

UCH-FC
DOC-a
R934
c.1

**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS
NANOCOMPOSITOS EN MATRICES LAMINARES DEL TIPO
MPX₃**

DOMINGO ARTURO RUIZ LEÓN
Santiago de Chile, Diciembre 2003

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS
NANOCOMPOSITOS EN MATRICES LAMINARES DEL TIPO
MPX₃**



Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Doctor en Química

por

DOMINGO ARTURO RUIZ LEÓN

Diciembre, 2003

Director de Tesis : Dr. Víctor Manríquez Castro

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN

TESIS DOCTORADO



Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

DOMINGO ARTURO RUIZ LEÓN

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el 11 de noviembre de 2003.

Director de Tesis:

Dr. Víctor Manríquez C.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Victor Manriquez C.", written over a horizontal dotted line.

Comisión de Evaluación de Tesis

Dr. Guillermo González (Presidente)

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Guillermo Gonzalez", written over a horizontal dotted line.

Dra. Evgenia Spodine

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Evgenia Spodine", written over a horizontal dotted line.

Dr. Jaime Llanos

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Jaime Llanos", written over a horizontal dotted line.

Dr. Juan Luis Gautier

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Juan Luis Gautier", written over a horizontal dotted line.

Dr. Ricardo Ávila

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Ricardo Avila", written over a horizontal dotted line.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis agradecimientos a todas la personas que de manera directa o indirecta contribuyeron en la realización de esta tesis doctoral :

En especial a mi profesor guía Dr. Víctor Manríquez por su amistad, dedicación en la realización de esta tesis, pero por sobre todo a su gran paciencia y consejos, contribuyendo a mi formación personal y profesional.

A los doctores Ernesto Clavijo, Octavio Peña y Jorge Kasaneva por el apoyo y las facilidades otorgadas en la medición de Infrarrojo, Susceptibilidad Magnética y fotoconductividad.

A mis amigos y compañeros Patricia Barahona y Antonio Galdámez por su constante apoyo en las labores desempeñadas en el laboratorio.

También quiero agradecer a los integrantes de mi comisión de evaluación de tesis, los que a través de estos largos años han contribuido con valiosos consejos.

A mis Padres y hermanos por su cariño y comprensión.

A Susana por su amor y apoyo en los momentos difíciles; por su compañía en los momentos de alegría.



Finalmente agradezco a CONICYT quién financio mis estudios de doctorado, a FONDECYT (proyecto 2990014) y a la beca de término de tesis, quienes hicieron posible el financiamiento de este trabajo.

INDICE DE MATERIAS

	RESUMEN	
I	CAPÍTULO I	1
	CONCEPTOS GENERALES DE LAS FASES MPX₃	
I.1	Introducción general	2
I.2	Calcogenofosfatos de metales de transición	6
I.2.1	Antecedentes	6
I.2.1.1	Aspectos estructurales	7
I.2.1.2	Método de síntesis de las fases MPX ₃	10
I.2.1.3	Propiedades Eléctricas y Magnéticas de las fases MPX ₃	10
I.2.2	Procedimiento de intercalación	11
I.2.2.1	Intercalación por transferencia electrónica	12
I.2.2.2	Intercalación por transferencia catiónica	14
I.2.2.3	Intercalación electroquímica	16
I.2.2.4	Intercalación por intercambio iónico	17
I.2.2.5	Métodos de floculación	18
I.2.2.6	Propiedades físicas de los compuestos de intercalación	19
I.3	Investigación propuesta	21
II	CAPITULO II	23
	TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	
II.1	Métodos preparativos	24
II.1.2	Intercalación de potasio	24

II.1.3	Intercalación de sodio	24
II.1.4	Inserción de aluminio, indio y galio	25
II.1.5	Intercalación de óxido de polietileno (POE)	25
II.1.6	Intercalación de Polianilina (PANI)	25
II.2	Técnicas de Caracterización	26
II.2.1	Análisis Químico	26
II.2.2	Caracterización estructural (DRX)	28
II.2.3	Caracterización vibracional (FTIR)	28
II.2.4	Conductividad de las fases MPX_3	29
II.2.5	Medidas Magnéticas	30
III	Capítulo III	31
	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES	
	MPX_3 (M = Mn, Cd, Fe, Ni ; X = S, Se) Y SUS	
	COMPUESTOS DE INSERCIÓN	
III.1	Síntesis de las fases MPX_3	31
III.2	Caracterización de las fases MPX_3	34
III.2.1	Análisis Químico	34
III.2.2	Caracterización estructural	35
III.2.3	Caracterización vibracional	37
III.2.4	Conductividad de las fases MPX_3	38
III.2.5	Propiedades magnéticas	39

III.3	Síntesis de los compuestos de inserción con cationes monovalentes y trivalentes	41
III.3.1	Intercalación de potasio	41
III.3.2	Intercalación de sodio	44
III.3.3	Reacciones de intercalación en $MPSe_3$	46
III.3.4	Inserción de aluminio	46
III.3.5	Inserción de indio y galio	50
III.4	Caracterización de compuestos de inserción con cationes monovalentes y trivalentes	54
III.4.1	Conductividad	54
III.4.2	Propiedades magnéticas	63
III.5	Síntesis y caracterización de compuestos de intercalación con polímeros	67
III.5.1	Síntesis de los compuestos de intercalación con polianilina (PANI)	67
III.5.1.1	Análisis Químico	68
III.5.1.2	Análisis por DRX	70
III.5.1.3	Análisis vibracional (FTIR)	72
III.5.2	Caracterización de los compuestos de intercalación con PANI	75
III.5.2.1	Conductividad Análisis Químico	75
III.5.2.2	Propiedades magnéticas Análisis por DRX	77
III.5.3	Síntesis de los compuestos de intercalación con polióxido de etileno (POE)	80
III.5.3.1	Análisis Químico	80

III.5.3.2	Análisis por DRX	82
III.5.3.3	Análisis vibracional (FTIR)	84
III.5.4	Caracterización de los compuestos de intercalación con POE	81
III.5.4.1	Conductividad	86
IV	Capítulo IV	85
	Calculo de la estructura electrónica de las fases MPX₃	
IV.1	Calculo de la estructura electrónica para las fases puras MPX ₃	86
	Discusión general	90
	Conclusiones	99
	Bibliografía	112
	Publicaciones generadas por esta tesis	121
	Apéndice 1	116
	Calculo de la estructura electrónica de la fase intercalada LiNiPS ₃	
	Apéndice 2a	120
	Fundamentos teóricos de Impedancia Compleja	
	Apéndice 2b	124
	Fundamentos teóricos de fotoconductividad	
	Apéndice 2c	134
	Fundamentos teóricos de magnetismo	
	Apéndice 2d	140
	Fundamentos teóricos de EDX	

Apéndice 3	142
Indexación de la fase MPS_3	
Apéndice 4	150
Gráficos de fotorespuesta v/s tiempo	
Apéndice 5	154
Densidades de estado (DOS) para las fases MPS_3 (M= Mn, Fe)	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.1	Valores de conductividad para las fases MPX_3	11
Tabla I.2	Intercalación de especies huéspedes	14
Tabla I.3	Reacciones de intercalación en las fases MPS_3	16
Tabla I.4	Ejemplos de intercalación por intercambio iónico	17
Tabla III.1	Métodos de preparación de las fases MPX_3	33
Tabla III.2a	Resultado del análisis elemental obtenido por EDX	34
Tabla III.2b	Resultado del análisis elemental obtenido por ICP – Plasma para las fases $MPSe_3$	35
Tabla III.3	Espectro FTIR, stretching vibracional degenerado del grupo PX_3	38
Tabla III.4	Valores de conductividad por corriente continua a 25 °C	38
Tabla III.5	Parámetros magnéticos para las fases MPX_3	40
Tabla III.6	Análisis químico de las fases intercaladas con potasio	42
Tabla III.7	Análisis químico de las fases intercaladas con sodio	46

Tabla III.8	Análisis químico de las fases intercaladas con aluminio	48
Tabla III.9	Análisis químico de las fases intercaladas con indio y galio	52
Tabla III.10	Valores calculados de resistencia, conductividad y capacitancia para la fase $Al_{0.16}Mn_{0.76}PS_3$	57
Tabla III.11	Energías de activación calculadas a partir del gráfico de Arrhenius a temperatura variable	61
Tabla III.12	Valores de conductividad y $S_{ilum}/S_{no\ ilum}$ a 25 °C para las matrices y las matrices insertadas con cationes trivalentes	61
Tabla III.13	Valores calculados a partir del método directo (dc) para la conductividad (σ) a 25 °C y valores para la creación de defectos inducidos por luz (α)	65
Tabla III.14	Datos analíticos para los compositos $(PANI)_{1.08}Mn_{0.86}PS_3$, $(PANI)_{0.57}Cd_{0.73}PS_3$ y $(PANI)_{0.38}NiP_{0.9}S_3$	69
Tabla III.15	Bandas características de PANI y de compuestos de intercalación	73
Tabla III.16	Valores de conductividad y $S_{ilum}/S_{no\ ilum}$ a 25 °C para las fases MPS_3 (M = Mn, Cd, Ni) intercaladas con PANI	75
Tabla III.17	Valores de momento magnético para la PANI en las fases MPS_3 (M = Mn, Cd, Ni) intercaladas	76
Tabla III.18	Datos analíticos para los compositos LiM_xPS_3 y $Li(H_2O)_y(PEO)_zM_xPS_3$ (M = Ni, Fe).	82
Tabla III.19	Asignación de las bandas de POE en el infrarrojo	84
Tabla IV.1	Parámetros de red para las fases monoclinicas tipo $FePS_3$	87

Tabla IV.2	Parámetros de red para las fases romboédricas tipo FePS_3	87
Tabla IV.3	Posiciones atómicas para las fase FePS_3 y FePSe_3	87
Tabla 1.1	Índices de población de solapamientos orbitales	118
Tabla 1.2	Cargas atómicas en NiPS_3 y LiNiPS_3	119
Tabla 3.1	Diagrama de polvo teórico para MnPS_3 indexado en el grupo $C2/m$	142
Tabla 3.2	Diagrama de polvo teórico para CdPS_3 indexado en el grupo $C2/m$	144
Tabla 3.3	Diagrama de polvo teórico para NiPS_3 indexado en el grupo $C2/m$	146
Tabla 3.4	Diagrama de polvo teórico para FePS_3 indexado en el grupo $C2/m$	148

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1	Estructura laminar intercalada con una especie huésped	3
Figura I.2a	Estructura cristalina de la fase MPX_3	8
Figura I.2a	Estructura básica $\text{M}_2\text{P}_2\text{S}_6$ que se repite en la formación del calcógenofosfato laminar MPX_3	8
Figura I.3	Fase MPX_3 vista como un tercio de los sitios catiónicos vacantes ocupados por pares de átomos de fósforo (P_2) dando una formula $\text{M}_{2/3}(\text{P}_2)_{1/3}\text{S}_2$	9
Figura I.4	Fase MPX_3 vista como una sal constituida por cationes M^{+2} y aniones $\text{P}_2\text{S}_6^{-4}$	9
Figura II.1	Diagrama de Nyquist y circuito equivalente para un circuito tipo Randles (a y b) y modificado con impedancia de Warburg (c y d)	31

Figura II.2	Diagrama de nyquist para a) un conductor y b) sus correspondientes circuitos equivalentes	33
Figura II.3	Diagrama esquemático de la densidad de estados de un semiconductor	35
Figura II.4	Densidad de estados en semiconductores no cristalinos	39
	a) Modelo de Cohen-Fritzche-Ovshinky	
	b) b) Modelo de Davis y Mott mostrando niveles de bandas cerca del gap	
	c) Modelo de Davis y Mott modificado con bandas de donores y aceptores solapados	
Figura II.5	Sistema automático para medidas de resistencia y fotorespuesta en función de la temperatura	41
Figura II.6	Comportamiento de los espines electrónicos bajo la acción de un campo magnético	46
Figura II.7	Gráfica de χ versus T para los fenómenos de: Paramagnetismo simple, Ferromagnetismo y Antiferromagnetismo	46
Figura II.8	Inverso de la susceptibilidad magnética v/s temperatura para la fase $MnPS_3$	49
Figura III.1	Patrones de difracción de rayos X para las fases puras MPS_3	36
Figura III.2	Patrones de difracción de rayos X para las fases puras $MPSe_3$	36
Figura III.3	Espectro infrarrojo para la fases $MnPS_3$	37
Figura III.4	Patrón de difracción de rayos X para la fase $CdPS_3$ intercalada con el ión K^+	43
Figura III.5	Patrón de difracción de rayos X para la fase $MnPS_3$ intercalada con el ión K^+	43
Figura III.6	Espectro infrarrojo de la fase $MnPS_3$ (a) y $K_{0.28}Mn_{0.86}PS_3$ (b)	44

Figura III.7	Espectro infrarrojo de la fase CdPS_3 y $\text{K}_{0.54}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$	45
Figura III.8	Patrón de difracción de rayos X para la fase NiPS_3 intercalada con el ión Na^+	46
Figura III.9	Espectro infrarrojo de la fase NiPS_3 y $\text{Na}_{0.51}\text{NiP}_{0.9}\text{S}_3$	47
Figura III.10	Patrón de difracción de rayos X para la fase MnPS_3 intercalada con el ión K^+ y con el ión Al^{+3}	50
Figura III.11	Patrón de difracción de rayos X para la fase CdPS_3 intercalada con el ión K^+ y con el ión Al^{+3}	50
Figura III.12	Espectro infrarrojo de la fase MnPS_3 (a), $\text{K}_{0.28}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$ (b) y $\text{Al}_{0.21}\text{Mn}_{0.78}\text{PS}_3$ (c)	51
Figura III.13	Espectro infrarrojo de la fase CdPS_3 (a), $\text{K}_{0.54}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$ (b) y $\text{Al}_{0.15}\text{Cd}_{0.83}\text{PS}_3$ (c)	51
Figura III.14	Patrón de difracción de rayos X para la fase CdPS_3 intercalada con el ión In^{+3}	54
Figura III.15	Patrón de difracción de rayos X para la fase CdPS_3 intercalada con el ión Ga^{+3}	54
Figura III.16	Espectro infrarrojo de la fase CdPS_3 (a), $\text{K}_{0.54}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$ (b) e $\text{In}_{0.33}\text{Cd}_{0.50}\text{PS}_3$ (c)	55
Figura III.17	Espectro infrarrojo de la fase CdPS_3 (a), $\text{K}_{0.54}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$ (b) y $\text{Ga}_{0.28}\text{Cd}_{0.58}\text{PS}_3$ (c)	55
Figura III.18	Diagrama de Nyquist a diferentes temperaturas para el compuesto $\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{0.76}\text{PS}_3$	56
Figura III.19	Gráfico de Arrhenius para las fases $\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{0.76}\text{PS}_3$ y $\text{Al}_{0.15}\text{Cd}_{0.81}\text{PS}_3$	58
Figura III.20	Diagrama de Nyquist para el compuesto $\text{Al}_{0.15}\text{Cd}_{0.81}\text{PS}_3$	59
Figura III.21	Gráfico de Arrhenius para los compuestos a) $\text{Ga}_{0.28}\text{Cd}_{0.58}\text{PS}_3$ b) $\text{In}_{0.33}\text{Cd}_{0.50}\text{PS}_3$	60

Figura III.22	Fotorespuesta a temperatura ambiente para la fase MnPS_3 y el compuesto $\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{0.76}\text{PS}_3$	62
Figura III.23	Fotorespuesta a temperatura ambiente para la fase CdPS_3 y el compuesto $\text{Al}_{0.15}\text{Cd}_{0.81}\text{PS}_3$	63
Figura III.24	Fotorespuesta a temperatura ambiente para los compuestos $\text{In}_{0.33}\text{Cd}_{0.50}\text{PS}_3$ y $\text{Ga}_{0.28}\text{Cd}_{0.58}\text{PS}_3$	63
Figura III.25	Inverso de la susceptibilidad magnética vs. temperatura para las muestras MnPS_3 , KMnPS_3 y $\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{0.76}\text{PS}_3$	66
figura III.26	ATD/TG para (a) $(\text{PANI})_{1.08}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$ (b) $(\text{PANI})_{0.57}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$ (c) $(\text{PANI})_{0.38}\text{NiP}_{0.9}\text{S}_3$	69
figura III.27	Patrón de difracción de rayos X para la fase MnPS_3 intercalada con polianilina	70
Figura III.28	Patrón de difracción de rayos X para la fase CdPS_3 intercalada con PANI	71
Figura III.29	Patrón de difracción de rayos X para la fase NiPS_3 intercalada con PANI	71
Figura III.30	Espectro infrarrojo para a) PANI, b) $(\text{PANI})_{0.57}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$ c) $(\text{PANI})_{1.08}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$	72
Figura III.31	Espectro infrarrojo de NiPS_3 y $(\text{PANI})_{0.38}\text{NiP}_{0.9}\text{S}_3$	74
Figura III.32	Fotorespuesta a temperatura ambiente	77
Figura III.33	Inverso de la susceptibilidad magnética para MnPS_3 puro y su compuesto con PANI $(\text{PANI})_{1.08}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$	78
Figura III.34	Inverso de la susceptibilidad magnética para el compuesto $(\text{PANI})_{0.57}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$	78
Figura III.35	Inverso de la susceptibilidad magnética para NiPS_3 , $\text{Na}_{0.51}\text{NiP}_{0.9}\text{S}_3$ y el compuesto $(\text{PANI})_{0.38}\text{NiP}_{0.9}\text{S}_3$	79
Figura III.36	Inverso de la susceptibilidad magnética para PANI	79

Figura III.37	ATD/TG para (a) $\text{Li}_{0.96}(\text{H}_2\text{O})_{2.80}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$ y (b) $\text{Li}_{0.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.77}(\text{PEO})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$	81
Figura III.38	Patrones de difracción de rayos X para: a) $\text{Li}_{0.94}(\text{H}_2\text{O})_{0.92}(\text{POE})_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3$ b) $\text{Li}_{0.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.77}(\text{POE})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$	83
Figura III.39	Espectro infrarrojo para el compuesto (a) $\text{Li}_{0.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.77}(\text{PEO})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$ (b) $\text{Li}_{0.94}(\text{H}_2\text{O})_{0.92}(\text{PEO})_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3$ (c) PEO.	85
Figura III.40	Diagrama de Nyquist para los compósitos a) $\text{Li}_{0.94}(\text{H}_2\text{O})_{0.92}(\text{PEO})_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3$ b) $\text{Li}_{0.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.77}(\text{PEO})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$ baja frecuencia c) $\text{Li}_{0.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.77}(\text{PEO})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$ alta frecuencia	88
Figura IV.1	Estructura cristalina para la fase FePS_3	86
Figura IV.2	Esquema de bandas simplificado para las fases MPX_3 (X = S, Se)	89
Figura 1.1	Densidad de estados total (DOS) para NiPS_3	118
Figura 2.1	Diagrama de Nyquist y circuito equivalente para un circuito tipo Randles (a y b) y modificado con impedancia de Warburg (c y d)	121
Figura 2.2	Diagrama de nyquist para un conductor (a) y sus correspondientes circuitos equivalentes (b)	123
Figura 2.3	Diagrama esquemático de la densidad de estados de un semiconductor	125
Figura 2.4	Densidad de estados en semiconductores no cristalinos a) Modelo de Cohen-Fritzche-Ovshinky c) Modelo de Davis y Mott mostrando niveles d) de bandas cerca del gap c) Modelo de Davis y Mott modificado con	130

	bandas de donores y aceptores solapados	
Figura 2.5	Sistema automático para medidas de corriente y Fotorespuesta en función de la temperatura	131
Figura 2.6	Comportamiento de los espines electrónicos bajo la acción de un campo magnético	136
Figura 2.7	Gráfica de χ versus T para los fenómenos de: Paramagnetismo simple, Ferromagnetismo y Antiferromagnetismo	136
Figura 2.8	Inverso de la susceptibilidad magnética v/s temperatura para la fase $MnPS_3$	139
Figura 4.1	Fotorespuesta a temperatura ambiente	150
Figura 4.2	Fotorespuesta a temperatura ambiente	150
Figura 4.3	Fotorespuesta a temperatura ambiente	151
Figura 4.4	Fotorespuesta a temperatura ambiente	151
Figura 4.5	Fotorespuesta a temperatura ambiente	152
Figura 4.6	Fotorespuesta a temperatura ambiente	152
Figura 4.7	Fotorespuesta a temperatura ambiente	153
Figura 5.1	Población de solapamiento orbital para la fase $MnPS_3$	154
Figura 5.2	Población de solapamiento orbital para la fase $MnPSe_3$	154
Figura 5.3	Población de solapamiento orbital para la fase $FePS_3$	155
Figura 5.4	Población de solapamiento orbital para la fase $FePSe_3$	155
Figura 5.5	Densidad de estado para el átomo de Manganeso en la fase $MnPS_3$	156
Figura 5.6	Contribución del orbital d del átomo de Manganeso a la densidad de estados de la fase $MnPS_3$	156

Figura 5.7	Densidad de estado para el átomo de Fósforo en la fase MnPS_3	157
Figura 5.8	Contribución del orbital p del átomo de Fósforo a la densidad de estados de la fase MnPS_3	157
Figura 5.9	Densidad de estado para el átomo de Azufre en la fase MnPS_3	158
Figura 5.10	Contribución del orbital p del átomo de azufre a la densidad de estados de la fase MnPS_3	158
Figura 5.11	Densidad de estado para el átomo de Fe en la fase FePS_3	159
Figura 5.12	Contribución del orbital d del átomo de Fe a la densidad de estados de la fase FePS_3	159
Figura 5.13	Densidad de estado para el átomo de Fosforo en la fase FePS_3	160
Figura 5.14	Contribución del orbital p del átomo de Fósforo a la densidad de estados de la fase FePS_3	160
Figura 5.15	Densidad de estado para el átomo de Azufre en la fase FePS_3	161
Figura 5.16	Contribución del orbital p del átomo de azufre a la densidad de estados de la fase FePS_3	161
Figura 5.17	Densidad de estado para el átomo de Hierro en la fase FePSe_3	162
Figura 5.18	Contribución del orbital d del átomo de Hierro a la densidad de estados de la fase FePSe_3	162
Figura 5.19	Densidad de estado para el átomo de fósforo en la fase FePSe_3	163
Figura 5.20	Contribución del orbital P del átomo de Fósforo a la densidad de estados de la fase FePSe_3	163
Figura 5.21	Densidad de estado para el átomo de Selenio en la fase FePSe_3	164

Figura 5.22	Contribución del orbital P del átomo de Selenio a la densidad de estados de la fase FePSe_3	164
Figura 5.23	Densidad de estado para el átomo de Manganeso en la fase MnPSe_3	165
Figura 5.24	Contribución del orbital d del átomo de Manganeso a la densidad de estados de la fase MnPSe_3	165
Figura 5.25	Densidad de estado para el átomo de Fósforo en la fase MnPSe_3	166
Figura 5.26	Contribución del orbital p del átomo de Fósforo a la densidad de estados de la fase MnPSe_3	166
Figura 5.27	Densidad de estado para el átomo de Selenio en la fase MnPSe_3	167
Figura 5.28	Contribución del orbital p del átomo de Selenio a la densidad de estados de la fase MnPSe_3	167

RESUMEN

Los compuestos que poseen estructura laminar han sido objeto de numerosos estudios en los últimos años, ya que presentan interesantes propiedades físicas (ópticas, magnéticas, eléctricas), lo que transforma a esta clase de compuestos, en particular a los calcógenofosfatos de metales de transición MPX_3 y sus compuestos de intercalación, en potenciales nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas.

La presente tesis doctoral propone estudiar y evaluar tanto el proceso de intercambio catiónico, como el de transferencia electrónica en los calcógenofosfatos de metales de transición MPX_3 , en donde ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$; $X = S, Se$).

El trabajo realizado en esta tesis nos muestra que es posible sintetizar nuevos compuestos de intercalación a partir de reacciones en dos etapas. En una primera etapa se inserta un catión monovalente hidratado, tanto por vía de transferencia catiónica como de transferencia electrónica, seguida de una segunda etapa que corresponde a un intercambio catiónico. Las especies intercaladas fueron los cationes monovalentes K^+ y Na^+ , cationes trivalentes Al^{+3} , In^{+3} , Ga^{+3} y los polímeros conductores iónicos y electrónicos Li-POE y PANI respectivamente.

Se sintetizaron los nuevos nanocompositos $Al_{0.16}Mn_{0.76}PS_3$, $Al_{0.15}Cd_{0.81}PS_3$, $In_{0.33}Cd_{0.50}PS_3$, $Ga_{0.28}Cd_{0.58}PS_3$, $(PANI)_{1.08}Mn_{0.86}PS_3$, $(PANI)_{0.57}Cd_{0.73}PS_3$, $(PANI)_{0.38}NiP_{0.90}S_3$, $Li_{0.96}(H_2O)_{0.77}(POE)_{0.63}Ni_{0.48}PS_3$ y



En general se observa que la inserción de cationes trivalentes induce un aumento en el número de vacancias y centros de recombinación lo que trae como consecuencia una disminución en la conductividad y fotorespuesta en estos materiales. En el caso de la inserción de los polímeros POE y PANI se observa un cambio drástico en las propiedades físicas del material original, encontrándose transiciones magnéticas del tipo antiferromagnético-paramagnético, diamagnético-paramagnético y aumentos del orden de $10^2 \sim 10^4$ veces en los valores de conductividad. Estos materiales son fotoconductores.

Por otro lado la intercalación de polímeros conductores iónicos y electrónicos hace posible la generación de nuevos híbridos organo-inorgánicos con interesantes propiedades físicas, lo que abre una ventana para futuras aplicaciones de este tipo de compositos.

ABSTRACT

The compounds that possess lamellar structure have been object of large studies in the last years. They present interesting physical properties (optic, magnetic, electric) and transform this class of compounds, in particular the chalcogenophosphates of transition metals MPX_3 and their intercalation compounds, in new materials with potentials technological applications.

The present doctoral thesis proposes to study and evaluate the cationic exchange and the electronic transfer process in the MPX_3 phases where ($M = Mn, Cd, Fe, Ni; X = S, Se$).

The new compounds are synthesized from reactions in two steps. In a first step, a hydrated monovalent cation is inserted by a cationic transfer or electronic transfer, followed by a second step which corresponds to a cationic exchange. The inserted species were the monovalent cations K^+ and Na^+ , trivalent cations Al^{+3} , In^{+3} , Ga^{+3} and the ionic and electronic conductive polymers Li - PEO and PANI respectively.

The new synthesized compounds are $Al_{0.16}Mn_{0.76}PS_3$, $Al_{0.15}Cd_{0.81}PS_3$, $In_{0.33}Cd_{0.50}PS_3$, $Ga_{0.28}Cd_{0.58}PS_3$, $(PANI)_{1.08}Mn_{0.86}PS_3$, $(PANI)_{0.57}Cd_{0.73}PS_3$, $(PANI)_{0.38}NiP_{0.9}OS_3$, $Li_{0.96}(H_2O)_{0.77}(PEO)_{0.63}Ni_{0.48}PS_3$ and $Li_{0.94}(H_2O)_{0.92}(PEO)_{0.94}Fe_{0.48}PS_3$.

In general it is observed that the insertion of trivalent cations causes an increase in the number of vacancies and centres of recombination. This causes a decrease in the conductivity and photoresponse in these materials. In the PEO and PANI intercalated polymers, a drastic change is observed in the physical properties of the original material, being magnetic transitions of antiferromagnetic-paramagnetic or diamagnetic-paramagnetic nature and being observed enhancement of $10^2 \sim 10^4$ in the values of conductivity and photoconductivity.

The intercalation of ionic and electronic conductive polymers makes possible the generation of new hybrid organo-inorganic with interesting physical properties. This fact increases the possibility of future applications for these composites.

CAPITULO I

I. CONCEPTOS GENERALES DE LAS FASES MPX_3

I.1 Introducción General

I.2 Calcogenofosfatos de Metales de Transición

I.3 Investigación Propuesta

I.1 INTRODUCCIÓN GENERAL

En contraste con la mayoría de los otros grupos de compuestos químicos, los cuales generalmente están definidos por relaciones de composición, estructura o enlace, los compuestos de intercalación están caracterizados por un principio de reacción común, es decir, el proceso de intercalación que conduce a su formación.

El proceso de intercalación química es descrito como una reacción topotáctica reversible de especies huésped móviles (átomos, moléculas o iones) en una red anfitriona cristalina que posee sitios vacíos de tamaño apropiado.

La integridad estructural se conserva en el transcurso de la reacción topotáctica reversible. Esta última puede ser representada por la ecuación general :



H = especie huésped

M = matriz o red anfitriona

= sitios reticulares vacíos.

Se entiende por estructura laminar a la disposición en forma de capas con que cristalizan algunos compuestos químicos (Figura I.1). Las matrices se caracterizan por ser materiales cristalinos que poseen sitios desocupados en los cuales es posible incluir sustancias. Se pueden mencionar dos tipos de sitios, los espacios interlaminares son aquellos que quedan ubicados entre dos láminas de la matriz en lo que se llama espacio de Van der Waals y los espacios intralaminares son aquellos que se encuentran ubicados en la red cristalina propiamente tal.

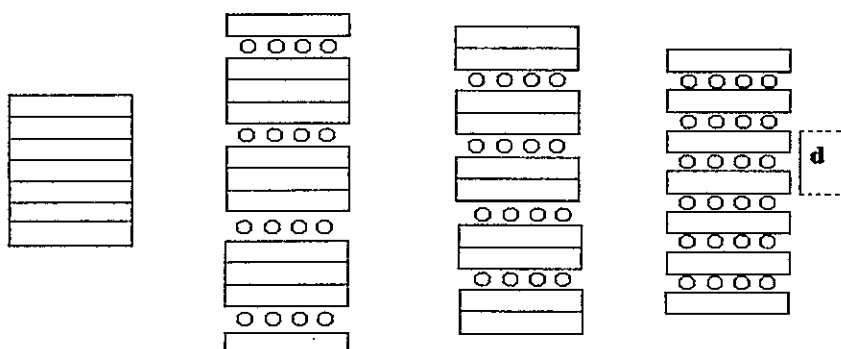


Figura I.1. Estructura laminar intercalada con una especie huésped

En las matrices laminares los enlaces en las capas son de tipo covalente, pero las interacciones entre las capas son del tipo Van der Waals. Por esta razón, las capas pueden ser apartadas para aceptar especies huésped y formar de este modo compuestos de intercalación. Los huéspedes son de diversa naturaleza, pueden ser átomos, moléculas o iones.

En el curso de la reacción, la especie huésped difunde desde la superficie al interior del sólido. Esto requiere que los enlaces entre los átomos

que constituyen la matriz deban ser fuertes para asegurar la estabilidad de la estructura durante la intercalación o desintercalación [1].

El estudio de materiales con estructura laminar ha recibido una fuerte atención durante las últimas décadas. Desde el punto de vista de ciencia básica, este interés es debido a propiedades físicas anisotrópicas tales como propiedades magnéticas, eléctricas y superconductividad. Es conocido que las propiedades físicas de estos materiales son significativamente modificadas por intercalación de especies huésped.

Aparte del interés académico, existe una fuerte motivación que es debida a ciertos aspectos de potencial importancia tecnológica. Estos materiales presentan propiedades ópticas que los hacen útiles para aplicaciones fotoeléctricas. Los compuestos de intercalación de metales alcalinos, especialmente Li son promisorios materiales para electrodos en baterías reversibles de alta densidad de energía. Las exigencias de elevada energía y larga vida en la próxima generación de baterías recargables obligan al uso de electrodos muy estables que permitan obtener una gran capacidad de almacenar Li, alta conductividad eléctrica, gran reversibilidad en el proceso de inserción y elevada diferencia de potencial de operación.

El actual requerimiento energético hace necesario que nuevos compositos organo-inorgánicos, sintetizados a partir de reacciones de inclusión o intercalación, comiencen a ser utilizados como electrolitos sólidos en una variedad de dispositivos electroquímicos tales como sensores químicos,

dispositivos de memoria electroquímica, dispositivos electrocrómicos y celdas de poder entre las cuales podemos destacar aquellas basadas en electrodos de polímeros conductores iónicos y electrónicos [4].

Uno de los sistemas laminares que ha mostrado propiedades químicas y físicas apropiadas para fines tecnológicos es la fase MPS_3 ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$). La estructura cristalina de la fase MPS_3 , está relacionada con la estructura de TiS_2 , que es uno de los materiales eficientes para la fabricación de electrodos en baterías de Litio [2]. Sin embargo, sobre una base estructural equivalente la fase $NiPS_3$ acepta 3 veces mas Litio que TiS_2 . El compuesto $Li_{1.5}NiPS_3$ conduce a una densidad teórica de $1kWh/ kg$, el doble que los $480 Wh/ kg$ para $LiTiS_2$ [2-3].

I.2 CALCOGENOFOSFATOS DE METALES DE TRANSICIÓN

I.2.1 Antecedentes

En el marco de esta tesis doctoral interesa estudiar como red anfitriona los calcogenofosfatos de metales de transición MPS_3 que forman una clase de compuestos laminares con carácter semiconductor ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$). La estructura cristalina y reacciones de intercalación de las fases MPS_3 son similares a las observadas en dicalcogenuros de metales de transición MX_2 ($M =$ Metales de transición, $X = S, Se$ y Te); así, se ha informado la intercalación de especies dadoras de electrones, tales como Li , cobaltoceno, etc. Sin embargo, existe controversia respecto a un inusual proceso de intercalación por transferencia catiónica entre la matrices MPS_3 y especies catiónicas en solución, que contrasta con el proceso de transferencia de electrones que gobierna la intercalación química de los dicalcogenuros de metales de transición MX_2 de estructura laminar. En las fases MPS_3 es conocida la intercalación de los cationes monovalentes como K^+ , NH_4^+ , $Co(\eta^5 C^5H^5)_2^+$ [5] y cationes divalentes como metilviológeno [6] a través de un proceso de transferencia catiónica. La inserción de los cationes trivalentes de tierras raras Sm^{+3} y Eu^{+3} [7-8] se lleva a cabo en un proceso en dos etapas. Por otro lado, es conocida la intercalación de polímeros conductores del tipo polianilina (PANI) en matrices laminares tales como, $Zr(HPO_4)_2$ [9], $(VOPO_4)$ [10], (MoO_3) [11], V_2O_5 [12], $FeOCl$ [13], y MoS_2 [14]. En el caso del polímero

conductor iónico polióxido de etileno (POE) es conocida su intercalación en Montmorillonita [15], MoS₂ [16], TiS₂ [17] y MoO₃ [18]. En las fases MPX₃ la intercalación de este tipo de polímeros solo es conocida para las matrices MnPS₃ y CdPS₃ a través de la intercalación de POE [19]. Por esta razón el estudio de la intercalación de los cationes trivalentes Al⁺³, In⁺³ y Ga⁺³ (que poseen características químicas distintas a las presentadas por los cationes trivalentes de tierras raras) y los polímeros conductores PANI y POE litiado, parece interesante ya que ofrecen un gran potencial en la preparación de compositos con posibles aplicaciones tecnológicas.

