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas.....	31
1.6.1	Híbridos porosos $[M(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})][\text{G}]$ con $M = \text{Zn}^{+2}, \text{Co}^{+2}$ y $\text{G} = \text{H}_2\text{O}$ y DMF.....	32
1.6.2	Híbridos densos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $M = \text{Mg}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Zn}^{+2}$ y Cd^{+2}	33
1.6.3	Híbrido denso $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$	34
1.6.4	Híbrido denso $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$	35
1.7	Híbridos orgánico-inorgánicos como precursores de materiales naoestructurados.....	37
1.8	Objetivos generales de la investigación	39
1.9	Referencias bibliográficas	41

La búsqueda de materiales que presenten orden magnético, dieléctrico, elástico, o la combinación de al menos dos de estas propiedades (multiferroicos), sigue siendo un desafío para la investigación en el campo de la ciencia de los materiales ya que dichos compuestos juegan un papel fundamental en el desarrollo de nuevas tecnologías.

Tradicionalmente, las propiedades dieléctricas y magnéticas se han estudiado en óxidos de metales de transición con muy buenos resultados, sin embargo, la aparición de unos nuevos materiales híbridos, que combinan componentes orgánicos e inorgánicos en una misma estructura, ha abierto un nuevo campo de posibilidades, cuya ventaja radica en la variedad de estructuras que se pueden conseguir combinando iones metálicos con ligandos de diferente geometría, longitud y funcionalización.

El presente trabajo de investigación se centra en la búsqueda de materiales con propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas basados en híbridos orgánico-inorgánicos, y derivados de los mismos. En este capítulo introductorio se describen algunos conceptos básicos sobre las propiedades estudiadas así como el estado del arte de la investigación.

1.1 Materiales magnéticos^{1,2}

Gran parte de las tecnologías disponibles en el mundo actual han sido posibles gracias al uso de materiales magnéticos. Estos materiales se emplean en transformadores y generadores eléctricos, sensores, altavoces, micrófonos, sistemas de almacenamiento de información (discos duros, cintas de audio o video), grandes aceleradores de partículas, entre otros. En la Figura 1-1 se presentan algunos ejemplos de dispositivos que contienen materiales magnéticos.



Figura 1-1 Ejemplos de aplicaciones de materiales magnéticos³

Todos los materiales presentan respuesta magnética, aunque no todos responden de la misma forma en presencia de un campo magnético externo. Para medir la sensibilidad de un material a un campo magnético aplicado se emplea la **susceptibilidad magnética** (χ_m).² Los materiales con interacciones no cooperativas como los *diamagnéticos* y los *paramagnéticos*, presentan susceptibilidades magnéticas muy bajas y carecen de interés industrial, mientras que, aquellos con interacciones cooperativas, como los *ferro-* y *ferrimagnéticos* muestran valores de susceptibilidad magnética elevados y son los que despiertan más interés de cara a sus múltiples aplicaciones.

1.1.1 Materiales ferro-, antiferro- y ferri-magnéticos.

Los materiales **ferromagnéticos** están formados por dominios dentro de los cuales los momentos magnéticos -que son consecuencia del movimiento de los electrones, que giran alrededor del núcleo (movimiento orbital) y rotan sobre si mismos (movimiento de *spin*)- se ordenan paralelamente dando como resultado una magnetización neta del dominio (Figura 1-2). En ausencia de un campo magnético externo, la magnetización de los dominios está orientada aleatoriamente y la magnetización neta del material es nula.

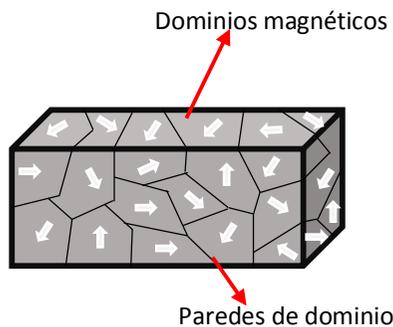


Figura 1-2 Representación de los dominios magnéticos en materiales ferromagnéticos

Cuando se aplica un campo magnético sobre estos materiales, los dominios con componente de magnetización a lo largo del campo aplicado crecen a expensas de los demás y la magnetización aumenta hasta que todos los dipolos magnéticos de todos los dominios están alineados (magnetización de saturación, M_s).

Una de las peculiaridades de los materiales ferromagnéticos, es que si se retira gradualmente el campo magnético externo, la magnetización disminuye, pero lo hace siguiendo una trayectoria distinta a la inicial. Cuando el campo externo se retira por completo, parte de la magnetización es retenida por el material (magnetización remanente, M_R) siendo necesario un campo en sentido contrario, conocido como campo coercitivo, H_c , para eliminar la magnetización remanente. En otras palabras, los materiales ferromagnéticos presentan *histéresis*, ya que la respuesta de la magnetización frente a un campo magnético aplicado es irreversible y no lineal (Figura 1-3).

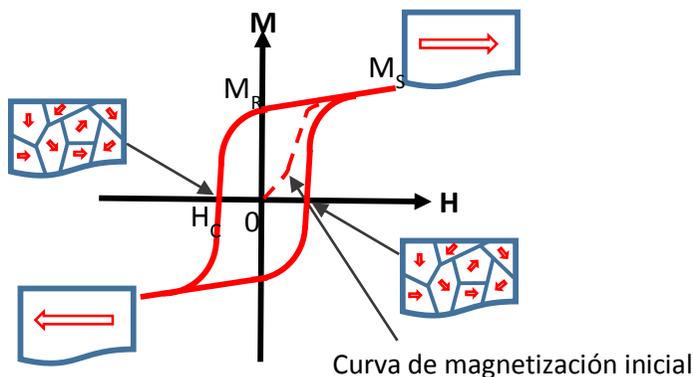


Figura 1-3 Ciclo de histéresis y dominios magnéticos en un material ferromagnético

La magnetización espontánea que presentan los materiales ferromagnéticos como consecuencia del ordenamiento paralelo de los momentos magnéticos se observa a temperaturas inferiores a la *temperatura de Curie* (T_c), por encima de la cual los ferromagnéticos se comportan como paramagnéticos ya que la energía térmica es lo suficientemente grande como para superar la energía del ordenamiento cooperativo de los momentos magnéticos.

Pero el ordenamiento paralelo no es el único tipo de orden magnético cooperativo. En los materiales **antiferromagnéticos** los momentos magnéticos forman dos subredes equivalentes pero orientadas en sentido contrario¹. Estos materiales muestran una caída en los valores de la susceptibilidad magnética cuando se ordenan cooperativamente a una temperatura conocida como temperatura de Néel⁴ (Figura 1-4).

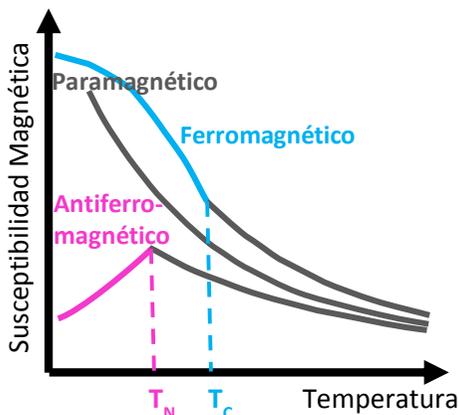


Figura 1-4 Curvas típicas de variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para materiales ferro-, antiferro- y paramagnéticos

Otro tipo de compuestos que también forman dos subredes orientadas en sentido opuesto son los **ferrimagnéticos**, aunque en este caso, los momentos magnéticos de las subredes no son equivalentes y por tanto no se anulan entre sí. Estos materiales presentan magnetización espontánea por debajo de la temperatura de Curie y se comportan como paramagnéticos por encima de la misma.

En la Figura 1-5 se presenta de manera esquemática la disposición de los momentos magnéticos en los materiales ferro-, antiferro- y ferri-magnéticos.

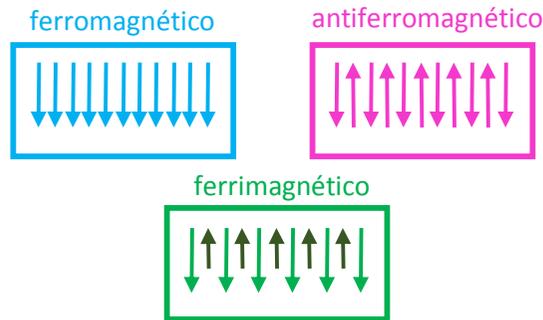


Figura 1-5 Disposición de los momentos magnéticos en los principales tipos de ordenamiento magnético cooperativo

1.1.2 Materiales ferromagnéticos débiles^{5,6}

Los altos valores de magnetización espontánea de los materiales ferromagnéticos hacen que éstas sean el tipo de interacciones magnéticas idealmente buscadas en el diseño de nuevos imanes; sin embargo, no es una tarea fácil dado que las interacciones antiferromagnéticas son mucho más frecuentes que ferromagnéticas. Como alternativa, se pueden diseñar compuestos que presenten magnetización espontánea a pesar de tener un ordenamiento antiferromagnético de los momentos magnéticos.

Los materiales conocidos como **ferromagnéticos débiles**, o *wfm* de sus siglas en inglés (*weak ferromagnets*), se caracterizan por presentar un ordenamiento antiferromagnético en el que las dos subredes se alinean de forma antiparalela con un cierto ángulo de canteo (α) que da lugar a un pequeño momento magnético neto (m_t) (Figura 1-6).

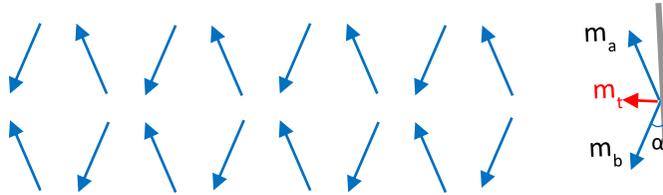


Figura 1-6 Ordenamiento de los *spins* en materiales ferromagnéticos débiles

Para que se produzca el canteo de los momentos magnéticos y que de este modo tenga lugar la interacción ferromagnética débil, uno de los requerimientos es que no haya centro de inversión entre las entidades que originan los momentos magnéticos, normalmente iones metálicos. Por lo tanto, si dos iones metálicos están conectados en una red cristalina a través de un ligando L (M-L-M), y los momentos magnéticos de estos iones presentan una interacción antiferromagnética, la presencia del ferromagnetismo débil depende en gran medida del ligando L que conecta los iones metálicos. Este tipo de interacción magnética es conocida como interacción de *Dzyaloshinskii-Moriya*.

1.2 Materiales dieléctricos^{7,8}

Un dieléctrico es un material aislante que tiene la habilidad de polarizarse por acción de un campo eléctrico externo.⁹ Dicha habilidad de polarización viene dada por la presencia de dipolos eléctricos en el material que bien pueden ser permanentes (dieléctricos polares) o inducidos por el campo eléctrico externo (dieléctricos apolares).

Los materiales dieléctricos encuentran aplicaciones derivadas tanto de sus cualidades **aislantes** como de su **polarizabilidad**, por ejemplo en recubrimientos de sistemas de conducción de la corriente eléctrica, condensadores y transductores electromecánicos (Figura 1-7).

El fenómeno de **polarización** explica la aptitud de los dieléctricos para aumentar la capacidad de almacenamiento de carga de los condensadores, que a su vez se utilizan en casi todos los sistemas eléctricos como fuentes de alimentación.

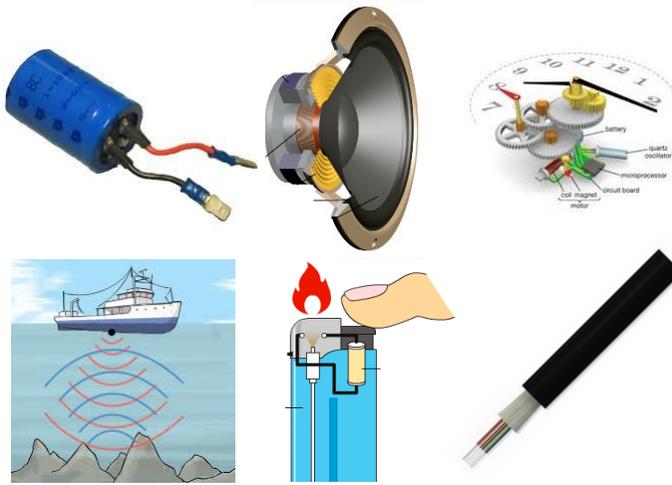


Figura 1-7 Ejemplos de aplicaciones de materiales dieléctricos

Cualquier mecanismo que genere una separación de cargas o un cambio en la separación de cargas ya presentes causa polarización. En la Figura 1-8 se muestran los tres mecanismos de polarización básicos:¹⁰ polarización electrónica, iónica y dipolar. Cuantos más mecanismos de polarización haya, mayor será la capacidad de polarización, es decir, la susceptibilidad dieléctrica del material.

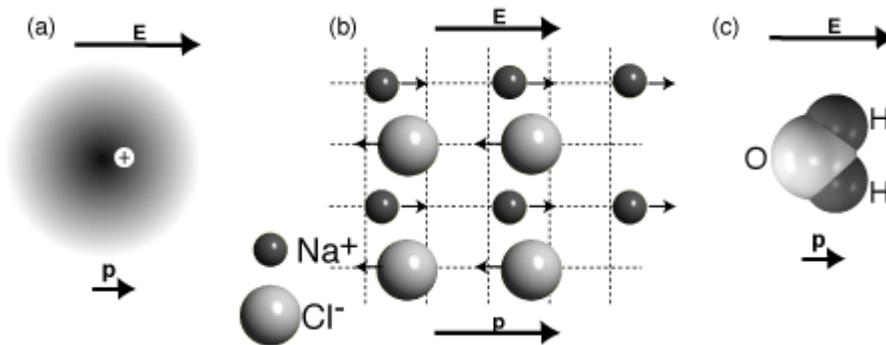


Figura 1-8 Mecanismos de polarización:¹⁰ a. dipolo inducido por polarización electrónica b. dipolo inducido por polarización iónica y c. dipolo permanente

Los dipolos inducidos por **polarización electrónica** (Figura 1-8a) son debidos al desplazamiento de la nube de electrones con respecto al núcleo. Ésta es una contribución que aparece en todos los materiales dieléctricos y solo se da en presencia del campo eléctrico.

En los sólidos que contienen iones se pueden generar dipolos inducidos mediante el mecanismo de **polarización iónica** (Figura 1-8b), en el que los dipolos son el resultado del desplazamiento relativo en sentidos opuestos de iones de diferente signo bajo la acción del campo eléctrico.

Por otra parte, la **polarización dipolar** (Figura 1-8c) se observa en moléculas que contienen dipolos permanentes que pueden cambiar de orientación cuando se aplica un campo eléctrico externo.

Cuando se evalúan las propiedades dieléctricas de un material, la **constante dieléctrica**, ϵ_r , es la magnitud que se emplea habitualmente para cuantificar la respuesta del material al campo eléctrico aplicado. Es decir, es una medida del grado de alineamiento de los dipolos con el campo eléctrico.

Dicha constante (ϵ_r) representa el aumento en la capacidad de almacenar carga por inserción del medio dieléctrico entre las placas de un condensador (Figura 1-9) y viene dada por la expresión: $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 = C_1 / C_0$.

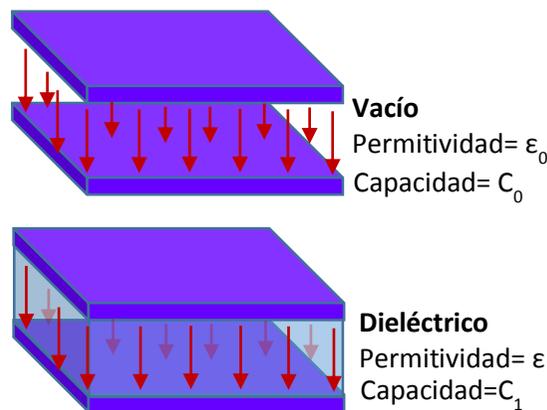


Figura 1-9 10 Condensador de placas paralelas (a) cuando entre las placas hay vacío (b) cuando está presente un material dieléctrico

En la mayoría de los materiales la relación entre la polarización P y el campo eléctrico aplicado E es lineal y viene dada por la expresión $P = \epsilon_0 \chi E$ donde ϵ_0 es la permitividad dieléctrica del vacío y χ es la susceptibilidad dieléctrica del material ($\chi = \epsilon_r - 1$).

1.2.1 Propiedades dieléctricas y simetría de los cristales¹¹⁻¹³

Una parte importante del presente trabajo de investigación está centrada en la búsqueda de propiedades dieléctricas en materiales que son sólidos cristalinos, por ello resulta interesante profundizar en la estrecha relación existente entre las propiedades dieléctricas de los materiales y su estructura cristalina.

La simetría del cristal determina la distribución de carga en su interior. Teniendo en cuenta dicha distribución de carga es posible agrupar los dieléctricos en tres grupos:

- a) Dieléctricos apolares, en los que la distribución de cargas positivas y negativas es *centrosimétrica* y los centros de gravedad de cargas de signo opuesto coinciden.
- b) Dieléctricos polares-neutros, en los que la distribución de cargas positivas y negativas es *no centrosimétrica* pero los centros de gravedad de cargas de signo opuesto coinciden. Aunque en estos materiales es posible que aparezcan direcciones polares, en promedio no presentan una dirección polar preferencial.
- c) Dieléctricos polares, en los que la distribución de cargas positivas y negativas es *no centrosimétrica* y no coinciden los centros de gravedad de cargas de signo opuesto dentro de la celda unidad. Estos materiales presentan *polarización espontánea* (se polarizan en ausencia de un campo eléctrico externo) y se conocen como **piroeléctricos**.

El calentamiento uniforme de un cristal piroeléctrico provoca cambios en su polarización espontánea e induce una carga eléctrica en su superficie.

Los dieléctricos con distribución de cargas no centrosimétrica se conocen como **piezoeléctricos** (a excepción de la clase de Laue 432). La piezoelectricidad es una propiedad que presentan algunos materiales de generar electricidad cuando se les aplica una tensión mecánica.

Estos criterios de simetría se reflejan en la Figura 1-11, donde se puede ver la clasificación de los materiales según las 32 clases cristalinas de Laue.

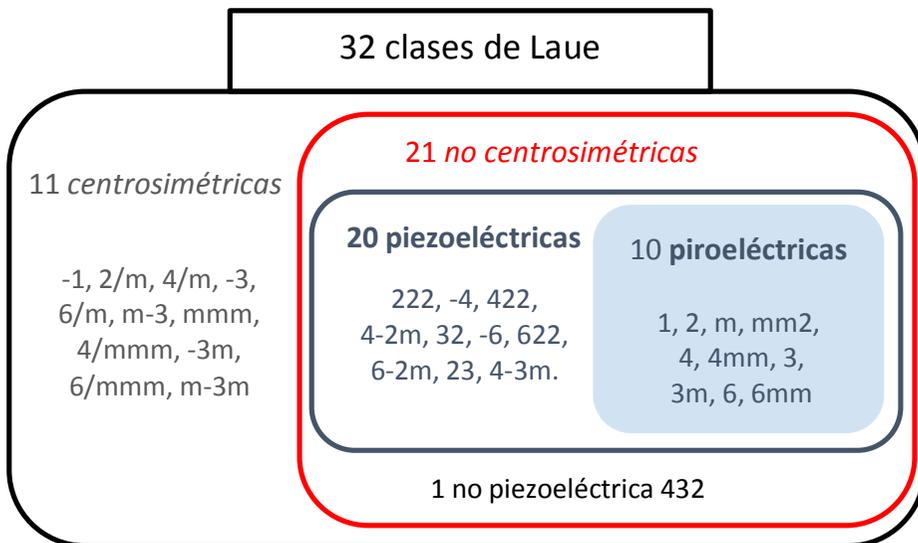


Figura 1-11 Relación entre las propiedades eléctricas y la simetría de los cristales¹⁴

1.2.2 Materiales ferro- y antiferro-eléctricos¹⁵

Un material **ferroeléctrico** es un dieléctrico susceptible de presentar una polarización espontánea como consecuencia de las interacciones entre *dipolos eléctricos permanentes*, definición que los engloba en la familia de materiales piroeléctricos. Pero además, en los ferroeléctricos la dirección de la polarización espontánea puede ser invertida por la aplicación de un campo eléctrico, es decir, los ferroeléctricos presentan ciclo de histéresis¹³ (Figura 1-12a).

Los materiales **antiferroeléctricos** pueden considerarse como aquellos formados por dos subredes que se polarizan espontáneamente en dirección antiparalela, y en los que se puede inducir una fase ferroeléctrica metaestable por aplicación de un campo eléctrico.¹⁶ Estos materiales presentan un doble ciclo de histéresis en respuesta de la polarización ante un campo eléctrico (Figura 1-12b).

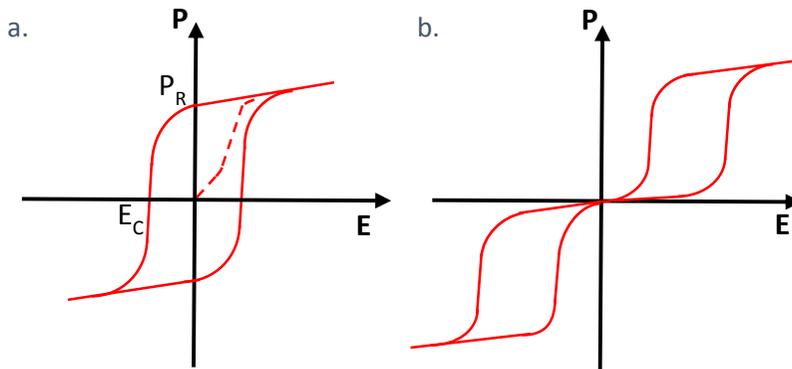


Figura 1-12 Ciclo de histéresis característico de (a) ferroeléctrico y (b) antiferroeléctrico

En función del mecanismo responsable de la ferroelectricidad, los materiales ferroeléctricos se pueden clasificar en tres grupos:¹⁷

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

En los **ferroeléctricos de desplazamiento** la polarización macroscópica es debida a 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 de este mecanismo es el BaTiO_3 ^{ref.18} que alcanza valores de constante dieléctrica ϵ_r' del orden de 6000 (Figura 1-13).

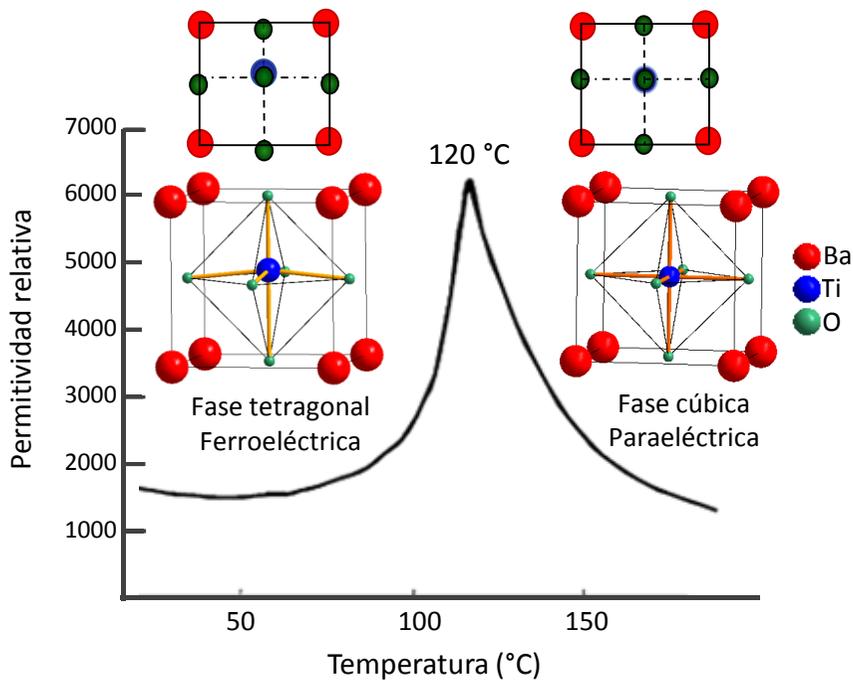


Figura 1-13 Transición estructural y dieléctrica de desplazamiento del BaTiO₃ (adaptación de la referencia ¹⁸)

A temperaturas superiores a 120°C, el BaTiO₃ presenta una estructura cúbica apolar (G.E.: Pm-3m) en la que el titanio se encuentra en el centro de un octaedro regular TiO₆. Por debajo de 120°C, el BaTiO₃ sufre una transición estructural a un grupo tetragonal polar (P4mm) como consecuencia del desplazamiento de los cationes titanio de la posición central del octaedro TiO₆.

En los **ferroeléctricos de orden-desorden**, la polarización macroscópica es debida a procesos dinámicos de los momentos dipolares permanentes dentro de cada celda unidad. En dichos procesos, los dipolos desordenados en la fase paraeléctrica presentan una polarización nula, mientras que en la fase ferroeléctrica se ordenan sin cancelarse entre ellos. En la Figura 1-14 se presenta, a modo de ejemplo de este mecanismo, la transición estructural y dieléctrica observada en el NaNO₂.

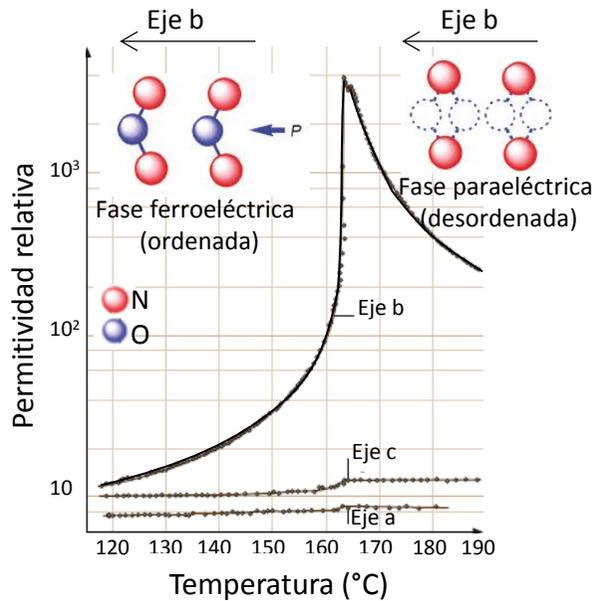


Figura 1-14 Transición estructural y dieléctrica de orden-desorden del NaNO₂ (adaptación de la referencia ¹⁶)

El NaNO₂ sufre una transición de primer orden de una fase ferroeléctrica a otra antiferroeléctrica sinusoidal a una temperatura de 163,9°C seguido de una transición de segundo orden a una fase paraeléctrica a 165,2°C. En la fase ferroeléctrica el NaNO₂ presenta una estructura polar ortorrómbica (G.E.: Im2m), y la polarización espontánea es debida al orden orientacional de los iones NO₂⁻ que se disponen con el dipolo a lo largo del eje b.¹⁹

En los **ferroeléctricos de transferencia de protones** la polarización es resultado de la dinámica de los protones dentro de los enlaces de hidrógeno. Este mecanismo explica la transición dieléctrica observada en el dihidrógeno fosfato de potasio (KH₂PO₄), también conocido como KDP.²⁰ En la Figura 1-15 se puede ver que en este compuesto, la transición dieléctrica está asociada a una transición estructural a -150°C en la que pasa de una fase tetragonal (G.E.: I-42d) a una ortorrómbica polar (G.E.: Fdd2).

La estructura del KDP consiste en tetraedros de PO₄³⁻ que se alternan con cationes K⁺ a lo largo del eje c. Las unidades de fosfato están conectadas por enlaces de hidrógeno en el plano ab formando una red tridimensional.

Por encima de la temperatura de la transición los átomos de hidrógeno son equidistantes a los dos oxígenos de grupos fosfato con los que forma enlaces de hidrógeno O-H-O, mientras que por debajo de la transición, los átomos de H se desplazan del centro O-H---O aproximándose a uno de los oxígenos de un grupo PO_4^{3-} . Este desplazamiento de los protones provoca una ruptura de la simetría ya que los oxígenos del grupo fosfato dejan de ser equivalentes.

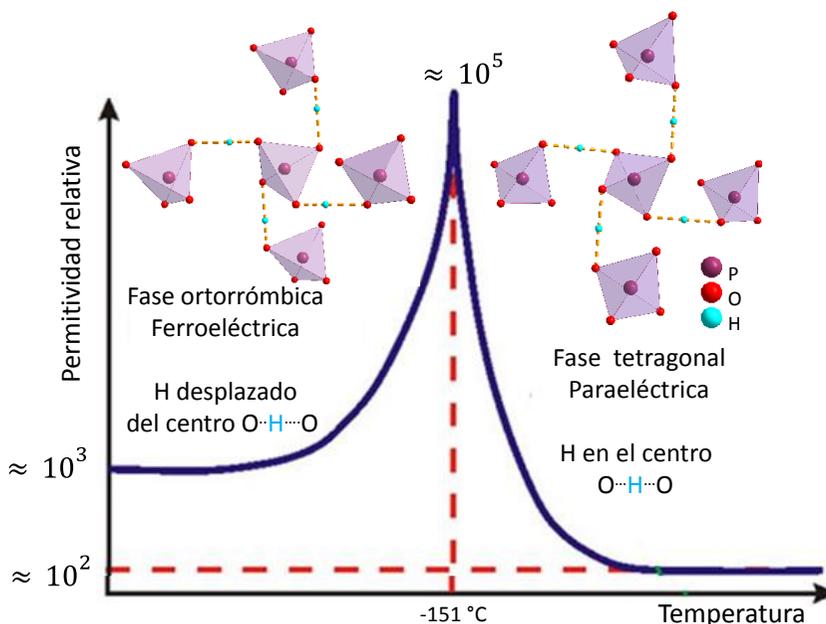


Figura 1-15 Transición estructural y dieléctrica de transferencia de protones del KDP (adaptación de la referencia ²¹)

La clasificación de estos materiales en función del mecanismo que da lugar a la ferroelectricidad es una simplificación que facilita el estudio de su respuesta dieléctrica asociándola a sus características estructurales, sin embargo, es importante recordar que en la mayoría de los ferroeléctricos, la propiedad no procede de un mecanismo puro, sino de la coexistencia de varios mecanismos.²²

1.3 Materiales ferroelásticos

Algunos materiales presentan una propiedad mecánica muy interesante conocida como **ferroelasticidad**. Cuando se ejerce tensión sobre estos materiales, la deformación observada no es directamente proporcional a la tensión aplicada, es decir, su respuesta mecánica difiere de la predicha por Hooke para los materiales elásticos (Figura 1-16).

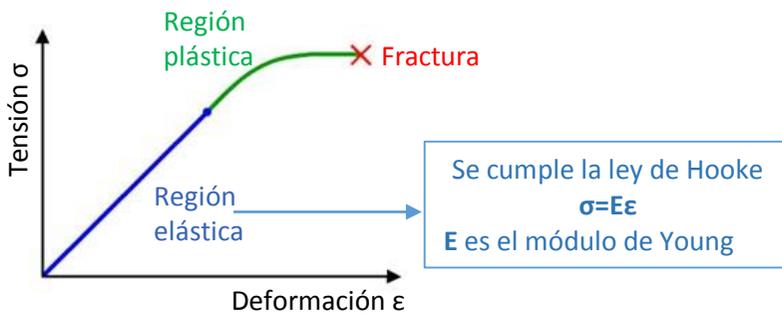


Figura 1-16 Diagrama de tensión-deformación. En azul aparece representada la región elástica, que obedece la ley de Hooke

Los **ferroelásticos** tienen la habilidad de presentar **deformación espontánea**, siendo los equivalentes mecánicos a los ferroeléctricos y ferromagnéticos. Dicha deformación debe tener al menos dos estados orientacionales diferentes estables entre los que sea posible alternar el sistema.²³

Experimentalmente es extraordinariamente complejo medir los ciclos de histéresis de tensión-deformación en estos materiales. El $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ^{ref.24} es el primer ferroelástico en el que fue posible medir un ciclo (Figura 1-17). En la fase paraelástica, el $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ presenta una estructura laminar de tipo palmierita. A una temperatura de 180°C, el compuesto sufre una transición de fase en la que el átomo de Pb, establece dos enlaces más cortos con dos de sus oxígenos adyacentes. Esta anisotropía en los enlaces provoca una distorsión en la red que hace disminuir la simetría del cristal de trigonal (R-3m) a monoclinica (C2/c).²⁵ Las diferentes orientaciones de las distancias de enlace más cortas se corresponden con los diferentes estados de deformación, que pueden ser invertidos (en la dirección de las flechas mostradas en la Figura 1-17) bajo una tensión mecánica externa.

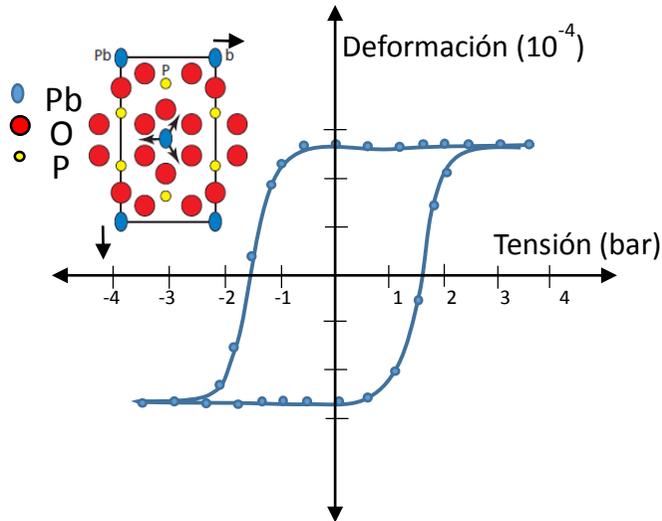


Figura 1-17 Histéresis ferroelástica y reorientación atómica en el $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Se muestra un esquema de su estructura cristalina en la fase ferroelástica vista a lo largo del eje a . Los tres posibles desplazamientos del Pb se indican con flechas²³

A finales de los 60, **Aizu** realizó un estudio estructural en el que clasificó 94 tipos de transiciones de fase que pueden dar lugar a la ferroelasticidad.²⁶ Dada la complejidad de medir ciclos de histéresis experimentales, es muy habitual recurrir a dicha clasificación para definir un material como ferroelástico.

1.4 Materiales multiferroicos

Los multiferroicos son materiales multifuncionales en los que convergen dos o más de las propiedades denominadas ferroicas: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad. En otras palabras, estos materiales pueden presentar magnetización espontánea, polarización espontánea y/o deformación espontánea; propiedades que pueden controlarse mediante la aplicación de un campo magnético, un campo eléctrico y/o un esfuerzo mecánico (Figura 1-18).

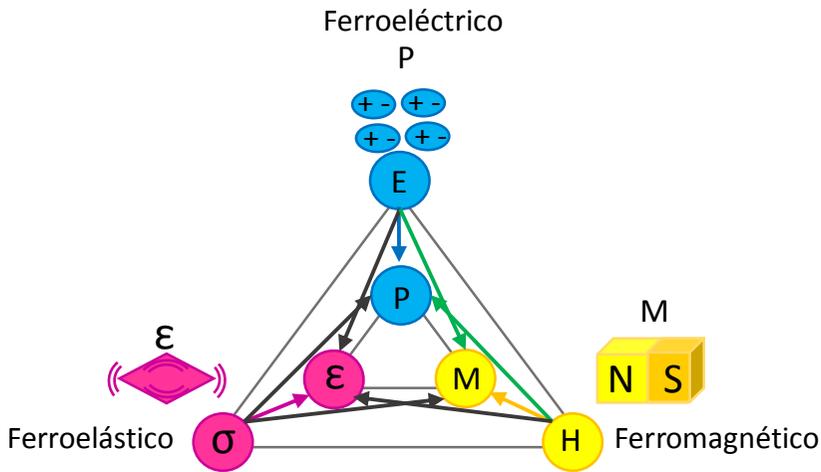


Figura 1-18 Propiedades que coexisten en materiales multiferroicos²⁷

Dada la tendencia a la miniaturización de los dispositivos electrónicos, uno de los retos actuales es conseguir que un solo componente dentro del dispositivo pueda realizar más de una tarea. En este contexto, son de gran interés los materiales multiferroicos magnetoeléctricos, en los que coexisten propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas, y además, están acopladas (es posible modificar la magnetización al aplicar un campo eléctrico y viceversa, modificar la polarización eléctrica al aplicar un campo magnético, Figura 1-19).²⁷ En base a estos materiales se podría diseñar una nueva generación de dispositivos de almacenamiento de datos que pueda ser escrita eléctricamente y leída magnéticamente (memorias multiestado).²⁸ Estos materiales también podrían emplearse en una amplia serie de nuevas tecnologías, como por ejemplo en la espintrónica.

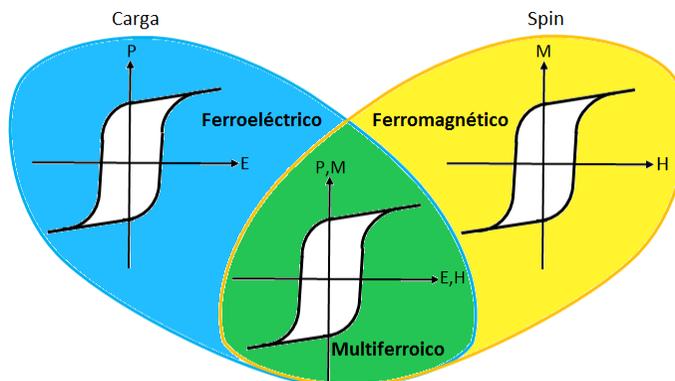


Figura 1-19 Propiedades que coexisten en multiferroicos magnetoeléctricos²⁹

Sin embargo, en los multiferroicos magnetoeléctricos, la coexistencia de propiedades eléctricas y magnéticas es extremadamente difícil.³⁰ La mayoría de los materiales ferromagnéticos presentan centro de simetría y por tanto no pueden ser ferroeléctricos; y por otra parte, la mayoría de los materiales ferroeléctricos contienen en su estructura iones de metales de transición sin electrones desapareados en la capa d, requisito indispensable para que presenten propiedades magnéticas. Los relativamente pocos materiales multiferroicos magnetoeléctricos descritos hasta el momento, pueden clasificarse en dos subgrupos en función del mecanismo responsable de la ferroelectricidad:

- **Multiferroicos propios o de tipo I**, en los que la ferroelectricidad y el ferromagnetismo tienen orígenes diferentes, ya que provienen de las subredes de dos cationes distintos presentes en una única fase. En este tipo de materiales el acoplamiento magnetoeléctrico es débil. Las *perovskitas* BiMO_3 ($M^{+3} = \text{Fe, Mn, Cr, Co y Ni}$), son un ejemplo de multiferroicos tipo I. En estas, el par solitario s^2 del catión Bi^{+3} da lugar a una distorsión estructural responsable de la ferroelectricidad mientras que el orden magnético viene dado por la interacción de los *spins* de los electrones d desapareados del metal de transición M^{+3} .
- **Multiferroicos improprios o de tipo II**, en los que la ferroelectricidad aparece como un efecto derivado de alguna otra forma de orden como un orden magnético o de carga. Las manganitas hexagonales³¹ son un ejemplo de este tipo de multiferroicos. A alta temperatura estas manganitas hexagonales no muestran propiedades ferroeléctricas dado que presentan una estructura cristalográfica centrosimétrica; mientras que a bajas temperaturas sufren una transición magnética compleja que destruye el centro de simetría del cristal induciendo un estado ferroeléctrico

1.5 Antecedentes de híbridos orgánico-inorgánicos con propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos son compuestos que combinan componentes orgánicos e inorgánicos en una misma estructura cristalina. Dicha estructura consiste en un *framework* de iones o clústeres metálicos unidos a través de diversos ligandos, normalmente orgánicos, y que poseen cavidades en las que pueden alojar moléculas o iones huésped³²⁻³⁴ (Figura 1-20).



Figura 1-20 Esquema de coordinación en un híbrido orgánico-inorgánico

Las posibles combinaciones de ligandos, cationes metálicos y especies huésped son casi infinitas, por lo que estos materiales emergentes son muy versátiles y encuentran aplicación en muy diversos campos, como por ejemplo, catálisis o adsorción de gases.

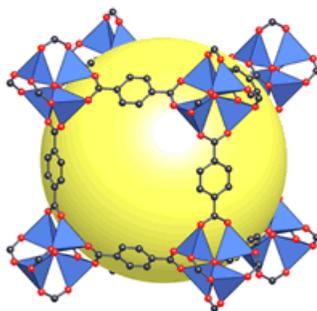


Figura 1-21 Representación de MOF-5: Zn(bdc), primer híbrido en el que se comprobó la porosidad permanente³⁵

Estos híbridos orgánico-inorgánicos pueden clasificarse en porosos o densos³⁶ en función de las características de su *framework*. Los **híbridos orgánico-inorgánicos porosos**³⁷ son materiales con porosidad muy elevada, cualidad que despertó el interés de la comunidad científica desde mediados de los 90³⁸ (Figura 1-21); que además, pueden presentar un *framework* flexible en el que es posible eliminar o reemplazar las moléculas huésped fácilmente sin que se destruya la estructura cristalina (Figura 1-22). Por otra parte, los **híbridos orgánico-inorgánicos densos**, con estructuras más parecidas a las de los sólidos inorgánicos clásicos³⁹ (Figura 1-23), tienen confinadas en sus cavidades a las moléculas huésped, por lo que no es fácil sustraerlas o intercambiarlas por otras.

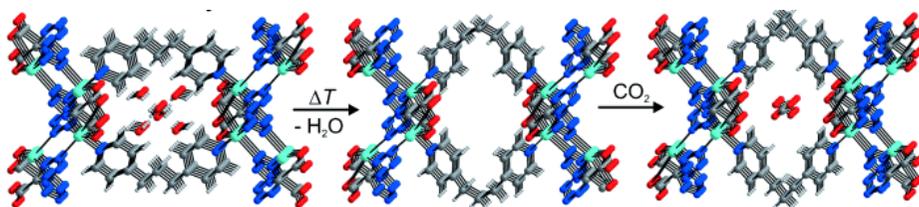


Figura 1-22 Ejemplo de híbrido orgánico-inorgánico poroso con un *framework* flexible. Al aumentar la temperatura se pierden las moléculas de H₂O (huésped) quedando un *framework* evacuado capaz de adsorber CO₂ ref.⁴⁰

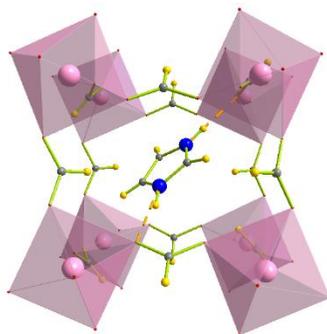


Figura 1-23 Ejemplo de híbrido denso, con estructura análoga a la de una perovskita y propiedades multiferroicas⁴¹

La investigación, que inicialmente se centró en la búsqueda de híbridos óptimos para catálisis o adsorción de gases,^{35,42} recientemente se ha ampliado a la búsqueda de otras propiedades funcionales tales como **dieléctricas, magnéticas y multiferroicas**,^{39,43} derivadas tanto de las moléculas huésped como del *framework*, y de la interacción entre ambos.

1.5.1 Híbridos porosos con propiedades dieléctricas

Uno de los grupos pioneros en la investigación de propiedades dieléctricas en híbridos porosos es el de Kobayashi. En trabajos publicados en 2005 y 2006 se describe una "transición ferroeléctrica" (entre un estado paraeléctrico y un estado ferroeléctrico) en los híbridos $[(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6]$ ^{ref.44} y $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\cdot[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6]$ ^{ref.45} (Figura 1-24). Dicha transición fue asociada a fenómenos de orden-desorden de los dipolos de las moléculas huésped, que al estar débilmente enlazadas al *framework*, presentan una gran libertad de movimiento en el interior de los canales.

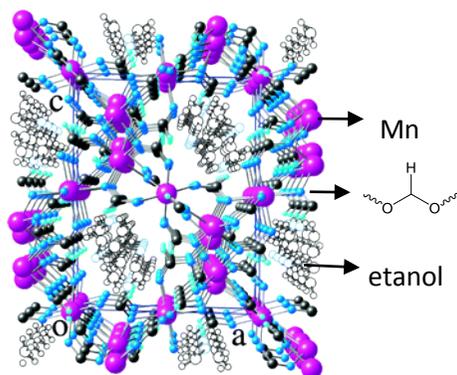


Figura 1-24 Representación del híbrido $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\cdot[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6]$ en el que se pueden ver los canales ocupados por las moléculas huésped de disolvente⁴⁵

Estudios posteriores dieron lugar a publicaciones en las que se describían híbridos con constantes dieléctricas muy elevadas a temperaturas próximas a la del ambiente.

En el híbrido $[\text{Sm}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (IDA: iminodiacetato)⁴⁶ se encontró una constante dieléctrica muy elevada, $\epsilon_r \approx 1300$ a 400 K y ciclos de histéresis peculiares. Su comportamiento dieléctrico se justificó, como en los ejemplos anteriores, en base al movimiento de las moléculas de agua dentro de los canales, junto con un ordenamiento antiferroeléctrico que tendría lugar a 350 K. Otro ejemplo es el del híbrido $\{(\text{EMI})_2[\text{Zn}_3(1,2,4,5\text{-btc})_2]2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (EMI: 1-etil-3-metil imidazolio y 1,2,4,5-btc: bencenotetracarboxilato),⁴⁷ en el que se describió una constante dieléctrica $\epsilon_r \approx 5 \times 10^6$ a 100 Hz, valor que disminuye al aumentar la frecuencia. Este compuesto, con una estructura no centrosimétrica, muestra una curva de polarización anómala y se ha descrito como ferroeléctrico.

Con el fin de descifrar si el origen de los valores tan elevados de constante dieléctrica, observados en algunos híbridos porosos, son debidos a la respuesta intrínseca de los materiales o si es el resultado de la combinación de fenómenos intrínsecos y extrínsecos, el grupo de investigación en el que se desarrolla la presente tesis llevó a cabo el estudio de las propiedades dieléctricas de los híbridos porosos de fórmula $[M_2(bdc)_2(dabco)][G]$ ^{ref.49,50} (M: Zn^{+2} o Co^{+2} , bdc: aniones 1,4-benzenodicarboxilato, dabco: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y G = DMF (dimetilformamida) y H_2O). Estos híbridos presentan un *framework* con un sistema 3D de poros interconectados donde se alojan moléculas huésped (H_2O y DMF)⁴⁸ (Figura 1-25).

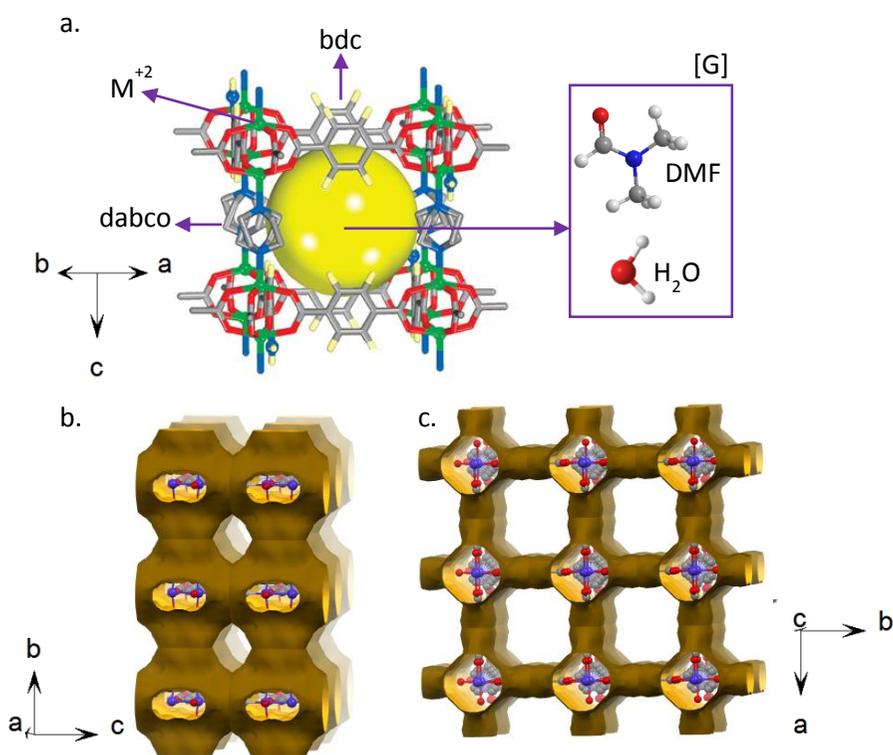


Figura 1-25 a) Representación de la estructura de $[M_2(bdc)_2(dabco)][G]$.⁴⁸ También se representan los poros interconectados de la red a lo largo de b) el plano bc, y c) el plano a-b

Al estudiar su respuesta dieléctrica, se observó una transición cerca de temperatura ambiente, con valores de la constante dieléctrica relativamente elevados (Figura 1-26a para el híbrido de Co^{+2}). Y, mediante espectroscopia de impedancias (anexo A1.3), se determinó que dicha respuesta es debida a la combinación de contribuciones intrínseca y extrínseca (Figura 1-26b): La respuesta **intrínseca** se asoció al alto grado de libertad de las moléculas polares huésped, que a temperatura ambiente están desordenadas en el interior de los poros y que pueden adoptar diferentes orientaciones, y si se les suministra suficiente energía pueden rotar e incluso desplazarse; mientras que el efecto **extrínseco** se presentó como un fenómeno de conducción por difusión de las moléculas huésped a través de los canales interconectados de la red cristalina. Esta conducción daría lugar a la formación de una doble capa eléctrica entre el electrodo y la muestra, similares a las observadas en estado líquido.⁵⁰

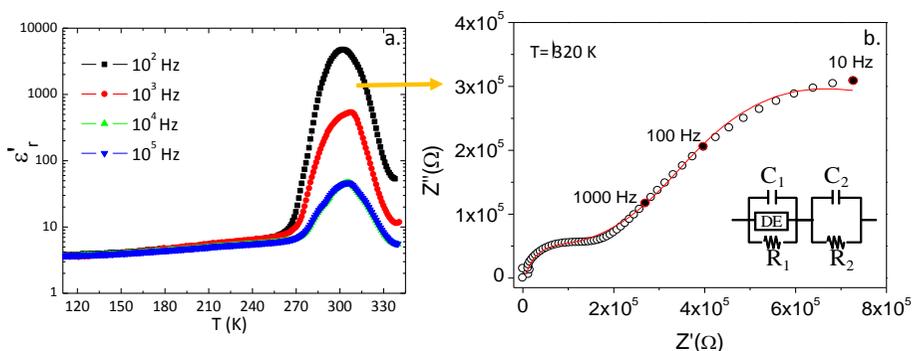


Figura 1-26 a) Variación de la constante dieléctrica con la temperatura, medida a distintas frecuencias⁴⁹ y b) diagrama de impedancia compleja a 320 K de $[\text{Co}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})][\text{G}]$ ^{ref.50}

Dada la importancia de la movilidad de las moléculas de disolvente ocluidas en la estructura $[\text{M}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$ sobre el comportamiento dieléctrico, resultaría interesante estudiar la influencia de algún factor que limite dicha movilidad, por ejemplo, la presencia de sustituyentes en la cadena lateral de los ligandos bdc sobre dicho comportamiento. Este es uno de los aspectos que se tratarán en esta tesis doctoral.

1.5.2 Híbridos densos con propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas

Continuando con el estudio de propiedades dieléctricas en híbridos orgánico-inorgánicos, el grupo de A.K. Cheetham describió por primera vez una transición dieléctrica, entre 160-185 K, en **híbridos densos** de fórmula general $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$ (M: Zn^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} y Fe^{+2})^{51,52} y estructura análoga a la de una *perovskita*, ABO_3 (Figura 1-27), en la que A: $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$, B: M^{+2} y O: HCOO^- . En dichos híbridos se consideró que la transición era del tipo paraeléctrico-antiferroeléctrico como consecuencia del ordenamiento de los enlaces de H que se forman entre los cationes dimetilamonio $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+]$ contenidos en las cavidades y el *framework* $\text{M}(\text{HCOO})_3^-$. Dichos enlaces de hidrógeno se pueden ver en la Figura 1-28, en la estructura de baja temperatura.



Figura 1-27 a. Estructura cúbica en 3D de los compuestos tipo $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$.^{ref.53} El átomo de nitrógeno del catión $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+]$ (DMA) se representa en tres posibles posiciones debido al desorden. En esta figura no están dibujados los H del DMA. b. Detalle de las cavidades cúbicas de la estructura. En esta figura no están dibujados los H

En un estudio posterior, realizado por el grupo de investigación en el que se desarrolla la presente tesis, se determinó que a baja temperatura (100 K), el híbrido $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ presenta una estructura cristalina no centrosimétrica (grupo espacial Cc)⁵³ y por tanto la transición dieléctrica observada en este compuesto es del tipo paraeléctrica-ferroeléctrica.^{14,54} En cuanto al mecanismo responsable de la transición, se concluyó que está relacionado con una transición estructural de orden-desorden provocada por el ordenamiento de los cationes dimetilamonio que a temperatura ambiente pueden rotar dentro de las cavidades, mientras que a bajas temperaturas su rotación se "congela" y se ordenan de manera cooperativa (Figura 1-28).

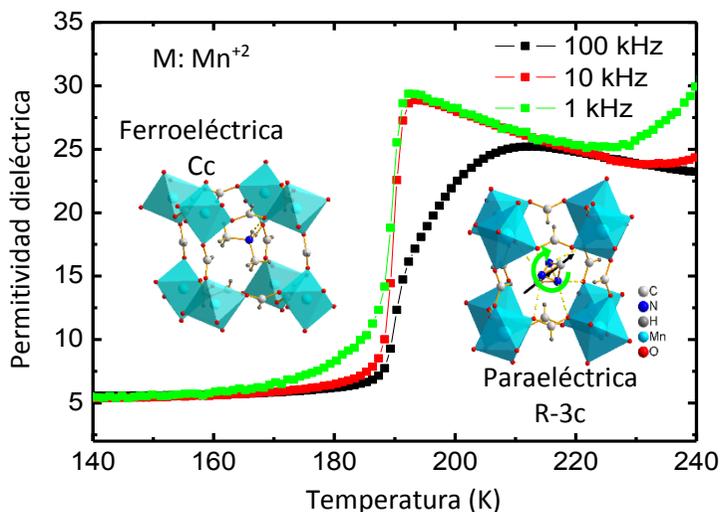


Figura 1-28 Orden dieléctrico de $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ ^{ref.53}

El mismo grupo investigó la influencia del catión M^{+2} en las propiedades dieléctricas de los híbridos $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$ y encontró que al emplear Mg^{+2} , un catión con un carácter ácido de Lewis más fuerte que Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} y Zn^{+2} , se obtiene un comportamiento dieléctrico muy similar al del resto de formiatos, pero en el que la transición tiene lugar a temperatura ambiente.⁵⁵

Además de **propiedades dieléctricas**, los híbridos $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con M : Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} y Ni^{+2} presentan **ferromagnetismo débil (*wfm*)**, entre 8,5-35,6 K (Figura 1-29), basado en interacciones antiferromagnéticas con canteo de espín.⁵⁶⁻⁵⁸ Por lo que constituyen un grupo de híbridos densos con **propiedades multiferroicas**.

Las propiedades magnéticas de $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$ son debidas a la interacción entre los cationes metálicos, M^{+2} , y por tanto, el ligando HCOO^- que los conecta juega un papel fundamental en dichas propiedades. El formiato, al no presentar centro de simetría, es un ligando que favorece la interacción de *Dzyaloshinskii-Moriya*, que como se mencionó en el apartado 1.1.2, actúa canteando los *spins*, lo que explica que estos híbridos se comporten como ferromagnéticos débiles.⁵⁹

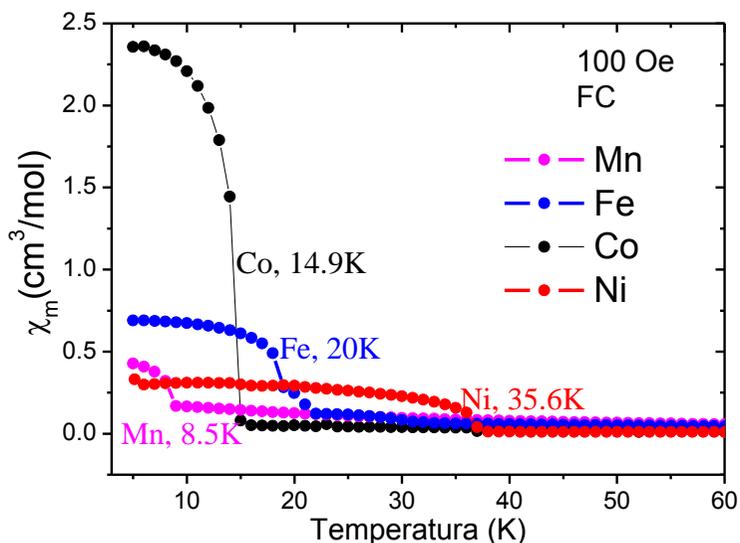


Figura 1-29 Transición magnética observada en los híbridos $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$.^{ref.60}

El magnetismo de los híbridos $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$ fue descrito por primera vez en el año 2004 por el grupo de investigación de Z. Wang,⁵⁶ grupo que cuenta con amplia experiencia en el diseño de materiales híbridos orgánico-inorgánicos magnéticos, empleando principalmente ligandos que establecen puentes de tres átomos⁵⁹ entre los centros metálicos tales como azido (N_3^-), tiocianato (SCN^-) o formiato (HCOO^-).

Además de los formiatos con dimetilamonio, el grupo de Z. Wang estudió otra familia de híbridos de fórmula $[\text{NH}_4]\text{M}(\text{HCOO})_3$.^{ref.61-63} con $\text{M}: \text{Mn}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}$ y Zn^{+2} . Estos híbridos presentan una transición de fase paraeléctrica (G.E.: P6_322) a ferroeléctrica (G.E.: P6_3) entre 191 y 254 K (temperatura estrechamente relacionada con el tamaño del catión metálico), debida a fenómenos de orden/desorden de los cationes NH_4^+ y su desplazamiento dentro de los canales del *framework* (Figura 1-31). Además de **orden eléctrico**, los compuestos de Mn^{+2} , Fe^{+2} y Co^{+2} presentan **orden ferromagnético débil** entre 8 y 29,3 K (Figura 1-30) por lo que son otro ejemplo de híbridos densos con **propiedades multiferroicas**.

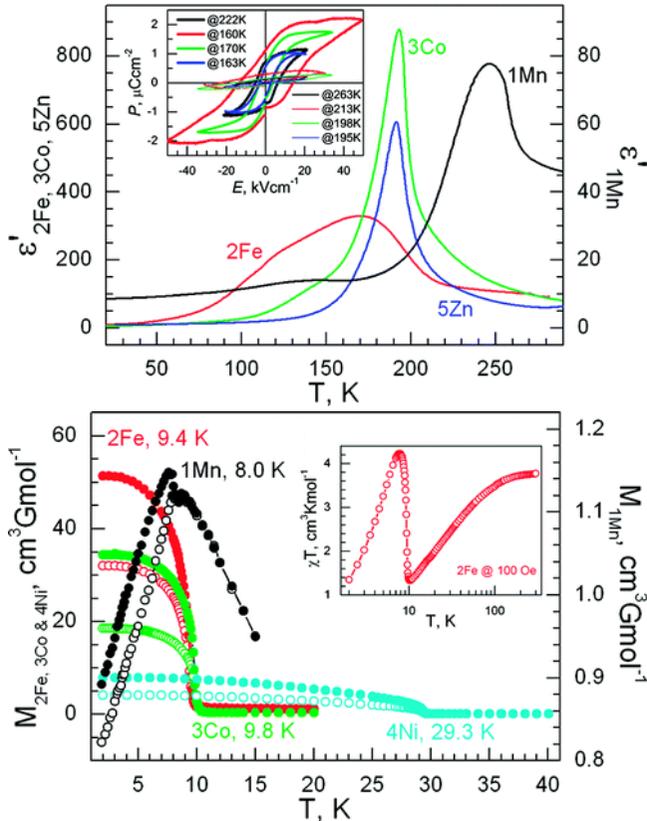


Figura 1-30 Transiciones dieléctrica y magnética observada en los híbridos $[\text{NH}_4]\text{M}(\text{HCOO})_3$ ^{ref.61}

Los formiatos de amonio, $[\text{NH}_4]\text{M}(\text{HCOO})_3$, no presentan la estructura tipo perovskita observada en los de dimetilamonio, $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$. En $[\text{NH}_4]\text{M}(\text{HCOO})_3$, las unidades MO_6 adoptan una geometría de prisma trigonal y tres prismas se unen formando canales hexagonales (en el eje c) a lo largo de los cuales se ordenan los cationes NH_4^+ (Figura 1-31). Al comparar las estructuras de las dos familias, se encuentra que ambas presentan *frameworks* tridimensionales en los que los cationes metálicos están conectados a sus seis vecinos metálicos más próximos a través de puentes formiato (HCOO^-) en configuración **anti-anti** (Figura 1-32), sin embargo, la topología de sus *frameworks* (disposición física en la que se conecta una red de nodos, en este caso, los centros metálicos) difiere como consecuencia del tamaño de la amina que ocupa las cavidades (para NH_4^+ , $r_{\text{Aeff}} = 146 \text{ pm}$ mientras que para $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, $r_{\text{Aeff}} = 272 \text{ pm}$)⁶⁴ que actúa como plantilla (Figura 1-33).⁶⁵

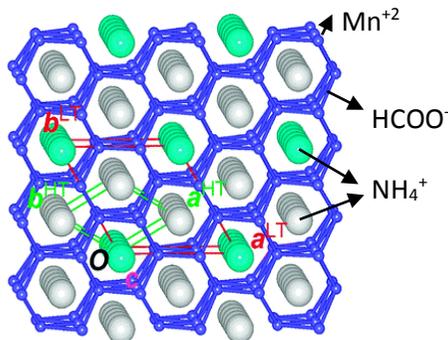


Figura 1-31 Estructura de $[\text{NH}_4]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$, vista a lo largo del eje c . Las cajas roja y verde corresponden a la celda unidad a 290 y 110 K respectivamente⁶¹

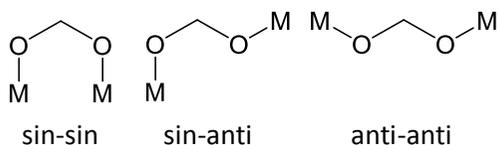


Figura 1-32 Modos de coordinación habituales del ligando formiato

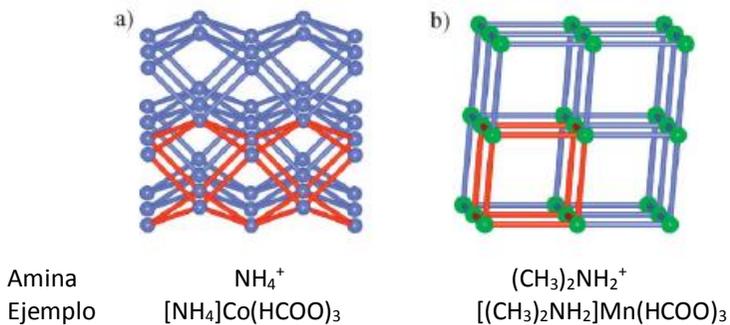


Figura 1-33 Ejemplo de topologías de diferentes *frameworks* de formiato⁶⁵ a. $[\text{NH}_4]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ y b. $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$

Empleando otras alquilaminas de tamaño similar al del dimetilamonio, tales como guanidinio^{66,67} ($(\text{C}(\text{NH}_2)_3)^+$, $r_{\text{Aeff}} = 278$ pm), imidazolio⁴¹ ($(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_5)^+$, $r_{\text{Aeff}} = 258$ pm) o etilamonio⁶⁸ ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$, $r_{\text{Aeff}} = 274$ pm) se han conseguido otros híbridos con estructura perovskita y que a su vez presentan propiedades funcionales muy interesantes. En el caso del formiato de Mn^{+2} e imidazolio, $[\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_5]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$, se ha encontrado ferromagnetismo débil por debajo de 9 K, además de orden dieléctrico por debajo de 220 K.⁴¹ Este híbrido, al igual que los miembros multiferroicos de las dos familias de compuestos que se acaban de mencionar, [aminaH]M(HCOO)₃ (aminaH⁺: NH_4^+ y $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$), forma parte de los **multiferroicos tipo I**, dado que sus propiedades magnéticas provienen de la interacción entre los *spins* en el *framework*; mientras que sus propiedades dieléctricas son el resultado de la dinámica de las especies que ocupan las cavidades (aminaH⁺).

Una discusión muy interesante se ha producido recientemente respecto a la posibilidad de que estos formiatos con estructura perovskita presenten propiedades **multiferroicas de tipo II**, en los que se pueda controlar la polarización eléctrica a través de la aplicación de un campo magnético y/o viceversa. En este contexto, se ha predicho mediante cálculos teóricos, que en el formiato de Cu^{+2} y guanidinio, $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$, su componente ferromagnética débil⁶⁶ está acoplada a una polarización ferroeléctrica inducida por distorsiones antiferro y de Jahn-Teller.⁶⁷ Estudios teóricos análogos indican que otros híbridos, tales como $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cr}(\text{HCOO})_3$ y $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$, son susceptibles de presentar un acoplamiento similar entre sus propiedades dieléctricas y magnéticas.^{68,69}

Siguiendo con esta línea de investigación, nuevos estudios llevados a cabo sobre algunos miembros de la serie de formiatos con dimetilamonio han descrito la aparición de **acoplamientos magnetoeléctricos** a temperaturas superiores a de la transición de orden magnético, como es el caso del compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ ^{ref.70} y también a temperaturas inferiores a la misma, como en el híbrido $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Fe}(\text{HCOO})_3$.⁷¹ Este último presenta una anomalía en su constante dieléctrica a la temperatura de orden magnético (T_N), además de acoplamiento magnetoeléctrico directo (control de las propiedades dieléctricas mediante la aplicación de un campo magnético) e inverso (control de las propiedades magnéticas mediante la aplicación de un campo eléctrico).

En todos estos sistemas el mecanismo que permite el acoplamiento entre sus propiedades dieléctricas y magnéticas parece estar relacionado con los **enlaces de hidrógeno** que se establecen entre el *framework* y la amina que ocupa sus cavidades. En cualquier caso, son necesarios más estudios sobre estos y otros sistemas análogos para esclarecer el mecanismo responsable de la respuesta magnetoeléctrica y multiferroica que permitan además, desarrollar nuevos materiales con propiedades similares.

Además de propiedades magnéticas y dieléctricas, muy recientemente se han encontrado propiedades **ferroelásticas** en algunos híbridos orgánico-inorgánicos densos con estructura perovskita.⁷²⁻⁷⁴ Por ejemplo, en el formiato de Mn⁺² y azetidinio, $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$,^{ref.74} se ha descrito una transición ferroelástica débil de primer orden a 272 K, asociada a una transición estructural desde una fase ortorrómbica Pnma a una monoclinica P2₁/n como resultado del orden orientacional del catión azetidinio, donde nuevamente el rol de los enlaces de hidrógeno entre éste y el *framework* es fundamental (Figura 1-34).

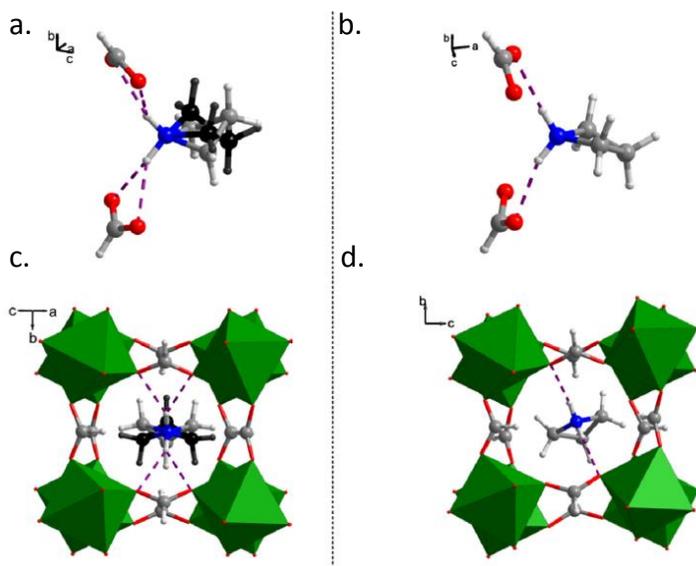


Figura 1-34 Representación de la estructura del compuesto $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ en la región paraelástica (a) y (b) y ferroelástica (e) y (f) donde se resaltan los cambios en el sistema de enlaces de hidrógeno⁷⁴

Otro ejemplo es el del híbrido denso de fórmula $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cd}(\text{N}_3)_3$,^{ref.73} en el que los cationes Cd^{+2} están conectados a través de los ligandos azido (N_3^- análogos a los ligandos formiato) dando lugar a un *framework* aniónico $[\text{Cd}(\text{N}_3)_3]^-$ cuyas cavidades están ocupadas por cationes tetrametilamonio $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ (Figura 1-35). Éste híbrido presenta una transición **ferroelástica** inducida por la rotación de los ligandos azido (N_3^-) y la transición de orden desorden de los cationes tetrametilamonio $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$.

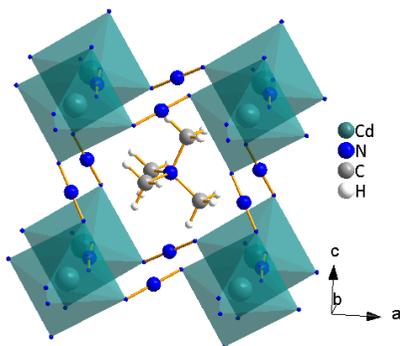


Figura 1-35 Representación de la estructura de $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cd}(\text{N}_3)_3$,^{ref.73}

1.6 Diseño de nuevos híbridos orgánico-inorgánicos con propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas

En base a los antecedentes que se acaban de describir, y con el fin de seleccionar los materiales objeto de estudio de la presente tesis doctoral, se llevó a cabo una revisión de estructuras de híbridos orgánico-inorgánicos previamente descritos, susceptibles de presentar propiedades magnéticas, dieléctricas y multiferroicas, sin que estas hayan sido estudiadas hasta el momento. Dichas estructuras, a su vez, guiaron el diseño de nuevos híbridos, análogos a los descritos, en los que la estrategia principal ha sido la modificación del catión metálico o del ligando que conecta los centros metálicos.

1.6.1 Híbridos porosos $[M(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})][\text{G}]$ con $M = \text{Zn}^{+2}$, Co^{+2} y $\text{G} = \text{H}_2\text{O}$ y DMF

La búsqueda de materiales con propiedades funcionales se centró en un primer momento en encontrar híbridos porosos con estructuras análogas a la de $[\text{M}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})][\text{G}]$, ya que como se mencionó en el apartado 1.5.1, estos compuestos presentan propiedades dieléctricas muy interesantes, asociadas a la movilidad de las moléculas de disolvente, G, ocluidas en las cavidades de su *framework*. Dicha búsqueda arrojó como resultado el híbrido poroso **$[\text{Zn}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})][\text{G}]$** (Figura 1-36), preparado por primera vez por el grupo de S. Cohen⁷⁵ con el fin de postfuncionalizar el grupo $-\text{NH}_2$ mediante reacciones orgánicas, y estudiar sus propiedades adsorbentes.

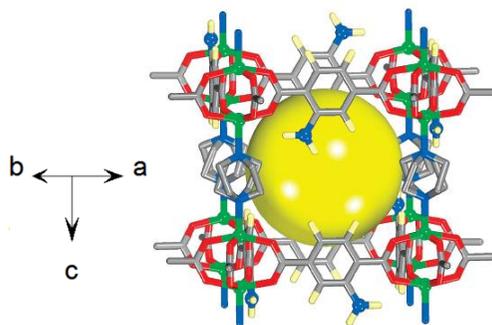


Figura 1-36 Estructura modelo propuesta para $[\text{Zn}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})]$ basada en la estructura de $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$. Esquema de colores: verde, Zn, rojo, O, gris, C, azul, N, beige, H. Se muestran las moléculas de dabco desordenadas

Dado que las propiedades dieléctricas de este híbrido y de su análogo de Co^{+2} , no descrito previamente, no han sido estudiadas con anterioridad, resulta interesante llevar a cabo dicho estudio y comparar los resultados con los obtenidos para $[\text{M}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})][\text{G}]$ con el fin de evaluar la influencia del sustituyente $-\text{NH}_2$ en la respuesta dieléctrica de estos materiales.

1.6.2 Híbridos densos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $\text{M} = \text{Mg}^{+2}$, Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} y Cd^{+2} .

Los prometedores resultados obtenidos en el estudio de las propiedades dieléctricas y magnéticas de los híbridos orgánico-inorgánicos densos con estructura perovskita de fórmula $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$ (apartado 1.5.2) motivaron la búsqueda de nuevos híbridos, que presentaran un *framework* similar pero que tuvieran ocluido un catión alquilamonio diferente al $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, con potenciales propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas.

La búsqueda de estructuras en la base de datos cristalográfica de Cambridge (CCDC) reveló la existencia de la serie de formiatos con fórmula $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ ^{ref.57,76-78} en los que $\text{M} = \text{Mn}^{+2}$, Co^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} (Figura 1-37). Gran parte de los miembros de esta familia de formiatos han sido preparados de forma fortuita, apareciendo como subproductos en las rutas sintéticas empleadas para obtener otros compuestos. En cuanto a sus propiedades funcionales, previamente a esta tesis sólo se había estudiado el comportamiento magnético del compuesto de Mn^{+2} , descrito como un material ferromagnético débil por debajo de 7,8 K.⁵⁷

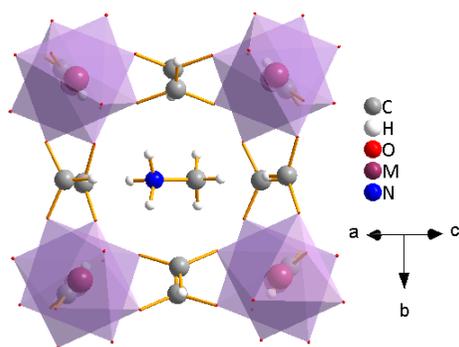


Figura 1- 37 Representación de la estructura cristalina de los compuestos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$

La presencia de un catión polar como el metilamonio, $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$, en las cavidades del *framework* de estos híbridos, hace que sea interesante estudiar si de forma análoga a los compuestos de DMA, estos formiatos presentan propiedades dieléctricas debidas a transiciones de orden-desorden de dicho catión en función de la temperatura. Por otra parte, es de esperar que los formiatos que contengan cationes metálicos con electrones desapareados presenten propiedades magnéticas, tal y como se ha descrito para el compuesto de Mn^{+2} .

Por último, un estudio sistemático, en el que además de los formiatos descritos, se incluyan nuevos híbridos con $\text{M} = \text{Mg}^{+2}$, Ni^{+2} y Cd^{+2} , permitiría profundizar en la relación existente entre estructura-propiedades en los compuestos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ y, además, permitiría evaluar la influencia del catión metilamonio en las propiedades funcionales de la familia de perovskitas híbridas $[\text{AminaH}]\text{M}(\text{HCOO})_3$.