1.2.1.1 Aspectos Estructurales

Las matrices laminares tipo MPX₃ (M = Mn, Cd, Fe, Ni X = S, Se) cristalizan en el grupo espacial monoclinico C2/m en un empaquetamiento cúbico compacto distorsionado de los átomos de azufre. Los átomos metálicos y los pares P-P ocupan los huecos octaédricos distorsionados en la relación 2:1. Las capas MPX₃ están formadas por unidades P₂X₆⁻⁴ coordinadas con el catión M⁺² (Figura 1.2a y 1.2b). La estructura de este tipo de matrices está estrechamente relacionada con la estructura de CdCl₂. Así, los iones metálicos y los pares de átomos P-P ocupan las posiciones de los átomos de Cd, mientras que los iones sulfuro ocupan las posiciones del Cl [20-21]. Estos tiofosfatos pueden ser vistos como la sustitución de 1/3 del metal por grupos P₂ en una estructura de dicalcogenuros de metales de transición MX₂, por lo que

se puede escribir la fórmula como $M_{2/3}(P_2)_{1/3}X_2$ (Figura I.3) o como una sal constituida por cationes M^{+2} y aniones $P_2S_6^{-4}$ (Figura I.4). Las estructuras cristalinas de las fases $FePX_3$ ($X = S, Se$) [22-23] son las únicas estructuras de esta familia de compuestos laminares conocidas a partir de mediciones de difracción de rayos X en monocristales.

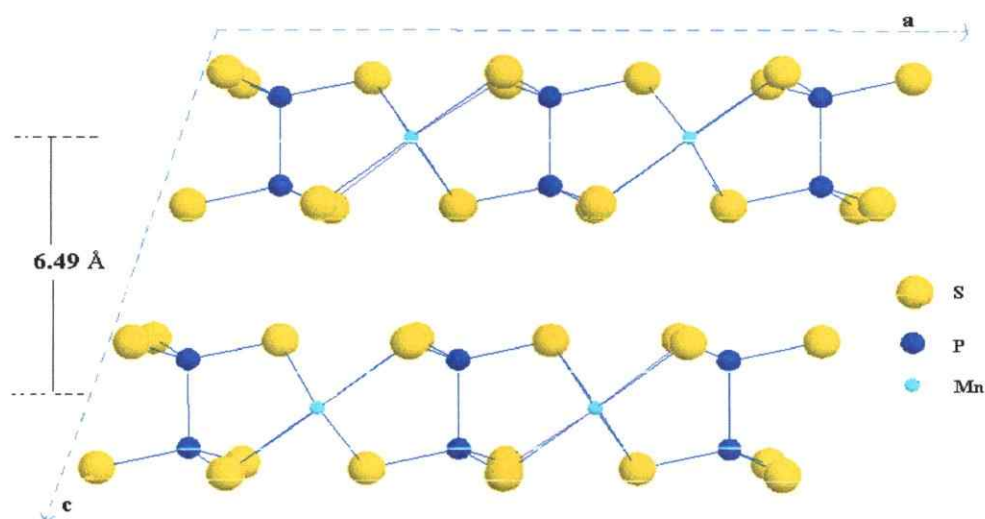


Figura I.2a Estructura cristalina de la fase MPX_3

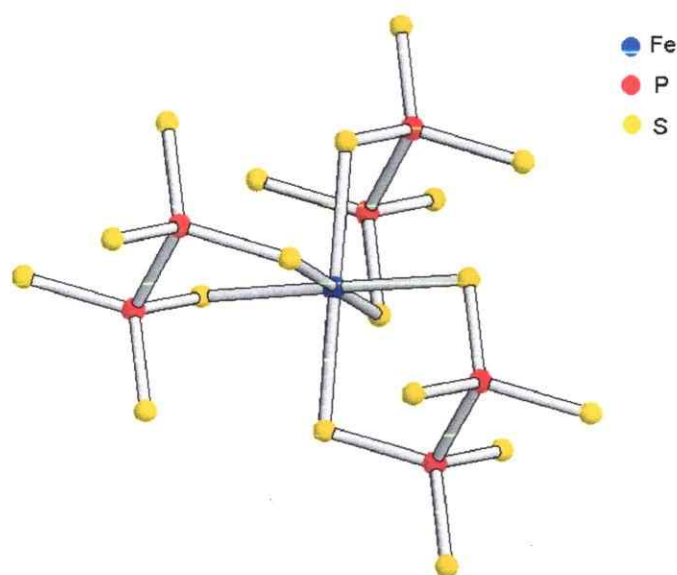


Figura I.2b Estructura básica $M_2P_2S_6$ que se repite en la formación del calcógenofosfato laminar MPX_3

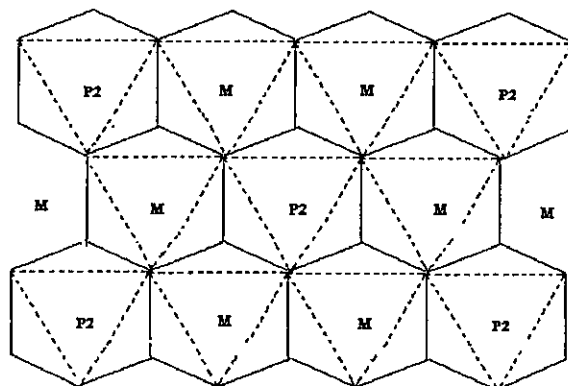


Figura I.3 Fase MPX_3 vista como un tercio de los sitios catiónicos vacantes ocupados por pares de átomos de fósforo (P_2) dando una fórmula $M_{2/3}(P_2)_{1/3}S_2$

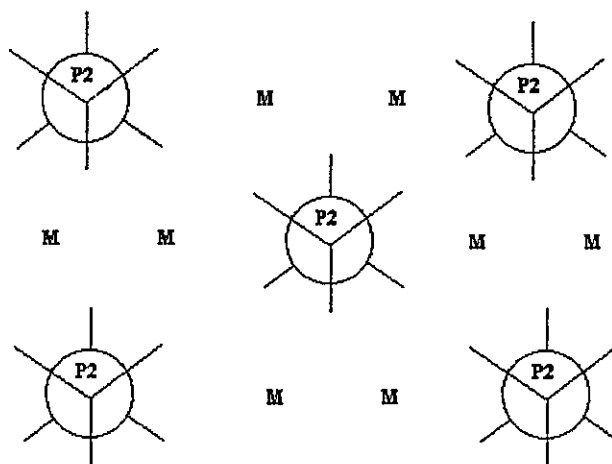


Figura I.4 Fase MPX_3 vista como una sal constituida por cationes M^{+2} y aniones $P_2S_6^{-4}$

I.2.1.2 Método de Síntesis de las Fases MPX_3

Las primeras fases MPS_3 fueron reportadas por Friedel [24], quien obtuvo $FePS_3$ calentando pentasulfuro de fósforo con hierro. Sin embargo, el primer estudio extensivo en este tipo de matrices fue realizado a comienzos de los años 70 por Klingen y colaboradores [25-26].

Los calcogenofosfatos de metales de transición se pueden obtener por el método cerámico, que consiste en calentar a altas temperaturas los elementos puros en polvo [27-28]. Esta técnica tiene dos variantes, la técnica por transporte de vapor y la de combinación directa. La técnica de combinación directa consiste en calentar las ampollas de cuarzo, con los elementos puros en polvo, selladas al vacío a $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente dos semanas. En el caso de la técnica por transporte de vapor las ampollas de cuarzo se calientan en un horno tubular utilizando iodo como gas transportador, con un gradiente de temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 690\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 a 10 días.

I.2.1.3 Propiedades Eléctricas y Magnéticas de las Fases MPX_3

Las medidas de susceptibilidad magnética en estas matrices muestran que aquellas con $M = Mn, Fe$ y Ni son compuestos antiferromagnéticos y los con $M = Cd$ son diamagnéticos. Los momentos magnéticos indican que los iones metálicos divalentes en todos los casos existen en estado de alto spin

[29].

La estructura magnética [29] para NiPS_3 (figura 1.5a) es descrita como un sistema bidimensional, en el cual dos cadena ferromagnéticas orientadas de manera paralela se encuentran acopladas entre si de manera antiferromagnética. Para MnPS_3 la estructura magnética (figura 1.5b) se describe como un ión magnético acoplado de manera antiferromagnética con sus tres vecinos en la capa, los momentos magnéticos apuntan de manera perpendicular a las capas. Para FePS_3 (figura 1.5c) cada ión Fe^{+2} esta acoplado de manera ferromagnética con dos vecinos y de manera antiferromagnética con un tercer vecino, de manera que resulta una estructura similar a NiPS_3 .

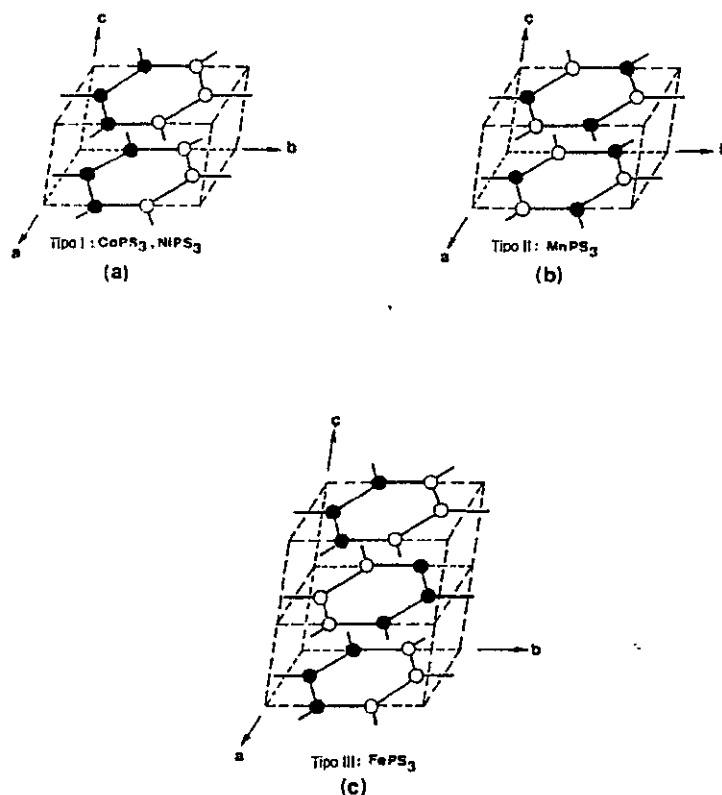


Figura 1.5 Estructuras magnéticas para MPS_3

Las matrices FePS_3 y NiPS_3 corresponden a especies con un ancho de banda prohibida de 1.5 y 1.6 eV respectivamente, Mientras que MnPS_3 y CdPS_3 poseen valores que van desde los 3.0 a los 3.5 eV [29].

Desde el punto de vista eléctrico las matrices MPX_3 son semiconductoras y presentan valores de conductividad bastantes pequeños. Los valores informados en literatura se resumen en la tabla I.1. En general estos valores de conductividad pueden ser modificados insertando especies huésped en la matriz. Es así, que la incorporación de Litio en la fase NiPS_3 puede incluso llegar a aumentar en 8 ordenes de magnitud el valor de la conductividad [32]. Otro caso interesante es la incorporación de TTF en la fase FePS_3 en donde el composito sintetizado $\text{Fe}_{0.82}\text{PS}_3(\text{TTF})_{0.38}$ exhibe propiedades de conductividad metálica [33] (TTF = Tetratiofulvareno).

Tabla I.1 Valores de conductividad para las fases MPX_3

Compuesto	σ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Ref.
MnPS_3	$10^{-9}, 10^{-12}$	[30]
CdPS_3	$10^{-9}, 10^{-11}$	[30]
FePS_3	$10^{-4}, 10^{-5}$	[30]
NiPS_3	$10^{-9}, 10^{-11}$	[30]
MnPSe_3	10^{-9}	[31]
CdPSe_3	10^{-7}	[31]
FePSe_3	No registrado	-
NiPSe_3	No registrado	-



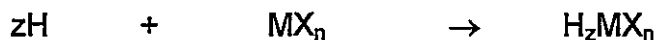
1.2.2 Procedimiento de Intercalación

Existen diversos procedimientos de síntesis utilizados con éxito en la preparación de compuestos de intercalación.

Los productos de las reacciones de intercalación son insolubles; por ello no pueden ser purificados o separados por técnicas de recristalización, cromatografía o sublimación en vacío. Por esta razón, es extremadamente importante seleccionar una estrategia de síntesis, de tal manera que los productos estén libres de impurezas.

1.2.2.1 Intercalación por Transferencia Electrónica

El método más simple y también mas ampliamente usado en la preparación de compuesto de intercalación es la reacción directa del huésped (H) con la potencial red anfitriona (MX_n).



Los metales alcalinos son intercalados en dicalcogenuros por reacción en fase vapor en un rango de temperatura de 600 - 800 °C.

Un agente químico bastante utilizado para la intercalación de litio en los dicalcogenuros MX_2 [34] y calcogenofosfatos MPS_3 es el n-Butil-Litio (LiC_4H_9)

[3]. La reacción del n-Butil-Litio con las matrices MPS_3 produce un compuesto de intercalación con cationes Li^+ ocupando sitios octaédricos en el espacio interlaminar. La reacción procede según la ecuación :



En general, la intercalación de metales alcalinos se realiza tratando las matrices con soluciones de compuestos organometálicos como borohidruro o aluminohidruros de sodio o potasio. Los reactivos, di-n-Butirilmagnesio y magnesio bis (2,6-di-tert-butirilfenoxido), han sido usados para intercalar iones Mg^{2+} en algunos óxidos [35].

Algunos compuestos organometálicos forman compuestos de intercalación por ser buenos agentes reductores y formar cationes estables. El proceso de transferencia electrónica involucra la oxidación de la especie huésped y la transferencia de electrones a la banda de conducción de la red anfitriona, lo que explica la correlación entre el poder reductor del huésped organometálico y su habilidad de intercalar [36]. Por ejemplo, el cobaltoceno $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (Potencial de ionización 5,5 eV) puede ser intercalado en TaS_2 y FeOCl , pero ferroceno $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (Potencial de ionización 6,88 eV) es solo intercalable en la red anfitriona FeOCl más oxidante [37]. Algunas reacciones de intercalación que involucran especies órgano y organometálicos están dadas en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Intercalación de especies huéspedes

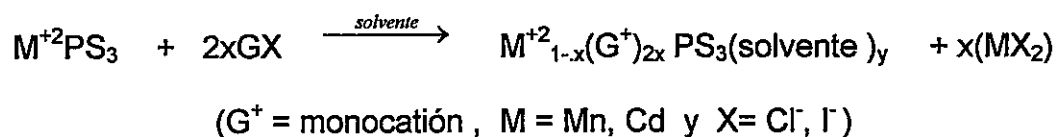
Reacción	Condiciones	Ref.
$0.5 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{TaS}_2 \longrightarrow \text{TaS}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{0.5}$ $0.25 \text{ Co}(\text{Cp})_2 + \text{VSe}_2 \longrightarrow \text{VSe}_2[\text{Co}(\text{Cp})_2]_{0.2}$	50 micron, 200°C, 1d 130°C, 3d	[38]
$\text{OsF}_6 + \text{C}_{\text{grafito}} \longrightarrow \text{C}_8(\text{OsF}_6)$ $n\text{-BuLi} + \text{V}_6\text{O}_{13} \longrightarrow \text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ $\text{HCl/Zn} + \text{WO}_3 \longrightarrow \text{H}_x\text{WO}_3$	20°C hexano, 20°C H ₂ O, 25°C	

En el caso del mecanismo de transferencia electrónica es conocida la intercalación de especies dadoras de electrones como n-BuLi, metallocenos y aminas en matrices con una brecha de energía pequeña como son NiPS₃ y FePS₃ [39-40]. En la Matriz CdPS₃ no se ha logrado intercalar Litio. En cuanto a las matrices MPSe₃, solo se conoce la intercalación de litio y piridina en la matriz de FePSe₃ [41]. En el último tiempo se ha logrado la intercalación de metilamina en la matriz FePS₃, obteniéndose compositos del tipo $[\text{FePS}_{3-x}\text{O}_x]^{2x} [\text{CH}_3\text{NH}_3\text{O}_x]_{2-x}$ con X = 0.65 [42].

1.2.2.2 Intercalación por Transferencia Catiónica

Las matrices MPS₃ reaccionan con distintos tipos de sales G⁺X⁻ en solución acuosa para formar compuestos de intercalación del tipo M_{1-x}PS₃G_{2x}(H₂O)_n (Tabla 1.3) [43] donde la carga positiva del catión huésped G⁺ es balanceada por la remoción de cantidades equivalentes de cationes M⁺² de las capas de la matriz. Esta inusual intercalación química basada en un

proceso de " Transferencia Catiónica " no ha sido descrita en otras matrices laminares [44,5]. La posición que ocupa el huésped en la matriz depende fundamentalmente de su tamaño y de su esfera de solvatación. Hasta el momento, solo se ha visto la incorporación de cationes monovalentes en la interlámina del material. La inserción de cationes trivalentes por un proceso de transferencia catiónica no ha sido informada. La reacción general que da cuenta de este proceso se muestra a continuación:



La matriz $MnPS_3$ reacciona en condiciones suaves; en cambio la matriz $CdPS_3$ requiere de un complejante como EDTA para remover el metal.

Las intercalaciones de óxido de polietileno (POE) y éter corona (15-crown-5) en matrices MPS_3 ($M = Mn, Cd$) previamente intercalada con iones de metales alcalinos, tales como Na^+ y K^+ han sido informadas [45-47]. La intercalación de cromóforos catiónicos monovalentes como el 4-[2-(4-dimetil-aminofenil)etenil]-1-metil-piridinio ($DAMS^+I^-$) en las matrices $CdPS_3$ y $MnPS_3$ ha llevado a materiales que exhiben la generación de un segundo armónico con una eficiencia 750 veces mas alta que en el caso de la urea, lo cual los convierte en promisorios materiales con posibles aplicaciones en óptica no lineal [48].

Tabla I.3 Reacciones de intercalación en las fases MPS₃

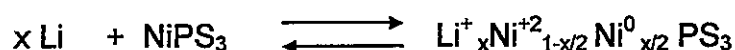
Reacción	Ref.
$MnPS_3 + 2xK^+Cl^- \longrightarrow Mn_{1-x}K_{2x}PS_3 \cdot nH_2O + x(Mn^{2+} + 2Cl^-)$	[43]
$MnPS_3 + 2xCoCp_2^+I^- \longrightarrow Mn_{1-x}(CoCp_2)_{2x}PS_3 \cdot nH_2O + x(Mn^{2+} + 2I^-)$	
$CdPS_3 + 0.5K^+Cl^- \longrightarrow Cd_{0.75}K_{0.5}PS_3 \cdot H_2O + 0.25Cd^{2+} + 0.5Cl^-$	
$CdPS_3 + 2xCoCp_2^+I^- \longrightarrow Cd_{1-x}(CoCp_2)_{2x}PS_3 \cdot n(solv) + x(Cd^{2+} + 2I^-)$	
$FePS_3 + 2xCoCp_2^+I^- \longrightarrow Fe_{1-x}(CoCp_2)_{2x}PS_3 \cdot nH_2O + x(Fe^{2+} + 2I^-)$	
NiPS ₃ No presenta evidencia de transferencia catiónica	

Las Matrices MPS₃ no solo reaccionan con cationes monovalentes en un proceso de intercambio catiónico; en la matriz CdPS₃ se han informado reacciones con cationes divalentes como es el caso de la intercalación de metilviológeno. En este caso se determinó, usando fotoluminiscencia y espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica, que los centros de vacancia catiónica en la matriz son química y fotoquímicamente activos [6,49].

1.2.2.3 Intercalación Electroquímica

Las reacciones de intercalación pueden realizarse mediante electrólisis, utilizando una celda electroquímica, en que el sólido anfitrión actúe como cátodo.

La intercalación de litio en NiPS₃ puede ser representada por un proceso redox de acuerdo con la siguiente ecuación :



con $0 \leq x \leq 1.5$. Los electrones extra en NiPS_3 ocupan los orbitales 3d vacantes de Ni.

Alguna de las ventajas de la electrólisis son la limpieza, fácil control de la estequiometría y reacciones a temperatura ambiente.

1.2.2.4 Intercalación por Intercambio Iónico

Una vez que el compuesto de intercalación ha sido formado, la especie huésped puede ser reemplazada por inmersión del material en una solución concentrada del otro huésped potencial. Por ejemplo, el intercambio del ión litio por el ión sodio en TiS_2 se representa en la siguiente ecuación :



Ejemplos de otras reacciones se muestran en la Tabla I.4

Tabla I.4 Ejemplos de intercalación por intercambio iónico.

Reacción	Productos	Ref
$\text{Na}_x\text{TiS}_2 + \text{LiPF}_6$	Li_xTiS_2	[50]
$\text{Na}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoO}_3 + 0.25 \text{Mg}^{+2}$	$\text{Mg}_{0.25}(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoO}_3$	
$\text{K}[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})] + \text{Na}^+$	$\text{Na}[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})]^-$	
$\text{Na}_{0.33}(\text{H}_2\text{O})_{0.66}\text{TaS}_2 + \text{Co}(\text{Cp})_2^+\Gamma^-$	$\text{TaS}_2[\text{Co}(\text{Cp})_2]_{0.2}$	
$\text{Na}_{0.33}(\text{H}_2\text{O})_{0.66}\text{TaS}_2 + \text{Mo}(\text{Cp})_2^+\Gamma^-$	$\text{TaS}_2[\text{Mo}(\text{Cp})_2]_{0.15}$	

En algunos casos pueden intercalarse metales alcalinos y producir un intercambio iónico con otro huésped catiónico. Esta estrategia sirve para intercalar huéspedes voluminosos como polímeros, éteres corona, etc.

1.2.2.5 Métodos de Floculación

Las reacciones de intercambio iónico en solución demuestran que la energía de activación asociada con la deformación de la estructura de la red anfitriona, para acomodar un huésped, puede ser alcanzada por la intercalación de una molécula pequeña o ión cuyo diámetro sea comparable con el espacio interlamina. Se puede decir entonces que un compuesto de intercalación puede ser deslaminado o exfoliado cuando este proceso, en el medio de reacción, tiene lugar en toda su extensión. Las arcillas son ejemplos de sistemas exfoliables en agua, formando dispersiones, y en consecuencia se produce un rápido intercambiando de cationes voluminosos, tales como, algunos polímeros conductores [51] y polioxihidroximetatos [52] .

Estas dispersiones coloidales pueden ser floculadas por adición de una solución de otro catión en solución. Un ejemplo de esto es la intercalación del cluster $[\text{Fe}_6\text{S}_8 (\text{PET}_3)_6]^{+2}$ en TaS_2 [53], en donde la exfoliación inicial de $\text{Na}_{0.33}\text{TaS}_2$ en solución de N-metilformamida/agua permite formar el correspondiente compuesto de intercalación $[\text{Fe}_6\text{S}_8 (\text{PET}_3)_6]^{+2}_x \text{TaS}_2$.

Este método ha sido también utilizado con éxito en fases como MoO_3 y MnPS_3 , lo que ha permitido intercalar polianilina (PANI) en el caso de MoO_3 [54] y largas cadenas de surfactantes de amonio del tipo bromuro de dodeciltrimetilamonio en MnPS_3 [55].

1.2.2.6 Propiedades Físicas de los Compuestos de Intercalación

Las propiedades magnéticas en este tipo de compuestos pueden ser drásticamente modificadas por procesos de intercalación [56]. Una serie de compuestos de fórmula general $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3\text{G}_{2x}$ ha sido informada; siendo $\text{G} = \text{Piridinio}$, N-Metilpiridinio y Metilviológeno se observa que los productos adquieren una magnetización espontánea a temperaturas menores que 88 K [57]. La magnetización debida a la intercalación de metilviológeno es particularmente fuerte. La intercalación de cobaltocenos y cromocenos en la matriz MnPS_3 también presenta una fuerte variación en las propiedades magnéticas de los productos [58]. Recientemente, se ha sintetizado un nuevo compuesto de intercalación utilizando 1-10 fenantrolina por un proceso en dos etapas usando como matriz anfitriona MnPS_3 . El compuesto sintetizado $\text{Mn}_{0.88}\text{PS}_3[\text{Mn}(\text{phen})_4]_{0.12}(\text{H}_2\text{O})$ presenta magnetización espontánea bajo los 33 K [59].

La intercalación de especies que combinan diferentes propiedades físicas en las fases MPS_3 , también es un tópico que ha concentrado un fuerte

interés. Por ejemplo, los compositos obtenidos por intercalación de cationes N-metilados de piridospiropirano $SP-R^+$ ($R = \text{Metilo, fenilo}$) en la matriz $MnPS_3$, presentan propiedades fotocromicas, así como también magnetización espontánea a temperaturas menores que 40 K [60]. Por otro lado, el composito $Mn_{0,86}PS_3(ET)_{0,46}$ ($ET = \text{bis (etilenditio)tetrafulvaleno}$) presenta un valor de conductividad eléctrica 10.000 veces mas grande que la fase $MnPS_3$ [61].

I.3 INVESTIGACIÓN PROPUESTA

Esta tesis de doctorado propone estudiar y evaluar tanto el proceso de intercambio catiónico como el de transferencia electrónica en los calcógenofosfatos de metales de Transición MPX_3 ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$; $X = S, Se$). De esta manera, se pretende establecer una relación general que nos permita determinar bajo que condiciones se favorece cada uno de los procesos existentes con el fin de poder diseñar la síntesis de nuevos compositos.

Para tal efecto, el trabajo experimental propuesto se desarrolló de acuerdo a los siguientes objetivos

Objetivos Específicos

- 1) Síntesis de las fases cristalinas MPX_3 , en donde M corresponde a los metales de transición Mn, Cd, Fe y Ni y X a los calcógenos S y Se.
- 2) Con el fin de comprobar el tipo de proceso que gobierna las reacciones de intercalación en las matrices MPX_3 ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$ y $X = S, Se$) se propone, la intercalación de piridina y sulfuro de sodio (Na_2S) vía transferencia electrónica y la intercalación de K^+ vía transferencia catiónica.

3) Determinar la posición que ocupa en la estructura el huésped iónico, ya que el ión puede ocupar los huecos octaédricos, tanto en la interlámina, como en la intralámina.

4) A partir del conocimiento adquirido en el punto 2 se propone la síntesis de nuevos compositos usando las matrices MPX_3 y como especies huésped:

a) Cationes trivalentes, específicamente Al^{3+} , In^{+3} y Ga^{+3}

b) Polímeros conductores del tipo (PANI, Li - POE)

5) Caracterización de las propiedades físicas de los compuestos sintetizados.

CAPITULO II

II. TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

II.1 Métodos preparativos

II.2 Técnicas de Caracterización

II.1 MÉTODOS PREPARATIVOS

II.1.1. Síntesis de los calcogenofosfatos

Las matrices laminares MPX_3 ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$; $X = S, Se$) fueron sintetizadas por reacción directa de los elementos en polvo en cantidades estequiométricas de acuerdo a lo informado en literatura [27-28]. Se usan metales de transición marca Aldrich con una pureza de 99.9% y tamaño de grano de 100 mesh. El fósforo, azufre y selenio utilizados son marca Riedel-de Haën con una pureza de 99% para fósforo y azufre y > 99% para selenio

II.1.2. Intercalación de potasio

Para la intercalación el ión potasio (K^+) en los diferentes calcogenofosfatos, se aplicó el procedimiento descrito por Clément y col [62-64]. La intercalación en las fases que contienen cadmio requiere la presencia de EDTA pH~10, como agente complejante de Cd^{+2} facilitando la reacción.

II.1.3. Intercalación de sodio

Para la intercalación del ión Na^+ en los diferentes calcogenofosfatos se aplica el procedimiento descrito por Clément y col [65], para lo cual las fases

MPX₃ se tratan con una solución de Na₂S marca Merck con una pureza de 99.9 %.

II.1.4. Inserción de Aluminio, Indio y Galio

La reacción de intercalación se realiza por intercambio catiónico. Para ello se mezcla una solución acuosa de la correspondiente sal (AlCl₃, InCl₃, GaCl₃) marca Merck y una pureza superior al 99%, con los correspondientes compuestos intercalados con el ion K⁺. La reacción se agita durante tres días.

II.1.5. Intercalación de óxido de polietileno (POE)

El método experimental se basa en el aplicado por I. Lagadic y colaboradores[45]. Se mezcla la matriz intercalada con K⁺ y el polímero POE marca Acros y peso molecular 10.000 u.m.a. Las reacciones se realizan en acetonitrilo marca FLUKA con una pureza de 99.9%.

II.1.6. Intercalación de polianilina (PANI)

La intercalación de PANI se realiza en dos etapas, en la primera se prepara el compuesto de intercalación A_xMPS₃ (A = Na, K y M = Mn, Cd, Ni) por transferencia catiónica o transferencia electrónica y en la segunda etapa se intercambia el catión A⁺ por PANIH⁺ en un proceso de intercambio iónico. Este

proceso se realiza en una solución de N-metilformamida/ H₂O en una relación 1:1. Usando N-metilformamida marca FLUKA con una pureza superior al 99%, la sal PANIH⁺Cl⁻ se sintetiza de acuerdo a lo informado en literatura. El peso molecular promedio es de 53.000 u.m.a.

II.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

II.2.1. Análisis químico

El análisis químico se obtiene utilizando microanálisis electrónico para lo cual se utiliza un equipo CAMECA SU30 acoplado a un detector gamma Princeton. Las condiciones de trabajo son de 20kV/15nA, obteniéndose imágenes de electrones secundarios (SE) y retrodifundidos (BSE Z). Las muestras fueron depositadas en forma de polvo cristalino en un portamuestras y se les deposita pintura de grafito con el fin de hacerlas mas conductoras.

El análisis químico también se lleva a cabo por medio de espectrometría de emisión con plasma inductivo, de los cuales se obtienen relaciones estequiométricas similares a las obtenidas por la técnica de EDX. Para nuestro caso en particular las muestras serán analizadas previa disolución de las muestras con agua regia mediante un sistema de digestión a presión a 180 °C durante 3 horas.

La gran ventaja que presenta el análisis químico por EDX con respecto a las medidas de plasma inductivo es que el primero es un método de análisis no destructivo y además permite determinar la homogeneidad de la muestra.

II.2.2 Caracterización estructural

Los difractogramas de polvo policristalino se miden en un difractómetro Siemens D-5000 equipado con un ánodo de cobre, utilizando un filtro de níquel y un monocromador de grafito, en el rango $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$, a temperatura ambiente, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$. El voltaje y la corriente del filamento generador son de 40kV y 25 mA, respectivamente y la velocidad de barrido es de 0.02θ /seg. Los valores de las distancias interlaminares son obtenidos por diferencia entre el valor de la línea (001) del composito y la línea (001) de la matriz sin intercalar. La línea 001 corresponde a la línea mas intensa en el difractograma, esto producto de la elevada anisotropía y orientación preferencial que poseen estas fases. El valor de distancia interlaminar d (línea 001) es obtenido a partir de la expresión $n\lambda = 2d \sin \theta$.

II.2.3. Caracterización vibracional

Los espectros infrarrojos en las matrices MPS_3 se miden en un espectrofotómetro Perkin Elmer con transformada de Fourier, usando KBr como soporte en un rango que va desde los 1800 a los 450 cm^{-1} . En el caso de las matrices MPSe_3 la zona comprendida entre los 600 a los 200 cm^{-1} se registra en un espectrofotómetro BRUKER VECTOR 22 con transformada de Fourier, usando polietileno en polvo como soporte.

II.2.4. Conductividad de las fases MPX_3

Las medidas de conductividad se llevan a cabo usando medidas de corriente directa (cd), corriente continua (cc) y fotorespuesta por el método de dos puntas usando materiales policristalinos en forma de pastillas (13 mm de diámetro y 0.3 mm de grosor). Para tal fin a las pastillas preparadas se les deposita una capa de oro por ambos lados con el fin de tener una superficie conductora y son colocadas entre dos electrodos de platino. El rango de temperatura para las medidas es de 20 a 300 °C en presencia de aire.

Las medidas de corriente directa (cd) se registran en un electrómetro programable Keithley 237. Esta medida permite confirmar la existencia de mecanismos de relajación lentos que no pueden ser accesibles a través de medidas de impedancia.

Las medidas de impedancia se miden en un equipo analizador de fase Solartron SI 1260 en un rango de frecuencia de 0.1 Hz a 10 MHz con un nivel de señal entre los 50 mV y 1 V, a fin de probar los mecanismos de transporte de carga.

El dispositivo experimental para las medidas de fotorespuesta (apéndice 2b) esta controlado por un computador personal, equipado con una interfaz IEEE-488 que controla el electrómetro programable Keithley modelo 617. Las muestras son montadas en un criostato de acero inoxidable en el que existe un vacío de 10^{-3} atm.

La variación de la fotorespuesta en función del tiempo a temperatura ambiente, para estos materiales, se obtiene iluminando discos cilíndricos de 13 mm de diámetro y 0.3 mm de grosor (sobre la cual se han realizado dos contactos coplanares mediante pasta de plata) con luz blanca de intensidad $1/2$ AMI (50 mW/cm^2) durante un lapso de 150 segundos, la cual se desconecta para obtener la curva no iluminada. La linealidad de la respuesta de corriente y voltaje (I/V) es probada.

Sin embargo es necesario destacar que en materiales prensados con contactos superficiales, no se puede asegurar que la corriente circule por todo el cuerpo del material de manera uniforme por lo que hay que suponer un espesor ficticio (g) el cual depende de varios factores, entre los que se pueden nombrar impurezas cogidas por la superficie del material, humedad, tamaño de grano, prensado de material, ohmicidad de los contactos.

En películas delgadas (uniformemente iluminadas) tenemos que $L > g$, en nuestro caso particular $g \cong L$ lo cual indica que es muy probable que la luz no ilumine toda el grosor del material principalmente por un fenómeno de atenuación de la luz y por distribución en profundidad de la corriente, sin embargo estos efectos son comparables en el conjunto de muestras por tanto se usara una medida empírica de fotorespuesta definida como $\sigma_g = \Delta I \frac{L}{a}$

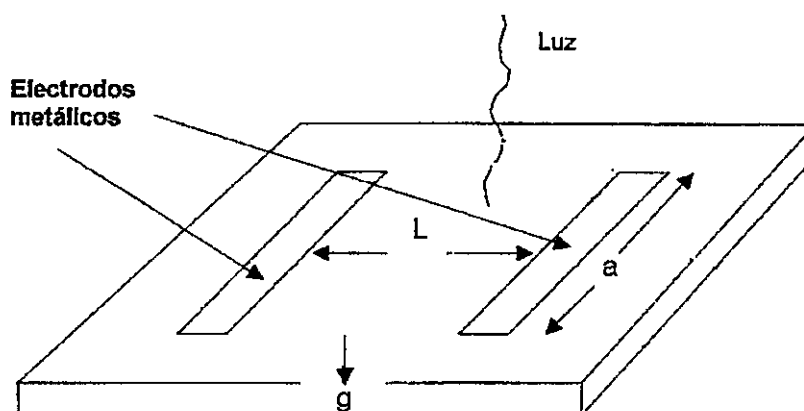
en donde :

σ = conductividad

g = grosor de la pastilla

L = distancia entre los electrodos

a = largo del electrodo



II.2.5 Medidas magnéticas

Para las muestras sintetizadas en esta tesis, las medidas de susceptibilidad magnética (χ) se realizan sobre las muestras policristalinas entre los 2K y temperatura ambiente bajo un campo constante de 1kG usando un sistema SHE VTS-906 SQUID con el fin de obtener información respecto a posibles modificaciones en el orden magnético producto de las reacciones de intercalación.

Los fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización se encuentran en el anexo 2.

CAPITULO III

III SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES (M = Mn, Cd, Fe, Ni ; X = S, Se) Y SUS COMPUESTOS DE INSERCIÓN

III.1. Síntesis de las fases MPX_3

III.2. Caracterización de las fases MPX_3

III.3 Síntesis de los compuestos de inserción con cationes
monovalentes y trivalentes

III.4 Caracterización de los compuestos de inserción con cationes
monovalentes y trivalentes

III.5 Síntesis y caracterización de los compuestos de intercalación con
polímeros

III.1. SÍNTESIS DE LAS FASES MPX_3

Las fases laminares MPX_3 ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$; $X = S, Se$) fueron sintetizadas por reacción directa de los elementos puros en cantidades estequiométricas, en ampollas de cuarzo selladas al vacío, utilizando I_2 como gas transportador.

La síntesis de estas fases requiere de presión reducida y atmósfera inerte (argón seco y libre de oxígeno) por lo cual, en la primera etapa, los elementos puros y algunos cristales de I_2 se colocan en una ampolla de cuarzo, esta se purga con argón y luego se somete a vacío. Este proceso se realiza tres veces, después, la ampolla de cuarzo es sellada al vacío, para luego ser calentadas durante una semana en un rango de temperatura que varía entre los 700-750 °C en el caso de las fases de MPS_3 y entre los 650-690 °C en el caso de las fases $MPSe_3$. Los cristales de I_2 tienen como objeto, transportar en fase gaseosa a los reactantes hacia el extremo de menor temperatura de la ampolla de reacción, de este modo se logra obtener un producto cristalino.

Posteriormente el producto cristalino obtenido es triturado en un mortero para homogeneizar la muestra, luego es nuevamente sellado al vacío en una ampolla de cuarzo, para finalmente ser calentada nuevamente durante una semana.

En la tabla III.1 se resumen las condiciones de trabajo para cada matriz.

Tabla III.1. Métodos de Preparación de las fases MPX_3

Matriz	Gradiente de Temperatura / °C	Tiempo Duración 1 ^{er} calentamiento	Tiempo Duración 2 ^o calentamiento
MPS_3	690 → 750	1 semana	1 semana
$MPSe_3$	650 → 690	1 semana	1 semana

III.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES MPX₃

III.2.1. Análisis Químico

En la tabla III.2a se observa el acuerdo obtenido entre los contenidos ponderales teóricos y experimentales, lo que nos confirma que las fases de calcogenofosfatos se encuentran en la estequiometría esperada.

Tabla III.2a Resultados del análisis elemental obtenido por EDX

Fase	% en peso teórico			% en peso experimental		
	M	P	X	M	P	X
MnPS ₃	30.2	17.0	52.8	30.3±0.7	17.4±0.5	52.2±0.8
CdPS ₃	46.0	12.9	40.1	46.2±0.9	13.9±0.3	39.0±0.5
FePS ₃	30.5	16.9	52.6	30.7±0.2	17.0±0.7	52.2±1.2
NiPS ₃	31.6	16.7	51.7	31.4±0.4	16.8±0.3	51.5±0.6
MnPSe ₃	17.0	9.6	73.4	16.9±0.7	9.3±0.5	72.8±1.0
CdPSe ₃	29.5	8.2	62.3	29.4±1.3	7.9±0.9	61.8±0.6
FePSe ₃	17.3	9.6	73.1	17.0±0.3	9.6±0.4	72.7±0.8
NiPSe ₃	17.9	9.5	72.5	17.3±0.7	9.8±0.2	72.7±0.9

La tabla III.2b nos muestra como ejemplo un análisis realizado por ICP plasma para las fases de selenio.

Tabla III.2b Resultados del análisis elemental obtenido por ICP – Plasma para las fases $MPSe_3$

Fase	% en peso teórico			% en peso experimental		
	M	P	Se	M	P	Se
$MnPSe_3$	17.0	9.6	73.4	17.0 ± 0.2	10.2 ± 0.4	73.2 ± 4.1
$CdPSe_3$	29.5	8.2	62.3	31.4 ± 0.1	8.61 ± 0.11	63.5 ± 1.3
$FePSe_3$	17.3	9.6	73.1	17.8 ± 0.7	10.2 ± 0.2	75.0 ± 2.4
$NiPSe_3$	17.9	9.5	72.5	16.4 ± 0.9	9.46 ± 0.08	71.7 ± 1.1

III.2.2 Caracterización estructural

La caracterización estructural se realizó por comparación directa de los difractogramas de rayos X de polvo cristalino (DRX), con los informados para estos materiales en la base de datos JCPDS-ICDD. De acuerdo a lo anterior, por comparación directa de la línea 001 (previamente indexada APÉNDICE 3), que en el caso de las matrices bidimensionales corresponde directamente a la distancia interlaminar. Las matrices obtenidas son fases laminares con una distancia interplanar aproximada de 6.5\AA . Los diagramas de polvo de los calcogenofosfatos se muestran en la figura III.1 y III.2.

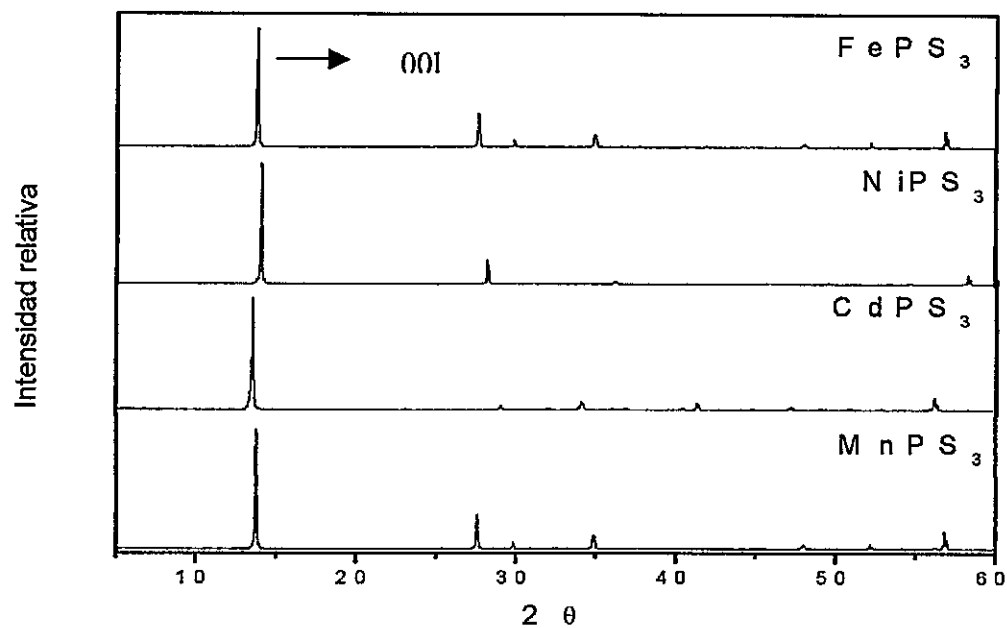


Figura III.1 Patrones de difracción de rayos X para las fases MPS_3

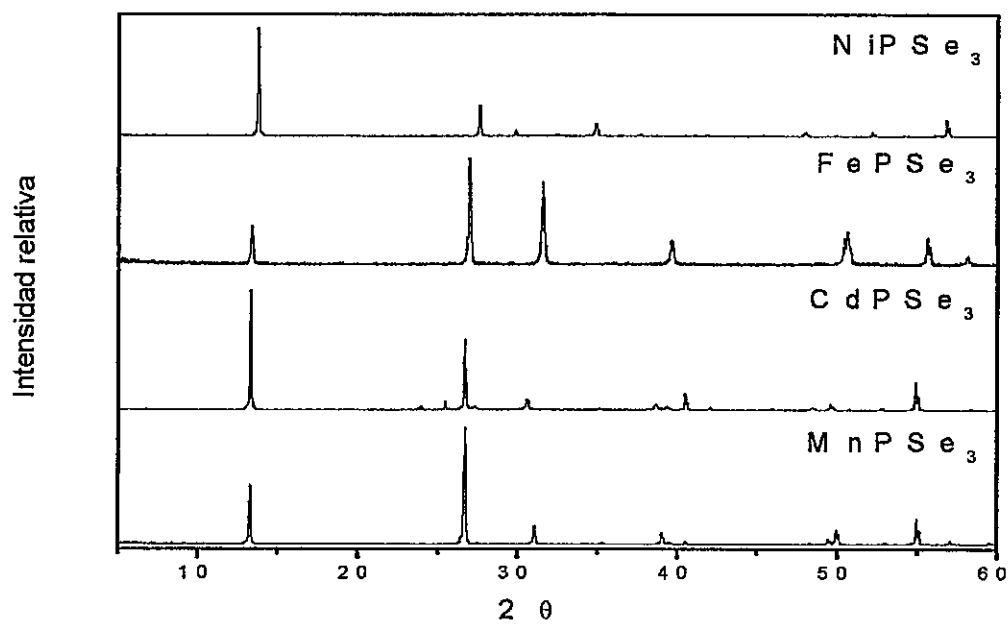


Figura III.2 Patrones de difracción de rayos X para las fases $MPSe_3$

III.2.3. Caracterización vibracional

Estas fases se caracterizan por la existencia de una banda ancha asignada al stretching degenerado de los grupos (PX_3) en donde $X = S, Se$ (Tabla III.3).

En las matrices de azufre esta banda se encuentra ubicada alrededor de los 570 cm^{-1} (figura III.3) y en las de selenio alrededor de los 430 cm^{-1} .

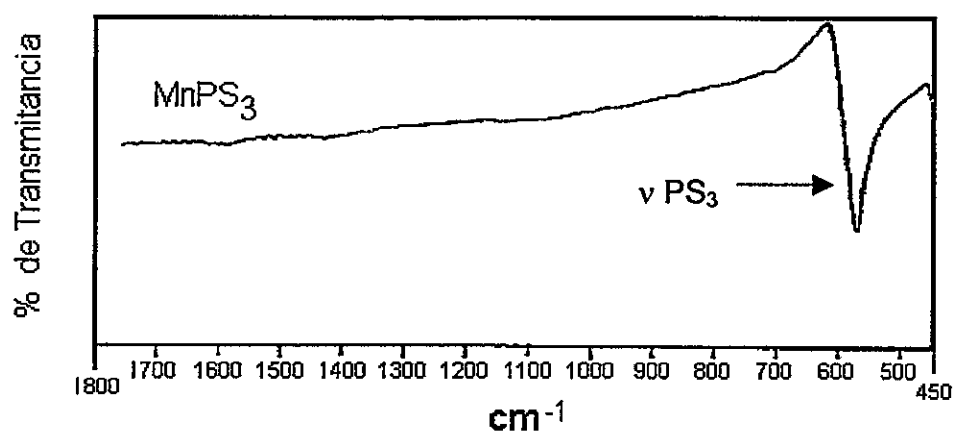


Figura III.3 Espectros infrarrojos para las fases MPS₃

Tabla III.3. Espectro FTIR, stretching vibracional degenerado del grupo PX_3

Compuesto	$\nu (PX_3) \text{ cm}^{-1}$
MnPS ₃	572.0
FePS ₃	569.0
CdPS ₃	564.0
NiPS ₃	568.0
MnPSe ₃	441.0
FePSe ₃	438.4
CdPSe ₃	436.2
NiPSe ₃	479.2

III.2.4. Conductividad de las fases MPX_3

En la tabla III.4. se resumen los valores registrados por corriente directa, los cuales se encuentran en buen acuerdo con los informados anteriormente en literatura [30, 31,66-67].

Tabla III.4. Valores de conductividad por corriente directa a 25 °C

Compuesto	$\sigma (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$ experimental	$\sigma (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$ literatura	$S_{\text{ilum}}/S_{\text{no ilum}}$
MnPS ₃	3.0×10^{-9}	$10^{-9}, 10^{-12}$	1.87
CdPS ₃	1.1×10^{-9}	$10^{-9}, 10^{-11}$	1.07
FePS ₃	1.3×10^{-6}	$10^{-4}, 10^{-5}$	1.30
NiPS ₃	1.6×10^{-9}	$10^{-9}, 10^{-11}$	1.74
MnPSe ₃	1.0×10^{-6}	10^{-9}	1.99
CdPSe ₃	1.3×10^{-7}	10^{-7}	1.07
FePSe ₃	3.4×10^{-4}	No registrado	1.16
NiPSe ₃	No registrado	No registrado	No registrado

Las medidas de conductividad en función de la iluminación en las fases MPX_3 a temperatura ambiente, muestran que todas ellas presentan un aumento

en la conductividad al ser iluminadas (figuras 4.1– 4.7 Apéndice 4). Las fases FePX_3 ($X = \text{S}, \text{Se}$) muestran el mayor incremento en la fotorespuesta.

Se observa que las fases presentan un pico en la curva de iluminación. Esto se atribuye a recombinaciones en un estado de no equilibrio a altas intensidades producto de un exceso en la densidad de portadores de carga, fenómeno que también se ha observado en otros calcogenuros [68]. En las matrices puras se observa que aquellas que contienen cadmio presentan una fotorespuesta inversa, es decir, disminuyen su conductividad en presencia de luz; este fenómeno incluso se observa una vez interrumpido el flujo de fotones.

La fotorespuesta de las fases fosfoselenuros de Fe y Ni es aproximadamente 100 veces mayor que las correspondientes fases fosfosulfuros. Las fases fosfoselenuros y fosfosulfuros de Mn y Cd presentan una fotorespuesta del mismo orden de magnitud. El cociente ($S_{\text{ilum}}/S_{\text{no ilum}}$) que corresponde a la relación entre la conductividad en el máximo de la zona iluminada S_{ilum} y la conductividad sin iluminación $S_{\text{no ilum}}$ se encuentra en la tabla III.4

III.2.5 Propiedades Magnéticas

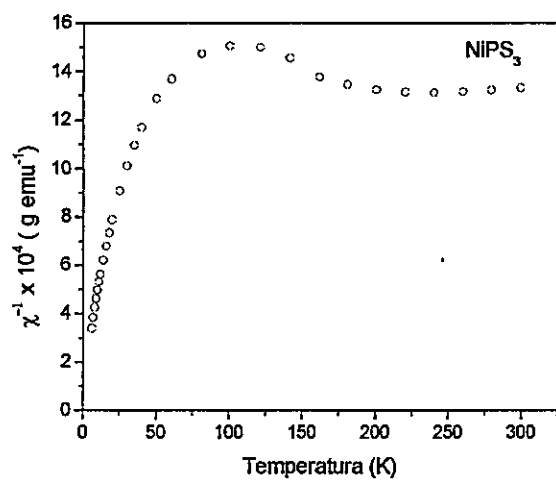
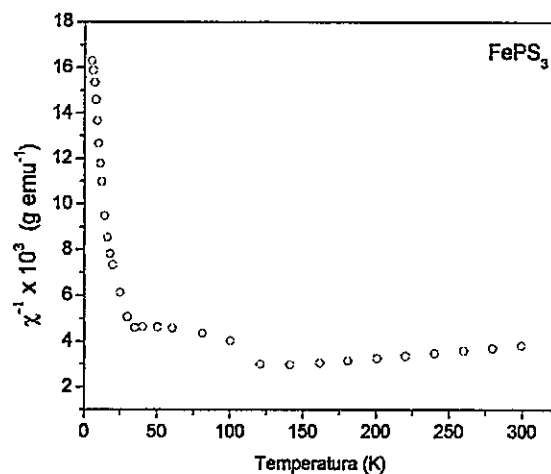
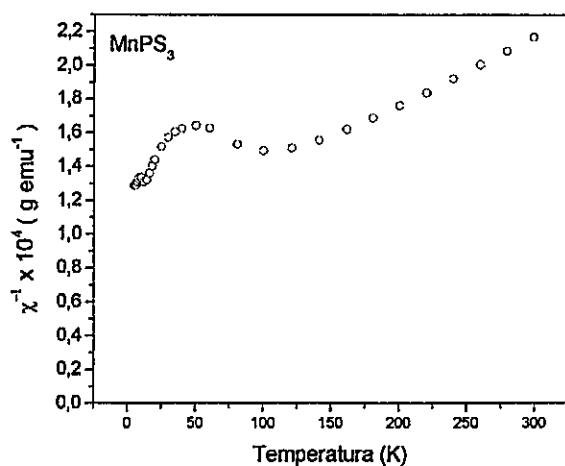
Se realizaron medidas magnéticas de las fases MPX_3 . Los valores de la constante de Curie-Weiss θ se obtuvieron del gráfico $1/\chi$ vs T (figura III.4), previa corrección diamagnética ($CdPS_3 \chi_{300} \sim 1 \times 10^{-4}$ emu/mol). La tabla III.5 resume los valores calculados para los parámetros magnéticos de las fases estudiadas.

Tabla III.5. Parámetros magnéticos para las fases MPX_3

Compuesto	μ_{exp} (MB/mol)	μ_{teo} (MB)	T_{max} (K)
MnPS ₃	6.0	5.92	110
CdPS ₃	-	diamagnético	-
FePS ₃	4.94	4.90	122
NiPS ₃	-	2.83	-
MnPSe ₃	6.25	5.92	88
CdPSe ₃	-	diamagnético	-
FePSe ₃	4.85	4.90	125

Los valores calculados de los momentos magnéticos se encuentran en acuerdo con lo informado en literatura para estas fases [69-70]. Las fases corresponden a sistemas magnéticos de baja dimensionalidad que se encuentran ordenados de manera antiferromagnética a bajas temperaturas. En

el caso particular de FePS_3 y FePSe_3 el ión Fe^{+2} se encuentra en una competencia entre un acoplamiento ferromagnético y antiferromagnético.



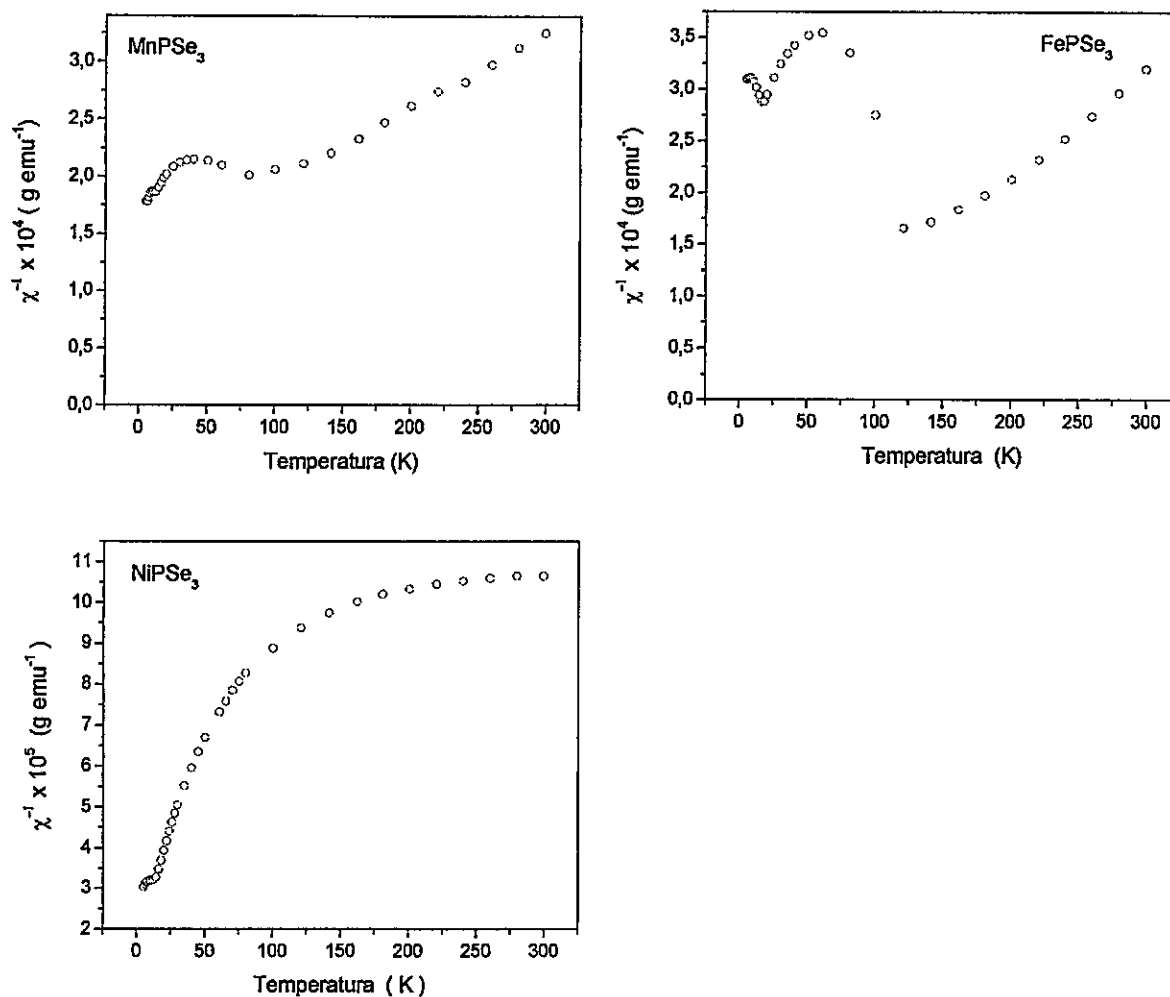


Figura III.4 Gráficos de χ^{-1} v/s temperatura para las fases MPX_3

En el caso de $NiPS_3$ y $NiPSe_3$ los valores informados en literatura para estas dos fases [69] están calculados en el rango de temperatura que va desde los 400 a los 750 °C, rango en el cual es posible observar el carácter antiferromagnético de estas fases.

Un fenómeno que interfiere en las medidas magnéticas es la marcada anisotropía observada en monocristales en particular para FePS_3 y NiPS_3 [69] (figura III.5a), lo que se trae como consecuencia una variación en el cálculo de los parámetros magnéticos. Nuestras medidas experimentales muestran que en el caso de polvo policristalino este fenómeno se hace notorio para las fases FePX_3 , aunque en menor grado (figura III.5b).

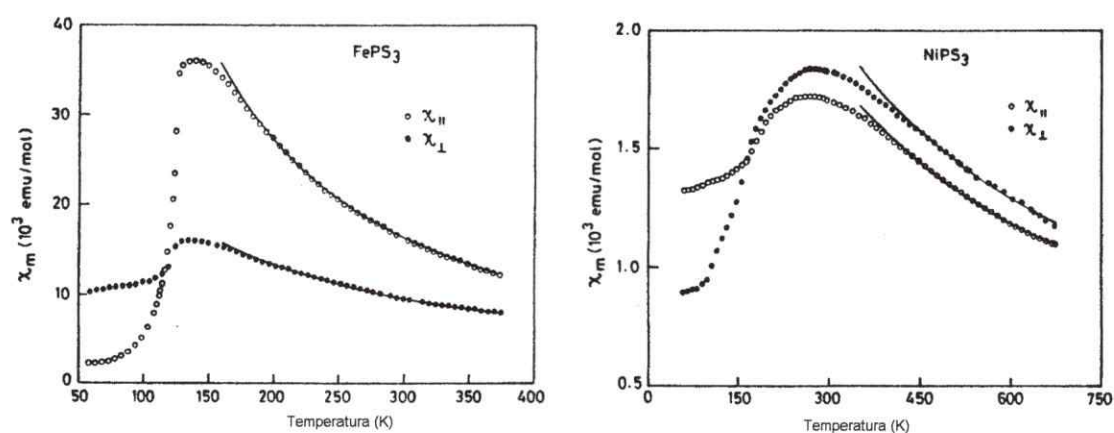


Figura III.5 a Efecto de la anisotropía en monocristales

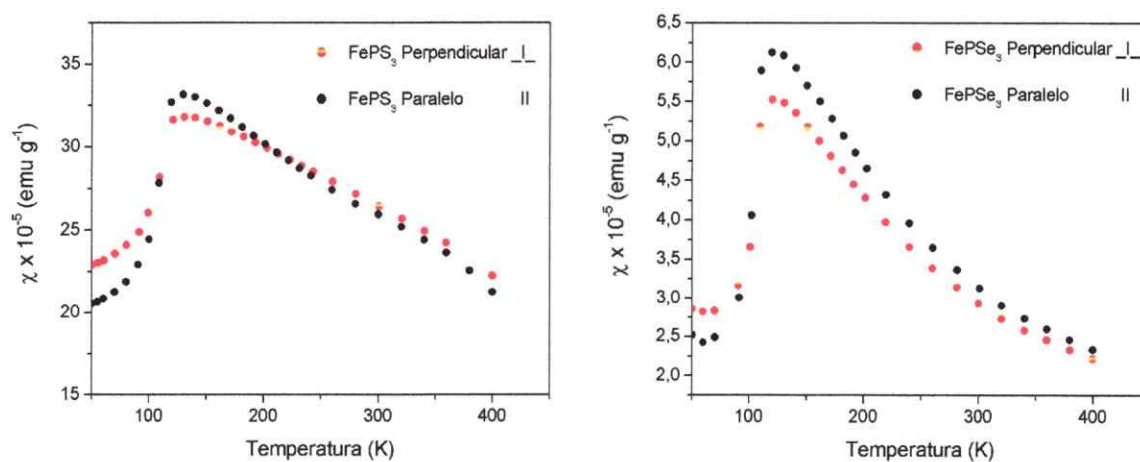


Figura III.5 b Efecto de la anisotropía en polvo policristalino

III.3 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE INSERCIÓN CON CATIONES MONOVALENTES Y TRIVALENTES

III.3.1 Intercalación de potasio

La matriz MnPS_3 se trata con una solución acuosa 1M de KCl a temperatura ambiente; la matriz CdPS_3 se trata con una solución 1M de KCl en presencia de EDTA 0.1 ML^{-1} a $\text{pH}=10$. La mezcla es mantenida en agitación por 24 horas. Finalmente, el producto resultante es filtrado, lavado con agua destilada y secado en vacío dinámico. En la tabla III.6 se encuentra resumido el análisis químico de las fases intercaladas con K^+ . Los compuestos de intercalación obtenidos son $\text{K}_{0.28}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$ y $\text{K}_{0.54}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$.

Tabla III.6 Análisis químico de las fases intercaladas con potasio

Muestra	(%) en peso				
	Mn o Cd	P	S	K	H ₂ O
$\text{K}_{0.28}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$	23.2	15.2	47.3	5.38	8.9
$\text{K}_{0.54}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$	33.0	12.5	38.7	8.50	7.6

Las figuras III.6 y III.7 corresponden a los difractogramas de polvo policristalino de las muestras intercaladas con K^+ . La comparación de los diagramas de polvo muestra un desplazamiento de la línea 001 hacia valores menores de 2θ lo que corresponde a un aumento de la distancia interlamina. El

valor calculado es de 9.3 Å, lo que corresponde a un aumento de la distancia interplanar de 2.8 Å.

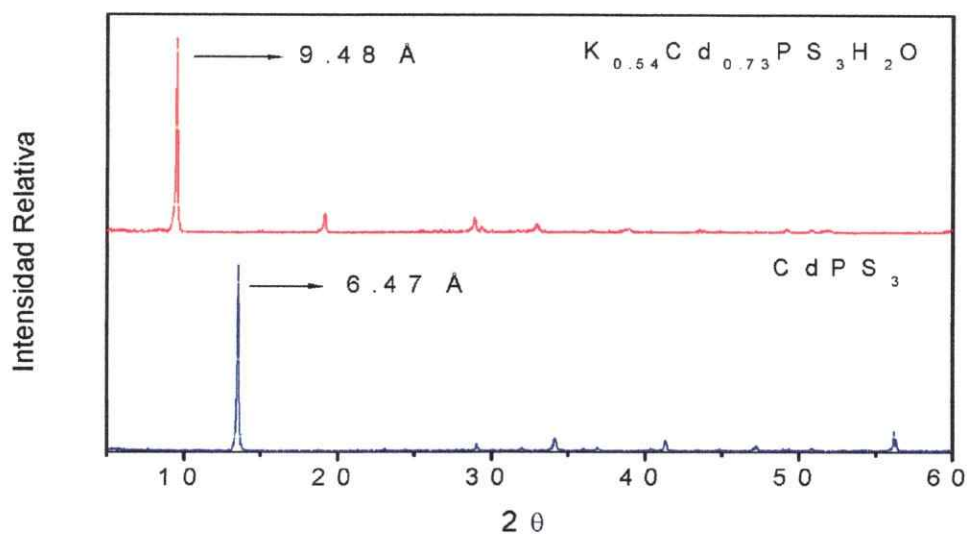


Figura III.6 Patrón de difracción de rayos X para la fase $CdPS_3$ intercalada con el ión K^+

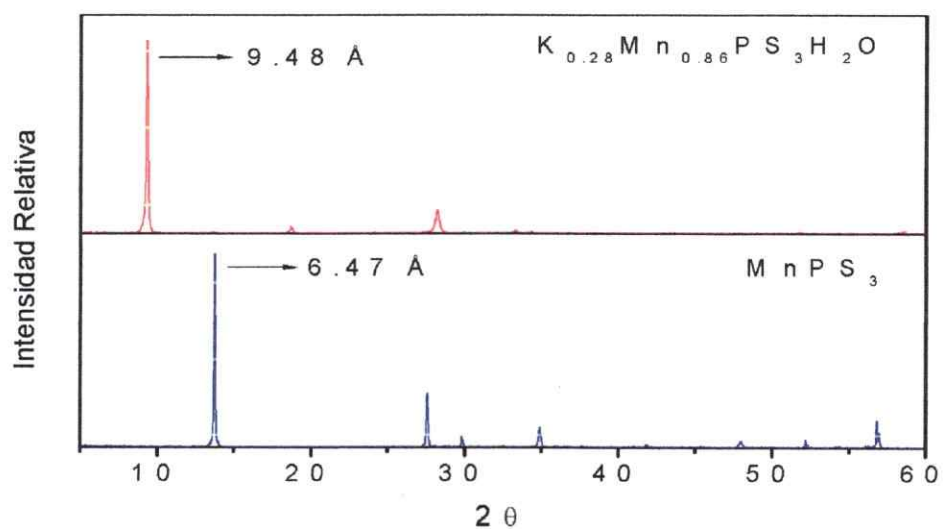


Figura III.7 Patrón de difracción de rayos X para la fase $MnPS_3$ intercalada con el ión K^+

El espectro infrarrojo de los compuestos de intercalación figura III.8 y figura III.9 muestran un desdoblamiento de la banda a 570cm^{-1} en dos grupos de absorción, a 600 y 560cm^{-1} ; este desdoblamiento es asignado a la pérdida de simetría del grupo $\nu(\text{PS}_3)$ producto de la intercalación de los iones K^+ . Tanto MnPS_3 como CdPS_3 intercalados con K^+ presentan el mismo desdoblamiento de la banda $\nu(\text{PS}_3)$.

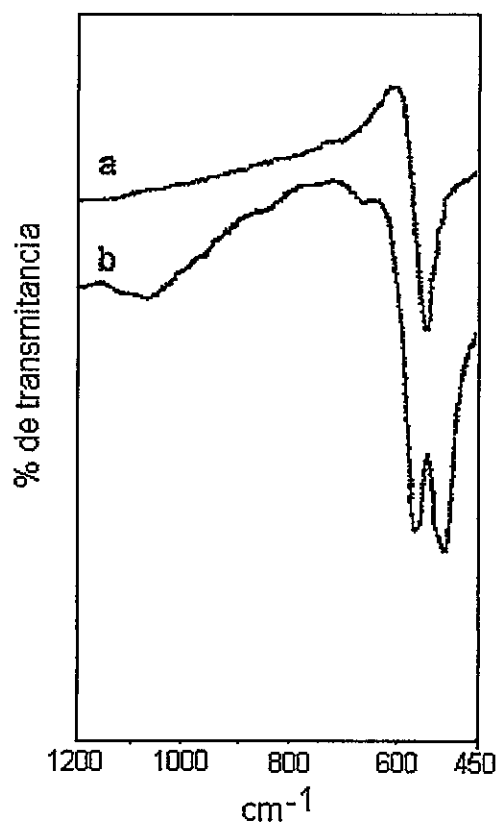


Figura III.8 Espectro infrarrojo de la fase (a) MnPS_3 y (b) $\text{K}_{0.28}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$

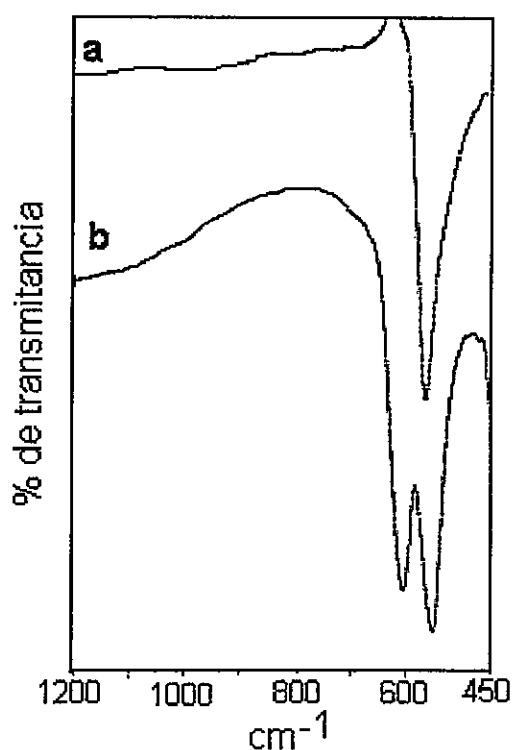


Figura III.9 Espectro infrarrojo de la fase (a) CdPS_3 y (b) $\text{K}_{0.54}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$

III.3.2 Intercalación de Sodio

La matriz NiPS_3 se trata con una solución de Na_2S 0.5 M en atmósfera inerte y agitación durante de 24 horas. El producto obtenido ($\text{Na}_{0.51}\text{NiP}_{0.9}\text{S}_3$) se lava con una solución de NaCl 0.1M previamente desgasificada. Finalmente se lava con H_2O y seca en vacío dinámico. En la tabla III.7 se encuentra resumido el análisis químico de la fase intercalada con Na^+ .

El análisis de los difractogramas (figura III.10) muestra un aumento de la distancia interplanar de aproximadamente 3.5 Å. El espectro infrarrojo muestra

un desdoblamiento de la banda ν PS_3 en dos grupos de absorción (figura III.11)

Tabla III.7 Análisis químico de la fase intercalada con Sodio

Muestra	(%) en peso				
	Ni	P	S	Na	H ₂ O
$\text{Na}_{0.51}\text{NiP}_{0.9}\text{S}_3$	27.6 ± 0.8	13.1 ± 0.5	45.3 ± 0.5	5.5 ± 0.2	8.5

Las matrices MnPS_3 y CdPS_3 no reaccionan con Na_2S . La matriz FePS_3 solo presenta una intercalación parcial.