1.6.3 Híbrido denso $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$

Continuando con la búsqueda de estructuras de híbridos orgánico-inorgánicos previamente descritos, se encontró un compuesto muy interesante, el $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$, preparado por primera vez en 1983 por el grupo de investigación de A.S. Antsyshkina⁷⁹ con un interés puramente estructural.

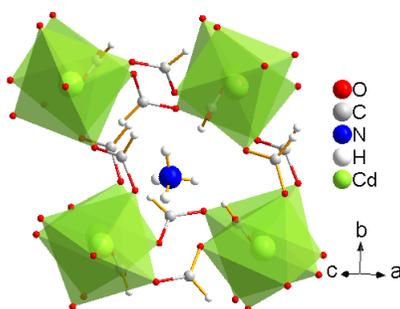


Figura 1-38 Representación de la estructura tipo perovskita de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$

Una de las características que hace especial a este compuesto es que a temperatura ambiente presenta una estructura **no centrosimétrica** con grupo espacial $Pna2_1$ que pertenece a la clase $mm2$ de Laue (apartado 1.2) y por tanto es un material piroeléctrico y potencialmente ferroeléctrico.

Otra característica interesante es que en este híbrido de Cd^{+2} los cationes metálicos están conectados a través de los ligandos formiato en configuración **sin-anti** (Figura 1-32) dando lugar a una estructura tipo **perovskita distorsionada** (Figura 1-38). Esta estructura difiere considerablemente de la descrita en el apartado 1.5.2 para los híbridos $[NH_4]M(HCOO)_3$ con $M= Mn^{+2}$, Fe^{+2} , Co^{+2} y Zn^{+2} (Figura 1-31), conectados a través de $HCOO^-$ en configuración anti-anti.

Como se mencionó en el apartado 1.5.2, los híbridos $[NH_4]M(HCOO)_3$ con $M= Mn^{+2}$, Fe^{+2} , Co^{+2} y Zn^{+2} presentan una transición estructural y dieléctrica a una temperatura que está directamente relacionada con el tamaño del catión metálico. Por ejemplo, la transición en el híbrido de Zn^{+2} , con un radio ${}^VI\Gamma_{Zn^{+2}}= 0,74 \text{ \AA}$, se observa a 191 K, mientras que en el caso de Mn^{+2} , con un radio ${}^{VI(HS)}\Gamma_{Mn^{+2}}= 0,83 \text{ \AA}$, aparece a 254 K. Por todo lo anterior, es de esperar que el híbrido **$[NH_4]Cd(HCOO)_3$** presente **propiedades dieléctricas** interesantes a alta temperatura (${}^VI\Gamma_{Cd^{+2}}= 0,95 \text{ \AA}$).

1.6.4 Híbrido denso $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$

La búsqueda de híbridos orgánico-inorgánicos densos con estructura perovskita no solo se centró en aquellos híbridos en los que los cationes metálicos están conectados a través del ligando formiato ($HCOO^-$). Al ampliar dicha búsqueda a híbridos que contienen otros ligandos puente de tres átomos como el **azido (N_3^-)**, se encontró un compuesto de Mn^{+2} , muy interesante el $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$ (Figura 1-39).⁸⁰

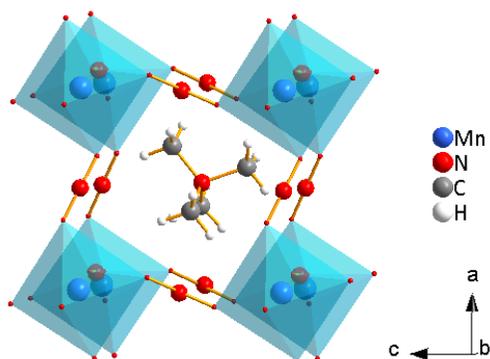


Figura 1-39 Representación de la estructura tipo perovskita de $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$.^{ref.80}

El híbrido $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ fue preparado por primera vez por el grupo de investigación de T. Rojo,⁸⁰ quien describió que este compuesto presenta una transición estructural reversible a 303 K. La estructura de alta temperatura no pudo ser resuelta y se definió como pseudo-cúbica, mientras que la de baja temperatura, se resolvió como monoclinica, con grupo espacial **no centrosimétrico** $P2_1$. Además de la caracterización estructural, dichas publicaciones recogen la respuesta magnética de este híbrido en función de la temperatura y concluyen que éste presenta **orden antiferromagnético** a una $T_N \approx 70$ K y una anomalía magnética a la temperatura de la transición estructural.

Entre las cualidades que hacen este compuesto muy atractivo para su estudio se encuentra que la estructura de baja temperatura ha sido descrita como no centrosimétrica, con un grupo espacial que pertenece a la clase de Laue número 2, donde se agrupan los materiales **piezoeléctricos** (Figura 1-11), por lo que se podría esperar que dicha transición estructural esté asociada a una transición dieléctrica, que tendría lugar a alta temperatura (303 K). Dado que también presenta orden magnético a 70 K, el híbrido $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ es un buen candidato a presentar propiedades **multiferroicas**.

1.7 Híbridos orgánico-inorgánicos como precursores de materiales nanoestructurados

Otro de los temas candentes en la búsqueda de materiales con propiedades funcionales ha sido el uso de híbridos orgánico-inorgánicos como precursores en la síntesis de derivados nanoestructurados que pueden ser obtenidos mediante un simple proceso de pirolisis (Figura 1-40).

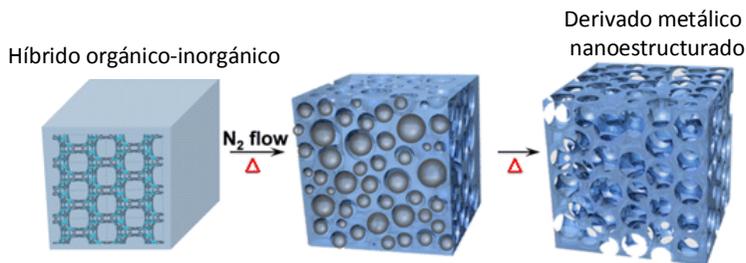


Figura 1-40 Modelo de la transformación de un híbrido orgánico-inorgánico en un derivado nanoestructurado del mismo mediante pirolisis⁸¹

Por descomposición térmica, los centros metálicos que hacen parte del *framework* de estos híbridos pueden transformarse en nanopartículas de óxidos o nitruros metálicos, e incluso del propio metal. Por otra parte, la descomposición de los ligandos orgánicos, que conectan los centros metálicos, puede dar lugar a materiales de carbono con estructuras porosas.^{81,82} Fue precisamente este último el proceso que despertó gran interés en un principio, dado que constituye una nueva vía de preparación de carbón nanoporoso con porosidad y área superficial controladas.⁸³ Más recientemente, algunos grupos de investigación, con experiencia en la síntesis y caracterización de materiales inorgánicos clásicos, han visto grandes ventajas en el empleo de híbridos como precursores de derivados metálicos nanoestructurados^{81,84-86} respecto a los métodos tradicionales, que habitualmente requieren el uso de agentes “directores de estructura” externos, como surfactantes o especies silíceas, que actúan como plantilla y deben eliminarse una vez se obtienen las nanopartículas.

Siguiendo la aproximación del uso de híbridos como precursores, ha sido posible preparar, por ejemplo, *quantum dots* de ZnO poroso recubierto con carbón,⁸⁶ a partir del famoso híbrido conocido como MOF-5 (Figura 1-21, Pág. 19). Las condiciones bajo las que se realiza el proceso de descomposición térmica (atmósfera inerte u oxidante) y el potencial de reducción del centro metálico que forma el *framework* del híbrido, pueden dar una idea de la composición final de las nanopartículas, tal y como quedó demostrado en el estudio sistemático llevado a cabo por R. Das⁸⁷ en el que se describe la síntesis racional de nanopartículas de Cu/CuO, Co/Co₃O₄, ZnO, Mn₂O₃, MgO y CdS/CdO a partir de híbridos porosos. Otro resultado sorprendente de este tipo de procesos es que es posible preparar nanopartículas con una morfología específica mediante el control morfológico del híbrido precursor^{85,88} (Figura 1-41).

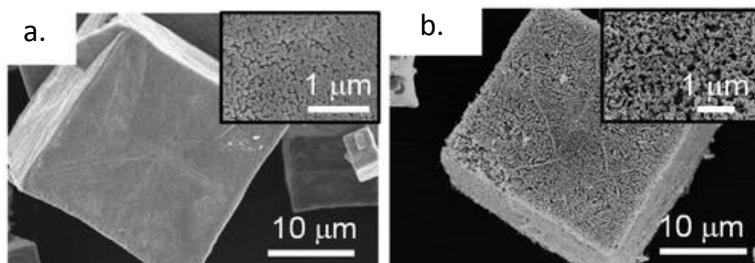


Figura 1-41 imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de a. MOF-5 y b. ZnO, obtenido a partir de la termólisis del MOF-5⁸⁵

En el contexto de la presente tesis, también se contempla el empleo de híbridos porosos como precursores de óxidos de metales de transición nanoestructurados dado el enorme potencial de estos sistemas de presentar propiedades magnéticas, dieléctricas y multiferroicas, que además muestran una fuerte dependencia de la forma, tamaño y cristalinidad del material.

1.8 Objetivos generales de la investigación

El objetivo principal del presente trabajo de investigación es estudiar materiales híbridos orgánico-inorgánicos o derivados de los mismos, susceptibles de presentar propiedades magnéticas, dieléctricas y multiferroicas.

Con este fin, se plantearon los siguientes pasos a seguir:

- 1) Selección de híbridos orgánico-inorgánicos con potenciales propiedades dieléctricas y/o magnéticas.

En el apartado 1.6 se presentaron los híbridos orgánico-inorgánicos seleccionados en base a los antecedentes mencionados en el apartado 1.5. Los materiales objeto de estudio son:

- Híbridos orgánico-inorgánicos porosos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ con $M = Zn^{+2}, Co^{+2}$ y $G = H_2O$ y DMF.
- Híbridos orgánico-inorgánicos densos $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ con $M = Mg^{+2}, Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}$ y Cd^{+2} .
- Híbrido orgánico-inorgánico denso $[NH_4]Cd(HCOO)_3$.
- Híbrido orgánico-inorgánico denso $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$.

- 2) Selección de los métodos de síntesis.

En la elección de las condiciones de síntesis de los híbridos orgánico-inorgánicos objeto de estudio también fue necesaria una revisión bibliográfica, en este caso, de los métodos previamente descritos. Dichos métodos se adaptaron con el fin de preparar muestras puras con alto rendimiento, en el menor número de pasos posible y bajo condiciones de reacción suaves. Por otra parte, se seleccionaron métodos que dieran lugar a cristales de un tamaño adecuado para su caracterización estructural, y principalmente, para el estudio de sus propiedades a lo largo de diferentes direcciones, dada la alta anisotropía de este tipo de materiales.

- 3) Caracterización estructural, morfológica, composicional y térmica de los compuestos obtenidos.

- 4) Estudio de las propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas de los híbridos orgánico-inorgánicos y de la relación existente entre la estructura y las propiedades

Persiguiendo el objetivo principal se plantearon los siguientes objetivos particulares. A cada uno de ellos se le ha dedicado un capítulo en la presente memoria.

- Estudiar las propiedades dieléctricas de los híbridos orgánico-inorgánicos porosos de fórmula $[M_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$ ($M = Co^{+2}$ y Zn^{+2}); y emplear dichos híbridos como precursores de óxidos nanoestructurados.
- Estudiar las propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas de la familia de híbridos orgánico-inorgánico densos de fórmula $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ ($M = Mg^{+2}$, Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} y Cd^{+2}).
- Estudiar las propiedades dieléctricas del híbrido orgánico-inorgánico denso de fórmula $[NH_4]Cd(HCOO)_3$.
- Estudiar las propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas del híbrido orgánico-inorgánico denso de fórmula $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$.

1.9 Referencias bibliográficas

- (1) Coey, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**; Cambridge University Press, 2010.
- (2) Spaldin, N. A. **Magnetic Materials: Fundamentals and Applications**; Cambridge University Press, 2010.
- (3) **Balin Magnetic Materials** www.balinmagnet.com/en/link.aspx (acceso Sep 2, 2014).
- (4) Smart, L. E.; Moore, E. A. **Solid State Chemistry: An Introduction**; Taylor & Francis: Boca Raton, 2005.
- (5) Weng, D.; Wang, Z.; Gao, S. **Framework-Structured Weak Ferromagnets**. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 3157–3181.
- (6) Kahn, O. **Molecular Magnetism**; VCH: New York, 1993.
- (7) Callister, W. **Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales**; Reverté: Barcelona, 2007.
- (8) West, A. R. **Solid State Chemistry and its Applications**; John Wiley & sons Ltd.: New York, 1984.
- (9) Albella, J. M.; Martínez-Duart, J. M. **Física de Dieléctricos: Aplicación a los Materiales y Dispositivos Electrónicos**; Marcombo-Boixareu: Barcelona, 1984.
- (10) Hofmann, P. **Solid State Physics: An Introduction**; John Wiley & Sons LTd.: New York, 2011.
- (11) Park, H. D. **Theory of Ferroelectric Pyroelectric Detectors**, University of Minnesota., 1975.
- (12) Samara, G. **Ferroelectricity Revisited: Advances in Materials and Physics**. *Solid State Phys.* 2001, 56, 239–458.
- (13) Haertling, G. H. **Ferroelectric Ceramics: History and Technology**. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999, 82, 797–818.

- (14) Zhang, W.; Xiong, R.-G. **Ferroelectric Metal-Organic Frameworks**. *Chem. Rev.* 2012, 112, 1163–1195.
- (15) Schelkens, R. **Ferroelectric and Antiferroelectric Symmetry Groups**. *Phys. Status Solidi* 1970, 37, 739–743.
- (16) Martienssen, W.; Warlimont, H. **Ferroelectrics and Antiferroelectrics**. In **Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data**; Mitsui, T., Springer: Berlin Heidelberg, 2005; pp. 903–938.
- (17) Horiuchi, S.; Tokura, Y. **Organic Ferroelectrics**. *Nat. Mater.* 2008, 7, 357–366.
- (18) West, A. R.; Adams, T. B.; Morrison, F. D.; Sinclair, D. C. **Novel High Capacitance Materials:- BaTiO₃:La and CaCu₃Ti₄O₁₂**. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004, 24, 1439–1448.
- (19) Ravindran, P.; Delin, A.; Johansson, B.; Eriksson, O. **Electronic Structure, Chemical Bonding, and Optical Properties of Ferroelectric and Antiferroelectric NaNO₂**. *Phys. Rev. B* 1999, 59, 1776–1785.
- (20) Lines, M. E.; Glass, A. M. **Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials**; Oxford University Press, 1977.
- (21) Young, K. F.; Frederikse, H. P. R. **Compilation of the Static Dielectric Constant of Inorganic Solids**. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1973, 2, 313–410.
- (22) Blinc, R. **Ferro- and Antiferroelectricity**; Dalal, N. S.; Busmann-Holder, A.; **Structure and Bonding**; Springer: Berlin, Heidelberg, 2007; Vol. 124.
- (23) Salje, E. K. H. **Ferroelastic Materials**. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2012, 42, 265–283.
- (24) Salje, E.; Hoppmann, G. **Direct Observation of Ferroelasticity in Pb₃(PO₄)₂ □ Pb₃(VO₄)₂**. *Materials Research Bulletin*, 1976, 11, 1545–1549.
- (25) Salje, E. K. H.; Graeme-Barber, A.; Carpenter, M. A.; Bismayer, U. **Lattice Parameters, Spontaneous Strain and Phase Transitions in Pb₃(PO₄)₂**. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 1993, 49, 387–392.

- (26) Aizu, K. **Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals**. Phys. Rev. B 1970, 2, 754–772.
- (27) Spaldin, N. a; Fiebig, M. **Materials Science. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics**. Science 2005, 309, 391–392.
- (28) Saucedo, J. A. **Introducción Al Estudio de Los Materiales Multiferroicos**. Rev. Esc. Física, UNAH 2014, II, 11–37.
- (29) Khomskii, D. **Classifying Multiferroics: Mechanisms and Effects**. Physics 2009, 2, 1–8.
- (30) Wang, K. F.; Liu, J.-M.; Ren, Z. F. **Multiferroicity: The Coupling between Magnetic and Polarization Orders**. Adv. Phys. 2009, 58, 321–448.
- (31) Fiebig, M.; Lottermoser, T.; Fröhlich, D.; Goltsev, A. V; Pisarev, R. V. **Observation of Coupled Magnetic and Electric Domains**. Nature 2002, 419, 818–820.
- (32) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. **Metal–Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials**. Microporous Mesoporous Mater. 2004, 73, 3–14.
- (33) Janiak, C. **Engineering Coordination Polymers Towards Applications**. Dalt. Trans. 2003, 2781–2804.
- (34) Gómez-Romero, P.; Sanchez, C. **Functional Hybrid Materials - WILEY-VCH: Weinheim; 2004**.
- (35) Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. **Reticular Synthesis and the Design of New Materials**. Nature 2003, 423, 705–714.
- (36) Jain, P. **Doctoral Thesis: Multiferroic Metal Organic Frameworks with Perovskite Architecture**, The Florida State University, College of Arts and Sciences, 2010.
- (37) Rao, C. N. R.; Cheetham, a K.; Thirumurugan, A. **Hybrid Inorganic–Organic Materials: A New Family in Condensed Matter Physics**. J. Phys. Condens. Matter 2008, 20, 083202.
- (38) Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M. **Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks : Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC)**. J. Am. Chem. Soceity 1998, 120, 8571–8572.

- (39) Cheetham, A. K.; Rao, C. N. R. *Materials Science*. **There's Room in the Middle**. *Science* 2007, 318, 58–59.
- (40) Wriedt, M.; Sculley, J. P.; Yakovenko, A. A.; Ma, Y.; Halder, G. J.; Balbuena, P. B.; Zhou, H.-C. **Low-Energy Selective Capture of Carbon Dioxide by a Pre-Designed Elastic Single-Molecule Trap**. *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 2012, 51, 9804–9808.
- (41) Pato-Doldán, B.; Gómez-Aguirre, L. C.; Bermúdez-García, J. M.; Sánchez-Andújar, M.; Fondado, A.; Mira, J.; Castro-García, S.; Señaris-Rodríguez, M. A. **Coexistence of Magnetic and Electrical Order in the New Perovskite-like $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ Formate**. *RSC Adv.* 2013, 3, 22404–22411.
- (42) Fletcher, A. J.; Thomas, K. M.; Rosseinsky, M. J. **Flexibility in Metal-Organic Framework Materials: Impact on Sorption Properties**. *J. Solid State Chem.* 2005, 178, 2491–2510.
- (43) Rogez, G.; Viart, N.; Drillon, M. **Multiferroic Materials: The Attractive Approach of Metal-Organic Frameworks (MOFs)**. *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 2010, 49, 1921–1923.
- (44) Cui, H.; Takahashi, K.; Okano, Y.; Kobayashi, H.; Wang, Z.; Kobayashi, A. **Dielectric Properties of Porous Molecular Crystals That Contain Polar Molecules**. *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 2005, 44, 6508–6512.
- (45) Cui, H.; Wang, Z.; Takahashi, K.; Okano, Y.; Kobayashi, H.; Kobayashi, A. **Ferroelectric Porous Molecular Crystal, $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, Exhibiting Ferrimagnetic Transition**. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 15074–15075.
- (46) Cui, H.; Zhou, B.; Long, L.; Okano, Y.; Kobayashi, H. **A Porous Coordination-Polymer Crystal Containing One-Dimensional Water Chains Exhibits Guest-Induced Lattice Distortion and a Dielectric Anomaly**. *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 2008, 47, 3376–3380.
- (47) Ji, W.; Zhai, Q.; Li, S.; Jiang, Y.; Hu, M. **The First Ionothermal Synthesis of a 3D Ferroelectric Metal – Organic Framework with Colossal Dielectric Constant**. *Chem. Commun.* 2011, 47, 3834–3836.
- (48) Wang, H.; Getzschmann, J.; Senkowska, I.; Kaskel, S. **Structural Transformation and High Pressure Methane Adsorption of $\text{Co}_2(1,4\text{-bdc})_2\text{dabco}$** . *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, 116, 653–657.

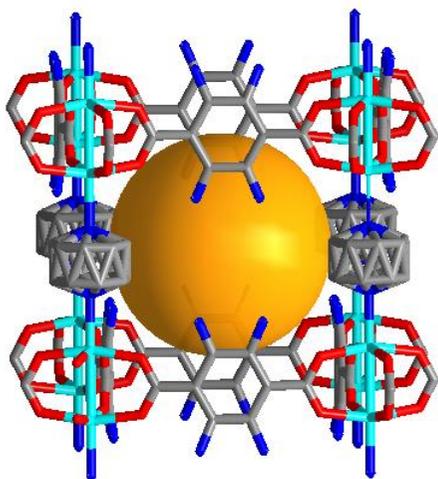
- (49) Presedo, S. **Trabajo de Fin de Máster: Comportamiento Dieléctrico de Materiales Híbridos Orgánico-Inorgánicos**, Universidade da Coruña, 2010.
- (50) Sánchez-Andújar, M.; Yáñez-Vilar, S.; Pato-Doldán, B.; Gómez-Aguirre, C.; Castro-García, S.; Señarís-Rodríguez, M. A. **Apparent Colossal Dielectric Constants in Nanoporous Metal Organic Frameworks**. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 13026–13032.
- (51) Jain, P.; Dalal, N. S.; Toby, B. H.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. **Order-Disorder Antiferroelectric Phase Transition in a Hybrid Inorganic-Organic Framework with the Perovskite Architecture**. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10450–10451.
- (52) Jain, P.; Ramachandran, V.; Clark, R. J.; Zhou, H. D.; Toby, B. H.; Dalal, N. S.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. **Multiferroic Behavior Associated with an Order-Disorder Hydrogen Bonding Transition in Metal-Organic Frameworks (MOFs) with the Perovskite ABX₃ Architecture**. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 13625–13627.
- (53) Sánchez-Andújar, M.; Presedo, S.; Yáñez-Vilar, S.; Castro-García, S.; Shamir, J.; Señarís-Rodríguez, M. A. **Characterization of the Order-Disorder Dielectric Transition in the Hybrid Organic-Inorganic Perovskite-like Formate Mn(HCOO)₃[(CH₃)₂NH₂]**. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 1510–1516.
- (54) Hang, T.; Zhang, W.; Ye, H.-Y.; Xiong, R.-G. **Metal-Organic Complex Ferroelectrics**. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 3577–3598.
- (55) 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. **Near Room Temperature Dielectric Transition in the Perovskite Formate Framework [(CH₃)₂NH₂][Mg(HCOO)₃]**. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 8498–8501.
- (56) Wang, X.-Y.; Gan, L.; Zhang, S.-W.; Gao, S. **Perovskite-like Metal Formates with Weak Ferromagnetism and as Precursors to Amorphous Materials**. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 4615–4625.

- (57) Wang, Z.; Zhang, B.; Otsuka, T.; Inoue, K.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. **Anionic NaCl-Type Frameworks of $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]^-$, Templated by Alkylammonium, Exhibit Weak Ferromagnetism.** *Dalt. Trans.* 2004, 2209–2216.
- (58) Hagen, K. S.; Naik, S. G.; Huynh, B. H.; Masello, A.; Christou, G. **Intensely Colored Mixed-Valence Iron (II) Iron (III) Formate Analogue of Prussian Blue Exhibits Néel N-Type Ferrimagnetism.** *J. Am. Chem. Society* 2009, 131, 7516–7517.
- (59) Wang, X.-Y.; Wang, Z.-M.; Gao, S. **Constructing Magnetic Molecular Solids by Employing Three-Atom Ligands as Bridges.** *Chem. Commun.* 2008, 281–294.
- (60) Pato, B. **Tesis doctoral: Búsqueda de Nuevos Materiales Termoeléctricos, Dieléctricos y Multiferroicos Basados en Óxidos Mixtos y en Híbridos Orgánico-Inorgánicos,** Universidade da Coruña, 2014.
- (61) Xu, G.-C.; Zhang, W.; Ma, X.-M.; Chen, Y.-H.; Zhang, L.; Cai, H.-L.; Wang, Z.-M.; Xiong, R.-G.; Gao, S. **Coexistence of Magnetic and Electric Orderings in the Metal-Formate Frameworks of $[\text{NH}_4][\text{M}(\text{HCOO})_3]$.** *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 14948–14951.
- (62) Wang, Z.; Zhang, B.; Inoue, K.; Fujiwara, H.; Otsuka, T.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. **Occurrence of a Rare $4^9 \cdot 6^6$ Structural Topology, Chirality, and Weak Ferromagnetism in the $[\text{NH}_4][\text{M}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) Frameworks.** *Inorg. Chem.* 2007, 46, 437–445.
- (63) Xu, G.-C.; Ma, X.-M.; Zhang, L.; Wang, Z.-M.; Gao, S. **Disorder-Order Ferroelectric Transition in the Metal Formate Framework of $[\text{NH}_4][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$.** *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 9588–9590.
- (64) Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, A. K. **Solid-State Principles Applied to Organic–Inorganic Perovskites: New Tricks for an Old Dog.** *Chem. Sci.* 2014, 5, 4712–4715.
- (65) Wang, Z.; Hu, K.; Gao, S.; Kobayashi, H. **Formate-Based Magnetic Metal–Organic Frameworks Templated by Protonated Amines.** *Adv. Mater.* 2010, 22, 1526–1533.

- (66) Hu, K.-L.; Kurmoo, M.; Wang, Z.; Gao, S. **Metal-Organic Perovskites: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{M}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn}$; $\text{C}(\text{NH}_2)_3 = \text{Guanidinium}$).** Chem. Eur. J. 2009, 15, 12050–12064.
- (67) Stroppa, A.; Jain, P.; Barone, P.; Marsman, M.; Perez-Mato, J. M.; Cheetham, A. K.; Kroto, H. W.; Picozzi, S. **Electric Control of Magnetization and Interplay Between Orbital Ordering and Ferroelectricity in a Multiferroic Metal-Organic Framework.** Angew. Chem. (Int. Ed.) 2011, 50, 5847–5850.
- (68) Di Sante, D.; Stroppa, A.; Jain, P.; Picozzi, S. **Tuning the Ferroelectric Polarization in a Multiferroic Metal-Organic Framework.** J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 18126–18130.
- (69) Stroppa, A.; Barone, P.; Jain, P.; Perez-Mato, J. M.; Picozzi, S. **Hybrid Improper Ferroelectricity in a Multiferroic and Magnetoelectric Metal-Organic Framework.** Adv. Mater. 2013, 25, 2284–2290.
- (70) Wang, W.; Yan, L.-Q.; Cong, J.-Z.; Zhao, Y.-L.; Wang, F.; Shen, S.-P.; Zou, T.; Zhang, D.; Wang, S.-G.; Han, X.-F.; Sun, Y. **Magnetoelectric Coupling in the Paramagnetic State of a Metal-Organic Framework.** Sci. Rep. 2013, 3, 1–5.
- (71) Tian, Y.; Stroppa, A.; Chai, Y.; Yan, L.; Wang, S.; Barone, P.; Picozzi, S.; Sun, Y. **Cross Coupling Between Electric and Magnetic Orders in a Multiferroic Metal-Organic Framework.** Sci. Rep. 2014, 4, 1–5.
- (72) Sun, Z.; Wang, X.; Luo, J.; Zhang, S.; Yuan, D.; Hong, M. **Ferroelastic Phase Transition and Switchable Dielectric Behavior Associated with Ordering of Molecular Motion in a Perovskite-Like Architected Supramolecular Cocrystal.** J. Mater. Chem. C 2013, 1, 2561–2567.
- (73) Du, Z.-Y.; Zhao, Y.-P.; Zhang, W.-X.; Zhou, H.-L.; He, C.-T.; Xue, W.; Wang, B.-Y.; Chen, X.-M. **Above-Room-Temperature Ferroelastic Phase Transition in a Perovskite-like Compound $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cd}(\text{N}_3)_3]$.** Chem. Commun. 2014, 50, 1989–1991.
- (74) Li, W.; Zhang, Z.; Bithell, E. G.; Batsanov, A. S.; Barton, P. T.; Saines, P. J.; Jain, P.; Howard, C. J.; Carpenter, M. a.; Cheetham, A. K. **Ferroelasticity in a Metal–Organic Framework Perovskite; Towards a New Class of Multiferroics.** Acta Mater. 2013, 61, 4928–4938.

- (75) Wang, Z.; Tanabe, K. K.; Cohen, S. M. **Accessing Postsynthetic Modification in a Series of Metal-Organic Frameworks and the Influence of Framework Topology on Reactivity**. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 296–306.
- (76) Nifontova, G. A.; Filipenko, O. S.; Astakhova, A. S.; Lavrent'ev, I. P.; Atovmjan, L. O. **Copper Oxidation in the CCL₄-Amide System-Synthesis and Structure of [CH₃NH₃][Cu(HCOO)₃]**. *Koord. Khimiya* 1990, 16, 218–224.
- (77) Boča, M.; Svoboda, I.; Renz, F.; Fuess, H. **Poly[methylammonium tris(μ₂formato-k²O:O')cobalt(II)]**. *Acta Crystallogr. Sect. C* 2004, 60, m631–m633.
- (78) Wang, C.-X.; Zhou, X.-M.; Shi, W.-Y. **Poly[methylammonium Tri-μ₂-Formato-k⁶O:O'-Zinc(II)]**. *Acta Crystallogr. Sect. E* 2007, 63, m411–m412.
- (79) Antsyshkina, A. S.; Porai-Koshits, M. A.; Ostrikoval, V. N.; Sadikov, G. G. **Stereochemistry of Double Formates. Crystal Structures of Ammonium Triformatocadmata NH₄Cd(HCOO)₃ and Potassium Triformatocadmata KCd(HCOO)₃**. *Sov. J. Coord. Chem.* 1983, 9, 855–858.
- (80) Mautner, F. A.; Cortés, R.; Lezama, L.; Rojo, T. **[N(CH₃)₄][Mn(N₃)₃]: A Compound with a Distorted Perovskite Structure through Azido Ligands**. *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 1996, 35, 78–80.
- (81) Kim, T. K.; Lee, K. J.; Cheon, J. Y.; Lee, J. H.; Joo, S. H.; Moon, H. R. **Nanoporous Metal Oxides with Tunable and Nanocrystalline Frameworks via Conversion of Metal-Organic Frameworks**. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 8940–8946.
- (82) Torad, N. L.; Hu, M.; Kamachi, Y.; Takai, K.; Imura, M.; Naito, M.; Yamauchi, Y. **Facile Synthesis of Nanoporous Carbons with Controlled Particle Sizes by Direct Carbonization of Monodispersed ZIF-8 Crystals**. *Chem. Commun.* 2013, 49, 2521–2523.
- (83) Liu, B.; Shioyama, H.; Akita, T.; Xu, Q. **Metal-Organic Framework as a Template for Porous Carbon Synthesis**. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5390–5391.

- (84) Song, Y.; Li, X.; Wei, C.; Fu, J.; Xu, F.; Tan, H.; Tang, J.; Wang, L. **A Green Strategy to Prepare Metal Oxide Superstructure from Metal-Organic Frameworks**. *Sci. Rep.* 2015, 5, 1–8.
- (85) Kimitsuka, Y.; Hosono, E.; Ueno, S.; Zhou, H.; Fujihara, S. **Fabrication of Porous Cubic Architecture of ZnO Using Zn-Terephthalate MOFs with Characteristic Microstructures**. *Inorg. Chem.* 2013, 52, 14028–14033.
- (86) Yang, S. J.; Nam, S.; Kim, T.; Im, J. H.; Jung, H.; Kang, J. H.; Wi, S.; Park, B.; Park, C. R. **Preparation and Exceptional Lithium Anodic Performance of Porous Carbon-Coated ZnO Quantum Dots Derived from a Metal-Organic Framework**. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 7394–7397.
- (87) Das, R.; Pachfule, P.; Banerjee, R.; Poddar, P. **Metal and Metal Oxide Nanoparticle Synthesis from Metal Organic Frameworks (MOFs): Finding the Border of Metal and Metal Oxides**. *Nanoscale* 2012, 4, 591–599.
- (88) Jung, S.; Cho, W.; Lee, H. J.; Oh, M. **Self-Template-Directed Formation of Coordination-Polymer Hexagonal Tubes and Rings, and Their Calcination to ZnO Rings**. *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 2009, 121, 1487–1490.



Capítulo 2.

Híbridos orgánico-
inorgánicos porosos
 $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$

Capítulo 2. Híbridos orgánico-inorgánicos porosos [M₂(NH₂-bdc)₂(dabco)][G]

2.1	Introducción.....	51
2.2	Objetivos específicos	51
2.3	Síntesis.....	52
2.4	Caracterización estructural	54
2.4.1	Difracción de rayos X de monocristal	54
2.4.2	Difracción de rayos X de polvo cristalino	57
2.5	Caracterización dieléctrica	61
2.6	Caracterización térmica: ATG	70
2.7	Caracterización morfológica.....	74
2.7.1	Microscopía óptica	74
2.7.2	Microscopía electrónica de barrido.....	76
2.8	Uso de los híbridos [M₂(NH₂-bdc)₂dabco][G] como precursores de óxidos metálicos.....	80
2.8.1	Estudio de las propiedades magnéticas de Co ₃ O ₄	83
2.9	Conclusiones	87
2.10	Referencias bibliográficas	89

2.1 Introducción

El híbrido $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ y su análogo de Co^{+2} son de interés para el presente trabajo de investigación dadas sus **potenciales propiedades dieléctricas**, cuya interpretación ayudará a dar luz sobre el mecanismo responsable de los altos valores de constante dieléctrica observados en los híbridos porosos de fórmula $[M_2(bdc)_2(dabco)][G]$, según se ha explicado en el apartado 1.5.1.

Además del interés en sus propiedades dieléctricas, estos híbridos porosos resultan atractivos como **precursores en la síntesis de óxidos**.¹ Un proceso de termólisis oxidante de $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ ($M= Co^{+2}$ y Zn^{+2}) puede dar lugar a los óxidos Co_3O_4 y ZnO cuyas propiedades funcionales dependen en gran medida del tamaño y forma del material.

El compuesto $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ donde NH_2-bdc : aniones 2-amino-1,4-bencenodicarboxilato, $dabco$: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y $G = DMF$ (dimetilformamida) y H_2O , fue preparado por primera vez por el grupo de S. Cohen² mediante el método solvotermal, y posteriormente por el grupo de M. Savonnet³ a través de la mezcla directa de los reactivos a temperatura ambiente. Ambos métodos sintéticos dieron lugar a muestras policristalinas no adecuadas para su caracterización por difracción de rayos X de monocristal, por lo que para su identificación, los autores compararon el patrón de difracción de rayos X de polvo cristalino de las muestras obtenidas con el del híbrido análogo $[Zn_2(bdc)_2(dabco)][G]$ confirmándose que la presencia del sustituyente $-NH_2$ no afectaba al proceso de reticulación.

2.2 Objetivos específicos

- Optimizar las condiciones de síntesis descritas para el híbrido $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ con el fin de obtener cristales de buena calidad que puedan ser caracterizados mediante difracción de rayos x de monocristal.
- Adaptar las condiciones de síntesis optimizadas para preparar el nuevo híbrido de fórmula $[Co_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$.
- Estudiar la respuesta dieléctrica de los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$ con $M= Co^{+2}$ y Zn^{+2} , y compararla con la observada en los compuestos análogos $[M_2(bdc)_2dabco][G]$.

- Estudiar la estabilidad térmica de los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$ con $M= Co^{+2}$ y Zn^{+2} y el proceso de descomposición térmica de los mismos con el fin de identificar los óxidos derivados de los mismos que puedan presentar propiedades funcionales interesantes.
- Emplear los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$ con $M= Co^{+2}$ y Zn^{+2} como platilla en la síntesis de los correspondientes óxidos de zinc y cobalto.
- Estudiar las propiedades magnéticas del óxido de cobalto derivado del híbrido $[Co_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$.

2.3 Síntesis

Los compuestos de fórmula $[M_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$ con $M: Co^{+2}$ y Zn^{+2} se prepararon por el método solvotermal (Figura 2-1), modificando algunas de las condiciones descritas para la síntesis del híbrido de Zn^{+2} .^{ref.2,3}

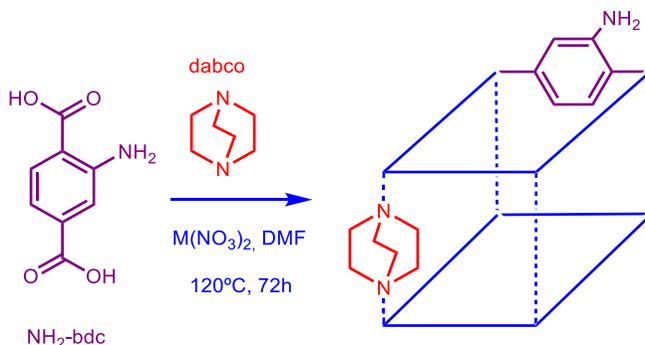


Figura 2-1 Esquema de reacción para la obtención de $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$

En cuanto a los reactivos de partida, todos ellos están disponibles comercialmente, tal y como aparece reflejado en la Tabla 2-1, y se usaron sin ningún procedimiento de purificación adicional.

Tabla 2-1 Calidad de los reactivos utilizados en la síntesis de $[M_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$

Reactivo de partida	Casa comercial y pureza
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Aldrich 98%
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich $\geq 99\%$
2-NH ₂ -H ₂ bdc	Alfa Aesar 99%
Diazabicyclooctano (dabco) C ₆ H ₁₂ N ₂	Fluka 97%
N,N-dimetilformamida (DMF)	Panreac 99,8%

Se disolvieron por separado, cada uno en 10 mL de DMF (Tabla 2-2), 1,2 mmol de $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($M=Co^{+2}$ disolución violeta, $M=Zn^{+2}$ disolución incolora), 1,2 mmol de 2- NH_2-H_2bdc (disolución amarilla) y 1,9 mmol de dabco (disolución incolora).

Tabla 2-2 Proporciones de los reactivos usados en la síntesis de $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$

Reactivo	n (mmol)	Equivalentes Estequiométricos	Equivalentes Experimentales
$M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1,2	2	2
2- NH_2-H_2bdc	1,2	2	2
dabco	1,9	1	3,2

El procedimiento que se llevó a cabo aparece esquematizado en la Figura 2-2: En un vial de 45 mL y con agitación magnética, se mezclaron las disoluciones de $M(NO_3)_2$ y 2- NH_2-H_2bdc , siendo la mezcla totalmente soluble, mientras que al añadir la disolución de dabco sobre la mezcla anterior se observó la aparición de un precipitado (verde para $M=Co^{+2}$ y blanco para $M=Zn^{+2}$).

La agitación magnética de la mezcla resultante a temperatura ambiente se mantuvo durante 5 horas, tiempo en el que siguió formándose precipitado.

El precipitado se separó por filtración, se lavó tres veces con porciones de 5 mL de DMF y a continuación se dejó secar al aire durante cuatro días para su posterior caracterización mediante difracción de rayos X de polvo cristalino (apartado 2.4.2), mientras que el filtrado se transfirió a un vaso de teflón de 45 mL, llenándolo hasta 30 mL aproximadamente. El vaso de teflón se introdujo en un autoclave y se sometió a tratamiento solvotermal durante 72 horas a 120 °C.

Tras un enfriamiento lento hasta temperatura ambiente, se obtuvieron cristales en forma de agujas (verdes para $M=Co^{+2}$ y beige para $M=Zn^{+2}$).

Los cristales se lavaron tres veces con porciones de 5 mL de DMF y se sumergieron en 10 mL de DMF durante 3 días, renovando cada día el DMF por disolvente fresco.

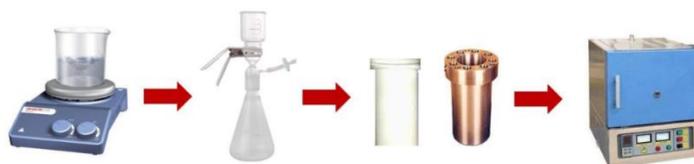


Figura 2-2 Resumen del procedimiento empleado para la síntesis de $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ (G: DMF y H_2O ; M:Zn,Co)

El rendimiento aproximado de la reacción fue del 30% y 35% para los híbridos de Co^{+2} y Zn^{+2} respectivamente. Dicho rendimiento se ve incrementado hasta un 65% en el caso del compuesto de Co^{+2} y hasta un 68% en el de Zn^{+2} si se tiene en cuenta que el precipitado que se forma a temperatura ambiente y que se separa antes del tratamiento térmico también se corresponde con la fase buscada.

En cuanto a la estabilidad de las muestras, se ha comprobado que es conveniente conservarlas en disolvente (DMF) hasta el momento de hacer la caracterización y el estudio de sus propiedades, para mantener una buena cristalinidad.

Por otra parte, cuando se aísla el precipitado mediante filtración es importante no forzar su secado para evitar la eliminación de las moléculas de disolvente ocluidas en las cavidades, lo que podría modificar sus características estructurales. De hecho, en el caso de $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ se ha observado un cambio de color muy evidente (de verde a rosa) que se asoció a la eliminación de moléculas G, tal y como se comentará en el apartado 2.4.2.

2.4 Caracterización estructural

A continuación se describen los resultados de la caracterización mediante difracción de rayos X de monocristal de los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$, así como los de difracción de rayos X de polvo cristalino, que se emplearon para identificar las estructuras obtenidas y comprobar su pureza.

2.4.1 Difracción de rayos X de monocristal

Los datos de difracción de rayos X de monocristal de los híbridos orgánico-inorgánicos de fórmula $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ ($M = Co^{+2}$ y Zn^{+2}) se recogieron a 100 K. Ambos compuestos, muestran una estructura cristalina con simetría tetragonal (G.E.: $I4/mcm$) con los siguientes parámetros de celda: $a = 15,194(5) \text{ \AA}$ y $c = 19,105(5) \text{ \AA}$ para el compuesto de Co^{+2} y $a = 14,9661(6) \text{ \AA}$ y $c = 19,191(1) \text{ \AA}$ para el de Zn^{+2} .

El *framework* de estos híbridos consiste en capas bidimensionales de unidades binucleares M_2 con estructura *paddle-wheel* unidas por aniones $2\text{-}NH_2\text{-}bdc$ que actúan como puente y formando una red tridimensional mediante la coordinación de las posiciones axiales de las unidades binucleares M_2 con los átomos de N del ligando *dabco* (Figura 2-3). El *framework* presenta un sistema 3D de poros interconectados donde se alojan moléculas huésped (Figura 2-4).

Al resolver las estructuras, se ha encontrado que los átomos de carbono de las moléculas de *dabco* están desordenados en diferentes posiciones, al igual que el átomo de nitrógeno del grupo $\text{-}NH_2$, que aparece en las posiciones 2, 3, 5 y 6 del anillo de benceno del $NH_2\text{-}bdc$.

Las moléculas huésped, en este caso H_2O y DMF, que están alojadas en el sistema de poros interconectados, están también altamente desordenadas y no fue posible modelizarlas correctamente. Por este motivo, fue necesario aplicar la rutina SQUEEZE de PLATON⁴ para eliminar las contribuciones a la dispersión de las moléculas de disolvente. El refinamiento que se presenta (Tabla 2-3), es por tanto el del *framework* sin moléculas huésped.

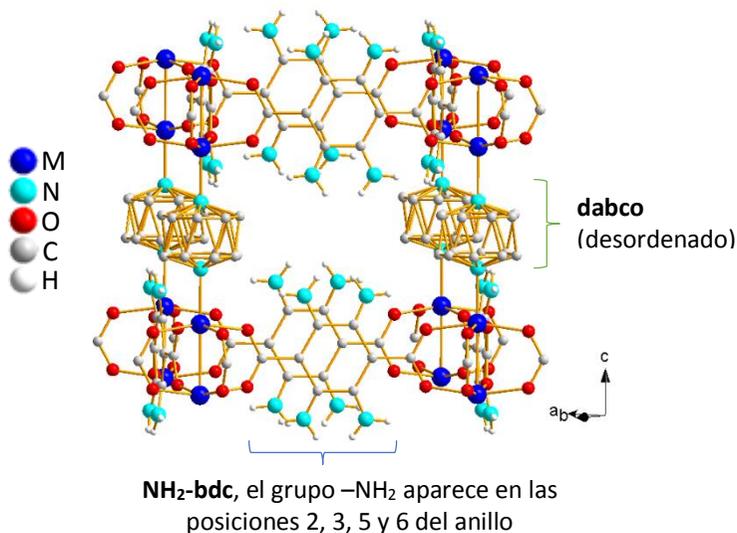


Figura 2-3 Estructura de $[Co_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$ a 100 K; los átomos de carbono del ligando *dabco* aparecen desordenados al igual que los grupos $\text{-}NH_2$ del $NH_2\text{-}bdc$

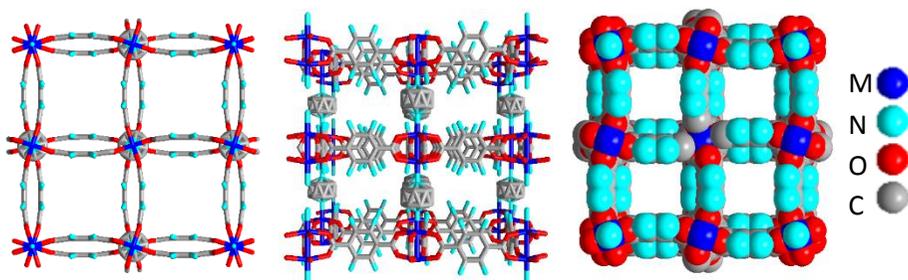


Figura 2-4 Representación de $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ ($M= Co^{+2}$ y Zn^{+2}) donde se pueden ver los canales abiertos interconectados de la estructura, no están representadas las moléculas huésped [G]

Tabla 2-3 Datos cristalográficos y parámetros de ajuste para $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$

Fórmula Empírica	$C_{11}H_{11}N_2O_4Co$	$C_{11}H_{11}N_2O_4Zn$
Peso Fórmula	294,15	300,60
Sistema Cristalino	tetragonal	tetragonal
$a, b / \text{Å}$	15,194(5)	14,9661(6)
$c / \text{Å}$	19,105(5)	19,191(1)
$\alpha, \beta, \gamma / ^\circ$	90,000	90,000
Volumen celda unidad/ Å^3	4411(2)	4298,6(5)
Temperatura/K	100 (2)	100 (2)
Grupo Espacial	$I4/mcm$	$I4/mcm$
Z	4	4
Tipo de radiación	MoK α	MoK α
Reflexiones recogidas	382	855
Reflexiones independientes	382	496
Índices R_1 finales ($I > 2\sigma(I)$)	0,0497	0,0761
Índices $wR(F^2)$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,1290	0,2371
Índices R_2 (todos los datos)	0,0699	0,1048
Índices $wR(F^2)$ (todos los datos)	0,1378	0,2558
Bondad del ajuste F^2	1,074	1,069

2.4.2 Difracción de rayos X de polvo cristalino

Al comparar los difractogramas experimentales de $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ con los simulados a partir de los datos de monocristal para $M= Co^{+2}$ (Figura 2-5) y $M= Zn^{+2}$ (Figura 2-6), es posible ver que se obtienen las fases deseadas puras. La elevada intensidad de los máximos de difracción correspondientes a los planos (110) y (220) es un indicativo de la orientación preferencial de los cristales en determinadas direcciones.

Tal y como se verá en el apartado de caracterización morfológica (apartado 2.7), se han obtenido cristales con una morfología alargada, lo que indica que el crecimiento de los mismos esta favorecido a lo largo de una dirección, la [001].

En la Figura 2-7 se presenta el resultado del refinamiento Le Bail del difractograma del compuesto de Zn^{+2} , donde se puede ver que el material es monofásico. Los valores de los índices de discrepancia del ajuste (Tabla 2-4) no son óptimos pero sí aceptables para confirmar que se ha obtenido la fase deseada. Posiblemente esto sea debido a las características intrínsecas del compuesto, como por ejemplo las orientaciones preferenciales (que eran de esperar dada la morfología de los cristales), y el desorden de las moléculas de disolvente, tal y como se había observado al refinar los datos de DRX de monocristal. Todos estos factores contribuyen a la obtención de un difractograma alterado en sus intensidades y en el perfil de los máximos de difracción.

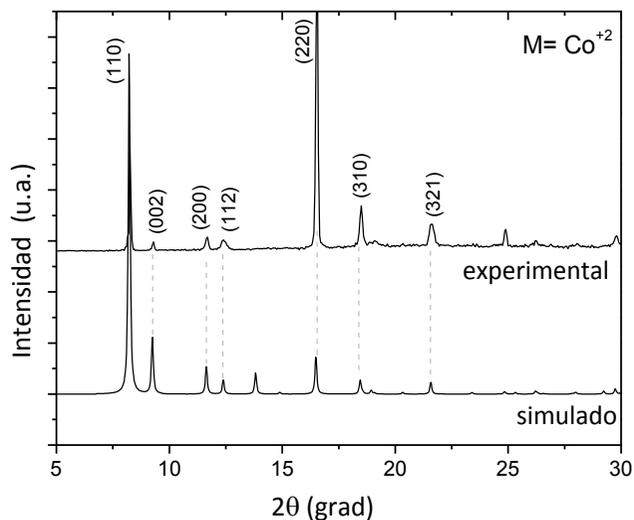


Figura 2-5 Difractogramas experimentales comparados con los simulados a partir de los datos de monocristal de $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$

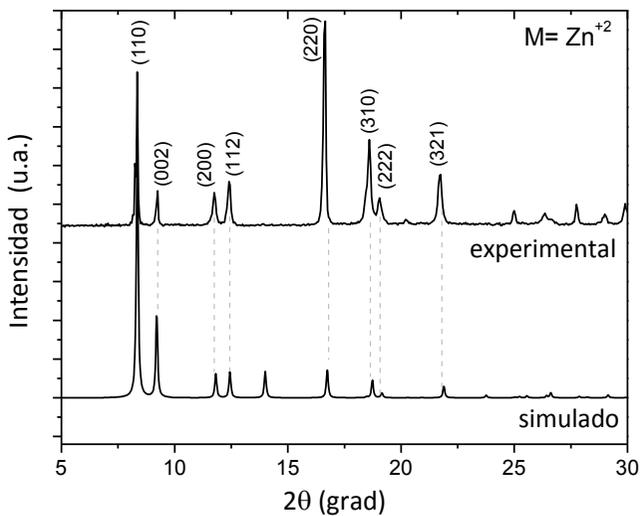


Figura 2-6 Difractogramas experimentales comparados con los simulados a partir de los datos de monocristal de $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$

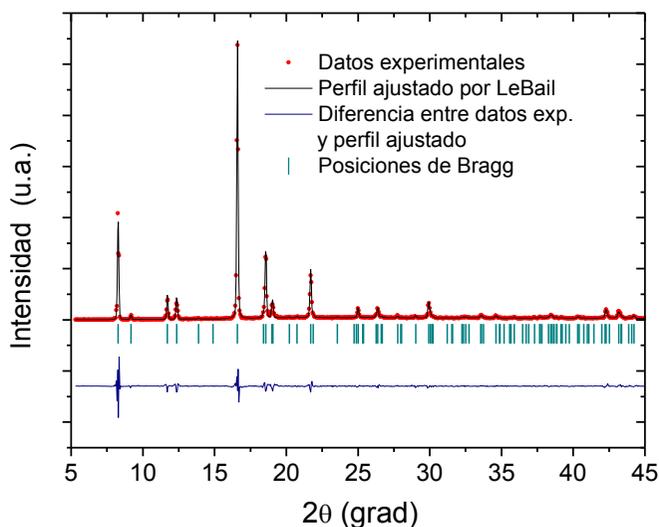


Figura 2-7 Ajuste Le Bail del difractograma de rayos X de polvo cristalino de $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ a temperatura ambiente

Tabla 2-4 Índices de discrepancia del ajuste Le Bail de $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$

coeficiente	valor
R_p	13,5
R_{wp}	20,4
R_{exp}	8,08
χ^2	6,34

Los resultados del ajuste Le Bail del difractograma de DRX de polvo de la muestra de Zn^{+2} son coherentes con los obtenidos mediante DRX de monocristal, y con los previamente descritos para dicho compuesto,² tal y como se recoge en la Tabla 2-5.

Tabla 2-5 Comparación entre los parámetros de celda de $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$

Parámetro de celda (Å)	Refinamiento Le Bail (Å)	Datos monocristal (Å)	Referencia ² (Å)
a	15,097(4)	14,9661(6)	15,02
b	15,097(4)	14,9661(6)	15,02
c	19,265(3)	19,191(1)	19,25

Por otra parte, tal y como se mencionó en el apartado de síntesis (2.3), al mezclar los reactivos a temperatura ambiente en la etapa inicial de la síntesis se observó la formación de un precipitado (verde para $M=Co^{+2}$ y blanco para $M=Zn^{+2}$) que se separó por filtración. El difractograma de rayos X de polvo cristalino muestra que este residuo es un sólido cristalino y que presenta la misma estructura de los cristales obtenidos tras el tratamiento solvotermal. A modo de ejemplo, en la Figura 2-8 se presenta la comparación entre los difractogramas de muestras obtenidas antes y después del tratamiento térmico para $M=Zn^{+2}$ y donde se observa la coincidencia de la posición de los máximos de difracción. Este hecho indica que la mezcla de los reactivos a temperatura ambiente es también un método adecuado para sintetizar los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ ($M=Co^{+2}$ y Zn^{+2}). Sin embargo, la ventaja que tiene el tratamiento solvotermal es que proporciona cristales de mayor tamaño, mejor calidad y con una morfología específica (apartado 2.7).

La influencia del tratamiento solvotermal sobre la calidad de los cristales puede estar relacionada con un proceso de hidrólisis del disolvente DMF (apartado 2.7)⁵ ya que dicho proceso no tiene lugar si la síntesis se lleva a cabo a temperatura ambiente.

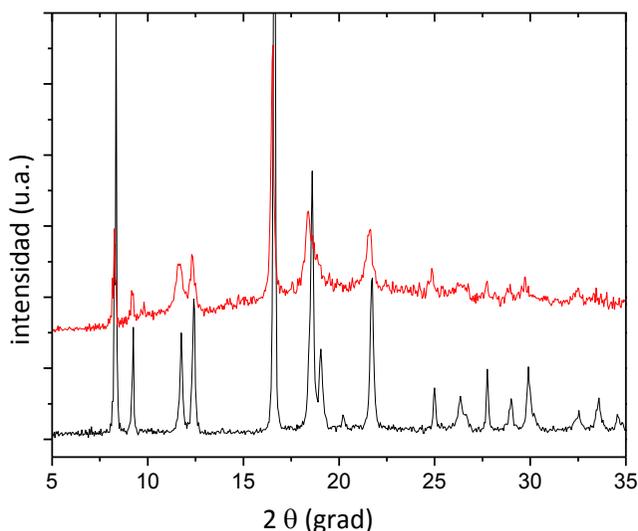


Figura 2-8 Difractogramas experimentales de $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ cristales formados a temperatura ambiente (rojo) y tras el tratamiento solvotermal (negro)

Así mismo, tal y como se mencionó igualmente en el apartado de la síntesis (2.3), se observó un cambio de coloración de verde a rosa al forzar el secado de las muestras de Co^{+2} . El estudio de los productos mediante DRXP permite ver que en el difractograma de la muestra final (rosa) los máximos de difracción aparecen ensanchados y algunos ligeramente desplazados, lo que se atribuye a la presencia de una mezcla de fases: una evacuada (en la que sean eliminado las moléculas huésped G), y otra sin evacuar.

2.5 Caracterización dieléctrica

Como se mencionó anteriormente, el estudio de las propiedades dieléctricas de los híbridos porosos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ ($M= Co^{+2}$ y Zn^{+2}) de la presente tesis, se realiza con el fin de evaluar cómo influyen los grupos polares de los ligandos en el comportamiento dieléctrico del material.

A continuación se presenta la respuesta de la constante dieléctrica (ϵ_r') y la tangente de pérdidas ($tg \alpha$) en función de la temperatura medida a distintas frecuencias para $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$.

Para la muestra $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$, en la representación de $\epsilon_r'(T)$ (Figura 2-9a), se observa que a temperaturas inferiores a 150 K, la constante dieléctrica permanece constante con un valor aproximado de $\epsilon_r' \approx 4$ en todo el intervalo de frecuencias estudiado. A partir de esa temperatura y hasta aproximadamente 260 K, la constante dieléctrica aumenta hasta alcanzar un valor $\epsilon_r' \approx 8$. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 260 K y 350 K el valor de ϵ_r' se ve influenciado por la frecuencia, presentando un máximo en torno a 315 K, con un valor de $\epsilon_r' \approx 13$ para una frecuencia de 100 Hz.

En la representación de la tangente de pérdidas frente a la temperatura (Figura 2-9b), se puede ver que los valores de la tangente de pérdidas son bajos en todo el intervalo de frecuencias estudiado (<1), y que aparece un pico en torno a 315 K que coincide con el de la representación de $\epsilon_r'(T)$.

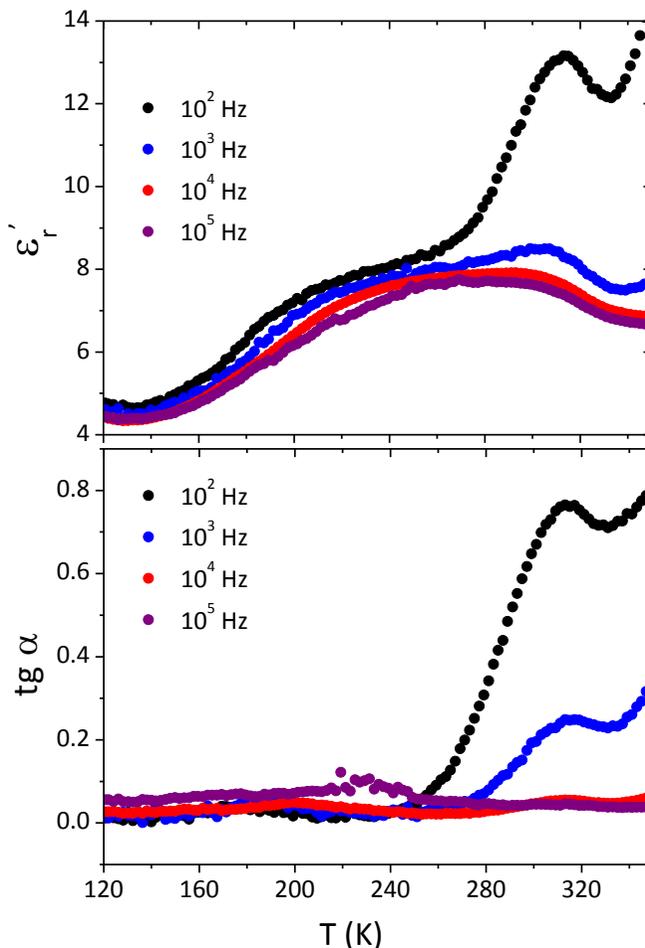


Figura 2-9 a) Constante dieléctrica y b) Tangente de pérdidas de $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ en función de la temperatura, medida a diferentes frecuencias

En el caso del híbrido $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$, en la representación de $\epsilon_r'(T)$ (Figura 2-10a) se puede ver que el valor de ϵ_r' permanece constante (del orden de 3), independientemente de la frecuencia, entre 120 K y 180 K. A partir de esta temperatura y hasta aproximadamente 260 K se aprecia un pequeño hombro con valores de ϵ_r' entre 7 y 10 para el intervalo de frecuencias estudiado. Entre 260 K y 330 K se observa una fuerte variación de la constante dieléctrica con la frecuencia: mientras que para altas frecuencias solo aparece un máximo en torno a 300 K, para bajas frecuencias (10^2 Hz) aparecen dos máximos, a 285 K y 310 K, con valores de ϵ_r' de 33 y 26, respectivamente.

En la representación de la tangente de pérdidas (Figura 2-10b) se pueden ver dos picos en torno a 280 K y 320 K que coinciden con el cambio en la pendiente de la representación de $\epsilon_r'(T)$. Además la tangente de pérdidas presenta valores bajos (<2) para todo el intervalo de frecuencias y temperaturas estudiado.

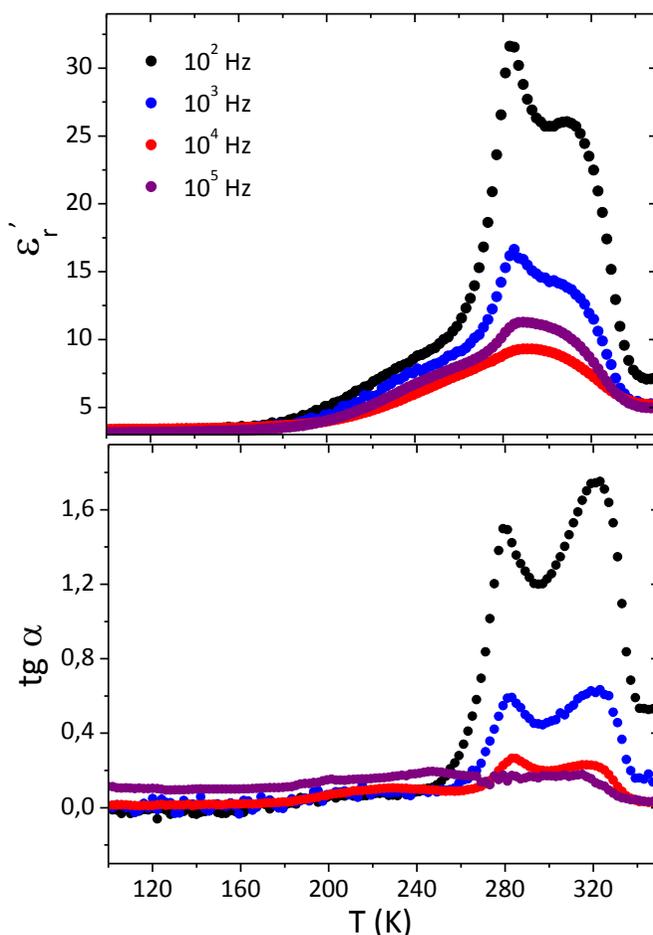


Figura 2-10 a) Constante dieléctrica y b) Tangente de pérdidas de $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ en función de la temperatura, medida a diferentes frecuencias

Análisis de resultados de la caracterización dieléctrica

Para poder evaluar la influencia del grupo amino $-NH_2$ en la respuesta dieléctrica, se comparan los resultados aquí descritos para los compuestos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ con los obtenidos en trabajos previos del grupo de investigación para $[M_2(bdc)_2(dabco)][G]$ ^{ref.6} (Figura 2-11).

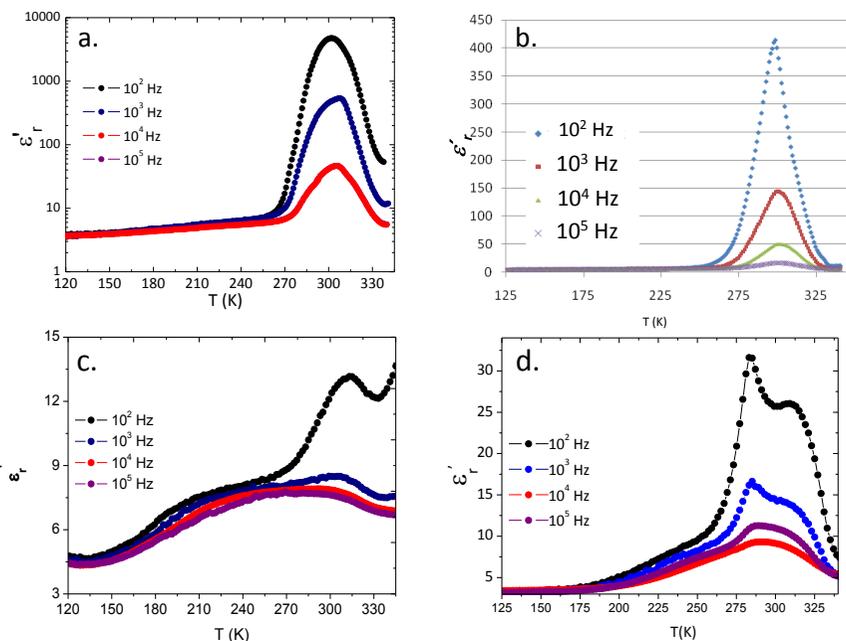


Figura 2-11 Comparación de la variación de los valores de constante dieléctrica en función de la temperatura, medida a diferentes frecuencias para a) $[Co_2(bdc)_2(dabco)][G]$ ^{ref.6}, b) $[Zn_2(bdc)_2(dabco)][G]$ ^{ref.6}, c) $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ y d) $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$

El análisis de las anomalías dieléctricas que presentan las curvas $\epsilon_r'(T)$ de los compuestos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ y la comparación con los resultados previos para los compuestos análogos sin el sustituyente $-NH_2$, $[M_2(bdc)_2(dabco)][G]$, se realiza sobre dos intervalos de temperatura: el primero comprendido entre 170-260 K, y el siguiente entre 270-320 K.

- En el **primer tramo**, comprendido entre **170-260 K**, los híbridos orgánico-inorgánicos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ ($M= Co^{+2}$ y Zn^{+2}) presentan una transición dieléctrica en forma de hombro, algo más marcada para Co^{+2} que para Zn^{+2} . Esta transición dieléctrica no se observa en los compuestos de fórmula $[M_2(bdc)_2(dabco)][G]$ (Figura 2-11 a y b). Sin embargo, es similar a la observada en otros híbridos que presentan ligandos tereftalato sustituidos. En un trabajo publicado en el año 2008^{ref.7} se estudió la respuesta dieléctrica de dos híbridos isoreticulares: IRMOF-1 ($Zn_4O(bdc)_3$) e IRMOF-2 ($Zn_4O(Br-bdc)_3$) (Figura 2-12). Sólo se observó respuesta dieléctrica (150-250 K) en el caso del híbrido con el ligando polar (IRMOF-2) y se asoció a la posibilidad de rotación del anillo bromo-tereftalato. Este mecanismo se ve sustentado por estudios adicionales, como el realizado sobre IRMOF-3 ($Zn_4O(NH_2-bdc)_3$) mediante medidas de relajación de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón y donde se confirma la rotación del anillo.⁸

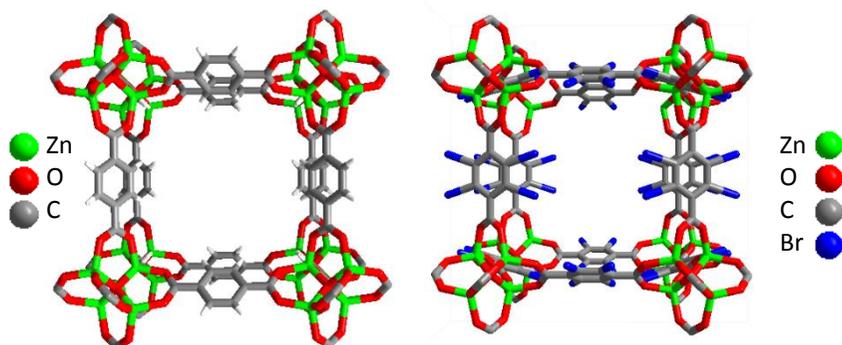


Figura 2-12 Estructuras modelo de los compuestos IRMOF-1 (izquierda) e IRMOF-2 (derecha)

Por todo lo anterior, cabe esperar que en los compuestos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$, la transición dieléctrica que aparece entre 170-260 K sea debida al anillo amino-tereftalato que se comporta como un rotor molecular (Figura 2-13).

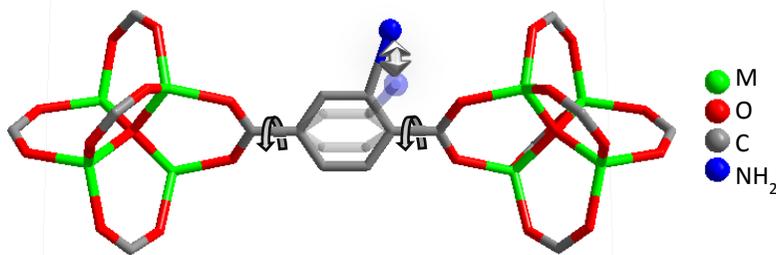


Figura 2-13 Representación de la rotación del anillo NH_2-bdc en $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$

- En el **segundo tramo**, comprendido entre **270-320 K**, para bajas frecuencias (10^2 Hz), en el caso de $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ aparece un pico a 315 K mientras que para $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ aparecen dos picos a 285 y 310 K. En cualquiera de los casos, los valores máximos de la constante dieléctrica observados en los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ son inferiores a los que presentan los compuestos análogos sin grupo amino $[M_2(bdc)_2(dabco)][G]$, tal y como se puede ver en la Figura 2-11 y en la Tabla 2-6, donde se recogen los valores máximos de la constante dieléctrica obtenidos a una frecuencia de 10^2 Hz. Se observa un descenso importante en los valores de la constante dieléctrica para los híbridos orgánico-inorgánicos que presentan un grupo amino en el ligando tereftalato.

Tabla 2-6 Comparación de los valores de ϵ_r' para $[M_2(bdc)_2(dabco)][G]$ obtenidos en trabajos previos⁶ con los obtenidos en el presente trabajo para $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ (M: Co^{+2} y Zn^{+2}), medidos a 10^2 Hz

$[Zn_2(bdc)_2(dabco)][G]$	$[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$
$\epsilon_r' = 400$ (300K)	$\epsilon_r' = 33$ (285K) , $\epsilon_r' = 26$ (310K)
$[Co_2(bdc)_2(dabco)][G]$	$[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$
$\epsilon_r' = 5000$ (305K)	$\epsilon_r' = 13$ (315K)

Tal y como se mencionó en la introducción (apartado 1.5.1), la espectroscopia de impedancias (Anexo A1.3) permitió descifrar el origen de los relativamente altos valores de constante dieléctrica observados en los híbridos de fórmula $[M_2(bdc)_2(dabco)][G]$, a temperaturas próximas a la del ambiente.⁹ A continuación se presenta nuevamente el diagrama del plano de impedancia compleja de $[Co_2(bdc)_2(dabco)][G]$ obtenido a una temperatura de 320 K con el fin de compararlo con los diagramas obtenidos a 320 K para el híbrido $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ y a 300 K para $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$.

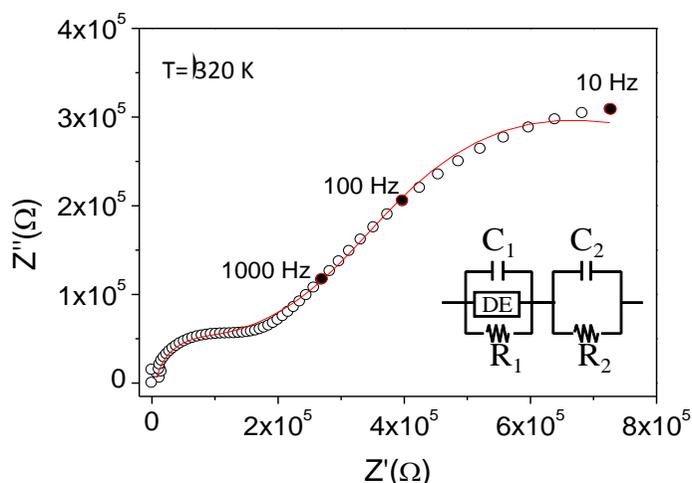


Figura 2-14 Diagrama de impedancia compleja de $[Co_2(bdc)_2(dabco)][G]$ a 320 K

En la Figura 2-14 se puede ver el diagrama de impedancia compleja del híbrido $[Co_2(bdc)_2(dabco)][G]$ a 320 K, siendo este diagrama representativo de los obtenidos a temperaturas superiores a 260 K. El diagrama muestra dos arcos: el arco pequeño 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, y un elemento distribuido DE , que depende de la frecuencia. Este arco está asociado a la respuesta **intrínseca** del material (*bulk*). Mientras que el segundo arco se puede ajustar mediante un circuito RC sencillo, conectado en serie con el circuito que describe el arco del *bulk*; los valores de capacidad de este segundo arco, del orden de μcm^{-1} para bajas frecuencias, son típicos de contribuciones **extrínsecas** tales como efectos del electrodo.

Del análisis de los diagramas de impedancia compleja se pudo concluir que los híbridos orgánico-inorgánicos $[M_2(bdc)_2(dabco)][G]$ muestran altos valores de la constante dieléctrica a temperaturas próximas a la del ambiente como resultado de la combinación de contribuciones intrínseca y extrínseca, esta última asociada a la difusión de las moléculas de disolvente $[G]$ a través de los canales interconectados del *framework*.

Sin embargo, en el caso de los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ estudiados en esta tesis, los diagramas de impedancia compleja obtenidos a temperaturas superiores a 270 K muestran un único arco. En la Figura 2-15 se presenta a modo representativo el diagrama de $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ obtenido a 320 K y en la Figura 2-16 el diagrama de $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ a 300 K. El arco observado en dichos diagramas se puede ajustar con un circuito equivalente con tres elementos conectados en paralelo: R y C, que son independientes de la frecuencia, y DE, que depende de la frecuencia. Como este arco tiende a cero y el orden de magnitud de la capacidad obtenida es de pF, en este intervalo de temperaturas (270 – 320 K) y frecuencias, se puede decir que la respuesta observada es **intrínseca** del material y que se trata de un aislante eléctrico.

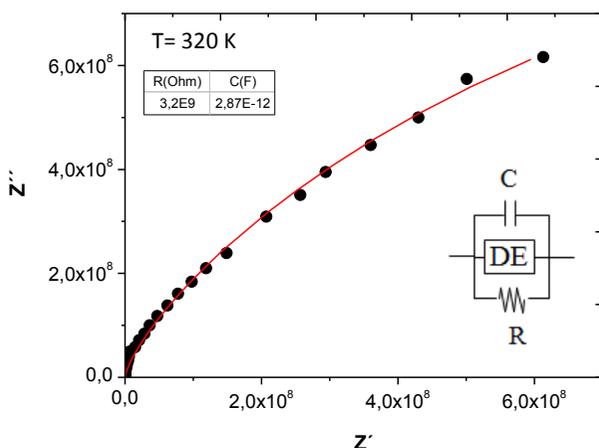


Figura 2-15 Diagrama de impedancia compleja de $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ a 320 K

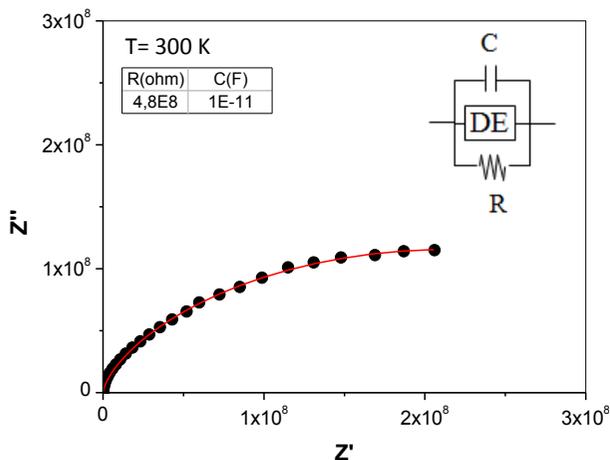


Figura 2-16 Diagrama de impedancia compleja de $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ a 300 K

El análisis de los diagramas de impedancia compleja de los híbridos orgánico-inorgánicos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ sintetizados y caracterizados en el presente trabajo de investigación, indica que en estos compuestos se elimina la contribución extrínseca debido al menor tamaño de los canales entre cavidades, donde el sustituyente $-NH_2$ constituye un **impedimento estérico** que dificulta la difusión de las moléculas huésped a través de los canales interconectados del *framework* (Figura 2-17).

En resumen, en el intervalo de altas temperaturas (270-320 K) la respuesta dieléctrica de los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ se debe al movimiento de las moléculas de disolvente que se encuentran alojadas dentro de las cavidades del *framework* del híbrido. En comparación con la respuesta dieléctrica observada previamente en los híbridos de fórmula $[M_2(bdc)_2(dabco)][G]$, la presencia del sustituyente $-NH_2$ en el anillo tereftalato en $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)]$ constituye un impedimento estérico que evita que las moléculas huésped $[G]$ puedan desplazarse a través de los canales 3D del *framework* lo que conlleva a una disminución considerable en el valor de la constante dieléctrica.

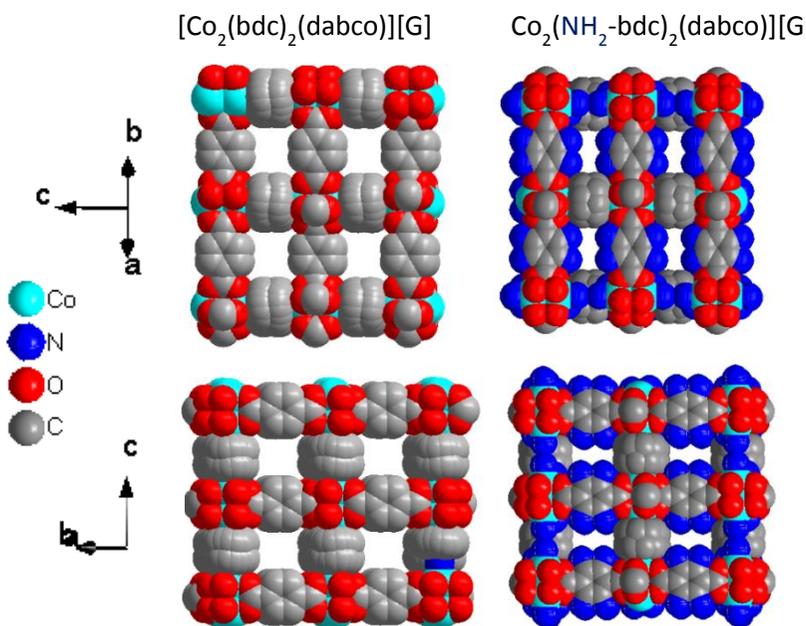


Figura 2-17 Representación de los poros del framework en $[Co_2(bdc)_2(dabco)][G]$ (izquierda) y $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ (derecha)

2.6 Caracterización térmica: ATG

El análisis termogravimétrico (ATG) de los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$, llevado a cabo en atmósfera de aire, se realizó con dos fines: por una parte para conocer la estabilidad térmica de las muestras y por otra, para estudiar las condiciones de formación de los compuestos derivados Co_3O_4 y ZnO , que se pueden obtener por descomposición térmica de los híbridos orgánico-inorgánicos.

A continuación se presentan las curvas de evolución de la masa (% de pérdida de peso) en función de la temperatura y del tiempo de calentamiento (Figuras 2-18 y 2-19), información que se completó con un análisis de los gases eliminados por calentamiento de las muestras, mediante espectroscopia infrarroja (Figura 2-20), y de los residuos sólidos obtenidos al final del tratamiento térmico mediante difracción de rayos x de polvo cristalino (Figuras 2-21 y 2-22).

Al representar el porcentaje de pérdida de peso en función de la temperatura para $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ ($M= Co^{+2}$ y Zn^{+2}), se ha encontrado una anomalía en la etapa final de descomposición de los híbridos (recuadro punteado en la Figura 2-18). Dicha anomalía es debida a que esta transformación final es muy exotérmica, por lo que las muestras se calientan a mayor velocidad que la establecida por el programa de medida.

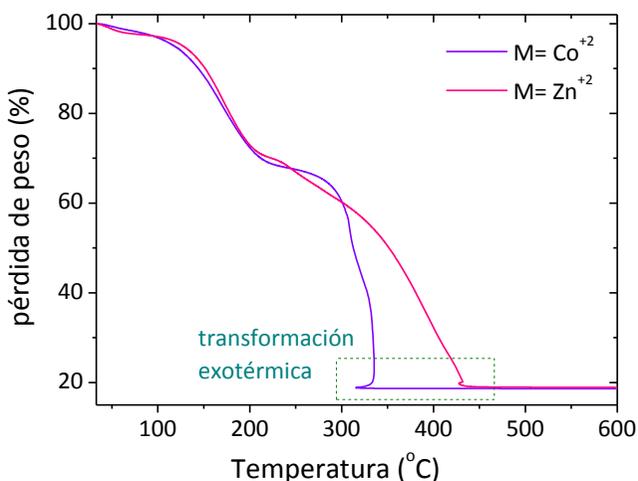


Figura 2-18 Curvas termogravimétricas de $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ ($M= Co^{+2}$ y Zn^{+2})

La existencia de estos procesos de descomposición altamente exotérmicos hace que se observen este tipo de anomalías al usar la temperatura como variable independiente en la curva termogravimétrica, siendo el tiempo una variable alternativa que permite obtener curvas no anómalas (Figura 2-19).

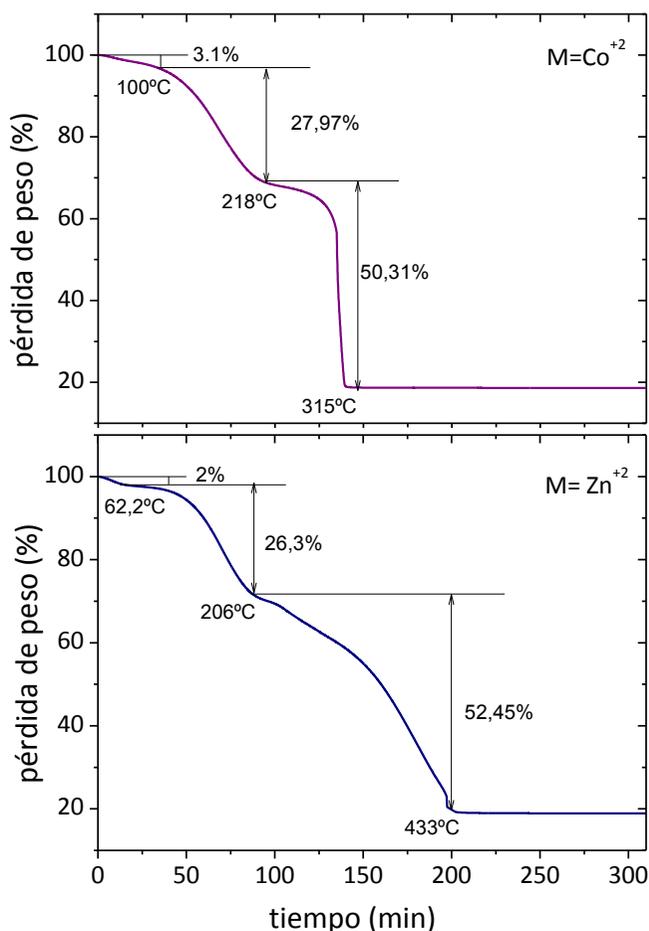


Figura 2-19 Curvas termogravimétricas de $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ ($M=Co^{+2}$ superior; $M=Zn^{+2}$, inferior)

Como se mencionó antes, el proceso de descomposición térmica de $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ ($M=Co^{+2}$ y Zn^{+2}) se completó con el análisis por espectroscopia infrarroja de los gases que se eliminan al calentar la muestra. A modo de ejemplo, en la Figura 2-20 se pueden ver algunos espectros IR de los gases eliminados a diferentes temperaturas comparados con los espectros IR de sustancias patrón registradas en la base de datos del NIST.¹⁰

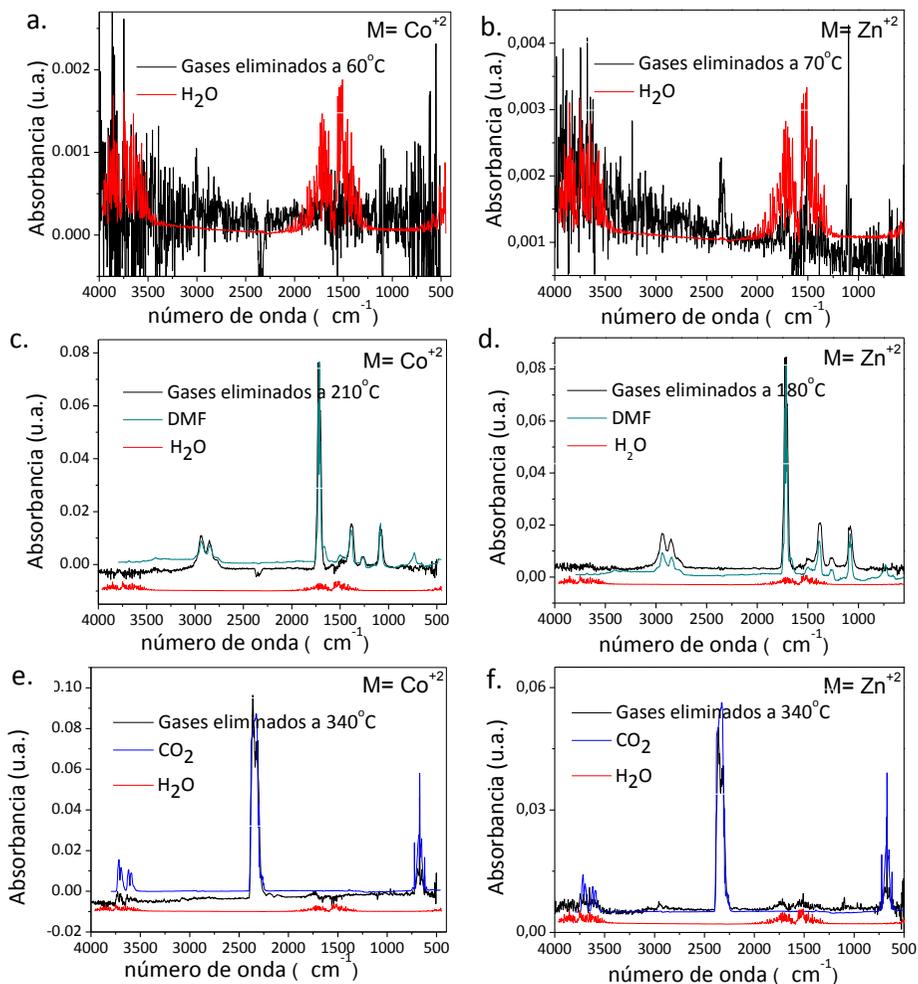


Figura 2-20 Comparación entre los espectros IR de los gases eliminados por descomposición térmica de $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ y los espectros de sustancias patrón recogidas en la base de datos espectrales del NIST¹⁰

Los espectros IR indican que a temperaturas inferiores a 100°C se están eliminando moléculas de agua (Figura 2-20a), dicha eliminación, que se corresponde con la primera pérdida de peso observada en las curvas termogravimétricas (Figura 2-18), es debida a la eliminación de agua adsorbida en la superficie de las muestras que para el caso del compuesto de Co^{+2} se corresponde con aproximadamente 1,5 moléculas por fórmula unidad $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ y en el caso del compuesto de Zn^{+2} con aproximadamente 1 molécula de H_2O por fórmula unidad.

En la segunda etapa de descomposición térmica (entre 100°C y 250°C aproximadamente) se eliminan las moléculas de disolvente ($[G]= DMF$ y H_2O) ocluidas en los poros de los híbridos tal y como indican los espectros de los gases eliminados a 180°C y 210°C para los compuestos de Co^{+2} y Zn^{+2} respectivamente (Figura 2-20 c y d). Una vez se eliminadas las moléculas de disolvente, el *framework* se descompone (a partir de unos 200°C) dando como productos principales CO_2 y H_2O (Figura 2-20 e y f). Posiblemente en esta última etapa se pierdan también óxidos de nitrógeno como el N_2O cuyas bandas IR podrían estar solapadas con las de CO_2 .

El compuesto de Co^{+2} alcanza la descomposición total a una temperatura aproximada de 315°C y el de Zn^{+2} aproximadamente a 433°C.

Para completar el estudio del proceso de descomposición térmica de los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$, se han identificado mediante difracción de rayos X de polvo cristalino los productos finales del tratamiento térmico como Co_3O_4 (Figura 2-21) y ZnO (Figura 2-22), lo que demuestra que estos híbridos pueden emplearse como precursores en la síntesis de dichos óxidos.

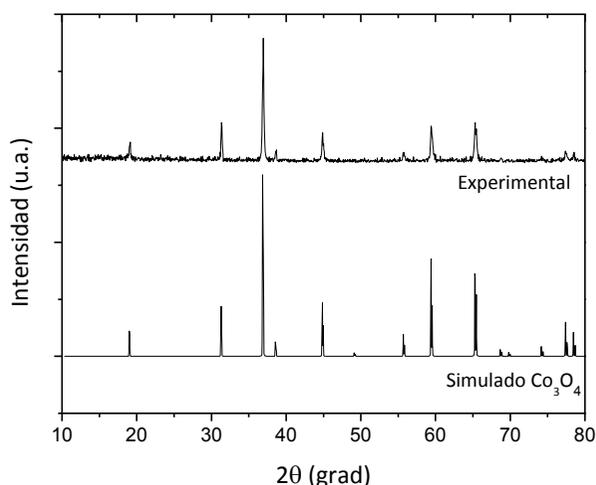


Figura 2-21 Difractograma experimental del residuo de ATG de $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ comparado con el simulados para Co_3O_4 ^{ref.11}

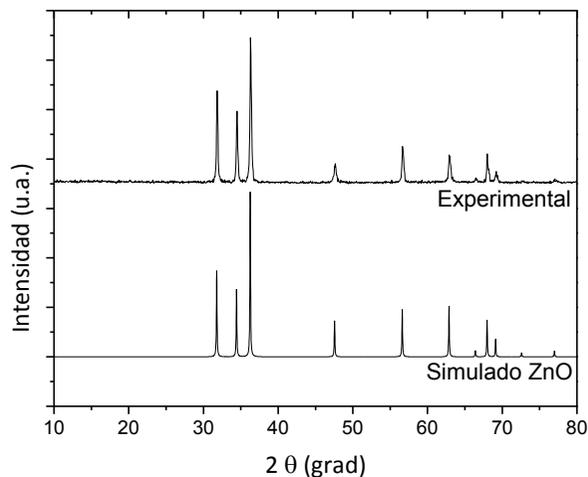


Figura 2-22 Difractograma experimental del residuo de ATG de $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ comparado con el simulados para ZnO^{ref.12}

2.7 Caracterización morfológica

Los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ se obtuvieron en forma de cristales con una morfología peculiar a simple vista, por lo que se consideró adecuado profundizar en la caracterización morfológica mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido de dichos híbridos, e intentar elucidar el mecanismo responsable de dicha morfología.

2.7.1 Microscopía óptica

Como se puede ver en la Figura 2-23, se han obtenido cristales con forma de agujas. En el caso del compuesto $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ los cristales son de color verde oscuro con tamaños comprendidos entre 1,5 mm y 2 mm de longitud, mientras que los cristales de $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ son transparentes y de color beige con tamaños variables entre 0,5 mm y 1 mm de longitud.



Figura 2-23 Fotografías de $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ con $M = Co^{+2}$ (superior) y Zn^{+2} (inferior)

2.7.2 Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ (Figura 2-24a) muestran cristales de distintos tamaños y con morfología tubular. Por una parte se pueden ver túbulos huecos con longitudes del orden de mm, cuyas cavidades tienen un diámetro aproximado de $40\ \mu m$, el espesor de sus paredes está comprendido entre $1,6$ y $5\ \mu m$ (Figura 2-24b). También se aprecian túbulos más pequeños, de una longitud y espesor aproximados de $100\ \mu m$ y $5\ \mu m$ respectivamente (Figura 2-24c). Al ampliar aún más las imágenes, se puede ver que los túbulos están formados a su vez por nanotubos perfectamente alineados de unos $200\ nm$ de espesor (Figura 2-24d,e). E incluso parece que los nanotubos son producto de la agregación de nanopartículas (Figura 2-24f-h)

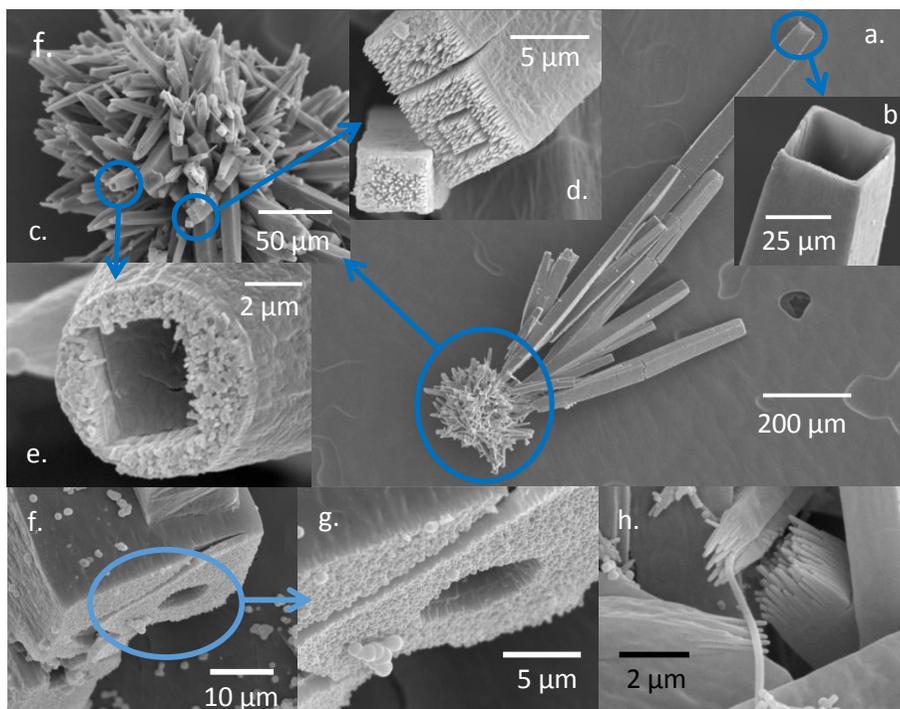


Figura 2-24 Imágenes MEB de $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$

A la vista de lo anterior, parece factible pensar que se forman primero nanopartículas del híbrido orgánico-inorgánico, que luego se agregan dando lugar a nanotubos, y que, a su vez, estos nanotubos crecen paralelamente dando lugar a túbulos de mayor tamaño.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido del híbrido orgánico-inorgánico $[Zn_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$ muestran una morfología muy similar a la observada para su análogo de Co^{+2} , aunque en el caso del compuesto de Zn^{+2} la distribución de tamaños es más homogénea. Los túbulos de Zn^{+2} presentan longitudes del orden de mm, cavidades con un diámetro aproximado de $60\ \mu m$ y $40\ \mu m$ de espesor de paredes (Figura 2-25a-b), que también presentan una superficie altamente porosa (Figura 2-25c-d).

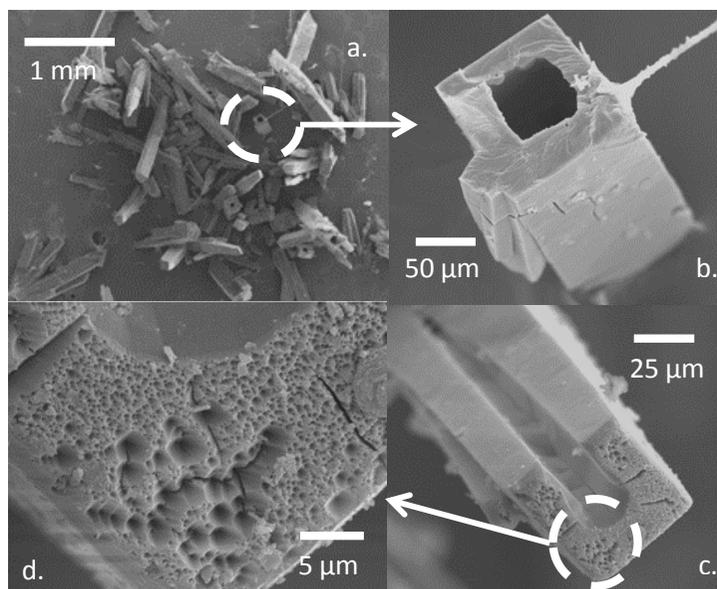


Figura 2-25 Imágenes MEB de $[Zn_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$

Análisis morfológico

La estructura de los híbridos de fórmula $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ está dominada por dos modos de coordinación metal-ligando (Figura 2-26): **1. metal-dicarboxilato** (en el plano ab) y **2. metal-dabco** (a lo largo del eje c). El hecho de que el crecimiento de los cristales esté favorecido a lo largo del eje c (*metal-dabco*), tal y como indican los resultados de difracción de rayos X de polvo cristalino y los resultados de microscopía óptica y electrónica, sugiere la existencia de un mecanismo de modulación que limita la coordinación *metal-dicarboxilato*.

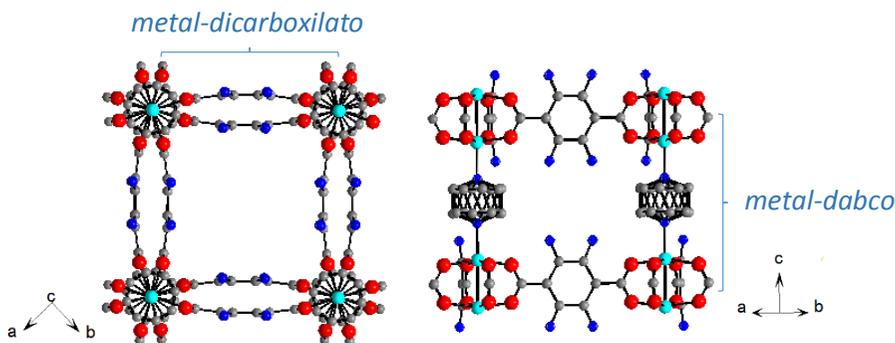


Figura 2-26 Modos de coordinación metal-ligando en $[M_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$ metal-dicarboxilato (izquierda); metal-dabco (derecha)

Hay varios factores experimentales que en este caso pueden limitar la coordinación metal-dicarboxilato:

- La presencia de un agente modulador,^{13,14} normalmente un ácido monocarboxílico en el medio de reacción compitiendo con el ácido dicarboxílico (ácido 2-aminotereftálico) por la coordinación al metal. Dado que en la síntesis de $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ no se ha añadido ningún agente modulador externo, la presencia de un ácido monocarboxílico podría ser debida a que éste se genere en el medio de reacción.

Es sabido que el DMF, disolvente usado en la síntesis de los híbridos que aquí se presentan, puede hidrolizarse bajo condiciones solvotermales^{15,16} dando lugar a la dimetilamina (DMA: $(CH_3)_2NH$) y al ácido fórmico (HCOOH) (Figura 2-27). La presencia de ácido fórmico en el medio de reacción explicaría por tanto que haya una mayor restricción en la coordinación *metal-dicarboxilato* y que de este modo se favorezca la coordinación *metal-dabco*.

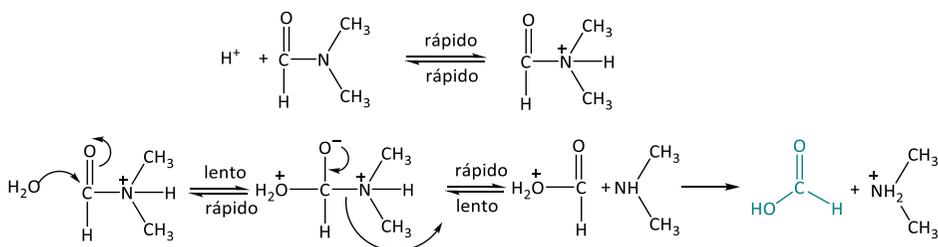


Figura 2-27 Mecanismo de hidrólisis de DMF¹⁵

- La existencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares en el ácido dicarboxílico o intermoleculares entre éste y el disolvente, lo que reduciría su reactividad frente al metal.

Se ha comprobado que el disolvente (DMF) puede solvatar al ligando (ácido 2-aminotereftálico) a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los átomos de hidrógeno del ácido dicarboxílico y los átomos de oxígeno de la dimetilformamida.¹⁷ Por otra parte, en el ácido 2-aminotereftálico se pueden formar enlaces de hidrógeno intramoleculares, entre uno de los átomos de hidrógeno del grupo $-NH_2$ y un átomo de oxígeno del grupo $-COOH$, grupos ubicados en posiciones orto en el anillo bencénico.

La formación de estos enlaces inter e intramoleculares de hidrógeno limitaría la disponibilidad de los grupos $-COOH$ del ácido dicarboxílico para coordinarse al metal (Figura 2-28).

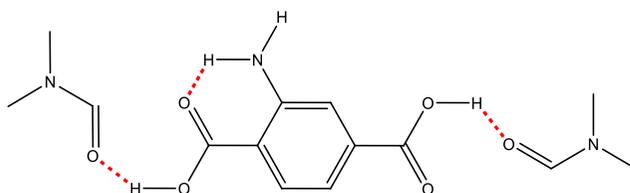


Figura 2-28 Enlaces de hidrógeno entre el ácido 2-aminotereftálico y DMF

- Exceso de dabco. Tal y como se recoge en la Tabla 2-2 (pág. 53), para la síntesis de los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$, se ha empleado un gran exceso de dabco, hecho que también puede favorecer el modo de coordinación metal-dabco al estar el ligando dabco mucho más disponible que el ácido dicarboxílico.

Para establecer la influencia de cada uno de estos factores, sería necesario repetir la síntesis modificando sistemáticamente las condiciones. Dicho trabajo se prevé realizar en un futuro próximo.

En cuanto al crecimiento de los cristales con una morfología hueca, aunque de momento no se ha encontrado el mecanismo responsable, parece estar relacionado con la presencia del grupo $-NH_2$ en el ligando dicarboxílico ya que al preparar el compuesto análogo $[Co_2(bdc)_2dabco][G]$, bajo las mismas condiciones que las empleadas en la síntesis de $[Co_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$, se obtienen cristales alargados pero no en forma de túbulos huecos (Figura 2-29).

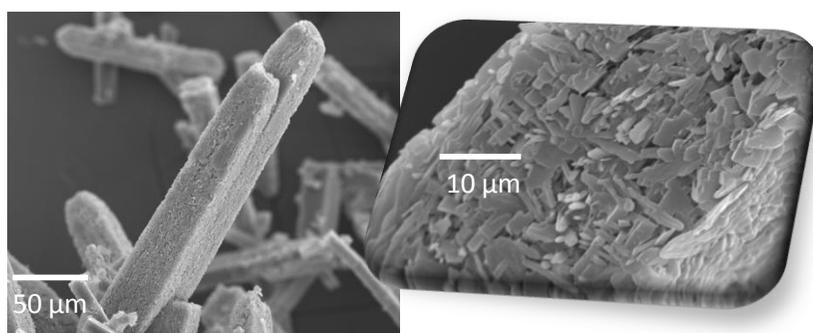


Figura 2-29 Imágenes MEB de $[Co_2(bdc)_2(dabco)][G]$

2.8 Uso de los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$ como precursores de óxidos metálicos

Los resultados de la difracción de rayos X de los productos del análisis termogravimétrico muestran que la descomposición térmica de los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$ $M= Co^{+2}$ y Zn^{+2} da lugar a los óxidos Co_3O_4 y ZnO , respectivamente. Además se ha visto que las condiciones de síntesis empleadas han dado lugar a híbridos con una morfología tubular. En base a estos resultados se planteó la obtención los óxidos Co_3O_4 y ZnO con una morfología específica, empleando estos materiales híbridos orgánico-inorgánicos como precursores.

Para obtener los óxidos se hizo un tratamiento térmico de los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$ durante 4h a 400°C. El residuo final se caracterizó de nuevo mediante difracción de rayos X de polvo cristalino, confirmando que se obtienen Co_3O_4 con estructura espinela y ZnO con estructura wurtzita (Figura 2-30). Dichos difractogramas muestran picos relativamente anchos, indicativo de un tamaño de partícula nanométrico.

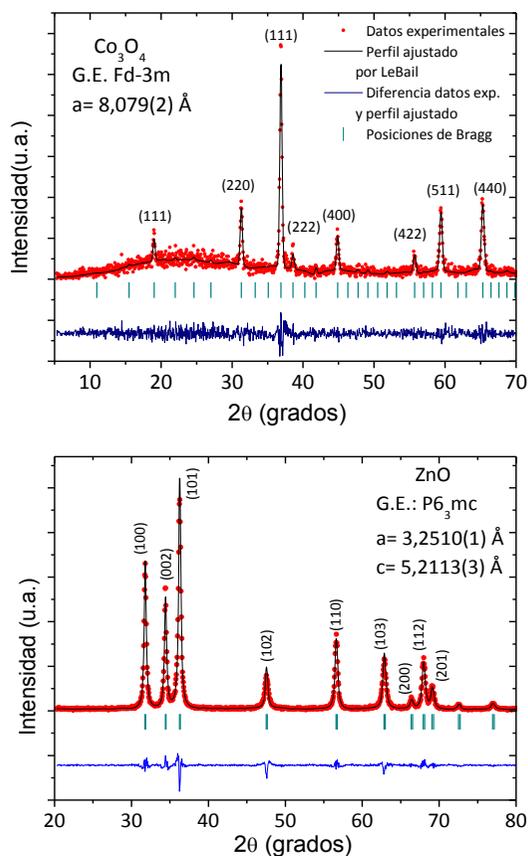


Figura 2-30 Ajustes Le Bail de los difractogramas de RX de polvo de Co_3O_4 (superior) y ZnO (inferior)

La morfología de los óxidos obtenidos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET).

En la Figura 2-31 se presentan las imágenes de MEB del óxido Co_3O_4 . Es posible ver que este óxido presenta una morfología tubular hueca y que los túbulos son de diferentes tamaños (Figura 2-31a-b) al igual que los de su precursor $[Co_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$ (Figura 2-24). En los túbulos de Co_3O_4 de mayor tamaño (Figura 2-31c) se observa una superficie muy porosa y un espesor de las paredes no uniforme, que varía entre 1,3-6 μm .

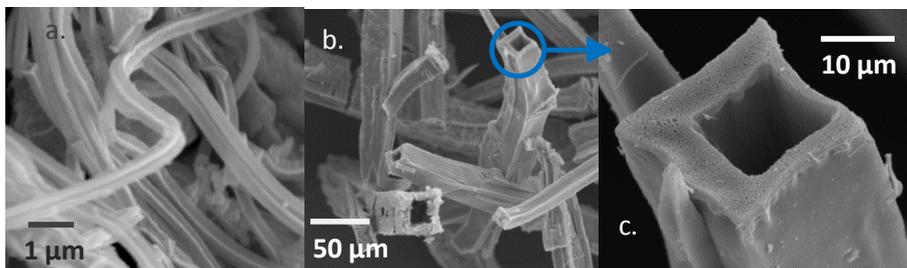


Figura 2-31 Imágenes MEB de Co_3O_4

Las imágenes de MEB de ZnO muestran túbulos con una distribución de tamaños homogénea (Figura 2-32a-c) al igual que el espesor de las paredes de los mismos, entre 20-24 μm , considerablemente mayor que el espesor de las paredes de Co_3O_4 .

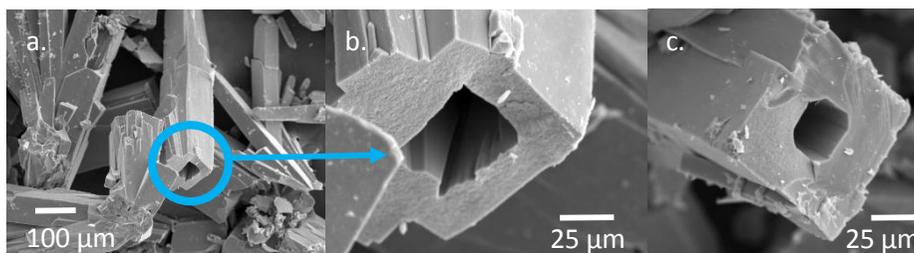


Figura 2-32 Imágenes MEB de ZnO

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) de Co_3O_4 muestran que incluso los túbulos más pequeños presentan morfología hueca, a modo de ejemplo se presenta en la Figura 2-33 un nanotubo de Co_3O_4 con diámetro de aproximadamente 200 nm y espesor de las paredes de entre 20-30 nm.

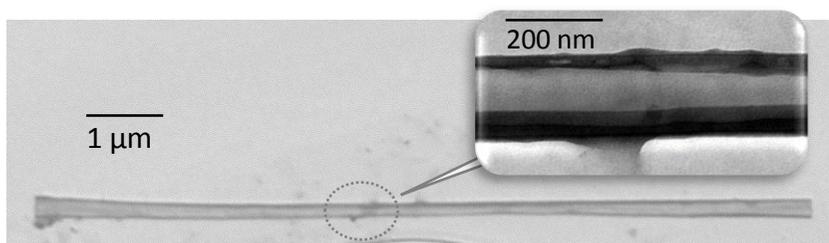


Figura 2-33 Imágenes MET de Co_3O_4

Las imágenes confirman, por tanto, que los óxidos Co_3O_4 y ZnO mantienen la morfología de los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$ precursores.

2.8.1 Estudio de las propiedades magnéticas de Co_3O_4

Las propiedades magnéticas de los túbulos de óxido de cobalto Co_3O_4 obtenidos se estudiaron con el fin de evaluar la influencia sobre las mismas del tamaño de partícula y de la morfología.

El óxido Co_3O_4 obtenido mediante la termólisis del híbrido $[Co_2(NH_2-bdc)_2dabco][G]$ presenta una estructura tipo espinela AB_2O_4 donde A: Co^{+2} y B: Co^{+3} (Figura 2-34). En esta estructura, se ha descrito¹⁸ que los iones Co^{+3} ocupan las posiciones octaédricas y son diamagnéticos (bajo spin, $S=0$), mientras que los momentos de spin de los iones Co^{+2} ($S=3/2$) en las posiciones tetraédricas exhiben orden antiferromagnético a temperaturas inferiores a T_N ($T_N=40$ K).¹⁸

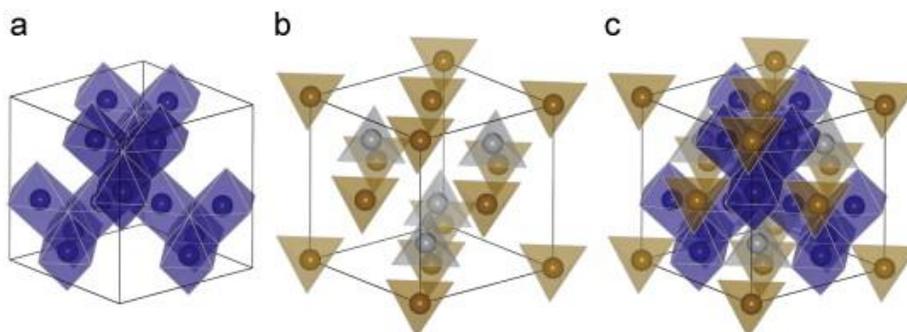


Figura 2-34 Estructura de Co_3O_4 mostrando a) Posiciones octaédricas de los iones Co^{+3} ($S=0$) b) Posiciones tetraédricas de los iones los iones Co^{+2} ($S=3/2$), c) Posiciones octaédricas y tetraédricas¹⁹

Para la caracterización magnética de los túbulos de Co_3O_4 obtenidos en este trabajo se estudió la dependencia térmica de la susceptibilidad magnética (χ_m) entre 5 K y 300 K bajo condiciones de enfriamiento sin campo (ZFC) y enfriamiento con campo (FC) aplicando un campo de 1000 Oe. En la Figura 2-35 se puede ver que χ_m exhibe un pico ancho alrededor de 34 K que se corresponde con la temperatura de transición de Néel del estado antiferromagnético. Además, la gráfica muestra una bifurcación de las curvas de ZFC y FC cerca de 29 K y un ligero incremento en ambas curvas para temperaturas inferiores a 6 K. La forma de las curvas es muy similar a la observada en otros sistemas de óxido de cobalto Co_3O_4 nanoestructurado.²⁰⁻²²

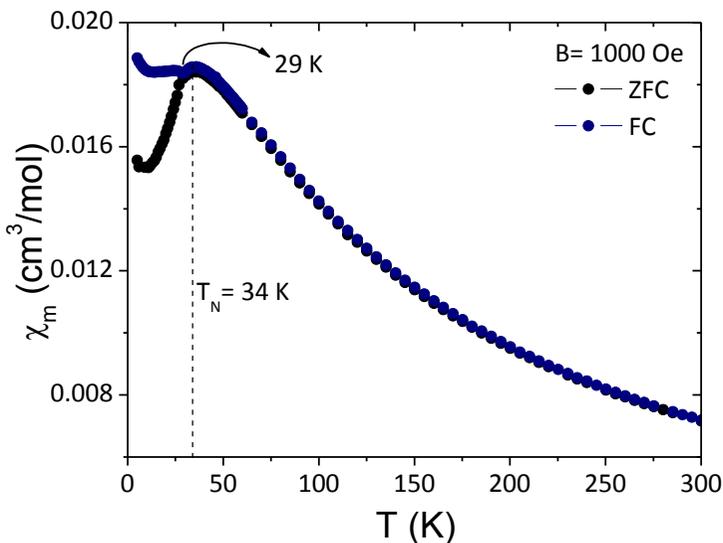


Figura 2-35 Dependencia térmica de la susceptibilidad magnética χ_m de túbulos de Co_3O_4

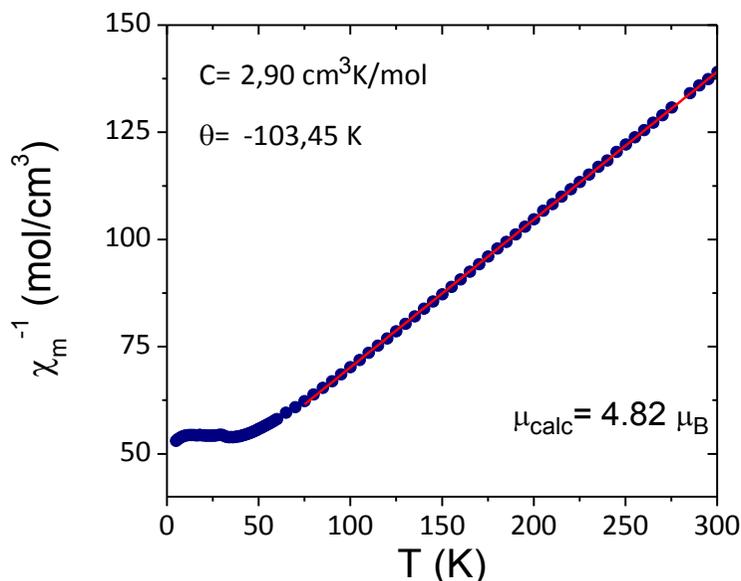


Figura 2-36 Dependencia térmica de la inversa de la susceptibilidad magnética χ_m^{-1} de túbulos de Co_3O_4

La interacción antiferromagnética en los túbulos de Co_3O_4 también queda evidenciada en la representación de la inversa de la susceptibilidad magnética (χ_m^{-1}) en función de la temperatura. En la Figura 2-36 se puede ver que entre 75 K y 300 K, el óxido Co_3O_4 obedece la ley de Curie-Weiss, con un valor de la constante de Curie de $C = 2,90 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ y de la constante de Weiss de $\theta = -103,5 \text{ K}$.

El valor del momento magnético efectivo por ión Co^{+2} de $4,82 \mu_B$, obtenido a partir del valor de la constante de Curie, es mayor que el esperado ($3,88 \mu_B$), teniendo en cuenta solo la contribución de spin para un ión Co^{+2} de alto spin con $S=3/2$, esta diferencia posiblemente sea debida a un fuerte acoplamiento spin-orbita en los iones Co^{+2} .^{ref.23}

Por otra parte, el valor de la temperatura de Néel ($T_N = 34 \text{ K}$), ligeramente inferior al descrito para el *bulk* de óxido de cobalto Co_3O_4 ($T_N = 40 \text{ K}$),¹⁸ la bifurcación observada en las curvas de ZFC y FC a 29 K, y el incremento de la susceptibilidad magnética por debajo de 6 K, confirman que se ha obtenido un óxido Co_3O_4 con morfología nanoestructurada, en el que las pequeñas dimensiones de las partículas inducen ferromagnetismo débil (*wfm*).

En resumen, el comportamiento magnético observado en el óxido Co_3O_4 nanoestructurado, puede ajustarse a un modelo núcleo-corteza. En dicho modelo, las paredes de los túbulos presentan un núcleo o parte interna, y una corteza, o parte externa, de manera que los momentos del núcleo muestran orden antiferromagnético (AFM) mientras que los de la corteza están descompensados dando lugar a un orden ferromagnético débil (*wfm*) (Figura 2-37).

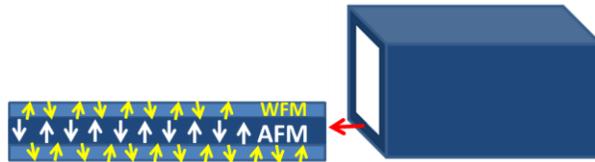


Figura 2-37 Modelo de núcleo-corteza para los túbulos de Co_3O_4

2.9 Conclusiones

- Se han preparado los materiales híbridos orgánico-inorgánicos porosos de fórmula general $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ con M: Co^{+2} y Zn^{+2} ; G: DMF y H_2O . El método de síntesis empleado es una adaptación del previamente descrito para la preparación del compuesto de Zn^{+2} y ha permitido obtener cristales de una calidad adecuada para ser caracterizados mediante difracción de rayos X de monocristal, siendo esta la primera vez que se resuelve la estructura de ambos compuestos.
- Se ha hecho una caracterización dieléctrica de los híbridos orgánico-inorgánicos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ entre 100-350 K y se han encontrado dos transiciones: la primera comprendida entre 170-260 K y la segunda entre 270-320 K.
La transición de baja temperatura (170-260 K) es debida a la rotación, dentro del *framework*, del anillo NH_2-bdc que se comporta como un rotor molecular.
La transición dieléctrica a altas temperaturas (270-320 K) es debida al movimiento de las moléculas de disolvente que se encuentran alojadas dentro de las cavidades del *framework* del híbrido. En comparación con la respuesta dieléctrica observada previamente en otros híbridos de fórmula $[M_2(bdc)_2(dabco)][G]$, se ha encontrado que la presencia del sustituyente $-NH_2$ en el anillo tereftalato en $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)]$ conlleva una disminución considerable en el valor de la constante dieléctrica y confirma que dicho sustituyente actúa como un impedimento estérico que evita que las moléculas huésped [G] puedan desplazarse a través de los canales 3D del *framework*.
- Los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$ se han obtenido con una morfología tubular hueca. Para explicar el mecanismo responsable del crecimiento cristalino con esta morfología específica se propone un mecanismo de modulación selectiva en el que los enlaces de hidrógeno intermoleculares (entre el disolvente y el H_2bdc) e intramoleculares (entre el sustituyente $-NH_2$ y uno de los oxígenos carboxílicos del bdc en posición orto) juegan un papel fundamental. Además, el crecimiento cristalino se puede ver favorecido por otros factores como un posible proceso de hidrólisis del disolvente bajo las condiciones de síntesis.

- Los resultados de la caracterización térmica y morfológica guiaron la síntesis de los óxidos Co_3O_4 y ZnO , derivados de los híbridos $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)][G]$, por un simple proceso de calcinación. Los híbridos orgánico-inorgánicos se utilizaron como plantilla para la obtención de óxidos con una interesante morfología tubular hueca.
- El estudio de las propiedades magnéticas del óxido de cobalto Co_3O_4 con morfología tubular mostró un comportamiento típico de Co_3O_4 nanoestructurado en el que las pequeñas dimensiones de las partículas inducen ferromagnetismo débil a baja temperatura. En base a un modelo de núcleo-corteza, se explica que este ferromagnetismo débil es debido a momentos magnéticos no compensados de la superficie de las partículas.

Parte del trabajo presentado en este capítulo aparece reflejado en los siguientes artículos (Anexo II):

All.1 Apparent Colossal Dielectric Constants in Nanoporous Metal-Organic Frameworks.

Manuel Sánchez-Andújar, Susana Yáñez-Vilar, Breogán Pato-Doldán, L. Claudia Gómez-Aguirre, Socorro Castro-García, María Antonia Señarís-Rodríguez. The Journal of Physical Chemistry C 2012, 116, 13026-13082.

All.2 Rational design of highly crystalline hollow nanorods of the MOF compound $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)]$ and of the oxide Co_3O_4 .

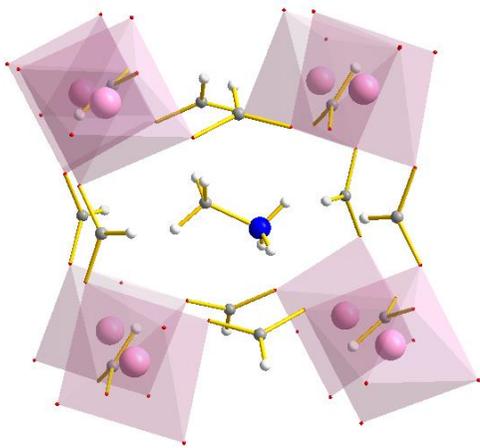
L. Claudia Gómez-Aguirre, Manuel Sánchez-Andújar, Breogán Pato-Doldán, Jorge Mira, María Antonia Señarís-Rodríguez, Socorro Castro-García. In manuscript.

2.10 Referencias bibliográficas

- (1) Kim, T. K.; Lee, K. J.; Cheon, J. Y.; Lee, J. H.; Joo, S. H.; Moon, H. R. **Nanoporous Metal Oxides with Tunable and Nanocrystalline Frameworks via Conversion of Metal-Organic Frameworks.** *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 8940–8946.
- (2) Wang, Z.; Tanabe, K. K.; Cohen, S. M. **Accessing Postsynthetic Modification in a Series of Metal-Organic Frameworks and the Influence of Framework Topology on Reactivity.** *Inorg. Chem.* 2009, 48, 296–306.
- (3) Savonnet, M.; Bazer-Bachi, D.; Bats, N.; Perez-Pellitero, J.; Jeanneau, E.; Lecocq, V.; Pinel, C.; Farrusseng, D. **Generic Postfunctionalization Route from Amino-Derived Metal-Organic Frameworks.** *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 4518–4519.
- (4) Spek, A. L. **Structure Validation in Chemical Crystallography.** *Acta Crystallogr. Sect. D* 2009, 65, 148–155.
- (5) Carson, C. G.; Hardcastle, K.; Schwartz, J.; Liu, X.; Hoffmann, C.; Gerhardt, R. a.; Tannenbaum, R. **Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal-Organic Frameworks.** *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 2338–2343.
- (6) Presedo, S. Trabajo de Fin de Máster: **Comportamiento Dieléctrico de Materiales Híbridos Orgánico-Inorgánicos**, Universidade da Coruña, 2010.
- (7) Winston, E. B.; Lowell, P. J.; Vacek, J.; Chocholousová, J.; Michl, J.; Price, J. C. **Dipolar Molecular Rotors in the Metal-Organic Framework Crystal IRMOF-2.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 5188–5191.
- (8) Morris, W.; Taylor, R. E.; Dybowski, C.; Yaghi, O. M.; Garcia-Garibay, M. A. **Framework Mobility in the Metal-Organic Framework Crystal IRMOF-3: Evidence for Aromatic Ring and Amine Rotation.** *J. Mol. Struct.* 2011, 1004, 94–101.
- (9) Sánchez-Andújar, M.; Yáñez-Vilar, S.; Pato-Doldán, B.; Gómez-Aguirre, C.; Castro-García, S.; Señarís-Rodríguez, M. A. **Apparent Colossal Dielectric Constants in Nanoporous Metal Organic Frameworks.** *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 13026–13032.

- (10) **NIST Chemistry WebBook** webbook.nist.gov/chemistry (acceso Sep 16, 2013).
- (11) Liu, X.; Prewitt, C. **High-Temperature X-Ray Diffraction Study of Co_3O_4 : Transition from Normal to Disordered Spinel**. *Phys. Chem. Miner.* 1990, 17, 168–172.
- (12) Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L. **Remeasurement of the Structure of Hexagonal ZnO** . *Acta Crystallogr. Sect. B* 1969, 25, 1233–1236.
- (13) Tsuruoka, T.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Yoshida, K.; Isoda, S.; Kitagawa, S. **Nanoporous Nanorods Fabricated by Coordination Modulation and Oriented Attachment Growth**. *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 2009, 48, 4739–4743.
- (14) Pham, M.-H.; Vuong, G.-T.; Fontaine, F.-G.; Do, T.-O. **Rational Synthesis of Metal–Organic Framework Nanocubes and Nanosheets Using Selective Modulators and their Morphology-Dependent Gas-Sorption Properties**. *Cryst. Growth Des.* 2012, 12, 3091–3095.
- (15) Hawxwell, S. M.; Brammer, L. **Solvent Hydrolysis Leads to an Unusual $Cu(II)$ Metal–organic Framework**. *Cryst. Eng. Commun.* 2006, 8, 473–476.
- (16) Sletten, E.; Hensen, L. H. **The Crystal Structure of Dimethylammonium Copper(II) Formate**. *Acta Crystallogr. Sect. B* 1973, B29, 1752–1756.
- (17) Loos, S.; Seichter, W.; Weber, E.; Mertens, F. **2-Amino-Terephthalic Acid N,N -Dimethyl-Formamide Disolvate**. *Acta Crystallogr. Sect. E* 2012, 68, o2501.
- (18) Roth, W. L. **The Magnetic Structure of Co_3O_4** . *J. Phys. Chem. Solids* 1964, 25, 1–10.
- (19) Hill, A. H.; Harrison, A.; Ritter, C.; Yue, W.; Zhou, W. **Neutron Powder Diffraction and Magnetic Studies of Mesoporous Co_3O_4** . *J. Magn. Magn. Mater.* 2011, 323, 226–231.
- (20) Wang, G.; Shen, X.; Horvat, J.; Wang, B.; Liu, H.; Wexler, D.; Yao, J. **Hydrothermal Synthesis and Optical, Magnetic, and Supercapacitance Properties of Nanoporous Cobalt Oxide Nanorods**. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 4357–4361.

- (21) Dutta, P.; Seehra, M. S.; Thota, S.; Kumar, J. **A Comparative Study of the Magnetic Properties of Bulk and Nanocrystalline Co_3O_4** . J. Phys. Condens. Matter 2008, 20, 1–8.
- (22) Bisht, V.; Rajeev, K. P. **Unusual Superparamagnetic Behavior of Co_3O_4 Nanoparticles**. arXiv:1008.5245 2010.
- (23) Ballhausen, C. J. **Introduction to Ligand Field Theory**; McGraw-Hill, 1962.



Capítulo 3.

Híbridos orgánico-
inorgánicos densos
con estructura
perovskita
 $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$

Capítulo 3. Híbridos orgánico-inorgánicos densos con estructura perovskita $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$

3.1	Introducción.....	93
3.2	Objetivos específicos	93
3.3	Síntesis.....	94
3.4	Caracterización estructural	96
3.4.1	Difracción de rayos X de monocristal	97
3.4.2	Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	104
3.5	Caracterización térmica: ATG	108
3.5.1	ATG de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con M: Mg^{+2} , Mn^{+2} y Zn^{+2}	108
3.5.2	ATG de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con M: Ni^{+2} y Cu^{+2}	112
3.5.3	ATG de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$	115
3.5.4	ATG de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$	118
3.6	Caracterización dieléctrica	124
3.7	Caracterización magnética	125
3.7.1	Magnetismo de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$	125
3.7.2	Magnetismo de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$	130
3.7.3	Magnetismo de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$	145
3.7.4	Magnetismo de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$	154
3.8	Conclusiones	164
3.9	Referencias Bibliográficas	166

3.1 Introducción

Los híbridos orgánico-inorgánicos densos de fórmula $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ son de interés en el marco del presente trabajo de investigación dadas sus **potenciales propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas**, tal y como se explicó en el apartado 1.6.2.

En este capítulo se presenta el estudio llevado a cabo en esta familia de híbridos densos con $M = Mg^{+2}, Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}$ y Cd^{+2} . Los híbridos de $Mn^{+2}, Co^{+2}, Cu^{+2}$ y Zn^{+2} ya habían sido descritos con anterioridad al inicio de esta tesis en artículos publicados entre 1990 y 2007.¹⁻⁴ En ellos se recogen los detalles de la síntesis y de la estructura de estos híbridos, sin que se haga mención a sus propiedades funcionales, a excepción del compuesto de Mn^{+2} , descrito como un material ferromagnético débil por debajo de 7,8 K.¹ Por otra parte, los híbridos de Mg^{+2}, Ni^{+2} y Cd^{+2} se preparan y estudian por primera vez en el presente trabajo de investigación.

En la primera parte del capítulo se describen los detalles del método sintético empleado y los resultados de la caracterización estructural y térmica. Mientras que la parte final está dedicada al estudio de sus propiedades funcionales: dieléctricas, magnéticas y multiferroicas.

A continuación se resumen los objetivos específicos de este estudio.

3.2 Objetivos específicos

- Buscar un método de síntesis alternativo a los descritos para los híbridos $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ que permita simplificar las condiciones sintéticas y con el que sea posible preparar cristales de buena calidad.
- Determinar la estructura cristalina de los formiatos metálicos y estudiar la influencia del tamaño del catión metálico en dicha estructura.
- Estudiar la estabilidad térmica de la familia de híbridos densos $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ y el proceso de descomposición térmica de los mismos, y evaluar la influencia del catión metálico en la composición del producto final de descomposición.
- Estudiar las propiedades funcionales (dieléctricas, magnéticas y multiferroicas) de los híbridos $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ y profundizar en la relación existente entre la estructura y las propiedades.

3.3 Síntesis

Las condiciones de síntesis que habían sido descritas en la preparación de los híbridos de Mn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} o Zn^{+2} variaban para cada metal y en algunos casos eran necesarios múltiples pasos, reactivos secos, temperaturas y/o tiempos de reacción elevados.¹⁻⁴ Todo esto hizo necesaria la búsqueda de una ruta sintética alternativa que permitiese la preparación de todos los miembros de la serie. Se realizó una adaptación del método solvotermal descrito para la síntesis de los híbridos análogos de fórmula general $[(CH_3)_2NH_2]M(HCOO)_3$.^{5,6}

En cuanto a los reactivos de partida, todos ellos están disponibles comercialmente, tal y como aparece reflejado en la Tabla 3-1 y se usaron sin ningún procedimiento de purificación adicional.

Tabla 3-1 Calidad de los reactivos empleados en la síntesis de $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$

Reactivo de partida	Casa comercial y pureza
<u>Salas metálicas:</u>	
MgCl ₂	Sigma-Aldrich ≥98%
MnCl ₂ ·4H ₂ O	Sigma-Aldrich ≥98%
CoCl ₂ ·6H ₂ O	Sigma-Aldrich 98%
NiCl ₂	Sigma-Aldrich 98%
Cu(ClO ₄) ₂	Sigma-Aldrich 98%
ZnCl ₂	Fluka ≥98%
Cd(ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O	Sigma-Aldrich 98%
<u>Reactivos orgánicos</u>	
NaHCOO	Sigma-Aldrich ≥99%
CH ₃ NH ₃ Cl	Sigma-Aldrich ≥99%
HCONHCH ₃	Sigma-Aldrich 99%

Para la síntesis de los formiatos se llevó a cabo el procedimiento representado en la Figura 3-1: En un vial de 25 mL se mezclaron disoluciones acuosas de $MX_2 \cdot nH_2O$ (3 mL, 0,33M), CH_3NH_3Cl (3 mL, 0,33M) y NaHCOO (2 mL, 1,5M) para obtener una mezcla estequiométrica $M^{+2}/CH_3NH_3^+/3HCOO^-$. A continuación se añadieron 8 mL de metilformamida, HCONHCH₃, siendo la mezcla final totalmente soluble. El contenido del vial se transfirió a un vaso de teflón que a su vez se introdujo en un autoclave para ser sometido a un tratamiento solvotermal de 140°C durante 72 horas.



Figura 3-1 Resumen del procedimiento empleado para la síntesis de $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$

Tras el tratamiento solvotermal, se obtuvieron cristales de los formiatos de Mg^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} y Ni^{+2} (incolores para Mg^{+2} , rosa claro para Mn^{+2} , rojo fucsia para Co^{+2} y verdes para Ni^{+2}) con un rendimiento de entre el 20-30%, mientras que no se formó ningún cristal de los formiatos de Cu^{+2} , Zn^{+2} y Cd^{+2} . La intensa coloración de los sobrenadantes de Co^{+2} , Ni^{+2} y Cu^{+2} junto con el rendimiento relativamente bajo de las síntesis de los formiatos de Mg^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} y Ni^{+2} , indicaron que el tratamiento solvotermal no es suficiente para completar la reacción siendo necesario un paso adicional en el que la evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente (entre 1-4 semanas) da lugar a cristales de alta calidad de todos los formiatos, alcanzando rendimientos de entre el 80-85%.

En la Figura 3-2 se pueden ver algunos de los cristales obtenidos. Las fotos de los formiatos de Mg^{+2} , Mn^{+2} y Ni^{+2} corresponden a los cristales obtenidos tras el tratamiento térmico, mientras que las fotos de los formiatos de Co^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} y Cd^{+2} muestran cristales que se formaron tras la evaporación lenta. Estos últimos presentan menos defectos que los formados tras el tratamiento térmico. Como se puede ver en dicha figura, los cristales crecen como prismas rectangulares y en el caso del compuesto de Cu^{+2} el crecimiento está muy favorecido a lo largo de una de las direcciones.

Las muestras son estables al aire durante meses, también son estables en sus aguas madres, en metanol y etanol, donde se conservaron algunos de los cristales para posteriormente ser caracterizados.

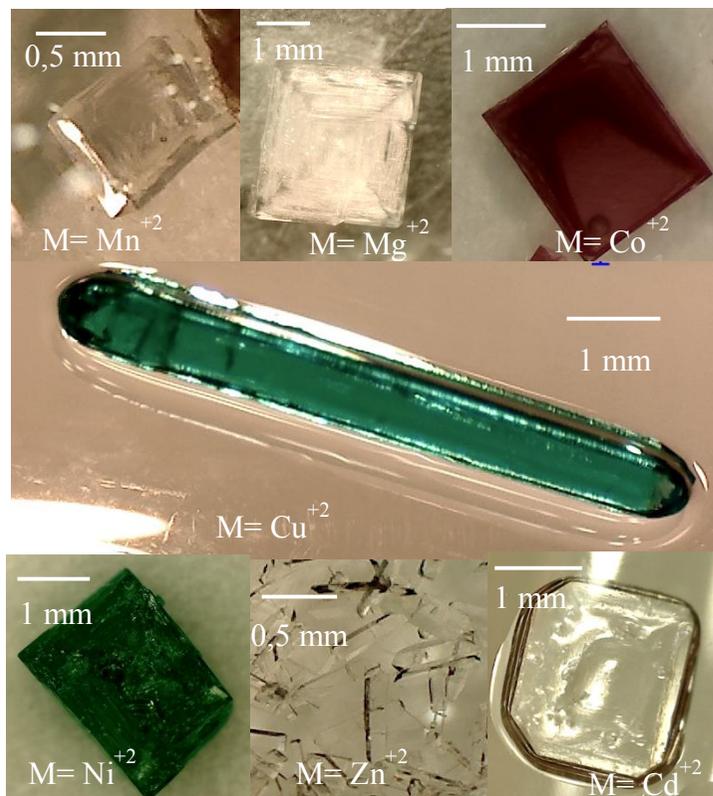


Figura 3-2 Fotografías de los cristales de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$

3.4 Caracterización estructural

En la bibliografía aparecen recogidos los datos cristalográficos de los formiatos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $\text{M} = \text{Mn}^{+2}$, Co^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} , medidos a temperatura ambiente. En el caso del compuesto de Mn^{+2} también aparecen los datos tomados a 180 K, consistentes con los de la estructura a 300 K. En el presente trabajo de investigación, tanto éstos como los nuevos híbridos con $\text{M} = \text{Mg}^{+2}$, Ni^{+2} y Cd^{+2} , se han caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos X de monocristal y de polvo cristalino.

3.4.1 Difracción de rayos X de monocristal

Según los resultados de difracción de rayos X de monocristal, los híbridos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ presentan una estructura tipo *perovskita* distorsionada (Figura 3-3) con grupo espacial Pnma . En ella, la unidad asimétrica contiene un catión metálico (M^{+2}), dos ligandos formiato (HCOO^-) y un catión metilamonio (CH_3NH_3^+). Los cationes M^{+2} están conectados a sus seis vecinos metálicos más próximos por medio de seis puentes formiato en una disposición anti-anti, formando un octaedro MO_6 distorsionado en el que se observan tres distancias de enlace M-O diferentes (Figuras 3-4 y 3-5), como se recoge en la Tabla 3-2.

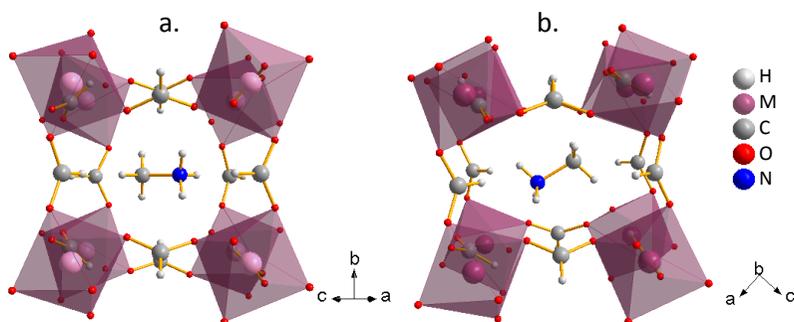


Figura 3-3 Representación de la estructura de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ vista a lo largo de las direcciones a) $[101]$, donde se ve el *tilting* de los octaedros y b) $[010]$

Las cavidades “pseudo” cubooctaédricas del *framework* están ocupadas por los cationes metilamonio, cuyo átomo de nitrógeno se une a los átomos de oxígeno del ligando formiato a través de enlaces de hidrógeno (Figura 3-4). A lo largo del eje b (Figura 3-4a) los dos átomos de oxígeno de cada ligando formiato establecen un enlace de hidrógeno bifurcado (débil) con el átomo de N, en este caso las distancias M-O son iguales y el átomo de C del grupo formiato (HCOO^-) se encuentra en la posición central entre dos cationes metálicos. Mientras que, dentro del plano ac (Figura 3-4b) solo uno de los dos átomos de oxígeno de cada ligando formiato establece un enlace de hidrógeno lineal (fuerte) con el N, como resultado se observan dos distancias M-O diferentes y un desplazamiento del átomo de C respecto a la posición central entre los dos cationes M^{+2} .

En resumen, los enlaces de hidrógeno juegan un papel muy importante en las distorsiones del *framework*, principalmente dentro del plano ac donde dichos enlaces son más fuertes, dando lugar a diferentes distancias metal-oxígeno y metal-metal (Tabla 3-2 y Figura 3-5), y a un *tilting* de los octaedros a lo largo de los ejes a y c (Figura 3-3).

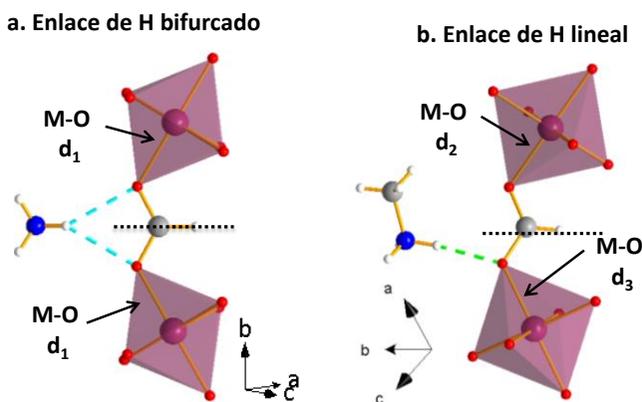


Figura 3-4 Enlaces de hidrógeno que se establecen entre el catión metilamonio (CH_3NH_3^+) y el *framework* $[\text{M}(\text{HCOO})_3]^-$: a) a lo largo del eje b, enlace de hidrógeno bifurcado b) dentro del plano ac, enlace de hidrógeno lineal. Las líneas negras punteadas indican la posición central entre los dos cationes M^{+2} . El *framework* está distorsionado y se observan 3 distancias M-O diferentes en cada octaedro MO_6

En la Tabla 3-2 aparecen reflejados los valores de las distancias metal-oxígeno (M-O) y metal-metal (M-M), observados en las estructuras de los híbridos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$, medidos a temperatura ambiente. En el caso de las muestras de Co^{+2} y Zn^{+2} , los valores fueron extraídos de la bibliografía^{2,4} dado que en el presente trabajo no se midieron dichos cristales. Como se mencionó antes, estos formiatos metálicos presentan tres distancias M-O diferentes (Figura 3-5a), en la tabla se ha denominado d_1 a la distancia observada a lo largo del eje b, y cuyo valor es intermedio (m), mientras que d_2 y d_3 se corresponden a las distancias corta (c) y larga (l) dentro del plano ac. Así mismo, los valores de las distancias M-M se corresponden con d_1 a lo largo de b y d_2 en el plano ac (Figura 3-5b).

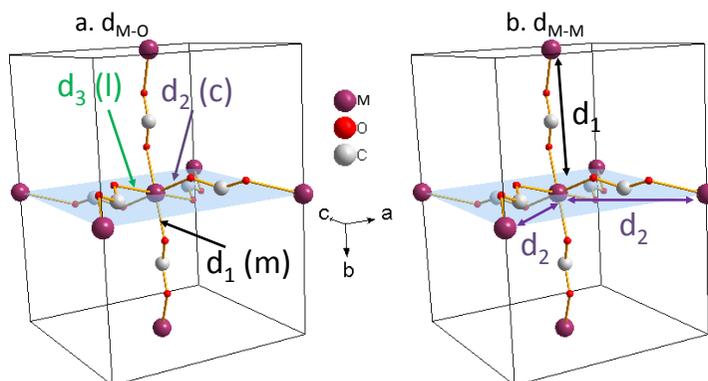


Figura 3-5 a. Distancias Metal-Oxígeno d_1 - d_3 con c: corta, m: media y l: larga b. Distancias Metal-Metal.

Tabla 3-2 Distancias M-O y M-M en Å, observadas en las estructuras (a t.a.) de los híbridos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$

M^{+2}	Radio iónico (Å)	$d_{\text{M-O}}$ (Å)			$d_{\text{M-M}}$ (Å)	
		d_1	d_2	d_3	d_1	d_2
Mg^{+2}	0,72	2,084(1)	2,075(1)	2,093(1)	5,8518(2)	5,8461(1)
Mn^{+2}	0,83	2,182(1)	2,173(1)	2,194(1)	5,9649(2)	5,9491(1)
* Co^{+2}	0,75	2,106(2)	2,092(2)	2,116(2)	5,8550(5)	5,8397(4)
Ni^{+2}	0,69	2,059(2)	2,056(2)	2,071(2)	5,7879(3)	5,7740(2)
Cu^{+2}	0,73	2,008(1)	1,952(1)	2,382(1)	5,7181(2)	5,8886(2)
* Zn^{+2}	0,74	2,106(1)	2,094(1)	2,120(1)	5,8635(5)	5,8419(4)
Cd^{+2}	0,95	2,282(1)	2,273(1)	2,286(1)	6,0673(2)	6,0400(1)

* Datos tomados de la bibliografía, $\text{Co}^{\text{ref.2}}$ y $\text{Zn}^{\text{ref.4}}$

Aunque para cada formiato metálico, las distancias M-O (y M-M) son distintas (d_1 , d_2 y d_3), la diferencia entre los valores es de aproximadamente $\pm 0,02$ Å, a excepción del formiato de Cu^{+2} cuya distancia larga ($d_3= 2,382$ Å) se aleja de la corta ($d_2= 1,952$ Å) en 0,4 Å. En la Figura 3-6 se puede ver que la distancia de enlace M-O de estos formiatos (a excepción del formiato de Cu^{+2}) aumenta de forma lineal con el radio iónico.

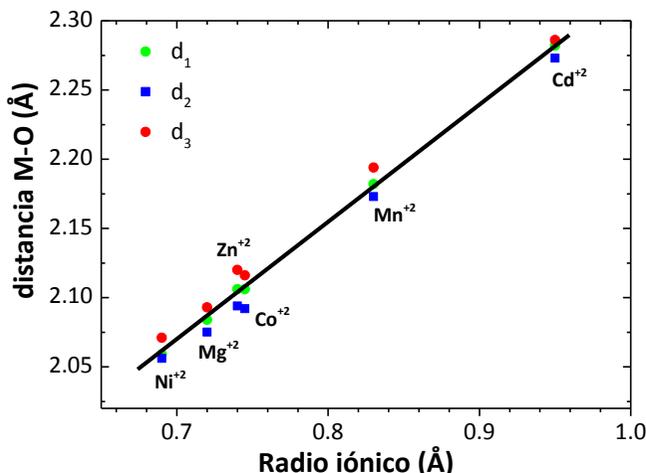


Figura 3-6 Evolución de las distancias de enlace (d_1 , d_2 y d_3) en función del radio iónico del catión M^{+2} (excluyendo a Cu^{+2}) en $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$

El hecho de que el formiato $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ muestre una distancia M-O mucho mayor que las otras dos, es debido a que, como es habitual en los compuestos de Cu^{+2} , éste presenta una distorsión de tipo Jahn-Teller que da lugar a octaedros MO_6 con un eje alargado. A pesar de dicha distorsión, el compuesto de Cu^{+2} cristaliza en el mismo grupo espacial ($Pnma$) que el resto de formiatos con metilamonio, $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$, ya que el cambio en el entorno de coordinación del Cu^{+2} no provoca ningún cambio en la disposición de los enlaces de hidrógeno, a diferencia de lo observado en otros formiatos de Cu^{+2} que albergan otros cationes alquilamonio^{7,8} en sus cavidades, como dimetilamonio o guanidinio, y cuya simetría disminuye como resultado de la distorsión de Jahn-Teller.

Si bien la estructura cristalina del formiato de Cu^{+2} es la misma que la del resto de la serie, el hecho de que tenga un eje alargado afecta a sus propiedades magnéticas, tal y como se verá en el apartado 3.7.4 donde se describe el comportamiento magnético de este híbrido.

Otra característica interesante de estos formiatos metálicos proviene de los **cationes metilamonio (CH_3NH_3^+)** que ocupan las cavidades del *framework*. La distribución de carga en estos cationes genera dipolos eléctricos que se orientan cooperativamente a lo largo de las direcciones $[103]$ y $[10\bar{3}]$, es decir, apuntan hacia el eje a de la celda unidad, presentando una pequeña inclinación que alterna entre $\pm 16^\circ$ (Figura 3-7). Por otra parte, a lo largo del eje b los dipolos se ordenan antiparalelamente, anulándose entre sí (Figura 3-8).

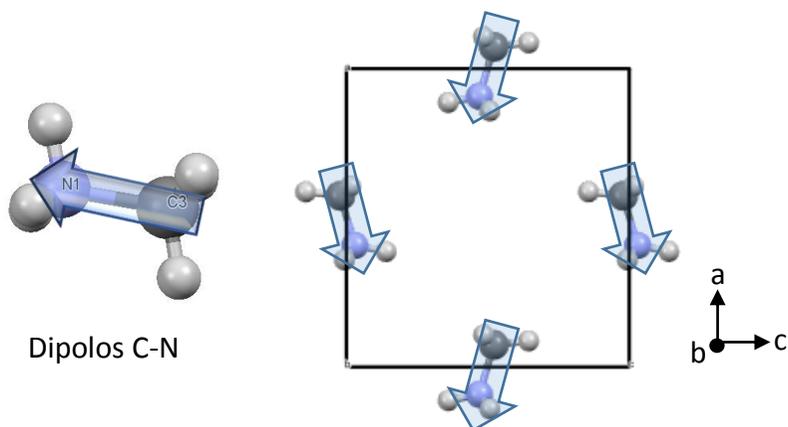


Figura 3-7 Dipolos C-N del catión metilamonio que se ordenan apuntando hacia el eje a

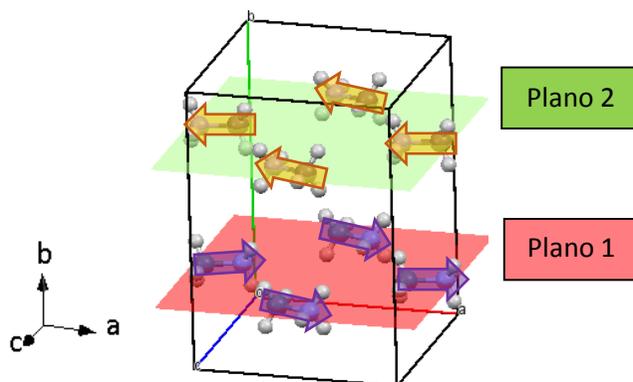


Figura 3-8 Ordenamiento antiparalelo de los dipolos C-N a lo largo del eje b

En la Tabla 3-3 se recogen los parámetros estructurales (parámetros y volumen de la celda) de la familia de híbridos densos $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ medidos a temperatura ambiente. Con el fin de comparar se han incluido los valores bibliográficos^{2,4} de Co^{+2} y Zn^{+2} también medidos a temperatura ambiente. Además, el compuesto de Co^{+2} se estudió a 100 K confirmándose que presenta la misma estructura que la descrita a t.a. En la Figura 3-9 se puede ver que el volumen de la celda unidad aumenta de forma casi lineal con el radio iónico del metal, tal y como era de esperar.

Tabla 3-3 Parámetros y volumen de celda de la serie $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ obtenidos mediante difracción de rayos X de monocristal a temperatura ambiente

M^{+2}	Radio iónico M^{+2} (Å)	Parámetros de celda (Å)			Volumen de la celda (Å ³)
		a	b	c	
Mg^{+2}	0,72	8,4878(3)	11,7036(4)	8,0413(2)	798,81(4)
Mn^{+2}	0,83	8,6659(3)	11,9298(3)	8,1529(2)	842,87(4)
* Co^{+2}	0,75	8,4069(9)	11,710(1)	8,1075(9)	798,1(1)
Ni^{+2}	0,69	8,2914(4)	11,5758(6)	8,0379(4)	771,47(7)
Cu^{+2}	0,73	8,5473(3)	11,4362(4)	8,1022(3)	791,98(5)
* Zn^{+2}	0,74	8,4127(8)	11,727(1)	8,1080(8)	799,8(1)
Cd^{+2}	0,95	8,8222(2)	12,1347(3)	8,2521(2)	883,43(4)

* Datos tomados de la bibliografía, $\text{Co}^{\text{ref.2}}$ y $\text{Zn}^{\text{ref.4}}$

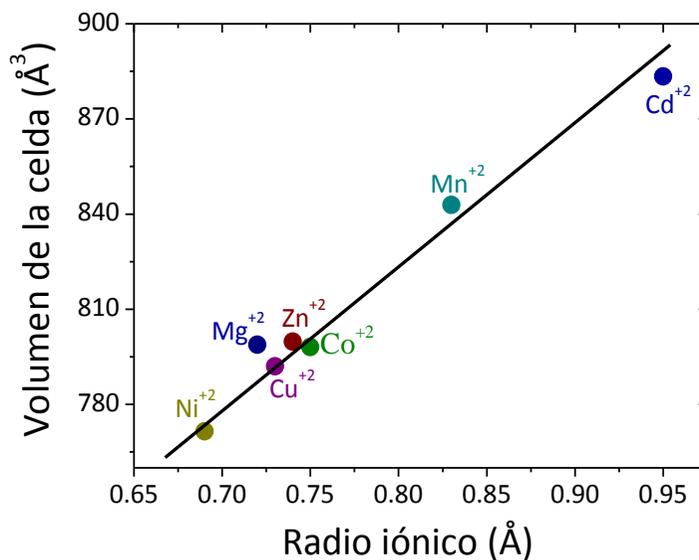


Figura 3-9 Evolución del volumen de la celda unidad en función del radio iónico del catión M^{+2} en $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$

En la Tabla 3-4 se presentan todas las medidas de DRX de monocristal llevadas a cabo en esta tesis doctoral.