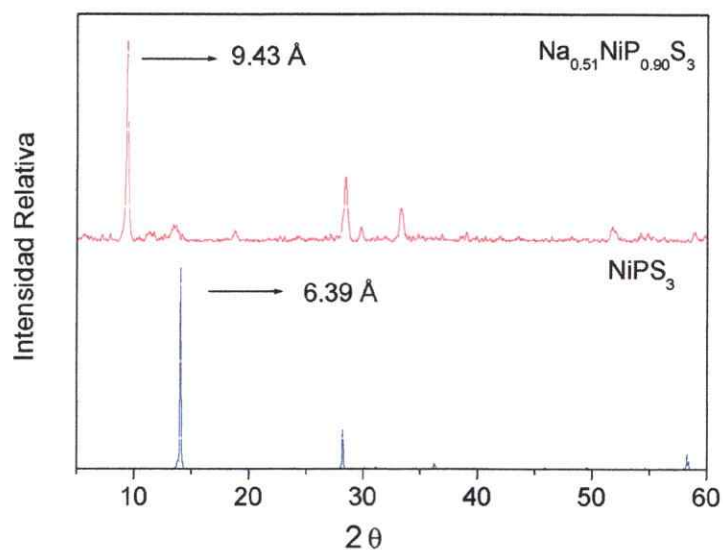


Figura III.10 Patrón de difracción de rayos X para la fase NiPS_3 intercalada con el ión Na^+

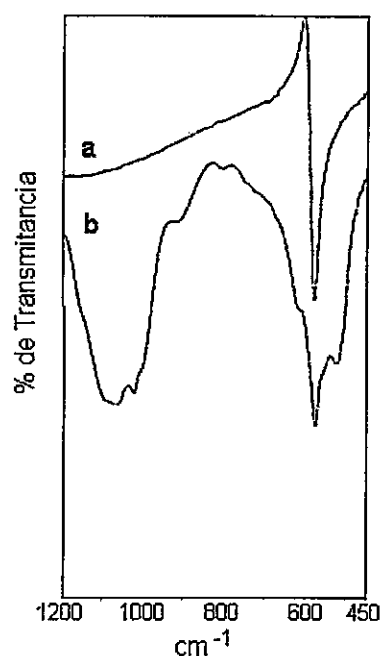


Figura III.11 Espectro infrarrojo de la fase (a) NiPS_3 y (b) $\text{Na}_{0.51}\text{Ni}_{0.9}\text{PS}_3$

III.3.3 Reacciones de Intercalación en MPSe_3

En el caso de las matrices de selenio la intercalación de K^+ y Na^+ no da los resultados esperados. Se intenta la intercalación de estas especies a temperatura ambiente, así como también a distintas temperaturas y tiempos de agitación pero no se observa reacción. Con el fin de probar rutas alternativas para la intercalación de especies huésped se utiliza el buffer usado para la matriz de Cadmio en presencia de EDTA 0.1 ML^{-1} a $\text{pH}=10$ con el fin de extraer al metal de transición pero tampoco se observaron resultados favorables.

III.3.4 Inserción de Aluminio

La inserción de aluminio en las fases MnPS_3 y CdPS_3 no da resultados positivos al hacer reaccionar de manera directa la matriz con la sal del catión trivalente del mismo modo que se intercala K^+ en dichas matrices. La intercalación de aluminio se lleva a cabo siguiendo un proceso en dos etapas. La primera etapa consiste en la intercalación de K^+ mediante el proceso ya descrito anteriormente. La segunda etapa consiste en la remoción del catión K^+ del espacio interlaminar por medio de un proceso de intercambio iónico entre K^+ y Al^{+3} .

La inserción de Al^{+3} se lleva a cabo haciendo reaccionar los precursores sintetizados $\text{K}_{0.28}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$ y $\text{K}_{0.54}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$ con una solución 0.3 M de AlCl_3 durante 48 horas. Los productos obtenidos son lavados con agua destilada y finalmente secados en vacío dinámico.

El proceso de inserción del catión trivalente es monitoreado por DRX y FTIR.

Tabla III.8 Análisis químico de las fases intercaladas con aluminio

Muestra	(%) en peso				
	Mn o Cd	P	S	Al	H ₂ O
Al _{0.16} Mn _{0.76} PS ₃	21.1 ± 1.0	15.9 ± 0.6	46.7 ± 0.5	2.58 ± 0.54	14.0
Al _{0.15} Cd _{0.81} PS ₃	39.6 ± 1.5	14.5 ± 0.47	39.0 ± 0.4	1.66 ± 0.01	5.2

El análisis químico (tabla III.8) muestra las estequiometrias obtenidas y comprueba la existencia de aluminio en las muestras. El DRX de las fases intercaladas con aluminio (figura III.12 y figura III.13) nos muestra que en ambos casos la línea 001 tiene una distancia de 6.5Å, por lo que se produce una contracción del espacio interlamilar de aproximadamente 9.5Å a 6.5Å. Esta contracción nos permite postular que el catión K⁺ ha sido removido del espacio interlamilar. Sin embargo el DRX de las muestras no nos entrega información respecto de la posición que está ocupando el catión trivalente, ya que puede ocupar tanto las posiciones octaédricas en la interlámina si se encuentra como Al(H₂O)₆⁺³ o también ocupar las posiciones vacías dejadas por la salida del M⁺² en la intralámina si se encuentra como Al⁺³. El espectro infrarrojo (figura III.14) nos muestra que la banda a 570 cm⁻¹ en el compuesto Al_{0.16}Mn_{0.76}PS₃ no presenta el típico desdoblamiento que ocurre en la fase intercalada con K⁺, lo que sugiere que el catión trivalente se encuentra ubicado en la intralámina. Sin embargo, la banda aparece mas ancha que la banda de la

matriz pura, lo que también podría sugerir que parte del catión se encontraría ubicado en la interlámina. Por otro lado si Al^{+3} estuviera ubicado en el espacio interlaminar, producto de la gran esfera de solvatación que posee, debería provocar un aumento en la distancia interlaminar, lo que claramente no se observa en el DRX. Por lo que, la evidencia experimental nos permite postular que gran parte del Al^{+3} se encuentra en la intralámina. El composito $\text{Al}_{0.15}\text{Cd}_{0.81}\text{PS}_3$ (figura III.15) no presenta ensanchamiento de la banda a 570 cm^{-1} en el infrarrojo, lo que supone que el Al^{+3} se encuentra ubicado en la intralámina. Las medidas de las propiedades físicas aportarán mas información que permita postular la posición que ocupa en la red el catión Al^{+3} .

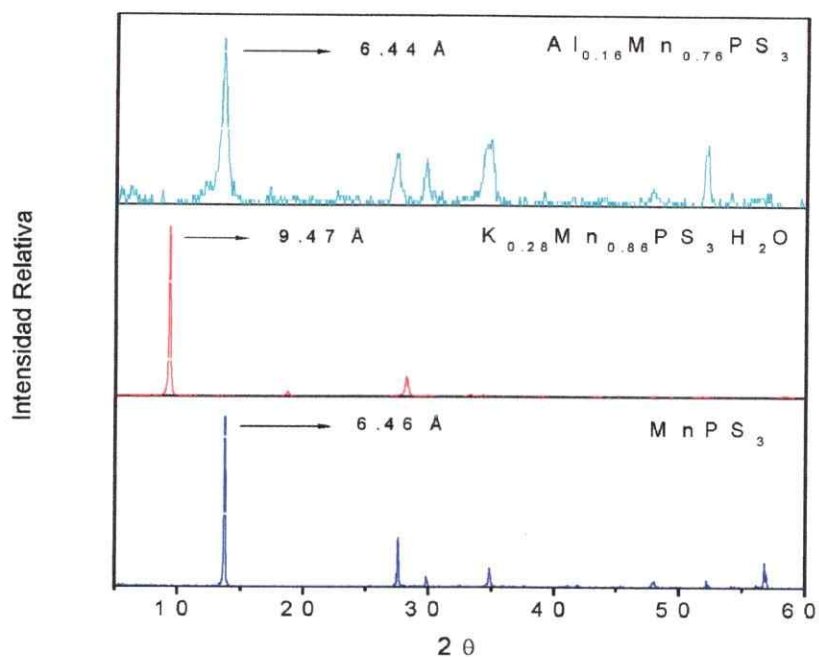


Figura III.12 Patrón de difracción de rayos X para la fase MnPS₃ intercalada con el ión K⁺ y con Al⁺³

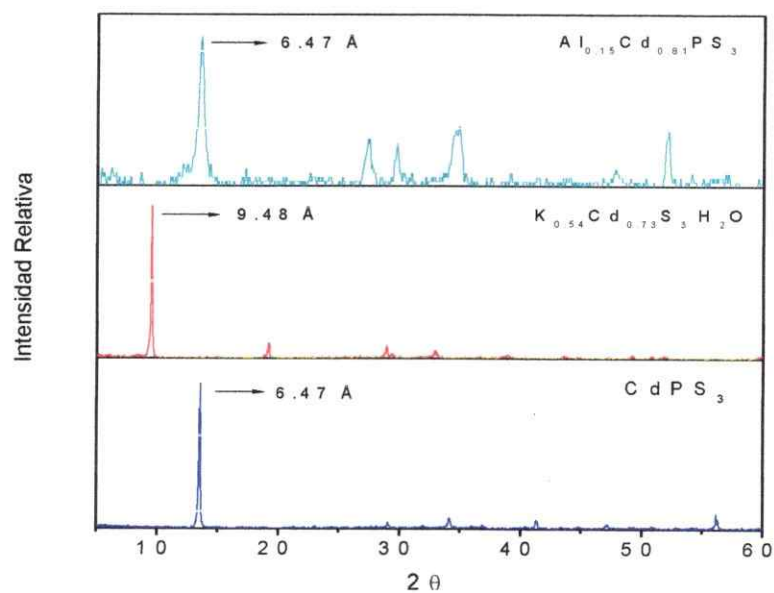


Figura III.13 Patrón de difracción de rayos X para la fase CdPS₃ intercalada con el ión K⁺ y Al⁺³.

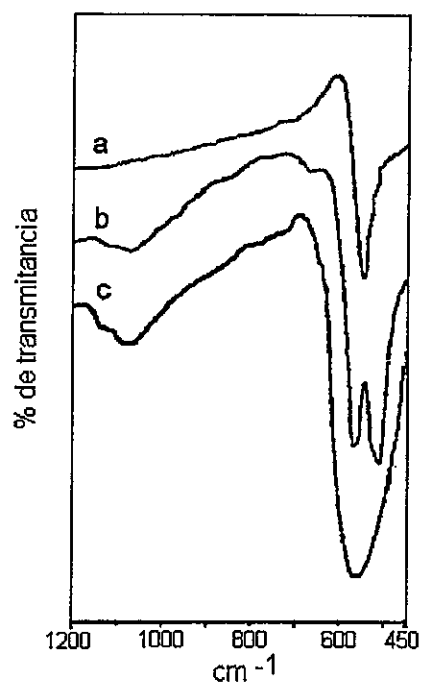


Figura III.14 Espectro infrarrojo de la fase (a) MnPS_3 , (b) $\text{K}_{0.28}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$ y (c) $\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{0.76}\text{PS}_3$

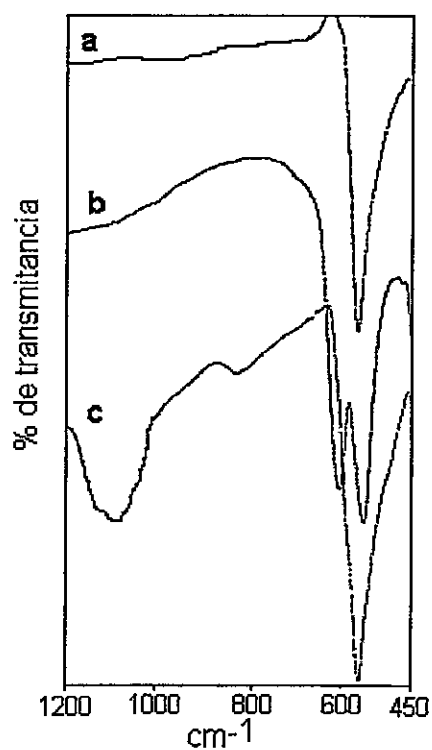


Figura III.15 Espectro infrarrojo de la fase (a) CdPS_3 , (b) $\text{K}_{0.54}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$ y (c) $\text{Al}_{0.15}\text{Cd}_{0.81}\text{PS}_3$

III.3.5 Inserción de In y Ga

La inserción de In^{+3} y Ga^{+3} se realizó por un procedimiento similar al seguido para la inserción de Al^{+3} , es decir, por un proceso en dos etapas [8b]. La primera etapa corresponde a una transferencia catiónica y la segunda etapa a un intercambio iónico. El compuesto de intercalación $\text{K}_{0.54}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$ se trata con una solución 1M de los correspondientes cloruros de indio y galio en agitación continua durante un periodo de 72 horas. Finalmente los productos obtenidos son lavados con agua destilada y secados en vacío dinámico. El análisis químico de la tabla III.9 nos da cuenta de la estequiometría obtenida.

Tabla III.9 Análisis Químico de las fases intercaladas con Indio y Galio

Muestra	(%) en peso				
	Cd	P	S	In o Ga	H ₂ O
$\text{In}_{0.33}\text{Cd}_{0.50}\text{PS}_3$	24.6 ± 1.6	13.6 ± 0.4	42.1 ± 0.6	16.6 ± 1.7	3.1
$\text{Ga}_{0.28}\text{Cd}_{0.58}\text{PS}_3$	29.5 ± 1.4	14.0 ± 0.4	43.8 ± 0.6	8.8 ± 0.6	3.8

El análisis de los DRX (figuras III.16 y III.17) nos muestran que al igual que en la inserción de Al^{+3} , el ion K^+ fue removido de la interlámina y la línea 001 vuelve a la posición de las fases originales. Los espectros infrarrojos de las fases insertadas con los cationes In^{+3} y Ga^{+3} no presentan desdoblamientos de la banda ν (PS_3) (figuras III.18 y III.19), lo que sugiere, que los cationes se

encuentran ubicados en la intralámmina del material ocupando posiciones del metal M^{+2} al igual que en el caso de las fases intercaladas con Al^{+3} . En este caso es mas clara la posición que ocupa el catión trivalente en comparación con la fase $Al_{0.16}Mn_{0.76}PS_3$. Sin embargo, es necesario medir propiedades físicas para poder determinar con mayor claridad la posición del huésped catiónico.

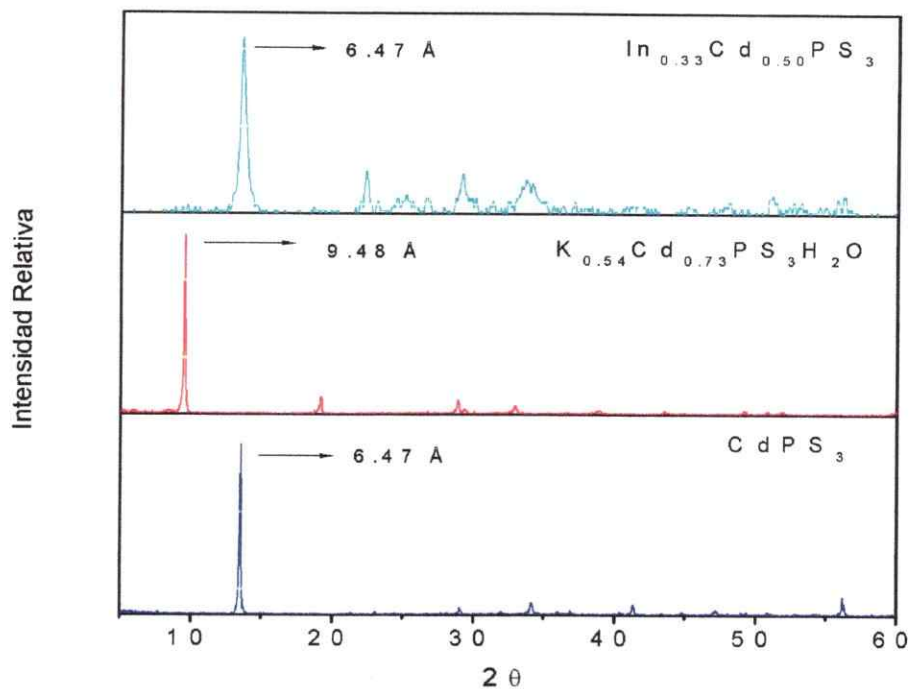


Figura III.16 Patrón de difracción de rayos X para la fase CdPS_3 intercalada con el ión In^{+3} .

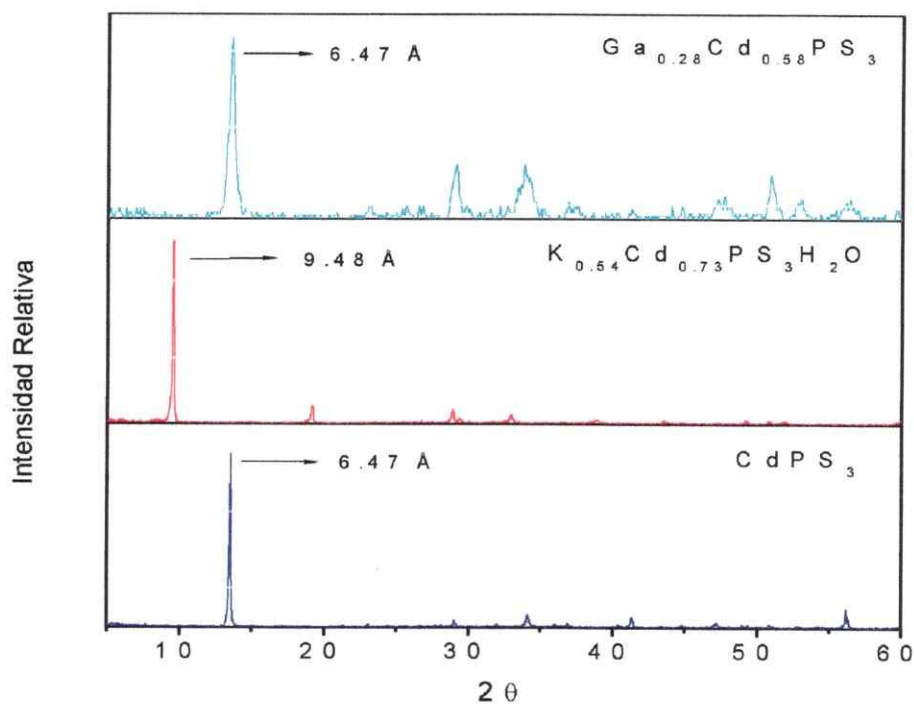


Figura III.17 Patrón de difracción de rayos X para la fase CdPS_3 intercalada con el ión Ga^{+3} .



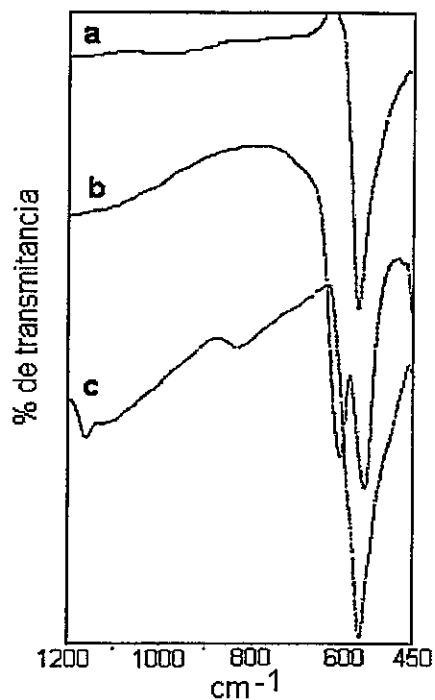


Figura III.18 Espectro infrarrojo de la fase (a) CdPS₃, (b) K_{0.54}Cd_{0.73}PS₃ y (c) In_{0.33}Cd_{0.50}PS₃

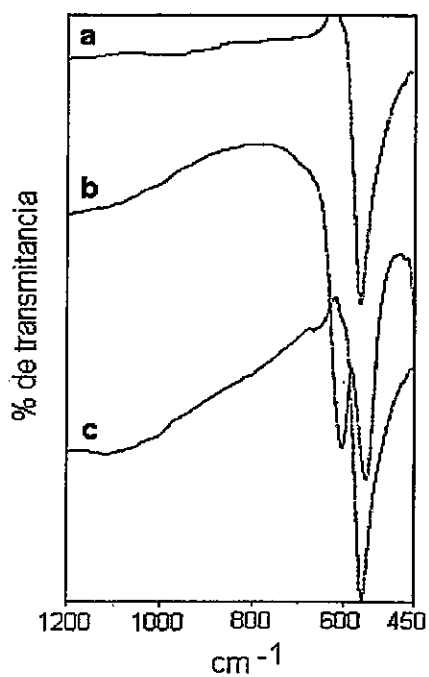


Figura III.19 Espectro infrarrojo de la fase (a) CdPS₃, (b) K_{0.54}Cd_{0.73}PS₃ y (c) Ga_{0.28}Cd_{0.58}PS₃

III.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE INSERCIÓN CON CATIONES MONOVALENTES Y TRIVALENTES

III.4.1. Conductividad

Las medidas de conductividad fueron realizadas por el método de corriente continua a 25 °C. Se observa, de la tabla III.12, que la inserción de iones trivalentes disminuye la conductividad con respecto a las fases puras, esto está de acuerdo con la generación de vacancias en la red y la posterior inserción del catión en la intralámina.

Las medidas de impedancia v/s frecuencia en el compuesto $\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{0.76}\text{PS}_3$ muestran que el diagrama de Nyquist consiste en un solo arco.

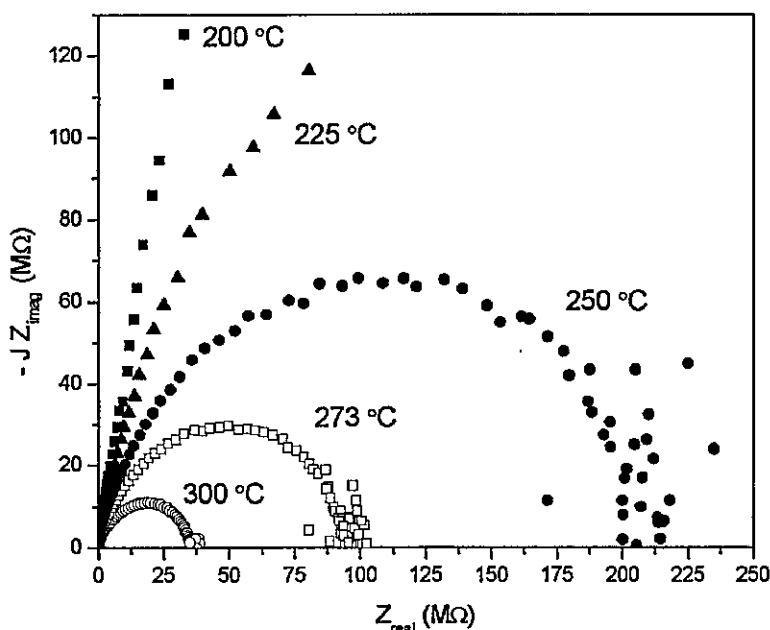


Figura III.20 Diagramas de Nyquist a diferentes temperaturas para el compuesto $\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{0.76}\text{PS}_3$

Los diagramas de Nyquist de la figura III.20 se obtienen estabilizando la muestra a 300 °C, y se procede a medir durante la etapa de enfriamiento. Los arcos obtenidos se ajustan a un circuito equivalente que consiste en una combinación paralela de una resistencia (R_p) y un elemento de fase constante (EFC), los valores correspondientes son mostrados en la tabla III.10. El EFC representa una distribución de tiempos de relajación, suponiendo que $Y = Q(i\omega)^n$ el cual corresponde a un solo tiempo de relajación para un condensador ideal, si $n = 1$

Tabla III.10 Valores calculados de de resistencia, conductividad y capacitancia para la fase $Al_{0.16}Mn_{0.76}PS_3$

T [°C]	R_p [M Ω]	σ [nS/cm]	Q [pF]	n
200	1960	0.211	0.670	0.844
225	639	0.646	0.385	0.703
250	223	1.85	0.468	0.682
273	99.8	4.14	0.609	0.684
300	38.4	10.8	0.713	0.655

El proceso de transporte que lleva a los arcos de impedancia pueden relacionarse con procesos de tipo granular o intergranular. Los efectos de polarización del electrodo pueden descartarse ya que este fenómeno se observa para valores de capacitancia mayores a 10^5 pF. Entonces, la

capacitancia del intergrano deben ser órdenes de magnitud menor que ese valor. El valor de la capacitancia Q , (tabla III.10), es del mismo orden de magnitud que el valor de la capacitancia geométrica de la pastilla (0.21 pF) por lo que el proceso de conducción se asocia a un proceso del tipo intragranular. El hecho de que el parámetro n permanezca aproximadamente constante, sugiere que el mecanismo de transporte, aparte de la activación del portador, no es perturbado por transformaciones químicas a temperaturas menores que 300 °C.

El gráfico de Arrhenius para el compuesto $\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{0.76}\text{PS}_3$ (figura III.21) corresponde a una línea recta con un factor preexponencial de 1.23 S/cm, y energía de activación de 0.915 eV (factor de correlación $r^2 = 0.9998$). Este gráfico nos indica que el proceso de activación de la conducción intragranular es del tipo semiconductor.

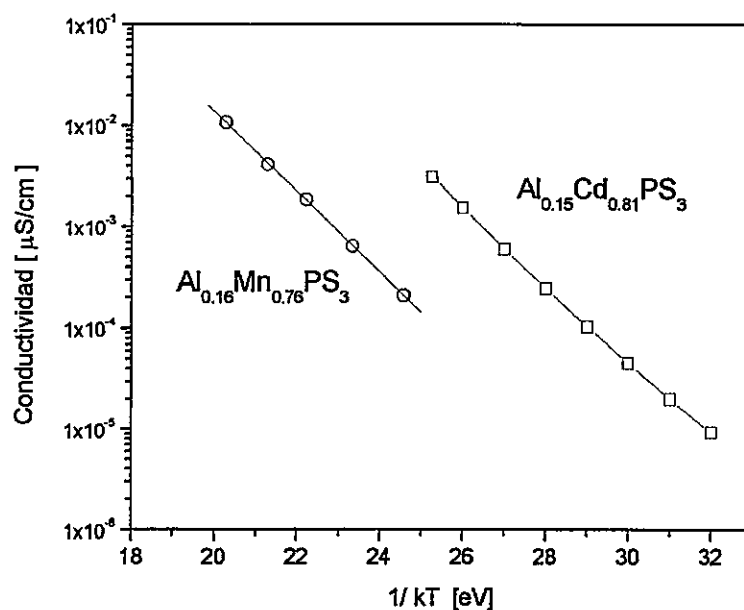


Figura III.21 Gráfico de Arrhenius para las fases $\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{0.76}\text{PS}_3$ y $\text{Al}_{0.15}\text{Cd}_{0.81}\text{PS}_3$

En el caso de la muestra $\text{Al}_{0.15}\text{Cd}_{0.81}\text{PS}_3$, el diagrama de Nyquist (Figura III.22) muestra un arco que empieza del origen, a altas frecuencia, y se desvía en un segundo arco irresoluto a bajas frecuencia (debajo de 40 Hz). El balance global de los arcos aumentó notablemente durante el calentamiento. Así que, no fue posible obtener medidas consistentes de impedancia a temperatura variable. El proceso de conducción se identifica tentativamente como transporte intergranular, ya que los valores medidos pueden ser ajustados por un circuito equivalente del tipo Cole-Cole, con un valor de resistencia $R_p = 9 \text{ M}\Omega$, y un valor de capacitancia $Q = 11 \text{ pF}$ que corresponden a una conductividad a temperatura ambiente de $1.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$.

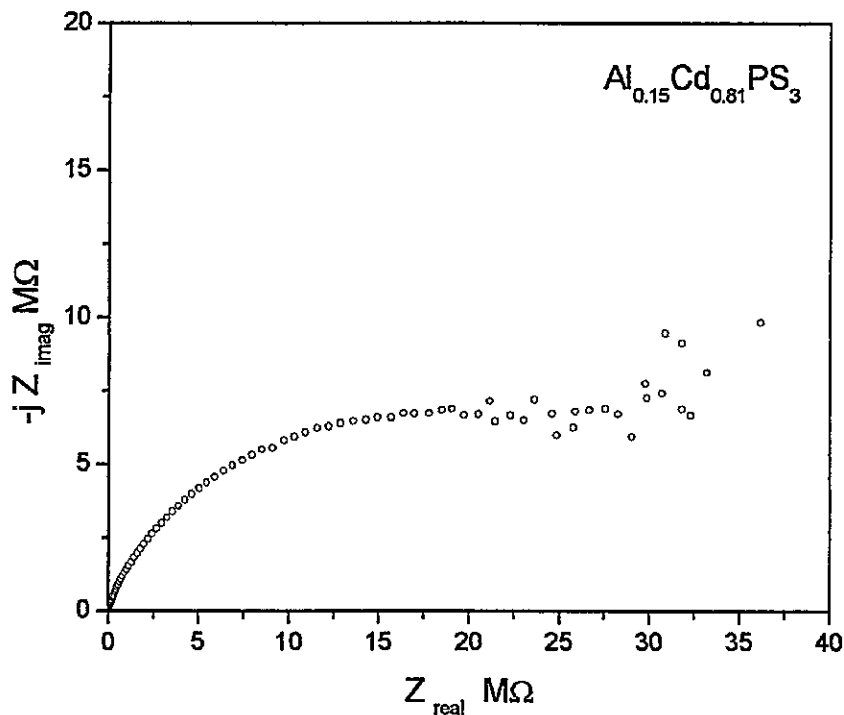


Figura III.22 Diagrama de Nyquist para el compuesto $\text{Al}_{0.15}\text{Cd}_{0.81}\text{PS}_3$

Para el caso de los compositos $\text{In}_{0.33}\text{Cd}_{0.50}\text{PS}_3$ y $\text{Ga}_{0.28}\text{Cd}_{0.58}\text{PS}_3$ el comportamiento general observado a partir de las medidas de impedancia corresponde a diagramas de Nyquist que consisten en arcos de impedancia al igual que en el caso de los compositos con aluminio.

El logaritmo de la conductividad vs $1/T$ muestra diferentes comportamientos de Arrhenius en el rango de temperaturas medido (figura III.23). Los datos de energía de activación calculados se resumen en la tabla III.11.

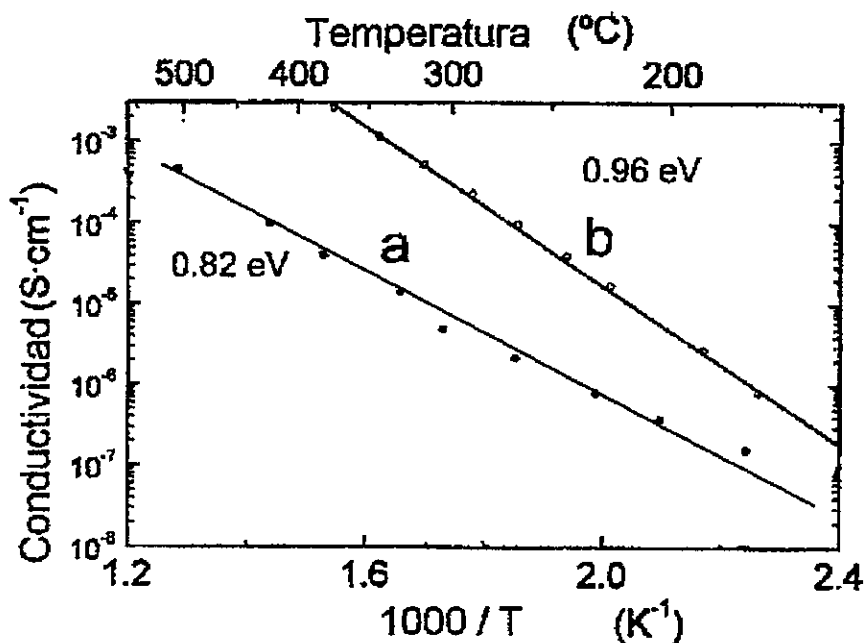


Figura III.23 Gráfico de Arrhenius para los compositos a) $\text{Ga}_{0.28}\text{Cd}_{0.58}\text{PS}_3$
b) $\text{In}_{0.33}\text{Cd}_{0.50}\text{PS}_3$

Tabla III.11 Energías de activación calculadas a partir del gráfico de Arrhenius a diferentes rangos de temperatura.

Muestra	E_a (eV)	Rango de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{In}_{0.33}\text{Cd}_{0.50}\text{PS}_3$	0.96	170-375
$\text{Ga}_{0.28}\text{Cd}_{0.58}\text{PS}_3$	0.82	160-510

Finalmente en la tabla III.12 se resumen los valores de conductividad y del cociente $S_{\text{ilum}}/S_{\text{no ilum}}$ obtenidos por el método de corriente continua para las fases insertadas con cationes trivalentes.

Tabla III.12 Valores de conductividad y $S_{\text{ilum}}/S_{\text{no ilum}}$ a 25°C para las matrices insertadas con cationes trivalentes

Compuesto	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$S_{\text{ilum}}/S_{\text{no ilum}}$
MnPS_3	3.0×10^{-9}	1.87
CdPS_3	1.1×10^{-9}	1.07
$\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{0.76}\text{PS}_3$	3.7×10^{-10}	2.47
$\text{Al}_{0.15}\text{Cd}_{0.81}\text{PS}_3$	2.0×10^{-9}	1.32
$\text{In}_{0.33}\text{Cd}_{0.50}\text{PS}_3$	1.4×10^{-10}	1.10
$\text{Ga}_{0.28}\text{Cd}_{0.58}\text{PS}_3$	1.4×10^{-9}	1.22

Los compositos sintetizados presentan una disminución en la conductividad eléctrica y un incremento en la fotorespuesta comparado con las matrices originales (Figuras III.24-III.26). Se observa un pico en la zona iluminada, el cual se atribuye a recombinaciones en el no equilibrio en donde la densidad de transportadores de carga es alta. Este tipo de comportamiento anómalo ha sido observado en otros calcogenuros [68]. Todas las fases estudiadas presentan una fotorespuesta persistente en la zona sin iluminar.

Este efecto puede ser entendido asumiendo que los fotones incidentes generan electrones que son atrapados en trampas que se generan en bandas bajo el nivel de Fermi y sobre la banda de valencia. El atrapamiento de los transportadores de carga fotogenerados puede generar un espacio de carga, el cual puede reducir la corriente durante el proceso de iluminación. Esta zona de recombinación podría ser la responsable de la fotorespuesta persistente.