Tabla 3-4 Datos cristalográficos y parámetros de ajuste para $[CH_3NH_3]M(COO)_3$

Fórmula Empírica	Ortorrómbico								$C_4H_9CdNO_6$
	$C_4H_9MgNO_6$	$C_4H_9MnNO_6$	$C_4H_9CoNO_6$	$C_4H_9NiNO_6$	$C_4H_9NiNO_6$	$C_4H_9CuNO_6$	$C_4H_9CuNO_6$	$C_4H_9CuNO_6$	
Peso fórmula	191,43	214,98	226,05	225,83	225,83	230,66	230,66	230,66	279,52
Sistema cristalino	Ortorrómbico								
a/Å	8,4878(3)	8,6659(3)	8,2499(4)	8,2914(4)	8,1795(4)	8,5473(3)	8,459(5)	8,8222(2)	
b/Å	11,7036(4)	11,9298(3)	11,6336(6)	11,5758(6)	11,5234(6)	11,4362(4)	11,391(5)	12,1347(3)	
c/Å	8,0413(2)	8,1529(2)	8,1398(4)	8,0379(4)	8,0835(4)	8,1022(3)	8,133(5)	8,2521(2)	
α, β, γ /°	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
Volumen celda unidad/Å ³	798,81(4)	842,87(4)	781,23(7)	771,47(7)	761,92(7)	791,98(5)	783,73(8)	883,43(4)	
Temperatura/K	296(2)	293(2)	100(2)	296(2)	100(2)	296(2)	100(2)	293(2)	
Grupo Espacial	Pnma								
Z	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Reflexiones recogidas	6076	10868	7244	9885	5712	8115	10474	8965	
Reflexiones independientes	747	1098	979	965	700	682	1007	830	
R_{int}	0,0299	0,0431	0,0539	0,0404	0,0412	0,0458	0,0189	0,0276	
Índices R_1 finales ($I > 2\sigma(I)$)	0,0312	0,0524	0,0395	0,0362	0,0215	0,0246	0,0230	0,0191	
Índices $wR(F^2)$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0794	0,1381	0,1058	0,0951	0,0605	0,0649	0,0585	0,0427	
Índices R_1 (todos los datos)	0,0353	0,0608	0,0490	0,0472	0,0271	0,0348	0,0263	0,0236	
Índices $wR(F^2)$ (todos los datos)	0,0832	0,1464	0,1117	0,1015	0,0661	0,0722	0,0609	0,0452	
Bondad del ajuste F^2	1,103	1,204	1,071	1,221	0,807	1,076	1,099	1,171	

3.4.2 Difracción de rayos X de polvo cristalino

La caracterización estructural de los híbridos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ se completó mediante difracción de rayos X de polvo cristalino (DRXP).

Se compararon los patrones de difracción en polvo obtenidos con los simulados a partir de los datos de monocristal. En el caso de los híbridos de Mn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} , se emplearon como modelo los datos descritos en la bibliografía (Figura 3-10),¹⁻⁴ mientras que para los compuestos de Mg^{+2} , Ni^{+2} y Cd^{+2} se tomaron como referencia los datos de las medidas de DRX de monocristal propias (Figura 3-11). De dicha comparación se puede extraer que se han obtenido las fases deseadas puras y que los cristales crecen con ciertas orientaciones preferenciales.

Como se pudo ver en la Figura 3-2, los cristales crecen en forma de prismas rectangulares. Las caras de dichos prismas se corresponden con las direcciones [101], [10-1] y [010] del cristal. Las orientaciones preferenciales se observan principalmente a lo largo de estas direcciones; el ejemplo más claro es el del formiato de Cu^{+2} cuyo crecimiento cristalino está favorecido a lo largo del eje b dando lugar a cristales muy alargados.

En los difractogramas de las muestras de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ se puede ver que el primer máximo de difracción, que aparece a un ángulo aproximado de 15° y que se corresponde con los planos (020) y (101), presenta una intensidad mayor que la simulada para el mismo valor de 2θ , en relación a la intensidad del máximo correspondiente a los planos (121). Este efecto es mucho más marcado en el caso de los híbridos de Co^{+2} , Mg^{+2} y Ni^{+2} .

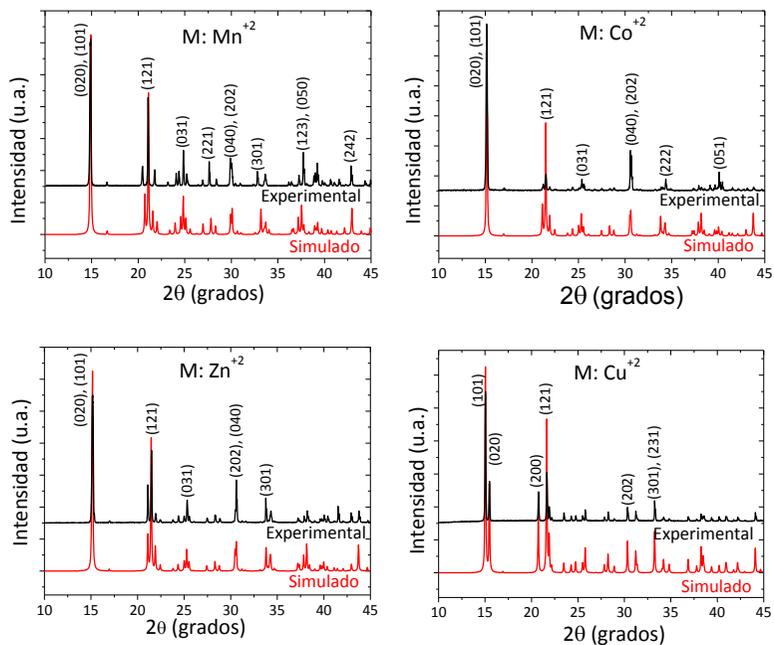


Figura 3-10 Difractogramas experimentales comparados con los simulados a partir de los datos cristalográficos descritos en la bibliografía¹⁻⁴ para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con M: Mn^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} y Cu^{+2}

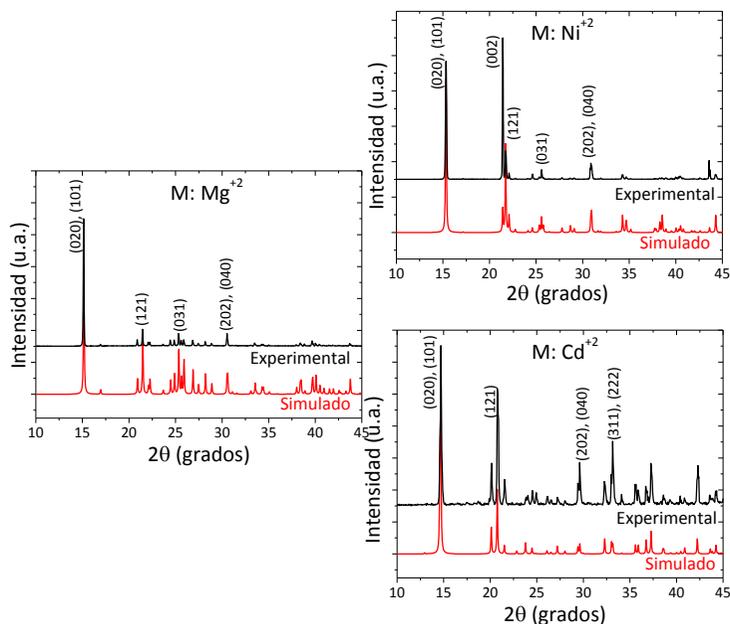


Figura 3-11 Difractogramas experimentales comparados con los simulados a partir de datos de monocristal para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con M: Mg^{+2} , Ni^{+2} y Cd^{+2}

Por otra parte, se realizó un ajuste Le Bail de los difractogramas experimentales, en la Tabla 3-5 se recogen los valores de los parámetros de celda y de los índices de discrepancia obtenidos de dichos ajustes.

Al comparar los valores de los parámetros de celda obtenidos del ajuste Le Bail con los de DRX de monocristal (Tabla 3-3), se puede ver que son aproximados, con diferencias comprendidas entre 0,002-0,024 Å.

El acuerdo entre los datos experimentales y el modelo propuesto (G.E.: Pnma) en el ajuste Le Bail (Figura 3-12 y Tabla 3-5) confirma que las muestras obtenidas son monofásicas.

Tabla 3-5 Parámetros de celda y parámetros estadísticos obtenidos a partir del ajuste Le Bail de los difractogramas de rayos X de polvo cristalino de $[CH_3NH_3]MHCOO_3$.

$[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$	Parámetros de celda (Å)			Parámetros estadísticos			
	a	b	c	R_p	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
Mg⁺²	8.5042(2)	11.7195(2)	8.0574(1)	10.5	14.9	17.18	0.75
Mn⁺²	8.6835(1)	11.9512(1)	8.166(1)	12.3	16.6	10.34	2.59
Co⁺²	8.3911(2)	11.7010(3)	8.1051(2)	18.1	25.0	12.88	3.78
Ni⁺²	8.3088(1)	11.6001(2)	8.0512(2)	15.8	23.2	17.34	1.79
Cu⁺²	8.5587(1)	8.110(1)	11.4466(1)	5.98	8.92	9.76	0.84
Zn⁺²	8.4177(1)	11.7094(2)	8.0956(1)	14.1	19.9	11.90	2.79
Cd⁺²	8.8322(1)	12.1362(2)	8.2523(1)	14.5	19.5	12.30	2.51

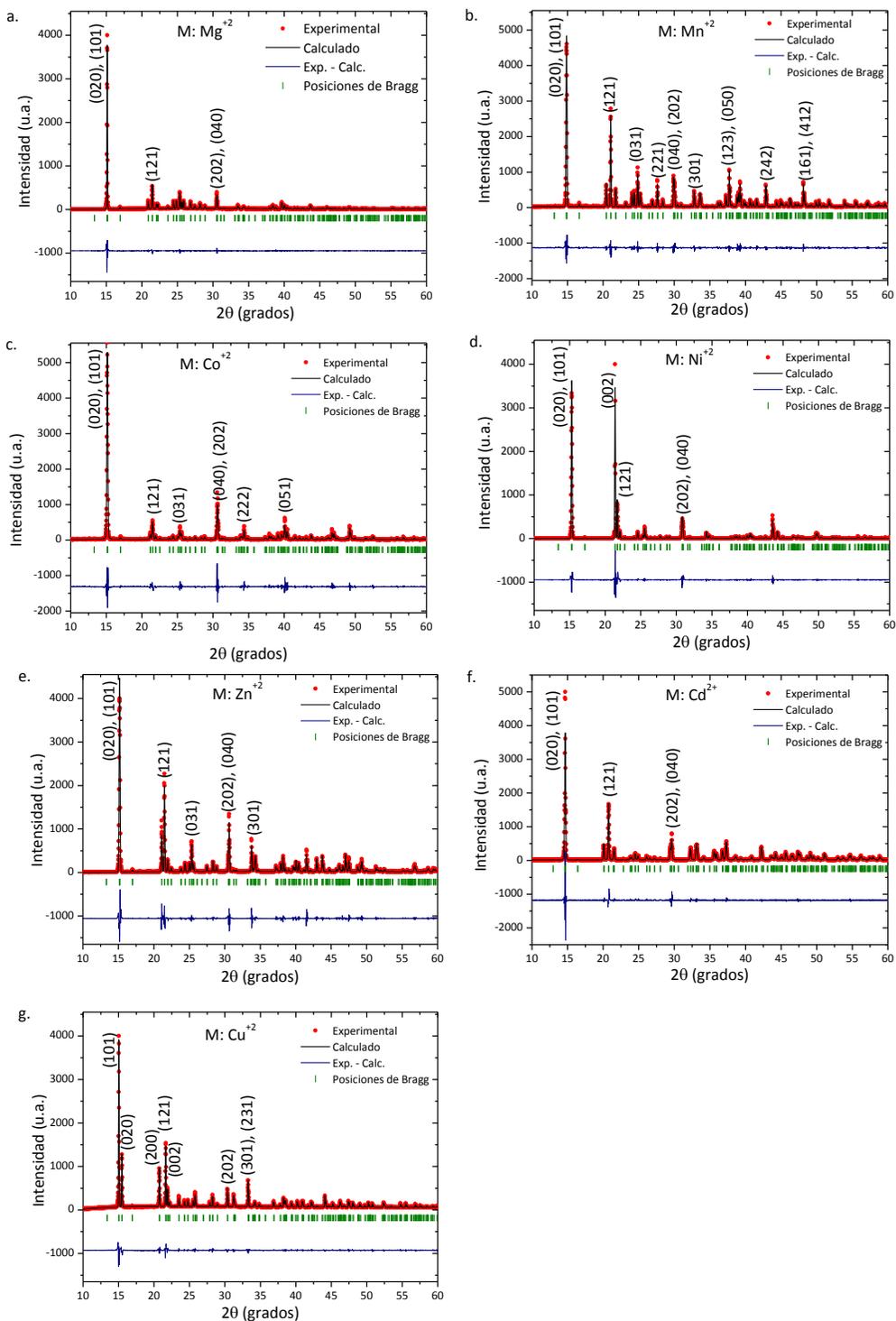


Figura 3-12 Refinamientos Le Bail de los difractogramas de rayos X de polvo a temperatura ambiente de los formatos $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$

3.5 Caracterización térmica: ATG

En este apartado se presenta el análisis termogravimétrico (ATG), llevado a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, de los híbridos de fórmula general $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ en los que $\text{M} = \text{Mg}^{+2}$, Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} y Cd^{+2} . Entre los objetivos de este estudio están conocer la estabilidad térmica de estos híbridos, estudiar el proceso de descomposición térmica y plantear posibles mecanismos de descomposición que permitan, en trabajos futuros, hacer un diseño racional de compuestos derivados de éstos híbridos, susceptibles de presentar propiedades funcionales. Con estos objetivos en mente se ha hecho un estudio completo de la evolución térmica de estos formiatos en el que se han identificado mediante espectroscopia de infrarrojo (IR) las especies volátiles que se eliminan y mediante difracción de rayos X de polvo los compuestos cristalinos que se forman por descomposición térmica. A continuación se presentan las curvas de evolución de la masa (% de pérdida de peso) en función de la temperatura. Los resultados se presentan en subgrupos en función de las similitudes en el comportamiento térmico observado:

- $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con M : Mg^{+2} , Mn^{+2} y Zn^{+2}
- $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con M : Cu^{+2} y Ni^{+2}
- $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$
- $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$

3.5.1 ATG de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con M : Mg^{+2} , Mn^{+2} y Zn^{+2}

Las curvas termogravimétricas de los formiatos de Mg^{+2} , Mn^{+2} y Zn^{+2} se presentan en la Figura 3-13. Dichas curvas indican que el compuesto de Zn^{+2} es estable hasta 160°C , el de Mn^{+2} hasta 180°C y el de Mg^{+2} hasta 200°C . A partir de dichas temperaturas, los compuestos se descomponen en un proceso de dos etapas, mostrando un comportamiento térmico similar al descrito en la bibliografía para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$.^{ref.1}

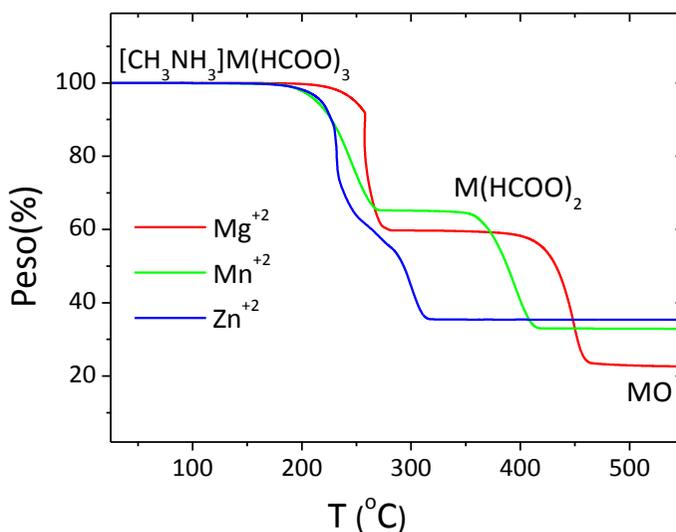


Figura 3-13 Curvas TG de los formiatos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $\text{M} = \text{Mg}^{+2}$, Mn^{+2} y Zn^{+2}

El análisis de los gases desprendidos durante el proceso de descomposición térmica de los formiatos se llevó a cabo comparando sus espectros IR con los de sustancias patrón que aparecen registrados en la base de datos del NIST.⁹ A modo representativo, en la Figura 3-14 se presentan los espectros de los gases que se eliminan al calentar el formiato de Mn^{+2} hasta 262°C (Figura 3-14a), temperatura comprendida en la primera etapa de descomposición. En esta etapa se elimina la amina que está ocluida en las cavidades y un grupo formiato del *framework*, éste último en forma de CO_2 y HCOOH . Por otra parte, el espectro de los gases eliminados al calentar el compuesto de Zn^{+2} hasta 306°C (Figura 3-14b) muestra que durante la segunda etapa de descomposición se pierden CO_2 , HCOOH y CO .

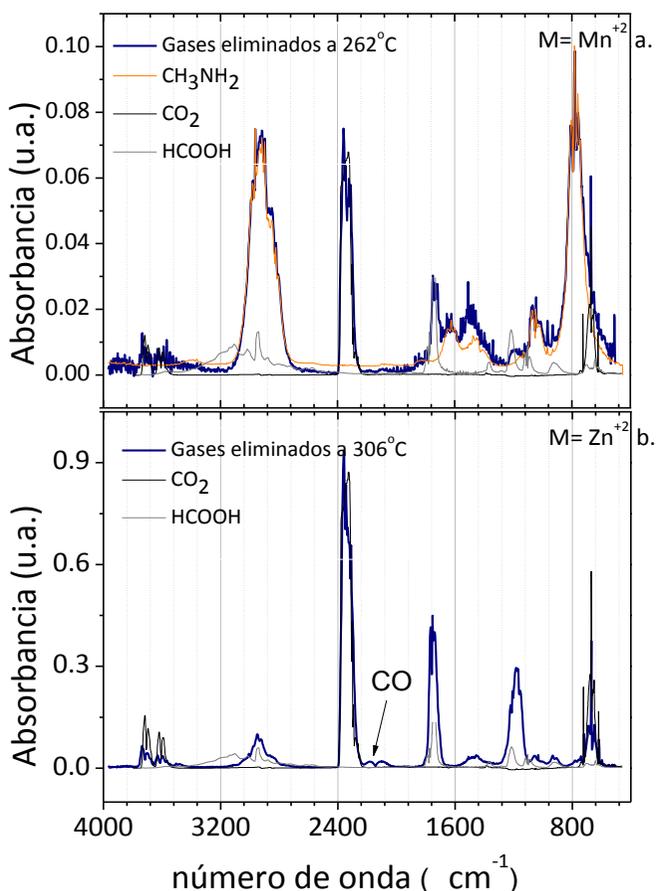


Figura 3-14 Espectros IR de los gases eliminados al calentar $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ a) M: Mn^{+2} hasta 262°C y b) M: Zn^{+2} hasta 306°C , comparado con los espectros de sustancias patrón recogidas en la base de datos espectrales del NIST⁹

En cuanto a las fases cristalinas, en el caso de los productos de la primera etapa de descomposición de los formiatos de Mg^{+2} y Mn^{+2} , se identificaron como $\text{M}(\text{HCOO})_2$. En la Figura 3-15 aparece el difractograma de rayos X de polvo cristalino de la muestra aislada tras calentar el híbrido de Mg^{+2} hasta 350°C . Por otra parte, no pudo identificarse el producto de descomposición intermedio del formiato de Zn^{+2} ya que éste no es estable en un intervalo de temperatura que permita aislarlo. Los compuestos procedentes de la descomposición total de los formiatos se corresponden con los respectivos óxidos, MO, de Mg^{+2} , Mn^{+2} y Zn^{+2} . En la Figura 3-16 se presenta el difractograma del compuesto obtenido tras calentar el formiato de Mn^{+2} hasta 600°C .

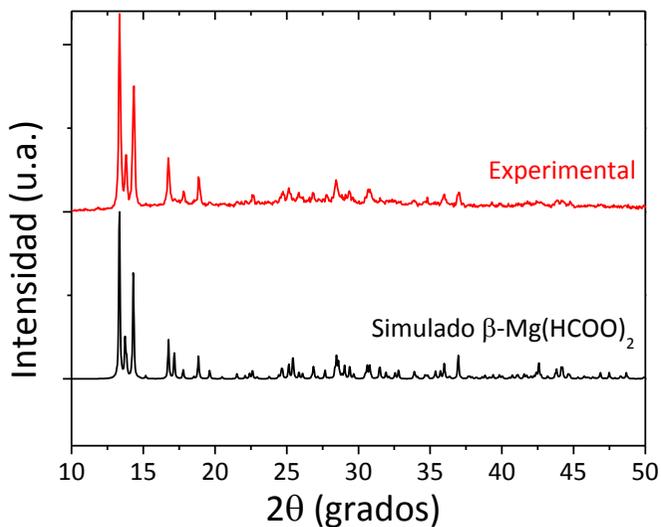


Figura 3-15 Difractograma de rayos X de polvo de la muestra obtenida tras calentar $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Mg}(\text{HCOO})_3$ hasta 350°C comparado con el simulado para $\beta\text{-Mg}(\text{HCOO})_2$ ^{ref.10}

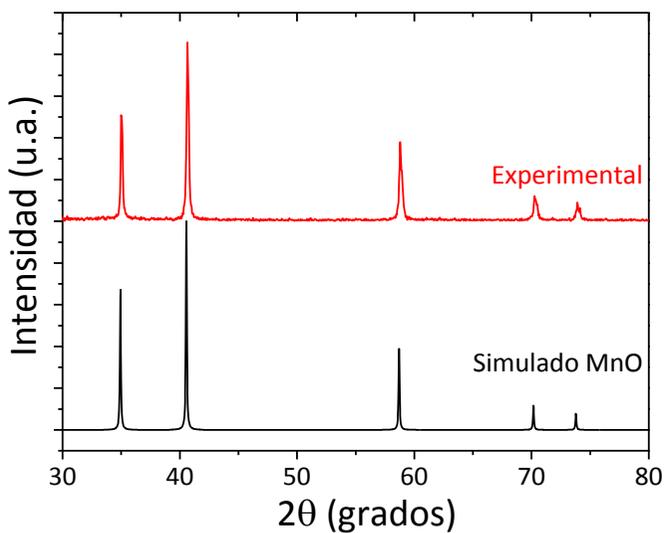
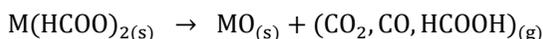
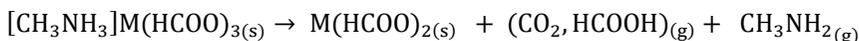


Figura 3-16 Difractograma de rayos X de polvo de la muestra obtenida tras calentar $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ hasta 600°C comparado con el simulado para MnO ^{ref.11}

En resumen los híbridos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $\text{M} = \text{Mg}^{+2}$, Mn^{+2} y Zn^{+2} se descomponen térmicamente, bajo atmósfera de nitrógeno, en dos etapas: en la primera se elimina la amina que ocupa las cavidades del *framework* junto con un grupo formiato del mismo, principalmente en forma de CO_2 , dando lugar a una especie cristalina intermedia con fórmula general $\text{M}(\text{HCOO})_2$. En la segunda etapa se descompone el $\text{M}(\text{HCOO})_2$ dando como producto final el óxido MO .



En la Tabla 3-6 aparecen reflejados los intervalos de temperatura en los que se observan las pérdidas de peso en las curvas termogravimétricas (Figura 3-13) y la comparación entre los porcentajes de pérdida de peso experimentales y los calculados según el proceso de descomposición propuesto.

Tabla 3-6 Intervalos de temperatura y porcentajes de pérdida de peso observados en las curvas TG comparados con los valores calculados para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $\text{M} = \text{Mg}^{+2}$, Mn^{+2} y Zn^{+2}

M	Primera pérdida de peso			Segunda pérdida de peso		
	T (°C)	% Exp.	% Calc.	T (°C)	% Exp.	% Calc.
Mg⁺²	200-280	40,4	40,3	370-470	35,7	38,7
Mn⁺²	180-280	34,8	34,3	340-423	32,3	33,8
Zn⁺²	160-240	32,8	33,2	240-320	32,0	39,8

3.5.2 ATG de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $\text{M}: \text{Ni}^{+2}$ y Cu^{+2}

En la Figura 3-17 se presentan las curvas termogravimétricas de los formiatos de Ni^{+2} y Cu^{+2} . Dichas curvas indican que el compuesto de Ni^{+2} es estable hasta 180°C y el de Cu^{+2} hasta 230°C . Estos compuestos presentan un proceso de descomposición térmica en una sola etapa. Los espectros IR de los gases eliminados a diferentes temperaturas, por ejemplo al calentar el formiato de Cu^{+2} hasta 280°C (Figura 3-18a) o el de Ni^{+2} hasta 234°C (Figura 3-18b), indican que durante la descomposición se elimina la amina de las cavidades junto con CO_2 y H_2O , procedentes de la descomposición del *framework*.

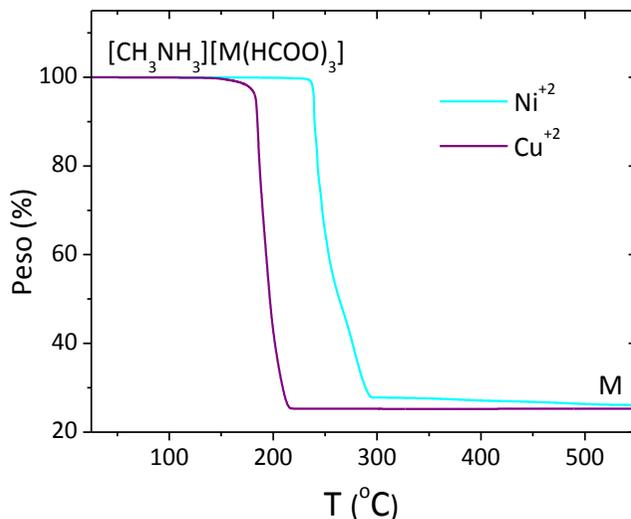


Figura 3-17 Curvas TG de los formiatos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $\text{M} = \text{Ni}^{+2}$ y Cu^{+2}

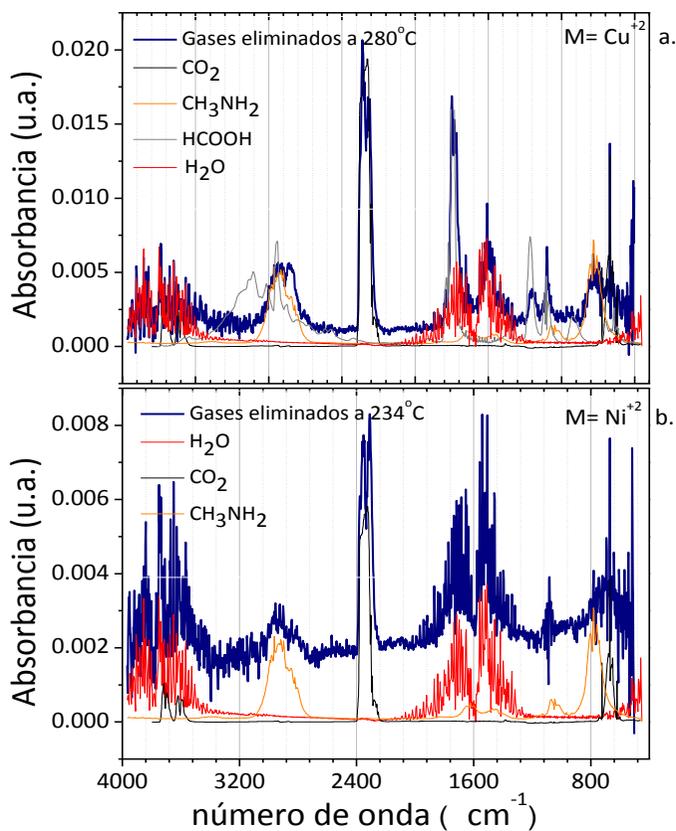


Figura 3-18 Espectro IR de gases eliminados al calentar $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ a) $\text{M} = \text{Cu}^{+2}$ hasta 280°C y b) $\text{M} = \text{Ni}^{+2}$ hasta 234°C , comparado con los espectros de sustancias patrón recogidas en la base de datos espectrales del NIST⁹

Las especies cristalinas que se obtuvieron como producto final de la descomposición de los formiatos se identificaron mediante difracción de rayos x de polvo cristalino como Cu^0 (Figura 3-19) y Ni^0 .

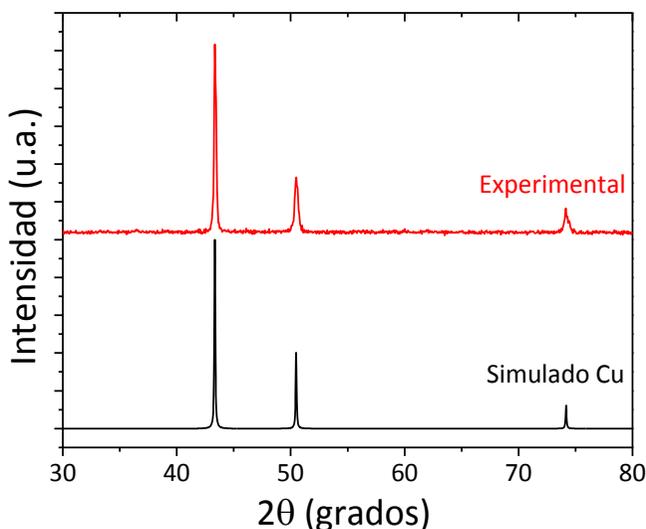
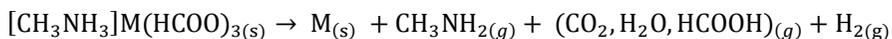


Figura 3-19 Difractograma de rayos X de polvo de la muestra obtenida tras calentar $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ hasta 600°C comparado con el simulado para Cu ^{ref.12}

El proceso de descomposición térmica de los formiatos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $\text{M} = \text{Ni}^{+2}$ y Cu^{+2} , en una sola etapa y con la reducción de M^{+2} a M^0 , difiere del observado en el caso de los formiatos de Mg^{+2} , Mn^{+2} y Zn^{+2} que transcurre a través de un intermedio cristalino $\text{M}(\text{HCOO})_2$ y en el que M^{+2} conserva su estado de oxidación durante todo el proceso.

Para intentar justificar la reducción del catión metálico, se hizo una revisión bibliográfica sobre el proceso de descomposición de otros compuestos de Ni^{+2} y Cu^{+2} que también contienen ligandos formiato¹³⁻¹⁵ ($\text{M}(\text{HCOO})_2$) y se encontró que uno de los productos de descomposición térmica de estos compuestos es el H_2 . En el caso de los híbridos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $\text{M} = \text{Ni}^{+2}$ y Cu^{+2} , la presencia de H_2 podría favorecer la reducción de los cationes metálicos.



El intervalo de temperatura en que estos formiatos se descomponen, así como los porcentajes de pérdida de peso experimental y calculado según el proceso de descomposición propuesto se recogen en la Tabla 3-7.

Tabla 3-7 Intervalos de T (°C) y porcentajes de pérdida de peso observados en las curvas TG comparados con los valores calculados para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con M= Ni⁺² y Cu⁺²

M	T (°C)	% Exp.	% Calc.
Cu ⁺²	230-290	74,7	72,4
Ni ⁺²	180-280	73,9	72,4

3.5.3 ATG de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$

La curva termogravimétrica de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ (Figura 3-20) muestra que éste formiato es estable hasta 215°C. A partir de esta temperatura se descompone en dos etapas, aunque no tan marcadas como en el caso de los formiatos de Mg⁺² y Mn⁺².

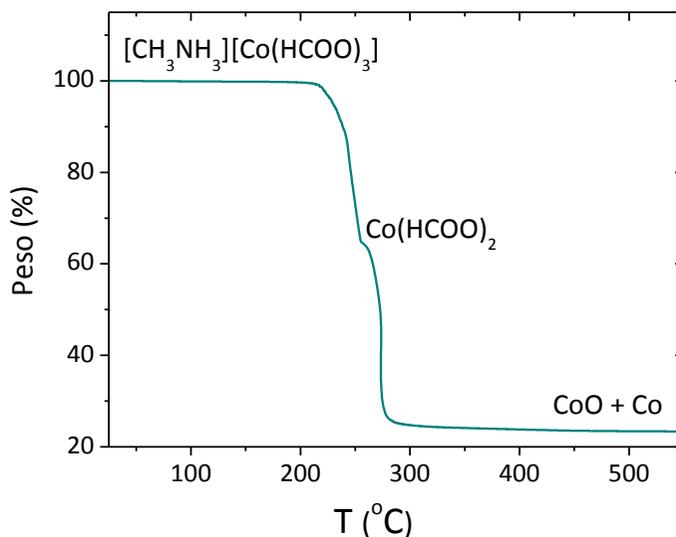


Figura 3-20 Curva termogravimétrica del formiato $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$

A modo de ejemplo, en la Figura 3-21a se presenta el espectro IR de las especies gaseosas que se eliminan al calentar el formiato $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ hasta 232°C, a esta temperatura, comprendida en el intervalo de la primera pérdida de peso se pierde CH_3NH_2 , CO_2 y H_2O . La intensidad del pico a 2340 cm^{-1} correspondiente al CO_2 , en relación con la del pico a 2900 cm^{-1} correspondiente a CH_3NH_2 , parece indicar que se está perdiendo más de un grupo formiato del *framework*, a diferencia de lo observado en los compuestos de Mg⁺², Mn⁺² y Zn⁺² (Figura 3-14a).

Por otra parte, en la Figura 3-21b se presenta el espectro IR de los gases que se eliminan tras calentar el formiato de Co^{+2} hasta 282°C , temperatura próxima a la de descomposición total del compuesto, en la que se pierde principalmente CO_2 , mezclado con trazas de H_2O y CO .

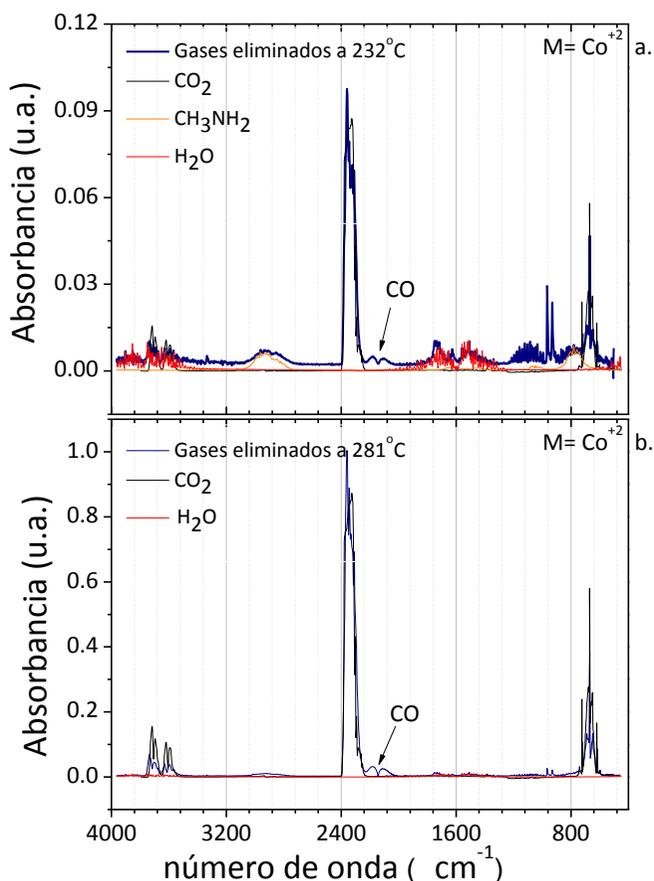


Figura 3-21 Espectros IR de gases eliminados al calentar $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ hasta a) 232°C y b) 281°C , comparado con los de sustancias patrón recogidas en la base de datos espectrales del NIST⁹

En cuanto a la especie cristalina intermedia, que se forma a unos 254°C , dada su estrecha zona de estabilidad térmica, no ha sido posible aislarla e identificarla. El residuo final del ATG, obtenido tras calentar la muestra hasta 600°C , se identificó como Co metálico, presente como fase mayoritaria, mezclado con óxido CoO (Figura 3-22). Este resultado es coherente con los productos descritos para la descomposición térmica del compuesto $\text{Co}(\text{HCOO})_2$ ^{ref.16} por lo que posiblemente el proceso de descomposición de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ también transcurra a través de este intermedio.

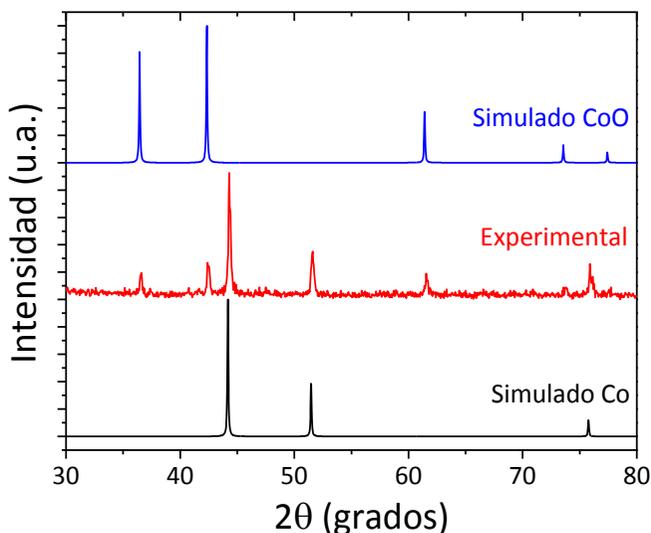
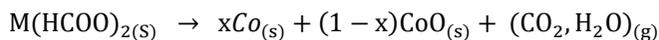
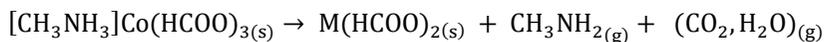


Figura 3-22 Difractograma de rayos X de polvo de la muestra sólida obtenida tras calentar $[CH_3NH_3]Co(HCOO)_3$ hasta $600^\circ C$ comparado con los difractogramas simulados para Co^{17} y CoO^{18}

En la Tabla 3-8 se presentan los intervalos de temperatura en los que se observan pérdidas de peso en la curva termogravimétrica y la comparación entre los valores de pérdida de peso experimentales y calculados según el proceso de descomposición propuesto.

Tabla 3-8 Intervalos de temperatura y porcentajes de pérdida de peso observados en la curva TG comparados con los valores calculados para $[CH_3NH_3]Co(HCOO)_3$

Primera pérdida de peso			Segunda pérdida de peso		
T ($^\circ C$)	% Exp.	% Calc.	T ($^\circ C$)	% Exp.	% Calc.
215-254	33,84	34,10	254-290	41,05	38,41

3.5.4 ATG de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$

El proceso de descomposición térmica del compuesto $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ difiere considerablemente del observado en el resto de formiatos estudiados. Su curva termogravimétrica (Figura 3-23) muestra que es un compuesto estable hasta 130°C , temperatura a partir de la cual se descompone en 4 etapas.

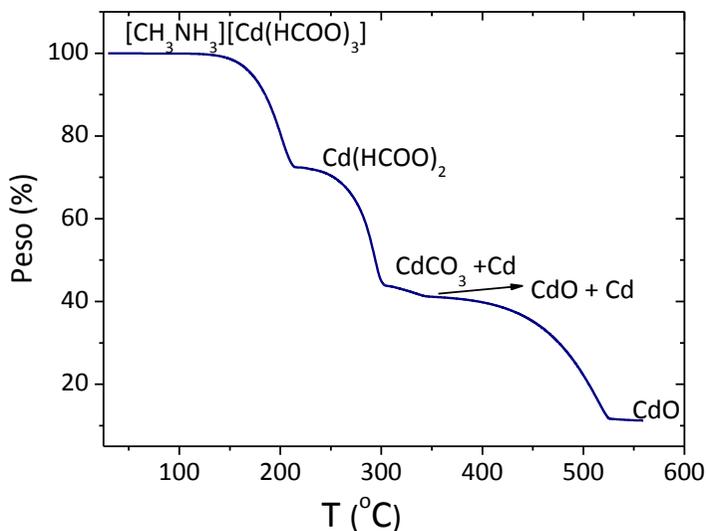


Figura 3-23 Curva termogravimétrica del formiato $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$

Según los espectros IR, los gases eliminados durante la primera etapa de descomposición térmica del formiato de Cd^{+2} (Figura 3-24a) se corresponden con CH_3NH_2 , HCOOH y CO_2 . Los de la segunda etapa de descomposición se identifican como CO_2 , CO y HCOOH (Figura 3-24b) y durante la tercera etapa se eliminan CO_2 , HCOOH y CH_3OH (Figura 3-24c).

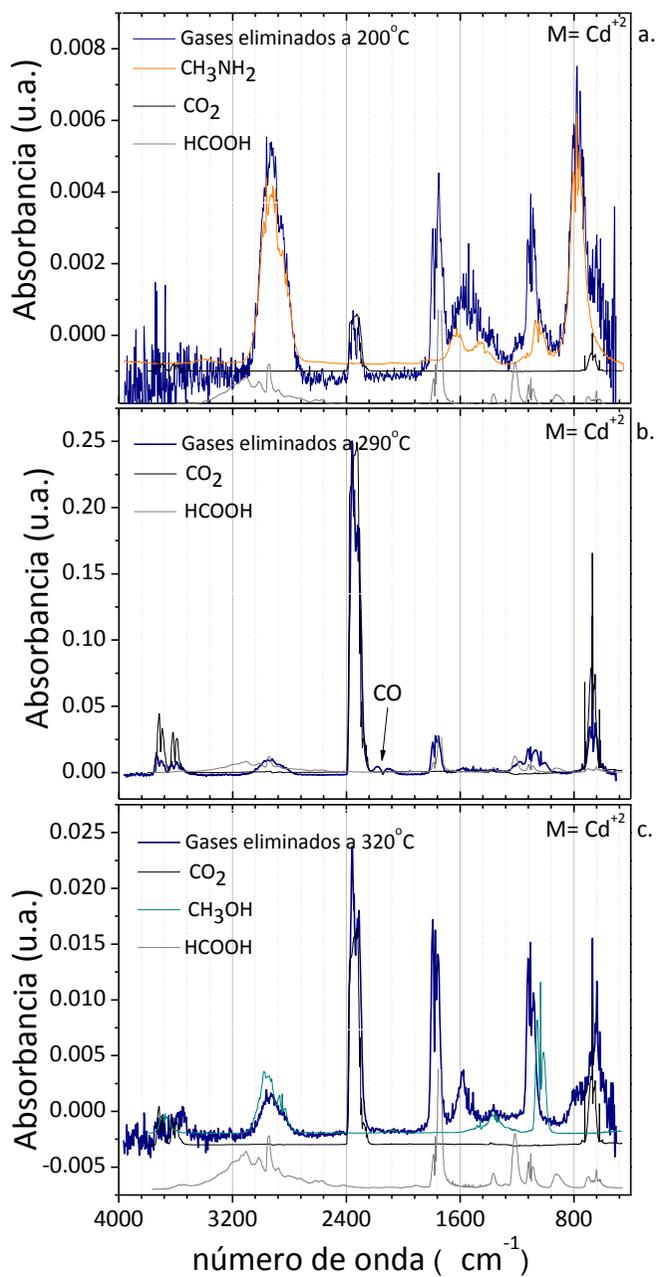


Figura 3-24 Espectros IR de gases eliminados al calentar $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ hasta a) 200°C, b) 290°C y c) 320°C, comparados con los de sustancias patrón recogidas en la base de datos espectrales del NIST⁹

Aunque la curva termogravimétrica de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ presente cuatro pérdidas de peso marcadas, las especies intermedias no son estables en un intervalo de temperatura tal que permita aislarlas y caracterizarlas mediante difracción de rayos X de polvo cristalino. Para la identificación de la primera especie intermedia, se ha comparado la curva TG de este compuesto con la de otros formiatos de Cd^{+2} , preparados y estudiados por el grupo de investigación donde se realiza la presente tesis, y que presentan aminas distintas en sus cavidades (Figura 3-25). En el caso de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$, el difractograma de rayos X de la muestra obtenida tras calentar este formiato hasta 200 °C en condiciones de atmósfera inerte, indicó que el producto era una mezcla del formiato de partida y $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$.

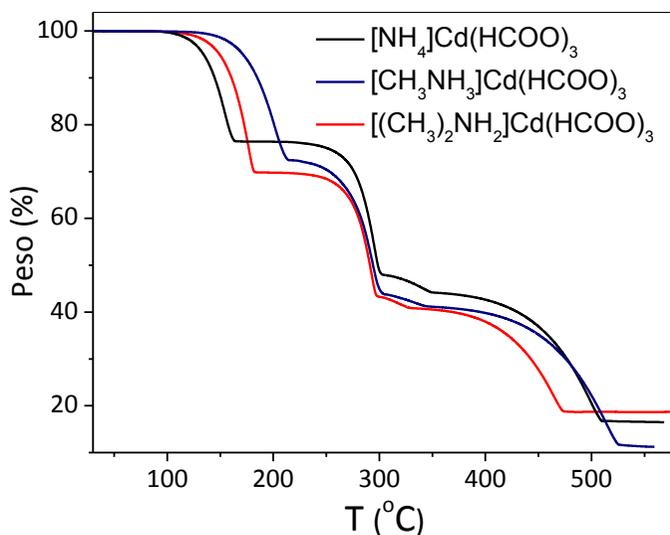
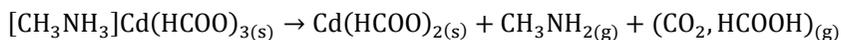
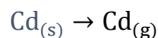


Figura 3-25 Curvas termogravimétricas de formiatos $[\text{AminaH}]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$

Los resultados indican que en la primera etapa de descomposición térmica del formiato $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ se elimina la amina de las cavidades y un grupo formiato del *framework*, en forma de HCOOH y CO_2 .



La evolución térmica de la especie $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$ ha sido previamente estudiada por el grupo de investigación de Matecka.¹⁹ Esta especie se descompone para dar CdO como producto final, pasando a través de un intermedio carbonato CdCO_3 .



El difractograma del residuo sólido obtenido tras calentar el formiato $[CH_3NH_3]Cd(HCOO)_3$ hasta $550^{\circ}C$ (Figura 3-26) indica que el producto final es una mezcla de $CdCO_3$ y CdO ; en la que la fase mayoritaria es el óxido. Este resultado es coherente con el proceso de descomposición de la especie $Cd(HCOO)_2$ descrito previamente.¹⁹

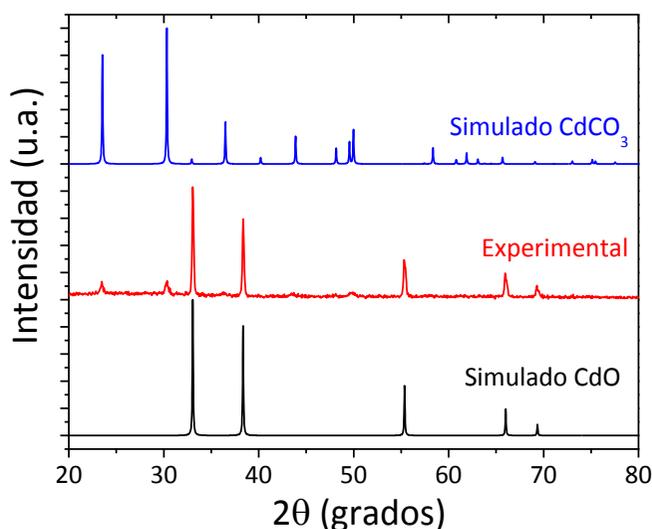


Figura 3-26 Difractograma de rayos X de polvo de la muestra sólida obtenida tras calentar $[CH_3NH_3]Cd(HCOO)_3$ hasta $600^{\circ}C$ comparado con los difractogramas simulados para CdO ²⁰ y $CdCO_3$ ²¹

En la Tabla 3-9 se resumen los resultados del análisis termogravimétrico para el formiato de Cd^{+2} , los porcentajes de pérdida de peso calculados se corresponden con el proceso de descomposición térmica propuesto

Tabla 3-9 Intervalos de temperatura y porcentajes de pérdida de peso observados en la curva TG comparados con los valores calculados para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$

etapas	T (°C)	% Exp.	% Calc.
primera	130-215	27,59	27,22
segunda	230-304	28,56	28,50
tercera	304-350	2,78	2,68
cuarta	420-527	29,44	32,57

Discusión de resultados del ATG

El análisis termogravimétrico de la familia $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$, llevado a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, indica que el compuesto con la estabilidad térmica más baja es el de Cd^{+2} (130 °C) seguido por el de Zn^{+2} (160 °C), Ni^{+2} y Mn^{+2} (180 °C), Mg^{+2} (200 °C), Co^{+2} (215 °C) y Cu^{+2} (230 °C). Los híbridos de Mg^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} y Zn^{+2} se descomponen en dos etapas, los de Ni^{+2} y Cu^{+2} lo hacen en una y el de Cd^{+2} en cuatro.

Los espectros IR muestran que cuando éstos formiatos se calientan por encima de la temperatura a la que son estables, empiezan a perder la amina que ocupa las cavidades, resultado previsible dado que éstas moléculas no están unidas covalentemente a la estructura sino a través de enlaces de hidrógeno. Al perderse la amina, el *framework*, $\text{M}(\text{HCOO})_3^-$, es inestable y se descompone mediante la eliminación de los grupos formiato, generalmente en forma de CO_2 .

En el caso de los híbridos de Mg^{+2} y Mn^{+2} , ha sido posible aislar los productos intermedios de su descomposición e identificarlos como $\text{M}(\text{HCOO})_2$ cuyas estructuras consisten en cadenas monodimensionales, M-O-M, unidas a través de ligandos formiato. Este resultado indica que los híbridos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $\text{M} = \text{Mg}^{+2}$ y Mn^{+2} , pueden emplearse como precursores en la síntesis de $\text{M}(\text{HCOOH})_2$.

Al calentar éstos formiatos metálicos hasta 600°C se obtienen los óxidos de fórmula MO, cuando el híbrido de partida contiene Mg^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} o Cd^{+2} . Éste último aparece mezclado con una impureza de $CdCO_3$. Por otra parte, si el híbrido de partida es de Cu^{+2} , Ni^{+2} o Co^{+2} , el producto final es la especie reducida M, que en el caso de Co^{+2} se obtiene junto con una impureza de CoO . En la mayoría de los casos, los difractogramas muestran picos anchos, lo cual es indicativo del pequeño tamaño de los cristales formados, posiblemente en la escala nanométrica.

El hecho de que los productos finales de la descomposición de éstos híbridos varíen en función del catión metálico parece estar estrechamente relacionado con el potencial de reducción del mismo. En un estudio realizado por R. Das²² sobre el proceso de descomposición térmica de diversos híbridos orgánico-inorgánicos, se vio que, bajo atmósfera de nitrógeno, aquellos híbridos en los que el catión presenta un potencial de reducción inferior a -0,27 V mantienen su estado de oxidación durante el proceso de descomposición térmica y dan lugar a los óxidos MO, mientras que aquellos con un potencial superior a -0,27 V se reducen fácilmente a M.

En base al valor de potencial de reducción límite determinado por R. Das, se justifican los productos finales de la descomposición térmica de los híbridos $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$, tal y como aparece representado en la Figura 3-27. En el caso del compuesto de Co^{+2} , su valor de potencial indica que es más favorable el proceso de reducción, sin embargo, al ser el potencial que está en el límite entre ambos procesos, parte del catión se mantiene como M^{+2} , dando lugar a la impureza de CoO .

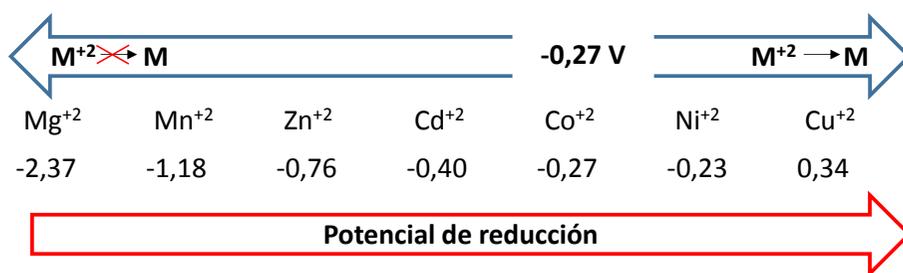


Figura 3-27 Relación entre los potenciales de reducción de los cationes metálicos y los productos de descomposición térmica²² de los híbridos $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$

3.6 Caracterización dieléctrica

Como se mencionó en el apartado de descripción estructural, en estos híbridos, los dipolos de los cationes metilamonio se ordenan cooperativamente formando planos de dipolos paralelos (en el plano ac) que apuntan hacia al eje a, sin embargo, en la estructura global dichos planos se anulan entre sí ya que a lo largo del eje b los dipolos están ordenados antiparalelamente (Figura 3-8).

Aunque estos híbridos presentan orden antiparalelo a largo alcance, se decidió estudiar su respuesta dieléctrica en función de la temperatura (100 - 350 K) y de la frecuencia ($10^2 - 10^5$ Hz), con el fin de evaluar si estas variables pueden romper el orden antiparalelo y dar lugar a una transición a una fase paraeléctrica o ferroeléctrica. Sin embargo, los resultados no muestran ninguna anomalía en los valores de la constante dieléctrica en el intervalo de temperaturas estudiado, tal y como se puede ver en la Figura 3-28, donde, a modo de ejemplo, se presentan los resultados obtenidos para las muestras de Ni^{+2} y Cu^{+2} .

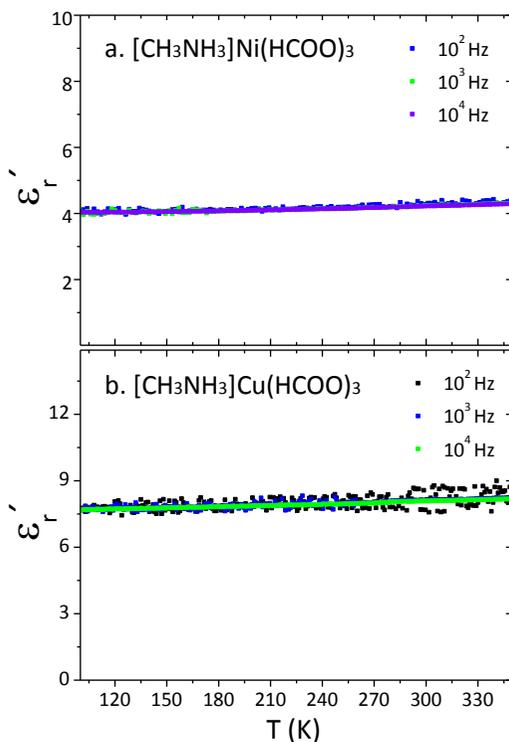


Figura 3-28 Constante dieléctrica ϵ' en función de la temperatura medida a distintas frecuencias para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con M: Ni^{+2} (a) y Cu^{+2} (b)

3.7 Caracterización magnética

Este apartado está dedicado a la caracterización magnética de los formiatos $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ en los que $M = Mn^{+2}$, Co^{+2} , Ni^{+2} y Cu^{+2} . Para este estudio se llevaron a cabo medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (χ_m vs. T) y medidas de magnetización en función del campo magnético (M vs. B). Dentro de esta familia de formiatos, el de Mn^{+2} es el único miembro cuyas propiedades magnéticas han sido estudiadas previamente.¹

Las medidas de magnetización se han realizado sobre muestras policristalinas y monocristales, empleando diferentes magnetómetros: SQUID (hasta 5 T), VSM (hasta 13 T) y de campos magnéticos pulsados altos (hasta 65 T). Los detalles experimentales y el tratamiento de los datos, aparecen recogidos en el anexo A1.5.

3.7.1 Magnetismo de $[CH_3NH_3]Mn(HCOO)_3$

$[CH_3NH_3]Mn(HCOO)_3$ se había descrito como un material ferromagnético débil con una temperatura de orden de 7,8 K y que además presenta una transición de *spin-flop* a campos magnéticos muy bajos (0,45 T para T= 2 K).¹ La transición de *spin-flop* es una transición metamagnética que tiene lugar en materiales antiferromagnéticos. El *spin-flop* se observa cuando el campo magnético aplicado, paralelo al eje de fácil magnetización, alcanza un valor crítico que hace que los *spins* se orienten perpendiculares al campo (Figura 3-29).²³

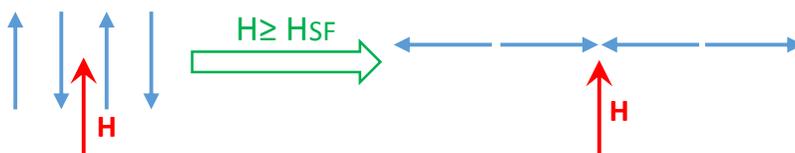


Figura 3-29 Representación simplificada del fenómeno de *spin-flop*

En el presente trabajo de investigación se ha medido la susceptibilidad magnética de una muestra policristalina (en un magnetómetro SQUID) y de un monocristal (en un magnetómetro VSM) en función de la temperatura y se ha comparado la respuesta magnética con la previamente publicada. Además, se han realizado medidas de magnetización en función del campo magnético (M vs. B) en magnetómetros VSM y de campos magnéticos pulsados.

En la Figura 3-30 se presentan los resultados de las medidas de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura, aplicando un campo magnético de 100 Oe, bajo condiciones de ZFC y FC para la muestra policristalina y el monocristal a lo largo de una de las direcciones que marcan sus caras. En dicha figura se confirma que el formiato de Mn^{2+} presenta orden magnético por debajo de 8 K. En el caso del monocristal, las curvas de ZFC y FC bifurcan al enfriar a temperaturas inferiores a la de orden magnético.

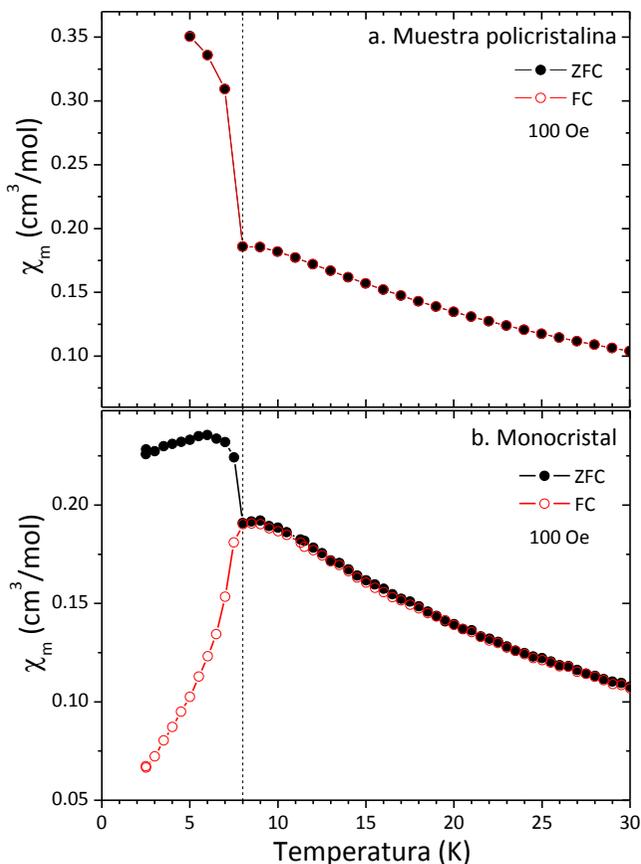


Figura 3-30 Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura medida bajo un campo de 100 Oe en condiciones de ZFC y FC para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ a) Muestra policristalina y b) Monocristal

Las medidas de $\chi_m^{-1}(T)$ entre 5 y 300 K en condiciones de FC bajo un campo de 1000 Oe se presentan en la Figura 3-31a. En el intervalo comprendido entre 20 y 300 K, la susceptibilidad magnética obedece a la ley de Curie-Weiss, con valores de la constante de Weiss de $\theta = -11,13$ K y de la constante de Curie de $C = 4,36$ cm³K/mol. El valor de $\chi_m T(T)$ a 300 K (4,19 cm³K/mol) y el valor de C son próximos a 4,375 cm³K/mol que sería el valor esperado teniendo en cuenta sólo la contribución de *spin* para un ión Mn⁺² (alto *spin*, S=5/2). El momento magnético efectivo calculado a partir de C es igual a 5,91 μ_B .

El hecho de que θ sea menor que cero indica que los iones Mn⁺² que ocupan posiciones adyacentes en la red están acoplados antiferromagnéticamente. La constante de intercambio magnético J entre dichos iones se calculó ajustando los datos experimentales (entre 10 y 300K) al modelo de series de expansión de Lines (Figura 3-31b), obteniéndose $J = -0,42$ cm⁻¹ y $g = 1,99$. El valor de J es coherente con el descrito para este compuesto¹ y aproximado al esperado para interacciones del tipo Mn-O-C-O-Mn ($J = -0,2$ a $-0,3$ cm⁻¹)^{ref.24} y el factor g obtenido a partir de este ajuste coincide con el calculado a partir de la constante de Curie.

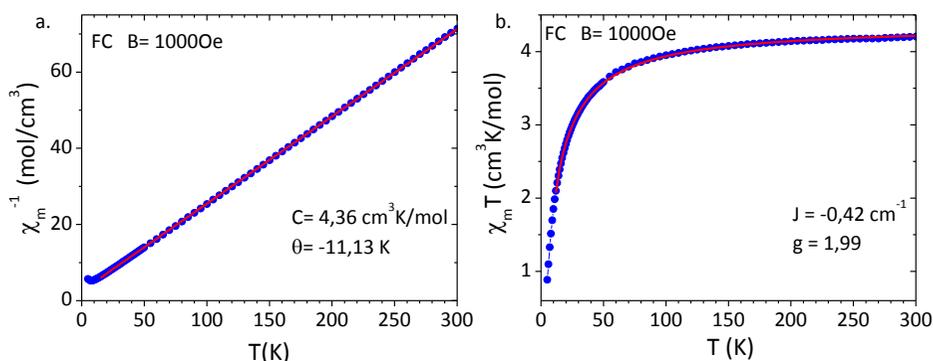


Figura 3-31 a) Variación de χ_m^{-1} con T y ajuste de la curva al modelo de Curie-Weiss y b) Variación de $\chi_m T$ con T y ajuste de la curva al modelo de Lines, para $[CH_3NH_3]Mn(HCOO)_3$ bajo un campo de 1000 Oe en condiciones de FC

La magnetización isoterma de un monocristal, medida en un magnetómetro VSM, en función del campo magnético a 2,5 K y 4,0 K (Figura 3-32) confirma la existencia de una transición de *spin-flop* a un campo de 0,6 T, tal y como pone de manifiesto la anomalía claramente observada en la curva de la Figura 3-32b.

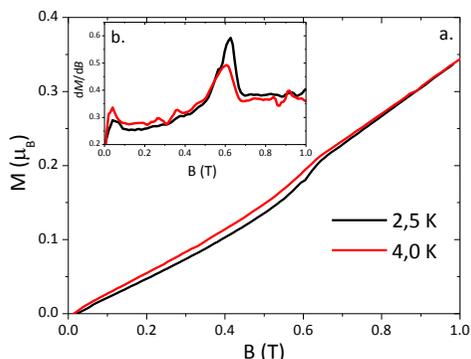


Figura 3-32 a) Evolución de la magnetización en función del campo magnético a dos temperaturas diferentes b) Derivada de la magnetización con respecto al campo magnético

Los resultados obtenidos corroboran los publicados por el grupo de investigación de Kurmoo,¹ tal y como se refleja en la Tabla 3-10.

Tabla 3-10 Resumen de los resultados obtenidos a partir de los ajustes realizados para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ comparados con los de la referencia

	Este trabajo	Referencia ¹
T_t / K	8 K	7,8 K
$C / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	4,36 ^a	4,36
θ / K	-11,13 ^a	-11,2
$\chi_m T(300\text{K}) / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	4,19	4,19
μ_{eff} / μ_B	5,91	5,91
J / cm^{-1}	-0,42 ^b	-0,44
g	1,99 ^b	2,00
Spin-flop / Tesla	0,60	0,45

- a. Obtenido de ajuste a modelo de Curie-Weiss (20-300 K, $R^2= 0,9998$)
 b. Obtenido del ajuste a modelo de Lines (10-300 K, $R^2= 0,9995$)

Como se mencionó antes, como novedad en el presente trabajo de investigación, se realizaron medidas de magnetización en función de B empleando campos magnéticos pulsados. La respuesta magnética de una muestra policristalina y de un monocristal orientado en diferentes direcciones es idéntica (Figura 3-33). A una temperatura de 4 K, la magnetización de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ aumenta de 0 a $5 \mu_B$ de forma lineal hasta que alcanza la saturación a 12,5 T, siendo esta la primera vez que se determina el valor de magnetización de saturación en este formiato.

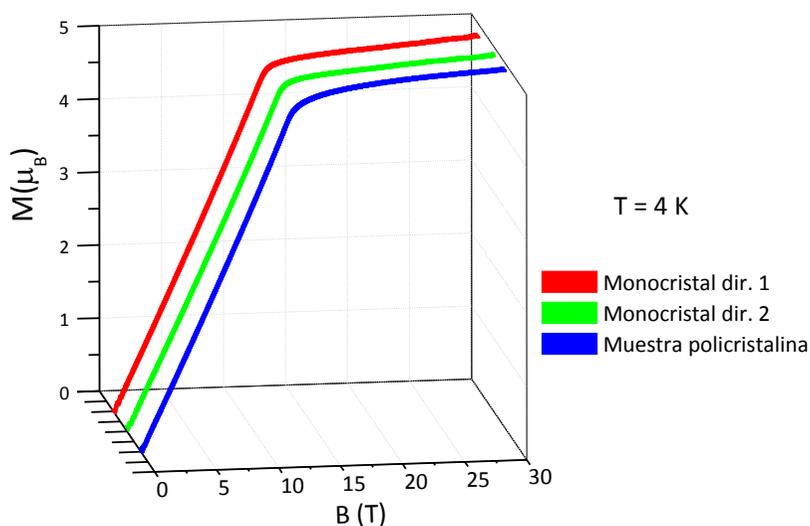


Figura 3-33 Comparación entre las diferentes curvas de magnetización obtenidas para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ en una muestra policristalina y en un monocristal orientado en diferentes direcciones aplicando campos magnéticos pulsados altos

La constante de intercambio magnético J , también se calculó empleando la teoría del campo medio:²⁹ $g\mu_B B_C = |z(2JS)|$ donde $S = 5/2$ para los iones Mn^{+2} , z es el número de vecinos más cercanos en la red (en este caso $z = 6$), $g = 1,99$ (calculada a partir de la constante de Curie) y μ_B son los magnetones de Bohr. Con esta ecuación se obtuvo un valor de J de $-0,4 \text{ cm}^{-1}$, similar al obtenido mediante el modelo de Lines.

Al estudiar la evolución de la magnetización de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ en función del campo magnético a diferentes temperaturas se observó que al calentar la muestra, el campo de saturación magnética disminuye así como el valor de la magnetización máxima. En las medidas de magnetización bajo campos pulsados no es posible detectar la transición de *spin-flop* a campos bajos observada en las medidas hechas en el VSM ya que para campos menores a 2 T la señal del magnetómetro de campos pulsados es muy ruidosa.

3.7.2 Magnetismo de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$

La magnetización de la muestra policristalina de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ se midió en un magnetómetro SQUID, incrementando la temperatura de 5 a 300 K y aplicando un campo magnético de 1000 Oe (Figura 3-34a). Por otra parte, las medidas de magnetización del monocristal, a lo largo de las direcciones [101] y [010], se realizaron en un magnetómetro VSM incrementando la temperatura de 2 a 30 K y aplicando diferentes campos magnéticos entre 250 y 1000 Oe (Figura 3-34b y c). En todos los casos, las medidas se llevaron a cabo bajo condiciones de ZFC y FC.

Las curvas de $\chi_m(T)$ indican que $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ presenta orden magnético de largo alcance por debajo de 15,7 K aproximadamente, temperatura de orden similar a la publicada para otros formiatos análogos de Co.^{5,25}

Los datos obtenidos a lo largo de la dirección [010] en condiciones de ZFC muestran valores negativos de susceptibilidad magnética a bajas temperaturas, que cambian drásticamente a valores positivos entre 5,5 y 6,6 K dependiendo del campo magnético aplicado (6,5 K a 250 Oe frente a 5,5 K a 500, 750 y 1000 Oe). El fenómeno de inversión de la magnetización observado a campos magnéticos bajos (a lo largo de las direcciones [101] y [010]) también se ha observado en otros formiatos deuterados $[(\text{CD}_3)_2\text{ND}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$ ^{ref.26} con $\text{M} = \text{Mn}^{+2}$ y Ni^{+2} . En la presente tesis dicho fenómeno se atribuye a la presencia de campos magnéticos remanentes en el imán superconductor (aproximadamente -10 Oe en el SQUID y -100 Oe en el VSM. Se pueden ver más detalles en el Apartado 3.7.3).

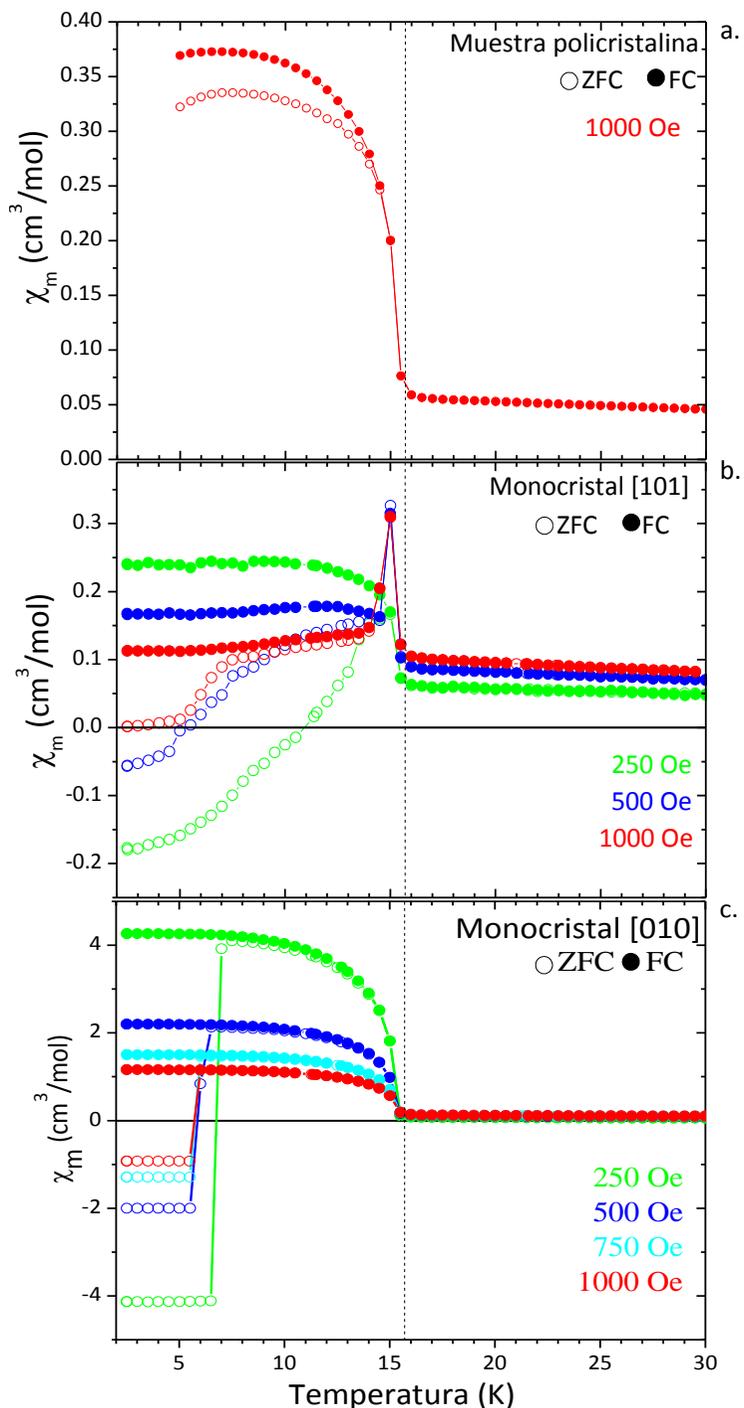


Figura 3-34 Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura medida bajo diferentes campos magnéticos en condiciones de ZFC y FC para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ a) Muestra policristalina b) Monocrystal orientado a lo largo de la dirección [101] y c) Monocrystal orientado a lo largo de la dirección [010]

Las medidas de la muestra policristalina en la zona paramagnética, indican que el formiato de Co^{+2} obedece la ley de Curie-Weiss en un intervalo comprendido entre 25 y 300 K (Figura 3-35a) con valores de la constante de Curie de $C = 3,45 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ y de la constante de Weiss de $\theta = -43,5 \text{ K}$. El hecho de que esta última sea menor que cero indica que los iones Co^{+2} que ocupan posiciones adyacentes en la red están acoplados antiferromagnéticamente. El momento magnético efectivo estimado a partir de C es de $5,23 \mu_B$.

La constante de Curie y el valor experimental de $\chi_m(T)$ a 300K ($2,96 \text{ cm}^3\text{K/mol}$) son aproximados entre sí, pero considerablemente superiores a $1,875 \text{ cm}^3\text{K/mol}$, que sería el valor esperado teniendo en cuenta solo la contribución de *spin* para un ión Co^{+2} de alto *spin* con $S=3/2$, esta diferencia posiblemente sea debida a un fuerte acoplamiento *spin*-órbita en los iones Co^{+2} .^{ref.27} Dicho acoplamiento hace que el comportamiento magnético del formiato de Co^{+2} sea más complejo que el de su análogo de Mn^{+2} , dónde el acoplamiento *spin*-órbita es nulo.

El factor g de Landé, calculado a partir de C es de $2,70$, muy próximo al obtenido a partir del ajuste de los datos experimentales de $\chi_m T(T)$ al modelo de Lines ($g = 2,69$), mostrado en la Figura 3-35b. Dicho ajuste también permitió hacer una estimación de la constante de intercambio magnético J entre los iones Co^{+2} , obteniéndose un valor de -3.5 cm^{-1} .

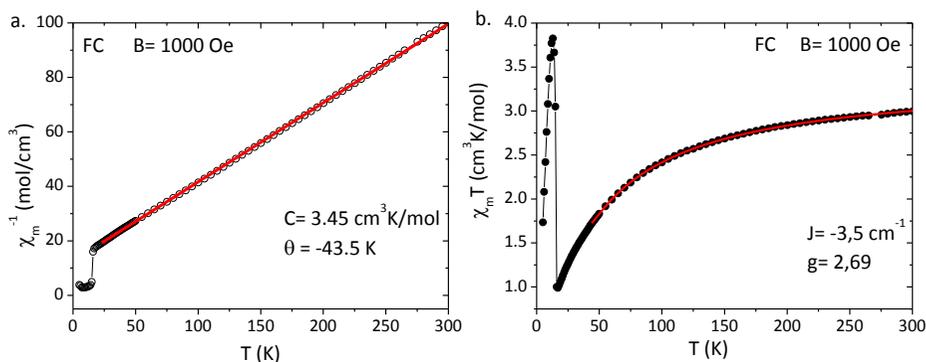


Figura 3-35 a) Variación de χ_m^{-1} con T y ajuste de la curva al modelo de Curie-Weiss y b) Variación de $\chi_m T$ con T y ajuste de la curva al modelo de Lines, para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ bajo un campo de 1000 Oe en condiciones de FC

En la Figura 3-36 se presentan las medidas de magnetización isoterma $M(B)$ en función del campo magnético, con campos de hasta 5 T. La muestra policristalina y el monocristal orientado a lo largo de la dirección [101] se estudiaron a una temperatura de 5 K mientras que a lo largo de la dirección [010] las medidas se realizaron 2,5 K.

La magnetización inicial de la muestra policristalina (Figura 3-36a2) y del monocristal orientado a lo largo de la dirección [010] (Figura 3-36c2) aumentan casi de forma lineal desde 0 hasta 5 T, mientras que cuando el campo magnético se aplica a lo largo de [101] (Figura 3-36b) aparece una anomalía magnética a un campo magnético aproximado de 2,5 T.

Los valores máximos de magnetización alcanzados a 5 T ($0,5 \mu_B$ para la muestra policristalina, $0,6 \mu_B$ para el monocristal orientado a lo largo de [101] y $1,25 \mu_B$ cuando está orientado a lo largo de [010]) son inferiores a $3 \mu_B$, que sería el valor de saturación esperado para un ión Co^{+2} teniendo en cuenta solo la contribución de *spin* ($M_S = N_A g \mu_B S$ con $S = 3/2$ para Co^{+2}).

Otro efecto interesante observado en este formiato es el de histéresis. La muestra policristalina (Figura 3-36a) muestra un ciclo de histéresis pequeño, con un campo coercitivo de 8×10^{-3} T y una magnetización remanente de $0,075 \mu_B$. Por otra parte, al medir un monocristal a lo largo de dos orientaciones, la curva de histéresis cambia considerablemente. A lo largo de la dirección [101] (Figura 3-36b) la curva, con forma de “cintura de avispa”, muestra una transición a 2,5 T aproximadamente y no presenta magnetización remanente. Mientras que, a lo largo de la dirección [010] (Figura 3-36c) el compuesto presenta un ciclo de histéresis cuadrado (casi perfecto) con un campo coercitivo de 0,4 T y una magnetización remanente de $0,19 \mu_B$.

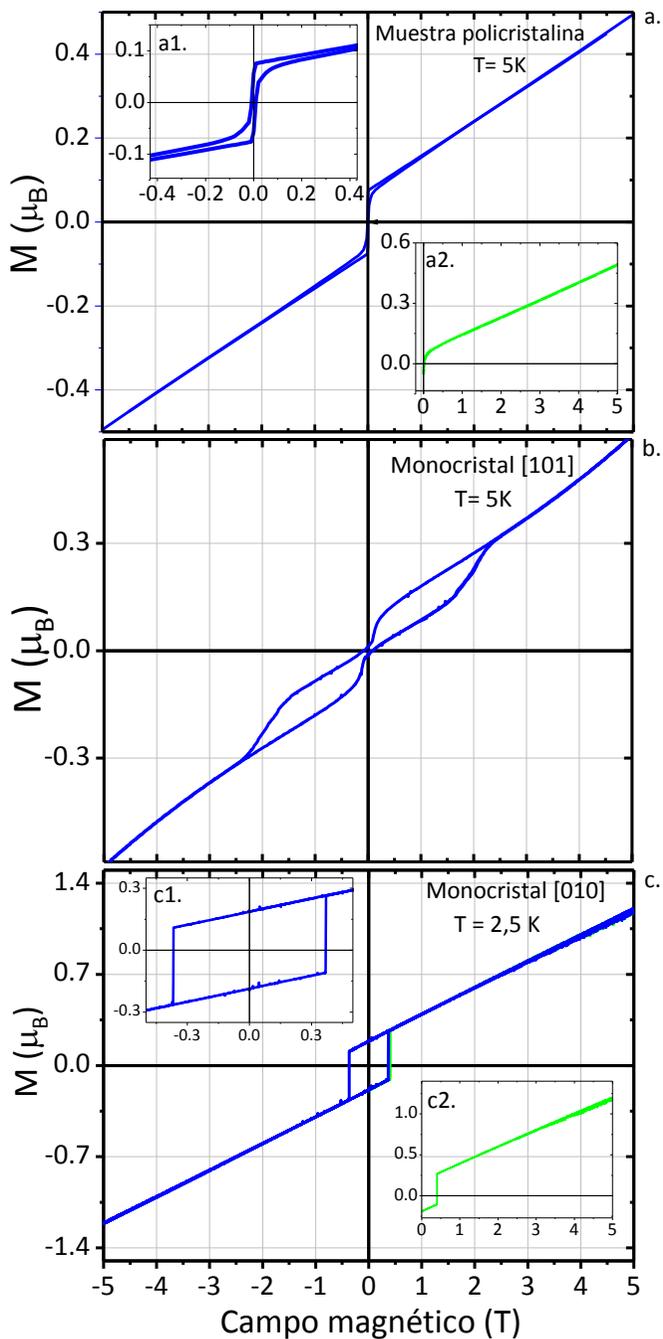


Figura 3-36 Magnetización isoterma de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ a) Muestra policristalina medida a 5 K b) Monocristal orientado a lo largo de [101], medido a 5 K y c) Monocristal orientado a lo largo de [010], medido a 2,5 K. En a1 y c1 se muestra una ampliación del ciclo a bajos campos y, en a2 y c2 se muestra la curva de magnetización inicial

La forma cuadrada del ciclo a lo largo de [010] indica que no existen dominios magnéticos a pesar del tamaño del cristal (del orden de mm) dado que la magnetización de $0,19 \mu_B$ es muy baja para que sea energéticamente favorable la formación de dominios.²⁸ Al estudiar la evolución de la histéresis observada a lo largo de [010] (Figura 3-37a) se puede ver que al calentar la muestra a temperaturas inferiores a la de orden magnético, el campo coercitivo disminuye mientras que la magnetización remanente permanece constante.

También se estudió la evolución de la anomalía magnética observada a lo largo de la dirección [101] (que a 5 K aparece a 2,5 T) en función de la temperatura. En la Figura 3-37b se puede ver que dicha anomalía se desplaza a campos magnéticos menores al aumentar la temperatura y solo aparece cuando se está magnetizando la muestra. Al retirar el campo magnético, la magnetización de la muestra disminuye de forma proporcional al campo y cae bruscamente en ausencia de campo externo ($B=0$ T).

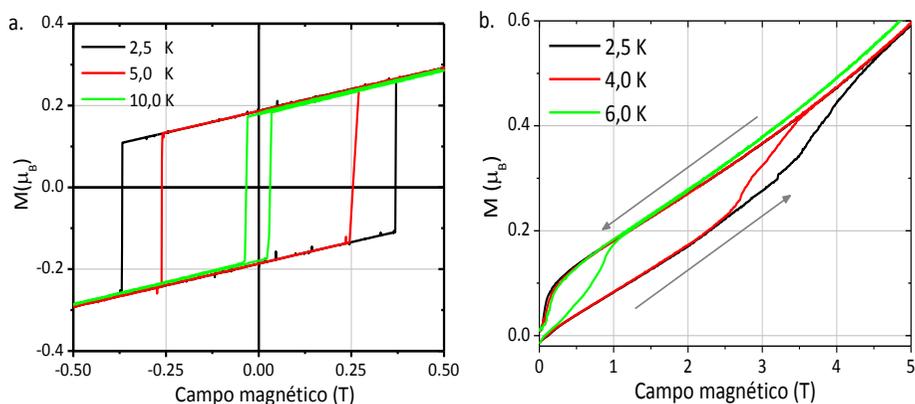


Figura 3-37 Magnetización isoterma, medida a diferentes temperaturas, de un monocristal de $[CH_3NH_3]Co(HCOO)_3$ orientado a lo largo de las direcciones a) [010] y b) [101]

En la Tabla 3-11 se presenta un resumen de los resultados de la caracterización magnética de $[CH_3NH_3]Co(HCOO)_3$ y una comparación que muestra la consistencia de los datos obtenidos con los publicados para otros formiatos análogos de Co^{+2} con estructura perovskita.

Tabla 3-11 Comparación entre los resultados obtenidos para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ (muestra policristalina $H= 1000$ Oe) y los publicados para otros formiatos $[\text{AH}]\text{Co}(\text{HCOO})_3$

	$[\text{AH}]\text{Co}(\text{HCOO})_3$		
	AH: CH_3NH_3	AH ⁵ : $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$	AH ²⁵ : $\text{C}(\text{NH}_2)_3$
T_t / K	15,7	14,9	14,2
$C / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	3,42 ^a	3,80	3,76
θ / K	-41,3 ^a	-49,4	-53,3
$\chi_m T (300\text{K}) / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	2,96	3,30	3,19
μ_{eff} / μ_B	5,23	5,52	5,49
J / cm^{-1}	-3,5 ^b	-2,3	-4,26
g	2,69 ^b	--	2,80

a. Obtenido de ajuste a modelo de Curie-Weiss (20-300 K, $R^2= 0,9997$)

b. Obtenido del ajuste a modelo de Lines (40-300 K, $R^2= 0,996$)

La caracterización magnética de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ se completó con medidas de magnetización M de un monocristal en función del campo magnético B , empleando campos magnéticos pulsados.

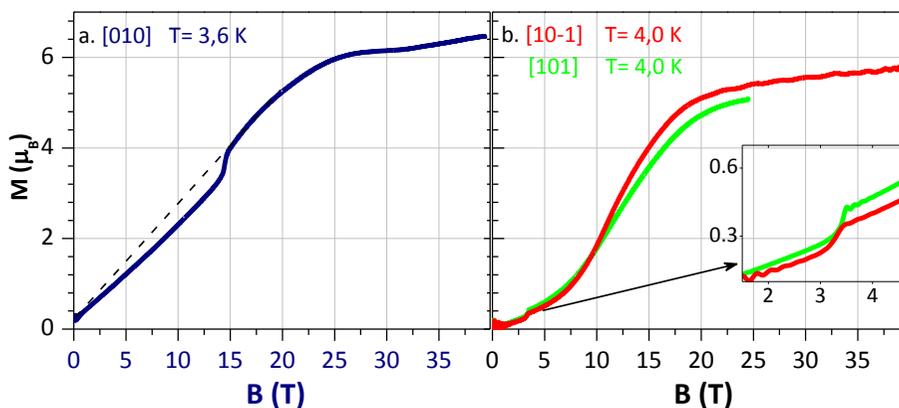


Figura 3-38 Comparación entre las diferentes curvas de magnetización obtenidas para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ a lo largo de las direcciones a) $[010]$ y b) $[101]$ y $[10-1]$

Las medidas de magnetización (M) a lo largo de las direcciones [010], [101] y [10-1] del monocristal a una temperatura aproximada de 4 K se presentan en la Figura 3-38. Las curvas obtenidas para las direcciones [101] y [10-1] prácticamente se solapan (Figura 3-38b), tal y como era de esperar dado que son dos orientaciones idénticas desde un punto de vista cristalográfico. En dichas curvas se puede ver como la magnetización aumenta rápidamente hasta que alcanza un campo magnético (B_c) a partir del cual el incremento de la magnetización es muy pequeño, ya que posiblemente a partir de B_c la magnetización es muy próxima a la de saturación.

El valor del campo crítico (B_c) depende de la orientación del cristal. Alcanza 29 T cuando se está midiendo la magnetización a lo largo de la dirección [010] a 3,6 K, mientras que si el cristal se orienta a lo largo de [101] o [10-1], a una temperatura de ~ 4 K, B_c es aproximadamente igual 23 T. Estas diferencias indican que el acoplamiento magnético de los iones Co^{+2} mediado por los grupos formiato no es igual en todas las direcciones.

Para estimar los valores de J a lo largo de diferentes orientaciones cristalinas se ha empleado la teoría del campo medio,²⁹ $g\mu_B B_C = |z(2JS)|$ con $S= 3/2$ para los iones Co^{+2} , $z= 6$ y $g= 2,70$ (calculada a partir de la constante de Curie). Con esta aproximación se obtuvo un valor de J de $-2,03 \text{ cm}^{-1}$ a lo largo de la dirección [010] y de $-1,61 \text{ cm}^{-1}$ a lo largo de las direcciones [101] y [10-1], estos valores son menores, aunque del mismo orden de magnitud del valor obtenido mediante el ajuste de Lines para la muestra policristalina ($J= -3,5 \text{ cm}^{-1}$).

En la Figura 3-38 se puede ver que la dirección de fácil magnetización, por debajo de 10 T, se corresponde con la [010] y que a lo largo de las tres direcciones medidas del cristal hay transiciones magnéticas. Al estudiar la evolución de la transición observada en la dirección [010] en función de la temperatura (Figura 3-39) se ve que, a bajas temperaturas, ésta aparece a un campo aproximado de 14,4 T y se va desplazando a campos menores al calentar, hasta que finalmente desaparece alrededor de 15 K, temperatura próxima a la de orden magnético. Esta anomalía es consistente con una transición de *spin-flop*, ya que aparece a lo largo de la dirección de fácil magnetización, y por encima de 14,4 T la curva se puede extrapolar linealmente hasta el origen (línea punteada en la Figura 3-38a). Por otra parte, a lo largo de las direcciones [101] y [10-1] la transición, que a bajas temperaturas aparece a un campo aproximado de 3,2 T (Figura 3-40), se desplaza a campos menores al aumentar la temperatura hasta 8 K. Entre 8 y 15 K aparece a un campo constante, aproximado de 0,5 T, y desaparece por encima de la temperatura de orden magnético. En este caso la transición posiblemente es debida a fenómenos de **reordenamiento del spin** y, como se verá más adelante, éste fenómeno está estrechamente relacionado con la respuesta magnetoeléctrica de este compuesto.

Los resultados de todos los experimentos llevados a cabo y la similitud entre el comportamiento observado en $[CH_3NH_3]Co(HCOO)_3$ y el descrito para otros formiatos de Co^{+2} , indican que por debajo de 15,7 K este híbrido presenta una componente ferromagnética débil a lo largo de la dirección [010] basada en interacciones antiferromagnéticas con canteo de *spin* (interacción de *Dzyaloshinskii-Moriya*), tal y como demuestra su ciclo de histéresis cuadrado. El ángulo de canteo α a lo largo de esta dirección, de $4,59^\circ$, se ha podido determinar gracias a la relación existente entre los valores de magnetización remanente y de saturación ($\text{sen } \alpha = M_R/M_S$) esta última calculada.

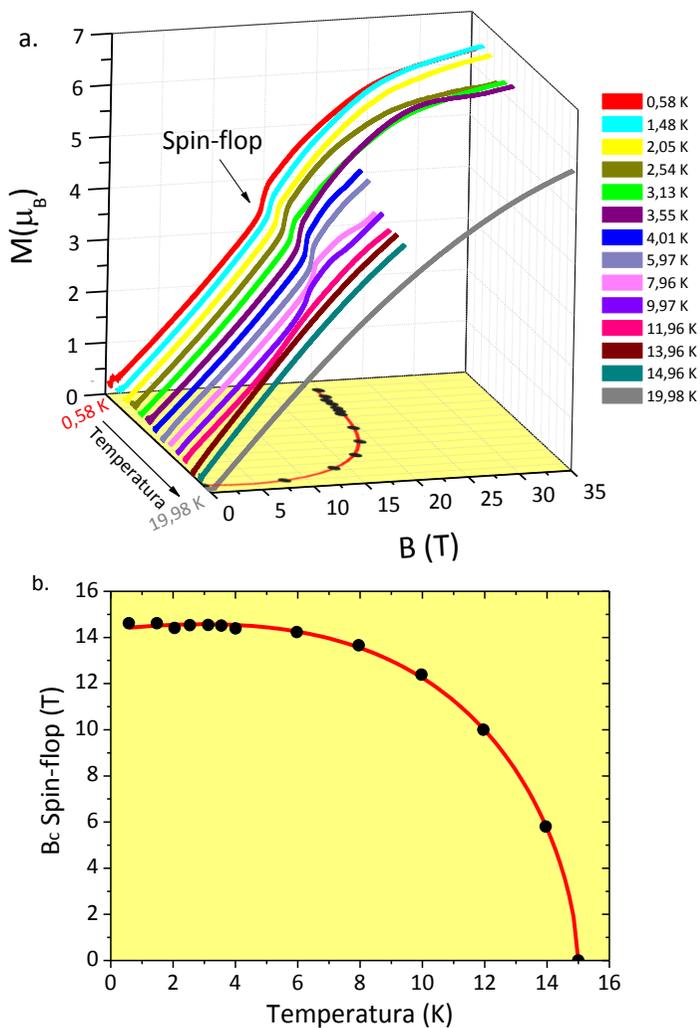


Figura 3-39 a) Evolución de la magnetización en función del campo magnético a lo largo de la dirección [010] a diferentes temperaturas donde se puede ver una transición de *spin-flop* (en esta figura el eje de la temperatura no está a escala) b) Evolución de la transición de *spin-flop* en función de la temperatura

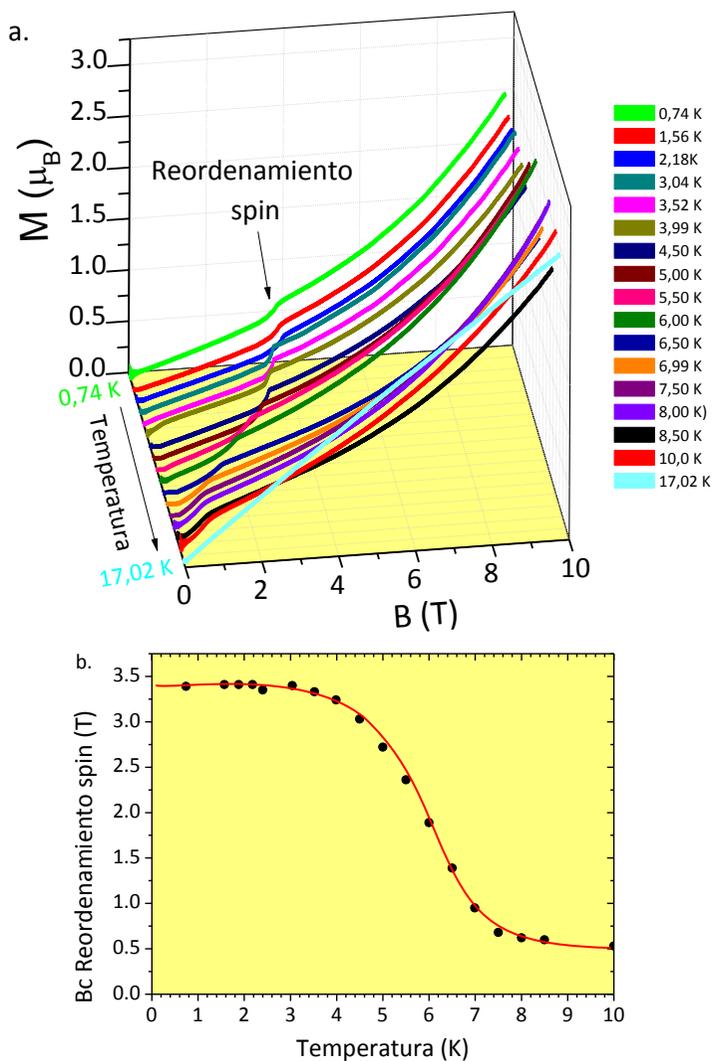


Figura 3-40 a) Evolución de la magnetización en función del campo magnético a lo largo de la dirección [101] a diferentes temperaturas, se puede ver una transición posiblemente debida a un fenómeno de reordenamiento de *spin* (en esta figura el eje de la temperatura no está a escala) b) Evolución del reordenamiento de *spin* en función de la temperatura

En base a los resultados se proponen los diagramas de fase representados en la Figura 3-41. El límite entre las fases ferromagnética débil y de *spin-flop* a lo largo de la dirección [010] (Figura 3-41a), y entre las fases antiferromagnética y de reordenamiento de *spin* a lo largo de las direcciones [101] y [10-1] (Figura 3-41b) viene determinado por los valores de campos magnéticos críticos a los que se observaron las transiciones magnéticas. Por otra parte, el límite entre las fases de *spin-flop* y paramagnética a lo largo de [010] y de reordenamiento de los *spins* y paramagnética a lo largo de [101] y [10-1], lo marcan los valores de campo magnético (B_c) a los que la muestra prácticamente satura.

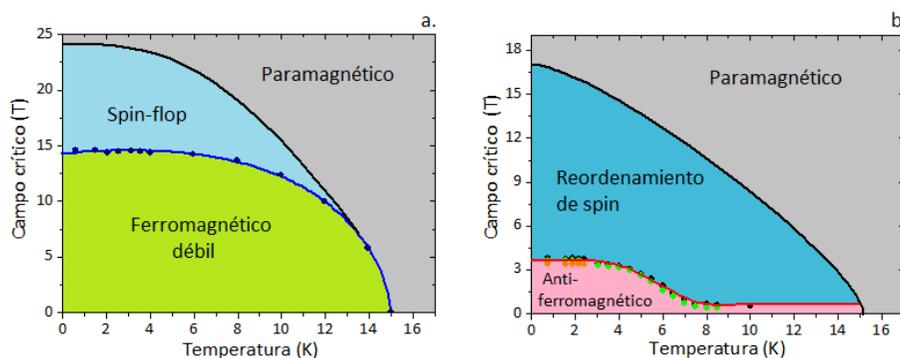


Figura 3-41 Diagrama de fases magnéticas para $[CH_3NH_3]Co(HCOO)_3$ determinado a lo largo de las direcciones a) [010] y b) [101] y [10-1]

Medidas de acoplamiento magnetoeléctrico

Se llevaron a cabo medidas de acoplamiento magnetoeléctrico empleando el magnetómetro de campos pulsados (los detalles experimentales se presentan en el anexo A1.6).

En la Figura 3-42 se presentan las medidas del cambio en la polarización eléctrica (ΔP) a lo largo de la dirección [101] realizadas aplicando pulsos magnéticos de 10 T a lo largo de la misma dirección, a diferentes temperaturas. Como se puede ver en dicha figura, el valor máximo de polarización ($0,28 \mu C/cm^2$) lo presenta el compuesto a 2,8 K. Además, se observa que a partir de un campo crítico (4 T para $T= 3$ K) la polarización en el material se suprime. Al aumentar la temperatura, el campo magnético necesario para producir un cambio en la polarización es menor (1 T para 7 K). Cuando se aplica el campo magnético a lo largo de la dirección [10-1] y se mide la polarización a lo largo [101] el resultado es muy similar.

El cambio en los valores de polarización a lo largo de las direcciones [101] y [10-1], perpendiculares al eje de fácil magnetización ([010]), parece estar relacionado con el fenómeno de reordenamiento de *spin* observado a lo largo de estas mismas direcciones en las medidas de magnetización en función del campo magnético (Figura 3-40). Dicho resultado se puede explicar en base a un efecto dipolar inducido por una modificación en el **sistema de enlaces de hidrógeno**, establecidos entre el catión metilamonio y el *framework*, dado que éste último puede sufrir distorsiones debidas al fenómeno de reordenamiento de los *spins*.

Los pocos ejemplos de perovskitas híbridas con acoplamiento magnetoeléctrico tienen en común que el mecanismo que permite el acoplamiento entre sus propiedades dieléctricas y magnéticas parece estar siempre relacionado con los enlaces de hidrógeno formados entre el cation alquilamonio y el *framework* (como se mencionó en la introducción de esta tesis, Capítulo 1).

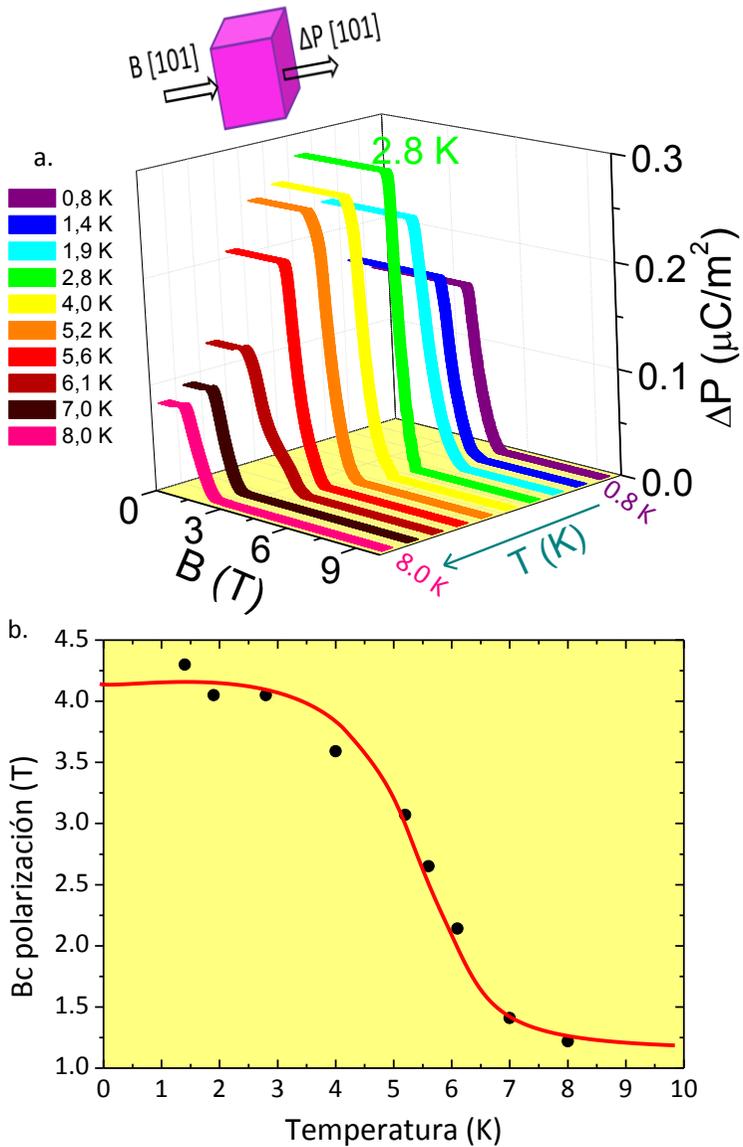


Figura 3-42 Evolución de ΔP a lo largo de $[101]$ con el campo magnético (aplicado a lo largo de $[101]$) a diferentes temperaturas (en esta figura el eje de la temperatura no está a escala) b) Evolución del campo crítico (B_c) al que se observa cambio en ΔP en función de la temperatura

En la Figura 3-43 se presenta la variación de la corriente magnetoeléctrica, medida en la dirección $[101]$, cuando se aplican campos magnéticos de ± 10 T a lo largo de $[10-1]$ a una temperatura de 3,20 K. En esta figura se puede ver que el signo de la corriente magnetoeléctrica se puede modificar dependiendo del historial de pulsos magnéticos: si se aplican dos pulsos magnéticos consecutivos de signo opuesto (+10 T, -10 T), la corriente magnetoeléctrica resultante es “negativa” (línea roja), mientras que si dichos pulsos son del mismo signo (+10 T, +10 T), la corriente magnetoeléctrica resultante cambia a “positiva” (línea azul). Este tipo de comportamiento, donde la dirección de P depende del signo del pulso magnético aplicado y del signo de los pulsos previos es un comportamiento peculiar que hasta el momento solo se había observado en el híbrido $CuCl_2 \cdot 2DMSO$ (DMSO: dimetilsulfoxido)³⁰ y que se asoció a la existencia de un ciclo ferroeléctrico.

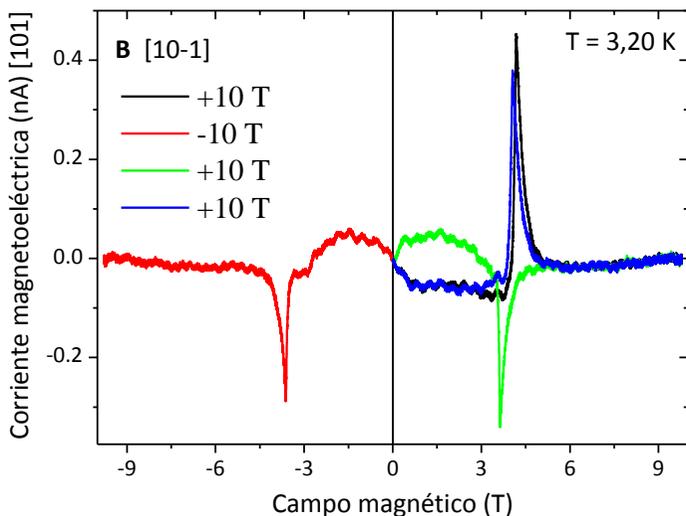


Figura 3-43 Corriente magnetoeléctrica a lo largo de $[101]$ obtenida al aplicar campos magnéticos de ± 10 T a lo largo de $[10-1]$ a 3,20 K

Los resultados de la caracterización magnética y magnetoeléctrica permiten concluir que $[CH_3NH_3]Co(HCOO)_3$ es uno de los pocos ejemplos de **formiato con estructura perovskita** en el que se ha demostrado que la aplicación de campos magnéticos induce un reordenamiento de los *spins* que a su vez da lugar a una polarización eléctrica neta a lo largo de las direcciones [101] y [10-1], es decir, en $[CH_3NH_3]Co(HCOO)_3$ se ha encontrado un comportamiento **multiferroico magnetoeléctrico** inducido magnéticamente (Figura 3-44).

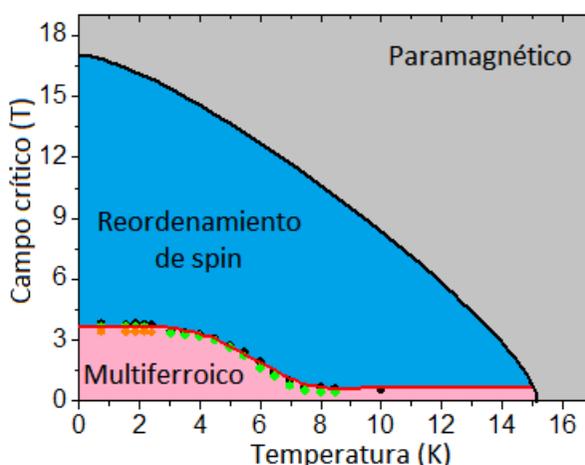


Figura 3-44 Diagrama de fases para $[CH_3NH_3]Co(HCOO)_3$ propuesto para las direcciones [101] y [10-1]

3.7.3 Magnetismo de $[CH_3NH_3]Ni(HCOO)_3$

En el caso del formiato de Ni^{+2} , el comportamiento magnético también se ha estudiado en una muestra policristalina y en un monocristal orientado a lo largo de las direcciones [010], [101] y [10-1], dicha respuesta se ha medido en función de la temperatura, empleando un magnetómetro SQUID y en función del campo magnético, empleando el SQUID y un magnetómetro de campos pulsados.

En la Figura 3-45 se presentan los resultados de las medidas de magnetización, en función de la temperatura. Dichas medidas se realizaron bajo condiciones de ZFC y FC, aplicando campos magnéticos de 100 y 1000 Oe e incrementando la temperatura, entre 5 y 300 K en el caso de la muestra policristalina, y entre 5 y 50 K para el monocristal.

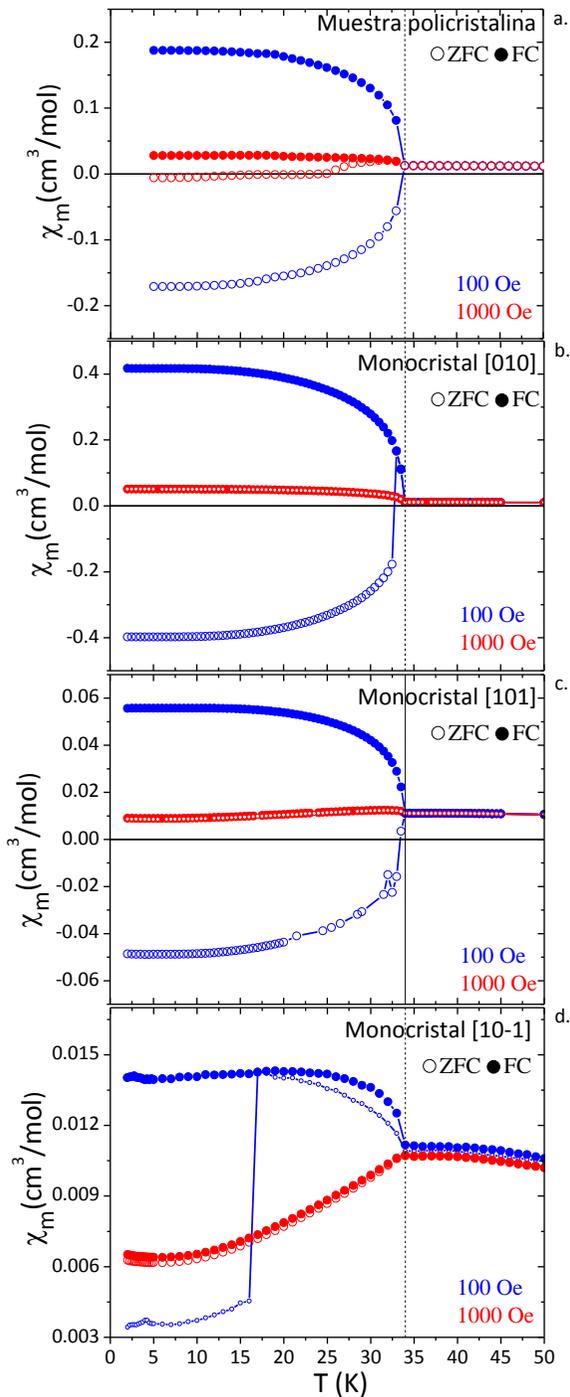


Figura 3-45 Susceptibilidad magnética en función de la temperatura bajo diferentes campos magnéticos en condiciones de ZFC y FC para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$ a) Muestra policristalina y monocrystal orientado a lo largo de las direcciones b) [010] c) [101] y d) [10-1]

Las curvas de $\chi_m(T)$ indican que $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$ presenta orden magnético de largo alcance por debajo de 34 K aproximadamente, temperatura de orden similar a la descrita para otros formiatos análogos de Ni^{+2} . ref.5,25

Al comparar las curvas obtenidas bajo condiciones de FC (Figura 3-45a-d), se puede ver que los valores más altos de susceptibilidad magnética se alcanzan a lo largo de la dirección [010].

En la muestra policristalina y en el monocristal orientado a lo largo de las direcciones [010] y [101], cuando el campo aplicado es de 100 Oe, las curvas de ZFC y FC bifurcan por debajo de la temperatura de orden magnético y lo hacen de forma simétrica. En este mismo intervalo de temperatura, la curva de ZFC presenta valores negativos de susceptibilidad magnética, efecto similar al observado en el formiato de Co^{+2} .

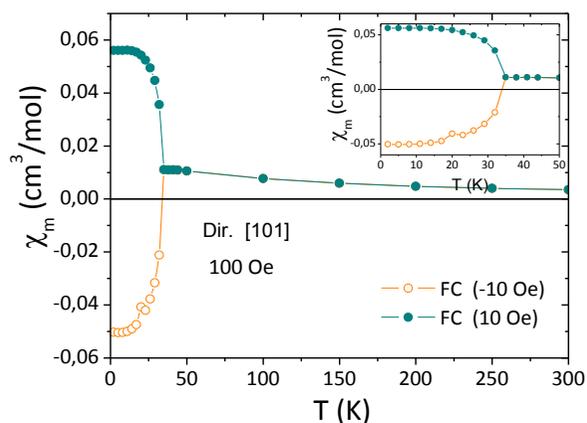


Figura 3-46 Respuesta magnética del monocristal de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$ orientado en la dirección [101], enfriando con campos de ± 10 Oe y midiendo bajo un campo de 100 Oe

Dado que el fenómeno de magnetización inversa es mucho más marcado para el compuesto de Ni^{+2} que para el de Co^{+2} , se realizaron medidas adicionales de susceptibilidad magnética sobre un monocristal orientado en la dirección [101] en condiciones de FC, aplicando campos de ± 10 Oe (Figura 3-46), con el fin de confirmar el origen de dicho fenómeno. Para la primera medida se enfrió la muestra en presencia de un campo magnético de +10 Oe, una vez alcanzada la temperatura mínima, se aplicó un campo de 100 Oe y se recogieron los datos en función de la temperatura. En estas condiciones, tal y como se esperaba, no se observa magnetización inversa, mientras que si el campo aplicado durante el enfriamiento es de -10 Oe, los valores de $\chi_m(T)$ son negativos a temperaturas inferiores a la de orden magnético.

Este resultado indica que pequeños campos magnéticos como los que pueden estar retenidos en el imán superconductor del magnetómetro son suficientes para magnetizar la muestra. Es sabido que el campo magnético retenido en el magnetómetro SQUID es de aproximadamente -10 Oe mientras que en el VSM puede alcanzar los -100 Oe.

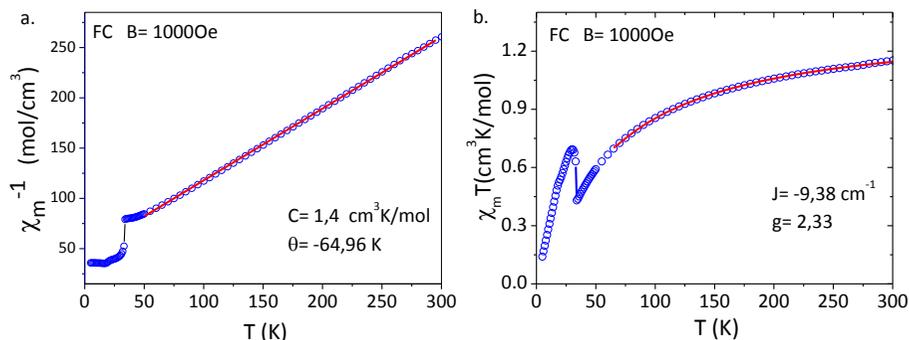


Figura 3-47 a) Variación de χ_m^{-1} con T y ajuste de la curva al modelo de Curie-Weiss b) Variación de $\chi_m T$ con T y ajuste de la curva al modelo de Lines, para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$ bajo un campo de 1000 Oe en condiciones de FC

Un análisis de los datos recogidos en la zona paramagnética de la muestra policristalina indica que la susceptibilidad magnética obedece la ley de Curie-Weiss (Figura 3-47a) entre 50 K y 300 K, con valores de la constante de Curie de $C = 1,4 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ y de la constante de Weiss de $\theta = -64,96 \text{ K}$. El momento magnético efectivo estimado a partir de C es de $\mu_{\text{eff}} = 3,35 \mu_B$.

Los valores de la constante de Curie ($1,4 \text{ cm}^3\text{K/mol}$) y de $\chi_m T$ (300 K, $1,15 \text{ cm}^3\text{K/mol}$) son aproximados al valor de $1 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ que sería el esperado para un ión Ni^{+2} teniendo en cuenta solo la contribución de *spin*. El valor de la constante de Weiss indica la presencia de acoplamiento antiferromagnético entre los iones Ni^{+2} .

Mediante el ajuste de los datos experimentales de la curva $\chi_m T(T)$, entre 65 y 300 K, al modelo de series de expansión de alta temperatura de Lines (Figura 3-47b), se obtuvo un valor de $-9,38 \text{ cm}^{-1}$ para la constante de intercambio magnético J y de 2,33 para el factor g de Landé. Dicho factor también se calculó a partir de la constante de Curie obteniéndose un valor muy aproximado de 2,36.

En la Figura 3-48 se presentan las medidas de magnetización isoterma $M(B)$ de las muestras de $[CH_3NH_3]Ni(HCOO)_3$, realizadas en función del campo magnético, con campos comprendidos entre 0 y 5 T. La muestra policristalina se midió a una temperatura de 5 K y el monocristal a 2 K.

La magnetización inicial de la muestra policristalina y del monocristal, orientado en las direcciones $[101]$ y $[10-1]$ (Figura 3-48 a2,c2 y d2), aumenta de forma ligeramente exponencial desde 0 a 5 T, alcanzando valores máximos comprendidos entre 0,07 y 0,09 μ_B . Por otra parte, a lo largo de la dirección $[010]$ (Figura 3-48b2), la magnetización presenta valores negativos cuando el campo aplicado es inferior a 0,05 T, a dicho campo magnético, la magnetización da un salto a valores positivos y, a partir de este, aumenta de forma lineal hasta alcanzar 1 μ_B a 5 T.

Se observan ciclos de histéresis en la muestra policristalina y en el monocristal orientado a lo largo de las direcciones $[010]$ y $[101]$. El ciclo de la muestra policristalina (Figura 3-48a) presenta $H_c = 0,17$ T y $M_R = 0,004$ μ_B , el del monocristal orientado a lo largo de $[101]$ (Figura 3-48c) presenta $H_c = 0,11$ T y $M_R = 0,001$ μ_B , y el del monocristal orientado en $[010]$, (Figura 3-48b) presenta $H_c = 0,15$ T y $M_R = 0,07$ μ_B . Este último, al igual que en el caso del híbrido de Co^{+2} , es un ciclo cuadrado indicativo de la ausencia de dominios magnéticos en estos materiales.

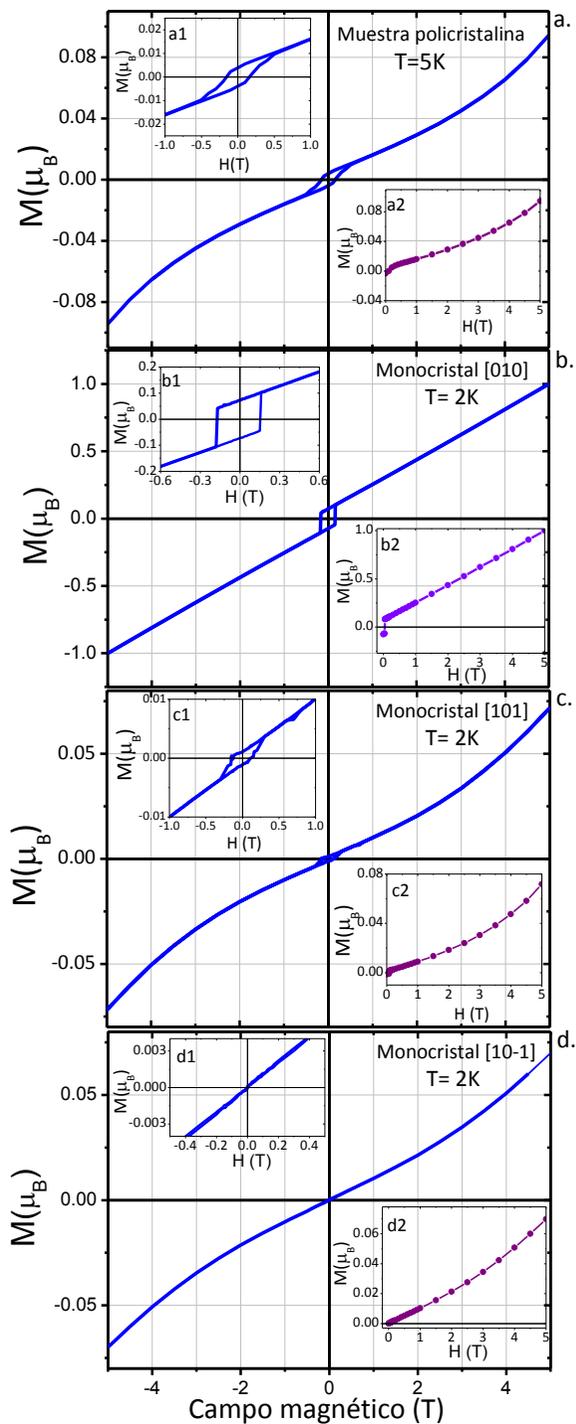


Figura 3-48 Magnetización isoterma de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$ a) Muestra policristalina medida a 5 K y Monocrystal orientado a lo largo de b) [010], c) [101] y d) [10-1], medido a 2 K

En la Tabla 3-12 se resumen los resultados obtenidos para el formiato $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$. Dichos resultados son coherentes con los descritos para otros formiatos análogos de Ni^{+2} con estructura perovskita y fórmula $[\text{AH}]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$ con AH: $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ o $\text{C}(\text{NH}_2)_3$.

Tabla 3-12 Comparación entre los resultados obtenidos para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$ (B= 1000 Oe) comparados con los descritos para otros formiatos $[\text{AH}]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$

	$[\text{AH}]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$		
	AH: CH_3NH_3	AH ⁵ : $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$	AH ²⁵ : $\text{C}(\text{NH}_2)_3$
T_i / K	34	35	34,2
$C / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	1,40 ^a	1,27	1,53
θ / K	-64,96 ^a	-55,78	-71,7
$\chi_m T (300\text{K}) / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	1,15	1,03	1,24
μ_{eff} / μ_B	3,35	3,19	3,50
J / cm^{-1}	-9,38 ^b	-4,85	-10,5
G	2,33	--	2,44

- a. Obtenido de ajuste a modelo de Curie-Weiss (50-300 K, $R^2= 0,9997$)
 b. Obtenido del ajuste a modelo de Lines (65-300 K, $R^2= 0,996$)

La caracterización magnética de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$ se completó con medidas de magnetización M en función del campo magnético B, empleando **campos magnéticos pulsados**.

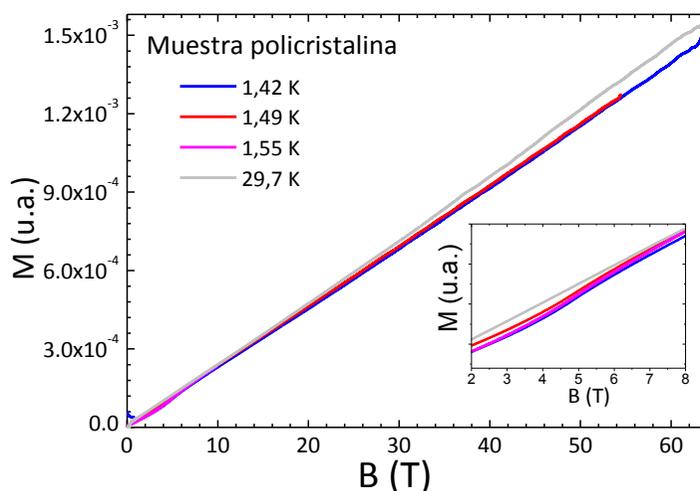


Figura 3-49 Magnetización de una muestra policristalina de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$ en función del campo magnético. Datos obtenidos aplicando campos pulsados altos

La respuesta de la magnetización en función del campo para la muestra policristalina se puede ver en la Figura 3-49. La magnetización aumenta con el campo magnético y no se aprecia saturación aunque el pulso aplicado sea de 65 T. Este resultado confirma que el acoplamiento entre los iones Ni^{+2} es muy fuerte, tal y como indicaba el valor de la constante de intercambio magnético J , de $-9,38 \text{ cm}^{-1}$. En esta gráfica también se puede ver que a un campo aproximado de 5 T hay una anomalía magnética que da lugar a una concavidad en la curva de magnetización (“inset” de la Figura 3-49).

Al medir un monocristal, orientado a lo largo de la dirección de fácil magnetización, [010], se observa un efecto similar: la muestra no satura bajo campos pulsados altos y a campos bajos se observa una transición de *spin-flop* a 5 T (Figura 3-50 b-c). Por otra parte, al intentar medir el monocristal a lo largo de las otras dos direcciones, [101] y [10-1], la magnetización obtenida es baja y presenta mucho ruido.

Para estudiar la evolución con la temperatura de la transición de *spin-flop*, observada en la muestra policristalina y en el monocristal orientado a lo largo de [010], se realizaron medidas de magnetización a diferentes temperaturas, aplicando pulsos de 10 T. Dichas medidas muestran que para temperaturas inferiores a la de orden magnético, el *spin-flop* aparece siempre a un campo de 5 T. Este efecto se ve con mayor claridad en la representación de la primera derivada de la magnetización en función del campo (Figura 3-50a y c) donde la transición aparece como un pico cuya intensidad disminuye al aumentar la temperatura. La respuesta magnética del híbrido de Ni^{+2} difiere de la observada en el formiato de Co^{+2} (Figura 3-40), en el cual se apreciaba un desplazamiento del campo magnético en el que se produce la transición de *spin-flop* en función de la temperatura.

Los resultados de todos los experimentos llevados a cabo y la similitud entre el comportamiento observado en $[CH_3NH_3]Ni(HCOO)_3$ y el descrito para otros formiatos de Ni^{+2} , indican que por debajo de 34 K este híbrido presenta una componente ferromagnética débil a lo largo de la dirección [010] basada en interacciones antiferromagnéticas con canteo de *spin* (interacción de *Dzyaloshinskii-Moriya*). El ángulo de canteo α calculado a lo largo de esta dirección de 2° .

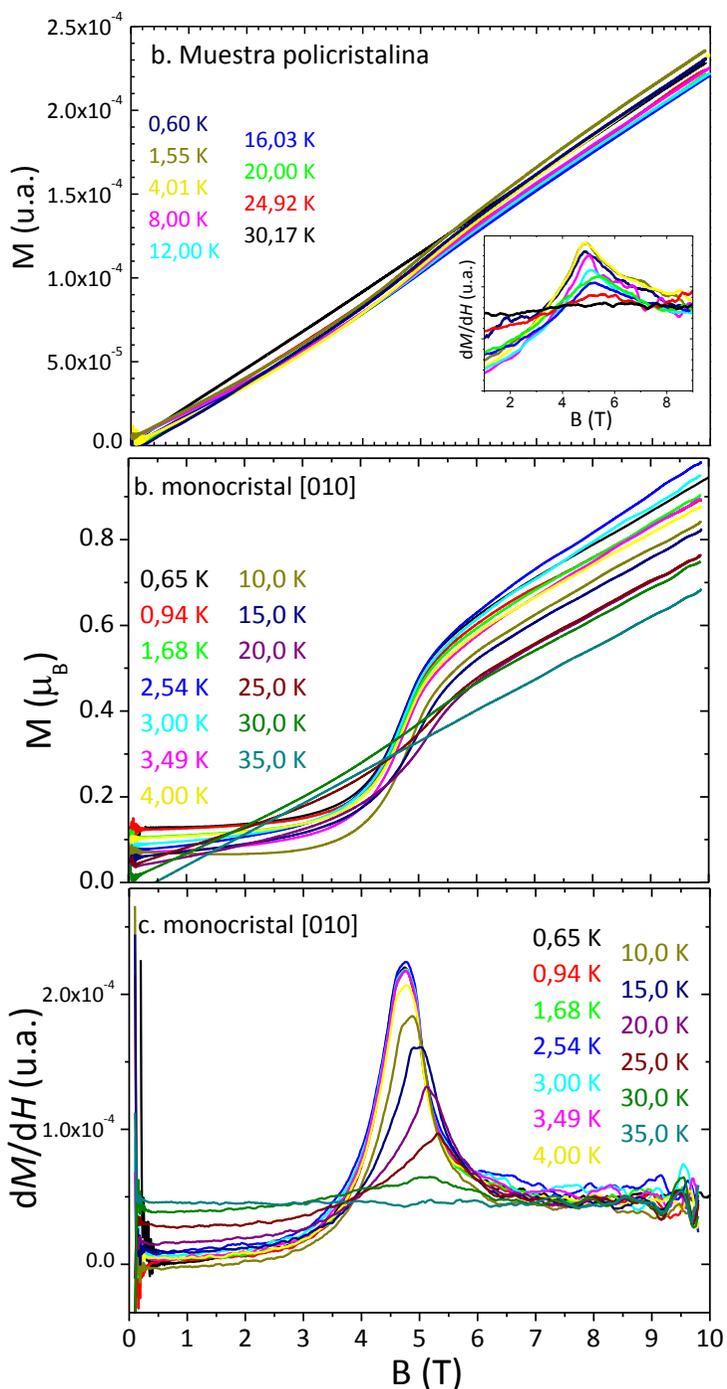


Figura 3-50 Magnetización de a) muestra policristalina y b) monocristal, orientado a lo largo de [010], de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$ en función del campo magnético.

3.7.4 Magnetismo de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$

El último formiato de metilamonio estudiado en esta tesis doctoral fue el $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$. En este compuesto se midió la susceptibilidad magnética de una muestra policristalina y de un monocristal orientado en la dirección [010] y en una de las direcciones perpendiculares a ésta. La respuesta magnética del híbrido se ha estudiado en función de la temperatura, empleando un magnetómetro SQUID bajo condiciones de ZFC y FC, aplicando campos magnéticos de 1000 Oe (2-300 K para la muestra policristalina y 2-150 K para el monocristal) y 100 Oe (5-300 K para la muestra policristalina y 2-150 K para el monocristal), y en función del campo magnético, empleando el SQUID y un magnetómetro de campos pulsados.

La curva de susceptibilidad magnética de la muestra policristalina (Figura 3-51a) muestra tres transiciones magnéticas, la primera aparece en forma de pico ancho con un máximo en torno a los 45 K, la segunda se aprecia como un incremento de $\chi_m(T)$ a 35 K, en el que las curvas de ZFC y FC bifurcan, y la tercera como otro incremento alrededor de 4 K, donde las curvas vuelven a converger. En el caso del monocristal, a lo largo de las dos direcciones medidas (Figura 3-51b-c) se observan dos transiciones, a 45 K y a 5 K, y las curvas de ZFC y FC convergen en todo el intervalo de medida. Estos resultados indican que en esta muestra la respuesta magnética se ve fuertemente influenciada por el tamaño de los cristales, ya que un efecto del borde de grano hace que en el caso de la muestra policristalina se observe una transición adicional, a 35 K, que no aparece cuando la medida se realiza sobre un monocristal. Por otra parte, las transiciones observadas en los tres casos a 45 K y 5 K son similares a las descritas para otros formiatos análogos de Cu^{+2} .^{ref.25,31}

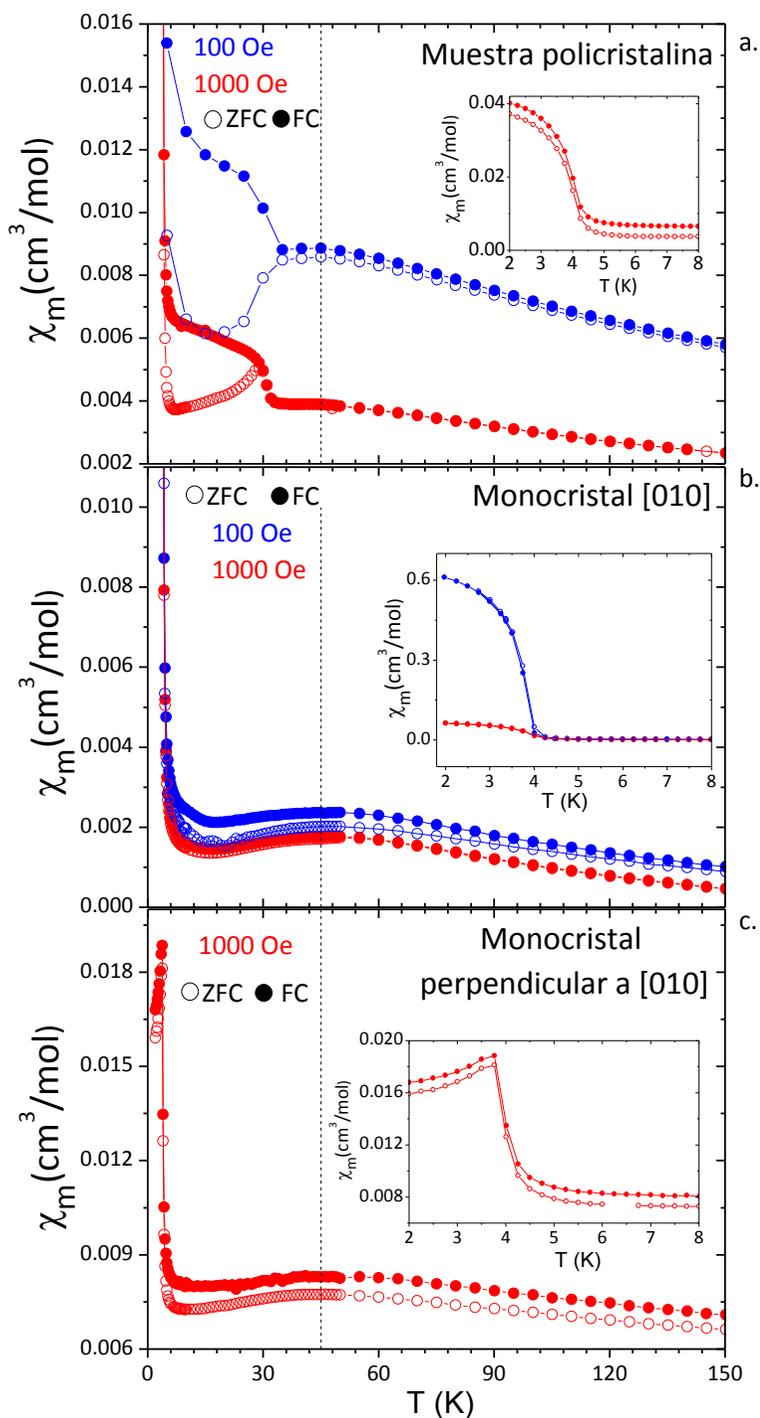


Figura 3-51 Susceptibilidad magnética en función de la temperatura bajo diferentes campos magnéticos en condiciones de ZFC y FC para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ a) Muestra policristalina y monocrystal orientado a lo largo de las direcciones b) [010] c) perpendicular a [010]

La susceptibilidad magnética de la muestra policristalina obedece la ley de Curie-Weiss, entre 100 y 300 K (Figura 3-52), con valores de la constante de Curie, $C = 0,49 \text{ cm}^3\text{K/mol}$, y de la constante de Weiss, $\theta = -59,95^\circ$. El momento magnético efectivo y el factor g de Landé, calculados a partir de la constante de Curie, son iguales a $1,98 \mu_B$ y 2,28 respectivamente.

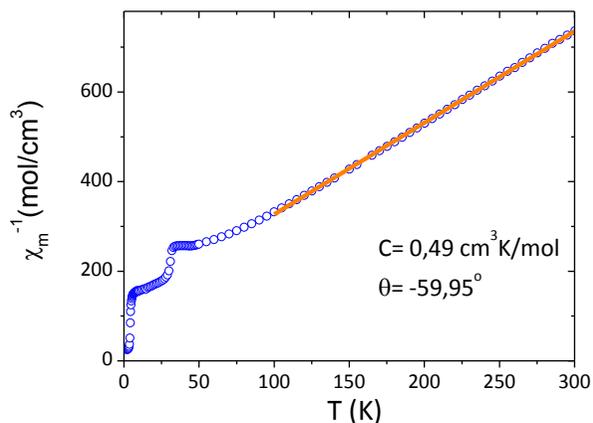


Figura 3-52 Ajuste de la inversa de la susceptibilidad magnética del formiato $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ al modelo de Curie-Weiss

Para interpretar la respuesta magnética de este formiato es importante recordar sus características estructurales (3.4). Aunque en todos los formiatos de la serie $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ se observan tres distancias M-O diferentes (Tabla 3-2), en el caso del híbrido de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ una de las distancias es mucho mayor que las otras dos ($l = 2,382(1) \text{ \AA}$ frente a $c = 1,952(1) \text{ \AA}$ y $m = 2,008(1) \text{ \AA}$), como resultado de la distorsión de tipo Jahn-Teller que presenta el catión Cu^{+2} .

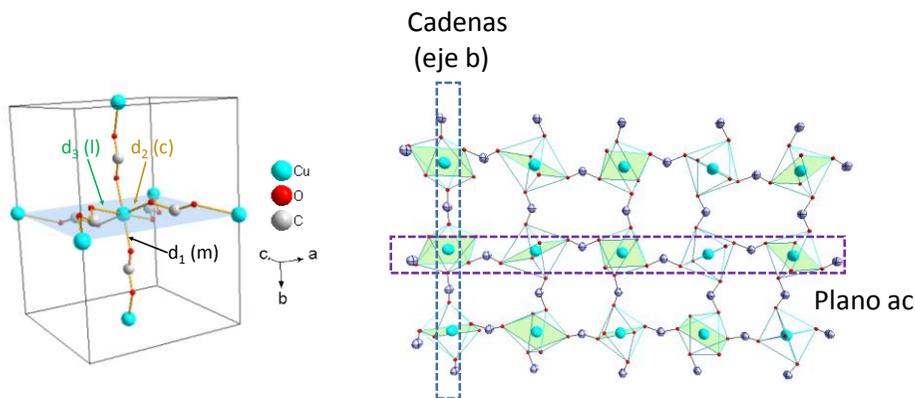


Figura 3-53 Estructura cristalina de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$

Esta distorsión hace pensar que la estructura de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ (Figura 3-53) consiste en cadenas -Cu-OCHO-Cu- a lo largo del eje b, en las que todas las distancias Cu-O son iguales (intermedias, m), unidas entre sí en el plano ac (alternando entre distancias corta-larga a través de los oxígenos ecuatoriales). De esta forma, la distancia Cu-Cu (Tabla 3-2) a lo largo de las cadenas (5,7181(2) Å) es ligeramente inferior que entre ellas (5,8886(2) Å).

Para estimar el valor de la constante de acoplamiento magnético J a lo largo de las cadenas, se ajustaron los valores experimentales de la variación de la susceptibilidad magnética χ_m con la temperatura (en la zona paramagnética, entre 40-300 K) al modelo de *Bonner-Fisher* desarrollado para cadenas antiferromagnéticas³² (Modelo isotrópico de Heisenberg):

$$\chi_m = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{k_B T} \frac{0,25 + 0,074975x + 0,075325x^2}{1 + 0,9931x + 0,172135x^2 + 0,757825x^3} \quad \text{con } x = \frac{|J|}{k_B T}$$

Donde N_A , g , μ_B y k_B tienen el mismo significado que en los modelos anteriores (Anexo A1.5.1).

De dicho ajuste (Figura 3-54) se obtuvo un valor de $J = -48,4 \text{ cm}^{-1}$ y de 2,1 para el factor g de Landé, aproximado al calculado a partir de la constante de Curie. Estos resultados indican que, a lo largo de las cadenas, los iones Cu^{+2} están acoplados antiferromagnéticamente.

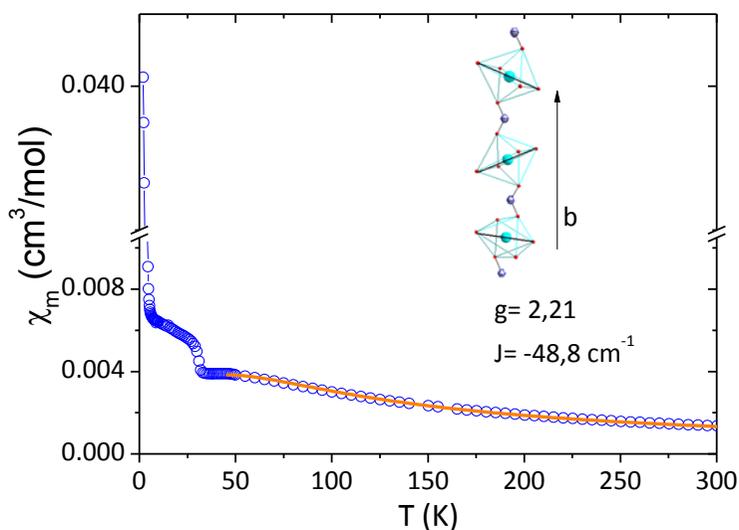


Figura 3-54 Ajuste de los valores de $\chi_m(T)$ al modelo de Bonner-Fisher y de $\chi_m^{-1}(T)$ al modelo de Curie-Weiss (FC 1000 Oe) para el híbrido $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$

También se llevaron a cabo medidas de magnetización isoterma $M(T,B)$ de la muestra policristalina a 5 K. En la Figura 3-55 se observa que la magnetización inicial (Figura del cuadrante inferior derecho) aumenta casi de forma lineal desde 0 hasta 5 T alcanzando un valor de $0,039 \mu_B$, considerablemente inferior a $1 \mu_B$, que sería el valor de magnetización de saturación esperado para un ión Cu^{+2} teniendo en cuenta solo la contribución de *spin* ($M_S = N_A g \mu_B S$ con $S=1/2$ para Cu^{+2}). Este formato muestra un pequeño ciclo de histéresis con un campo coercitivo $H_c = 0,028 \text{ T}$ y una magnetización remanente de $M_R = 3,8 \times 10^{-4} \mu_B$.

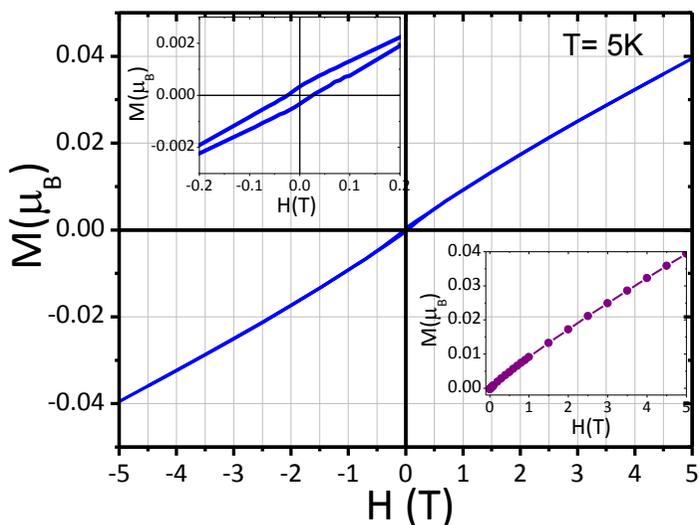


Figura 3-55 Magnetización isoterma de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ a 5 K. En el cuadrante superior izquierdo se presenta un zoom del ciclo y en el cuadrante inferior derecho la magnetización inicial

La respuesta de la magnetización de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ en función del campo también se estudió empleando campos magnéticos pulsados. Dichas medidas se realizaron sobre un monocristal orientado a lo largo de las direcciones $[010]$ y $[101]$. En el primer caso (Figura 3-56a), la magnetización aumenta con el campo magnético y no se aprecia saturación aunque el pulso aplicado sea de 65 T. Por otra parte, las medidas del monocristal a lo largo de $[101]$ dan una señal muy baja y ruidosa (Figura 3-56b). Estos resultados confirman que el acoplamiento a lo largo de la dirección b es muy fuerte, tal y como indicaba el valor de la constante J , y que hay gran anisotropía entre las direcciones $[010]$ y $[101]$ del cristal.

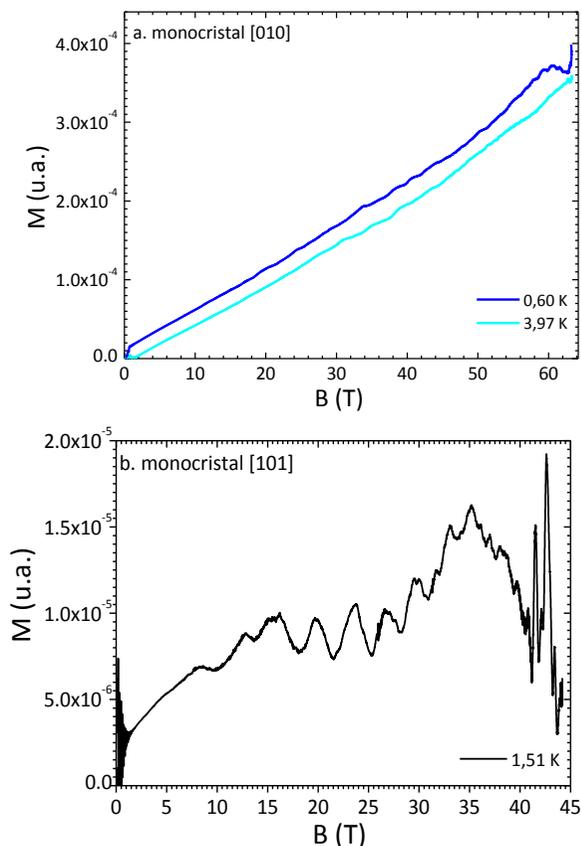


Figura 3-56 Magnetización de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ en función del campo magnético. Datos obtenidos aplicando campos magnéticos pulsados altos sobre un monocristal orientado a lo largo de a) [010] y b) [101]

El comportamiento magnético de este híbrido puede interpretarse en base a su ordenamiento orbital, siguiendo las reglas de *Goodenough-Kanamori-Anderson*,³³ tal y como se hizo en el caso del formiato análogo $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$.^{ref.8} A lo largo de las cadenas, $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ presenta un ordenamiento ferro-orbital en el que se solapan orbitales semillenos ($d_{x^2-y^2}$), por otra parte, entre cadenas paralelas (plano ac) hay un ordenamiento antiferro-orbital en el que se solapan orbitales llenos (d_{z^2}) con semillenos ($d_{x^2-y^2}$). Siguiendo las reglas de *Goodenough-Kanamori-Anderson*³³ para este ordenamiento orbital se puede deducir que la interacción magnética principal en este formiato se da dentro de las cadenas y es del tipo antiferromagnético fuerte (Figura 3-57).

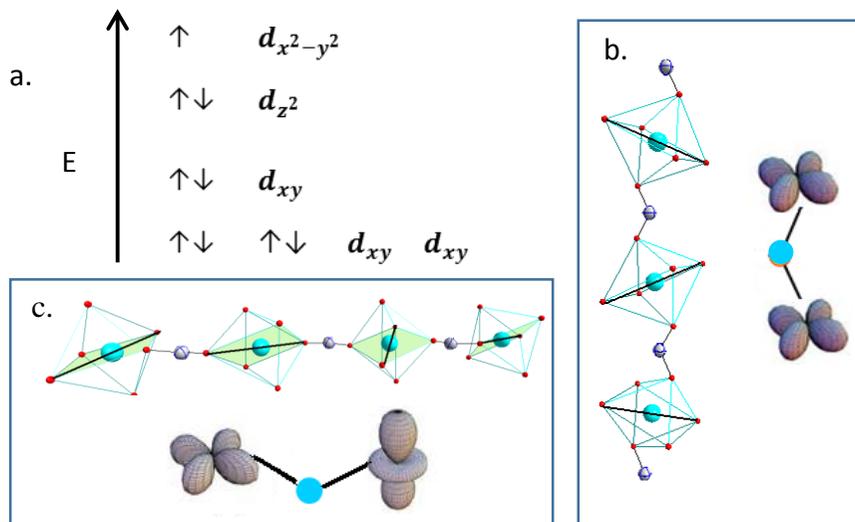


Figura 3-57 Interacciones magnéticas en $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$. a. diagrama de orbitales atómicos de Cu^{+2} tras distorsión Jahn-Teller b. interacción a lo largo de las cadenas, orbitales semilenos ($d_{x^2-y^2}$) c. interacción entre las cadenas, orbital semileno y orbital lleno ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}). La línea negra en los octaedros representa el eje alargado por J-T

La transición observada a 45 K, en forma de pico ancho, es por tanto, debida al acoplamiento antiferromagnético de los iones Cu^{+2} a lo largo de las cadenas, tal y como quedó confirmado por la forma de la curva y los valores de la constante de Weiss θ y de acoplamiento magnético J . La segunda transición, observada a 4 K, es debida al acoplamiento entre cadenas paralelas y es del tipo ferromagnético débil, tal y como indica la separación entre las curvas de ZFC y FC a baja temperatura y el pequeño ciclo de histéresis observado a 5 K.

En la Tabla 3-13 se resumen los resultados de la caracterización magnética de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$. Se observa concordancia entre dichos resultados y los previamente publicados²⁵ para el formiato análogo $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$.

Tabla 3-13 Comparación entre los resultados obtenidos para $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ ($B=1000$ Oe) y los descritos para $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$

	$[\text{AH}]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$	
	AH: CH_3NH_3	AH ²⁵ : $\text{C}(\text{NH}_2)_3$
T_t / K	45 y 4	45 y 4,5
$C / \text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$	0,49 ^a	0,65
θ / K	-59,95 ^a	-87,5
$\chi_m T (300\text{K})$	0,41	0,51
μ_{eff} / μ_B	1,98	2,28
J / cm^{-1}	-48,8 ^b	-47,3
g	2,21 ^b	2,42

a. Obtenido de ajuste a modelo de Curie-Weiss (100-300 K, $R^2=0,9997$)

b. Obtenido de ajuste a modelo de Bonner-Fisher (44-300 K, $R^2=0,998$)

Comparación entre las propiedades magnéticas de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$

Los híbridos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ presentan propiedades magnéticas muy interesantes, cuyos resultados se resumen en la Tabla 3-14.

Tabla 3-14 Resumen caracterización magnética de los híbridos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$

	Mn^{+2}	Co^{+2}	Ni^{+2}	Cu^{+2}
T_t / K	8	15,7	34	35 y 5
$C / \text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$	4,36	3,42	1,40	0,49
θ / K	-11,13	-41,3	-64,96	-59,95
μ_{eff} / μ_B	5,91	5,23	3,35	1,98
μ_{obs} / μ_B	5,9	4,1-5,2	2,8-4,0	1,7-2,2
J / cm^{-1}	-0,39	-3,5	-9,38	-48,8
g	1,99	2,69	2,33	2,21
$S-F^* (2,5 \text{ K}) / T$	0,60	14,5	5	-----
$d_{\text{M-M}}^* (\text{Å})$	5,9649	5,8550	5,7879	5,7181

* *Spin-flop* (S-F) y distancia metal-metal ($d_{\text{M-M}}$) a lo largo de b

Los valores negativos de la constante de Weiss (θ) y de la constante acoplamiento magnético (J) indican que éstos compuestos presentan un orden antiferromagnético. Las temperaturas de orden magnético varían desde 8,0 K para el formiato de Mn^{+2} , 15,7 K para Co^{+2} , 34,0 K para Ni^{+2} y 45 K para Cu^{+2} , éste último muestra una segunda transición magnética a 5,0 K.

Los formiatos de Mn^{+2} , Co^{+2} y Ni^{+2} presentan una estructura magnética tridimensional muy similar, que de forma simplificada podría verse como una red cúbica simple en la que los cationes M^{+2} se acoplan antiferromagnéticamente. Por otra parte, el formiato de Cu^{+2} presenta una distorsión de tipo Jahn-Teller que hace que su estructura magnética consista en cadenas a lo largo del eje b que presentan un acoplamiento antiferromagnético ($T_N= 45$ K), y que a su vez, están unidas en el plano ac mediante un acoplamiento 3D ferromagnético débil ($T_t= 5$ K).