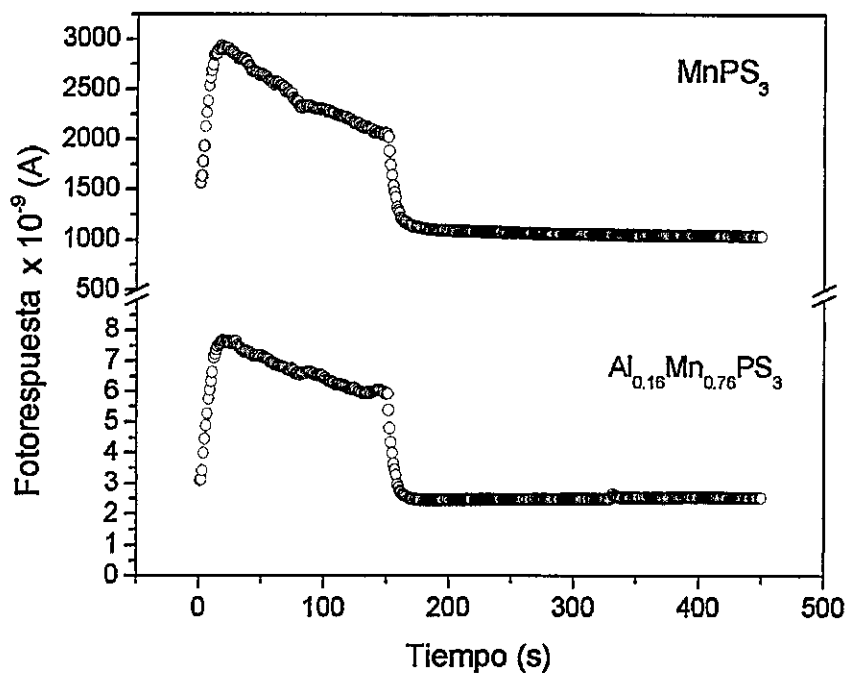


Figura III.24 Fotorespuesta a temperatura ambiente para la fase $MnPS_3$ y el compuesto $Al_{0.16}Mn_{0.76}PS_3$

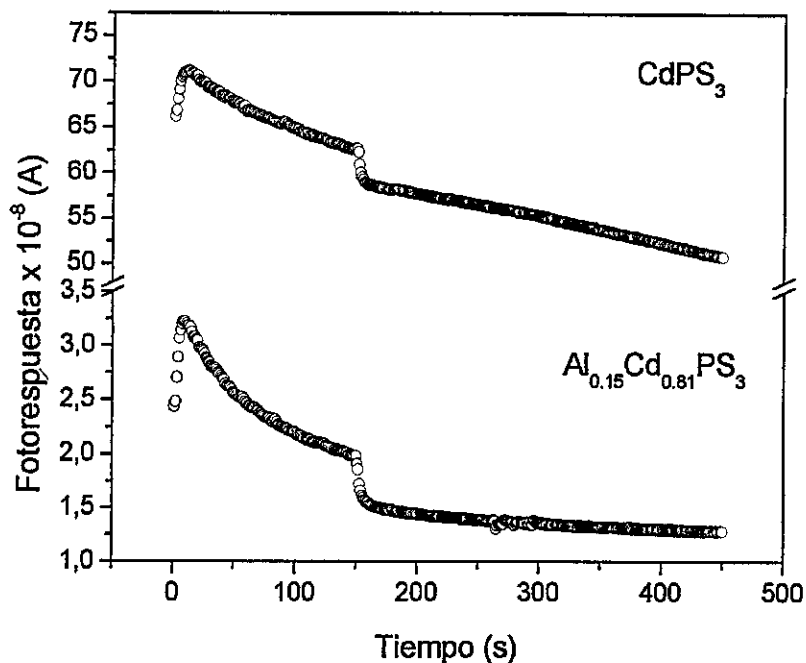


Figura III.25 Fotorespuesta a temperatura ambiente para la fase CdPS_3 y el compuesto $\text{Al}_{0.15}\text{Cd}_{0.81}\text{PS}_3$

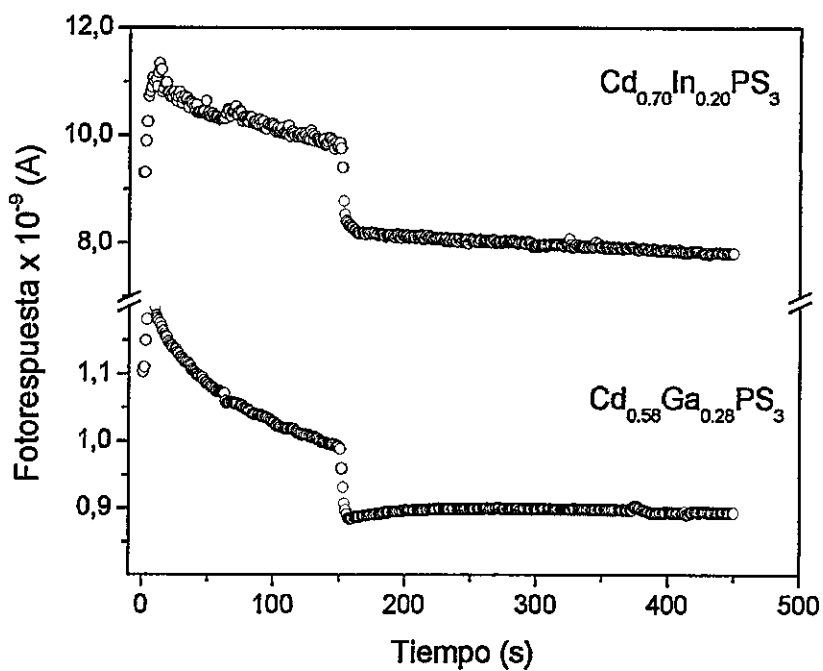


Figura III.26 Fotorespuesta a temperatura ambiente para los compuestos $\text{In}_{0.33}\text{Cd}_{0.50}\text{PS}_3$ y $\text{Ga}_{0.28}\text{Cd}_{0.58}\text{PS}_3$

En los materiales insertados con especies catiónicas del tipo trivalente, se observa una disminución del efecto fotoconductor inducido por luz monocromática. El parámetro α [71] que da cuenta de la creación de defectos inducidos por luz muestra un valor mayor para las fases intercaladas con Al^{+3} (Tabla III.13), lo que está de acuerdo con la disminución observada en la conductividad eléctrica, esto debido posiblemente a que producto del proceso de intercalación se generan vacancias en la red, lo que trae como consecuencia un aumento de los centros de recombinación.

En nuestro caso particular debido a las condiciones experimentales en que fueron medidas las muestras, los valores de α calculados solo permiten comparar las velocidades de decaimiento de la fotorespuesta entre los compositos sintetizados, por lo que α solo da cuenta de la cantidad de defectos creados por efecto de la inserción de cationes trivalentes.

Tabla III.13 Valores calculados a 25 °C y valores para la creación de defectos inducidos por luz (α)

compuesto	α
MnPS_3	0.0028
$\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{0.76}\text{PS}_3$	0.14
CdPS_3	0.05
$\text{Al}_{0.15}\text{Cd}_{0.81}\text{PS}_3$	0.20

III.4.2 Propiedades magnéticas

La fase MPS_3 presenta un comportamiento antiferromagnético con un máximo sobre la temperatura de Néel. La intercalación de potasio (figura III.27) provoca una disminución en las interacciones antiferromagnéticas y un incremento en la susceptibilidad magnética bajo los 40 K. Se conoce de literatura [72] que la inserción de especies huésped en la intralámina del material en conjunto con la salida del ión K^+ provoca cambios en la susceptibilidad magnética. De tal manera que el incremento en los valores de χ de la fase intercalada a bajas temperaturas es similar al observado para la fase pura, lo que en conjunto con los datos de DRX Y FTIR nos permite postular que el catión trivalente se encuentra ubicado ocupando las posiciones vacantes del metal M^{+2} en la intralámina.

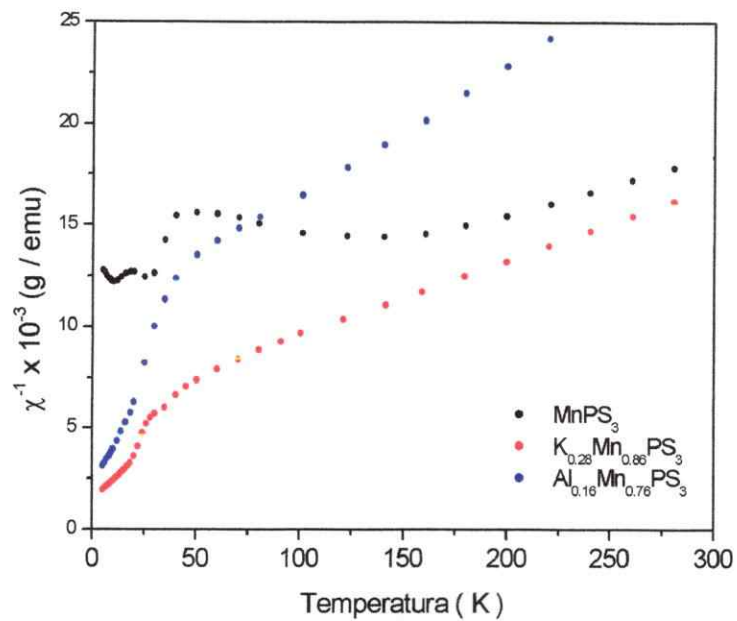


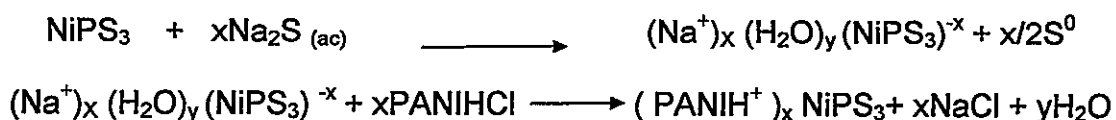
Figura III.27 Inverso de la susceptibilidad magnética vs. Temperatura para las muestras MnPS_3 , $\text{K}_{0.28}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$ y $\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{0.76}\text{PS}_3$

III.5 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN CON POLÍMEROS

III.5.1. Síntesis de los compuestos de intercalación con polianilina (PANI)

La intercalación de polianilina se realizó en dos etapas [73], la primera corresponde a un proceso de transferencia catiónica y la segunda a intercambio iónico; para ello cada una de las matrices $Mn_{1-x}PS_3K_{2x}$ y $Cd_{1-x}PS_3K_{2x}$ se sonicán con una solución de N-metilformamida/ H_2O en una relación 1:1 durante un periodo de 20 minutos. Paralelamente la $PANIH^+Cl^-$ también se sonica por separado en la mezcla N-metilformamida/ H_2O , durante el mismo tiempo. Finalmente se mezclan la matriz correspondiente y la $PANIH^+Cl^-$ y se agitan por un periodo de 72 horas. Los productos se lavan con una mezcla de N-metilformamida/ H_2O para retirar el exceso de polianilina y luego con etanol para su posterior secado.

Para el caso particular del composito $(PANI)_{0.38}Ni_{0.9}PS_3$ la intercalación también se lleva a cabo en dos etapas. Pero a diferencia de las matrices MPS_3 ($M = Mn, Cd$) la primera etapa corresponde a un proceso de transferencia electrónica y la segunda a un intercambio iónico. Las ecuaciones que resumen este proceso se muestran a continuación:



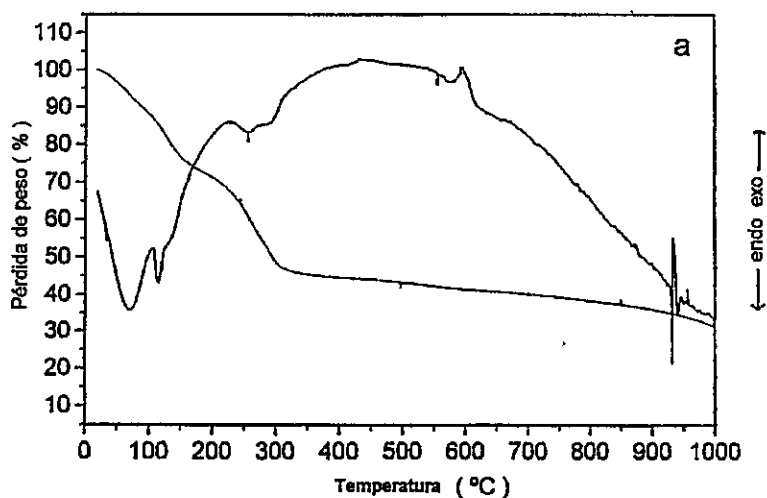
III.5.1.1 Análisis Químico

La composición de los compositos sintetizados se determina mediante EDX para el caso de los metales. Para el caso del polímero se utiliza análisis termogravimétrico (figura III.28).

Las estequiometrías de los compuestos de intercalación obtenidos son $(\text{PANI})_{1.08}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$ y $(\text{PANI})_{0.57}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$ y $(\text{PANI})_{0.38}\text{NiP}_{0.9}\text{S}_3$ (tabla III.14).

Tabla III.14 Datos analíticos para los compositos $(\text{PANI})_{1.08}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$, $(\text{PANI})_{0.57}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$ y $(\text{PANI})_{0.38}\text{NiP}_{0.9}\text{S}_3$

Composito	H ₂ O	(PANI)	% en peso				
	$\Delta m\%$	$\Delta m\%$	Mn	Cd	Ni	P	S
$(\text{PANI})_{1.08}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$	9	36	14.3	-	-	10.2	30.9
$(\text{PANI})_{0.57}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$	8	20	-	27.9	-	10.5	33.7
$(\text{PANI})_{0.38}\text{NiP}_{0.9}\text{S}_3$	8	15	-	-	24.9	11.8	40.7



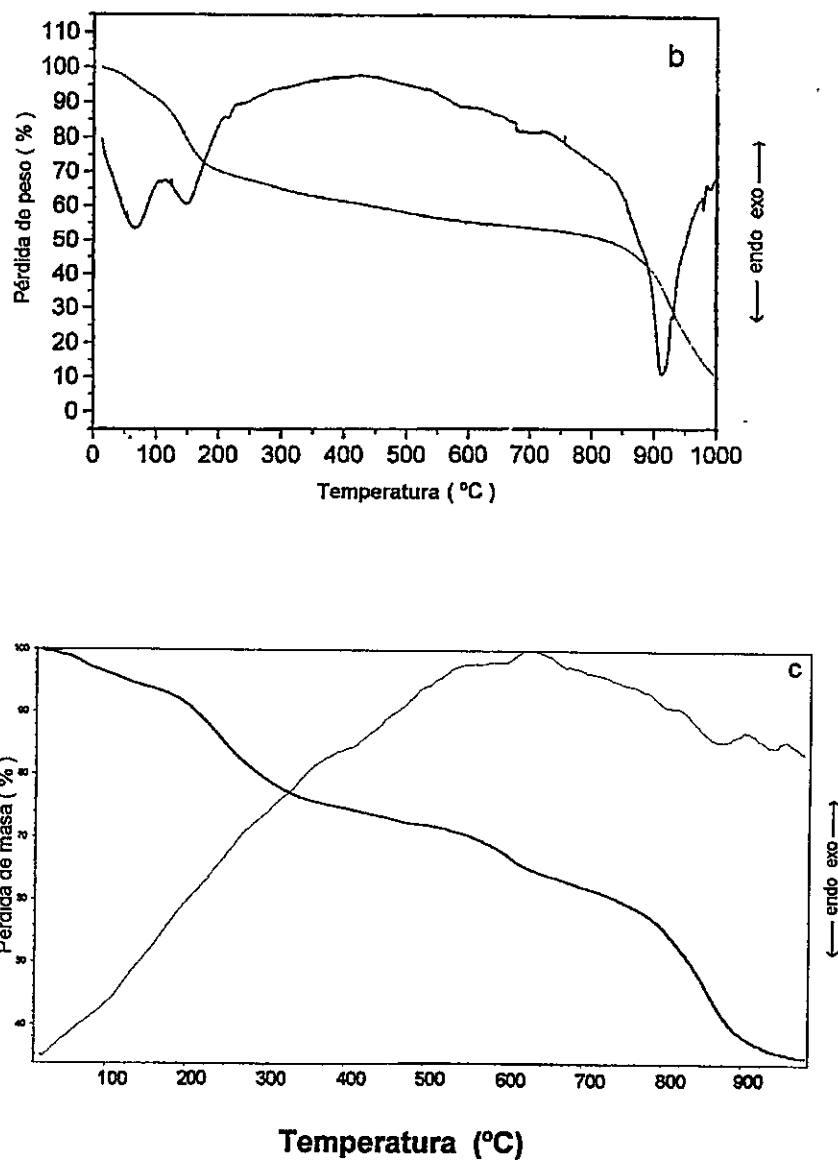


Figura III.28 ATD/TG para (a) $(\text{PANI})_{1.08}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$
 (b) $(\text{PANI})_{0.57}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$
 (c) $(\text{PANI})_{0.38}\text{NiP}_{0.9}\text{S}_3$

III.5.1.2 Análisis por DRX

El análisis de los difractogramas de polvo de la matriz MnPS_3 intercalada con PANI (figura III.29) muestra que la línea 001 aparece a una distancia interlamina de 14.6 Å lo que significa un aumento de aproximadamente 8.13 Å respecto de la fase MnPS_3 sin intercalar. Para el caso de la matriz CdPS_3 intercalada con PANI (figura III.30) la línea 001 aparece a 11 Å lo que corresponde a un aumento de 4.5 Å.

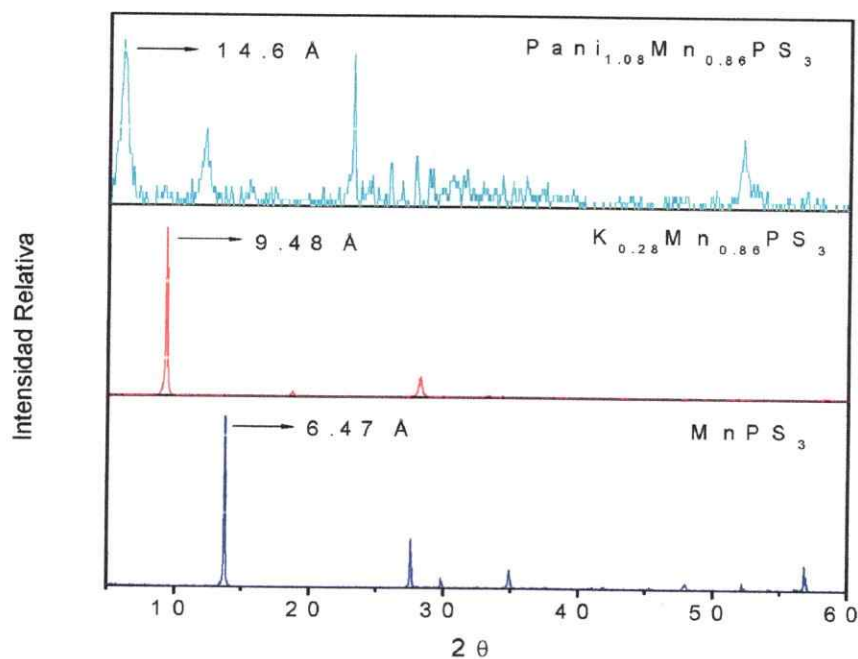


Figura III.29 Patrón de difracción de rayos X para la fase MnPS_3 intercalada con polianilina

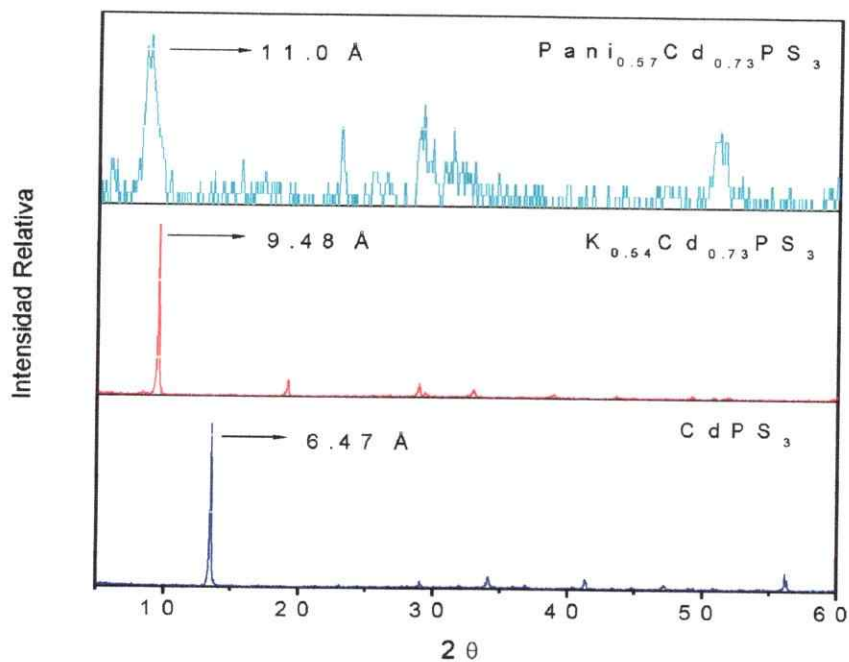


Figura III.30 Patrón de difracción de rayos X para la fase CdPS_3 intercalada con PANI

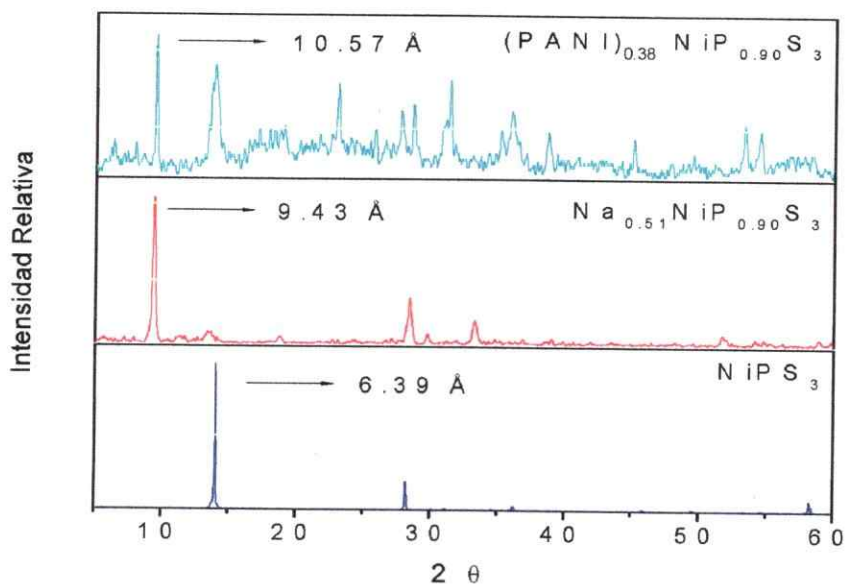


Figura III.31 Patrón de difracción de rayos X para la fase NiPS_3 intercalada con PANI

El análisis del diagrama de difracción de rayos X del compuesto de intercalación $(\text{PANI})_{0.38}\text{NiP}_{0.90}\text{S}_3$, muestra un aumento de la distancia interplanar de alrededor de 4.2 Å (figura III.31).

III.5.1.3 Análisis vibracional (FTIR).

El espectro infrarrojo de las fases MPS_3 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$) intercaladas con polianilina comparadas con el espectro de PANI pura se muestran en la Figura III.32.

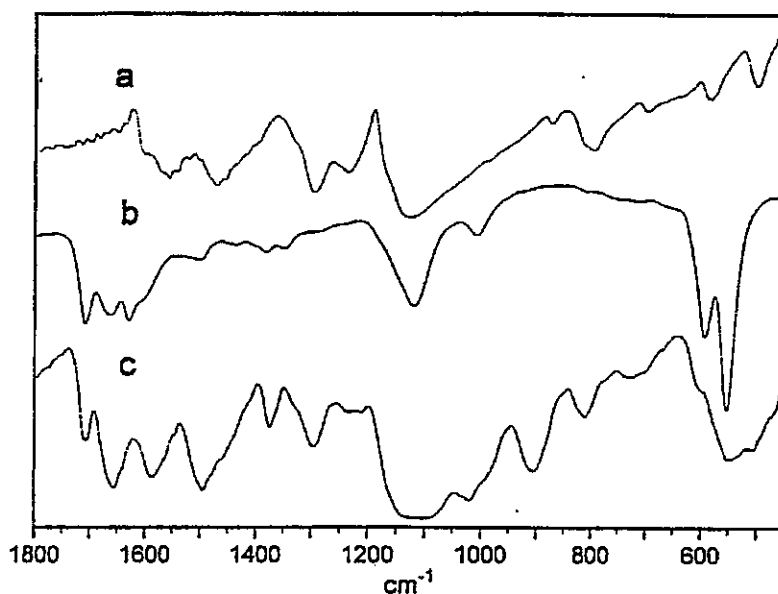


Figura III.32 Espectro infrarrojo para a) PANI, b) $(\text{PANI})_{0.57}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$
c) $(\text{PANI})_{1.08}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$.

Este espectro indica la intercalación de la PANI en las fases MPS_3 . La asignación de bandas características [74-77] se muestra en la Tabla III.15.

Todas las fases intercaladas con PANI presentan el típico desdoblamiento del stretching asimétrico de la banda $\nu(\text{PS}_3)$. La zona comprendida entre los $1600\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ es sensible a las vibraciones C-H por lo que pueden ser usadas para identificar cambios en la estructura del polímero. En el composito $(\text{PANI})_{1.08}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$ se observan tres bandas a $1710, 1650$ y 1590 cm^{-1} , las que corresponden al desdoblamiento de las bandas a 1589 y 1496 cm^{-1} de la PANI, indicando que existen distintas orientaciones del anillo respecto de las láminas de la matriz anfitriona sugiriendo una conformación helicoidal al igual que la observada en el composito $(\text{PANI})_{0.24}\text{MoO}_3$ [54]. Para el composito $(\text{PANI})_{0.57}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$ se observan tres bandas a $1710, 1660$ y 1620 cm^{-1} , sin embargo el ancho medio de las bandas es menor comparado con las del composito con Mn, lo que indica una orientación preferencial de la PANI, en la cual los anillos se encontrarían paralelos a las capas del material similar a como se encuentra orientada en el composito $(\text{PANI})_{0.35}\text{MoS}_2$ [14]. Lo anterior es coherente con las diferentes distancias interlaminares encontradas en los compositos sintetizados.

Tabla III.15 Bandas características de PANI y de compuestos de intercalación

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
1589	Estiramiento ν (C=C) del anillo N-Q-N
1496	Estiramiento ν (C=C) del anillo N-B-N
1310	Estiramiento ν (C-N) del anillo Q-B-Q
1258	Estiramiento ν (C-N) del anillo bencénico
1150	Deformación anillo aromático δ (C—H en el plano)
817	Deformación anillo aromático δ (C—H fuera del plano)
560	Estiramiento degenerado ν (PS_3)
600	

B : anillo bencénico de PANI

Q : anillo quinólico de PANI

N : nitrógeno de PANI

El espectro infrarrojo del compuesto $(\text{PANI})_{0.38}\text{NiP}_{0.90}\text{S}_3$ (figura III.33) presenta el desdoblamiento típico de la banda ν (PS_3) sin embargo no presenta desdoblamientos en las bandas de absorción de PANI similares a los compuestos de intercalación $(\text{PANI})_{1.08}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$ y $(\text{PANI})_{0.57}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$. Sin embargo, la medida de infrarrojo en conjunto con el aumento de la distancia interplanar permite asociar una orientación de la PANI similar a la observada en el compuesto $(\text{PANI})_{0.57}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$.

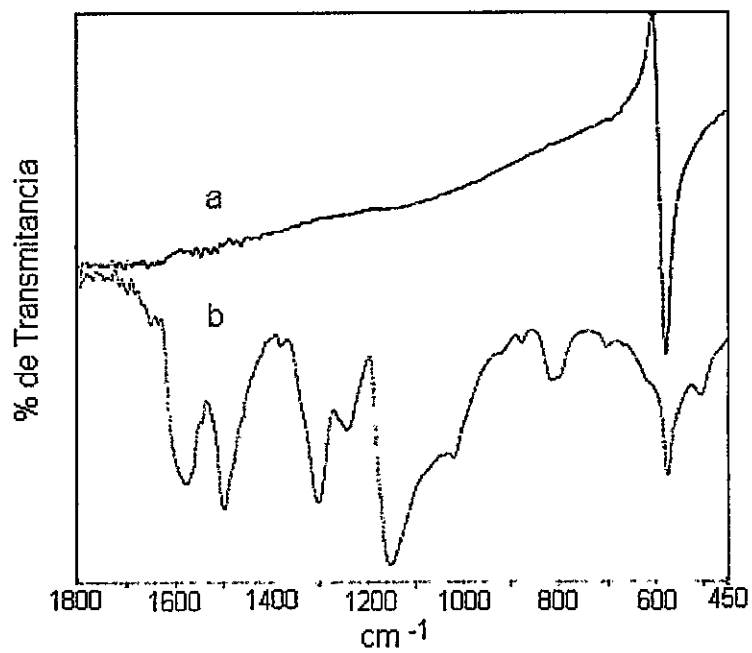


Figura III.33 Espectro infrarrojo de a) NiPS₃ y b) (PANI)_{0.38}NiP_{0.90}S₃

III.5.2 Caracterización de los compuestos de intercalación con PANI

III.5.2.1. Conductividad

La intercalación de polianilina en las fases MnPS_3 , CdPS_3 y NiPS_3 aumenta la conductividad eléctrica en ordenes de magnitud que van desde 10^2 - 10^4 veces, lo que está de acuerdo con la inserción de un polímero conductor electrónico en una matriz semiconductor. En la inserción de polianilina en MoS_2 la conductividad del compuesto de intercalación aumenta 10^5 veces con respecto a MoS_2 [14]. Los valores de conductividad se resumen en la Tabla III.16. Las medidas de conductividad y fotorespuesta (Figura III.34) son realizadas por el método de corriente continua a 25 °C.

Tabla III.16 Valores de conductividad y $S_{\text{ilum}}/S_{\text{no ilum}}$ a 25 °C para las fases MPS_3 (M = Mn, Cd, Ni) intercaladas con PANI

Compuesto	σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$S_{\text{ilum}}/S_{\text{no ilum}}$
MnPS_3	3.0×10^{-9}	1.87
CdPS_3	1.1×10^{-9}	1.07
NiPS_3	1.6×10^{-9}	1.74
$(\text{PANI})_{1.08}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$	2.5×10^{-7}	1.38
$(\text{PANI})_{0.57}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$	7.5×10^{-7}	1.25
$(\text{PANI})_{0.38}\text{NiP}_{0.90}\text{S}_3$	2.4×10^{-5}	1.18

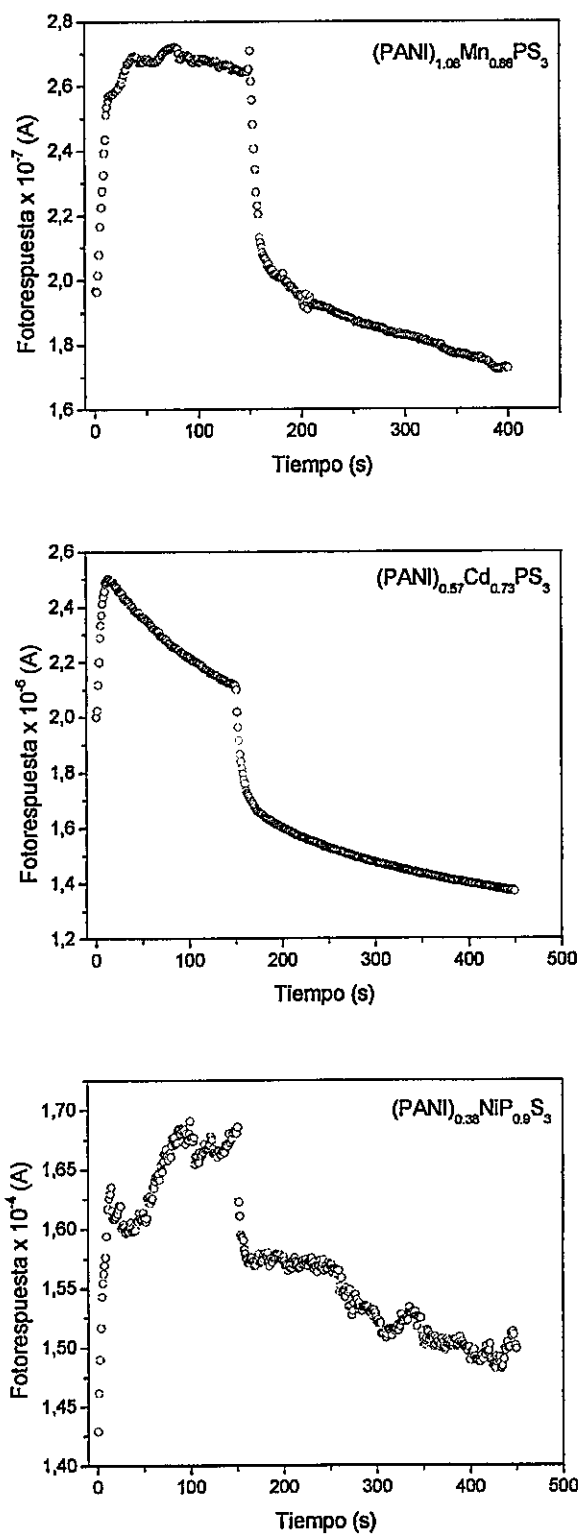


Figura III.34 Fotorespuesta a temperatura ambiente

III.5.2.2 Propiedades magnéticas

El análisis de los gráficos $1/\chi$ vs T en los materiales intercalados con polianilina muestran que en el compuesto $(\text{PANI})_{1.08}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$ (Figura III.35) existe una ruptura en las interacciones antiferromagnéticas, apareciendo un acentuado paramagnetismo; sin embargo en el compuesto $(\text{PANI})_{0.57}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$ (figura III.36) solo se observa un comportamiento paramagnético. Para el caso del compuesto $(\text{PANI})_{0.38}\text{NiP}_{0.9}\text{S}_3$ (figura III.37) se observa el mismo comportamiento que en el compuesto $(\text{PANI})_{1.08}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$. Este comportamiento magnético puede ser explicado por la disminución de las interacciones antiferromagnéticas producto la inserción de una especie muy voluminosa y paramagnética como la PANI (figura III.38). Los momentos magnéticos calculados para el compuesto, el metal y la PANI se resumen en la tabla III.17.