Al comparar los formiatos de Mn^{+2} , Co^{+2} y Ni^{+2} , cuya estructura magnética es similar, se observa que a menor distancia M-M, mayor es la temperatura de orden magnético y la constante de intercambio magnético, J .

Al estudiar las propiedades magnéticas en monocristales, se ha encontrado una dirección de fácil magnetización, la [010], a lo largo de la cual los formiatos muestran las siguientes características:

- Una componente ferromagnética débil como resultado del canteo de los *spins* (interacción de *Dzyaloshinskii-Moriya*).
- Ciclos de histéresis cuadrados en los formiatos de Co^{+2} y Ni^{+2} , que indican que no se forman dominios magnéticos ya que la magnetización (M_R : 0,19 μ_B para Co^{+2} y 0,07 μ_B para Ni^{+2}) es demasiado baja para que sea energéticamente favorable la formación de dominios.²⁸
- Transiciones de *spin-flop*, que a una temperatura de 2,5 K, aparecen a un campo magnético de 0,6 T para el formiato de Mn^{+2} , 14,5 T para el de Co^{+2} y 5 T para el de Ni^{+2} .

En el caso del compuesto de Co^{+2} , se encontró que a lo largo de las direcciones perpendiculares al eje de fácil magnetización (direcciones [101] y [10-1], que son equivalentes desde el punto de vista cristalográfico), aparece una transición magnética, posiblemente debida a un fenómeno de reordenamiento de los *spins*, a un campo magnético de 3,5 T (para bajas temperaturas).

Al estudiar la magnetización en función del campo magnético, empleando campos pulsados de hasta 65 T, se observa saturación de la magnetización en el caso de los formiatos de Mn^{+2} (12,5 T) y Co^{+2} (23-29 T, dependiendo de la orientación del cristal), mientras que los formiatos de Ni^{+2} y Cu^{+2} no saturan. Estas diferencias parecen estar relacionadas con el fuerte acoplamiento antiferromagnético de los cationes Ni^{+2} y Cu^{+2} dentro del *framework*, tal y como indican los elevados valores de sus constantes J.

Al estudiar la variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, se observaron fenómenos de magnetización inversa en los formiatos de Co^{+2} y Ni^{+2} al llevar a cabo las medidas bajo condiciones de enfriado sin campo (ZFC). Se comprobó que estos fenómenos son debidos a la presencia de campos magnéticos pequeños que se quedan atrapados en el imán superconductor del magnetómetro y que son muy difíciles de eliminar. Se ha estimado que el campo magnético retenido en el SQUID es de aproximadamente -10 Oe mientras que en el VSM puede alcanzar los -100 Oe. Este resultado indica que estas muestras son extremadamente sensibles y que pequeños campos magnéticos son suficientes para magnetizarlas.

En el caso del compuesto de Co^{+2} , se llevaron a cabo medidas de polarización eléctrica y se encontró que el fenómeno de reordenamiento de los *spins*, observado a lo largo de las direcciones perpendiculares al eje de fácil magnetización, induce un cambio en la polarización eléctrica del material. Dicho resultado se puede explicar en base a un efecto dipolar inducido por una modificación en el sistema de enlaces de hidrógeno, establecidos entre el catión metilamonio y el *framework*, dado que éste último puede sufrir distorsiones debidas al fenómeno de reordenamiento de los *spins*. Este resultado es de suma importancia ya que indica que el formiato $[CH_3NH_3]Co(HCOO)_3$ es uno de los pocos ejemplos de híbrido denso con estructura perovskita en el que se ha encontrado acoplamiento magnetoeléctrico.

3.8 Conclusiones

- Se han preparado los híbridos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ mediante un método solvotermal combinado con un proceso de evaporación lenta. El método seleccionado ha permitido simplificar y unificar las condiciones que habían sido descritas previamente al inicio de esta tesis para la preparación de los formiatos de Mn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} , y además ha permitido obtener los nuevos formiatos de Mg^{+2} , Ni^{+2} y Cd^{+2} . Gracias a las condiciones seleccionadas se han obtenido cristales de muy buena calidad de todos los formiatos.
- Se han caracterizado los formiatos obtenidos mediante difracción de rayos X. Éstos presentan una estructura tipo perovskita distorsionada (G.E.: Pnma) en la que se ha descrito un sistema de enlaces de hidrógeno, establecidos entre el *framework* $[\text{M}(\text{HCOO})_3]^-$ y los cationes metilamonio que ocupan sus cavidades $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$, responsables de las distorsiones observadas en la estructura: diferentes distancias M-O y M-M y *tilting* de los octaedros en los ejes a y c.
- El análisis termogravimétrico de la familia $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$, llevado a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, indica que el compuesto con la estabilidad térmica más baja es el de Cd^{+2} (130°C) seguido por el de Zn^{+2} (160°C), Ni^{+2} y Mn^{+2} (180°C), Mg^{+2} (200°C), Co^{+2} (215°C) y Cu^{+2} (230°C). Al calentar dichos formiatos hasta 600°C , los productos de descomposición térmica dependen del potencial de reducción del catión metálico del correspondiente formiato: aquellos formiatos en los que el catión metálico presente un potencial de reducción inferior a $-0,27\text{ V}$ (Cd^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} y Mg^{+2}) mantienen su estado de oxidación durante el proceso de descomposición térmica y dan lugar a los óxidos MO, mientras que aquellos con un potencial superior a $-0,27\text{ V}$ (Co^{+2} , Ni^{+2} y Cu^{+2}) se reducen fácilmente a M.
- Al estudiar las propiedades dieléctricas de los híbridos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ en función de la temperatura ($100 - 350\text{ K}$) y de la frecuencia ($10^2 - 10^5\text{ Hz}$) se confirmó que estos híbridos presentan orden antiferroeléctrico a largo alcance, y no se observó ninguna transición de fase en este intervalo de temperatura estudiado.

- El estudio de las propiedades magnéticas de los híbridos de Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} y Cu^{+2} indica que estos compuestos son materiales ferromagnéticos débiles basados en interacciones antiferromagnéticas con canteo de *spin*. Los formiatos de Mn^{+2} , Co^{+2} y Ni^{+2} presentan un eje de fácil magnetización que coincide con el eje cristalográfico b. A lo largo del cual muestran transiciones magnéticas de *spin-flop*. El compuesto de Co^{+2} , presenta un fenómeno adicional, de reordenamiento de los *spins*, a lo largo de las direcciones perpendiculares al eje de fácil magnetización.
- Las medidas de polarización llevadas a cabo en el formiato $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ indican que este es uno de los primeros híbridos densos con estructura perovskita en el que se ha encontrado acoplamiento magnetoeléctrico.

Parte del trabajo presentado en este capítulo aparece reflejado en el siguiente artículo (Anexo II):

All.3 Magnetic field-induced multiferroic behavior in $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ Metal-Organic Framework.

L. Claudia Gómez-Aguirre, Breogán Pato-Doldán, Jorge Mira, Socorro Castro-García, María Antonia Señarís-Rodríguez, Manuel Sánchez-Andújar, John Singleton, Vivien S. Zapf.

In manuscript

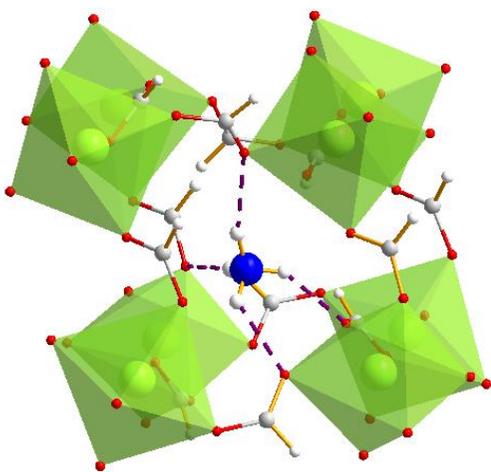
3.9 Referencias Bibliográficas

- (1) Wang, Z.; Zhang, B.; Otsuka, T.; Inoue, K.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. **Anionic NaCl-Type Frameworks of $[Mn^{II}(HCOO)_3]$, Templated by Alkylammonium, Exhibit Weak Ferromagnetism.** *Dalt. Trans.* 2004, 2209–2216.
- (2) Boča, M.; Svoboda, I.; Renz, F.; Fuess, H. **Poly[methylammonium tris(μ_2 formato- $k^2O:O'$)cobalt(II)].** *Acta Crystallogr. Sect. C* 2004, 60, m631–m633.
- (3) Nifontova, G. A.; Filipenko, O. S.; Astakhova, A. S.; Lavrent'ev, I. P.; Atovmjan, L. O. **Copper Oxidation in the CCL4-Amide System-Synthesis and Structure of $[CH_3NH_3][Cu(HCOO)_3]$.** *Koord. Khimiya* 1990, 16, 218–224.
- (4) Wang, C.-X.; Zhou, X.-M.; Shi, W.-Y. **Poly[methylammonium Tri- μ_2 -Formato- $k^6O:O'$ -Zinc(II)].** *Acta Crystallogr. Sect. E* 2007, 63, m411–m412.
- (5) Wang, X.-Y.; Gan, L.; Zhang, S.-W.; Gao, S. **Perovskite-like Metal Formates with Weak Ferromagnetism and as Precursors to Amorphous Materials.** *Inorg. Chem.* 2004, 43, 4615–4625.
- (6) Pato, B. Tesis Doctoral: **Búsqueda de Nuevos Materiales Termoeléctricos, Dieléctricos y Multiferroicos Basados en Óxidos Mixtos y en Híbridos Orgánico-Inorgánicos,** Universidade da Coruña, 2014.
- (7) Wang, Z.; Hu, K.; Gao, S.; Kobayashi, H. **Formate-Based Magnetic Metal–Organic Frameworks Templated by Protonated Amines.** *Adv. Mater.* 2010, 22, 1526–1533.
- (8) Stroppa, A.; Jain, P.; Barone, P.; Marsman, M.; Perez-Mato, J. M.; Cheetham, A. K.; Kroto, H. W.; Picozzi, S. **Electric Control of Magnetization and Interplay Between Orbital Ordering and Ferroelectricity in a Multiferroic Metal–Organic Framework.** *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 2011, 50, 5847–5850.
- (9) **NIST Chemistry WebBook** webbook.nist.gov/chemistry (acceso Sep 16, 2013).

- (10) Viertelhaus, M.; Anson, C. E.; Powell, A. K. **Solvothermal Synthesis and Crystal Structure of One-Dimensional Chains of Anhydrous Zinc and Magnesium Formate.** *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* 2005, 631, 2365–2370.
- (11) Pacalo, R. E.; Graham, E. K. **Pressure and Temperature Dependence of the Elastic Properties of Synthetic MnO.** *Phys. Chem. Miner.* 1991, 18, 69–80.
- (12) Suh, I.-K.; Ohta, H.; Waseda, Y. **High-Temperature Thermal Expansion of Six Metallic Elements Measured by Dilatation Method and X-Ray Diffraction.** *J. Mater. Sci.* 1988, 23, 757–760.
- (13) Galwey, A. K.; Jamieson, D.; Brown, M. E. **Thermal Decomposition of Three Crystalline Modifications of Anhydrous copper(II) Formate.** *J. Phys. Chem.* 1974, 78, 2664–2670.
- (14) Kenfack, F.; Langbein, H. **Synthesis and Thermal Decomposition of Freeze-Dried Copper–iron Formates.** *Thermochim. Acta* 2005, 426, 61–72.
- (15) Edwards, A. B.; Garner, C. D.; Roberts, K. J. **In Situ QXAFS Study of the Pyrolytic Decomposition of Nickel Formate Dihydrate.** *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 20–26.
- (16) Ingier-Stocka, E.; Grabowska, A. **Thermal Analysis of Cobalt(II) Salts with Some Carboxylic Acids.** *J. Therm. Anal.* 1998, 54, 115–123.
- (17) Taylor, A.; Floyd, R. W. **Precision Measurements of Lattice Parameters of Non-Cubic Crystals.** *Acta Crystallogr.* 1950, 3, 285–289.
- (18) Wyckoff, R. W. G. **Crystal Structures;** Interscience Publishers: New York, 1963; Vol. 1. 85–237.
- (19) Małecka, B.; Łącz, A. **Thermal Decomposition of Cadmium Formate in Inert and Oxidative Atmosphere.** *Thermochim. Acta* 2008, 479, 12–16.
- (20) Zhang, J. **Room-Temperature Compressibilities of MnO and CdO: Further Examination of the Role of Cation Type in Bulk Modulus Systematics.** *Phys. Chem. Miner.* 1999, 26, 644–648.

- (21) Bromiley, F. A.; Ballaran, T. B.; Langenhorst, F.; Seifert, F. **Order and Miscibility in the Otavite-Magnesite Solid Solution**. *Am. Mineral.* 2007, 92, 829–836.
- (22) Das, R.; Pachfule, P.; Banerjee, R.; Poddar, P. **Metal and Metal Oxide Nanoparticle Synthesis from Metal Organic Frameworks (MOFs): Finding the Border of Metal and Metal Oxides**. *Nanoscale* 2012, 4, 591–599.
- (23) Wang, X. Y.; Wang, L.; Wang, Z. M.; Su, G.; Gao, S. **Coexistence of Spin-Canting, Metamagnetism, and Spin-Flop in a (4,4) Layered Manganese Azide Polymer**. *Chem. Mater.* 2005, 17, 6369–6380.
- (24) Viertelhaus, M.; Henke, H.; Anson, C. E.; Powell, A. K. **Solvothermal Synthesis and Structure of Anhydrous Manganese(II) Formate, and Its Topotactic Dehydration from Manganese(II) Formate Dihydrate**. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 12, 2283–2289.
- (25) Hu, K.-L.; Kurmoo, M.; Wang, Z.; Gao, S. **Metal-Organic Perovskites: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of $[C(NH_2)_3][M^II(HCOO)_3]$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu,$ and Zn ; $C(NH_2)_3 =$ Guanidinium)**. *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 12050–12064.
- (26) Mączka, M.; Gągor, A.; Macalik, B.; Pikul, A.; Ptak, M.; Hanuza, J. **Order–Disorder Transition and Weak Ferromagnetism in the Perovskite Metal Formate Frameworks of $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ and $[(CH_3)_2ND_2][M(HCOO)_3]$ ($M = Ni, Mn$)**. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 457–467.
- (27) Ballhausen, C. J. **Introduction to Ligand Field Theory**; McGraw-Hill, 1962.
- (28) Cullity, B. D.; Graham, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2008.
- (29) Brinzari, T. V.; Chen, P.; Sun, Q.-C.; Liu, J.; Tung, L.-C.; Wang, Y.; Schlueter, J. A.; Singleton, J.; Manson, J. L.; Whangbo, M.-H.; Litvinchuk, A. P.; Musfeldt, J. L. **Quantum Critical Transition Amplifies Magnetoelastic Coupling in $Mn[N(CN)_2]_2$** . *Phys. Rev. Lett.* 2013, 110, 237202.

- (30) Zapf, V. S.; Kenzelmann, M.; Wolff-Fabris, F.; Balakirev, F.; Chen, Y. **Magnetically Induced Electric Polarization in an Organometallic Magnet.** Phys. Rev. B 2010, 82, 060402.
- (31) Stroppa, A.; Barone, P.; Jain, P.; Perez-Mato, J. M.; Picozzi, S. **Hybrid Improper Ferroelectricity in a Multiferroic and Magnetoelectric Metal-Organic Framework.** Adv. Mater. 2013, 25, 2284–2290.
- (32) Kahn, O. **Molecular Magnetism**; VCH: New York, 1993.
- (33) Goodenough, J. B. **Magnetism and the Chemical Bond**; Interscience Publ.: New York, 1963.



Capítulo 4.

Híbrido orgánico-
inorgánico denso
con estructura
perovskita
 $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$

Capítulo 4. Híbrido orgánico-inorgánico denso con estructura perovskita $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$

4.1	Introducción.....	171
4.2	Objetivos específicos	171
4.3	Síntesis.....	172
4.4	Caracterización estructural y térmica.....	173
4.4.1	Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	173
4.4.2	Caracterización térmica: ATG	174
4.4.3	Difracción de rayos X de monocristal	179
4.5	Estudio de las propiedades ferroeléctricas en condiciones ambientales y a altas presiones	188
4.5.1	Cálculos DFT (teoría del funcional de la densidad)	189
4.5.2	Estudio de las propiedades ópticas no lineales	190
4.5.3	Espectroscopia Raman	192
4.6	Conclusiones	196
4.7	Referencias bibliográficas	198

4.1 Introducción

El presente capítulo está dedicado al híbrido orgánico-inorgánico denso de fórmula $[NH_4]Cd(HCOO)_3$ que fue seleccionado como material objeto de estudio dadas sus potenciales propiedades funcionales a alta temperatura.

La estructura del formiato $[NH_4]Cd(HCOO)_3$ se describió por primera vez en el año 1983 por el grupo de Antsyshkina.¹ A temperatura ambiente, éste compuesto presenta una estructura tipo perovskita no centrosimétrica (G.E.: $Pna2_1$), que difiere considerablemente de la estructura hexagonal mostrada por otros híbridos de fórmula $[NH_4]M(HCOO)_3$.^{2,3} El hecho de que la estructura del híbrido $[NH_4]Cd(HCOO)_3$ sea no centrosimétrica a temperatura ambiente implica que el compuesto es polar y que presenta propiedades ferroeléctricas y ópticas no lineales.⁴

Tal y como se mencionó en el apartado 1.6.3, las propiedades funcionales del híbrido $[NH_4]Cd(HCOO)_3$ no habían sido estudiadas previamente, por lo que en la presente tesis se decidió realizar dicho estudio empleando la técnica de generación del segundo armónico (Second Harmonic Generation, SHG) en condiciones ambientales, e incrementando la presión, en busca de transiciones de fase inducidas por la misma que puedan modificar las propiedades del híbrido.

A continuación se describen los objetivos específicos de este capítulo y los resultados del estudio.

4.2 Objetivos específicos

- Diseñar un método sintético que permita preparar el híbrido $[NH_4]Cd(HCOO)_3$ de manera sencilla y reproducible.
- Llevar a cabo un estudio estructural y profundizar en los factores que determinan que este híbrido presente una estructura diferente al resto de formiatos $[NH_4]M(HCOO)_3$ con $M = Mg^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}$ y Zn^{+2} .
- Estudiar la estabilidad térmica del híbrido $[NH_4]Cd(HCOO)_3$ y el resultado de su descomposición térmica.
- Estudiar las propiedades ferroeléctricas del híbrido $[NH_4]Cd(HCOO)_3$ en condiciones ambientales y a altas presiones.

4.3 Síntesis

En la primera publicación que recoge la estructura del híbrido $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$,^{ref.1} las condiciones en las que fue preparado no se encuentran pormenorizadas, ya que sólo se indica que el compuesto se aisló del sistema $\text{NH}_4\text{HCOO}-\text{Cd}(\text{HCOO})_2-\text{H}_2\text{O}$.

En la presente tesis se diseñó una ruta sintética, mediante un método de difusión, análoga a la descrita para la síntesis de $[\text{NH}_4]\text{Zn}(\text{HCOO})_3$ ^{ref.2} en la que se emplearon reactivos disponibles comercialmente, sin llevar a cabo ningún procedimiento de purificación adicional de los mismos (Tabla 4-1).

Tabla 4-1 Calidad de los reactivos empleados en la síntesis de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$

Reactivo de partida	Casa comercial y pureza
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich $\leq 100\%$
HCOONH_4	Panreac 99,995%
HCOOH	Fluka 98%
Metanol absoluto	Panreac 99,5%

El procedimiento empleado está esquematizado en la Figura 4-1: En un tubo de ensayo se depositaron 4 mL de una disolución 0,1 M de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en metanol. Sobre esta disolución, se añadieron con mucho cuidado, 4 mL de una disolución 0,8 M de HCOONH_4 en metanol y 0,40 M de HCOOH . Tras dos semanas de reposo se obtuvieron cristales incoloros y laminares de diferentes tamaños. Los cristales se lavaron con metanol (3 x 5 mL) y se dejaron secar a temperatura ambiente.

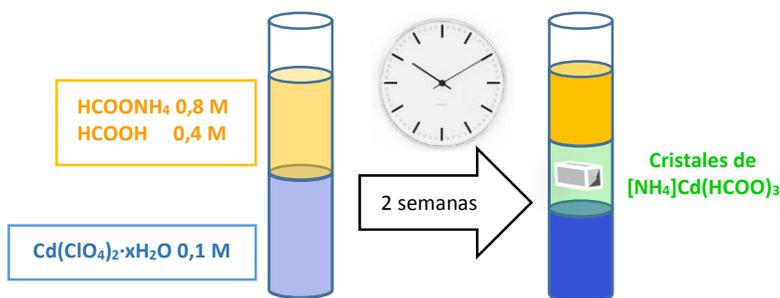


Figura 4-1 Esquema del proceso de síntesis de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$

4.4 Caracterización estructural y térmica

4.4.1 Difracción de rayos X de polvo cristalino

Para comprobar si el método sintético empleado permitió obtener cristales del formiato $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$, y si la fase cristalizó sin impurezas, se estudió la muestra obtenida mediante difracción de rayos X de polvo cristalino.

Al comparar el difractograma experimental con el simulado a partir de los datos cristalográficos de la referencia¹ se pudo ver que se consiguió la fase buscada (Figura 4-2).

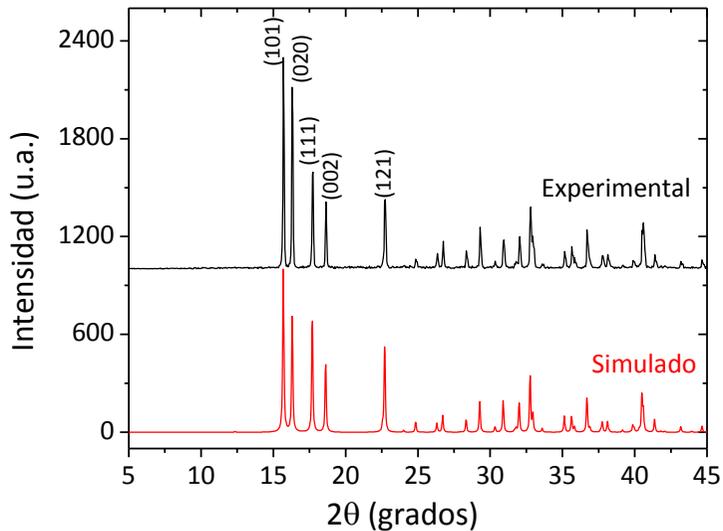


Figura 4-2 Difractograma de rayos X de polvo de la muestra obtenida mediante difusión comparado con el simulado a partir de la referencia para $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ ^{ref.1}

En la Figura 4-3 se presenta el refinamiento Le Bail del difractograma de la muestra policristalina. Los parámetros de celda obtenidos de dicho ajuste son aproximados a los de la referencia (Tabla 4-2). Aunque los índices de discrepancia del ajuste no son óptimos (posiblemente debido a que el difractograma no se midió a una velocidad de barrido adecuada), permiten ver que hay un acuerdo razonable entre el modelo propuesto ($\text{Pna}2_1$) y los datos experimentales, lo que confirma que se ha obtenido la fase deseada y que ésta es monofásica.

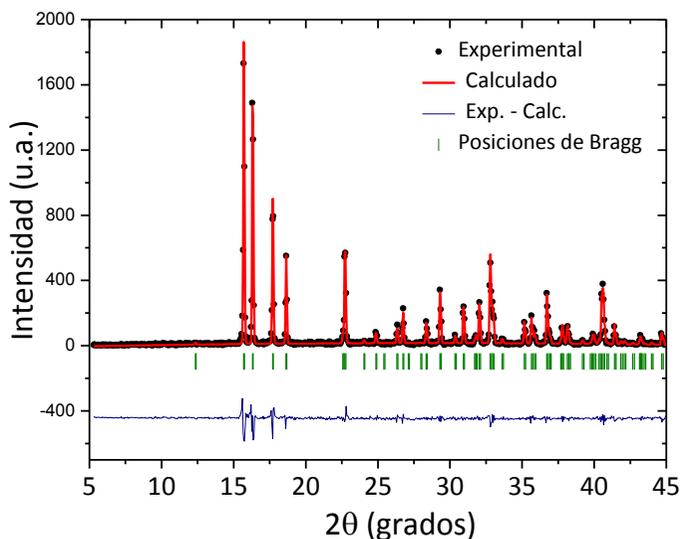


Figura 4-3 Refinamiento Le Bail del difractograma de rayos X de polvo de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$, medido a temperatura ambiente

Tabla 4-2 Parámetros de celda e índices de discrepancia obtenidos a partir del ajuste Le Bail del difractograma de rayos X de polvo de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ medido a temperatura ambiente. También se presentan los valores de los parámetros de celda de la referencia¹

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	R_p	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
Éste trabajo	7,0015(3)	9,5158(3)	10,8580(4)	21,5	28,7	17,5	2,70
Referencia ¹	7,0063(6)	9,5232(9)	10,8632(11)				

4.4.2 Caracterización térmica: ATG

La estabilidad térmica del compuesto $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ se estudió mediante análisis termogravimétrico (ATG). Con el fin de profundizar en el proceso de descomposición térmica de este formiato, se identificaron los gases eliminados al calentar la muestra mediante espectroscopia infrarroja y las especies cristalinas que se pudieron aislar, mediante difracción de rayos X de polvo cristalino.

La curva termogravimétrica del formiato $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ (Figura 4-4) muestra que este compuesto es estable hasta 100°C , temperatura a partir de la cual se descompone en cuatro etapas, muy similares a las descritas en el capítulo 3 para el híbrido $[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ (Figura 3-23).

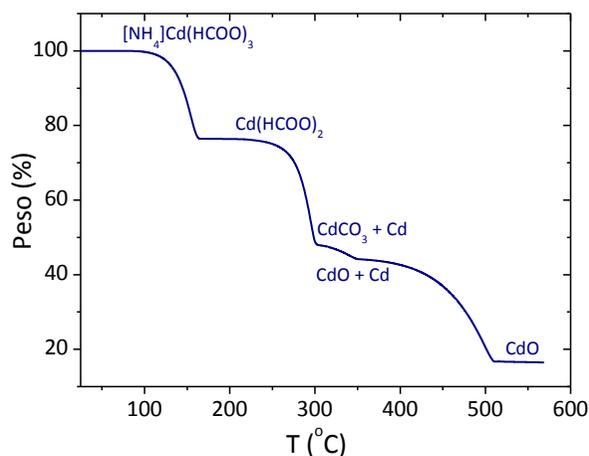


Figura 4-4 Curva termogravimétrica del formiato $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$

Fue posible aislar el producto derivado de la primera etapa de descomposición térmica de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$, tras calentar el híbrido hasta 200°C . Mediante difracción de rayos X de polvo cristalino, dicho producto se identificó como una mezcla del híbrido de partida y $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$ (Figura 4-5). Así mismo, se identificó el producto de descomposición a 550°C como CdO obtenido junto con una fase secundaria de CdCO_3 (Figura 4-6).

Según los espectros IR, los gases eliminados durante la primera etapa de descomposición térmica del formiato de Cd^{+2} (140°C , Figura 4-7a) se corresponden con NH_3 , CO_2 y H_2O , los de la segunda etapa con CO_2 , CO , HCHO , CH_3OH y HCOOH (294°C , Figura 4-7b), los de la tercera con CO_2 , H_2O y HCOOH (339°C , Figura 4-7c) y finalmente los gases eliminados en la cuarta etapa se identificaron como CO_2 y H_2O (492°C , Figura 4-7d).

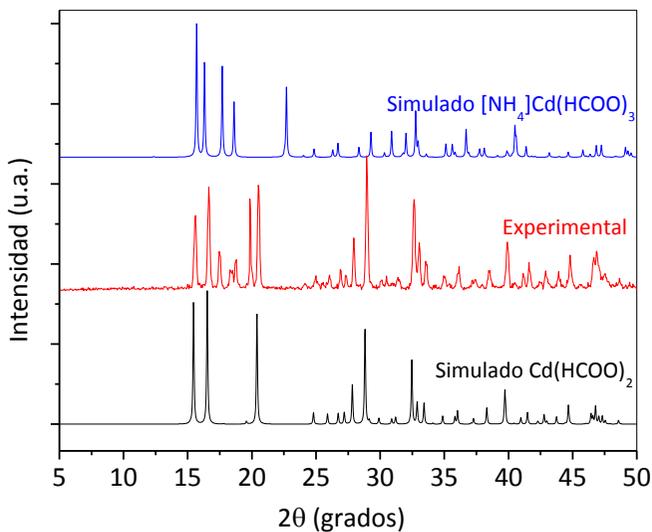


Figura 4-5 Difractograma de rayos X de polvo de la muestra sólida obtenida tras calentar $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ hasta 200°C comparado con los difractogramas simulados para $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ ^{ref.1} y $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$ ^{ref.5}

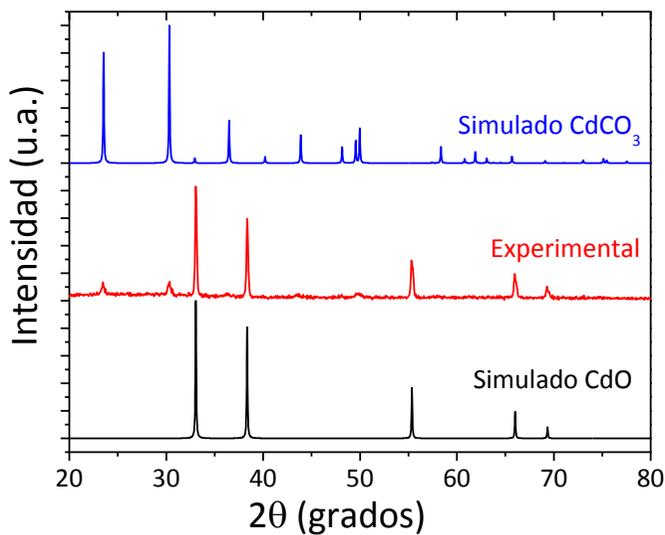


Figura 4-6 Difractograma de rayos X de polvo de la muestra sólida obtenida tras calentar $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ hasta 550°C , comparado con los difractogramas simulados para CdO ^{ref.6} y CdCO_3 ^{ref.7}

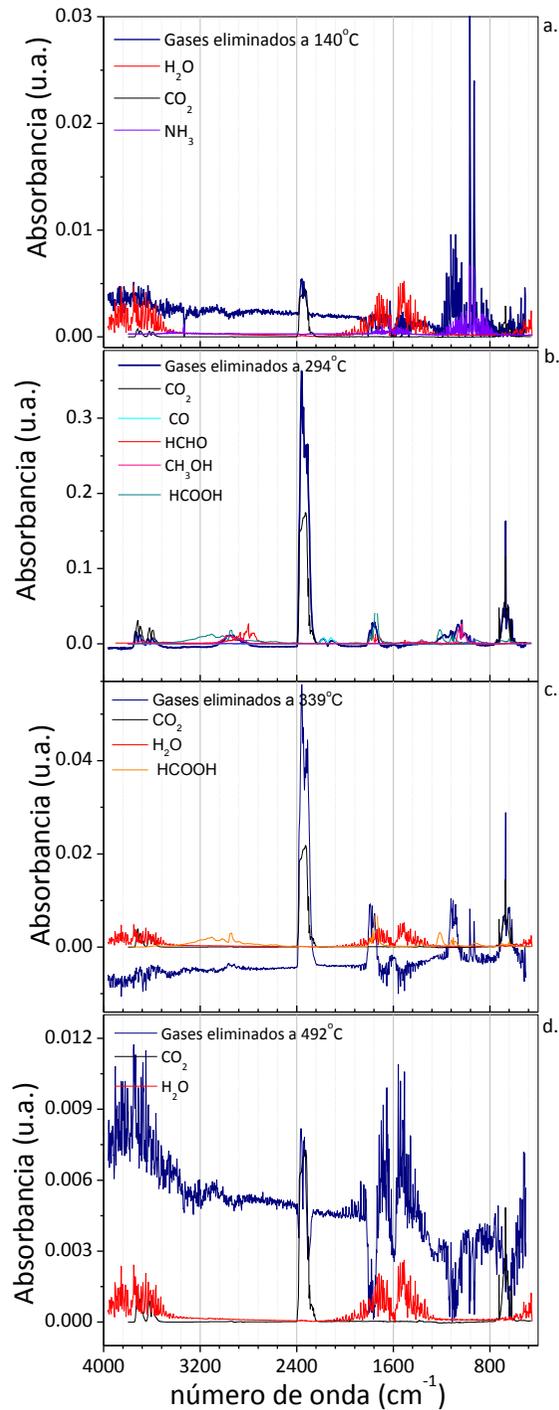


Figura 4-7 Espectros IR de gases eliminados al calentar $[NH_4]Cd(HCOO)_3$ hasta a) 140°C, b) 294°C, c) 339°C y d) 492°C, comparados con los de sustancias patrón recogidas en la base de datos espectrales del NIST⁸

El proceso de descomposición térmica de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ es muy similar al de $[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ y por tanto se plantea el mismo mecanismo. En la Tabla 4-3 se presenta el proceso propuesto con los intervalos de temperatura a los que se observan pérdidas de peso y los porcentajes de pérdida calculados y experimentales.

Tabla 4-3 Proceso propuesto para la descomposición térmica de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ con los porcentajes de pérdida de peso calculados en base a éste y el intervalo de temperaturas a las que se aprecian pérdidas de peso

	Compuesto sólido	Gases eliminados	% peso calculado	% peso experimental	Temperatura (°C)
1 ^{ra} etapa	$[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ ↓ $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$	$\text{NH}_3, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	23,4	23,4	100-166
2 ^{da} etapa	↓ $\text{Cd}(\text{CO}_3) + \text{Cd}$	$\text{CO}_2, \text{CO}, \text{HCHO}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{HCOOH}$	16,6	28,9	210-305
3 ^{ra} etapa	↓ $\text{CdO} + \text{Cd}$	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{HCOOH}$	4,9	3,4	305-350
4 ^{ta} etapa	↓ CdO	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	29,6	27,7	350-510

Si la transformación del híbrido $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ de partida en $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$ fuera completa durante la primera etapa de descomposición, sería de esperar que en los espectros IR (Figura 4-7a), el máximo de absorbancia observado a 2400 cm^{-1} debido al CO_2 fuese más intenso, en relación con la intensidad de los máximos debidos al NH_3 . Por otra parte, el agua que se está perdiendo en esta etapa podría no solo provenir de la descomposición de la muestra sino también de agua adsorbida en la superficie de los cristales del híbrido.

De este modo, aunque en la primera etapa de descomposición el porcentaje de pérdida de masa calculado es igual al porcentaje experimental, en realidad éste último debería ser menor ya que la transformación es incompleta, posiblemente dicho valor experimental incluya el agua adsorbida que no se tuvo en cuenta en el porcentaje calculado.

La transformación incompleta durante la primera etapa de descomposición hace que el porcentaje de pérdida de masa observado en la segunda sea mucho mayor que el calculado, ya que posiblemente en esta segunda etapa se complete la descomposición de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ en $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$ y a su vez éste último compuesto se transforme en $\text{Cd}(\text{CO}_3)$ y Cd .

Por otra parte, la presencia de $\text{Cd}(\text{CO}_3)$ en el producto de descomposición final del formiato indica que las transformaciones en la tercera y cuarta etapa también están siendo incompletas.

4.4.3 Difracción de rayos X de monocristal

Se llevó a cabo un estudio estructural completo mediante difracción de rayos X de monocristal a diferentes temperaturas (100 K, 295 K y 350 K) para profundizar en las características estructurales de este compuesto.

Los datos de difracción de rayos X de monocristal del híbrido $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$, recogidos a 350 K, 295 K y 100 K, indican que este compuesto presenta la misma estructura a las tres temperaturas medidas (Tabla 4-4). Dicha estructura es del tipo perovskita distorsionada (Figura 4-8) con grupo espacial $\text{Pna}2_1$, no centrosimétrico, perteneciente a una de las clases de Laue ($\text{mm}2$) que, tal y como se describió en la introducción (Apartado 1.2.1) pueden presentar ferroelectricidad. A temperatura ambiente (295 K), los parámetros de celda son $a = 6,9888(2) \text{ \AA}$, $b = 9,4902(2) \text{ \AA}$ y $c = 10,8342(3) \text{ \AA}$, siendo muy similares a los obtenidos a 100 K y 350 K.

En la estructura de este compuesto, la unidad asimétrica contiene un catión metálico (Cd^{+2}), tres ligandos formiato (HCOO^-) y un catión amonio (NH_4^+). Los cationes Cd^{+2} están conectados a sus seis vecinos metálicos más próximos por medio de seis puentes formiato en una disposición **sin-anti** formando un octaedro CdO_6 muy distorsionado en el que se observan seis distancias de enlace Cd-O diferentes (Tabla 4-5).

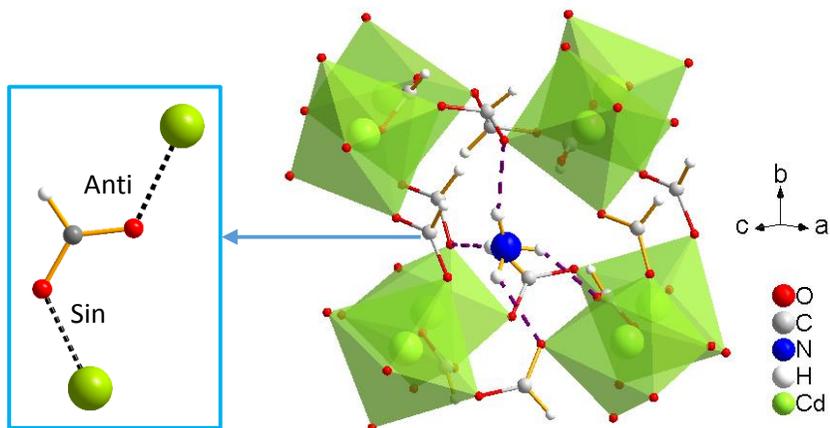


Figura 4-8 Representación de la estructura tipo perovskita de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ donde se han marcado los enlaces de hidrógeno con líneas punteadas. En el recuadro se presenta la disposición sin-anti en la que se coordina el formiato a Cd^{+2}

Tabla 4-4 Datos cristalográficos y parámetros de ajuste para $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ medido a 100 K, 295 K y 350 K

	100 K	295 K	350 K
a/Å	6,9949(1)	6,9888(2)	7,0025(3)
b/Å	9,5029(2)	9,4902(2)	9,5060(4)
c/Å	10,8457(2)	10,8342(3)	10,9003(5)
$\alpha, \beta, \gamma/^\circ$	90,00	90,00	90,00
Volumen celda unidad/ Å ³	720,93(2)	718,58(3)	725,59(5)
Grupo Espacial	Pna2 ₁	Pna2 ₁	Pna2 ₁
Z	4	4	4
Tipo de radiación	MoK α	MoK α	MoK α
Reflexiones recogidas	8833	15874	34242
Reflexiones independientes	1816	2134	3520
R _{int}	0,0273	0,0283	0,0485
Índices R1 finales (I > 2 σ (I))	0,0162	0,0166	0,0343
Índices wR(F ²) (I > 2 σ (I))	0,0372	0,0367	0,0824
Índices R1 (todos los datos)	0,0172	0,0174	0,0409
Índices wR(F ²) (todos los datos)	0,0378	0,0371	0,0870
Bondad del ajuste F ²	1,121	1,088	0,996
Parámetro de Flack	-0,02(3)	0,03(3)	0,03(4)

Tabla 4-5 Distancias de enlace Cd-O en CdO_6 extraídas de los datos de difracción de rayos X de monocristal a 100 K, 295 K y 350 K

	100 K	295 K	350 K
Cd-O1	2,313(1)	2,310(1)	2,316(1)
Cd-O2	2,299(1)	2,295(1)	2,297(1)
Cd-O3	2,277(2)	2,276(1)	2,276(1)
Cd-O4	2,282(2)	2,282(1)	2,281(1)
Cd-O5	2,304(2)	2,300(2)	2,305(1)
Cd-O6	2,279(2)	2,276(1)	2,275(1)

También se observó que en la estructura de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$, el átomo de carbono del ligando formiato no está a la misma distancia de los dos átomos de oxígeno (Tabla 4-6).

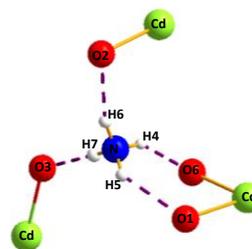
Tabla 4-6 Distancias de enlace C-O en los tres ligandos formiato de la unidad asimétrica de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ extraídas de los datos de difracción de rayos X de monocristal a 100 K, 295 K y 350 K

	100 K	295 K	350 K
C1-O3	1,256(3)	1,253(2)	1,253(3)
C1-O5	1,231(3)	1,230(3)	1,226(4)
C2-O2	1,244(3)	1,243(2)	1,242(3)
C2-O6	1,241(3)	1,239(2)	1,243(3)
C3-O1	1,246(3)	1,247(2)	1,241(3)
C3-O4	1,247(3)	1,239(2)	1,238(3)

Por otra parte, en este híbrido, los cationes amonio que ocupan las cavidades del *framework* $[\text{Cd}(\text{HCOO})_3]^-$ están unidos a éste a través de cuatro enlaces de hidrógeno establecidos entre el átomo de nitrógeno del NH_4^+ y los átomos de oxígeno del anión formiato (líneas punteadas violetas en la Figura 4-8). Las distancias en dichos enlaces de hidrógeno son muy diferentes entre sí (Tabla 4-7), ya que el amonio está desplazado del centro de la cavidad. A temperatura ambiente la distancia de enlace varía entre $2,07 < d_{\text{O}\cdots\text{H}} (\text{Å}) < 2,34$. Las distancias de los enlaces de hidrógeno son menores en la estructura medida a 100 K y tres de los cuatro enlaces medidos a 350 K también disminuyen, mientras que el cuarto enlace (H5-O1) aumenta con respecto a los valores encontrados a temperatura ambiente.

Tabla 4-7 Distancias de los enlaces de hidrógeno entre los H del NH_4^+ y los oxígenos del *framework* $[\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$, medidas 100 K, 295 K y 350 K

	100 K	295 K	350 K
$\text{H4}\cdots\text{O6}$	2,03(3)	2,07(4)	1,97(5)
$\text{H5}\cdots\text{O1}$	2,28(3)	2,34(4)	2,41(7)
$\text{H6}\cdots\text{O2}$	2,12(4)	2,19(4)	2,15(7)
$\text{H7}\cdots\text{O3}$	1,90(3)	2,09(5)	1,94(5)



Los cationes amonio muestran un ordenamiento cooperativo no compensado a lo largo del **eje c** (Figura 4-9), siendo éste el eje **polar**. Dichos cationes están desplazados alrededor de 0,44 Å de la distancia intermedia entre dos cationes Cd^{2+} .

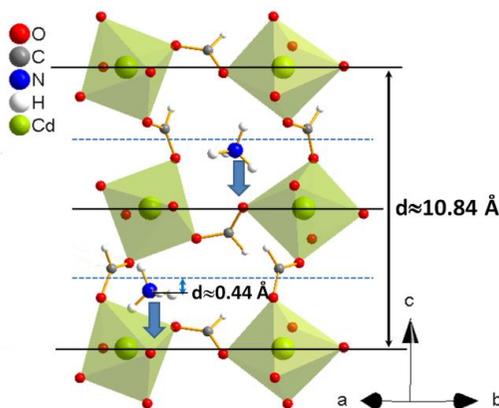


Figura 4-9 Estructura de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ donde se muestra el desplazamiento cooperativo de NH_4^+ no compensado a lo largo del eje c. Las líneas azules punteadas representan la distancia central entre dos átomos de Cd^{2+}

El desplazamiento de los cationes NH_4^+ (Figura 4-10) hace que las distancias entre los átomos de Cd y N difieran considerablemente entre ellas, tal y como se refleja en la Tabla 4-8 donde se recogen las ocho distancias Cd--N observadas entre cada átomo de N del catión amonio y los ocho átomos de Cd que le rodean. La distancia más corta Cd--N es 3,80 Å mientras que la más larga es de 6,96 Å.

Tabla 4-8 Distancias de los enlaces de hidrógeno N-H...O y distancias Cd- N extraídas de los datos de difracción de rayos X de monocristal a 100 K, 295 K y 350 K

	100 K	295 K	350 K
Cd--N	3,807(2)	3,802(2)	3,824(2)
Cd--N	4,065(2)	4,061(2)	4,094(2)
Cd--N	4,169(2)	4,165(2)	4,188(2)
Cd--N	4,622(2)	4,618(2)	4,609(2)
Cd--N	5,072(2)	5,066(2)	5,079(2)
Cd--N	6,275(2)	6,269(2)	6,268(2)
Cd--N	6,448(2)	6,440(2)	6,438(2)
Cd--N	6,960(2)	6,951(2)	6,960(2)

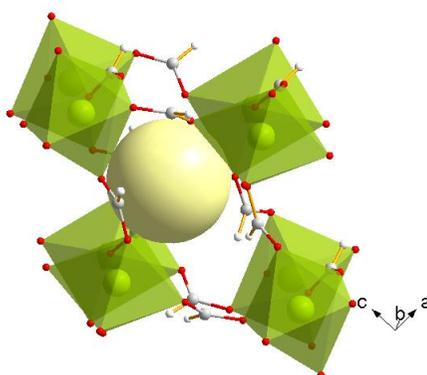


Figura 4-10 Representación de la estructura de $[NH_4]Cd(HCOO)_3$ donde el catión NH_4^+ está representado como una esfera grande amarilla para destacar que está desplazado del centro de la cavidad

Factores que favorecen la formación de una estructura tipo perovskita en $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$:

Como se comentó en la introducción de esta tesis (Capítulo 1), en los híbridos $[\text{NH}_4]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $\text{M} = \text{Mg}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$ y Zn^{+2} , los cationes M^{+2} están conectados a través de los ligandos formiato en disposición anti-anti y los cationes NH_4^+ ocupan las cavidades hexagonales del *framework* (Figura 4-11). El hecho de que estos formiatos híbridos presenten una estructura hexagonal, mientras que otros formiatos, como los estudiados en el capítulo anterior, de fórmula $[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$, presenten una estructura perovskita, se ha justificado en base al tamaño de la amina⁹ que ejerce un efecto plantilla en los híbridos $[\text{AminaH}]\text{M}(\text{HCOO})_3$ y a un valor estimado para un factor geométrico conocido como “factor de tolerancia, α ”,¹⁰ por analogía con las estructuras de las perovskitas clásicas.

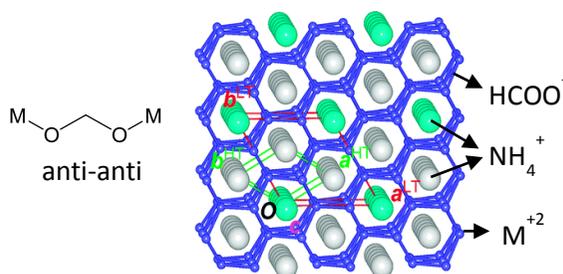


Figura 4-11 Representación de la estructura de $[\text{NH}_4]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$, vista a lo largo del eje c. Las cajas roja y verde corresponden a la celda unidad a 290 y 110 K respectivamente³ y del modo de coordinación del formiato en este compuesto

Para los óxidos con estructura perovskita ABO_3 (Figura 4-12), el factor de tolerancia α se suele emplear con el fin de determinar el rango en el que la estructura perovskita es estable y el grado de distorsión de la misma.¹¹ Este factor se calcula a partir de una ecuación semiempírica que considera un empaquetamiento iónico de esferas en ABO_3 .

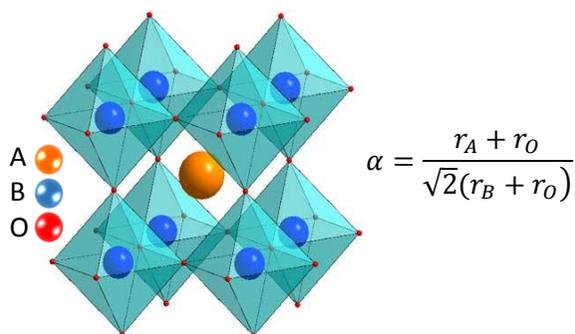


Figura 4-12 Representación de la estructura de una perovskita clásica y ecuación empleada para el cálculo del factor de tolerancia α

En dicha ecuación, r_A y r_B son los radios iónicos de los cationes A y B respectivamente y r_O es el radio iónico del anión O^{2-} . En base al factor de tolerancia se ha estimado que la formación de óxidos con estructura perovskita cúbica es favorable cuando $0,90 < \alpha < 1,00$, mientras que si $0,80 < \alpha < 0,89$, se forman estructuras perovskitas distorsionadas.

En un trabajo reciente de A. Cheetham,¹⁰ se ha extendido el concepto de factor de tolerancia a las perovskitas híbridas (Figura 4-13), modificando la ecuación anterior mediante el uso de los radios efectivos calculados para las aminas protonadas (r_{Aeff}) y para los aniones orgánicos (r_{Xeff}), y donde además se ha introducido un término adicional (h_{Xeff}) que tiene en cuenta la longitud de los aniones orgánicos, ya que estos presentan una forma cilíndrica (no esférica) con dos parámetros dimensionales (altura y radio) claramente diferenciados:

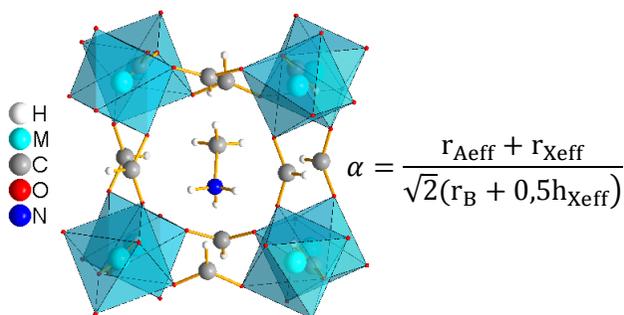


Figura 4-13 Representación de la estructura de una perovskita híbrida y ecuación empleada para el cálculo del factor de tolerancia α

En base al factor de tolerancia, Cheetham concluyó que los híbridos de fórmula $[AminaH]M(HCOO)_3$ con $\alpha > 0,81$ presentan una estructura tipo perovskita mientras que aquellos con $\alpha < 0,81$ ven favorecida la aparición de otras estructuras, como la fase hexagonal que muestran los miembros de la serie $[NH_4][M(HCOO)_3]$ con $M = Mg^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}$ y Zn^{+2} .^{ref.12-14}

En el presente trabajo de investigación se empleó la ecuación desarrollada para perovskitas híbridas¹⁵ con el fin de calcular el factor de tolerancia del híbrido $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$. Los valores usados para r_{Aeff} , r_{Xeff} y h_{Xeff} se extrajeron de la referencia anterior,¹⁵ y el valor del radio iónico del Cd^{+2} se extrajo del artículo clásico de Shannon y Prewitt.¹⁶ El cálculo realizado arrojó un valor de $\alpha = 0,62$, considerablemente inferior al valor estimado como estable para la formación de la estructura perovskita.

El hecho de que el formiato de Cd^{+2} , $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$, cristalice en una estructura tipo perovskita a pesar del tamaño del catión amonio y del valor obtenido para el factor de tolerancia, indica que existen otros factores que favorecen la formación de dicha estructura, por ejemplo, el modo de coordinación del ligando formiato (Figura 4-14), que en las perovskitas híbridas de fórmula $[\text{AminaH}]\text{M}(\text{HCOO})_3$ es anti-anti mientras que en $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ es sin-anti. En este último, el cambio en el modo de coordinación del formiato da lugar a una reducción del tamaño de la cavidad del *framework* permitiendo que se establezca una estructura perovskita con la acomodación de una amina pequeña como el NH_4^+ .

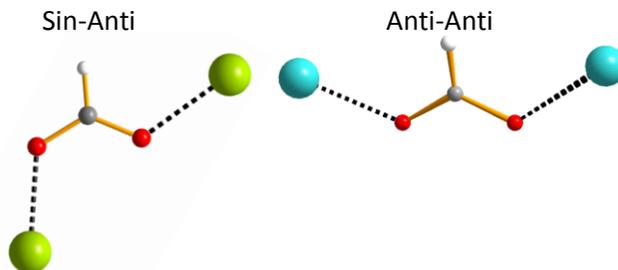


Figura 4-14 Modos de coordinación del ligando formiato en las perovskitas híbridas

En base a lo anterior se propone el diagrama de la Figura 4-15 en el que se resumen los rangos de estabilidad de la estructura perovskita en los formiatos:

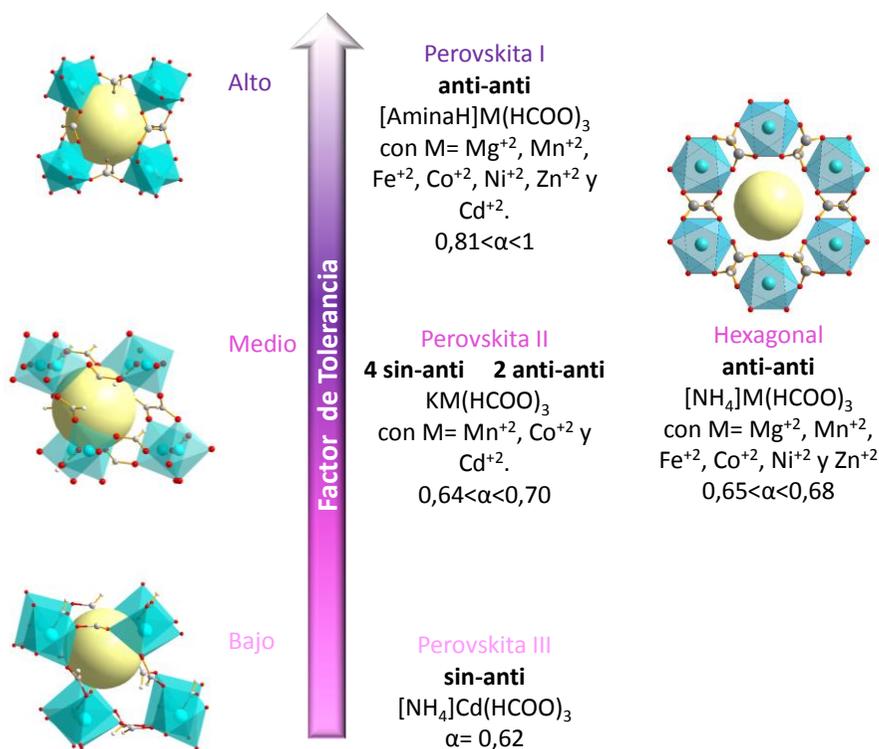


Figura 4-15 Evolución de la estructura cristalina de los formiatos con fórmula ABX_3 con los respectivos modos de coordinación de los aniones formiato y el factor de tolerancia calculado

Los formiatos metálicos $[AminaH]M(HCOO)_3$ con un factor de tolerancia alto ($0,81 < \alpha < 1$), cristalizan en una estructura perovskita, denominada de **tipo I**, en la que todos los ligandos formiato presentan modo de coordinación anti-anti.

Al disminuir el factor de tolerancia ($0,64 < \alpha < 0,70$), si el ligando formiato mantiene la coordinación anti-anti, la estructura perovskita deja de ser estable y está favorecida la formación de una estructura **hexagonal** (como la que presentan los híbridos $[NH_4]M(HCOO)_3$ con $M = Mg^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}$ y Zn^{+2}).¹²⁻¹⁴

Los estudios llevados a cabo en el presente trabajo de investigación indican que si el factor de tolerancia disminuye aún más ($\alpha=0,62$) es posible estabilizar una nueva estructura perovskita (**tipo III**) mediante el cambio del modo de coordinación del formiato, como es el caso del híbrido $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ en el que todos los ligandos formiato presentan conformación sin-anti.

Por otra parte, en la bibliografía se encuentran descritas las estructuras de otros formiatos, de fórmula $\text{K}[\text{M}(\text{HCOO})_3]$ con $\text{M}^{+2} = \text{Co}^{+2}$ y Cd^{+2} ,^{ref.1,17} que presentan un factor de tolerancia medio ($0,64 < \alpha < 0,70$), y que también cristalizan en una estructura tipo perovskita (**tipo II**). En estos ejemplos, los centros metálicos están coordinados entre sí por cuatro ligandos formiato en modo sin-anti y por otros dos en modo anti-anti.

4.5 Estudio de las propiedades ferroeléctricas en condiciones ambientales y a altas presiones

Dado que a temperatura ambiente el compuesto $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ presenta una estructura no centrosimétrica (G.E.: $\text{Pna}2_1$), se realizaron **cálculos DFT (teoría del funcional de la densidad)** con el fin de determinar si éste compuesto presenta orden eléctrico cooperativo y en tal caso, estimar el valor neto de la polarización. Dichos cálculos fueron realizados por Alessandro Stroppa en el CNR-SPIN (L'Aquila, Italia)

Por otra parte, con el fin de confirmar experimentalmente que el compuesto es polar, se planteó la posibilidad de realizar medidas de polarización, sin embargo, dado que los cristales obtenidos muestran una morfología laminar cuyo eje polar no se corresponde con la cara plana del cristal, no fue posible llevar a cabo dichas medidas. Como alternativa, se optó por estudiar las propiedades ópticas no lineales a través de la técnica de **generación del segundo armónico (SHG)**, que como ventaja, permite estudiar muestras policristalinas.¹⁸ Una descripción general del fundamento de esta técnica y los detalles experimentales están recogidos en el anexo A1.4. Las medidas fueron realizadas en el Instituto de Geociencias de la Universidad Goethe de Frankfurt por Lkhamsuren Bayarjargal y Björn Winkler.

Además de las medidas realizadas en condiciones atmosféricas, para evaluar la influencia de la presión en las propiedades ferroeléctricas de este compuesto, se llevaron a cabo medidas de SHG en función de la presión con el fin de identificar transiciones de fase inducidas por la misma. Dichas medidas se complementaron con un estudio estructural llevado a cabo mediante espectroscopia Raman en función de la presión.

4.5.1 Cálculos DFT (teoría del funcional de la densidad)

Para realizar el cálculo teórico, en primer lugar se simuló una estructura de referencia centrosimétrica con grupo espacial Pnma a partir de la cual se puede obtener la estructura polar de baja simetría (real, G.E.: Pna2_1) al aplicar sobre la estructura simulada una distorsión polar GM5^- (Figura 4-16).^{19,20}

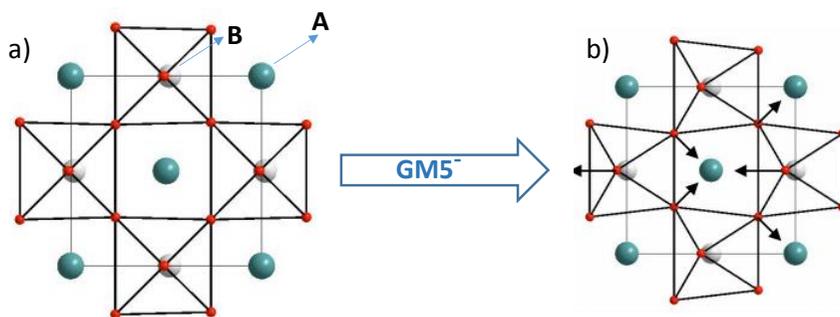


Figura 4-16 Representación de una estructura perovskita ABO_3 : a) centrosimétrica y b) no centrosimétrica debido a una distorsión polar GM5^- (las flechas indican los vectores de polarización de dicha distorsión)

Los resultados de la simulación indican que a lo largo del plano perpendicular al eje polar (Figura 4-17a), la distorsión da lugar a desplazamientos considerables de los átomos de C y O del ligando formiato (HCOO^-). Sin embargo, dado que dichos desplazamientos están compensados, no contribuyen a la polarización neta del material.

Por otra parte, a lo largo del eje polar (Figura 4-17b), se observan distorsiones en el octaedro $[\text{CdO}_6]$ y en los ligandos formiato del *framework* $[\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$, así como pequeños desplazamientos de los átomos de H del catión NH_4^+ .

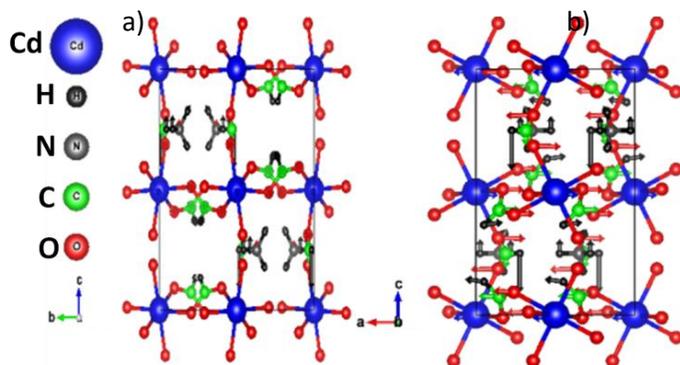


Figura 4-17 Desplazamientos atómicos impuestos sobre la estructura de referencia centrosimétrica vistas a lo largo de a) $[100]$ y b) $[010]$. La longitud de los vectores es proporcional a los desplazamientos atómicos correspondientes

Se estimó que a lo largo del eje polar (eje c), la polarización debida al desplazamiento del catión NH_4^+ es de $4,33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, y que dicha polarización se cancela parcialmente por una polarización antiparalela del *framework*, $\text{Cd}(\text{HCOO})_3^-$, que hace que la polarización neta de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$, calculada mediante DFT, sea de $1,35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

4.5.2 Estudio de las propiedades ópticas no lineales

Al medir la señal de SHG del formiato de Cd^{+2} en condiciones atmosféricas, ésta fue aproximadamente el doble de intensa que la señal producida por el cuarzo (material en el que se descubrió el primer fenómeno óptico no lineal al ser iluminado con un láser de rubí), con un valor de $\chi^{(2)}/2 = 0,6 \text{ pm/V}$ que es ligeramente superior al observado en los formiatos metálicos con dimetilamonio, $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{M}(\text{HCOO})_3$ donde $\text{M} = \text{Mn}^{+2}$, Co^{+2} y Zn^{+2} , cuya señal es de $\chi^{(2)}/2 = 0,2-0,4 \text{ pm/V}$.⁴

Los resultados de las medidas de SHG, en condiciones ambientales, confirman que la estructura de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ es polar.

Por otra parte, las medidas de SHG realizadas a altas presiones (Figura 4-18) apuntan a la existencia de tres transiciones, a 1,4 GPa, 5 GPa y 14 GPa, siendo la señal observada a 14 GPa la de mayor intensidad (seis veces más intensa que la señal obtenida a presión ambiental). Aunque la intensidad de la señal a presiones inferiores a 5 GPa es baja, si se compara con la del Al_2O_3 , empleado como material de referencia centrosimétrico, la señal del formiato de Cd^{+2} es al menos ocho veces más intensa.

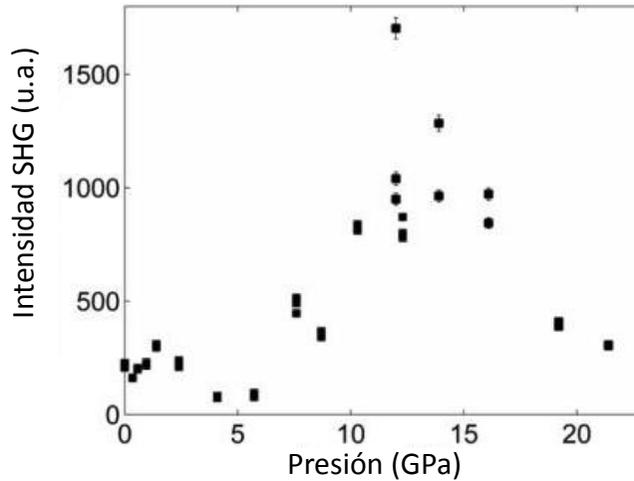


Figura 4-18 Variación de la intensidad de la señal de SHG con la presión aplicada sobre una muestra policristalina de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ a temperatura ambiente

Los resultados de las medidas de SHG a altas presiones indican que el híbrido mantiene su carácter polar a presiones de hasta 22 GPa, y que dicha polarización aumenta considerablemente, y de forma reversible, mediante la aplicación de una presión externa, ya que la intensidad de la señal de SHG a altas presiones es mayor que a presión ambiental.

4.5.3 Espectroscopia Raman

Para confirmar la presencia de las transiciones de fase inducidas por la presión, se recogieron los espectros Raman de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$, aplicando presiones sobre éste de hasta 20 GPa.

El espectro vibracional Raman del formiato de Cd^{+2} combina los modos de vibración de la red cristalina y los modos de vibración internos de los iones NH_4^+ y HCOO^- . A presión ambiental (Tabla 4-9 y Figura 4-19), las bandas que aparecen en la región comprendida entre $3500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ son características de los modos de vibración de los grupos NH_4^+ y COO^- , mientras que las bandas que aparecen por debajo de 500 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones de la red cristalina.^{21,22}

Tabla 4-9 Asignación de las bandas de absorción Raman de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ obtenido en condiciones ambientales (P, T)

Número de onda (cm^{-1})	Intensidad (u.a)	Asignación
2973	22873	H-N-H estiramiento asimétrico (NH_4^+)
2840	66641	H-N-H estiramiento simétrico (NH_4^+)
2753	35165	N-H flexión (NH_4^+)
1687	4460	COO^- estiramiento asimétrico (HCOO^-)
1577	3952	COO^- estiramiento asimétrico (HCOO^-)
1445	4047	N-H flexión (NH_4^+)
1381	36749	COO^- flexión simétrica (HCOO^-)
1358	39321	COO^- flexión simétrica (HCOO^-)
1065	5236	C-H flexión fuera del plano (HCOO^-)
1054	7768	C-H flexión fuera del plano (HCOO^-)
781	2322	COO^- deformación (HCOO^-)
<500		Vibraciones propias de la red cristalina

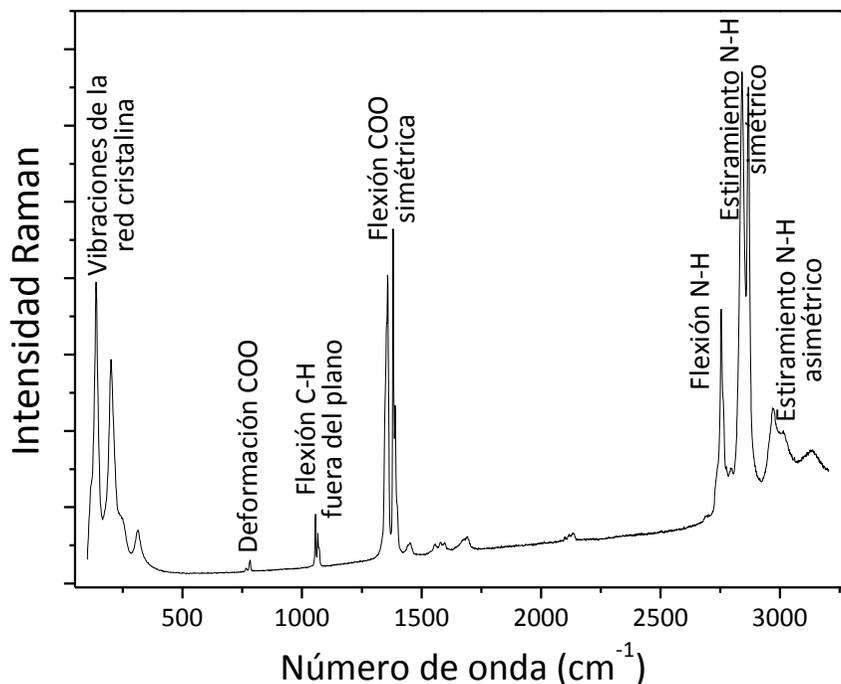


Figura 4-19 Espectro Raman de $[NH_4]Cd(HCOO)_3$ obtenido en condiciones ambientales (P, T)

Al aplicar presión a la muestra, se aprecian cambios significativos en el espectro Raman respecto al obtenido a presión ambiental. En la Figura 4-20 se presentan los espectros recogidos en diferentes rangos espectrales donde se pueden distinguir cinco grupos:

- Grupo I $P \text{ (GPa)} \leq 1,6$
- Grupo II $2,6 \leq P \text{ (GPa)} \leq 5,5$
- Grupo III $P \text{ (GPa)} = 8,7$
- Grupo IV $10,5 \leq P \text{ (GPa)} \leq 14$
- Grupo V $15,5 \leq P \text{ (GPa)} \leq 19,9$

Los espectros del grupo I, obtenidos a bajas presiones, cualitativamente son iguales, en ellos aparecen el mismo número de bandas de absorción al mismo valor de número de onda. Mientras que al aumentar la presión por encima de 2,6 GPa, los espectros cambian considerablemente: aparecen nuevas bandas debidas al desdoblamiento de los modos de vibración internos y las intensidades de las bandas cambian.

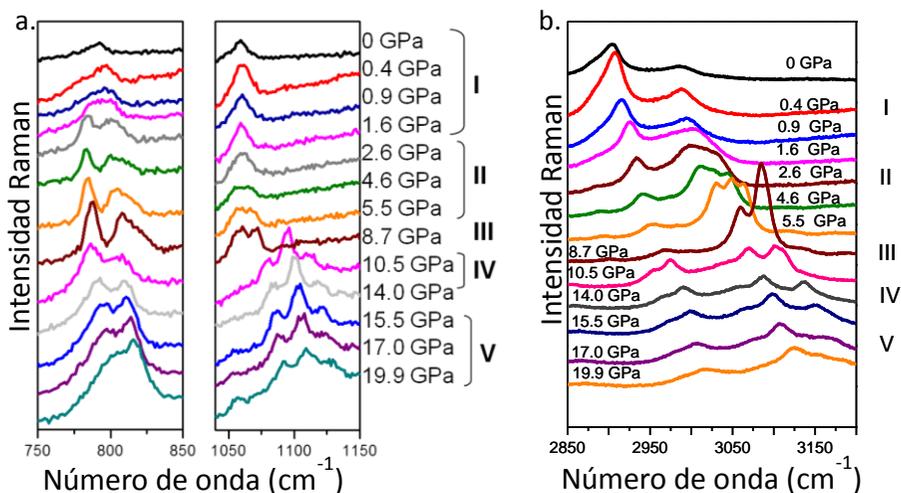


Figura 4-20 Detalle de los espectros Raman de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ en los rangos espectrales comprendidos entre a) $750\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ y $1040\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a los modos de vibración del HCOO^- y b) $2850\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los modos de vibración del catión NH_4^+ , medidos a temperatura ambiente aplicando diferentes presiones

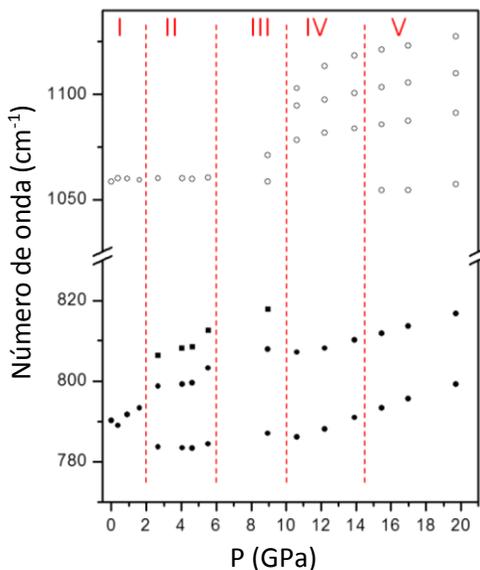


Figura 4-21 Número de onda frente a presión de los modos de vibración Raman correspondientes a v_3 (HCOO_3^-) (flexión O-C-O simétrica) y v_6 (HCOO_3^-) (flexión C-H fuera de plano), representadas como círculos llenos y vacíos respectivamente. Las líneas verticales indican la presión aproximada a la que tiene lugar la transición de fase

Los cambios en los espectros Raman de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ observados al aumentar la presión sobre la muestra indican que este compuesto sufre tres transiciones de fase claras, a 2,5 GPa, 6 GPa y 10 GPa y una transición adicional, más sutil, alrededor de 14 GPa. Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante SHG (transiciones observadas a 1,4 GPa, 5 GPa y 14 GPa). Las pequeñas diferencias de los valores de presión a los que tiene lugar la transición pueden ser debidas a que los medios con los que se ejerce la presión en estas técnicas son diferentes.

La fuerte dependencia con la presión de los modos de vibración del grupo formiato, de flexión COO simétrica y de deformación C-H fuera del plano (Figuras 4-21a y 4-22) indica que la presión ejercida sobre $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ da lugar a una gran distorsión en el *framework* $\text{Cd}(\text{HCOO})_3^-$.

Las bandas de vibración correspondientes al grupo NH_4^+ (Figura 4-20b, entre $2850\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) muestran un fuerte desplazamiento con la presión hacia la zona del azul, incluso mayor que el desplazamiento descrito para los formiatos $[\text{NH}_4]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $\text{M} = \text{Mg}^{+2}, \text{Zn}^{+2}$.^{13,23} Este resultado revela que los enlaces de hidrógeno establecidos entre el N del NH_4^+ y los oxígenos del *framework* se debilitan con la presión posiblemente debido a un desplazamiento de los cationes NH_4^+ dentro de la cavidad.

Al descomprimir la muestra tras aplicar altas presiones, la estructura del compuesto es la misma que la del material de partida, lo que indica que aunque la presión da lugar a cambios estructurales en $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$. El compuesto recupera su estructura inicial al retirar la presión aplicada.

Los resultados de SHG y Raman indican que los cambios en polarización inducidos por la presión pueden deberse al desplazamiento del catión NH_4^+ dentro de la cavidad y a las distorsiones del *framework* $\text{Cd}(\text{HCOO})_3^-$.

4.6 Conclusiones

- Se ha empleado satisfactoriamente un método de difusión para la preparación del híbrido $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$. Dicho método, adaptado del previamente descrito para la síntesis de $[\text{NH}_4]\text{Zn}(\text{HCOO})_3$, ha permitido obtener cristales laminares del formiato de Cd^{+2} en un solo paso, a temperatura ambiente y como único producto.
- Mediante difracción de rayos X se ha confirmado que $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ presenta una estructura no centrosimétrica (G.E.: $\text{Pna}2_1$) con un eje polar a lo largo de c , a temperatura ambiente y que dicha estructura es estable en el intervalo comprendido entre 100-350 K.
- Mediante el análisis termogravimétrico de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ se ha encontrado que éste compuesto es estable hasta aproximadamente 100°C y a partir de esta temperatura se descompone en cuatro etapas. En la primera pierde el catión amonio de las cavidades y uno de los grupos formiato, dando lugar a la especie $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$. El producto de descomposición final es el CdO .
- El formiato $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ es el único miembro de la familia de perovskita híbridas $[\text{AminaH}]\text{M}(\text{HCOO})_3$ en el que todos los ligandos formiato presentan modo de coordinación sin-anti. El cambio en el modo de coordinación del formiato (de anti-anti a sin-anti) permite estabilizar la estructura perovskita a pesar de que el factor de tolerancia de este compuesto es bajo ($\alpha = 0,62$) y el catión amonio que ocupa las cavidades es pequeño. Por tanto, es importante destacar la elevada versatilidad estructural de los híbridos orgánico-inorgánicos, ya que la posibilidad de modificar el modo de coordinación del ligando es inexistente en las perovskitas clásicas de óxidos o haluros metálicos.
- Mediante cálculos DFT se estimó que $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ presenta una polarización eléctrica neta de $1,35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.
- Las medidas de generación del segundo armónico (SHG), confirmaron que $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ presenta polarización eléctrica neta, y que dicha polarización se puede incrementar de forma considerable mediante la aplicación de presiones externas de hasta 14 GPa.