Tabla III.17 Valores de momento magnético para la PANI en las fases intercaladas MPS_3 ($M = \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Ni}$)

Compuesto	μ total (MB)	μ metal (MB)	μ PANI (MB)
PANI	-	-	1.38
$(\text{PANI})_{1.08}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$	5.75	5.49	1.72
$(\text{PANI})_{0.57}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$	1.72	-	1.72
$(\text{PANI})_{0.38}\text{NiP}_{0.90}\text{S}_3$	4.64	4.49	1.72

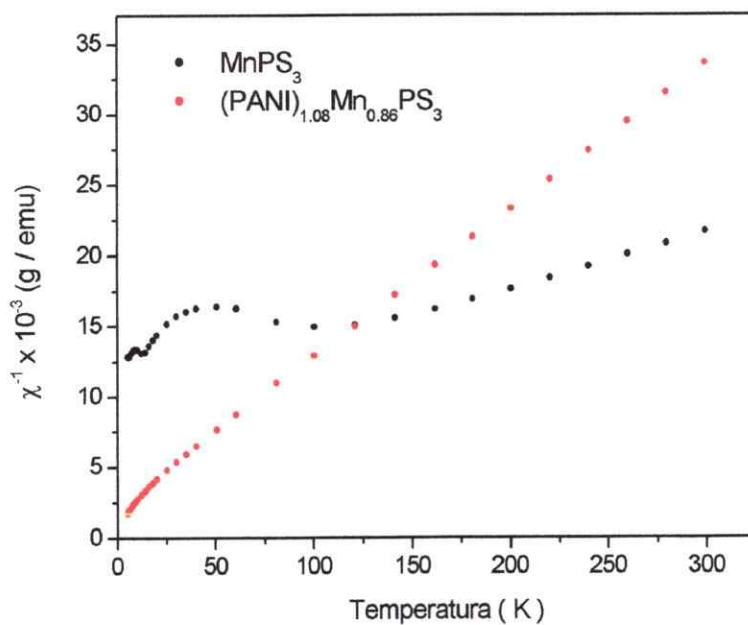


Figura III.35 Inverso de la susceptibilidad magnética para MnPS_3 y su compuesto $(\text{PANI})_{1.08}\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3$

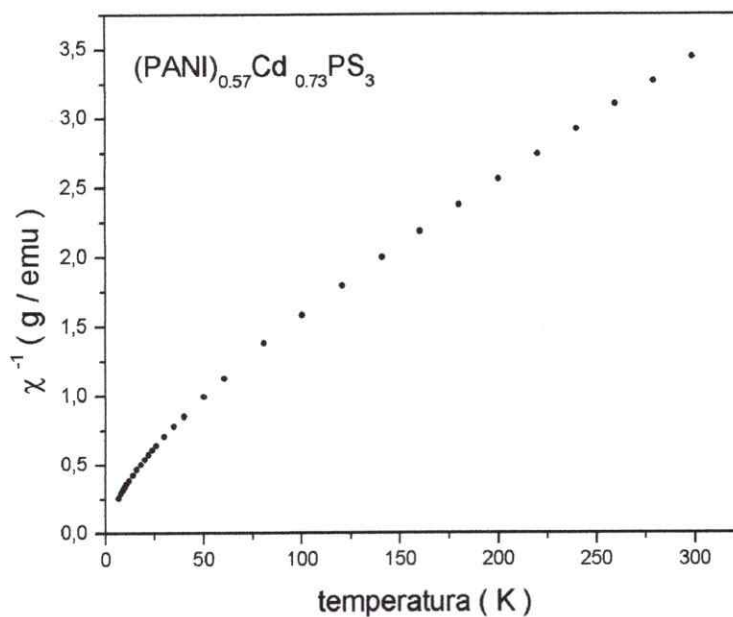


Figura III.36 Inverso de la susceptibilidad magnética para el compuesto $(\text{PANI})_{0.57}\text{Cd}_{0.73}\text{PS}_3$

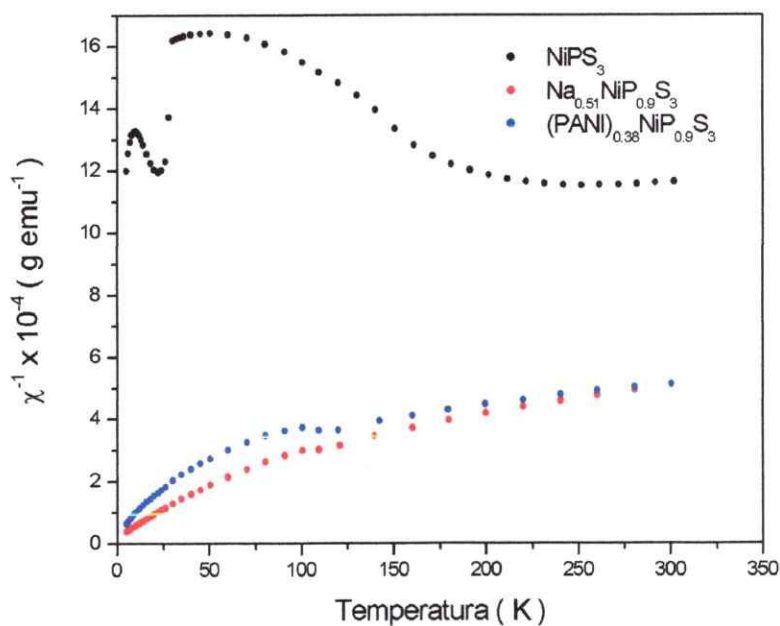


Figura III.37 Inverso de la susceptibilidad magnética para NiPS $_3$, Na $_{0.51}$ NiP $_{0.90}$ S $_3$ y el compuesto (PANI) $_{0.38}$ NiP $_{0.90}$ S $_3$

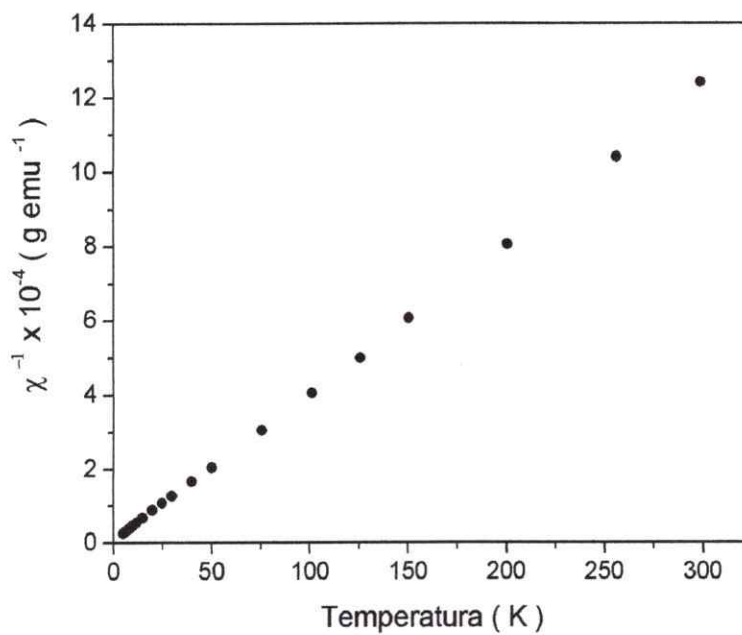
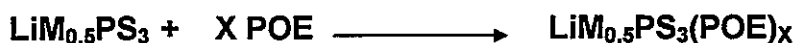


Figura III.38 Inverso de la susceptibilidad magnética para PANI

III.5.3 Síntesis de los compuestos de intercalación con Polióxido de Etileno (POE)

La intercalación de POE se lleva a cabo por una ruta sintética distinta a la reportada en literatura para las fases MPS_3 ($M = Mn, Cd$). Los nuevos compositos se sintetizan en dos etapas; En la primera etapa se mezcla de manera estequiométrica los elementos puros ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$) y Li_2S , a una temperatura de $750^\circ C$, en ampollas de cuarzo selladas al vacío (Tesis doctoral Srta. Patricia Barahona "Síntesis y Caracterización de compuestos Bimetálicos MMP_2S_6 y Reacciones de Inclusión"). Los materiales obtenidos fueron homogeneizados y calentados nuevamente a $750^\circ C$ por una semana.

El composito $LiM_{0.5}PS_3(POE)_x$ ($M = Ni, Fe$) es obtenido haciendo reaccionar la fase litiada $LiM_{0.5}PS_3$ con una solución de POE en acetonitrilo con agitación continua durante 24 horas. El producto obtenido es lavado con acetonitrilo y secado en vacío dinámico a temperatura ambiente. El proceso de incorporación del polímero se describe en la siguiente ecuación.



III.5.3.1 Análisis Químico

La estequiometría de los compuestos de intercalación fue obtenida a partir de análisis elemental y análisis termogravimétrico (tabla III.18) (Figura III.39a y III.39b). Las estequiometrías encontradas fueron $Li_{0.96}(H_2O)_{0.77}(POE)_{0.63}Ni_{0.48}PS_3$ y $Li_{0.94}(H_2O)_{0.92}(POE)_{0.94}Fe_{0.48}PS_3$

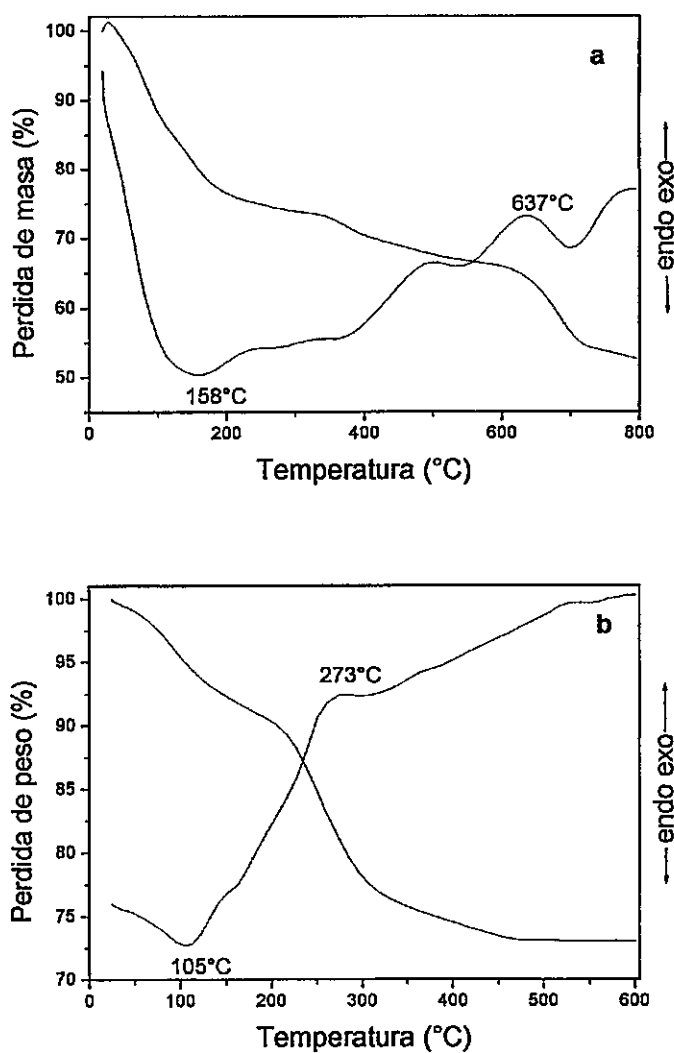


Figura III.39 ATD/TG para (a) $\text{Li}_{0.96}(\text{H}_2\text{O})_{2.80}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$ y
 (b) $\text{Li}_{0.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.77}(\text{POE})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$

Tabla III.18 Datos analíticos para los compositos LiM_xPS_3 y $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_y(\text{POE})_z\text{M}_x\text{PS}_3$ ($M = \text{Ni}, \text{Fe}$).

Composito	H_2O	(POE)	(%) en peso						
	$\Delta m\%$	$\Delta m\%$	Li	Ni	Fe	P	S	C	H
$\text{Li}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$	-	-	4.2	17.6	-	19.3	58.7	-	-
$\text{Li}_{0.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.77}(\text{POE})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$	8.5	16.9	3.3	13.9	-	15.3	47.0	7.5	1.2
$\text{Li}_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3$	-	-	4.1	-	16.8	19.4	59.5	-	-
$\text{Li}_{0.94}(\text{H}_2\text{O})_{0.92}(\text{POE})_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3$	8.0	19.0	3.0	-	12.3	14.2	43.8	10.4	1.7

III.5.3.2 Análisis por DRX

En la fase $\text{LiM}_{0.5}\text{PS}_3$ los átomos de Li pueden ocupar espacios octaédricos en la intralámينا, es decir en las posiciones del metal de transición o espacios octaédricos en la interlámينا, en que el átomo de litio se encuentra intercalado entre las capas de MPS_3 .

A partir de los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo de las fases sintetizadas $\text{LiM}_{0.5}\text{PS}_3$, se puede observar que la distancia interlaminar 001 varía levemente con respecto a las matrices MPS_3 . Lo anterior producto de una hidratación parcial de la fase por la humedad ambiente. Las fases totalmente hidratadas muestran un aumento en la distancia interlaminar de aproximadamente 6 Å con respecto de las matrices originales, por lo que es posible concluir que el Li se encuentra en la interlámينا, lo que hace posible la posterior intercalación del polímero oxido de polietileno, el cual compleja a los átomos de Li con sus oxígenos de forma similar a un éter corona.

Los difractogramas de las matrices intercaladas con POE muestran un corrimiento de la reflexión 001 a bajos valores de 2θ , correspondiendo a un aumento del espaciamiento interplanar de aproximadamente 8 Å con respecto a la matriz original (Figura III.40). Sin embargo, la reacción no es completa ya que aparecen picos en el difractograma que corresponden a la matrices puras.

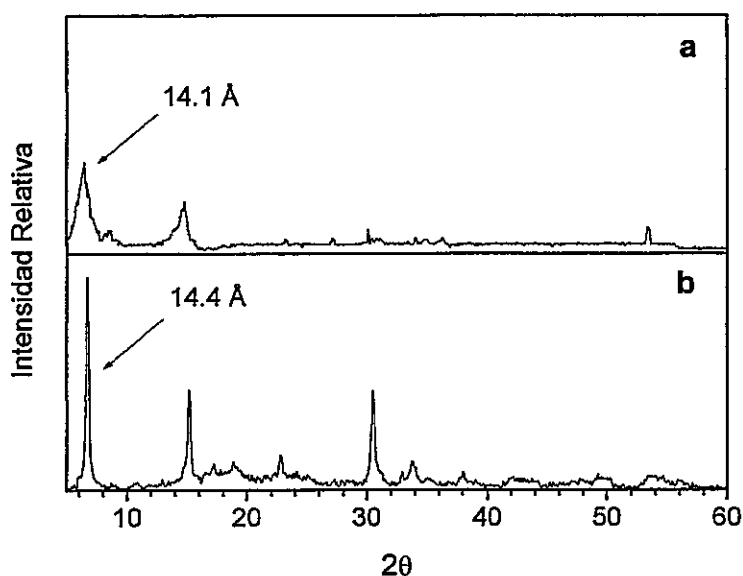


Figura III.40 Patrones de difracción de rayos X para:

- a) (a) $\text{Li}_{0.94}(\text{H}_2\text{O})_{0.92}(\text{POE})_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3$
- b) (b) $\text{Li}_{0.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.77}(\text{POE})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$.

IV.5.3.3 Análisis vibracional (FTIR)

El espectro infrarrojo de los compuestos de intercalación $\text{LiM}_{0.5}\text{PS}_3(\text{POE})_x$ ($M = \text{Ni}, \text{Fe}$) muestra algunas bandas típicas asociadas a los grupos $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (tabla III.19) y además dos bandas que se ubican a 605 y 555 cm^{-1} que corresponden al típico desdoblamiento del stretching asimétrico $\nu(\text{PS}_3)$ que aparece a 568 y 569 cm^{-1} en las fases NiPS_3 y FePS_3 respectivamente. Este desdoblamiento indica la distorsión del espacio octaédrico P_2S_6 (figura III.41). Las bandas en la zona de los 1500-800 cm^{-1} corresponden al polímero, pero no se encuentran muy bien definidas en los compuestos intercalados. La ausencia de la banda característica de la vibración trans $\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$ (presente en la conformación zigzag del polímero) es indicativa de una conformación helicoidal para el POE [18].

Tabla III.19 Asignación de las bandas en el infrarrojo para

a) POE puro.

b) $\text{Li}_{0.94}(\text{H}_2\text{O})_{0.92}(\text{POE})_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3$,

c) $\text{Li}_{0.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.77}(\text{POE})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$

a Frecuencia (cm^{-1})	b Frecuencia (cm^{-1})	c Frecuencia (cm^{-1})	Asignación. [78]
1468	1474	1491	CH_2
1343	-	-	CH_2
1281	1298	1298	CH_2
1242	1242	1242	CH_2
1111	1105	1111	C-O
876	876	876	CH_2

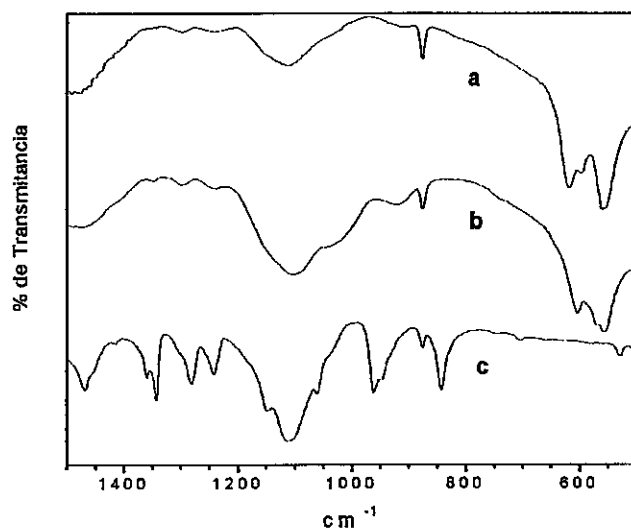


Figura III.41 Espectro infrarrojo para el compuesto

- (a) $\text{Li}_{0.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.77}(\text{POE})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$
- (b) $\text{Li}_{0.94}(\text{H}_2\text{O})_{0.92}(\text{POE})_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3$
- (c) POE.

III.5.4 Caracterización de los compuestos de intercalación con óxido de polietileno (POE)

III.5.4.1 Conductividad

Las medidas de impedancia son obtenidas en el rango de 0.1 Hz hasta 10 MHz. Para el composito $\text{Li}_{0.94}(\text{H}_2\text{O})_{0.92}(\text{POE})_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3$ se observa un típico arco de impedancia el que se asocia a un proceso de transporte intergranular [5], seguido por un elemento de fase constante como se observa en la figura III.42a. El composito $\text{Li}_{0.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.77}(\text{POE})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$ presenta dos arcos, el primero de ellos (figura III.39c) se asocia con un proceso de transporte intragranular (alta frecuencia) y el segundo (figura III.42b) es asociado a un fenómeno controlado por la interfase muestra/electrodo.

La conductividad calculada a partir de la extrapolación del semicírculo en el eje real cuando el eje imaginario es 0 se denomina σ_{ca} , la conductividad calculada por el método directo se denomina (σ_{cc}). Para el caso del composito $\text{Li}_{0.94}(\text{H}_2\text{O})_{0.92}(\text{POE})_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3$ los valores medidos de σ_{ca} ($2.3 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) y σ_{cc} (2.8×10^{-6}) son del mismo orden de magnitud; sin embargo, en el caso del composito $\text{Li}_{0.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.77}(\text{POE})_{0.63}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$ los valores medidos son σ_{ca} ($1.8 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) y σ_{cc} (1.4×10^{-5}). Las medidas de conductividad realizadas por el método de corriente alterna σ_{ca} no permiten determinar la contribución iónica al fenómeno de conductividad; sin embargo se puede establecer que no existen fenómenos de polarización entre la muestra y el electrodo.

Las medidas de impedancia v/s frecuencia en los compositos sintetizados presentan un típico arco como se observa en la figura III.42

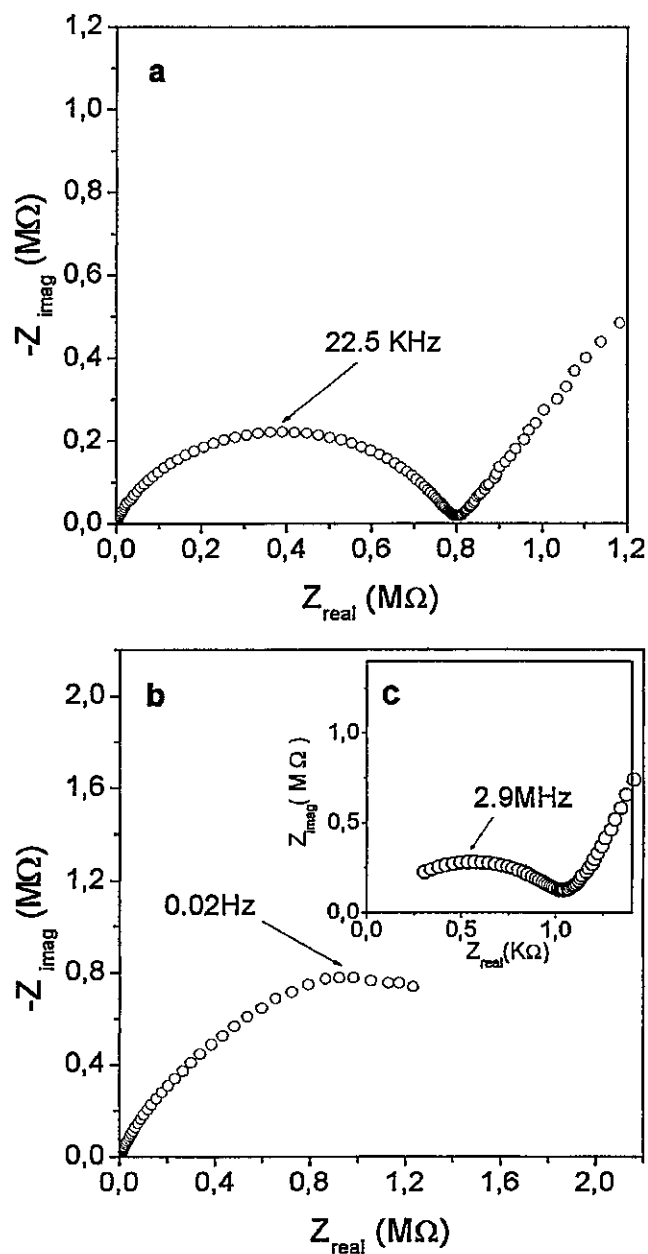


Figura III.42 Diagrama de Nyquist para los compositos

- a) $Li_{0.94}(H_2O)_{0.92}(POE)_{0.94}Fe_{0.48}PS_3$
- b) $Li_{0.96}(H_2O)_{0.77}(POE)_{0.63}Ni_{0.48}PS_3$ baja frecuencia
- c) $Li_{0.96}(H_2O)_{0.77}(POE)_{0.63}Ni_{0.48}PS_3$ alta frecuencia

CAPITULO IV

IV.1 Calculo de la estructura electrónica para las fases puras MPX_3

IV.1 CALCULO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA PARA LAS FASES PURAS MPX_3 ($M = Mn, Cd, Fe, Ni$; $X = S, Se$)

Con el fin de obtener información respecto a la baja reactividad presentada por las fases de selenio frente al proceso de intercalación se calculó la estructura electrónica para las fases puras.

El calculo de las estructuras electrónicas se realizó mediante el método de Hückel Extendido (EH) con el programa YAehMOP [79]. El modelo molecular usado fue construido considerando los datos estructurales disponibles en literatura, obtenidos a partir de estudios de difracción de rayos X (tabla IV.1) [22,80].

Existen dos estructuras tipo, la primera de ellas corresponde a la fase $FePS_3$ la cual posee una estructura cristalina monoclinica con un grupo espacial $C2/m$; la segunda corresponde a la fase $FePSe_3$ con una estructura cristalina trigonal y un grupo espacial $R3$. (Tabla IV.1 y IV.2). Las posiciones atómicas se muestran en la tabla IV.3 [22, 80].

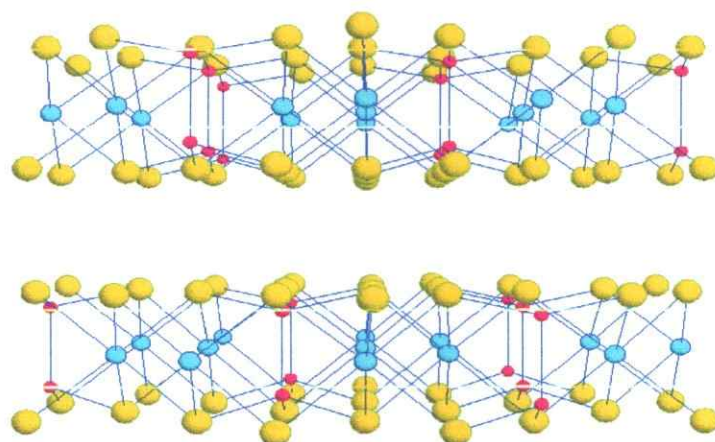


Figura IV.1 Estructura cristalina para la fase FePS_3

Tabla IV.1 Parámetros de red para las fases monoclinicas tipo FePS_3

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
FePS_3	5.93	10.28	6.72	107.1
MnPS_3	6.07	10.55	6.80	107.1
CdPS_3	6.17	10.67	6.82	107.1
NiPS_3	5.83	10.10	6.63	106.9
NiPSe_3	6.16	10.66	6.86	107.1

Tabla IV.2 Parámetros de red para las fases rombohedralicas tipo FePSe_3

Fase	a_h (Å)	c_h (Å)	a_{rh} (Å)	α (°)
FePSe_3	6.265	19.80	7.526	49.2
MnPSe_3	6.380	19.19	7.380	51.2
CdPSe_3	6.490	19.81	7.528	49.2

Tabla IV.3 Posiciones atómicas para las fase FePS_3 y FePSe_3

FePS_3	x	y	z
Fe	0.0	0.3328	0.0
P	0.0571	0.0	0.1708
S1	0.7508	0.0	0.2474
S2	0.2481	0.1659	0.2479
FePSe_3			
Fe1	0.0	0.0	0.1658
Fe2	0.0	0.0	-0.1687
P1	0.0	0.0	0.4437
P2	0.0	0.0	-0.4431
Se1	0.3315	-0.0030	0.08000
Se2	-0.3449	-0.0272	-0.0854

El análisis de las densidades de estado (DOS) nos permite obtener un esquema simplificado de los niveles de energía que permiten describir la estructura electrónica de las fases MPX_3 . A partir de las densidades de estado se observa que en el caso de las fases de azufre la distancia entre la banda de valencia y la banda de conductividad es de aproximadamente 1.3 eV, sin embargo en el caso de las fases de selenio esta distancia es aproximadamente de 2.4 eV.

La población de solapamientos orbitales (COOP) Figuras (5.1 - 5.4 APENDICE 5) para el enlace M-X (M = Mn, Fe ; X = S, Se) nos muestra que, el nivel aceptor en las fases de selenio presenta un carácter antienlazante que es aproximadamente el doble que el considerado para las fases de azufre. Además el nivel aceptor en las fases de selenio se encuentra separado por una barrera de energía mayor que en el caso de las fases de azufre, lo cual también se observa en la densidad de estados.

Lo anterior está de acuerdo con la baja reactividad presentada por las fases de selenio, ya que el nivel aceptor al presentar un carácter antienlazante, genera una situación poco estable energéticamente al recibir densidad de carga, producto de la inserción de una especie huésped por la vía de una transferencia electrónica. Las densidades de estado calculadas previamente y reportadas en literatura [81-89], utilizan como modelo de cálculo fragmentos moleculares. El cálculo realizado en esta tesis utiliza como base el sólido extendido; sin embargo los resultados coinciden con los ya informados.

Las densidades de estado (figuras 5.5 - 5.28 APENDICE 5) permiten construir el esquema de bandas simplificado para las fases MPX_3 que se muestra en la figura IV.2

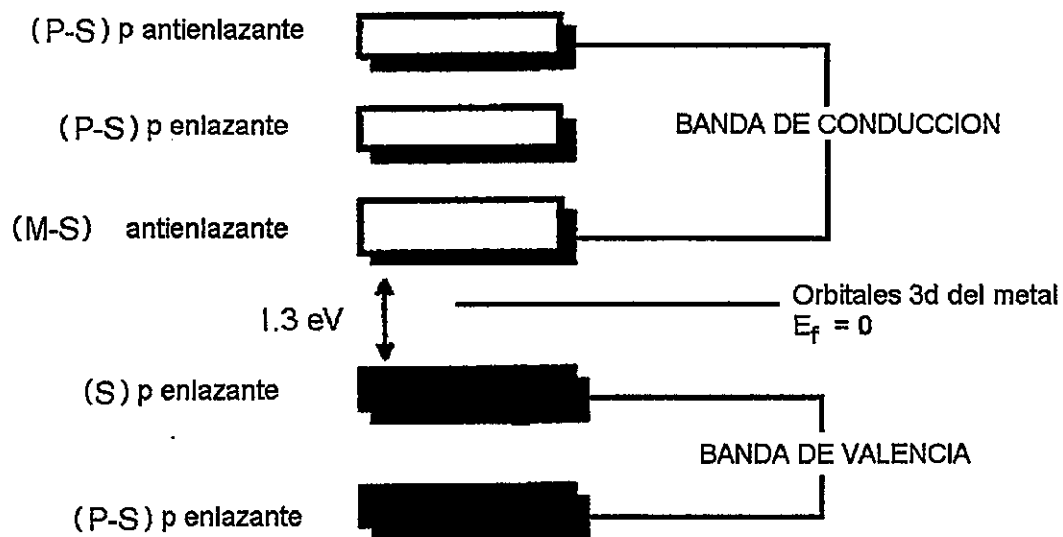


Figura IV.2a Esquema de bandas simplificado para las fases MPS_3

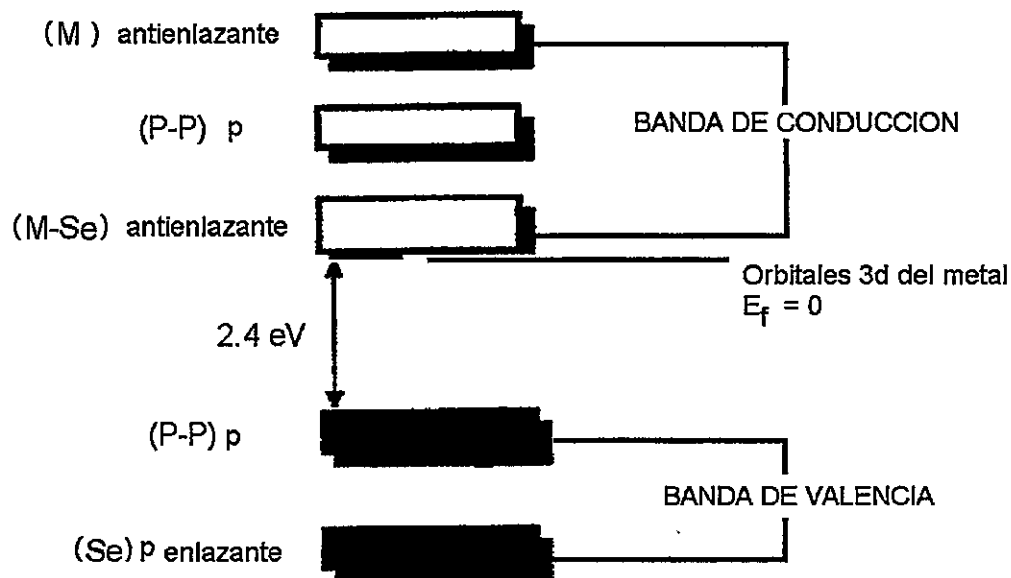


Figura IV.2b Esquema de bandas simplificado para las fases $MPSe_3$

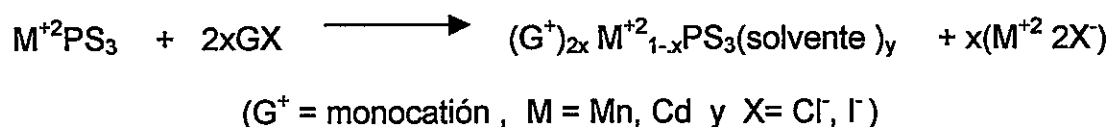
DISCUSIÓN GENERAL

Los calcógenofosfatos de metales de transición MPX_3 en donde M corresponde a un metal de transición en un estado de oxidación +2 y $X = S, Se$, corresponden a una familia de compuestos laminares que están relacionados en cuanto a reactividad y estructura con los dicalcogenuros de metales de transición MX_2 . Por un lado, es sabido que las matrices MPX_3 reaccionan al igual que los dicalcogenuros con especies electrón-donoras (cobaltoceno, $n-BuLi$) por un proceso de transferencia electrónica, pero además presentan un inusual mecanismo de intercalación por transferencia catiónica, que consiste en la remoción de iones metálicos de la red para balancear la carga de un huésped catiónico (G^+), formando especies del tipo $M_{1-x}PS_3[G]_{2x}(H_2O)_y$. Este inusual tipo de mecanismo ha sido observado solamente en este tipo de matrices.

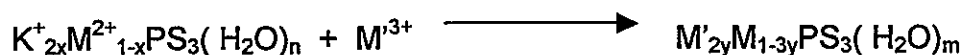
De acuerdo a los resultados experimentales presentados en esta tesis y los ya reportados en literatura, solo las fases $NiPS_3$ y $FePS_3$ presentan un comportamiento similar al presentado por los dicalcogenuros de metales de transición MX_2 ($M = Mo, Ti$; $X = S$). Un ejemplo de lo anterior, es la intercalación de Na^+ a través de un proceso de transferencia electrónica usando Na_2S como agente reductor. Las fases $MnPS_3$ y $CdPS_3$ solo son activas frente a la intercalación de cationes monovalentes como es el caso de K^+ a través de un proceso de transferencia catiónica.

Sin embargo, a pesar de que es posible intercalar cationes monovalentes en las fases MPS_3 a través de un proceso de transferencia catiónica, en la literatura no se ha informado la intercalación de especies trivalentes por esta vía. Durante el desarrollo de esta tesis se probó la intercalación directa de cationes trivalentes en las matrices MPX_3 en particular con las sales hidratadas de los cationes Al^{+3} , In^{+3} y Ga^{+3} sin obtener resultados positivos. Los cationes trivalentes Al^{+3} , In^{+3} , Ga^{+3} , fueron insertados en las matrices MPX_3 ($M = Mn, Cd$) en un proceso en dos etapas.

La ecuación general que da cuenta del proceso de intercalación de cationes monovalentes por la vía de la transferencia catiónica se muestra a continuación



Este proceso fue usado para intercalar K^+ en una primera etapa, para luego en una segunda etapa usando un proceso de intercambio iónico insertar los iones trivalentes de acuerdo al siguiente proceso:



A pesar de conocer parcialmente el tipo de comportamiento que presentan estas fases frente a la intercalación, no es claro el porque se

presentan este tipo de diferencias en la reactividad. Una buena aproximación se obtiene tomando en cuenta la configuración electrónica y los factores térmicos asociados con la serie MPS_3 [94] que se muestra a continuación.

Metal	Mn	Fe	Ni	Cd
$B_{eq} (\text{Å}^2)$	1.22	1.11	0.75	1.74
Configuración electrónica	d^5	d^6	d^8	d^{10}

En la cual se observa que los sistemas con configuraciones del tipo d^5 y d^{10} (Mn y Cd respectivamente) poseen un valor alto de factor térmico, los que son asociados a una fácil remoción de especies catiónicas en sistemas cristalinos [29]. Por otro lado estas configuraciones electrónicas de capa semillena y llena no presentan estabilización por campo cristalino. En la fase $NiPS_3$ el átomo de níquel presenta estabilización por campo cristalino y el valor mas bajo de factor térmico, las reacciones de intercalación de esta fase son por la vía de la transferencia electrónica. La reactividad de las fases MPS_3 puede ser explicada postulando que la formación de la especie iónica $M_2^{+2} P_2S_6^{-4}$ se ve favorecida en aquellas especies que no poseen estabilización por campo cristalino y que además poseen un alto valor de factor térmico, de este modo en el proceso de intercalación de una especie huésped catiónica en un solvente polar (H_2O , etanol) se produce una microdisolución del material para posteriormente formar el compuesto de intercalación.

Las fases MnPS_3 y CdPS_3 , de acuerdo con lo anterior, tendrían el mayor carácter iónico presentando en sus reacciones de intercalación un proceso de transferencia catiónica. Las fases NiPS_3 y FePS_3 son las fases con un mayor carácter covalente, es decir no formarían la sal $\text{M}_2^{+2} \text{P}_2\text{S}_6^{-4}$, por lo que presentan un proceso de transferencia electrónica similar al que ocurre con los dicalcogenuros de metales de transición.

Las fases de selenio se mostraron inertes al proceso de intercalación con los reactivos propuestos en esta tesis, sin embargo en literatura se reporta la intercalación de litio en las fases FePSe_3 y MnPSe_3 (es importante destacar que Litio no se intercala en la fase MnPS_3). Lo cual muestra que al menos estas fases son activas a la intercalación por la vía de la transferencia electrónica.

Para el caso de las fases de selenio no existen datos reportados de factores térmicos, y a pesar de que las configuraciones electrónicas son similares a las fases tiofosfatos MPS_3 , la reactividad frente al proceso de intercalación es completamente diferente, particularmente en el caso de las fases MnPSe_3 y CdPSe_3 , en donde el proceso de transferencia catiónica no está presente y la transferencia electrónica es muy restringida o casi nula.

Para dar cuenta de este fenómeno se analizaron las estructuras electrónicas de las fases MPX_3 . Se logró establecer que las fases de selenio comparadas con las fases de azufre presentan una mayor diferencia de energía entre el nivel dador y el aceptor, y por otro lado un nivel aceptor con un mayor grado de carácter antienlazante, lo que implica que el proceso de transferencia electrónica (donación de electrones por parte del huésped a la

banda de conductividad) sea poco estable energéticamente, lo que explicaría la baja reactividad de las fases $MPSe_3$ frente al proceso de intercalación.

Un punto importante dentro de las reacciones de intercalación tiene que ver con la ubicación que ocupa el huésped en la red, ya que las propiedades físicas dependen de manera directa de esta situación. Las fases aquí estudiadas son fases semiconductoras con bajos valores de conductividad ($\sim 10^{-6} - 10^{-9} \Omega^{-1}cm^{-1}$) y antiferromagnéticas, con excepción de las fases de cadmio que son diamagnéticas.

Los cationes monovalentes insertados (K^+ , Na^+), poseen una esfera de solvatación que genera un aumento de aproximadamente 3 Å en la distancia interlaminar y ocupan posiciones en la interlámina del material. Sin embargo, la incorporación de K^+ en la interlámina trae como consecuencia la pérdida de cationes M^{+2} de la intralámina, por lo que se observa un leve aumento de la conductividad iónica producto de la migración de iones monovalentes en la interlámina. Por otro lado la pérdida de cationes M^{+2} desde la intralámina produce la creación de defectos en la red, y por lo tanto una pérdida de las interacciones magnéticas, lo que se traduce en una pérdida del carácter antiferromagnético de las fases originales.

Los cationes trivalentes debido a su tamaño y carga poseen una gran esfera de coordinación particularmente Al^{+3} que existe como el catión hexahidratado $Al(H_2O)_6^{+3}$ por lo que en una primera etapa reemplazan a los cationes monovalentes (K^+ , Na^+) en un proceso de intercambio iónico y en una

segunda etapa el catión trivalente ocupa parcialmente las vacancias generadas en la intralámina originadas por la salida del metal M^{+2} . La inserción de cationes trivalentes trae como consecuencia una disminución en la conductividad del material. Esto se explica porque los cationes trivalentes poseen una muy pobre migración iónica, debido a la fuerte interacción electrostática que estas especies tienen con la estructura cristalina del material. Se observa que las propiedades magnéticas no varían significativamente con respecto a la fase intercalada con potasio, esto debido a que los cationes trivalentes Al^{+3} , In^{+3} , Ga^{+3} no poseen estructura magnética.

Tomando en cuenta la evidencia experimental, los datos de DRX como de FTIR no evidencian cambios con respecto a las fases originales, se puede proponer que los cationes trivalentes In^{+3} y Ga^{+3} se encuentran ubicados en la intralámina del material sustituyendo las posiciones dejadas por los cationes M^{+2} , aunque en el caso particular de Al^{+3} debido a un anormal ensanchamiento del stretching asimétrico PS_3 se puede postular que el catión Al^{+3} se encuentra ubicado mayoritariamente en la intralámina del material y una fracción minoritaria se encuentra en la interlámina.

Las medidas de fotorespuesta de las fases MPX_3 a pesar de no haber sido realizadas con luz monocromática, sirven para comparar la cantidad de defectos creados en el material. Las fases intercaladas con cationes, comparadas con las fases puras, presentan una mayor cantidad de vacancias, lo que está en buen acuerdo con la disminución en la conductividad, ya que estas vacancias pueden actuar como centros de recombinación o trampas. Por

otra parte, estas medidas en conjunto con los cálculos de estructura electrónica permiten proponer que la exposición de las muestras a la luz causa la generación de huecos libres en el orbital híbrido de la banda de valencia P-S $3p_x p_y$ y electrones en los estados $3d e_g$ del metal. La banda $3p_z$ del átomo de azufre actúa como un centro de recombinación que contiene huecos y electrones.

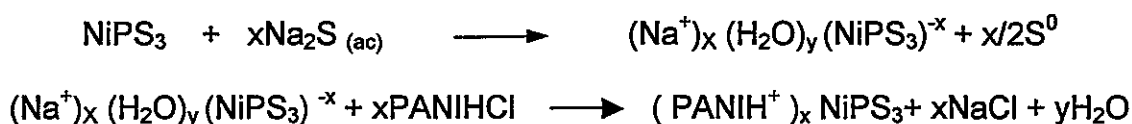
La intercalación de moléculas voluminosas es generalmente desfavorable ya que la deformación de las laminas del material esta asociada a una alta energía de activación, por lo que la síntesis de compositos está limitada a la incorporación de una especie huésped catiónica en la interlámina del material, que de manera imprescindible debe dejar una separación interlaminar que permita llevar a cabo un intercambio iónico entre el catión intercalado y la especie huésped deseada.

Debido a lo anterior, no es posible usar litio tanto en la fase NiPS_3 como en las fases de selenio, ya que a pesar de que el litio intercalado tiene carácter iónico (Apéndice 1) la esfera de solvatación no da una distancia interlaminar apropiada para el intercambio por otro huésped mas voluminoso. Por este motivo, en las fases MnPS_3 y CdPS_3 el huésped mas apropiado es el catión K^+ y en la fase NiPS_3 el catión Na^+ intercalado por un proceso de transferencia electrónica. En el caso de las fases de selenio ninguno de los huéspedes propuestos resultó activo frente al proceso de transferencia electrónica y lamentablemente el único huésped conocido (Li^+) no permite insertar especies huésped de mayor volumen.

La intercalación de polímeros, debido al gran tamaño que poseen, no es posible en un proceso de transferencia catiónica ni electrónica en un solo paso, por lo que se realizó este proceso al igual que para los cationes trivalentes en un proceso en dos etapas, es decir, primero se debe intercalar un catión monovalente para producir el ensanchamiento del espacio interlamina y luego por un proceso de intercambio iónico reemplazar el catión por la forma iónica del polímero.

La polianilina en su forma protonada (PANIH^+), fue intercalada como ya se había mencionado, intercalando K^+ en las fases MnPS_3 y CdPS_3 y Na^+ en NiPS_3 , para luego en una segunda etapa realizar un intercambio iónico entre el catión monovalente y el polímero.

La reacción que da cuenta del proceso de intercalación de PANI en la fase NiPS_3 se describe como sigue:



La intercalación de estas especies trae como consecuencia principal un aumento en los valores de conductividad. En el caso del compuesto $(\text{PANI})_{0.38}\text{NiP}_{0.9}\text{S}_3$ este aumento es de 10.000 veces respecto de la fase original. Lo anterior se debe a que las matrices MPS_3 son semiconductores y

poseen muy bajos valores de conductividad ($\sim 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) por lo que son muy sensibles a la incorporación de especies conductoras.

La intercalación de POE en las fases NiPS_3 y FePS_3 no se pudo realizar por el procedimiento descrito para los dicalcogenuros de metales de transición, ya que como se menciona anteriormente el litio intercalado a través de una reacción con $n\text{-BuLi}$ debiera aumentar la distancia interlaminar a partir de una reacción topotáctica como ocurre con las especies MX_2 . Sin embargo, en el caso de la intercalación de litio con NiPS_3 este proceso no ocurre, debido a que el litio queda con carácter iónico y no reacciona en presencia de agua por lo que no es posible desfoliar la matriz. La ionicidad calculada para litio intercalado en NiPS_3 a partir de los cálculos de EH es mucho mayor que la calculada para complejo LiTiS_2 . En el primer caso la ionicidad es cercana a un 92% en contraste con el 80% calculado para LiTiS_2 . De acuerdo con lo anterior, el litio intercalado en la fase NiPS_3 cede un 92 % de su carga a la matriz que se distribuye entre los átomos de azufre, fósforo y el metal, a diferencia de LiTiS_2 en que la densidad de carga solo se distribuye en el metal. Esto ayuda a explicar porque parte de la densidad de carga transferida no retorna al Li. Este resultado está de acuerdo con los resultados experimentales reportados de NMR que indican que los átomos de litio se encuentran casi totalmente iónicos en el sistema LiNiPS_3 .

Sin embargo, a partir de reacciones de sustitución de tipo heterocarga en las fases MPS_3 , se logró una ruta sintética diferente a las ya conocidas y se

obtuvo las fases $\text{Li}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{PS}_3$ y $\text{Li}_{0.94}\text{Fe}_{0.48}\text{PS}_3$. A partir de este resultado se probó la intercalación de POE, obteniéndose dos nuevos compositos híbridos organo-inorgánicos.

La intercalación de este tipo de polímeros genera un aumento en la conductividad de alrededor de 100 veces con respecto a las fases originales. Esto debido a la contribución a la conductividad que presenta la formación de la sal Li-POE en donde el litio se encuentra complejado a través de la interacción con los oxígenos del POE. Es importante hacer notar que en la literatura existente hasta el momento no existen informes de polímeros intercalados en las fases de NiPS_3 y FePS_3 .

CONCLUSIONES

Las reacciones de intercalación por la vía de transferencia catiónica son posibles en aquellas fases que poseen un alto carácter iónico, como es el caso de las fases MnPS_3 y CdPS_3 en donde es posible formar especies del tipo $\text{M}_2^{+2} (\text{P}_2\text{S}_6)^{-4}$ lo que hace posible la reacción con sales de metales alcalinos. En compuestos con un mayor carácter covalente como es el caso de la fase NiPS_3 solo ha sido posible llevar a cabo reacciones por transferencia electrónica con un reductor fuerte como es el Na_2S .

Se esperaba que las matrices de selenio reaccionarían por un proceso de transferencia electrónica para formar compuestos de intercalación. Sin embargo, los resultados experimentales y los cálculos teóricos mostraron que estas fases tienen un fuerte carácter covalente por lo que resultaron ser extremadamente poco reactivas frente a la intercalación química.

Es posible sintetizar nuevos compuestos de intercalación a partir de reacciones en dos pasos. En una primera etapa se inserta un catión monovalente hidratado tanto por la vía de la transferencia catiónica como de la transferencia electrónica, seguida de una segunda etapa que corresponde a un intercambio iónico.

El análisis de los datos estructurales, vibracionales y propiedades físicas de los compositos sintetizados nos muestran que los huéspedes iónicos monovalentes y los polímeros se intercalan en la interlámina del material. Los

huéspedes catiónicos trivalentes se insertan mayoritariamente en la intralámina.

Todos los materiales sintetizados son activos frente al proceso de conducción activado por luz. De particular interés resultan los que contienen PANI, ya que presentan un notable incremento en la conductividad y en la fotoconductividad.

Los materiales insertados con cationes trivalentes, poseen una mayor cantidad de vacancias en la red, lo que permite que éstas actúen como trampas y centros de recombinación impidiendo un mayor traspaso de portadores de carga desde la banda de valencia a la banda de conductividad, lo que se traduce en una disminución del efecto conductor.

Desde el punto de vista magnético se observan transiciones del tipo antiferromagnético – paramagnético en los materiales con PANI. Sin embargo, la complejidad de los sistemas estudiados en cuanto a la composición y distribución de las especies huésped, no permite obtener información detallada respecto a la contribución de cada especie.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Atwood J.L., Davies J.E.D. Mac Nicol D.D. (eds)
"Inclusión Compounds " Academic Press 1984
- 2 Shollhorn
Angew. Chem. 100, 1446 (1988)
- 3 M.S. Wittingham
Electrochem.Soc. 123, 315 (1976)
- 4 Bruce Peter
"Solid state electrochemistry", Cambridge University Press,
pp 293 (1995)
- 5 R. Clement, O. Garnier and J. Jegoudez
Inorg. Chem., 25, 1404 (1986)
- 6 R. Jakubiak, A. Francis,
J. Phys. Chem, 100,362,(1996)
- 7 R. Clément,A. Léaustic,K. Marney, A. H. Francis
J. Luminescence, 60-61, 355, (1994)
- 8a R. Clément,A. Léaustic,K. Marney, A. H. Francis
J. Phys. Chem, vol 55, No 1, 9, (1994)
- 8b V. Manriquez, A. Galdámez, A. Villanueva, P. Aranda, J. Galván, And E.
Ruiz-Hitzky
Mater. Res. Bull. 34, 5, 673 (1999)
- 9 K. Chao, T, Chang, D. Ho
J. Mater. Chem., 3, 427 (1993)
- 10 H. Nakajima, G. Matsubayashi,
Chem. Lett., 423 (1993)
- 11 Y. Liu, M. Kanatzidis
Inorg. Mater., 7, 1525 (1995)

- 12 Y. Liu, D. Degroot, J. Schlindler, C. Kannewurf, M. Kanatzidis,
J. Soc. Chem. Commun., 593 (1993)
- 13 M. Kanatzidis, C. Wu, H. Marcy, D. Degroot, C. Kannewurf, A. Kostikas,
V. Papaefthymiou
Adv. Mater., 2, 364 (1990)
- 14 M. Kanatzidis, R. Bissessur, D. Degroot, J. Schlindler, R. Kannewurf
Chem Mater., 5, 595 (1993)
- 15 J. Wu, M. Lerner
Chem. Mater., 5, 835 (1993)
- 16 J. Lemmon, M. Lerner
Chem. Mater., 6, 207 (1994)
- 17 J. Lemmon, M. Lerner
Solid State Commun., 94, 533, (1995)
- 18 L. Nazar, H. Wu, W. Power
J. Mater. Chem., 5, 1985 (1995)
- 19 Lagadic, A. Leautic, R. Clement
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1396 (1992)
- 20 W. Klingen, G. Eulenberger and H. Hahn
Naturwiss., 55, 229 (1968)
- 21 W. Klingen, R. Ott and H. Hahn
Z. Anorg. Allg. Chem., 396, 271 (1973)
- 22 W. Klingen, G. Eulenberger and H. Hahn
Z. Anorg. Allg. Chem., 401, 97 (1973)
- 23 J. P. Audiere, R. Clement, Y. Mathey and Mazieres
Physica 99B, 133 (1980)
- 24 M. C. Friedel,
Bull. Soc. Chim. Fr, 13, 115 (1985)
- 25 R. Brec, G. Ouvrard, A. Lousy, J. Rouxel,
Ann, Chim, Fr., 5, 499, (1980)

- 26 H. Hahn, W. Klingen,
Naturwiss, 52,494,(1965)
- 27 B.E. Taylor, J. Steger and A. Wold
J. Solid State Chem., 7, 461 (1973)
- 28 C. Bertheir, Y. Chabre and M. Minier,
Solid State Comm.,28, 327 (1978)
- 29 R. Brec,
Solid State Ionics, 22, 3-30, (1986)
- 30 K. Ichimura, M. Sano
Synthetic Metals, 45, 203 (1991)
- 31 A Camabuci, V. Grasso and L. Silipigni
J. Appl. Phys. 90,9, 4526 (2001)
- 32 G. Giunta, V. Grasso, F. Neri, L. Silipigni
Physical Review B, 50,12, 8189 (1994)
- 33 T. Miyazaki, S. Matsuzaki, M. Sano
Solid State Comm., 85,11, 949 (1993)
- 34 R. Brec, D. M. Schleich, G. Ouvrard, A. Louisy and J. Rouxel.
Inorg. Chem. 18, 1814 (1979)
- 35 P.G. Bruce, F. Krok, J. Nowinski, V. Gibson and T. Tavalloli
J. Mater. Chem., 1, 705 (1991)
- 36 D. Murphy, S. Sunshine, S. Zahurak,
NATO ASI ser., Ser.B, 172, 173 (1987)
- 37 R. Clement, W. Davies, K. Ford, M. Green
Inorg. Chem., 17, 2754 (1978)
- 38 D. Bruce, D. O'hare
"Inorganic Materials", John Wiley & sons, pp 179 (1992)
- 39 A. Bhowmick, S. Ganguli, M. Bhattacharya
Physical Review B, 49,8, 5549(1994)

- 40 G. Giunta, V. Grasso, F. Neri, L. Silipigni
Physical Review B, 50,12, 8189 (1994)
- 41 S.Otani, M. Shimada, F. Kanamaru , M. Koizumi
Inorg. Chem. 19, 1249 (1980)
- 42 A Bhowmick, S. Ganguli, M. Battacharya
Physica B. 266, 340 (1999)
- 43 R. Clément, M. Doeuff, C. Gledel
Journal de Chimie Physique, 85, 11-12, 1053 (1988)
- 44 R. Clement.
J. C. S. Chem. Comm., 647 (1980)
- 45 I. Lagadic, A. Leautic and R. Clement
J.C. S. Chem. Comm., 1396 (1992)
- 46 D.S. Glueck, A.R. Brough, P. Mountford and M.L.H. Green
Inorg. Chem., 32, 1893 (1993)
- 47 C. Oriakhi, M. Lerner
Chem. Mater, 8, 2016, (1996)
- 48 P.G. Lacroix, R. Clément, K. Nakatani, J. Zyss, I. Ledoux.
Science, 263, 658 (1994)
- 49 O. Poizat, C. Souriseau, Y. Mathey, 3257, (1984)
- 50 D. Bruce, D. O'hare
"Inorganic Materials", John Wiley & sons, pp 180 (1992)
- 51 E. Ruiz-Hitzky,
Adv. Mater., 5, 334 (1993)
- 52 D. Vaughan, R. Lussier
"Proc. 5th Int. Conf. On Zeolites "
Pp. 94 Ed. L.V.C Rees Heyden, (1980)
- 53 L. Nazar, A. Jacobson
J. Chem . Soc. Chem. Commun . 570 (1986)

- 54 T. Kerr, H. Wu, L Nazar
Chem Mater. 8, 2005 (1996)
- 55 S. Price, D. O'Hare, R. Francis, A. Fogg, S. O'Brien
Chem. Commun, 2453 (1996)
- 56 J. Qin, C. Yang, K. Yakushi, Y. Nakazawa, K. Ichimura
Solid. State. Comm, vol 100, No 6, 427, (1996)
- 57 A.Léaustic, J. P. Audiére, D. Cointereau, R. Clément
Chem. Mater, 8, 1954-1961, (1996)
- 58 R. Clément, J. J. Girerd, M. Badarau
Inorg. Chem, 19, 2852, (1980)
- 59 C. Yang, X. Chen, J. Qin, K. Yakushi, Y. Nakazawa and K. Ichimura
J. Solid State Chem 150, 281 (2000)
- 60 S. Bernard, A. Léaustic, E. Rivière, P. Yu and R. Clément
Chem. Mater. 13,3709 (2001)
- 61 C. Yang, J. Qin, K. Yakushi, Y. Nakawaza, K. Ichimura
Synthetic Metals. 102, (1999)
- 62 R. Clément, O. Garnier, J. Jegoudez
Inorg. Chem. 25, 1404 (1986)
- 63 R. Clément, M.L.H Green
J. Chem. Soc, Dalton Trans. 10, 1566 (1979)
- 64 J. P. Audiere, R. Clémet, Y. Mathey, and C. Mazieres
Physica B + C (Amsterdam), 99B+C, 133 (1980)
- 65 E. Manova, C. Severac, A andreev, R. Clément
Journal of Catálisis 169, 503 (1997)
- 66 Grasso, F. Neri. S. Santangelo, L, Silipigni, M Piacentini
J. Phys: Condens. Matter, 1, 3337 (1989)
- 67 P. J. S. Foot, J. Surandi and P. A. Lee
Mater. Res. Bull, 15 189 (1980)
- 68 S. K. Tripathi, A. Kumar
J. Electron Mater, 17, 45 (1988)

- 69 P. A Joy and S. Vasudevan
Physical Review B, 46, 5425 (1992)
- 70 P. Jeevanandam and S. Vasudevan
Journal of Physics - Condensed Matter, 11, 17, 3563 (1999)
- 71 M. Hack, S. Guha, W. den Boer
Physical Review B, 33, 2512 (1986)
- 72 R. Clément, J. Audiere, J. P. Renard
Revue de Chimie Minérale, 19, 560 (1982)
- 73 V. Manríquez, A. Galdámez, J. Ponce, I. Brito, and J. Kasaneva
Mater. Res. Bull. 34, 1, 123 (1999)
- 74 G. Ouvrard, E. Prouzet, R. Brec, S. Benazeth and H. Dexpert,
Physica B., 58, 523 (1989)
- 75 T. A. Kerr, H. Wu, and L. F. Nazar
Chem. Mater. 8, 2005 (1996)
- 76 S. Chem and H. T. Lee
Synthetic Metals, 47, 233 (1992)
- 77 S. Quillard, G. Lourarn, J. Buisson, And S. Lefrant
Synthetic Metals, 49, 525 (1992)
- 78 Y. Mathey, R. Clément, C. Sourisseau y G. Lucazeu
Inorg. Chem., 19, 2773 (1980)
- 79 G.A. Landrum, Yet Another Extender Hückel Molecular Orbital Package
(YAeHMOP); Cornell University (1997)
- 80 G. Ouvrard, R. Brec and J. Rouxel,
Mat. Res. Bull., 20, 1181 (1985)
- 81 V. Zhukov. F. Boucher. P Alemany, M. Evain and S . Alvarez
Inorg. Chem. 34, 1159 (1995)
- 82 F. S Khumalo and H. P. Hughes
Physical Review B, 23, 5375 (1981)
- 83 N. Kurita and K. Nakao
J. Phys. Soc. Japan, 58, 2, 610 (1989)

- 84 V. Zhukov, S. Alvarez and D. Nokinov
J. Phys. Chem. Solids, 57, 5, 647 (1996)
- 85 H. Mercier, Y. Mathey and E. Canadell
Inorg. Chem, 26, 963 (1987)
- 86 C. Sugiura, A. Kamata, and S. Nakai
J. Phys. Soc. Japan, 65, 7, 2152 (1996)
- 87 V. Grasso, F. Neri, S. Santangelo, and L. Silipigni
Physical Review B, 37, 9, 4419 (1988)
- 88 M. H. Whangbo, R. Brec, G. Ouvrard and J. Rouxel
Inorg. Chem, 24, 2459 (1985)
- 89 F. Mendizabal, R. Contreras, and A. Aizman,
Journal of Molecular Structure (Theochem),. 335,161 (1995)
- 90 R. Ramirez and M.C. Böhm,
Int. J. Quantum. Chem., 30, 391 (1986)
- 91 R. Ramirez and M.C. Böhm, Int.
J. Quantum. Chem., 34, 571 (1988)
- 92 F. Mendizabal, R. Contreras, and A. Aizman,
Journal of Molecular Structure (Theochem), 9, 3011 (1997)
- 93 C. Berthier, Y. Chabre, M. Minier,
Solid State Comm., 28, 327 (1978)
- 94 G. Ouvrard, E. Prouzet, R. Brec, S. Benazeth and H. Dexpert,
Physica B., 58, 523 (1989)
- 95 Tesis doctoral Amarilla J. M.
**“ síntesis y Caracterización de Óxidos Mixtos del grupo V:
Bronces de Litio”.**
Universidad Complutense de Madrid. Madrid
pp 125-126,158-159 (1991)
- 96 Tesis Doctoral Kasaneva, J.,
Barcelona, España (1990)

- 97 Rose, A.
"Concepts in Photoconductivity and Allied Problems Robert E. Krieger Publ. Co. Huntington, N. Y., (1978)
- 98 Bube, R.H
J. Phys. Chem. Solids 1, 234 (1957)
- 99 Mort, J., Troup, A., Morgan, M., Knights, J. C., Lujan, R.,
Phys. Rev. Lett. 45, 1348 (1980)
- 100 Datta, T., Silver, M.
Solid State Commun. 38, 1067 (1981)
- 101 Silver, M., Cohen, L., Adler, D
Phy. Rev B 24, 4855 (1981)
- 102 Tiedje, T., Rose, A
Solid. State Comm. 37, 49 (1981)
- 103 Orenstein, J., Kastner, M
Phys. Rev. Lett. 46, 1421 (1981)
- 104 Smith, G.B., Mckenzie, D.R., Phil.
Mag. B 54, 255 (1986)
- 105 Crandall, R. 5., "Semiconductors and Semimetals"
Vol. 21 B, ed. por J.I. Pankove, 245 (1984)
- 106 Dóhler, G.H.,
Phys. Rev. B 19, 2083 (1979)
- 107 Cohen, M. H., Fritzsche, H. y Ovshinsky, S. R
Phys. Rev. Lett. 22, 1065 (1969)
- 108 Mott, N. F., Davis, E. A.,
Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 2nd Ed. Clarendon Press, Oxford (1979)
- 109 Fritzsche, H., Chen, K.J
Phys. Rev. B 28, 4900 (1983)
- 110 Fritzsche, H., Ibaraki, N
Phil. Mag. B 52, 299 (1985)

- 111 Tiedje, T
Appl. Phys. Lett. 40, 627 (1982)
- 112 Vanier, P.E., Semiconductors and Semimetals
Vol. 21 B. ed. por J. I. Pankove, 329 (1984)

PUBLICACIONES GENERADAS POR ESTA TESIS

“Insertion of trivalent cations in the layered MPS_3 (Mn,Cd) materials “

D. Ruiz-León, V. Manríquez, J. Kasaneva and R.E. Avila
Materials Research Bulletin 37, 981-989 (2002)

“ Intercalation of Polyoxietylene PEO into layered MPS_3 (M=Ni,Fe)”

V.Manríquez, P.Barahona, D. Ruiz-León and R.E. Avila
Materials Research Bulletin(enviado 2002)

“Electron tranfer of lithium in $NiPS_3$ ”

D.Ruiz-León ,Víctor Manríquez, Fernando Mendizabal
Boletín de la Sociedad brasileña de Química (enviado 2003)

APÉNDICE 1 *Calculo de la estructura electrónica para la fase intercalada LiNiPS₃*

Es conocido que especies dadoras de electrones como Li y bases de Lewis, reaccionan con matrices anfitrionas del tipo MX₂ y MPS₃ en un proceso de transferencia electrónica. Sin embargo cuando el Li es intercalado en TiS₂ presenta propiedades químicas diferentes a las observadas cuando el litio se intercala en la matriz NiPS₃. De acuerdo con nuestra experiencia, en el primer caso el Li reacciona en presencia de agua, en el segundo caso no ocurre lo mismo. Lo anterior nos dificultó el proceso de obtención de un precursor para la posible intercalación de especies vía intercambio catiónico en la fase NiPS₃.

Se ha informado un modelo para explicar la transferencia de carga entre Li y TiS₂. Según este modelo el traspaso de carga de Li a TiS₂ no es completo. El átomo de Li retiene un 20% de la densidad electrónica, por lo que presenta un carácter metálico [89].

En el caso de NiPS₃, se han informado cálculos de estructura de banda en un esfuerzo por correlacionar las estructuras electrónicas con las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas [83-87]. Sin embargo, no se ha logrado un modelo satisfactorio que explique los sitios de reducción de la matriz.

Para explicar la reactividad de Li intercalado en NiPS₃ se propuso un modelo, basado en los cálculos de Huckel Extendido y se comparan con las

medidas físicas y químicas informadas, lo que nos permite discutir el cambio de la estructura electrónica de NiPS_3 en presencia de Li.

El modelo usado se construyó considerando los datos estructurales disponibles para esta fase obtenidos por difracción de rayos X (Capítulo IV).

El programa YAeHMOP fue usado para calcular las propiedades electrónicas usando como referencia 90 puntos en la zona de Brillouin [90-91].

Resultados y Discusión

La ionicidad calculada para litio intercalado en NiPS_3 a partir de los cálculos de EH es mucho mayor que la calculada para complejo LiTiS_2 . En el primer caso la ionicidad es cercana a un 92% en contraste con el 80% calculado para LiTiS_2 [92]. Este resultado está de acuerdo con los resultados experimentales reportados de NMR que indican que los átomos de litio se encuentran casi totalmente iónicos en el sistema LiNiPS_3 [93].

La figura 1.1 describe la densidad de estados (DOS) correspondiente al sistema LiNiPS_3 . La DOS para NiPS_3 permanece inalterada después de la intercalación de litio y se puede sistematizar como sigue. El mayor componente orbital para la zona A corresponde a orbitales 3p de los átomos de fósforo y azufre. La zona B está principalmente compuesta por los orbitales 3d del Ni. La zona C está compuesta por los orbitales 3p del fósforo con pequeñas contribuciones del orbital 3d del Ni y 3p del azufre. La zona D se asocia con los orbitales 3s del azufre y 3p del fósforo. Esta distribución de orbitales está en el acuerdo con el modelo propuesto por Sugiura y Nakai [86]. El análisis de

los índices de población de solapamiento para NiPS_3 y LiNiPS_3 (tabla 1.1) confirman que la interacción Li-S tiene un alto carácter iónico. Los otros parámetros se mantienen sin variación bajo el proceso de intercalación.

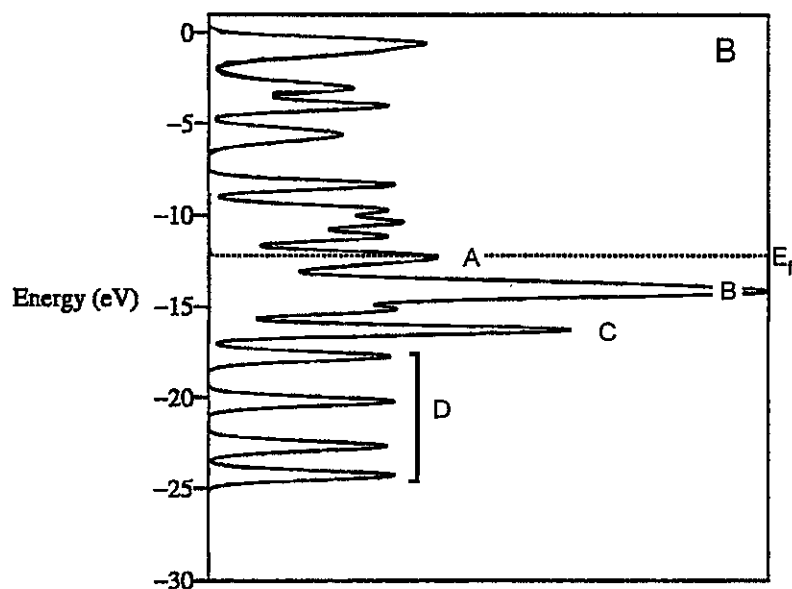


Figura 1.1 Densidad de estados total (DOS) para NiPS_3

Tabla 1.1 Índices de población de solapamientos orbitales

enlace	NiPS_3	NiPS_3/Li
Ni-Ni	0.000	0.000
Ni-S	0.270	0.270
S-P	0.620	0.620
S-Li	-	0.053

El mecanismo de transferencia de carga propuesto para la intercalación de Li en TiS_2 indica que esta se transfiere desde los átomos de Li al metal de transición. En la matriz NiPS_3 , de acuerdo a los datos calculados, la densidad de carga del átomo de Li se transfiere en un 92 % y se redistribuye en los átomos de azufre y fósforo, y solo en una pequeña cantidad en los átomos de Níquel (tabla 1.2). Esto ayuda a explicar porque parte de la densidad de carga transferida no retorna al Li y no presente un carácter metálico. Lo anterior, está en acuerdo con estudios de EXAFS [94] para la intercalación de Li en NiPS_3 , en donde se propone que la intercalación de Li es una mezcla de fases, entre NiPS_3 y una fase completamente reducida de LiNiPS_3 según la ecuación



Tabla 1.2 Cargas atómicas en NiPS_3 y LiNiPS_3

Atomo	NiPS_3	NiPS_3/Li
Ni	0.150	0.134
P	-0.823	-0.840
S	-0.635	-0.657
Li	-	0.924

APÉNDICE 2a *Fundamentos Teóricos de Impedancia Compleja*

El método de espectroscopia de impedancia compleja [95], que usamos en esta tesis para obtener información respecto a los procesos de transporte en los compositos, consiste en la medida de la respuesta de un sistema a la aplicación de una señal eléctrica sinusoidal de pequeña amplitud en un amplio dominio de frecuencias (10^{-3} - 10^6 Hz). La respuesta obtenida consiste en otra señal sinusoidal de igual periodo, pero de distinta amplitud y ángulo de fase. La relación entre ambas señales define totalmente la impedancia (Z) a una frecuencia dada.

La representación cartesiana del vector de impedancia será $Z = Z' + Z''j$, donde j es la parte imaginaria $(-1)^{1/2}$, $Z' = \cos\phi$ y $Z'' = \sin\phi$ y ϕ corresponde al ángulo de la fase.

Para estudiar la variación de la impedancia compleja en función de la frecuencia se hace necesario el estudio de los diagramas de Nyquist, que consisten en la representación gráfica de la parte imaginaria de la impedancia Z'' (eje de las ordenadas) frente a la parte real Z' (eje de las abcisas), para las diferentes frecuencias. A partir de estos diagramas se pueden obtener parámetros electroquímicos de las muestras estudiadas.

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia conviene representar el sistema en estudio mediante un modelo integrado por elementos eléctricos ideales, que describan con gran aproximación el comportamiento de este. El modelo propuesto es el que se conoce como circuito equivalente.

Generalmente en el caso de los sólidos el circuito básico tipo Randles esta constituido por una resistencia (R_1) y un condensador (C_g) en paralelo (figura 2.1b), al cual le corresponde un diagrama de Nyquist como el que se observa en la figura 2.1a.

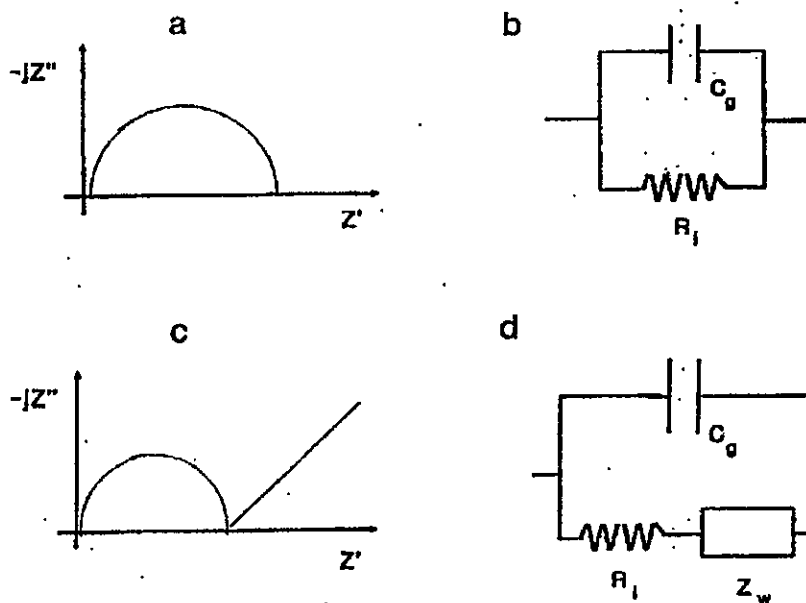


Figura 2.1 Diagrama de Nyquist y circuito equivalente para un circuito tipo Randles (a y b) y modificado con impedancia de Warburg (c y d)

En aquellos diagramas de impedancia que en dominio de las bajas frecuencias aparece una línea recta de pendiente igual a la unidad, el circuito equivalente puede describirse como una modificación del circuito tipo Randles, consistente en la adición de un nuevo componente en serie que se denomina impedancia de Warburg (figura 2.1c - 2.1d), que se asocia generalmente a un proceso de difusión.