- Se empleó la espectroscopia Raman para estudiar la evolución estructural con la presión. Y se encontró que la aplicación de presiones de hasta 20 GPa induce la aparición de tres transiciones de fase muy claras y una cuarta más sutil, resultados que confirman los obtenidos mediante SHG.

El trabajo presentado en este capítulo aparece reflejado en el siguiente artículo (Anexo II)

All.4 Room-Temperature Polar Order in $[\text{NH}_4][\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$ --a Hybrid Inorganic-Organic Compound with a Unique Perovskite Architecture

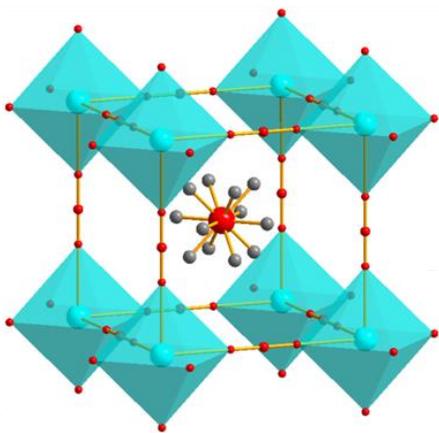
L. Claudia Gómez-Aguirre, Breogán Pato-Doldán, Alessandro Stroppa, Susana Yáñez-Vilar, Lkhamsuren Bayarjargal, Björn Winkler, Socorro Castro-García, Jorge Mira, Manuel Sánchez-Andújar, María Antonia Señarís-Rodríguez. *Inorganic Chemistry* **2015** 54, 2109-2116.

4.7 Referencias bibliográficas

- (1) Antsyshkina, A. S.; Porai-Koshits, M. A.; Ostrikova, V. N.; Sadikov, G. G. **Stereochemistry of Double Formates. Crystal Structures of Ammonium Triformatocadmate $\text{NH}_4\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ and Potassium Triformatocadmate $\text{KCd}(\text{HCOO})_3$.** Sov. J. Coord. Chem. 1983, 9, 855–858.
- (2) Xu, G.-C.; Ma, X.-M.; Zhang, L.; Wang, Z.-M.; Gao, S. **Disorder-Order Ferroelectric Transition in the Metal Formate Framework of $[\text{NH}_4][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$.** J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 9588–9590.
- (3) Xu, G.-C.; Zhang, W.; Ma, X.-M.; Chen, Y.-H.; Zhang, L.; Cai, H.-L.; Wang, Z.-M.; Xiong, R.-G.; Gao, S. **Coexistence of Magnetic and Electric Orderings in the Metal-Formate Frameworks of $[\text{NH}_4][\text{M}(\text{HCOO})_3]$.** J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 14948–14951.
- (4) Zhang, W.; Xiong, R.-G. **Ferroelectric Metal-Organic Frameworks.** Chem. Rev. 2012, 112, 1163–1195.
- (5) Wang, Z.; Zhang, B.; Otsuka, T.; Inoue, K.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. **Anionic NaCl-Type Frameworks of $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$, Templated by Alkylammonium, Exhibit Weak Ferromagnetism.** Dalton Trans. 2004, 2209–2216.
- (6) Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, A. K. **Solid-State Principles Applied to Organic–Inorganic Perovskites: New Tricks for an Old Dog.** Chem. Sci. 2014, 5, 4712–4715.
- (7) Goldschmidt, V. M. **The Laws of Crystal Chemistry.** Naturwissenschaften 1926, 14, 477–485.
- (8) Wang, Z.; Zhang, B.; Inoue, K.; Fujiwara, H.; Otsuka, T.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. **Occurrence of a Rare $4^9 \cdot 6^6$ Structural Topology, Chirality, and Weak Ferromagnetism in the $[\text{NH}_4][\text{M}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) Frameworks.** Inorg. Chem. 2007, 46, 437–445.
- (9) Mączka, M.; Pietraszko, A.; Macalik, B.; Hermanowicz, K. **Structure, Phonon Properties, and Order-Disorder Transition in the Metal Formate Framework of $[\text{NH}_4][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$.** Inorg. Chem. 2014, 53, 787–794.

- (10) Xu, G.; Zhang, W.; Chen, Y.; Zhang, L.; Cai, H.; Wang, Z.; Xiong, R.; Gao, S. **Coexistence of Magnetic and Electric Orderings in the Metal Formate frameworks of $[NH_4][M(HCOO)_3]$** . 2011, 254, 14948–14951.
- (11) Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, T. **An Extended Tolerance Factor Approach for Organic-Inorganic Perovskites**. Chem. Sci. 2015.
- (12) Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. **Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides**. Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1969, 25, 925–946.
- (13) Duan, Z.; Wang, Z.; Gao, S. **Irreversible Transformation of Chiral to Achiral Polymorph of $K[Co(HCOO)_3]$: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties**. Dalton Trans. 2011, 40, 4465–4473.
- (14) Weber, G. **The Structure of Anhydrous Cadmium Formate**. Acta Crystallogr. Sect. B 1980, 36, 1947–1949.
- (15) Zhang, J. **Room-Temperature Compressibilities of MnO and CdO: Further Examination of the Role of Cation Type in Bulk Modulus Systematics**. Phys. Chem. Miner. 1999, 26, 644–648.
- (16) Bromiley, F. A.; Ballaran, T. B.; Langenhorst, F.; Seifert, F. **Order and Miscibility in the Otavite-Magnesite Solid Solution**. Am. Mineral. 2007, 92, 829–836.
- (17) **NIST Chemistry WebBook** webbook.nist.gov/chemistry (acceso Sep 16, 2013).
- (18) Bayarjargal, L.; Winkler, B. **Second Harmonic Generation Measurements at High Pressures on Powder Samples**. Zeitschrift für Krist. 2014, 229, 92–100.
- (19) Perez-Mato, J. M.; Orobengoa, D.; Aroyo, M. I. **Mode Crystallography of Distorted Structures**. Acta Crystallogr. Sect. A 2010, 66, 558–590.
- (20) **Bilbao Crystallographic Server** <http://www.cryst.ehu.es/> (acceso Enero 1, 2013).
- (21) Bator, G.; Baran, J.; Jakubas, R.; Sobczyk, L. **The Structure and Vibrational Spectra of Some Ferroelectric and Ferroelastic Alkylammonium Halogenoantimonates(III) and Bismuthates(III)**. J. Mol. Struct. 1998, 450, 89–100.

- (22) Hadrich, A.; Lautié, A.; Mhiri, T. **Vibrational Study of Structural Phase Transitions in $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and $(\text{ND}_4)_2\text{DPO}_4$.** J. Raman Spectrosc. 2000, 31, 587–593.
- (23) Mączka, M.; Kałtubański, P.; Tarso, P.; Freire, C.; Macalik, B.; Paraguassu, W.; Hermanowicz, K.; Hanuza, J. **Temperature- and Pressure-Induced Phase Transitions in the Metal Formate Framework of $[\text{ND}_4][\text{Zn}(\text{DCOO})_3]$ and $[\text{NH}_4][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$.** Inorg. Chem. 2014, 53, 9615–9624.



Chapter 5.

Dense organic-
inorganic hybrid
with perovskite
architecture
 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$

Chapter 5. Dense organic-inorganic hybrid with perovskite architecture $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$

5.1	Introduction	201
5.2	Specific Objectives	202
5.3	Synthesis	202
5.4	Structural characterization	203
5.4.1	Single-crystal X ray diffraction	204
	High temperature structure (317 K).....	205
	Low temperature structure ($T \leq 290$ K).....	205
5.4.2	Room temperature powder X-ray diffraction	213
5.5	Thermal characterization: DSC	214
5.6	Magnetic characterization	216
5.7	Dielectric characterization	218
5.7.1	DFT (Density Functional Theory) calculations.....	220
5.8	Conclusions	223
5.9	References	224

5.1 Introduction

As mentioned in the introduction (Heading 1.6.4), $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ was first described by T. Rojo's research group in two papers published on 1996¹ and 1999² that gather the synthesis, structural characterization and magnetic properties of the compound. These authors described a reversible phase transition at 303 K from a cubic phase (with unknown symmetry) to a monoclinic phase (with a non centrosymmetric $P2_1$ space group). Additionally, these authors reported that the Mn-azide compound presents antiferromagnetic ordering below 70 K and a magnetic anomaly at the temperature of the structural transition.

More recently (2013), after starting the investigation of the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ hybrid in the present thesis, Zhao's group reported a study of a family of Mn-azide compounds³ $[(\text{CH}_3)_n\text{N}_{4-n}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ ($n=1-4$) which include the hybrid object of study in this chapter. These authors reported that this family presents a structural transition and interesting magnetic properties, such as long range antiferromagnetic ordering, at considerable higher temperatures than in the case of the metal formate perovskites, $T_N \approx 66-96$ K (depending on the ammonium cation),¹⁻³ plus magnetic bistability near room temperature, related to the phase transition.

Focusing on the reported results for $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$, Zhao's group elucidated the high temperature structure as cubic with space group $Pm-3m$.³ Furthermore, they found that the low temperature structure is centrosymmetric, with a $P2_1/m$ space group³ instead of the non centrosymmetric $P2_1$ first elucidated.^{1,2}

In this chapter, the synthesis, structural characterization and magnetic properties of the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ compound, as well as a comparison between the results obtained here and the reported by the research groups of Zhao and Rojo¹⁻³ are presented. As a novelty, it has been studied the dielectric properties of the compound at high temperature by the first time.

5.2 Specific Objectives

- Design a new synthetic method of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ in order to simplify the previously described for the synthesis of the compound.
- Carry out a structural study of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ in function of the temperature.
- Study the magnetic properties of the hybrid $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ and compare the results with the previously described for the same compound.
- Study the dielectric properties of the hybrid $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ in function of the temperature.
- Relate the structure of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ with its functional properties.

5.3 Synthesis

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ compound was first prepared¹ using a Mn^{2+} salt combined with a hot aqueous solution of tetramethylammonium azide saturated with hydrazoic acid (HN_3) which is an extremely toxic gas.

In the present thesis, the compound has been prepared by an adaptation of the diffusion solution method used in the synthesis of formate compounds.⁴ In Table 5-1 are summarized the list of reagent employed, they were commercially available and used without further purification.

Table 5-1 Quality of the reagents employed in the synthesis of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$

Reagent	Commercial Brand and quality
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich $\geq 98\%$
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	Fluka $\geq 98\%$
NaN_3	Aldrich $\geq 99\%$
Absolut methanol	Panreac 99,5%

The procedure carried out is shown in Figure 5-1. In a typical experiment, 2.5 mL of a $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1 solution of 0.5 M NaN_3 and 0.5 M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ was placed at the bottom of a glass tube. The water was necessary as solvent because sodium azide is insoluble in methanol. Upon the $\text{NaN}_3-(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ solution, 1 mL of methanol was carefully added, followed by carefully layering 4 mL of a methanol solution of 0.10 M $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The tube was sealed and kept undisturbed. After 3 days, colourless platelets-like crystals were obtained. They were collected, washed with methanol (3 x 5 mL) and dried at room temperature.

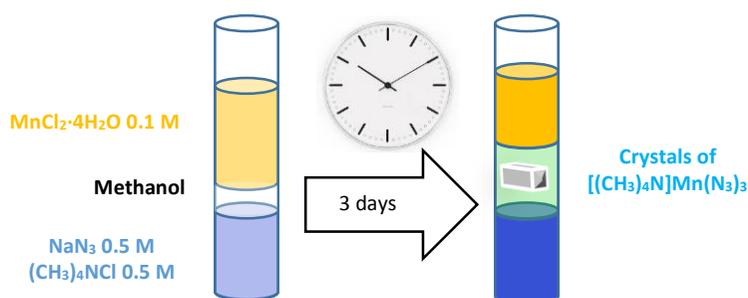


Figure 5-1 Scheme of the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ synthesis

The late report,³ published after the optimization of the synthetic conditions shown in this work, indicate that it is also possible to prepare the sample by slow evaporation of the mother liquor containing the same reagents employed in this thesis, under inert atmosphere.

The diffusion solution method employed in this thesis has several advantages. In comparison with the first report,¹ it can be performed at room temperature and avoiding the use of the toxic HN_3 . And, compared with the late report,³ inert atmosphere is not necessary.

5.4 Structural characterization

The sample was characterized by means of X-ray diffraction techniques. Since the Mn-azide compound presents a structural transition around 303 K and the high temperature structure was unknown at the beginning of this thesis, single crystal X-ray diffraction measurements were performed at different temperatures above and below this structural transition. Furthermore, with the aim of confirm that the sample was obtained as single phase, it was characterized by X-ray powder diffraction.

5.4.1 Single-crystal X ray diffraction

Single-crystal X-ray studies, carried out above (317 K) and below (290 K, 250 K and 200 K) the structural transition (according reference¹), confirm that this compound presents two different structures. At 317 K, the sample crystallizes in the cubic $Pm-3m$ space-group, while at low temperature ($T < 290$ K) it crystallizes in the monoclinic $P2_1/m$ space-group (Table 5-2). The results are consistent with the published by Zhao.³ In the following paragraphs, there is a comprehensive description of the main characteristics of low and high temperature structures and a comparison between both structures.

Table 5-2 X-ray crystallographic data and fitting parameters of $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$, measured at 200 K, 250 K, 290 K and 317 K

Temperature/K	200(2)	250(2)	290(2)	317(2)
Chemical formula	$C_4H_{12}MnN_{10}$	$C_4H_{12}MnN_{10}$	$C_4H_{12}MnN_{10}$	$C_4H_{12}MnN_{10}$
Formula mass	255.18	255.18	255.18	255.18
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Cubic
$a/\text{\AA}$	6.1857(3)	6.2185(3)	6.2549(4)	6.445(5)
$b/\text{\AA}$	13.1812(8)	13.1745(9)	13.1664(11)	6.445(5)
$c/\text{\AA}$	6.3235(4)	6.3433(4)	6.3635(5)	6.445(5)
$\alpha/^\circ$	90	90	90	90
$\beta/^\circ$	90.040(2)	90.010(2)	90.013(3)	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90	90
Unit cell volume / \AA^3	515.59(5)	519.68(5)	524.06(7)	267.7(4)
Space group	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$Pm-3m$
Z	2	2	2	1
Reflections measured	1189	1207	1219	2215
Independent reflections	1181	1199	1211	88
Final R_1 values ($I > 2\sigma(I)$)	0.0232	0.0253	0.0307	0.0345
Final $wR(F^2)$ values ($I > 2\sigma(I)$)	0.0504	0.0589	0.0732	0.0949
Final R_1 values (all data)	0.0290	0.0346	0.0412	0.0345
Final $wR(F^2)$ values (all data)	0.0525	0.0627	0.0777	0.0949
Goodness of fit on F^2	1.080	1.116	1.061	1.291

High temperature structure (317 K)

The single-crystal X-ray data at 317 K show that Mn-azide compound crystallizes in a cubic “ideal” perovskite structure (S.G.: Pm-3m) with cell parameters $a=6.445(5)\text{\AA}$. It is important to highlight that an ideal perovskite ABO_3 structure is not very common even at oxides or halides.

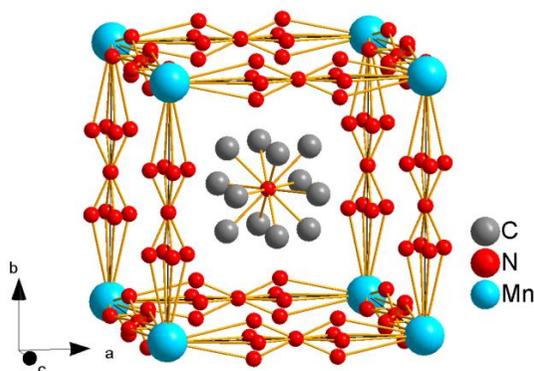
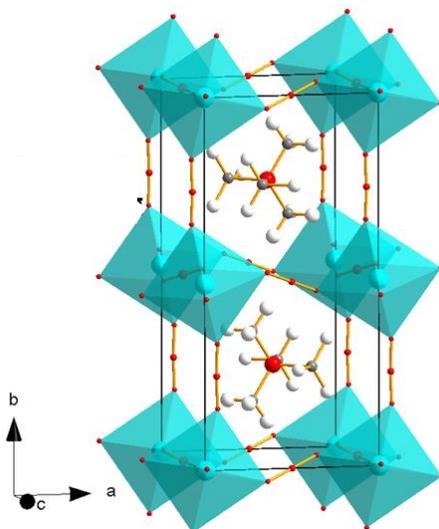


Figure 5-2 High temperature structure of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ where the disorder of the terminal N-atoms of N_3^- (in 4 positions) and of the C-atoms of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ (in 12 positions) is shown

In the HT structure, the Mn^{2+} (B-cations) sit at cube corner positions $(0, 0, 0)$; the N-atoms of the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ (A-cations) sit at body center position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ while the C-atoms display a large disorder over twelve different positions around the N-atom. Finally, the N_3^- azido ligands sit over the cubic edge with the central N-atom in the mid-edge position $(0, \frac{1}{2}, 0)$ and the terminal N-atoms are disordered in four positions. The obtained structural data, summarized in Table 5-2 and in Figure 5-2, are in concordance with the late report of the HT structure.³

Low temperature structure ($T \leq 290$ K)

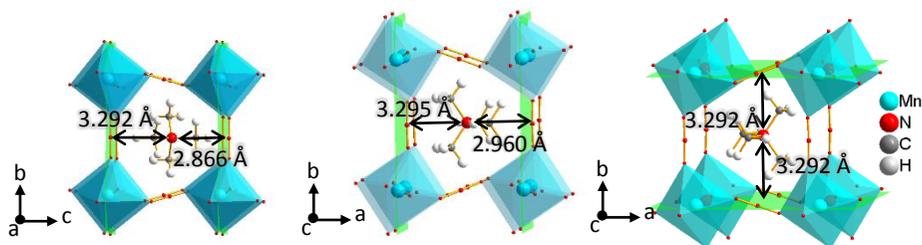
Single-crystal X-ray studies show that below 290 K, this compound presents a monoclinic centrosymmetric structure with space group $\text{P}2_1/\text{m}$. Its unit cell (Figure 5-3) derives from the HT-parent compound, showing a two-fold superstructure along the b-axis (cell parameters $ac \times 2ac \times ac$) and a small deviation from 90° in the β -angle ($\beta=90.013(3)^\circ$ at 290 K)

Figure 5-3 Low temperature structure of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$

The asymmetric unit of the low temperature (LT) structure contains one independent metal cation, three azido ligands, and one $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cation. Structural data, summarized in Table 5-2, are consistent with the late report of the LT structure.³

Some remarkable results come out from the low temperature structures:

- i. **The ordering of the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations inside the cuboctahedral cavity.**
The four C-atoms of the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations are ordered and sit in a single crystallographic position (Figure 5-3), instead of the 12 different positions observed in the high temperature structure (Figure 5-2).
On the other hand, the N-atom of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ sits at $(0.5268(3), \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ position at 290 K, instead of in the “ideal” $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ one. This finding indicates that at this temperature, the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations are displaced from the center of the cavity (Figure 5-4).

Figure 5-4 Distances of the N-atom of the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations to the main (hkl) plane in the LT-structure, namely: a) (001), b) (100) and c) (020)

There are two different crystallographic $[(CH_3)_4N]^+$ cations in the unit cell at low temperature. Both of them are displaced from the center of the cavity along the same direction, although in opposite sense (Figure 5-5a). As a result, the $[(CH_3)_4N]^+$ cations display a cooperative displacement which is antiferrodistortive along the b-axis and ferrodistoritive within the ac-plane (Figure 5-5).

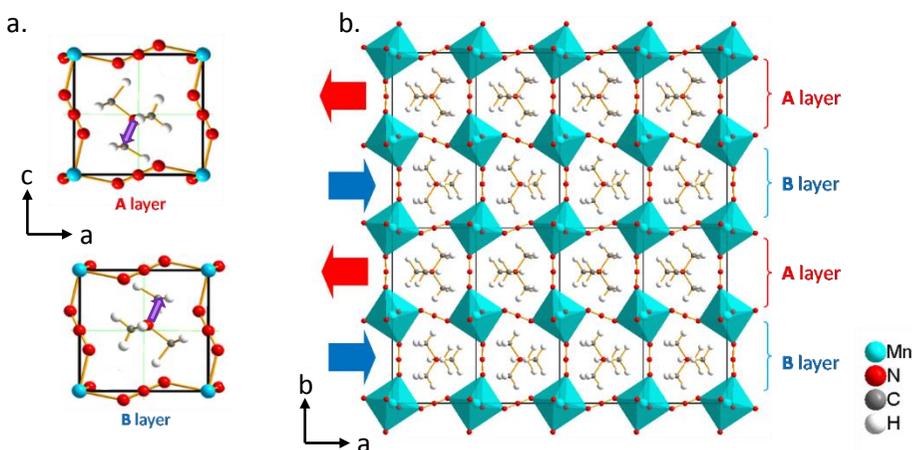


Figure 5-5 a) Cooperative displacement of the $[(CH_3)_4N]^+$ cations along the same direction (ferrodisplacement) in the ac plane, b) alternating stacking of A and B layers along the b axis, resulting in an antiferrodisplacement

- ii. **In the low temperature phase the $[Mn(N_3)]^-$ framework is distorted.**
The Mn^{2+} cations are in a slightly elongated octahedral environment with three different Mn-N bond lengths (Table 5-3).

Table 5-3 Bond length Mn-N in the structures of $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$ measured at different temperatures

	Bond length (Å)			
	200 K	250 K	290 K	317 K
Mn-N1	2.220(2)	2.223(2)	2.222(3)	2.221 (2)
Mn-N3	2.229(2)	2.230(2)	2.231(3)	
Mn-N5	2.219(2)	2.221(2)	2.220(2)	

There is a cooperative **tilting of the MnN_6 octahedra** (Figure 5-6a), that cannot exist in conventional ABO_3 perovskites and would correspond to $a^+ b^- c^+$ in the Glazer tilting system.⁵ Adjacent octahedra display a cooperative in phase rotation within the ac plane (all of them are clockwise or counterclockwise rotated), while along b adjacent octahedra rotate in opposite sense (alternating clockwise and counterclockwise rotation).

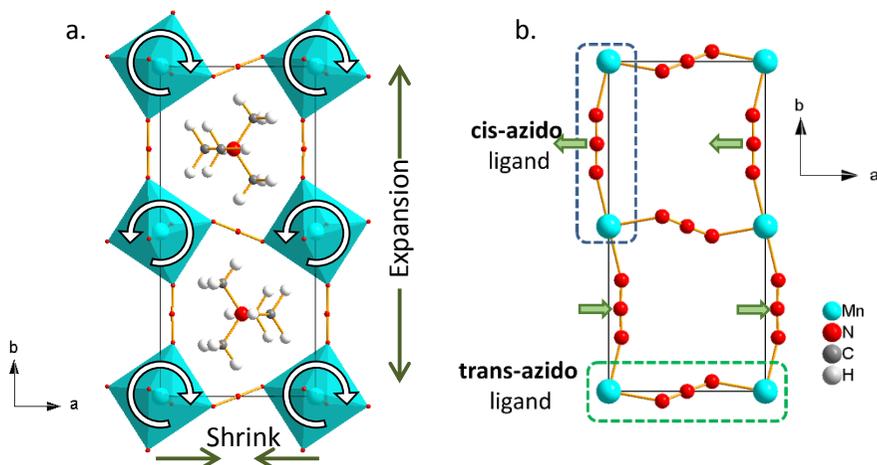


Figure 5-6 a) Cooperative rotation of the MnO_6 octahedra b) Coordination of the azido ligands: trans in the ac plane and cis along the b axis. Green arrows show the displacement of the central N-atoms of cis-azido ligands respect to b -axis

Such octahedral tiltings are possible because the azido bridges in end-end mode (μ -1,3- N_3) allow for both **cis** (as in conventional oxidic perovskites) but also **trans** coordination to metals introducing new degrees of freedom to the $[MnN_6]$ octahedra rotations. In fact, and as it can be seen in Figure 5-6b, the coordination of the azido ligands is cis along the b axis, while it is trans in the ac plane.

It should be noted that while the central N atom of the trans-azido ligand is located at $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ and $(0, 0, \frac{1}{2})$ positions, the **cis-azido** ligand is **cooperatively shifted** out of the b axis (Figure 5-6b). The central N atom of cis-azido ligands sits at $(0.0757(4), \frac{1}{4}, -0.0314(4))$ position at 290 K, instead of in the "ideal" $(0, \frac{1}{4}, 0)$ position. These findings indicate that, at this temperature, the cis-azido ligands are out-of b displaced by about 0.51 Å along the $[20-5]$ direction.

Taking into account i) and ii), the results indicate that at low temperature ($T \leq 290$ K) both, the $[(CH_3)_4N]^+$ cations and the cis-azido ligands, display cooperative displacements, even if the effect is larger for the latter (Figure 5-7 and Table 5-4).

Table 5-4 Displacement of the $[(CH_3)_4N]^+$ cations and cis-azido ligands (N_3^-) out-of-center or edge displacement, respectively.

	$[(CH_3)_4N]^+$			Cis-azido (N_3^-)		
	a	c	out-of-center displacement of the cavity	a	c	out-of-edge displacement
290 K	0.168	0.295	0.339 Å	0.473	0.200	0.513 Å
250 K	0.180	0.317	0.364 Å	0.501	0.208	0.542 Å
200 K	0.194	0.322	0.376 Å	0.518	0.212	0.560 Å

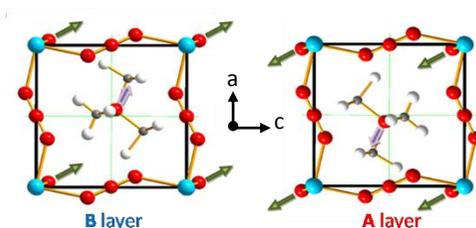


Figure 5-7 Cooperative displacement of the $[(CH_3)_4N]^+$ cations and cis-azido ligands along the same direction (ferrodisplacement) in the ac plane

The structural transition from cubic to monoclinic symmetry involves an important change in the volume of the cubooctahedral cavity. In this context, the volume of the empty cavity (calculated by PLATON software⁶ without $[(CH_3)_4N]^+$ cation) is 155 \AA^3 in the HT phase, and it decreases more than 16% in the LT phase, where $V_{\text{cavity}}(290\text{K})= 133 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{cavity}}(250\text{K})= 131 \text{ \AA}^3$ and $V_{\text{cavity}}(200\text{K})= 128 \text{ \AA}^3$.

In addition, this phase transition also implies an unusual thermal expansion of the unit cell, that is positive along the a and c axes while negative along the b axis (negative thermal expansion), see Figure 5-8.

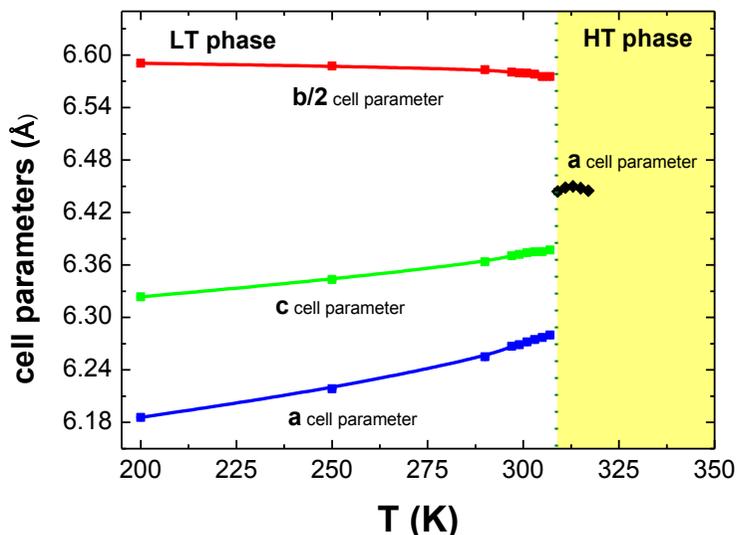


Figure 5-8 Thermal evolution of the cell parameters a, b, c.

The estimation of the volumetric thermal expansion (TE) coefficient, and the linear thermal expansion coefficients were carried out using the web-based tool PASCAL.⁷ The obtained values were: $\alpha_a = 143(9) \text{ MK}^{-1}$ (where $\text{MK}^{-1} \equiv 10^{-6} \text{K}^{-1}$), $\alpha_b = -20(2) \text{ MK}^{-1}$, $\alpha_c = 80(3) \text{ MK}^{-1}$, $\beta_{\text{vol}} = 207(9) \text{ MK}^{-1}$ with biaxial positive thermal expansion along the a- and c-axis and a uniaxial negative thermal expansion (NTE) along b-axis.

Hence, the $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$ compound displays an anomalous TE, with an uniaxial NTE and a colossal values of TE along the a axis and volume (it exceed the threshold for so-called “colossal”, $\alpha = 100 \text{ MK}^{-1}$).⁸ Examples of colossal TE and NTE remain extremely rare.

Such colossal and negative thermal expansion values rarely found are related to the different thermal evolution of the cis- and trans-azido ligands in the structure (Figure 5-9).

For the trans-azido ligands (ac plane), the Mn...Mn axis crosses the central N-atom while the terminal N-atoms are shifted out in opposite directions. The transversal angle (θ) Mn-N_{central}-N_{terminal} (Figure 5-10) decreases with the temperature, giving rise to an increasing Mn...Mn separation even when the N-N bond lengths decrease (Table 5-5). This effect is responsible for the positive TE observed along a and c axes. The change in the value of the transversal angle along a axis is quite high during the phase transition (Figure 5-9a), from 31.66(12) to 24.23(2), giving as a result the colossal TE expansion observed.

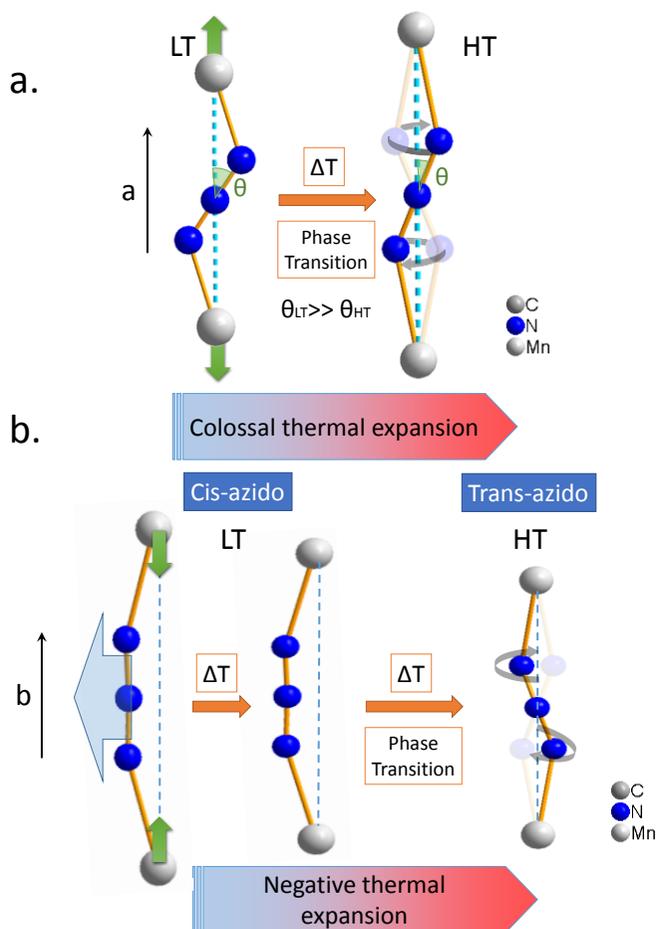


Figure 5-9 Representation of the evolution of azido ligands in function of the temperature a) trans-azido ligand, responsible for colossal TE along a-axis and b) cis-azido ligand, responsible for NTE behavior along b-axis.

For b axis, a contraction with the temperature in the cell parameter is observed. This uniaxial NTE behavior involves a displacement of the cis-azido ligand away from the Mn...Mn axis and a N-N bond length contraction with the temperature (Table 5-5) which have the effect of drawing the metal sites closer together (Figure 5-9b and 5-10). Eventually, the change in the coordination mode of this azido ligand while the phase transition occurs from cis- to trans- provokes further approximation of the two Mn atoms and the contraction of the b-axis (Figure 5-9b).

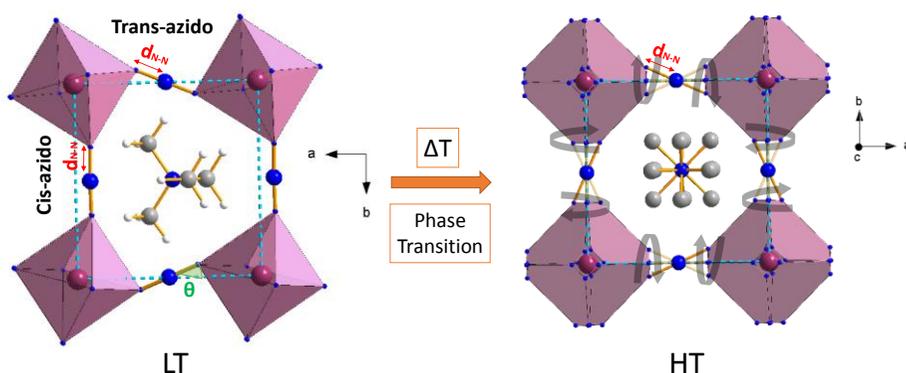


Figure 5-10 Representation of the evolution of azido ligands in function of the temperature by means of N-N bond-length and transversal angle θ

Table 5-5 Variation of the N-N bond-length and transversal angle θ in function of the temperature

		LT			HT
		200 K	250 K	290 K	317 K
d_{N-N} (Å)	Trans-a	1.171(2)	1.165(2)	1.165(2)	
	Trans-c	1.170(2)	1.164(2)	1.157(3)	1.1542(8)
	Cis-b	1.156(2)	1.147(2)	1.142(2)	
Transversal angle (θ) $Mn-N_{central}-N_{terminal}$	Trans-a	34.00(9)	32.90(9)	31.66(12)	
	Trans-c	30.17(9)	29.34(9)	28.27(12)	24.23(2)
d_{Mn-Mn} (Å)	Trans-a	6.1857(3)	6.2185(3)	6.2549(4)	
	Trans-c	6.3235(4)	6.3433(4)	6.3635(5)	6.445(5)
	Cis-b	6.5906(4)	6.5873(4)	6.5832(5)	

Another interesting feature deduced from the structural characterization is that the phase transition from polymorph Pm-3m to P2₁/m belongs to one of the 94 ferroelastic phase transitions which were deduced by Aizu, whose notation is m3mF2/m(p).⁹ This means, that $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$ compound shows **ferroelasticity**.

5.4.2 Room temperature powder X-ray diffraction

The comparison between the powder X-ray diffraction pattern of the obtained sample and the diffraction pattern simulated from the single crystal X-ray diffraction data (Figure 5-11) shows that the $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$ compound was successfully prepared.

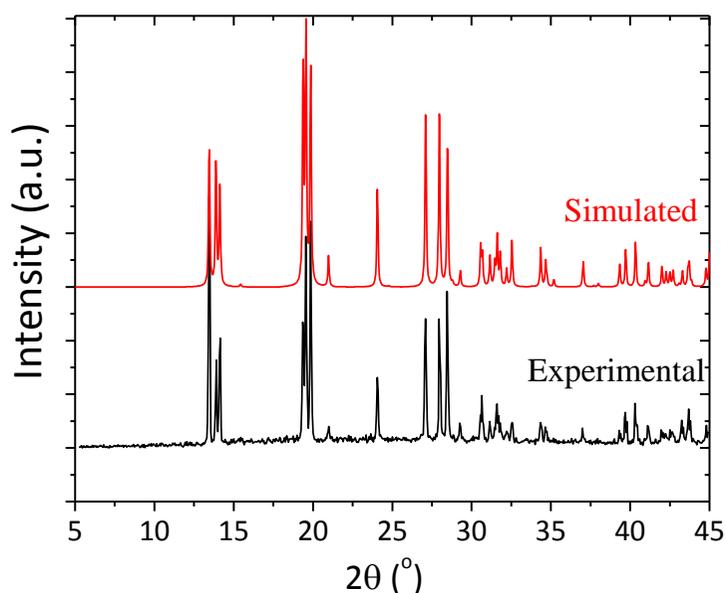


Figure 5-11 Room temperature PXRD pattern of the sample obtained by diffusion, compared with the pattern simulated from single crystal X-ray data of $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$

The Le Bail refinement of the powder pattern (Figure 5-12 and Table 5-6) confirm that the phase was obtained as a single phase. Cell parameters obtained by the Le Bail refinement are in agreement with those obtained by single-crystal X ray diffraction measurements at 300 K (Figure 5-8 and Table 5-2).

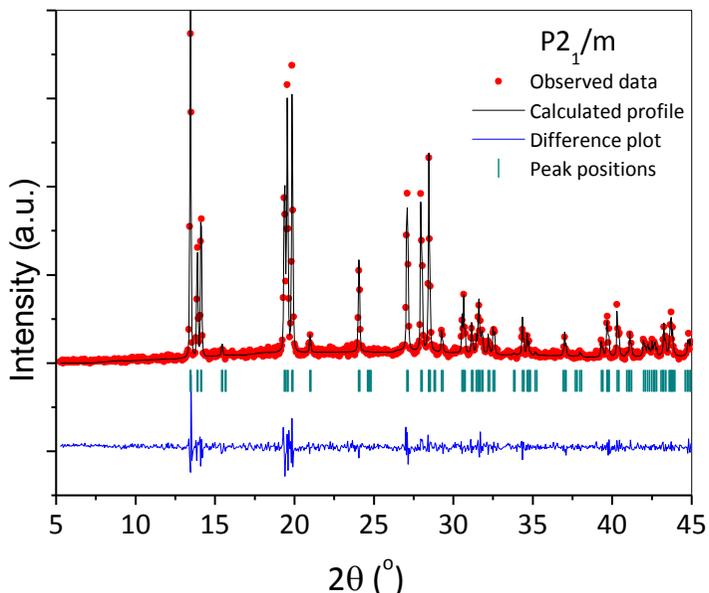


Figure 5-12 Le Bail refinement of the powder X-ray diffraction pattern obtained at room temperature for $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$

Table 5-6 Cell parameters and fitting parameters obtained by Le Bail refinements of powder pattern at room temperature

a (Å)	b (Å)	c (Å)	R_p	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
6.2698(2)	13.1628(5)	6.3763(2)	15.1	21.3	16.4	1.67

5.5 Thermal characterization: DSC

Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements confirm that this material experiences a phase transition above room temperature. As it can be seen in Figure 5-13, an acute endothermic peak appears around 307 K when heating, and the corresponding exothermic peak is observed around 303 K on cooling. The observed thermal hysteresis indicates the first-order character of such process.

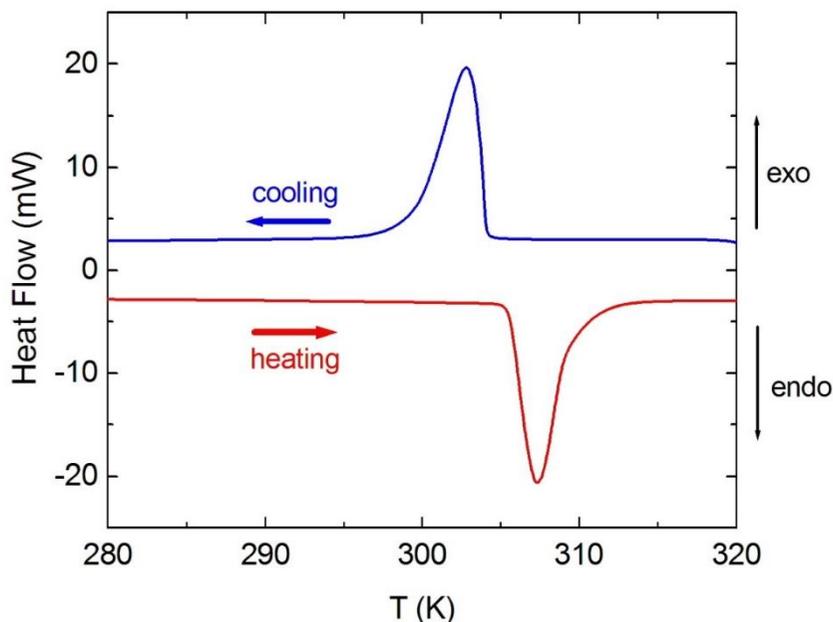


Figure 5-13 DSC results as a function of temperature obtained by heating and cooling the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ compound

The associated changes in enthalpy ΔH (kJ mol^{-1}) and entropy ΔS ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) were determined from the area under the C_p/T curve and the peak temperature, T_{max} . The results yield an $\Delta H \sim 6.33$ (heating) – 6.45 (cooling) kJ mol^{-1} and an $\Delta S \sim 20.61$ (heating) – 21.25 (cooling) $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ for this phase transition. The obtained data are in agreement with those reported at literature.³

Considering that for an order-disorder transition $\Delta S = R \ln(N)$, where R is the gas constant and N is the ratio of the number of configurations in the disordered and ordered system, a value of $N \approx 12$ is obtained. This value is approximated to the calculated one taking into account the structural disorder ratio between the HT and LT phase of the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ as well as the N_3^- ligand ($N = 12/4 + 2(4/1) = 11$).

5.6 Magnetic characterization

The molar magnetic susceptibility of a polycrystalline $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$ sample was measured in a SQUID magnetometer under ZFC, FC conditions applying different magnetic fields (50 Oe and 1000 Oe) in the temperature range of $2 \leq T$ (K) ≤ 300 .

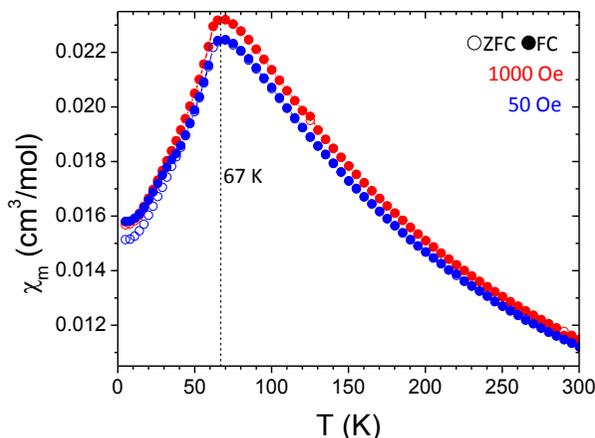


Figure 5-14 Molar magnetic susceptibility of a polycrystalline sample of $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$ measured in function of the temperature under ZFC/FC conditions, applying magnetic fields of 50 Oe and 1000 Oe

As shown in Figure 5-14, $\chi_m(T)$ values increase as the temperature decreases, reaching a sharp maximum around 67 K, and then decrease on cooling down to 2 K. The shape of the $\chi_m(T)$ curves remind the typical signature for an antiferromagnetic transition at the Néel temperature.

Figure 5-15a displays the $\chi_m^{-1}(T)$ data obtained between 2-300 K under FC conditions with an applied magnetic field of 1000 Oe. These data obey the Curie-Weiss law above 130 K with the best-fitting parameters $C = 4.76 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$ and $\theta = -124.5 \text{ K}$. The effective magnetic moment calculated from the curie constant was $6.17 \mu_B$, which is slight higher than the expected value of $5.9 \mu_B$.

On the other hand, $\chi_m T$ values at high temperature (300 K, $3.45 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$) are considerable smaller than the spin-only value ($4.375 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$) for $S = 5/2$ (Figure 5-15b), confirming the antiferromagnetic coupling transmitted through end-end azide ligand.

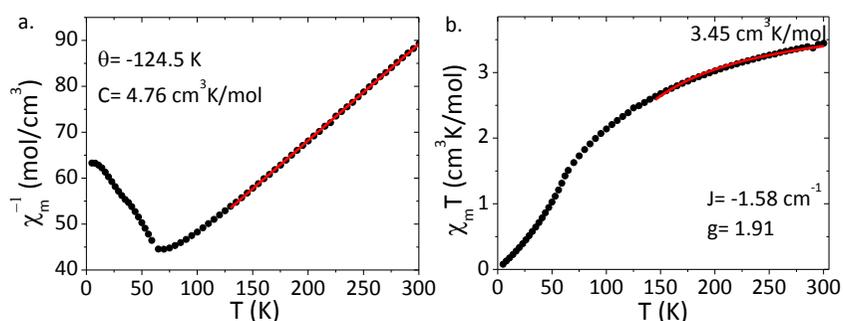


Figure 5-15 a. Fitting of the $\chi_m^{-1}(T)$ curve to the Curie-Weiss law (130-300 K, $R^2 = 0.9998$) and b. Fitting of the $\chi_m T(T)$ curve to the Lines model (145-300 K, $R^2 = 0.992$)

As in the case of the hybrid perovskites presented in Chapter 3, the Mn-azide framework can be considered as a simple cubic lattice (from a magnetic point of view). To evaluate the exchange interactions, the 145-300 K susceptibility data in 1000 Oe were fitted with the high-temperature expansion series, provided by Lines¹⁰ for a simple cubic lattice (Figure 5-15b). The best fits gave $g = 1.91$ and $J = -1.58 \text{ cm}^{-1}$, this latter is in concordance with the previously reported (-1.74 cm^{-1}).¹

$\chi_m T$ vs. T data shown in Figure 5-16 were measured under ZFC conditions ($H = 1000 \text{ Oe}$) and at the temperature range of $250 \leq T(K) \leq 350$. The kink observed at 310 K can be associated to the phenomenon of “**magnetic bistability**” whose origin was ascribed to a modification of the magnetic coupling between the Mn^{2+} cations induced by the phase transition of the flexible framework $[Mn(N_3)_3]^-$.³

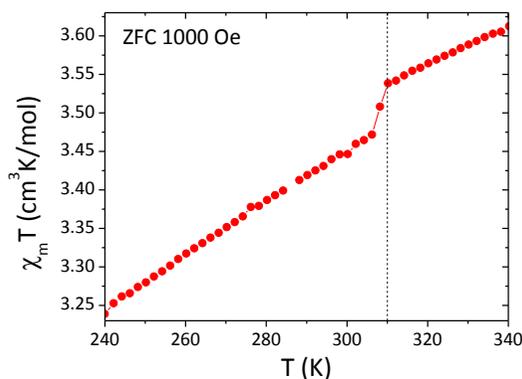


Figure 5-16 Molar magnetic susceptibility of $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$ measured in function of the temperature under ZFC conditions, applying a magnetic field of 1000 Oe

In summary, Mn-azide compound shows antiferromagnetic ordering below 67 K and magnetic bistability at 310 K.

The whole results of the magnetic characterization obtained in the present work, are in agreement with the previously reported for the compound.¹⁻³

5.7 Dielectric characterization

Figure 5-17 shows the temperature dependence of the real part of the complex dielectric permittivity ϵ'_r (the so-called dielectric constant) of the Mn-azide compound measured on a polycrystalline sample at $\nu = 10$ kHz and 100 kHz. As it can be seen, upon heating from lower temperatures the dielectric constant shows a constant rise, followed by a sharp jump at $T_t \approx 310$ K, which is frequency independent.

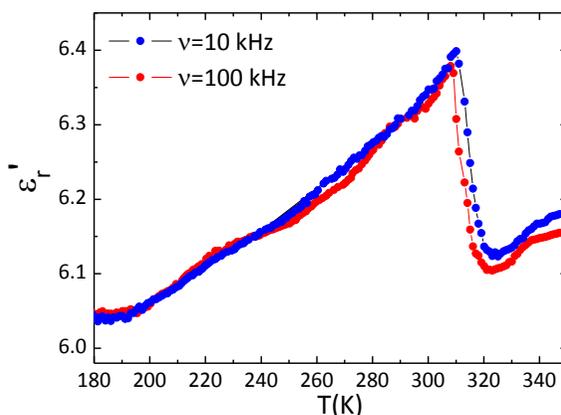


Figure 5-17 Variation of the dielectric constant ϵ'_r of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ in function of the temperature, measured at different frequencies

The dielectric transition thus occurs at a temperature which is very close to that of the reported structural phase transition and magnetic bistability.

Therefore, the dielectric transition experienced by $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ compound at $T \approx 310$ K is related with the cooperative ionic displacements (of the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations and the cis-azido anions, Heading 5.4.1) observed in the low temperature phase (Figure 5-7 and Table 5-4) that induce antiferroelectric ordering.

In this context, the dielectric response of the Mn-azide compound has been rationalized as follows:

- For $T > 310$ K, the thermal energy is able to disorder the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations which are weakly bonded to the $[\text{Mn}(\text{N}_3)_3]^-$ framework (Figure 5-2), giving rise to a high temperature phase which has no long-range polar arrangement.
- At $T \sim 310$ K, an order-disorder transition associated to the freezing of the dynamical disorder of the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations takes place.
- Below 310 K, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations can no longer move and have their positions fixed inside the cavities. Simultaneously, significant changes occur in the structure and a change in its symmetry takes place. The arrangement of the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations inside the cavities provokes a large distortion of the $[\text{Mn}(\text{N}_3)_3]^-$ framework which needs to be adapted to the size and shape of the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cation (Figure 5-18). In addition, the out-of-center cooperative displacement of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ and cis-azido ligands gives rise to a ferroelectric (FE) arrangement within the ac plane. Nevertheless, the antiparallel stacking of such FE planes along the b axis finally result in a long-range antiferroelectric ordering (Figure 5-5).

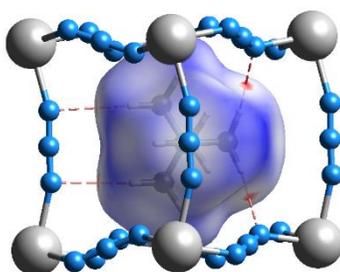


Figure 5-18 Representation of the Hirshfeld surface of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cation and the close contacts between this cation and the framework in the LT phase of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$

5.7.1 DFT (Density Functional Theory) calculations

Alessandro Stroppa of CNR-SPIN (L'Aquila, Italy) performed DFT calculations of the low temperature structure of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ compound with the aim of evaluate the influence of the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations in the distortions of the $[\text{Mn}(\text{N}_3)_3]^-$ framework (Figure 5-19), and also, to confirm that the LT phase is antiferroelectric (Figure 5-20).

For the first computational experiment, starting from the low temperature phase, the $[\text{Mn}(\text{N}_3)_3]^-$ framework was centrosymmetrized. Furthermore, it has been considered an ideal, *i.e.* non-distorted, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cation, into the center of each perovskite unit. In this “virtual” system, the two $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations of the unit cell are related by an inversion symmetry center at $(1/2, 1/2, 1/2)$. Each subsystem is non-polar: the $[\text{Mn}(\text{N}_3)_3]^-$ framework is centric and the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cation is non-polar (Figure 5-19a).

When relaxations of all atoms in the unit cell were allowed (Figure 5-19b), atomic distortions were induced. In particular, it was observed that the N-N-N angle deviates from ideal 180° in the centrosymmetric structure to 177.67° . On the other hand, by replacing the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations with an alkali metal cation, such as K^+ (Figure 5-19c), the virtual system $\text{K}[\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ did not show any distortion after relaxations (Figure 5-19d), *i.e.* the angles of the N-N-N along the b axis remained 180° .

This finding clearly highlights the role of the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations and its coupling with the $[\text{Mn}(\text{N}_3)_3]^-$ framework, inducing an antiferroelectric type distortion, compatible with the presence of the inversion symmetry.

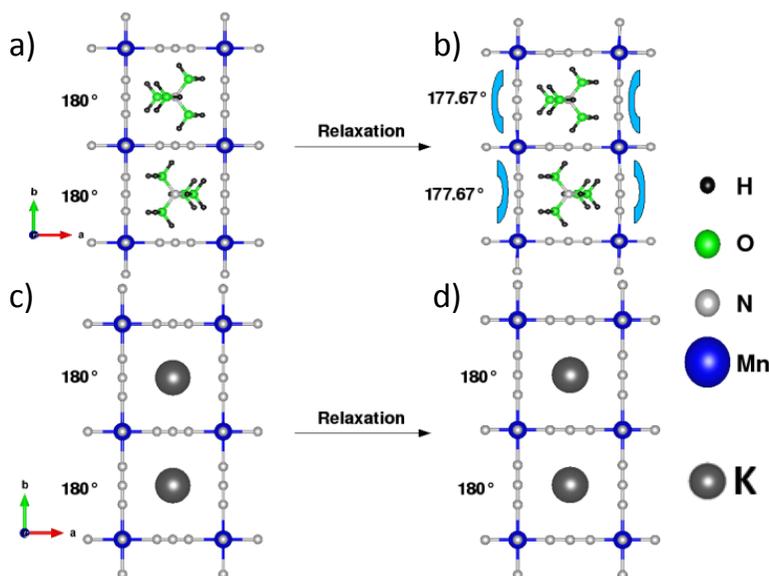


Figure 5-19 DFT calculations of the LT structure of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$. a) Centrosymmetric $[\text{Mn}(\text{N}_3)_3]^-$ framework and $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations related by inversion center at $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. After atomic relaxations (b), there is a bending of the ligands along b axis, as shown by the curved symbol. The N-N-N angle deviates from 180° . While, replacing $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations by K^+ (c) any distortion was observed in the system (d)

A second computational experiment was performed with the aim of estimate the polarization due to the displacement of the azido ligand in the framework and also, in order to demonstrate the antiferroelectric (AFE) ordering in the LT structure.

The experiment carried out is shown in Figure 5-20. The two perovskite subunits form a reference paraelectric structure (PARA, Figure 5-20a) which consist in a centric $[\text{Mn}(\text{N}_3)_3]^-$ framework and an ideal $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cation. Furthermore, two artificial structures have been constructed: FERRO-A (Figure 5-20c) and FERRO-B (Figure 5-20b). In both of them, one perovskite unit preserve its ideal atomic positions as in PARA, while the other perovskite unit has the same atomic positions as in the low symmetry phase. In these virtual systems, one cube does not bring any contribution to the polarization, while the other cube does, denoted as P-A or P-B depending of the original system (FERRO-A or FERRO-B).

The evaluation of the polarization for the structures along the distortion path which bring the PARA structure to the FERRO-A,B structures (Figure 5-20d) show that the two polarization (P-A and P-B) are equal in modulus but opposite, thus confirming that each subunits carry a polarization, which is opposite on the other subunit (P-A+P-B=0), i.e. corresponding to an antiferroelectric order. The P-A(P-B) lies in the ac plane, at it has a modulus of $1.03 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

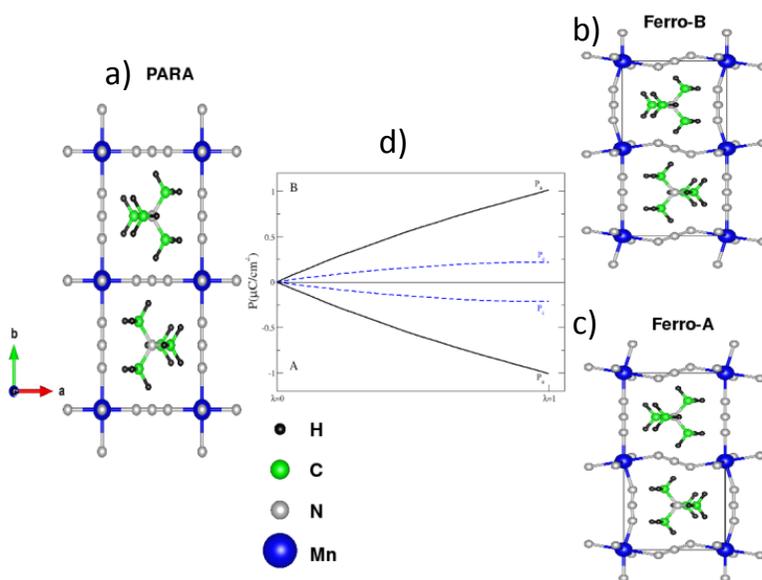


Figure 5-20 a) Reference centric structure (PARA). b) FERRO-B and c) FERRO-A, are two different structures derived from PARA by including the atomic position of the low symmetry structure only in one subunit, compatible with periodic boundary conditions. d) Obtained polarization P_a , P_c for FERRO-A and FERRO-B.

The results of the dielectric characterization indicate that the origin of the dielectric anomaly observed in the $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$ compound is quite different from that observed in other hybrid inorganic-organic compounds with perovskite-like architectures, such as $[(CH_3)_2NH_2]M(HCOO)_3$,¹¹⁻¹⁴ $[(CH_3)_2NH_2]_2[KCo(CN)_6]$,¹⁵ and $[HIm]_2[KFe(CN)_6]$,¹⁶ and that are related to order/disorder phenomena involving polar A cations that are H-bonded to the framework.

In fact, this $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ compound is one of the first examples of coordination polymer in which it is found that the long-range electric ordering involves ionic displacements.¹⁷ Thus in a way it reminds of "classical" oxidic perovskites in which electric order is induced by the presence in the structure of asymmetric A cations (such as Pb^{2+} and Bi^{3+} ions with lone pairs).^{18,19}

5.8 Conclusions

- Single-crystals of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ were obtained by a diffusion solution method carried out at ambient conditions and in one step.
- The structural characterization of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ compound has shown that this hybrid presents a structural transition around 310 K, from a HT-cubic phase (S.G.: Pm-3m) to a LT- monoclinic one (S.G.: $\text{P2}_1/\text{m}$) where the TMA cations and azido ligands suffer order-disorder transitions. The structural changes provoke NTE along b-axis and colossal TE along a-axis, two extremely rare phenomena, which are coupled with a ferroelastic phase transition.
- The study of the dielectric properties shows that $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ experiences an antiferroelectric transition associated to the structural one, due to the ionic displacements of both, the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations and azido (N_3^-) anions.
- The study of the magnetic properties shows that $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ is an antiferromagnetic material below 67 K and also presents magnetic bistability at the temperature of the structural and dielectric transitions.
- The $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ compound is a singular multiferroic material, in which the three ferroic orders (antiferroelectricity, ferroelasticity and magnetic bistability) simultaneously coexist.

The work presented in this chapter is reflected in the following article (Anexo II):

All.5 Simultaneous coexistence of three ferroic orders in the multiferroic $[(CH_3)_4N][Mn(N_3)_3]$ compound with perovskite-like structure.

L. Claudia Gómez-Aguirre, Breogán Pato-Doldán, Alessandro Stroppa, Li-Ming Yang, Thomas Frauenheim, Jorge Mira, Susana Yáñez-Vilar, Ramón Artiaga, Socorro Castro-García, María Antonia Señarís-Rodríguez, Manuel Sánchez-Andújar

In manuscript.

5.9 References

- (1) Mautner, F. A.; Cortés, R.; Lezama, L.; Rojo, T. **$[N(CH_3)_4][Mn(N_3)_3]$: A Compound with a Distorted Perovskite Structure through Azido Ligands.** *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 1996, 35, 78–80.
- (2) Mautner, F. A.; Hanna, S.; Cortés, R.; Lezama, L.; Barandika, M. G.; Rojo, T. **Crystal Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties of the Manganese(II) and Copper(II) Azido-Tetramethylammonium Systems.** *Inorg. Chem.* 1999, 38, 4647–4652.
- (3) Zhao, X.-H.; Huang, X.-C.; Zhang, S.-L.; Shao, D.; Wei, H.-Y.; Wang, X.-Y. **Cation-Dependent Magnetic Ordering and Room-Temperature Bistability in Azido-Bridged Perovskite-Type Compounds.** *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 16006–16009.
- (4) Wang, Z.; Zhang, B.; Otsuka, T.; Inoue, K.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. **Anionic NaCl-Type Frameworks of $[Mn^II(HCOO)_3]$, Templated by Alkylammonium, Exhibit Weak Ferromagnetism.** *Dalt. Trans.* 2004, 2209–2216.
- (5) Glazer, A. M. **The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites.** *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1972, 28, 3384–3392.
- (6) Spek, A. L. **Structure Validation in Chemical Crystallography.** *Acta Crystallogr. Sect. D* 2009, 65, 148–155.

- (7) Cliffe, M. J.; Goodwin, A. L. **PASCal : A Principal Axis Strain Calculator for Thermal Expansion and Compressibility Determination**. *J. Appl. Crystallogr.* 2012, 45, 1321–1329.
- (8) Goodwin, A. L.; Calleja, M.; Conterio, M. J.; Dove, M. T.; Evans, J. S. O.; Keen, D. A.; Peters, L.; Tucker, M. G. **Colossal Positive and Negative Thermal Expansion in the Framework Material $Ag_3[Co(CN)_6]$** . *Science* 2008, 319, 794–797.
- (9) Aizu, K. **Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals**. *Phys. Rev. B* 1970, 2, 754–772.
- (10) Lines, M. **The Quadratic-Layer Antiferromagnet**. *J. Phys. Chem. Solids* 1970, 31, 101–116.
- (11) Jain, P.; Dalal, N. S.; Toby, B. H.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. **Order-Disorder Antiferroelectric Phase Transition in a Hybrid Inorganic-Organic Framework with the Perovskite Architecture**. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10450–10451.
- (12) Sánchez-Andújar, M.; Presedo, S.; Yáñez-Vilar, S.; Castro-García, S.; Shamir, J.; Señarís-Rodríguez, M. A. **Characterization of the Order-Disorder Dielectric Transition in the Hybrid Organic-Inorganic Perovskite-like Formate $Mn(HCOO)_3[(CH_3)_2NH_2]$** . *Inorg. Chem.* 2010, 49, 1510–1516.
- (13) Pato-Doldán, B.; Sánchez-Andújar, M.; Gómez-Aguirre, L. C.; Yáñez-Vilar, S.; López-Beceiro, J.; Gracia-Fernández, C.; Haghighirad, A. A.; Ritter, F.; Castro-García, S.; Señarís-Rodríguez, M. A. **Near Room Temperature Dielectric Transition in the Perovskite Formate Framework $[(CH_3)_2NH_2][Mg(HCOO)_3]$** . *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 8498–8501.
- (14) Sánchez-Andújar, M.; Gómez-Aguirre, L. C.; Pato Doldán, B.; Yáñez-Vilar, S.; Artiaga, R.; Llamas-Saiz, A. L.; Manna, R. S.; Schnelle, F.; Lang, M.; Ritter, F.; et al. **First-Order Structural Transition in the Multiferroic Perovskite-like Formate $[(CH_3)_2NH_2][Mn(HCOO)_3]$** . *CrystEngComm* 2014, 16, 3558–3566.
- (15) Zhang, W.; Ye, H.-Y.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Yao, Y.-F.; Zhu, R.-Q.; Xiong, R.-G. **Tunable and Switchable Dielectric Constant in an Amphidynamic Crystal**. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 5230–5233.

- (16) Zhang, W.; Cai, Y.; Xiong, R.-G.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. **Exceptional Dielectric Phase Transitions in a Perovskite-Type Cage Compound.** *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 2010, 49, 6608–6610.
- (17) King-Smith, R. D.; Vanderbilt, D. **Theory of Polarization of Crystalline Solids.** *Phys. Rev. B* 1993, 47, 1651–1654.
- (18) Nelmes, R. J.; Kuhs, W. F. **The Crystal Structure of Tetragonal $PbTiO_3$ at Room Temperature and at 700 K.** *Solid State Commun.* 1985, 54, 721–723.
- (19) Seshadri, R.; Hill, N. A. **Visualizing the Role of Bi 6s “Lone Pairs” in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic $BiMnO_3$.** *Chem. Mater.* 2001, 13, 2892–2899.

Conclusiones generales

-General conclusions-

Conclusiones generales

En esta tesis doctoral se han preparado y caracterizado los siguientes materiales híbridos orgánico-inorgánicos, porosos y densos, con propiedades dieléctricas, magnéticas y multiferroicas.

- Porosos:
 $[M_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$ con $M = Zn^{+2}$ y Co^{+2}
- Densos con estructura perovskita:
 $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ con $M = Mg^{+2}, Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}$ y Cd^{+2}
 $[NH_4]Cd(HCOO)_3$
 $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$

De todos ellos, los híbridos $[Co_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$ y $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ con $M = Mg^{+2}, Ni^{+2}$ y Cd^{+2} , se han preparado por primera vez en esta tesis.

A continuación se describen las principales aportaciones y conclusiones de este estudio:

- Los híbridos porosos $[M_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$ con $M = Zn^{+2}$ y Co^{+2} , se prepararon por un método solvotermal que permitió obtener cristales de una calidad adecuada para ser caracterizados por difracción de rayos X de monocristal, siendo ésta la primera vez que se resuelve la estructura de ambos compuestos.

Al estudiar sus **propiedades dieléctricas** se encontraron dos transiciones dieléctricas. La primera, en el intervalo comprendido entre 170-260 K, se asoció a la rotación del anillo $NH_2\text{-}bdc$ (rotor molecular) en el *framework*. Mientras que la segunda, observada entre 270-320 K, se asoció al movimiento de las moléculas huésped (DMF y H_2O) dentro de las cavidades del *framework*.

Al comparar la respuesta dieléctrica de $[M_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$ con la observada en trabajos previos del grupo de investigación, para los híbridos $[M_2(bdc)_2(dabco)][G]$, se encontró que el sustituyente $-NH_2$ en el anillo

tereftalato en $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)]$ constituye un impedimento estérico que evita que las moléculas huésped [G] puedan desplazarse a través de los canales 3D del *framework* lo que conlleva a una disminución considerable en el valor de la constante dieléctrica.

Por otra parte, los híbridos $M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)[G]$ se obtuvieron con una **morfología tubular hueca**. Entre los factores que pueden estar dando lugar a esta morfología se planteó un mecanismo de modulación selectiva como resultado de la formación de enlaces de hidrógeno inter- e intramoleculares, además de un posible proceso de hidrólisis del disolvente.

Aprovechando la morfología peculiar de $[M_2(NH_2-bdc)_2(dabco)[G]$, se emplearon como **plantilla en la síntesis de los óxidos Co_3O_4 y ZnO** , mediante un solo paso de termólisis.

El óxido **Co_3O_4** derivado de $[Co_2(NH_2-bdc)_2(dabco)[G]$ se obtuvo con la misma morfología del híbrido precursor. Al estudiar sus **propiedades magnéticas** se encontró un comportamiento magnético típico de Co_3O_4 nanoestructurado explicado en base a un modelo de núcleo-corteza en el que el núcleo presenta orden antiferromagnético, mientras que en la corteza, los momentos magnéticos están descompensados induciendo ferromagnetismo débil en el material.

- En cuanto a los híbridos densos **$[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$** con $M = Mg^{+2}, Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}$ y Cd^{+2} , se sintetizaron mediante un método solvotermal que permitió simplificar y unificar las condiciones de síntesis, obteniéndose cristales de buena calidad de todos ellos.

Éstos híbridos se caracterizaron estructuralmente mediante difracción de rayos X de monocristal y de polvo cristalino. Presentan una estructura tipo perovskita distorsionada (G.E.: Pnma) en la que se describió un sistema de **enlaces de hidrógeno**, establecidos entre el *framework* $[M(HCOO)_3]^-$ y los cationes metilamonio que ocupan sus cavidades $[CH_3NH_3]^+$, responsables de las distorsiones observadas en la estructura, tales como tres distancias diferentes M-O y M-M y un *tilting* de los octaedros en los ejes a y c.

El **análisis termogravimétrico** de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$, realizado en atmósfera de nitrógeno, indicó que la estabilidad de estos formiatos varía entre 130-230 °C dependiendo del catión metálico que contengan en su estructura ($\text{Cd}^{+2} < \text{Zn}^{+2} < \text{Ni}^{+2}$, $\text{Mn}^{+2} < \text{Mg}^{+2} < \text{Co}^{+2} < \text{Cu}^{+2}$). Además, se comprobó que al calentar los formiatos hasta 600°C, los productos de descomposición térmica dependen del potencial de reducción del catión metálico del correspondiente formiato: aquellos formiatos en los que el catión metálico presenta un potencial de reducción inferior a -0,27 V (Cd^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} y Mg^{+2}) mantienen su estado de oxidación durante el proceso de descomposición térmica y dan lugar a los óxidos MO, mientras que aquellos con un potencial superior a -0,27 V (Co^{+2} , Ni^{+2} y Cu^{+2}) se reducen fácilmente a M.

Al estudiar las **propiedades dieléctricas** de los híbridos $[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ en función de la temperatura (100 - 350 K) y de la frecuencia ($10^2 - 10^5$ Hz) se encontró que éstos presentan **orden antiferroeléctrico de largo alcance**, y no se observó ninguna transición de fase en el intervalo de temperatura estudiado.

Por otra parte, el estudio de las **propiedades magnéticas** de los híbridos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $\text{M} = \text{Mn}^{+2}$, Co^{+2} , Ni^{+2} y Cu^{+2} mostró que son materiales **ferromagnéticos débiles** basados en interacciones antiferromagnéticas con canteo de spin. Las temperaturas de orden magnético varían desde 8,0 K para el formiato de Mn^{+2} , 15,7 K para Co^{+2} , 34,0 K para Ni^{+2} y 45 K para Cu^{+2} , éste último muestra una segunda transición magnética a 5,0 K.

Se encontró que los formiatos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $\text{M} = \text{Mn}^{+2}$, Co^{+2} y Ni^{+2} presentan una estructura magnética tridimensional muy similar, que de forma simplificada podría verse como una red cúbica simple en la que los cationes M^{+2} se acoplan antiferromagnéticamente. Mientras que, el formiato de Cu^{+2} presenta una distorsión de tipo Jahn-Teller que hace que su estructura magnética consista en cadenas a lo largo del eje b que presentan un acoplamiento antiferromagnético, y que a su vez, están unidas en el plano ac mediante un acoplamiento 3D ferromagnético débil. Al comparar los formiatos de Mn^{+2} , Co^{+2} y Ni^{+2} , se observó que a menor distancia M-M, mayor es la temperatura de orden magnético y la constante de intercambio magnético, J.

Al estudiar las propiedades magnéticas en monocristales, se encontró una **dirección de fácil magnetización, la [010]**, a lo largo de la cual los formiatos muestran la componente **ferromagnética débil** (interacción de *Dzyaloshinskii-Moriya*) con ciclos de histéresis cuadrados en el caso de los formiatos de Co^{+2} y Ni^{+2} (indicativos de la ausencia de dominios magnéticos) y transiciones de **spin-flop**.

El formiato de Co^{+2} muestra, además, un fenómeno de **reordenamiento de spins** a lo largo de las direcciones perpendiculares al eje de fácil magnetización ([101] y [10-1], equivalentes desde el punto de vista cristalográfico).

Al estudiar la magnetización en función del campo magnético, empleando campos pulsados de hasta 65 T, no se observó saturación de la magnetización en el caso de los formiatos de Ni^{+2} y Cu^{+2} posiblemente debido a un fuerte acoplamiento antiferromagnético dentro del *framework*, tal y como indican los elevados valores de sus constantes J.

Las medidas de **polarización eléctrica** llevadas a cabo sobre el compuesto **$[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$** indicaron que el fenómeno de **reordenamiento de los spins**, observado a lo largo de las direcciones perpendiculares al eje de fácil magnetización, induce un **cambio en la polarización** del material, que se puede explicar en base a un efecto dipolar inducido por una modificación en el sistema de **enlaces de hidrógeno**, establecidos entre el catión metilamonio y el *framework*. Este resultado es de suma importancia ya que indica que el formiato **$[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ es uno de los primeros híbridos densos con estructura perovskita en el que se ha encontrado acoplamiento magnetoeléctrico.**

- En el caso del híbrido denso de fórmula $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$, éste fue preparado por el método de difusión de disoluciones reaccionantes, obteniéndose cristales laminares en un solo paso y a temperatura ambiente.

La caracterización estructural del formiato $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$, realizada mediante difracción de rayos X de monocristal, indicó que entre 100-350 K, este compuesto presenta una **estructura no centrosimétrica** (G.E.: $\text{Pna}2_1$) con un **eje polar a lo largo de c**. Además, el estudio estructural del formiato $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ mostró que éste es el único miembro de la familia de perovskita híbridas $[\text{AminaH}]\text{M}(\text{HCOO})_3$ en el que todos los **ligandos formiato** presentan modo de coordinación **sin-anti**. El cambio en el modo de coordinación del formiato (de anti-anti a sin-anti) permite estabilizar la estructura perovskita a pesar de que el factor de tolerancia del formiato de Cd^{+2} es bajo ($\alpha = 0,62$) debido al pequeño radio efectivo del catión amonio que ocupa las cavidades ($r_{\text{Aeff}} = 146 \text{ pm}$).

El **análisis termogravimétrico** de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ mostró que este compuesto es estable hasta aproximadamente 100°C y a partir de esta temperatura se descompone en cuatro etapas dando como producto final **CdO**.

La existencia de **polarización eléctrica** neta en $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ se confirmó mediante medidas de **SHG** (generación del segundo armónico), y mediante cálculos **DFT** (teoría del funcional de la densidad) se estimó que el valor de dicha polarización es de **$1,35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$** . Al estudiar la variación de la polarización con la presión se pudo ver que ésta se incrementa considerablemente al aplicar presiones externas de hasta 14 GPa. Se empleó la espectroscopia Raman para estudiar la evolución estructural con la presión y se encontró que la aplicación de presiones de hasta 20 GPa induce la aparición de cuatro transiciones de fase confirmando los resultados obtenidos mediante SHG.

Los resultados de SHG y Raman indican que los cambios en polarización inducidos por la presión pueden deberse al desplazamiento del catión NH_4^+ dentro de la cavidad y a las distorsiones del *framework* $\text{Cd}(\text{HCOO})_3^-$.

- Por último, cristales laminares del híbrido $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ se obtuvieron mediante el método de difusión de disoluciones reaccionantes, llevado a cabo en un solo paso y a temperatura ambiente.

Mediante difracción de rayos X de monocristal a diferentes temperaturas y calorimetría diferencial de barrido (DSC), se confirmó que alrededor de **310 K** el compuesto $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ presenta una **transición estructural**. La fase de alta temperatura es cúbica (G.E.:Pm-3m) mientras que la de baja temperatura es monoclinica (G.E.: P2₁/m).

Los cambios estructurales provocan expansión térmica negativa (NTE, *Negative thermal expansion*) a lo largo del eje b, y expansión térmica (TE) colosal a lo largo del eje a. Estos dos fenómenos son extremadamente extraños y están acoplados a una transición de fase **ferroelástica**.

Al estudiar las **propiedades dieléctricas** del híbrido $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ se encontró una transición **antiferroeléctrica** (310 K), asociada a la transición estructural, debida a los desplazamientos iónicos de los cationes tetrametilamonio $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ y de los aniones azido (N_3^-). Mediante cálculos DFT se estimó que la polarización debida a los desplazamientos de los aniones azido tiene un módulo de $1,03 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Al estudiar las **propiedades magnéticas** del híbrido $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ se confirmó que éste presenta orden **antiferromagnético** por debajo de 67 K además de **bistabilidad magnética** a la temperatura de las transiciones estructural y dieléctrica.

El híbrido $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ es un material **multiferroico** muy singular en el que **coexisten simultáneamente orden magnético, dieléctrico y elástico**.

General conclusions

In this doctoral thesis it has been synthesized and characterized the following organic-inorganic hybrid materials, porous and dense, with dielectric, magnetic and multiferroic properties:

- Porous:
 $[M_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$ where $M = Zn^{2+}$ y Co^{2+}
- Dense with perovskite architecture:
 $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ where $M = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ y Cd^{2+}
 $[NH_4]Cd(HCOO)_3$
 $[(CH_3)_4N]Mn(N_3)_3$

Among them, $[Co_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$ and $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ where $M = Mg^{2+}, Ni^{2+}$ and Cd^{2+} , are new compounds.

The following paragraphs describe the main contributions and conclusions of this study:

- The porous hybrids of formula $[M_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$, where $M = Zn^{2+}$ and Co^{2+} , were synthesized by a solvothermal method that yielded good quality crystals. They were structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction, being the first time that the structure of both compounds have been solved.

The study of the **dielectric properties** of $[M_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$ showed two dielectric anomalies. The first one, in the temperature range of 170-260 K was ascribed to the rotation of the $NH_2\text{-}bdc$ ring (molecular rotor) into the framework. The second one, observed in the range of 270-320 K was associated to the movement of the guest molecules (DMF and H_2O) inside the cavities of the framework.

Comparing the dielectric response of $[M_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$ with the previously reported for the hybrids $[M_2(bdc)_2(dabco)][G]$, it has been found that in the former, the $-NH_2$ substituent of the terephthalate ligand constitutes a steric impediment. This substituent avoid the shifting of the

guest molecules through the 3D interconnected channels of the framework, and as a result, the value of the dielectric constant considerably decreases.

On the other hand, the $[M_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$ hybrids were obtained with a **hollow tubular morphology**. Among the possible factors responsible for this peculiar morphology, it has been proposed a selective modulation mechanism originated from the presence of inter- and intra-molecular H-bonds, as well as a process of hydrolysis of the solvent.

Taking advantage of the special morphology of the $[M_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$ hybrids, they were employed as a **template in the synthesis of Co_3O_4 and ZnO oxides**. These oxides were obtained in a one-step thermolysis of the hybrids.

The Co_3O_4 oxide, derived from $[Co_2(NH_2\text{-}bdc)_2(dabco)][G]$, presents the same hollow tubular morphology of its precursor hybrid. The study of the magnetic properties of Co_3O_4 shows the typical response of nanostructured Co_3O_4 , it was explained in the basis of a core-shell model: an antiferromagnetic core and a weak ferromagnetic shell, this latter due to the presence of no-compensated magnetic moments in the surface.

- The family of dense $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ hybrids with $M = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ and Cd^{2+} , were synthesized by a solvothermal method. The selected method was optimal for the preparation of good quality single-crystals of all of the compounds of the family.

These hybrids were structurally characterized by single-crystal and powder X-ray diffraction. They present a distorted perovskite-like structure (S.G.: Pnma). The H-bonds established between the methylammonium cations $[CH_3NH_3]^+$ and the framework $[M(HCOO)_3]^-$, are responsible for the distortions observed in the structure, such as, three different distances M-O and M-M as well as the tilting of the octahedra along the a- and c- axes.

The **thermogravimetric analysis** of the $[CH_3NH_3]M(HCOO)_3$ hybrids, carried out under nitrogen atmosphere, indicates that these compounds are stable in a range of 130-230 °C, depending on the metal cation present in the structure ($Cd^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+}, Mn^{2+} < Mg^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+}$).

After heating the hybrids up to 600°C, the final decomposition products depend on the reduction potential of the metal cation: metal cations

which present a reduction potential lower than -0.27 V (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} and Mg^{2+}) remain the initial oxidation state during the thermolysis process and give rise to the MO oxides, whereas metal cations with a reduction potential of -0.27 V or higher (Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+}) are reduced during the thermolysis and form pure metal, M, species.

The study of the **dielectric properties** of the $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ hybrids in function of the temperature (100 - 350K) and frequency ($10^2 - 10^5$ Hz) indicates that these compounds display **long range antiferroelectric order**. In this range of temperature, the hybrids do not show any phase transition.

On the other hand, the study of the **magnetic properties** of the $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ hybrids with $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} reveals that these compounds present canted **antiferromagnetism** with a slightly non-collinear arrangement of the magnetic moments which yields to **weak ferromagnetism**. The transition temperatures are 8.0 K for Mn^{2+} , 15.7 K for Co^{2+} , 34.0 K for Ni^{2+} and 45 K for Cu^{2+} , this latter shows a second magnetic transition at 5.0 K.

From the magnetic point of view, the $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ formates with $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} and Ni^{2+} display a very similar 3D structure which can be considered as simple cubic lattices where the M^{2+} cations are antiferromagnetically coupled. On the other hand, the Jahn–Teller effect of Cu^{2+} results in a distorted anionic Cu–formate framework that can be regarded as Cu–formate chains along the b-axis which present antiferromagnetic ordering, coupled in the ac-plane by a 3D weak ferromagnetic interaction.

The transition temperatures of the formates with $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} and Ni^{2+} , as well as the magnetic exchange constant (J), are related with the M-M distance. T and J increase when M-M distance decreases.

The study of the magnetic properties carried out under single-crystals of $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$, reveals that these formates present an **easy magnetization axis which correspond with the [010] direction**. Along the easy axis, the formates show a **weak ferromagnetic** component (*Dzyaloshinskii-Moriya* interaction) with square hysteresis loops for the Co^{2+} and Ni^{2+} formates (which implies the absence of magnetic domains) and **spin-flop** transitions.

Additionally, the Co^{2+} formate shows a **spin rearrangement** phenomena along the directions perpendiculars to the easy magnetization axis ($[[101]$ and $[10-1]$, which are equivalent since the crystallographic point of view).

Magnetization measurements in function of the applied magnetic field, under pulsed fields up to 65 T, indicate that the saturation of the magnetization is not reached for the Ni^{2+} and Cu^{2+} formates, probably due to a strong antiferromagnetic coupling between the M^{2+} ions into the framework $[\text{M}(\text{HCOO})_3]^-$, as is also deduced from the high values of their exchange interaction constant (J).

Electric polarization measurements, carried out in the **$[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$** compound, reveal that the **spin rearrangement** phenomena observed along the directions perpendiculars to the easy magnetization axis induces a **change in the polarization** of the material. This response can be explained on the basis of a dipolar effect provoked for the modification in the H-bonds system established between the methylammonium cations and the framework. This result indicates that the **$[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ formate is one of the first examples of dense hybrid with perovskite structure in which a magnetoelectric coupling has been proved.**

- Laminar single crystals of the **$[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$** compound were synthesized in a one-step diffusion solution method carried out at room temperature. Its structural characterization, performed by single-crystal X-ray diffraction, reveals that this compound presents a **non centrosymmetric structure** (S.G.: $\text{Pna}2_1$) with a **polar axis along c**.

The structural study indicates that Cd^{2+} compound is the only member of the family of hybrid perovskites of formula $[\text{Amin}\text{H}]\text{M}(\text{HCOO})_3$ in which all of the metal cations are connected by the formate ligand in a **syn-anti** coordination mode.

The change in the coordination mode (from anti-anti to syn-anti) allows the stabilization of the perovskite structure in $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ even if in this formate the tolerance factor is low ($\alpha = 0.62$) due to the small effective radius of the ammonium cation that occupy the cavities ($r_{\text{Aeff}} = 146$ pm).

The **thermogravimetric analysis** of $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ indicates that this compound is stable until 100°C approximately. Since this temperature, the hybrid decomposes in four steps giving CdO as final decomposition product.

The existence of a net **electric polarization** in $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ was confirmed by **SHG** (second harmonic generation) measurements. **DFT** (density functional theory) calculations indicated a polarization value of about **$1,35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$** . The study of the variation of the polarization in function of the pressure showed that it can be greatly increased by external pressures up to 14 GPa.

The application of pressures up to 20 GPa induces three clear phase transitions, and a fourth more subtle one, that lead to different high-pressure phases, as initially suggested by the SHG experiments and confirmed by Raman spectroscopy experiments carried out under pressure.

SHG and Raman results indicate that the pressure-induced change of the polarization can be caused by the pressure induced shift of the NH_4^+ cation inside the cavity and the distortions of the $[\text{Cd}(\text{HCOO})_3]^-$ framework.

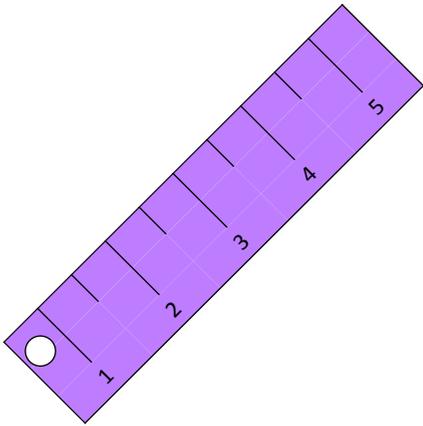
- Lamellar single crystals of the **$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$** hybrid were synthesized in a one-step diffusion solution method carried out at room temperature.

The structural characterization of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ compound has shown that this hybrid presents a structural transition around **310 K**, from a HT-cubic phase (S.G.: Pm-3m) to a LT- monoclinic one (S.G.: P2₁/m) where the TMA cations and azido ligands suffer order-disorder transitions. The structural changes provoke NTE along b-axis and colossal TE along a-axis, two extremely rare phenomena, which are coupled with a ferroelastic phase transition.

The study of the dielectric properties shows that $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ experiences an **antiferroelectric transition** (310 K) associated to the structural one, due to the ionic displacements of both, the $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ cations and azido (N_3^-) anions. By DFT calculations, a polarization modulus of $1.03 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ was estimated as a result of the displacement of the azido anions.

The study of the magnetic properties shows that $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ is an **antiferromagnetic** material below 67 K and also presents **magnetic bistability** at the temperature of the structural and dielectric transitions.

The $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ **compound is a singular multiferroic material**, in which the three ferroic orders (antiferroelectricity, ferroelasticity and magnetic bistability) simultaneously coexist.



Anexo I.
Instrumental y Métodos

Anexo I: Instrumental y métodos

AI.1	Métodos de síntesis	239
AI.1.1	Método solvotermal.....	239
AI.1.2	Método de difusión de disoluciones reaccionantes	241
AI.2	Caracterización	242
AI.2.1	Caracterización morfológica	242
	Microscopía óptica	242
	Microscopía electrónica	243
AI.2.2	Caracterización estructural.....	245
	Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	245
	Difracción de rayos X de monocristal.....	246
AI.2.3	Espectroscopia Raman	248
AI.2.4	Análisis térmico.....	250
	Análisis termogravimétrico (ATG)	250
	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	251
AI.3	Estudio de las propiedades dieléctricas	253
	Espectroscopia de impedancias (IS)	254
AI.4	Estudio de las propiedades ópticas no lineales. Generación del segundo armónico (SHG)	258
AI.5	Estudio de las propiedades magnéticas	260
AI.5.1	Magnetómetro SQUID.....	261
AI.5.2	Magnetómetro VSM.....	266
AI.6.3	Magnetómetro de campo pulsado.....	268
AI.6	Estudio de las propiedades magnetoeléctricas	273
AI.7	Referencias bibliográficas	276

AI.1 Métodos de síntesis

A continuación se van a describir los dos métodos de síntesis empleados en la presente tesis: el método solvotermal y el de difusión de disoluciones reaccionantes. Los detalles concretos para la preparación de cada compuesto han sido descritos en sus respectivos capítulos.

AI.1.1 Método solvotermal¹

Se trata de un método que agrupa una serie de técnicas en las que los reactivos se disuelven en un líquido y son calentados en un reactor herméticamente cerrado por encima del punto de ebullición del disolvente, generando una presión superior a la atmosférica. Cuando el líquido que se utiliza es agua, la técnica se denomina “hidrotermal”. Cada vez se utilizan con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco, hidracina, etc. por lo que conviene utilizar la denominación general de “síntesis solvotermal”. El disolvente, como líquido o vapor, sirve como medio transmisor de la presión, disuelve mucho mejor los reactivos y gracias a este factor es posible obtener los productos a temperaturas generalmente inferiores a 300 °C, mucho más bajas que en otras síntesis (Figura A-1).

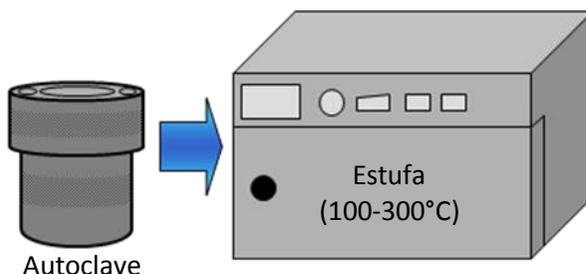


Figura A-1 Esquema de los instrumentos utilizados en la síntesis solvotermal

El método solvotermal se ha empleado en la síntesis de muchos materiales inorgánicos, como por ejemplo zeolitas, cuarzo, fosfatos y óxidos,² así como también en la síntesis de nanopartículas³ y de híbridos orgánico-inorgánicos.² Bajo condiciones solvotermales, ciertas propiedades del disolvente, tales como la densidad, la viscosidad, el coeficiente de difusión o la constante dieléctrica, cambian drásticamente.⁴ Consecuentemente, la solubilidad, el proceso de difusión y la reactividad química de los reactivos se incrementan.

Por otra parte, seleccionando las condiciones de síntesis solvotermal apropiadas (reactivos, pH, temperatura, tiempo), es posible obtener productos con tamaño de partícula y morfología controlada.

Las reacciones solvotermales se realizan en contenedores sellados, lo que evita la volatilización de los reactivos y productos. Los reactores utilizados habitualmente consisten en un recipiente de teflón que se introduce a su vez en el interior de un autoclave metálico con cierre de rosca. Además cuenta con un sistema de resortes y discos metálicos que permiten el sellado del autoclave. En la Figura A-2 se muestra un autoclave solvotermal de los que se han utilizado en este trabajo con todos sus componentes, así como un esquema de su montaje.

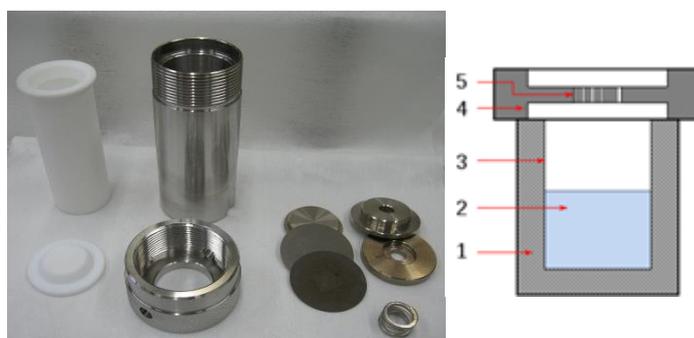


Figura A-2 Reactores de digestión ácida Parr. En el esquema de la figura: 1) autoclave de acero, 2) disolución de precursor 3) recipiente de teflón 4) tapa de acero y 5) muelle

En el caso de los híbridos orgánico-inorgánicos, algunas veces el tratamiento solvotermal no es suficiente para que se formen los cristales de la fase deseada, sin embargo, dicho tratamiento puede favorecer el inicio de los procesos de ensamblaje entre los iones metálicos y los ligandos, por lo que los productos suelen cristalizar tras un tiempo de reposo o mediante la concentración de la disolución.

En esta tesis se ha empleado el método solvotermal para preparar los híbridos orgánico-inorgánicos porosos de fórmula $[M_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})][\text{G}]$ y densos de fórmula $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$.

A1.1.2 Método de difusión de disoluciones reaccionantes^{5,6}

Este método agrupa una serie de técnicas en las que los reactivos se disuelven en dos disoluciones diferentes que posteriormente se ponen en contacto. Los cristales crecen en la interfase entre las dos disoluciones. Para obtener cristales óptimos es necesario que las disoluciones se encuentren estratificadas (Figura A-3) de tal manera que la reacción entre ambas transcurra de forma lenta y progresiva.

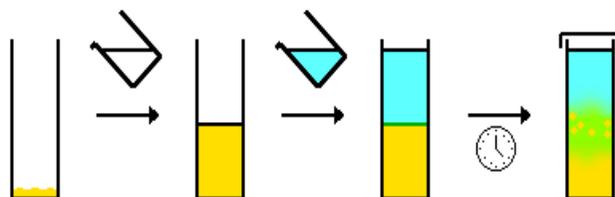


Figura A-3 Formación de cristales por el método de difusión de disoluciones reaccionantes⁶

Cuando los reactivos de las dos fases que se ponen en contacto están disueltos en un mismo disolvente se puede lograr una estratificación eficiente modificando el diámetro del recipiente que contiene las disoluciones (a menor diámetro la reacción es más lenta porque la interfase es menor), la densidad de los disolventes (normalmente mezclando con otros disolventes) y empleando una capa “colchón” de disolvente puro o una frita de porosidad fina, dispuesta entre ambas disoluciones, para prevenir una precipitación inmediata.

En esta tesis se ha empleado el método de difusión de disoluciones reaccionantes para preparar los híbridos orgánico-inorgánicos densos $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$ y $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$.

AI.2 Caracterización

En general, la caracterización de un sólido implica determinar:⁷

- Su estructura cristalina
- La morfología y tamaño de partícula.
- La composición química.
- La estabilidad térmica.
- Las impurezas que presenta y que pueden afectar a sus propiedades.

En base a esto se seleccionaron las siguientes técnicas para la caracterización de los materiales obtenidos:

- Microscopía óptica y microscopía electrónica para la caracterización morfológica.
- Difracción de rayos X de polvo cristalino y de monocristal para la caracterización estructural.
- Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización composicional y térmica.

AI.2.1 Caracterización morfológica

Microscopía óptica

Para la observación de la morfología, homogeneidad y tamaño de partícula de los cristales preparados se ha utilizado la microscopía óptica, en concreto un microscopio USB PCE-MM 200 (Figura A-4), con aumentos de 10X a 200X disponible en el grupo de investigación de química del estado sólido, donde se desarrolla la presente tesis.

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 A-4 Microscopio USB PCE-MM 200

Microscopía electrónica

Como la potencia amplificadora del microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible, para completar la caracterización morfológica de algunos de los híbridos preparados en esta tesis, se han empleado microscopios electrónicos ya que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz por lo que pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

Los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos: un cañón que emite un haz de electrones que choca contra la muestra, creando una imagen aumentada; lentes magnéticas que generan campos que permiten dirigir y enfocar el haz, y un sistema de vacío que evita que los electrones sean desviados por las moléculas del aire. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un detector que registra la imagen que producen los electrones.

En esta tesis se emplearon los dos tipos de microscopios electrónicos básicos: el microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM), y el microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscope*, TEM), ambos disponibles en la Unidad de Microscopía de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidade da Coruña.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) empleado es el modelo Jeol JSM 6400 (Figura A-5). Las muestras fueron preparadas para la observación metalizándolas con una fina capa de oro (20 nm) mediante el uso de un equipo de pulverización catódica BALTEC, modelo SCD-004.

En cuanto al microscopio de transmisión, se empleó el modelo JEOL JEM-1010 (Figura A-6), con un voltaje de aceleración de 80 kV. La preparación de las muestras para TEM consistió en molerlas, dispersarlas en propanol y finalmente depositar unas gotas de la mezcla sobre una rejilla de cobre recubierta de una película de polivinilformol sombreada con una capa fina de carbón.



Figura A-5 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6400



Figura A-6 Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-1010

Al.2.2 Caracterización estructural

Difracción de rayos X de polvo cristalino

Se ha empleado 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 en los estudios de difracción de rayos X en polvo fue un difractómetro Siemens D-5000 (Figura A-7), perteneciente a la Unidad de Análisis Estructural de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidade da Coruña. Se utilizó la radiación $K\alpha$ del Cu (40 kV, 30 mA) en diferentes intervalos angulares y velocidades de medida, según las muestras: Los difractogramas de los híbridos orgánico-inorgánicos se recogieron rutinariamente entre $5^\circ < 2\theta < 45^\circ$ a una velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$ (paso 0.05° y tiempo de paso 3 s). Por otra parte, para llevar a cabo ajustes Le Bail, se hicieron barridos más lentos en intervalos más amplios, $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$ a una velocidad de barrido de $0.09^\circ/\text{min}$ (paso 0.015° , tiempo de paso 10 s). Los productos obtenidos de la descomposición térmica de los híbridos se midieron entre $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$ con velocidades de $1^\circ/\text{min}$.



Figura A-7 Goniómetro del difractómetro Siemens D-5000

Para analizar los perfiles de los difractogramas y de esta forma obtener información estructural de los compuestos (parámetros de celda, grupo espacial) se usó el método de Le Bail,⁸ a partir del programa Fullprof.⁹

El método de refinamiento Le Bail utiliza el grupo espacial y los parámetros de celda para generar un perfil del difractograma que se ajusta mediante mínimos cuadrados al perfil del difractograma obtenido experimentalmente. Los factores de confianza del ajuste estiman el grado de acuerdo entre el difractograma experimental y el modelo teórico durante el refinamiento. Entre los factores de confianza destacan:

- R_{wp} (factor de difractograma ponderado, del inglés “*weight profile R-factor*”): es un factor que tiende a estar dominado por la elección de la función de perfil de los máximos de difracción, siendo sensible a las condiciones instrumentales y poco sensible a los parámetros estructurales.
- R_{exp} (factor estadístico esperado): refleja la calidad de los datos experimentalmente. Idealmente, el valor de R_{wp} debe aproximarse al de R_{exp} .
- χ^2 (bondad del ajuste): para un buen refinamiento, su valor tiene que ser próximo a 1.

El método de Le Bail no es un método de determinación de estructuras, este modo de ajuste permite refinar los parámetros de celda a partir de las posiciones de los máximos de difracción y comprobar si el grupo espacial propuesto puede simular todos los máximos de difracción obtenidos experimentalmente, resultando por lo tanto muy útil para comprobar si un compuesto ha sido obtenido puro y determinar sus parámetros de celda.

Difracción de rayos X de monocristal

Para estas medidas se empleó un difractómetro Bruker-Nonius x8 ApexII equipado con un detector CCD y radiación monocromática MoK α 1 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) perteneciente a la Unidad de Análisis Estructural de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidade da Coruña (Figura A-8). Para los análisis a baja temperatura (T=100 K), se empleó un equipo de refrigeración Kyroflex de corriente de nitrógeno.



Figura A-8 Difractómetro X8 Apex Kappa Bruker-Nonius

Las reflexiones fueron recogidas mediante el método de barrido omega-phi. Se corrigió la totalidad de las reflexiones medidas de los efectos de Lorentz y de polarización; adicionalmente se realizó una corrección de absorción empleando un método semiempírico basado en la medida repetida de reflexiones equivalentes por simetría mediante el uso del programa SADABS. Para la integración de datos y la reducción se empleó el software Apex2 V.1.0-27 (Bruker Nonius, 2005). Las estructuras fueron resueltas por métodos directos y alternativamente por el método del átomo pesado a través del programa DIRDIF 2008,¹⁰ posteriormente fueron refinadas por el método de mínimos cuadrados de matriz completa. Generalmente, se situó a los átomos de hidrógeno en posiciones calculadas y se refinaron vinculados al átomo al que estaban unidos. Se ha tenido en cuenta el carácter anisótropo de todos los átomos no hidrogenoides. La resolución y posterior refinamiento de la estructura se llevó a cabo empleando el programa SHELX-97.^{11,12}

AI.2.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se ha empleado para complementar el estudio de propiedades ópticas no lineales (SHG, AI.4) en función de la presión, llevado a cabo en el compuesto $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$. Ésta técnica da información sobre las vibraciones de la red cristalina, por lo que resulta muy útil para el estudio de materiales ferroeléctricos, ya que la polarización espontánea en dichos materiales está íntimamente ligada con los desplazamientos atómicos o moleculares.

Condiciones ambientales

Los espectros Raman medidos en condiciones ambientales de presión y temperatura se realizaron con un espectrómetro confocal Resnishaw Raman “Invia Reflex” (Figura A-9), 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 A-9 Espectrómetro confocal Resnishaw Raman “Invia Reflex”.

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

Alta presión

Las medidas de los espectros Raman recogidos a alta presión fueron realizadas en el Instituto de Geociencias de la Universidad Goethe de Frankfurt por Lkhamsuren Bayarjargal y Björn Winkler. Para dichas medidas se empleó un espectrometro Raman RM-100 (Figura A- 10) equipado con un microscopio optico Leica DMLM y un detector CCD. Para la excitación de la muestra se empleó un laser de Nd:YAG (532nm) con una potencia de 20 mW. Se empleó una lente objetivo con 20 aumentos y una geometría de *quasi-backscattering*.

Los espectros fueron recogidos en el rango de 100–3200 cm^{-1} con un tiempo de exposición de 6 segundos y a presiones de hasta 60 GPa. El sistema fue calibrado empleando la banda a 519 cm^{-1} de una oblea de silicio. A los espectros recogidos se les sustrajo la señal de fondo y los picos así obtenidos se ajustaron empleando funciones de tipo lorentzianas.



Figura A- 10 Espectrómetro Raman RM-100

En éstas medidas se introdujo la muestra policristalina en una celda de yunque de diamante (DAC por sus siglas en inglés) de tipo Boehler-Almax (Boehler, 2006) montada en un portamuestras de wolframio. Se agregaron pequeñas cantidades de rubí a la mezcla como material de referencia para determinar la presión aplicada por fluorescencia. Como medio transmisor de presión se utilizó neón.

AI.2.4 Análisis térmico¹³

Análisis termogravimétrico (ATG)

La termogravimetría es una técnica de análisis térmico en la que se determina la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura. En un análisis termogravimétrico dinámico, como el que se realizó en esta tesis, la muestra se calienta en una atmósfera controlada con una rampa de temperatura previamente fijada. Para una muestra dada, la variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y composición de la misma, la estabilidad térmica y composición de los intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo.

La termobalanza es el instrumento que permite la medida continua del peso de la muestra en función de la temperatura. Consta de una balanza analítica sensible o electrobalanza, un horno que permite calentar la muestra según un programa de temperatura determinado, un sistema de gas de purga que permite trabajar bajo atmósfera controlada y un procesador (ordenador) para el control del instrumento, adquisición y visualización de datos.



Figura A-11 Analizador simultáneo ATD-ATG SDT2960 de TA Instruments

Las muestras fueron medidas en un equipo marca TA Instruments modelo STD 2960 en el modo simultáneo ATD-ATG (Figura A-11), disponible en la Unidad de Espectroscopia Molecular de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidade da Coruña. Este equipo está acoplado a un espectrómetro de

infrarrojo Bruker Vector 22, que ha permitido analizar los gases desprendidos durante el proceso de descomposición de las muestras analizadas.

Las medidas se han realizado a una velocidad de calentamiento de 5 K/min desde temperatura ambiente hasta 600 K. Los híbridos porosos se estudiaron bajo atmósfera de aire, mientras que los densos bajo atmósfera de nitrógeno.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

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 se ha empleado DSC para comprobar la existencia de transiciones estructurales en la azida de fórmula $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$. Así mismo, para determinar la temperatura a la que se produce la transición y medir cambios en el calor específico.



Figura A-12 Equipo de DSC modelo Q-2000 de TA Instruments.

Las medidas calorimétricas se realizaron en un equipo de DSC de flujo de calor modelo TA Instruments MDSC Q-2000 (Figura A-12) perteneciente al grupo de Ingeniería Industrial II de la Universidad da Coruña, en colaboración con Ramón Artiaga Díaz y Jorge López Beceiro. Este equipo cuenta con un sistema de refrigeración de nitrógeno líquido, que permite calentar y enfriar la muestra a diferentes velocidades (2.5–15 K/min) y bajo atmósfera de nitrógeno.

Para las medidas de DSC se emplearon 15 mg de una muestra policristalina de $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$. Dicha muestra fue calentada y enfriada entre 200 – 400 K, a una velocidad de 10 K/min bajo atmósfera de nitrógeno.

Al.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.¹⁴

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, ϵ_r' , y el factor de pérdidas, ϵ_r'' .

Para medir las propiedades dieléctricas se empleó un equipo comercial perteneciente al grupo de investigación en el que se desarrolla la presente tesis (Figura A-13). Se realizaron 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} , y en el intervalo de temperaturas de $100 \text{ K} \leq T(\text{K}) \leq 350 \text{ K}$, 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 fueron preparadas en forma de pastilla circular con caras planas y paralelas de 12 mm^2 de área y un espesor variable (entre 0.5-1 mm), siendo posteriormente medidas utilizando como contactos pintura de plata o bien un fina capa de oro depositada por medio de la técnica de "sputtering".

Los datos así obtenidos fueron tratados mediante el software del equipo, para obtener los correspondientes valores de la parte real de la permitividad dieléctrica compleja (ϵ_r'), la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja (ϵ_r''), la tangente de pérdidas ($\text{tg } \delta$), la parte real de la impedancia compleja (Z') y la parte imaginaria de la impedancia compleja (Z'').

En la Figura A-13 se presenta 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 se usó el programa SMART y para la modelización se ha empleado el programa LEVM.¹⁵

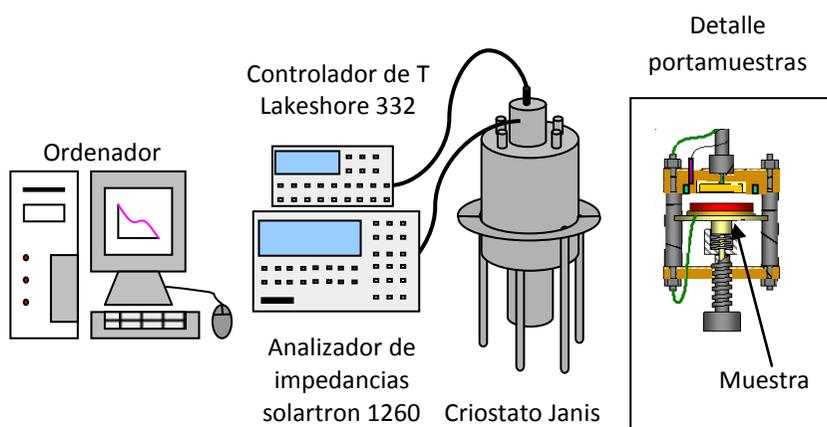


Figura A-13 Esquema de los componentes usados en el análisis dieléctrico¹⁶ y detalle del portamuestras

Espectroscopia de impedancias (IS)

La constante dieléctrica de un material puede deberse exclusivamente a efectos intrínsecos o esta puede estar influenciada por efectos extrínsecos, como por ejemplo fronteras de grano, fronteras de maclas o efectos de contacto electrodo-muestra.¹⁷ En algunos híbridos orgánico-inorgánicos porosos se ha comprobado que incluso puede estar influenciada por un fenómeno de conducción derivado de la movilidad de las moléculas de disolvente a través de los canales interconectados de la red.¹⁸

En la presente tesis se empleó la técnica de espectroscopia de impedancias para identificar el origen (intrínseco o extrínseco) de la respuesta dieléctrica en los híbridos porosos de fórmula $[M_2(NH_2bdc)_2dabco][G]$ con $M: Co^{+2}$ y Zn^{+2} .

En general, la espectroscopia de impedancias es un método relativamente nuevo y de gran interés para la caracterización de muchas propiedades eléctricas de los materiales¹⁹ y sobre todo para las regiones interfaciales entre los mismos y los electrodos,^{20,21} o entre los *frameworks* y las moléculas polares móviles de disolvente.

A continuación se presentan con un poco más detalle los fundamentos de esta técnica.

La impedancia Z es por definición una magnitud compleja. Es habitual representar el valor obtenido para la parte real e imaginaria de la impedancia mediante un condensador ideal sin pérdidas y una resistencia pura, de forma que combinadas adecuadamente den el valor complejo de la impedancia

$$Z^* = Z' - iZ''$$

La parte real de la impedancia, Z' , comprende la componente resistiva R , mientras que la parte imaginaria, Z'' , incluye las componentes capacitiva e inductiva.

Los datos de la impedancia se pueden representar en un sistema de coordenadas cartesianas llamado diagrama de impedancia compleja, Z'' frente a Z' , y deben ser analizados mediante el uso de un modelo matemático a través del cual se trata de reproducir los datos tomados experimentalmente Z^*_{exp} con un modelo físico teórico. De esta forma, se determina un circuito eléctrico ideal que reproduzca con la mayor exactitud posible la respuesta eléctrica del material. Éste circuito se denomina circuito equivalente y permite obtener valores de impedancia equivalente que pueden ser comparados con los valores experimentales Z_{exp} mediante un método matemático basado en un ajuste mediante mínimos cuadrados.

El circuito equivalente está compuesto de resistencias ideales R , capacitancias C , quizás inductancias y posiblemente uno o varios circuitos de elementos DE . La necesidad de incluir un elemento distribuido DE 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, entre otros), presenta diferentes valores que varían en torno a una media.

En el caso más sencillo a la hora de analizar los datos experimentales obtenidos a partir de un determinado material, se obtiene como diagrama de impedancia compleja Z'' frente a Z' , un arco semicircular que alcanzaría en la región de altas frecuencias el origen de coordenadas, tal y como aparece en la Figura A-14.

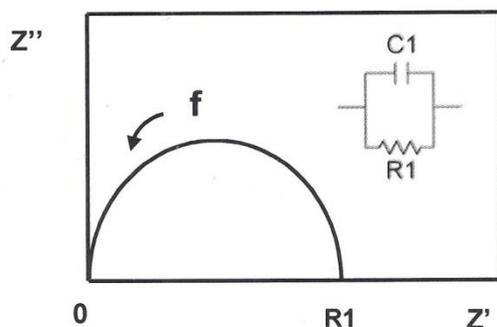


Figura A-14 Diagrama de impedancia compleja con su correspondiente circuito RC equivalente

Sin embargo, en la práctica los datos experimentales casi nunca conducen a un arco de esas características. Existen dos tipos de perturbaciones comunes:

- El arco no corta en el origen de coordenadas (Figura A-15): 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 que no se observa en el rango de frecuencias medido. La resistencia y la capacidad obtenidas corresponden a otros fenómenos existentes en el sistema electrodo-muestra, que son contribuciones extrínsecas.

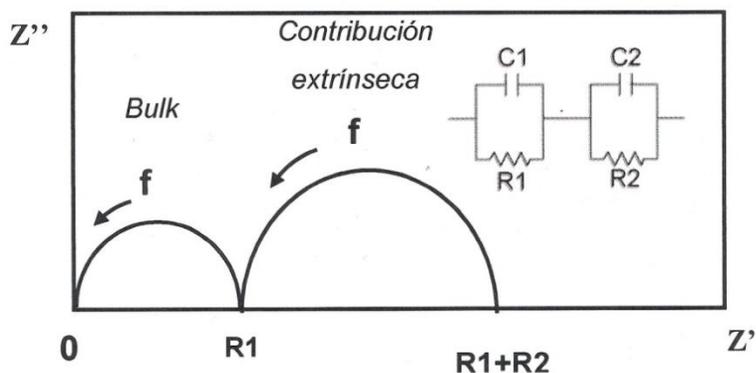


Figura A-15 Diagrama de impedancia compleja con su correspondiente circuito RCRC equivalente

- El arco pasa a través del origen de coordenadas, pero su centro se encuentra por debajo del eje real (Figura A-16): este “achataamiento” del arco, pone de manifiesto la existencia de propiedades distribuidas en el material. Esta perturbación indica normalmente el solapamiento de diferentes arcos

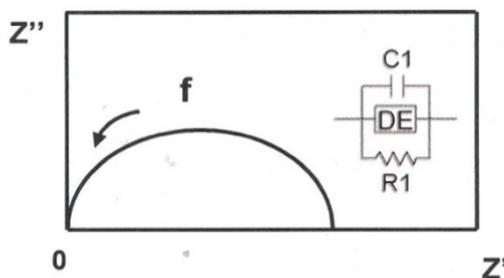


Figura A-16 Diagrama de impedancia compleja con su correspondiente circuito DERC equivalente

Existen sofisticados programas informáticos que permiten encontrar, por medio de métodos de ajuste por regresión no lineal, los circuitos eléctricos que mejor describen unos determinados resultados experimentales. Entre dichos programas están los desarrollados por B.A. Boukamp (EquivalentCircuit)²² y por J. Ross Macdonald (LEVM).¹⁵ En el presente trabajo se ha utilizado el programa LEVM para el ajuste de los diagramas de impedancia.

AI.4 Estudio de las propiedades ópticas no lineales. Generación del segundo armónico (SHG)

La óptica es la rama de la física que estudia el comportamiento de la luz y su interacción con la materia. Dentro de la óptica se pueden encontrar tanto fenómenos lineales como no-lineales.²³

Los fenómenos ópticos lineales son aquellos en los que la luz no modifica sus propiedades ondulatorias (longitud de onda o frecuencia) al interactuar con el material. En este caso, el campo eléctrico de la onda electromagnética induce una polarización en el material que es directamente proporcional al campo eléctrico:

$$P(t) = \epsilon_0 \chi E(t)$$

Esta expresión es análoga a la descrita en la introducción de esta tesis (Apartado 1.2), con la única distinción de que en este caso el campo eléctrico varía con el tiempo ya que proviene de una onda electromagnética.

La óptica no lineal es la rama de la óptica que estudia las propiedades de la luz en medios no lineales, es decir, en aquellos en los que la polarización eléctrica no responde linealmente al campo eléctrico. Esta falta de linealidad sólo se observa a altas intensidades de luz como en aquellas proporcionadas por los láseres. La óptica no lineal no fue estudiada de manera sistemática hasta el descubrimiento de la generación del segundo armónico (SHG de sus siglas en inglés *Second Harmonic Generation*), que data del desarrollo de los primeros láseres.²⁴

Los fenómenos ópticos no lineales, pueden describirse mediante la expansión en serie de Taylor de la ecuación que describe la polarización eléctrica, en función de un campo eléctrico:²⁵

$$\frac{P(t)}{\epsilon_0} = \chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E(t)^2 + \chi^{(3)} E(t)^3 + \dots$$

Donde $\chi^{(2)}$ es la susceptibilidad no lineal de segundo orden, $\chi^{(3)}$ la de tercer orden y así sucesivamente. La respuesta no lineal del material es evidente cuando algún término $\chi^{(i)}$, a partir de $i = 2$, es distinto de cero y la amplitud del campo eléctrico incidente es suficientemente grande.

La susceptibilidad de segundo orden $\chi^{(2)}$ es la responsable del proceso de generación de segundo armónico (SHG) como el que se puede ver en la Figura A-17, en el que dos fotones con una determinada frecuencia (ω_1) se aniquilan para crear un único fotón con una frecuencia el doble de la original ($\omega_2 = 2\omega_1$).²⁶

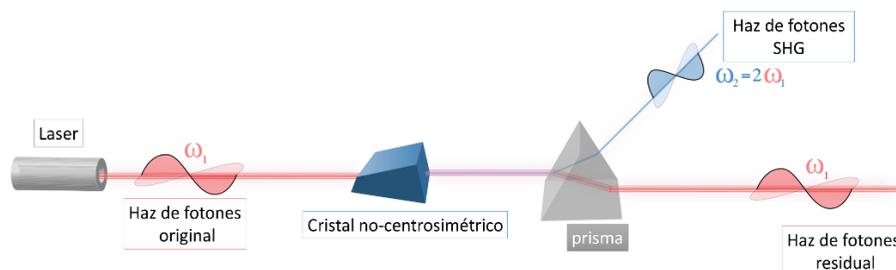


Figura A-17 Diagrama de bloques del proceso SHG²⁷

Los requerimientos desde el punto de vista de la simetría para que un material presente piezoelectricidad y SHG son idénticos, por ello esta técnica se emplea en la caracterización de materiales no centrosimétricos.²⁸ Tal y como se destacó en la introducción de esta tesis, los materiales ferroeléctricos presentan una relación entre la polarización y el campo eléctrico aplicado no lineal, por ello la técnica de SHG puede complementar los estudios de este tipo de materiales.²⁹

En el presente trabajo de investigación se empleó la técnica de SHG para medir una muestra policristalina de $[\text{NH}_4]\text{Cd}(\text{HCOO})_3$. Como fuente de luz se usó haz de 1054 nm generado mediante un láser pulsado de Nd:YLF modelo Falcon 217D de la marca Quantronix. La señal SHG generada se recolectó en un fotomultiplicador R2949 de Hamamatsu y se midió mediante un detector SRS400.³⁰ La muestra se midió entre 1 y 21,4 atmósferas de presión. Cada medida se repitió de 15 a 30 veces para posteriormente calcular el promedio del valor obtenido. Como materiales de referencia se emplearon polvo de SiO_2 y Al_2O_3 .

Las medidas de generación de segundo armónico fueron realizadas en el Instituto de Geociencias de la Universidad Goethe de Frankfurt por Lkhamsuren Bayarjargal y Björn Winkler.

AI.5 Estudio de las propiedades magnéticas

Existen diferentes técnicas que permiten medir el comportamiento magnético de un material, la mayoría de ellas están basadas en la íntima conexión existente entre los fenómenos eléctricos y magnéticos (ver Tabla A-1).

Tabla A-1 Lista de los magnetómetros más habituales en los laboratorios de física y su límite de detección³¹

Tipo de sensor magnético	Campo magnético detectable (Tesla)					
	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁶	10 ⁻²	10 ²	
Magnetómetro VSM						
Magnetómetro de bombeo óptico						
Magnetómetro de precesión nuclear						
Magnetómetro SQUID						
Sensor de efecto Hall						
Magnetómetro magnetorresistivo						
magnetodiodo						
magnetotransistor						
Magnetómetro de fibra óptica						
Sensor magneto-óptico						

En esta tesis se estudiaron las propiedades magnéticas de varios compuestos, por una parte los nanotubos de Co₃O₄ obtenidos a partir del híbrido poroso [Co₂(NH₂-bdc)dabco][G] (Capítulo 2). Por otra parte se estudiaron los híbridos densos [CH₃NH₃]M(HCOO)₃ en los que M= Mn⁺², Co⁺², Ni⁺² y Cu⁺² (Capítulo 3), y [(CH₃)₄N]Mn(N₃)₃ (Capítulo 5).

En dichos estudios se llevaron a cabo medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (χ_m vs. T) y medidas de magnetización en función del campo magnético (M vs. B).

Las medidas de magnetización se realizaron tanto en muestras policristalinas como en monocristales, empleando diferentes magnetómetros: magnetómetro de interferencia cuántica "SQUID" (hasta 5 T), magnetómetro de muestra vibrante "VSM" (hasta 13 T) y magnetómetro de campos magnéticos pulsados (hasta 65 T).

En el caso de las medidas realizadas en monocristales, éstos fueron previamente orientados mediante DRX por los cristalógrafos Antonio Llamas de la Universidad de Santiago de Compostela y Brian Scott de Los Alamos National Laboratory. En la Figura A-18 se puede ver una fotografía de uno de los cristales orientados.

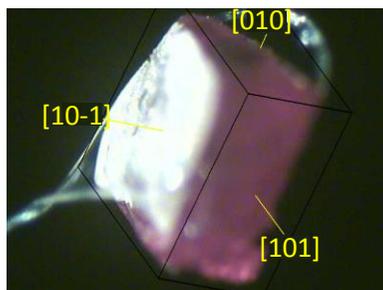


Figura A-18 Fotografía de un cristal de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ orientado mediante DRX

A continuación se presenta una breve descripción de las características de los magnetómetros empleados en el presente trabajo de investigación.

AI.5.1 Magnetómetro SQUID³²

Los SQUIDS, dispositivos superconductores de interferencia cuántica, acrónimo de su nombre inglés: *Superconducting Quantum Interference Devices*, son los instrumentos más sensibles que se conocen para medir campos magnéticos. Están basados en las interacciones que ocurren entre los campos magnéticos y las corrientes eléctricas cuando un superconductor se enfría por debajo de su temperatura crítica.³³

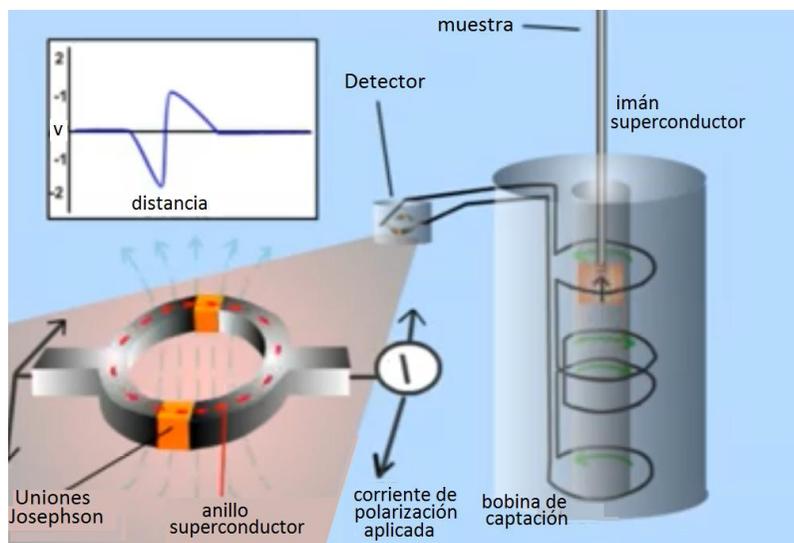


Figura A- 19 Esquema de un magnetómetro SQUID

Si las líneas de flujo de un campo magnético alcanzan la superficie de un anillo formado por un material superconductor, se induce la aparición de una corriente eléctrica en el superconductor. La magnitud de la corriente eléctrica inducida es un indicador extremadamente sensible de la densidad del flujo del campo magnético (Figura A- 19). El elemento central del dispositivo de medida es un anillo superconductor con una (SQUID de tipo RF) o dos (SQUID de tipo DC) uniones *Josephson*,³⁴ que es una fina capa de material aislante o una zona donde el área del superconductor se reduce. La corriente superconductor puede atravesar la barrera que suponen estas uniones, sin embargo lo hace como una función oscilante que depende de la intensidad del campo magnético. En otras palabras, cuando el campo aumenta, la corriente en principio aumenta alcanzando un pico para después caer hasta cero y posteriormente aumentar de nuevo y así indefinidamente. En un SQUID, estas variaciones periódicas se utilizan para medir, por medio de un circuito de radiofrecuencias, la corriente dentro del anillo superconductor, que es proporcional al campo magnético de la muestra.

En esta tesis se empleó un SQUID modelo MPMS XL de Quantum Design, como el que se presenta en la Figura A-20, que pertenece al Grupo de Magnetismo y Nanotecnología de la Facultad de Física de la Universidad de Santiago de Compostela. Las medidas fueron realizadas en colaboración con Jorge Mira Pérez y Susana Yáñez Vilar.



Figura A-20 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 se realizaron sobre muestras policristalinas y monocristales, en diferentes intervalos de temperatura (5-50 K, 5-300 K, 2-300 K) tal y como aparece reflejado en la Tabla A-2, aplicando campos magnéticos de 100 y/o 1000 Oe, en condiciones de enfriamiento sin campo ZFC (*Zero Field Cooling*) y de enfriamiento con campo FC (*Field Cooling*). Las condiciones de ZFC consisten en enfriar la muestra desde temperatura ambiente hasta la mínima temperatura de trabajo, sin la aplicación de un campo magnético; mientras que bajo condiciones de FC, el enfriado de la muestra se realiza aplicando un campo magnético. En ambos casos, ZFC y FC, una vez se alcanza la temperatura mínima, se aplica un campo magnético, que en el caso de FC es el mismo campo usado para enfriar, y se mide la respuesta magnética del material al subir la temperatura.

Los datos se recogieron cada 0,5 K para temperaturas inferiores a 50 K y cada 5 K para las medidas realizadas entre 50 y 300 K.

Tabla A-2 Resumen de las condiciones (campo magnético e intervalo de temperatura) empleadas en las medidas de los compuestos estudiados en el SQUID

Muestra		Campo magnético (Oe)	Intervalo de temperatura (K)
Co₃O₄	Polvo cristalino	1000	5-300
[CH₃NH₃]M(HCOO)₃			
Mn ⁺²	Polvo cristalino	100	5-50
		1000	5-300
Co ⁺²	Polvo cristalino	1000	5-300
Ni ⁺²	Polvo cristalino	100	5-300
		1000	5-300
	Monocristal	100	5-50
		1000	5-50
Cu ⁺²	Polvo cristalino	100	5-300
		1000	2-300
[(CH₃)₄N]Mn(N₃)₃	Polvo cristalino	50	2-300
		1000	2-340

Con el fin de extraer los valores de las variables características de los compuestos estudiados, los datos de magnetización en función de la temperatura fueron tratados de la siguiente manera:

Los valores de las constantes de Curie **C** y de Weiss **θ** se calcularon ajustando los datos experimentales de la inversa de la susceptibilidad magnética $\chi_m^{-1}(T)$, en la zona paramagnética, a la ley de Curie-Weiss:

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

A su vez, el valor de la constante de Curie **C** se empleó para calcular el momento magnético efectivo μ_{eff} de los iones M^{+2} y además, para hacer una estimación del factor de Landé **g**, ya que están relacionados a través de las siguientes ecuaciones:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N_A}} \quad \text{y} \quad C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B}$$

Siendo k_B la constante de Boltzmann, N_A el número de Avogadro, μ_B el magnetón de Bohr y S el número cuántico de spin.

Para evaluar las **interacciones de intercambio magnético entre los iones M^{+2} vecinos (J)** en los formiatos $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ en los que $M = \text{Mn}^{+2}$, Co^{+2} y Ni^{+2} y en el híbrido $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}(\text{N}_3)_3$, que desde un punto de vista estructural se ordenan formando una red cúbica simple, se ajustó la curva de dependencia térmica de la susceptibilidad magnética en forma de $\chi_m T$ (en la zona paramagnética) al modelo de Lines:³⁵

$$\chi_m T = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \left[1 - \sum_{i=1}^{\infty} B_i (-x)^i \right] \quad \text{con} \quad x = \frac{JS(S+1)}{k_B T}$$

Donde N_A , g , μ_B , S y k_B tienen el mismo significado que en las ecuaciones anteriores y B_1 - B_{10} son los coeficientes de Lines. $B_1=2$; $B_2=-3,3333$; $B_3=5,3333$; $B_4=-8,2222$; $B_5=12,4444$; $B_6=-18,4856$; $B_7=27,1276$; $B_8=-39,3772$; $B_9=56,6914$; $B_{10}=-81,026$.

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

Para realizar estas medidas, el primer paso fue desmagnetizar las muestras, calentándolas a una temperatura superior a 300 K y posteriormente enfriándolas hasta la temperatura a la que se desea realizar la medida (2 o 5 K) en ausencia de campo magnético (ZFC). Se aplicó entonces un campo magnético cuyo valor se hizo variar según la secuencia:

$$0 \text{ T} \rightarrow 5 \text{ T} \rightarrow -5 \text{ T} \rightarrow 5 \text{ T}$$

Los datos entre 0-0,1 T se recogieron cada 0,005 T; entre 0,1-0,5 T cada 0,05 T y entre 0,5-5 T cada 0,5 T.

AI.5.2 Magnetómetro VSM

El funcionamiento del magnetómetro de muestra vibrante, o VSM de sus siglas en inglés *Vibrating Sample Magnetometer*, se basa en introducir una muestra dentro de un campo magnético uniforme y hacerla vibrar a una determinada frecuencia, lo que induce la aparición de una corriente alterna en unas bobinas de detección³⁶ (Figura A-21).

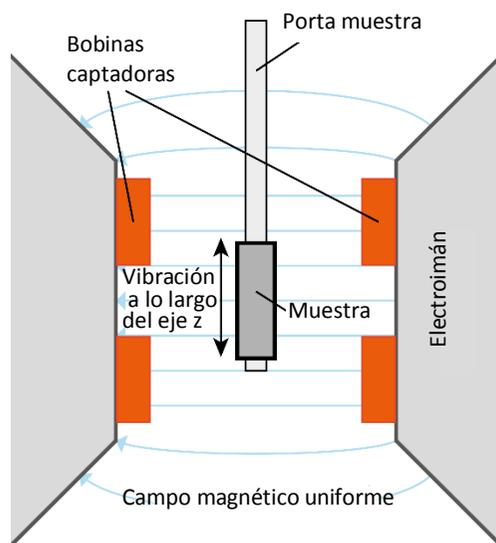


Figura A-21 Esquema de funcionamiento de un VSM

Las medidas de magnetización realizadas en el VSM permiten eliminar contribuciones distintas a las de la propia muestra. Estos magnetómetros contienen un amplificador *lock-in* que permite una detección sincrónica de gran sensibilidad.

En la presente tesis se empleó un sistema PPMS-VSM para la medida de muestras, aplicando campos de hasta 13 T. Este equipo pertenece al National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) de Los Alamos National Laboratory (LANL) en New Mexico (Estados Unidos). Dichas medidas se realizaron en colaboración con Vivien Zapf y Anders Hansen, del NHMFL. El PPMS (*Physical Property Measurement System*) es un sistema de medida de propiedades físicas multifuncional al que se le pueden añadir diferentes complementos dependiendo de la propiedad física que se desee estudiar. El sistema PPMS-VSM está equipado con un motor lineal que permite hacer oscilar a la muestra

con una frecuencia de 40 Hz y una amplitud de 2 mm. El campo magnético en este equipo se genera a partir de una bobina superconductora.

En esta tesis, se empleó el VSM para llevar a cabo medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (Tabla A-3) y de magnetización en función del campo magnético aplicado, en monocristales de los formiatos $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$ con $\text{M} = \text{Mn}^{+2}$, Co^{+2} y Ni^{+2} (Tabla A-4).



Figura A-22 Cánula semiabierta latón empleada para medir monocristales en el VSM

Los monocristales, previamente orientados mediante DRX, se pegaron con barniz de GE (adhesivo) en un cilindro de vidrio que se insertó una cánula de latón como la que se muestra en la Figura A-22.

Tabla A-3 Resumen de las condiciones (campo magnético e intervalo de temperatura) empleadas en las medidas de los monocristales estudiados en el VSM

$[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{M}(\text{HCOO})_3$		Campo magnético (Oe)	Intervalo de temperatura (K)
M^{+2}	Orientación monocristal		
Mn^{+2}	[010]	100	$2,5 < T < 30$
Co^{+2}	[101]	250, 500, 1000	$2 < T < 30$
	[010]	250, 500, 750, 1000	$2 < T < 30$

Tabla A-4 Resumen de las condiciones (temperatura e intervalo de campo magnético) empleadas en las medidas de los monocristales de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ estudiados en el VSM

Orientación monocristal	Temperatura (K)	Intervalo de campo magnético (T)
[010]	2,5	$-5 < B < 5$
	2,5, 5, 10	$-1 < B < 1$
[101]	5	$-5 < B < 5$
	2,5, 4, 6	$0 < B < 5$

AI.5.3 Magnetómetro de campo pulsado

Los experimentos de magnetización en campos pulsados se realizaron en las instalaciones del **National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL)** en Los Alamos National Laboratory (LANL) en New Mexico (Estados Unidos), gracias a una beca concedida por la **Fundación Barrié** a la doctorando (L. Claudia Gómez Aguirre) para realizar una estancia de investigación en centros de excelencia internacionales. Dichas medidas se realizaron en colaboración con Vivien Zapf, John Singleton y Breogán Pato Doldán.

Para generar el campo magnético en este tipo de magnetómetros, se emplean bobinas de cobre alimentadas por un banco de condensadores, similar al presentado en la Figura A-23, que generan un pulso de corriente altamente energético. El campo magnético aplicado sobre la muestra aumenta a velocidades de cientos o miles de Teslas por segundo (Figura A-24) hasta llegar al campo máximo. El electroimán usado en el NHMFL puede alcanzar los 65 T.³⁷

La magnitud del campo magnético aplicado se determina integrando el voltaje inducido en una bobina de 10 espiras, calibradas por la observación de las oscilaciones de Haas-van Alphen³⁸ de las orbitas de los electrones de conducción del cobre.



Figura A-23 Ejemplo de un banco de condensadores que alimentan un electroimán

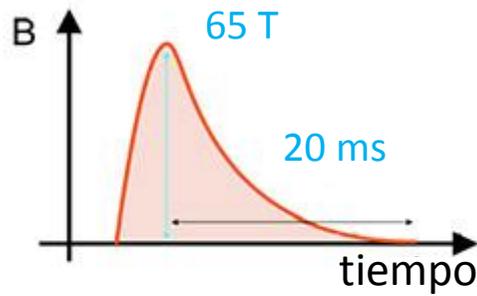


Figura A-24 Evolución del campo magnético externo con el tiempo en un magnetómetro de campos pulsados

Los magnetómetros de campos pulsados miden el voltaje inducido en una bobina dentro de la cual se encuentra la muestra (Figura A-25a). El campo magnético pulsado genera un momento magnético variable en la muestra que a su vez induce un voltaje proporcional en la bobina ($V=dM/dt$). Esta señal es integrada con respecto al tiempo (t) para determinar la magnetización (M) de la muestra en función del campo magnético (H).³⁹

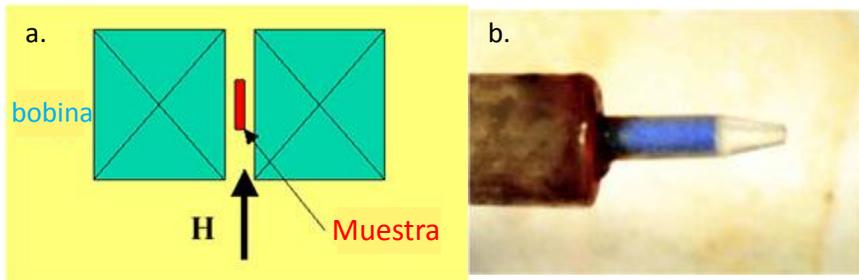


Figura A-25 Esquema del montaje de la muestra en un magnetómetro de campo pulsado. Fotografía de una ampolla con una muestra policristalina⁴⁰

Para conocer la corriente inducida por la muestra es necesario sustraer la corriente originada por el campo magnético aplicado, con este fin se emplean bobinas radialmente compensadas cuyo voltaje inducido es cero en ausencia de la muestra (el número de espiras enrolladas en sentido horario es de 1000 y en sentido anti-horario es de 500 para compensar el voltaje inducido), además de realizar medidas de fondo que permiten eliminar las contribuciones extrínsecas.³⁹

En cuanto al montaje de las muestras, tanto los monocristales como las muestras policristalinas, se introdujeron dentro de una ampolla de 1,3 mm de diámetro que posteriormente se fijó con barniz al portamuestra (Figura A-25b). Dicho portamuestra, diseñado para moverse dentro y fuera de la bobina, se situó dentro de un criostato de ^3He que puede alcanzar temperaturas de hasta 0,4K.

En las Tablas A5-A12 se presenta la lista de pulsos magnéticos aplicados a los formiatos metálicos, a diferentes temperaturas. Los datos de magnetización recolectados son el resultado de la resta entre los valores obtenidos tras dos pulsos: uno con muestra y otro sin ella.³⁹

El magnetómetro de campos pulsados proporciona valores de magnetización en unidades arbitrarias. En la presente tesis, se llevó a cabo una calibración de dichos valores con los obtenidos en el VSM que permitió presentar las curvas de magnetización en unidades de μ_B .

Cuando el campo aplicado es suficientemente alto como para que la muestra alcance la saturación, es posible emplear la teoría del campo medio⁴¹ para evaluar las interacciones de intercambio magnético a través de la ecuación: $g\mu_B B_C = |z(2JS)|$, donde g , μ_B , S y J tienen el mismo significado que en las ecuaciones anteriores, z es el número de vecinos cercanos de cada M^{+2} (en el caso de los formiatos estudiados $z = 6$) y B_C es el campo magnético en el que la muestra alcanza la saturación magnética.

Tabla A-5 Pulsos magnéticos aplicados a lo largo de [010] en $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$

T (K)	Pulso (T)
0,58	64
0,61	10
0,61	64
1,48	64
1,64	10
2,05	40
2,54	40
3,13	40
3,55	40
3,96	10
3,97	64
4,01	20
5,97	20
7,96	20
9,97	20
11,96	20
13,96	20
14,96	20
19,98	64

Tabla A-6 Pulsos magnéticos aplicados a lo largo de [10-1] en $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$

T (K)	Pulso (T)
0,89	25
1,43	25
3,98	25
3,98	40
4,99	25
6,00	25
8,01	25

Tabla A-7 Pulsos magnéticos aplicados a lo largo de [101] en $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$

T (K)	Pulso (T)
0,74	10
1,42	25
1,56	10
1,88	10
2,18	10
2,40	10
3,04	10
3,52	10
3,96	10
3,97	25
3,99	10
4,50	10
5,00	10
5,01	25
5,50	10
6,00	10
6,50	10
6,99	10
7,50	10
8,0	10
8,0	25
8,50	10
10	10
17,02	10

Tabla A-8 Pulsos magnéticos aplicados a una muestra policristalina de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$

T (K)	Pulso (T)
0,60	10
1,42	64
1,49	55
1,55	10
4,01	10
8,00	10
12,00	10
16,03	10
20,00	10
24,92	10
29,7	64
30,17	10

Tabla A-9 Pulsos magnéticos aplicados a lo largo de [010] en $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Ni}(\text{HCOO})_3$

T(K)	Pulso (T)
0,65	20
0,94	10
1,68	10
2,54	10
3,00	10
3,49	10
4,00	10
10,00	10
15,00	10
20,00	10
25,01	10
30,00	10
35,00	10

Tabla A-10 Pulsos magnéticos aplicados a lo largo de la dirección 1 en $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$

T (K)	Pulso (T)
0,89	20
1,44	30
3,97	10
5,01	30
7,00	30
10,0	40

Tabla A-11 Pulsos magnéticos aplicados a lo largo de la dirección 2 en $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$

T (K)	Pulso (T)
1,47	30
3,95	10
3,96	30

Tabla A-12 Pulsos magnéticos aplicados a una muestra policristalina de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$

T (K)	Pulso (T)
0,63	20
1,57	40
4,01	30
10,28	20

AI.6 Estudio de las propiedades magnetoeléctricas

Las medidas de corriente magnetoeléctrica son equivalentes a las de corriente piroeléctrica, que se basa en la medición de la corriente eléctrica que se genera en una de las caras de un cristal al variar la temperatura, pero con la diferencia de que la temperatura es fija y la polarización se mide mientras se varía el campo magnético externo.

En una medida de corriente magnetoeléctrica la muestra se conecta a un electrómetro que mide la corriente mientras el campo magnético varía. Cuando el material objeto de estudio sufre una transición que lo polariza, este induce una corriente dentro del capacitor. La integral de esta corriente en función del tiempo da como resultado la carga que ha sido polarizada por el campo magnético.

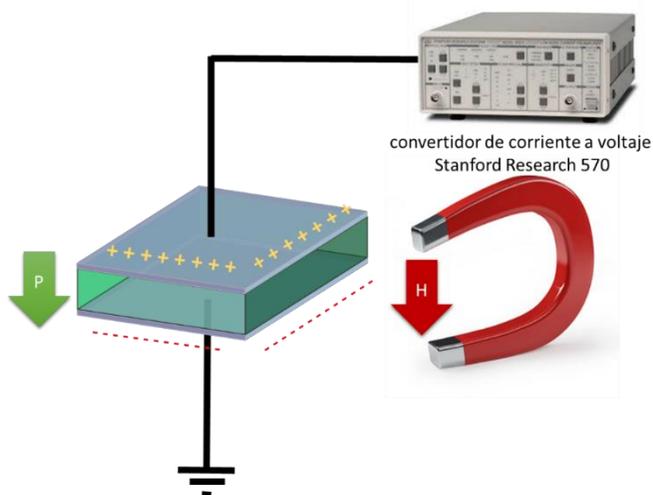


Figura A-26. Esquema muy simplificado del montaje utilizado para medir la corriente magnetoeléctrica. La muestra, en verde presenta una polarización eléctrica neta debido a la aplicación de campo magnético

Las medidas de acoplamiento magnetoeléctrico se llevaron a cabo sobre monocristales de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$, empleando campos magnéticos pulsados en el NHMFL. Para realizar la medida de la polarización se conectó una de las caras paralelas del cristal a una toma de tierra, mientras la otra cara estaba conectada a un convertidor de corriente a voltaje Stanford Research 570 (Figura A-26). Para establecer los contactos eléctricos, se pintaron caras

paralelas del cristal con pintura de plata, que a su vez sirvió para fijar los hilos de platino que se soldaron posteriormente al portamuestra (Figura A-27).

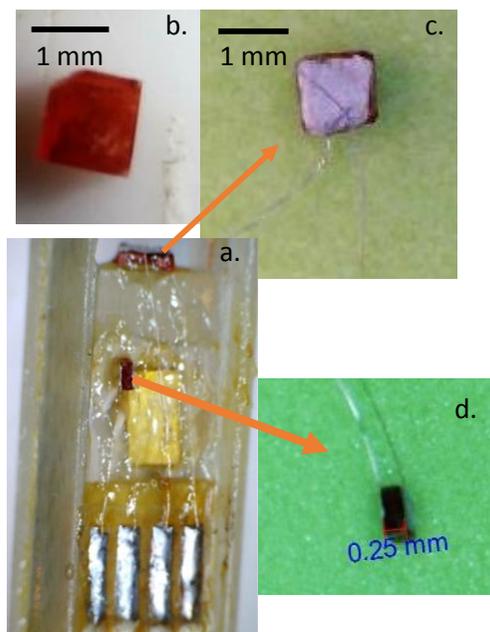


Figura A-27 Montaje de las muestras para las medidas de acoplamiento magnetoeléctrico en $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$. a. Portamuestras con capacidad para dos cristales b. Fotografía de un cristal c. Cristal con contactos eléctricos a lo largo de $[101]$ d. Cristal con contactos eléctricos a lo largo de $[10-1]$

El uso de campos magnéticos pulsados permite aumentar la sensibilidad de la medida considerablemente, llegando a detectarse cambios en la polarización eléctrica del orden de pC/cm^2 . La elevada velocidad con la que cambia el campo magnético (dB/dt) incrementa la relación señal/ruido si se compara con las medidas realizadas en imanes superconductores como el del MPMS de Quantum Desing.

Las muestras se enfriaron por inmersión en el criostato de ^3He y se aplicaron pulsos de 10 T a diferentes temperaturas. Las primeras medidas realizadas se llevaron a cabo aplicando un voltaje de 100 V a la muestra, a una temperatura superior a la de orden magnético, y posteriormente enfriando hasta la temperatura de medida, sin embargo, los resultados obtenidos con este

procedimiento, denominado “*poling*”, son iguales a los obtenidos sin aplicar el voltaje antes de enfriar, “*no poling*”. Los datos presentados en la tesis se corresponden con los obtenidos mediante *no-poling*.

Como se puede ver en la Figura A-27a, el portamuestra tiene capacidad para dos cristales. Se llevaron a cabo medidas de corriente magnetoeléctrica (I_{ME}) a lo largo de dos direcciones del cristal, [101] y [10-1], aplicando el campo magnético a lo largo de [10-1]. En la Tabla A-13 se presenta un resumen de las diferentes temperaturas a las que se aplicaron pulsos magnéticos de 10 T. Por otra parte, se llevaron a cabo medidas isotermas de la I_{ME} , variando el signo del pulso magnético entre ± 10 T.

Dado que el cambio de magnetización con el tiempo es mayor en la subida que en la bajada, sólo se indican en esta tesis las medidas realizadas con $dB/dt > 0$. Los valores de corriente magnetoeléctrica (I_{ME}) se integraron en función de tiempo para calcular el cambio en la polarización eléctrica (ΔP).²⁴

Tabla A-13 Diferentes temperaturas a las que se midió la polarización a lo largo de las direcciones [10-1] y [101] de dos monocristales de $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Co}(\text{HCOO})_3$ mientras se aplicaron pulsos magnéticos de 10 T a lo largo de [10-1]

E [10-1], B [10-1]	E [101], B [10-1]
0,8 K	0,6 K
1,4 K	2,2 K
1,9 K	3,2 K
2,8 K	4,0 K
4,0 K	5,0 K
5,2 K	5,6 K
5,6 K	6,0 K
6,1 K	6,5 K
7,0 K	7,0 K
8,0 K	8,0 K
	9,0 K
	12,0 K
	15,0 K

A1.7 Referencias bibliográficas

- (1) Byrappa, K.; Yoshimura, M. **Handbook of Hydrotherman Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing**; William Andrew, 2001.
- (2) Cheetham, A.; Férey, G.; Loiseau, T. **Open-Framework Inorganic Materials**. *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 1999, 38, 3268–3292.
- (3) Wang, X.; Zhuang, J.; Peng, Q.; Li, Y. **A General Strategy for Nanocrystal Synthesis**. *Nature* 2005, 437, 121–124.
- (4) Laudise, R. **A. Hydrothermal Synthesis of Crystals**. *Chem. Eng. News* 1987, 65, 30–43.
- (5) Wang, Z.; Zhang, B.; Otsuka, T.; Inoue, K.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. **Anionic NaCl-Type Frameworks of $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]^-$, Templated by Alkylammonium, Exhibit Weak Ferromagnetism**. *Dalt. Trans.* 2004, 2209–2216.
- (6) Jones, P. G. **Crystal Growing**. *Chem. Br.* 1981, 17, 222.
- (7) Rao, C. N. R.; Gopalakrishnan, J. **New Directions in Solid State Chemistry**; Cambridge University Press: Cambridge, 1997.
- (8) Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. **Ab-Initio Structure Determination of LiSbWO_6 by X-Ray Powder Diffraction**. *Mater. Res. Bull.* 1988, 23, 447–452.
- (9) Rodríguez-Carbajal, J. **Recent Developments of the Program FULLPROF**. *Comm. Powder Diffraction, IUCr* 2001.
- (10) 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.
- (11) Sheldrick, G. M. **SHELXL-97: Program for Crystal Structure Analysis**, 1997.

- (12) Sheldrick, G. M. **SHELXS-97: Program for Crystal Structure Resolution**, 1997.
- (13) **Principles and Applications of Thermal Analysis**; Gabbott, P., Ed.; John Wiley & Sons., 2008.
- (14) Smart, L. E.; Moore, E. A. **Solid State Chemistry: An Introduction**; Taylor & Francis: Boca Raton, 2005.
- (15) McDonald, J. R. **Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems**; A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons.; New York., 1987.
- (16) Agilent Technologies. **Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials**; 2006.
- (17) Lunkenheimer, P.; Bobnar, V.; Pronin, A. V.; Ritus, A. I.; Volkov, A. A.; Loidl, A. **Origin of Apparent Colossal Dielectric Constants**. Phys. Rev. B 2002, 66, 052105.
- (18) Sánchez-Andújar, M.; Yáñez-Vilar, S.; Pato-Doldán, B.; Gómez-Aguirre, C.; Castro-García, S.; Señarís-Rodríguez, M. A. **Apparent Colossal Dielectric Constants in Nanoporous Metal Organic Frameworks**. J. Phys. Chem. C 2012, 116, 13026–13032.
- (19) Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**; John Wiley & Sons, 2005.
- (20) West, A. R.; Adams, T. B.; Morrison, F. D.; Sinclair, D. C. **Novel High Capacitance Materials:- BaTiO₃:La and CaCu₃Ti₄O₁₂**. J. Eur. Ceram. Soc. 2004, 24, 1439–1448.
- (21) Sinclair, D. C.; Adams, T. B.; Morrison, F. D.; West, A. R. **CaCu₃Ti₄O₁₂: One-Step Internal Barrier Layer Capacitor**. Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 2153.
- (22) Boukamp, B. A **Package for Impedance/admittance Data Analysis**. **Solid State Ionics** 1986, 18-19, 136–140.
- (23) Boyd, R. W. **Nonlinear Optics**; Elsevier, 2008.
- (24) Franken, P.; Hill, A.; Peters, C.; Weinreich, G. **Generation of Optical Harmonics**. Phys. Rev. Lett. 1961, 7, 118–119.

- (25) Brown, F. C. **Física de Los Sólidos**; Reverte, 1970.
- (26) Pérez González, E. **Caracterización de Pulsos de Luz Láser Ultracortos**, Universitat Politècnica de Catalunya, 2013.
- (27) **Second-Harmonic Generation** http://en.wikipedia.org/wiki/Second-harmonic_generation (accessed May 14, 2015).
- (28) Halasyamani, P. S.; Poeppelmeier, K. R. **Noncentrosymmetric Oxides**. *Chem. Mater.* 1998, 10, 2753–2769.
- (29) Ok, K. M.; Chi, E. O.; Halasyamani, P. S. **Bulk Characterization Methods for Non-Centrosymmetric Materials: Second-Harmonic Generation, Piezoelectricity, Pyroelectricity, and Ferroelectricity**. *Chem. Soc. Rev.* 2006, 35, 710–717.
- (30) Bayarjargal, L.; Winkler, B. **Second Harmonic Generation Measurements at High Pressures on Powder Samples**. *Zeitschrift für Krist.* 2014, 229, 92–100.
- (31) Lenz, J. E. **A Review of Magnetic Sensors**. *Proc. IEEE* 1990, 78, 973–989.
- (32) Fagaly, R. L. **Superconducting Quantum Interference Device Instruments and Applications**. *Rev. Sci. Instrum.* 2006, 77, 101101.
- (33) Deaver, B. S.; Fairbank, W. M. **Experimental Evidence for Quantized Flux in Superconducting Cylinders**. *Phys. Rev. Lett.* 1961, 7, 43–46.
- (34) Josephson, B. D. **Possible New Effects in Superconductive Tunnelling**. *Phys. Lett.* 1962, 1, 251–253.
- (35) Lines, M. E. **The Quadratic-Layer Antiferromagnet**. *J. Phys. Chem. Solids* 1970, 31, 101–116.
- (36) Sampaio, L. C.; Garcia, F.; Cernicchiaro, G. R. C.; Takeuchi, A. Y. **Técnicas de Magnetometría**. *Rev. Bras. Ensino Física* 2000, 22, 406–410.
- (37) Jaime, M.; Lacerda, A.; Takano, Y.; Boebinger, G. S. **The National High Magnetic Field Laboratory**. *J. Phys. Conf. Ser.* 2006, 51, 643–646.
- (38) Kittel, C. **Introducción a la Física del Estado Sólido**; Reverte, 1995.

-
- (39) Goddard, P. A.; Singleton, J.; Sengupta, P.; McDonald, R. D.; Lancaster, T.; Blundell, S. J.; Pratt, F. L.; Cox, S.; Harrison, N.; Manson, J. L.; Southerland, H. I.; Schlueter, J. A. **Experimentally Determining the Exchange Parameters of Quasi-Two-Dimensional Heisenberg Magnets**. *New J. Phys.* 2008, 10, 083025.
- (40) Singleton, J. **National High Magnetic Field Laboratory. Pulsed Field Facility** <http://nhmfl.lanl.gov/magnetometry.html> (acceso Feb 15, 2014).
- (41) Brinzari, T. V.; Chen, P.; Sun, Q.-C.; Liu, J.; Tung, L.-C.; Wang, Y.; Schlueter, J. A.; Singleton, J.; Manson, J. L.; Whangbo, M.-H.; Litvinchuk, A. P.; Musfeldt, J. L. **Quantum Critical Transition Amplifies Magnetoelastic Coupling in $\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$** . *Phys. Rev. Lett.* 2013, 110, 237202.