Puede demostrarse que en el caso de un circuito tipo Randles, la expresión matemática para la impedancia compleja para la parte real Z' es:

$$Z'(\omega) = R_1 / (1 + \omega^2 \times C_g^2 \times R_1^2)$$

Y para la parte imaginaria Z''

$$Z''(\omega) = (\omega \times C_g \times R_1^2) / (1 + \omega^2 \times C_g^2 \times R_1^2)$$

Donde

ω es la frecuencia

R_1 es la resistencia óhmica del material

C_g es la capacidad del mismo

j es el número imaginario $(-1)^{1/2}$

En general un conductor puede presentar en el diagrama de Nyquist uno, dos o tres arcos (figura 2.2) a las que, como ya se explicó, se le puede asociar una combinación en paralelo de resistencia y condensador. Si la capacidad asociada a un arco presenta una magnitud del orden de 10^{-12} Faradios esta se asocia al transporte intragranular de la señal eléctrica a través del material. Para valores en el rango de $10^{-8} - 10^{-10}$ se asocia a transporte intergranular es decir a las fronteras del grano, si la capacidad es del orden de $\sim 10^{-4}$ Faradios la semicircunferencia se asocia a reacciones electroquímicas entre el material y el electrodo.

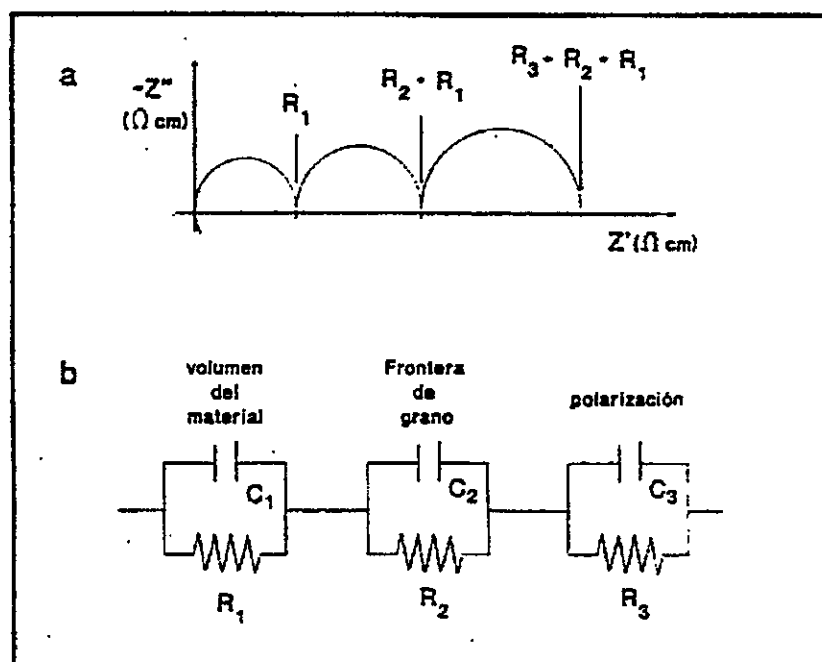


Figura 2.2 Diagrama de Nyquist para un conductor (a) y sus correspondientes circuitos equivalentes (b)

APÉNDICE 2b *Fundamentos Teóricos de Fotoconductividad*

La absorción de la luz por un sólido es un proceso cuántico en el cual los electrones son elevados a niveles de energía superiores. Es común que esto lleve a una mayor conductividad, en particular cuando los electrones son excitados desde estados localizados hasta la banda de conducción, o desde una banda de valencia que está completa, hasta la banda de conducción. Los procesos que producen este fenómeno pueden ser la fotoexcitación, el bombardeo de rayos catódicos o la inyección eléctrica, pero en general las consideraciones se aplican indistintamente a todos ellos, puesto que lo que interesa es el aumento estacionario en las densidades de portadores libres y los tiempos de vida de los mismos, mediante los cuales se determinan dichos aumentos.

En la figura 2.3, se muestra un diagrama esquemático general de densidad de estados, donde la línea continua representa los estados extendidos, es decir aquellos estados en los cuales el electrón puede moverse libremente y los localizados en las colas de las bandas en donde el electrón sólo puede desplazarse a través de un "hopping". La línea punteada representa una distribución continua de niveles de defectos e impurezas [96].

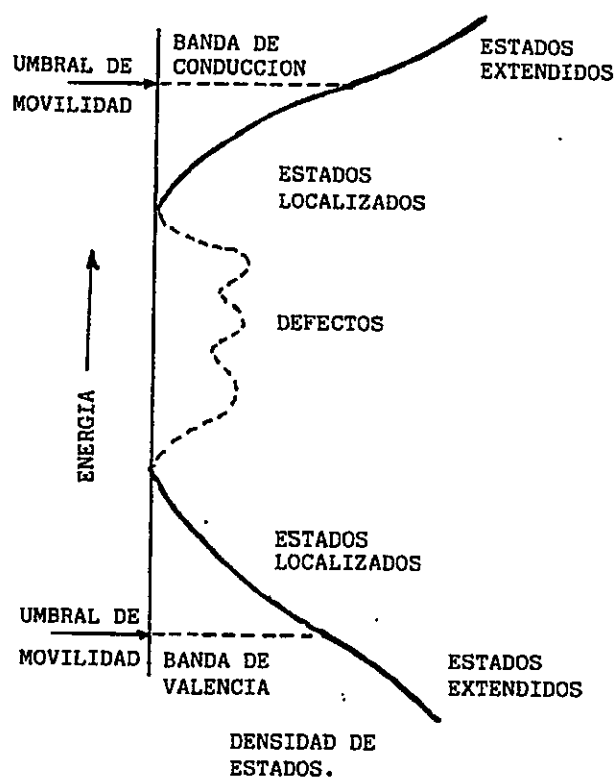


Figura 2.3 Diagrama esquemático de la densidad de estados de un semiconductor

Cuando los electrones son excitados a la banda de conducción desde la banda de valencia del fotoconductor, se generan densidades de electrones y huecos libres. La recombinación directa de estos electrones y huecos, normalmente es un proceso menos probable que su recombinación indirecta por medio de estados de defectos en el gap. Los últimos son generalmente más numerosos y tienen una mayor sección eficaz de captura para los portadores libres. Investigaciones sobre fotoconductividad han mostrado la validez semicuantitativa del modelo de un fotoconductor propuesto por Rose [97]. La esencia de este modelo es la existencia en el fotoconductor de dos tipos

diferentes de centros de recombinación [98].

La fotoconductividad depende en gran medida de la densidad de estados en la banda prohibida. Si la densidad de estados es grande, los electrones fotogenerados no tienen tiempo de ser recogidos en los electrodos, pues su probabilidad de recombinación debido a los defectos es importante. La probabilidad de recombinación disminuye si también lo hace el número de defectos, pues la densidad de estados en el gap disminuye.

En el estudio de la fotoconductividad no suele hacerse diferencias entre materiales monocristalinos, policristalinos o amorfos. En la medida en que los electrones excitados tengan más movilidad que aquellos no excitados, se puede esperar una respuesta fotoconductor y se pueden analizar los resultados en términos de una movilidad real o efectiva de los portadores excitados. Lo que se pretende decir con esto es que la existencia de una estructura de bandas, es decir una banda de valencia, una banda de conducción y una zona prohibida en la cual pueden existir impurezas, se puede obtener a partir de la proximidad de los átomos y de sus propiedades atómicas que no requieren necesariamente una distribución periódica de átomos.

Al estudiar la fotoconductividad se pueden considerar tres procesos a) la generación de pares electrón-hueco debida a una fuente externa b) el transporte de los portadores móviles, ya sea en los estados extendidos o localizados, y c) la recombinación del electrón y del hueco excitados.

a) Generación de pares electrón-hueco (e-h) por fotoexcitación.

En términos simples, la generación consiste en la excitación de electrones y huecos a través de la banda prohibida, desde la banda de valencia a la banda de conducción. En términos más generales, para un sólido policristalino se puede decir que esta excitación se realiza desde una gran densidad de estados en la cola de la banda de valencia, hasta una gran densidad de estados en la cola de la banda de conducción. En el proceso de generación está implícito que los pares electrón hueco están realmente separados y que son libres de contribuir al proceso de conducción. Si su atracción Coulombiana es suficientemente fuerte, o si su movilidad es muy pequeña, pueden recombinarse antes de ser separados. Esta recombinación es la llamada recombinación geminada y limita el número de pares electrón hueco fotogenerados, ya que los que la sufren se recombinan antes de contribuir al transporte. Como consecuencia, la recombinación geminada da lugar a una eficiencia cuántica menor que uno. Así por ejemplo el grupo de Mort [99] obtuvo la evidencia de una recombinación geminada mediante medidas de la eficiencia de colección a muy baja intensidad de campo y estimaron un valor de 0.6 para un campo aplicado de cero voltios.

b) Transporte de los pares e-h fotogenerados.

Existe un debate considerable acerca de la mejor forma de representar el transporte de electrones y de huecos en un fotoconductor; si por un modelo

de bandas con estados completamente deslocalizados, o por un modelo de "hopping", en estados localizados en las colas de las bandas [100-101]. La situación actual está entre estos dos extremos, haciendo difícil el cálculo de las propiedades de transporte. Solo existe acuerdo en que el transporte de los electrones y de los huecos tiene lugar en los bordes de las bandas.

Un modelo muy extendido consiste en considerar que los estados en el gap funcionan sólo como trampas o centros de recombinación. En este modelo, los estados poco profundos sirven solo como trampas. Tiedje y Rose [102], y Orenstein y Kastner [103], postulan que los electrones están atrapados en estos estados poco profundos de las colas de banda, y solo pueden moverse entre estos estados siendo excitados térmicamente al extremo de la banda, donde pueden ser transportados a través de la red. Este es el modelo del atrapamiento múltiple, y es tal vez el punto de vista más comúnmente usado para describir el transporte [104,105].

Otra probabilidad es considerar que el hopping asistido térmicamente [106] entre estos estados poco profundos, es un proceso más importante para la redistribución de electrones que la excitación térmica al extremo de la banda. Sin embargo una y otra consideración dependerá de la densidad de estados en las colas, se pueden presentar los siguientes casos [107,108]:

a) Si el nivel de Fermi está muy por debajo del extremo de la banda, y la densidad de estados en las colas es suficientemente alta, entonces las transiciones por hopping son importantes, puesto que las funciones de onda de estos estados están solapadas Figura 2.4a. Esta situación tiene más peso que

la excitación térmica a la banda de conducción y el transporte tiene lugar en el umbral de movilidad.

b) Si la densidad en las colas es pequeña, de modo que las funciones de onda se solapan poco y la probabilidad por hopping sea pequeña, entonces la excitación térmica por encima del umbral de movilidad es el tipo de transporte dominante Figuras 2.4b, 2.4c.

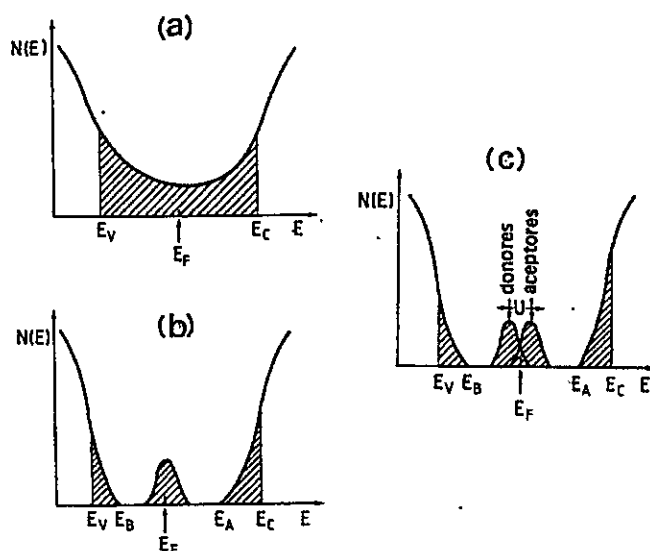


Figura 2.4 Densidad de estados en semiconductores no cristalinos

- a) Modelo de Cohen-Fritzsche-Ovshinsky
- b) Modelo de Davis y Mott mostrando niveles de bandas cerca del gap
- c) Modelo de Davis y Mott modificado con bandas de donores y aceptores solapados

Debido a la gran variedad de posibles procesos de atrapamiento y de recombinación en los semiconductores policristalinos, se han presentado

múltiples modelos para explicar los procesos de recombinación, los cuales incluyen distintas transiciones entre estados [107]. El desconocimiento existente sobre la probabilidad de las distintas transiciones hace que exista una notable controversia entre ellos.

La medida de la fotoconductividad en estado estacionario en función de la intensidad de la luz y de su dependencia con la temperatura, son técnicas de caracterización muy importantes, puesto que proporcionan una información muy útil acerca de los procesos de recombinación y de transporte en un semiconductor. Existen muchos estudios teóricos sobre fotoconductividad en estado estacionario en la literatura pero ninguno de ellos tiene una aceptación general [102,109, 110,111,112]

El dispositivo experimental de medida (Figura 2.5) está controlado por un Computador Personal (PC), equipado con la interfaz IEEE-488 que controla el electrómetro programable Keithley modelo 617. Mediante esta interfaz el computador puede enviar órdenes al electrómetro, así como leer los datos medidos por el mismo.

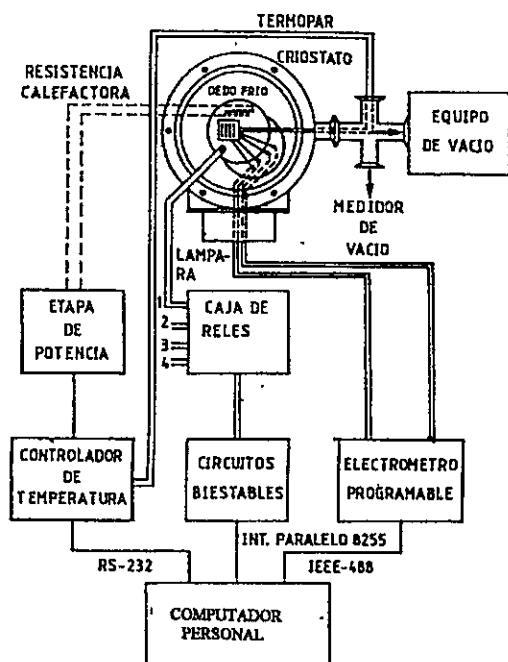


Figura 2.5 Sistema automático para medidas de corriente y fotocorriente en función de la temperatura

El electrómetro realiza las medidas de resistencia de la muestra, la que está colocada en la parte superior del disco de cobre del criostato. La temperatura de la muestra es medida por un controlador programable Philips, modelo KS 4580. En todo momento la muestra se encuentra dentro del criostato de acero inoxidable en el que existe un vacío de 10^{-3} atm. El criostato está provisto de una ventana de cuarzo en su tapa superior, que permite la entrada de la luz procedente de una lámpara halógena fría Doolan Jenner Fiberlite A3200, utilizada para las medidas de fotoconductividad. La conexión del dispositivo de medida con la muestra se realiza mediante 2 agujas de acero inoxidable insertadas en un trozo de teflón de forma semicircular. El encendido y apagado de la lámpara es realizado automáticamente por una caja de relés

controlada por la interfase paralelo PPI-8255, a través un conjunto de circuitos biestables.

El criostato consta de un sistema calefactor que permite calentar hasta 200 °C y enfriar hasta la temperatura de -170 °C. Por otra parte su extremo superior es el soporte de la muestra que se va a caracterizar la que queda situada dentro del criostato. Posee además una cavidad interior donde se aloja una resistencia calefactora. La medida de la temperatura sobre la muestra se hace mediante un termopar de tipo K (cromel-alumel) en un rango de temperatura que va desde los 23 °C a los 70°C. Otro termopar de las mismas características conectado a un termómetro Fluke, modelo 51 K/J, se sitúa sobre el dedo de cobre para comprobar que no exista un gradiente de temperatura entre el dedo y la superficie de la muestra.

El computador controla los valores de temperatura y de los parámetros PID (proporcional-integral-diferencial), del controlador, y lee los valores actuales de temperatura a través de la interfaz serial RS-232C.

Para efectuar las medidas de fotocorriente de la muestra, los electrodos metálicos pueden tener dos estructuras posibles [104] la estructura coplanar, que es la más usada, con contactos óhmicos para medir fotocorrientes secundarias, y la estructura "sandwich", con contactos bloqueadores que es adecuada para medidas de la fotocorriente primaria, que es típica de la operación de las células solares.

En esta tesis se ha escogido la estructura coplanar, debido a que la resistencia que presenta la muestra con esta geometría es mucho mayor que

con la geometría "sandwich", y por lo tanto pierde importancia la resistencia de contacto metal semiconductor. Además la estructura coplanar es más favorable al estudio de la fotoconductividad, que la estructura "sandwich"; en efecto, en esta última la luz en lugar de llegar directamente sobre la muestra, debería atravesar un electrodo semitransparente que absorbería parte de ella, que no es nuestro caso.

Para el caso de la creación de vacancias por efecto de la iluminación se considero la expresión $\sigma_{\text{foto}} = k \times t^{-\alpha}$ si se aplica logaritmo nos queda $\text{Ln } \sigma_{\text{foto}} = \text{Ln } k - \alpha \text{ Ln } t$. En donde en una representación de $\text{Ln } \sigma_{\text{foto}}$ v/s $\text{Ln } t$ la pendiente de la línea recta nos dará α que corresponde al término de degradación de la fotoconductividad (o creación de defectos) [71].

Si $\alpha = 1$ entonces la creación de defectos es proporcional a la recombinación total. Es decir participan estados extendidos en las bandas y estados localizados en las colas de las bandas, recordando que la conducción mas probable es por hopping en estados localizados en las colas de las bandas.

Si $\alpha = 1/2$ La creación de defectos es proporcional a la recombinación desde la banda de conducción a centros específicos en el medio del ancho de banda prohibida.

Si $\alpha = 1/3$ La creación de defectos es proporcional a la recombinación banda a banda, es decir, desde la banda de conducción a estados en la cola de la banda de valencia.

APÉNDICE 2c *Fundamentos Teóricos de Magnetismo*

El magnetismo en los sólidos tiene su origen en los momentos angulares y de espín de los electrones. Cuando éstos son corticales, es decir los electrones ligados a los iones, determinadas estructuras electrónicas tiene como consecuencia que el ión presente un momento magnético neto. Por otra parte, cada electrón de valencia tiene asociado su propio momento magnético debido al espín. La interacción de esos momentos con un campo magnético externo tiene como resultado el establecimiento de diversas formas de ordenación magnética. Esta se entiende como la situación en la que los momentos magnéticos no se sitúan al azar, mas bien a lo largo de direcciones específicas. En la mayoría de los casos, el orden magnético se manifiesta como una imanación del sólido, y mediante contribuciones a otras propiedades. Lo mas interesante, sin embargo, es el hecho de que interacciones intensas, de naturaleza cuántica, entre iones magnéticos pueden generar manifestaciones de orden magnético en ausencia de campos externos. Estas pueden ser de diversos tipos. La mas corriente es el ferromagnetismo en el que todos los iones se orientan en la misma dirección y sentido, lo que resulta en una imanación espontánea del sólido. Otras formas de orden magnético incluyen al antiferromagnetismo y al ferrimagnetismo en las que parte de los iones se orientan en un sentido y el resto en el opuesto. Las aplicaciones de las propiedades magnéticas de los sólidos son diversas e importantes, entre ellas está la tecnología de las memorias magnéticas.

Los compuestos antiferromagnéticos y ferromagnéticos siguen la ley de Curie Weiss a temperaturas superiores a la temperatura crítica:

$$\chi_{\text{paramag}} = \frac{C}{T - \theta}$$

en que θ es mayor que cero para el caso ferromagnético y menor, para el antiferromagnético:

$$C = \frac{N\beta^2\mu_e^2}{3kT}$$

C = constante de Curie

N = número de Avogadro = $6,023 \times 10^{23}$

β = magnetón de Bohr = $0,9273 \times 10^{-20}$ [erg/gauss]

k = constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-16}$ [erg/K]

T = temperatura en [K]

μ_e = momento magnético efectivo [MB]

En la Figura 2.6 se representa esquemáticamente el comportamiento de los espines electrónicos bajo la acción de un campo magnético, que dan lugar, entre otros, a los fenómenos de ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo. Estos acoplamientos sólo son posibles si la energía térmica disponible es menor que la energía de acoplamiento. Si la energía térmica es mayor, los espines pueden alterarse y adquirir una ordenación aleatoria, o sea el material se torna paramagnético. La temperatura crítica en que sucede esto, se llama temperatura de Curie para los compuestos ferromagnéticos y temperatura de Néel para los antiferromagnéticos. La alineación de espines a lo

largo del sólido es necesaria para tener un antiferromagnetismo o ferromagnetismo global. El antiferromagnetismo anula el acoplamiento de los momentos magnéticos individuales de las moléculas o iones y, a escala macroscópica, el material presenta un paramagnetismo disminuido. En la Figura 2.7 se muestran comparativamente las gráficas de χ versus T para los fenómenos de: paramagnetismo simple, ferromagnetismo y antiferromagnetismo.

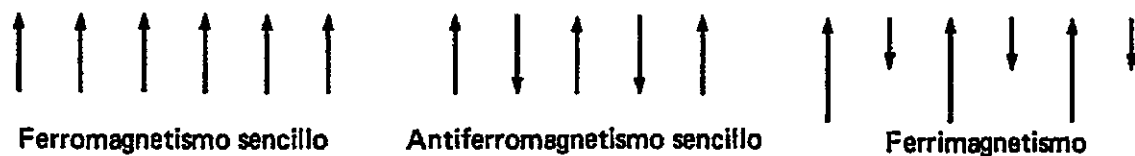


Figura 2.6 Comportamiento de los espines electrónicos bajo la acción de un campo magnético

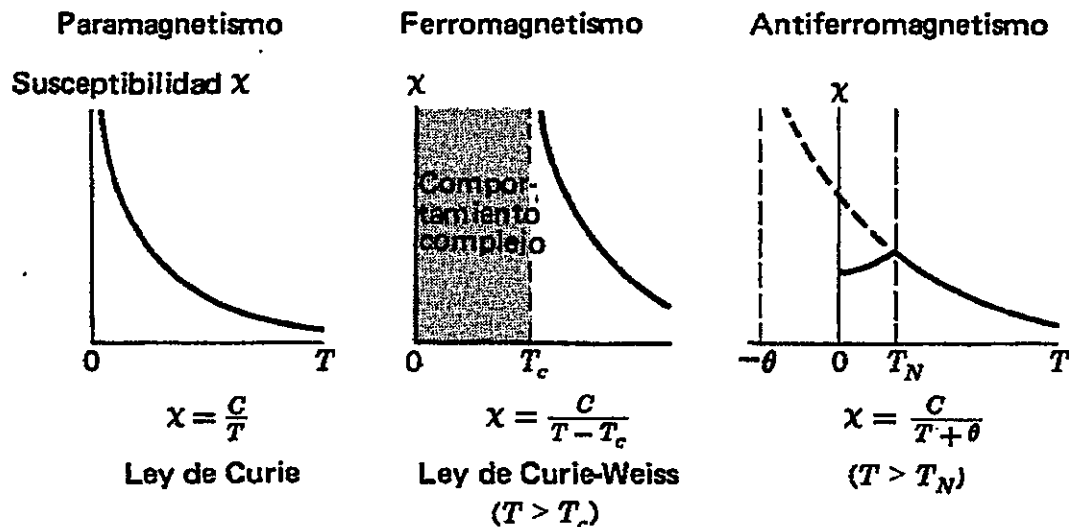


Figura 2.7 Gráfica de χ versus T para los fenómenos de: Paramagnetismo simple, Ferromagnetismo y Antiferromagnetismo.

Los equipos destinados a medir el comportamiento magnético de una sustancia, registran la magnetización de ella bajo un campo magnético. Este valor debe ser transformado en susceptibilidad, al introducir el valor del campo magnético y los gramos de muestra medidos.

Luego, a los valores de susceptibilidad específica transformados en susceptibilidad magnética molar, se les debe descontar el aporte diamagnético, presente en toda sustancia. Esto se puede hacer de dos formas: en la primera se trata de obtener un material semejante diamagnético y medir su susceptibilidad; luego se descuenta este valor obtenido del material problema. La segunda forma es indirecta y corresponde a la sumatoria de los valores promedio tabulados en literatura para los elementos involucrados que se restan al valor medido. La susceptibilidad magnética, según Pascal, puede ser representada de la forma:

$$\chi_{\text{dia}} = \lambda + n_i \cdot \chi_i$$

en que n_i es el número de átomos de cada tipo y χ_i es la contribución a la susceptibilidad de cada uno de los átomos constituyentes. El término λ es una corrección constitutiva, que depende del tipo de enlaces presentes en la sustancia.

Quizás este último término sea el reflejo más claro del nivel de aproximación de este método, ya que un mismo átomo en distintas moléculas puede tener valores muy distintos de estas constantes.

Ahora, con los datos ya corregidos se procede a estudiar a través de

gráficos la información obtenida. Los gráficos más comunes son: χ v/s T, χ^{-1} v/s T y χT v/s T. El primero nos da una idea muy general del comportamiento magnético. Más útil es el segundo, ya que al transformar en una recta los valores es posible identificar rápidamente el tipo de comportamiento magnético. Así, en un comportamiento paramagnético simple la recta pasa por el origen; en caso de un acoplamiento ferromagnético, la recta corta a la abscisa en algún valor positivo y en caso de antiferromagnetismo, la recta corta a la abscisa en algún valor negativo. De la pendiente de esta recta, m , se calcula el valor de la constante de Curie.

Los valores de momento efectivo μ pueden ser calculados a partir de la siguiente expresión $\mu_{\text{teo}} = g \sqrt{S(S+1)}$, en donde g corresponde al factor giromagnético (~ 2.00) y S es la suma de los números cuánticos de spin de los electrones desapareados. Por ejemplo en el caso de Mn^{+2} (d^5) $S = 5/2$ por lo que se obtiene un momento magnético de 5.92 MB. El μ_{exp} se puede obtener a partir de la expresión $\mu_{\text{exp}} = \sqrt{8C}$ en donde C (constante de Curie) corresponde al inverso de la pendiente Figura 2.8 en un gráfico del inverso de la susceptibilidad v/s temperatura. A manera de ejemplo se muestra el cálculo a partir de medidas de susceptibilidad magnética v/s temperatura para la fase MnPS_3 .

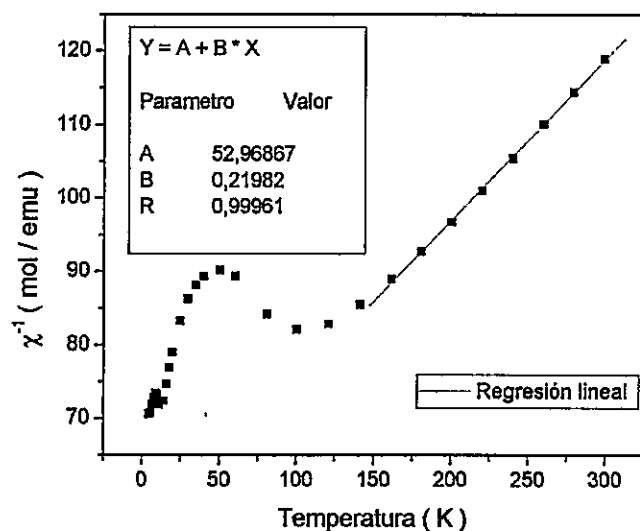


Figura 2.8 Inverso de la susceptibilidad magnética v/s temperatura para la fase $MnPS_3$

En donde $C = \left(\frac{1}{0.220} \right)$

$C = 4.55 \text{ MB}$ por lo que $\mu_{\text{exp}} = 6.02 \text{ MB}$

El momento efectivo del metal en los compositos con polianilina fue calculado tomando en cuenta la siguiente expresión:

$$\mu_{\text{metal}} = ((\mu_{\text{efec total}})^2 - (\mu_{\text{PANI}})^2)^{1/2}$$

En donde:

$\mu_{\text{efec total}}$ = Corresponde a $((1/m) \times 8)^{1/2}$ en donde m corresponde a la pendiente calculada en un gráfico $1/\chi$ v/s T (mol emu^{-1}) para el composito. A manera de ejemplo se calcula para el composito $(PANI)_{1.08}Mn_{0.86}PS_3$.

$1/m = 4.13$ por lo que $\mu_{\text{efec total}} = (4.13 \times 8)^{1/2} = 5.75$

$\mu_{\text{metal}} = ((5.75)^2 - (1.72)^2)^{1/2} = 5.49$

APÉNDICE 2d *Análisis Químico*

Fundamentos Teóricos de EDX

El Análisis de espectros de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX) se basa en la obtención de imágenes de electrones secundarios (SE) y retrodifundidos (BSE Z). Pero en realidad, cuando captamos electrones no podemos distinguir si un determinado electrón pertenece al propio material o procede del haz de electrones primario y ha sido retrodispersado por la muestra. Ante esta imposibilidad de distinguirlos, en la práctica, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV (electronvoltios), y un electrón retrodispersado el que lo hace con una energía mayor.

Debido a la baja energía de los secundarios, en su viaje hacia el exterior de la muestra van perdiendo energía por diferentes interacciones, de forma que solo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar del material y llegar al detector. Por tanto, la señal de secundarios procede de la misma superficie y de una pequeñísima zona por debajo de ella, en torno a unos pocos nanómetros.

Los límites de detección instrumental, son ligeramente superiores a los de la técnica de espectrometría de absorción atómica.

APÉNDICE 3 *Indexación de las fases MPS₃*Diagrama de polvo teórico para $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ indexado en el grupo C2/mradiación Cu-K(α), $5.00 < 2\theta < 60.00$

h	k	l	2-theta	d-spacing	F	multiplicity	Lp-factor	int
0	0	1	13.65	6.4868	232.80	2	140.6099	100.00
0	2	0	16.85	5.2620	81.12	2	92.1798	7.96
1	1	0	17.46	5.0800	23.06	4	85.8441	1.20
-1	1	1	19.17	4.6292	58.02	4	71.1134	6.28
0	2	1	21.75	4.0865	34.82	4	55.1934	1.76
1	1	1	24.93	3.5722	16.89	4	41.9333	0.31
0	0	2	27.50	3.2434	85.47	2	34.3888	3.30
-1	1	2	28.52	3.1294	96.89	4	31.9439	7.87
-2	0	1	29.76	3.0022	215.82	2	29.3165	17.92
1	3	0	29.76	3.0017	220.58	4	29.3073	37.42
2	0	0	30.83	2.9003	30.25	2	27.2901	0.33
-1	3	1	30.83	2.9001	29.59	4	27.2876	0.63
0	2	2	32.43	2.7610	156.42	4	24.6357	15.82
0	4	0	34.08	2.6310	43.85	2	22.2739	0.56
-2	2	1	34.39	2.6076	11.49	4	21.8614	0.08
-2	0	2	34.81	2.5773	299.88	2	21.3322	25.17
1	3	1	34.81	2.5769	301.03	4	21.3239	50.71
2	2	0	35.34	2.5400	53.32	4	20.6883	1.54
1	1	2	36.56	2.4580	123.26	4	19.3077	7.70
0	4	1	36.86	2.4381	25.64	4	18.9790	0.33
-1	3	2	37.55	2.3950	109.70	4	18.2766	5.77
2	0	1	37.55	2.3949	114.26	2	18.2753	3.13
-2	2	2	38.91	2.3146	11.88	4	17.0007	0.06
-1	1	3	40.87	2.2082	86.95	4	15.3777	3.05
2	2	1	41.42	2.1797	60.47	4	14.9570	1.44
0	0	3	41.77	2.1623	52.36	2	14.7009	0.53
-2	0	3	44.15	2.0512	62.01	2	13.1224	0.66
1	3	2	44.16	2.0509	59.18	4	13.1177	1.21
0	4	2	44.33	2.0433	109.63	4	13.0123	4.10
0	2	3	45.34	2.0000	115.26	4	12.4215	4.33
-3	1	1	45.60	1.9892	37.51	4	12.2756	0.45
-2	4	1	45.86	1.9787	8.52	4	12.1355	0.02
1	5	0	45.86	1.9786	8.98	4	12.1337	0.03
2	4	0	46.61	1.9487	29.37	4	11.7370	0.27
-1	5	1	46.61	1.9486	50.43	4	11.7364	0.78
-2	2	3	47.58	1.9112	86.61	4	11.2481	2.21
-3	1	2	47.83	1.9018	9.30	4	11.1279	0.03
3	1	0	47.83	1.9017	36.15	4	11.1259	0.38
-1	3	3	47.90	1.8989	167.48	4	11.0909	8.16
2	0	2	47.91	1.8988	167.78	2	11.0894	4.10
-2	4	2	49.51	1.8411	17.09	4	10.3600	0.08
1	5	1	49.51	1.8410	6.73	4	10.3578	0.01
1	1	3	49.97	1.8252	126.15	4	10.1620	4.24

2	2	2	51.14	1.7861	67.29	4	9.6848	1.15
-1	5	2	51.60	1.7711	63.79	4	9.5041	1.01
2	4	1	51.61	1.7710	46.35	4	9.5037	0.54
-3	3	1	52.14	1.7542	254.86	4	9.3028	15.86
0	6	0	52.14	1.7540	255.24	2	9.3003	7.95
-3	1	3	54.08	1.6958	95.51	4	8.6200	2.06
3	1	1	54.09	1.6955	94.44	4	8.6175	2.02
-3	3	2	54.16	1.6934	115.09	4	8.5933	2.99
3	3	0	54.16	1.6933	110.71	4	8.5920	2.76
0	6	1	54.17	1.6932	112.86	4	8.5905	2.87
-1	1	4	54.73	1.6770	74.42	4	8.4052	1.22
0	4	3	54.96	1.6705	93.16	4	8.3318	1.90
-2	0	4	56.12	1.6389	63.96	2	7.9767	0.43
1	3	3	56.13	1.6386	64.57	4	7.9742	0.87
0	0	4	56.77	1.6217	163.06	2	7.7869	2.72
-2	4	3	56.92	1.6177	68.66	4	7.7428	0.96
1	5	2	56.93	1.6175	84.01	4	7.7410	1.43
-2	2	4	59.03	1.5647	109.98	4	7.1705	2.28
0	2	4	59.66	1.5498	33.98	4	7.0121	0.21
-3	3	3	59.94	1.5431	41.84	4	6.9417	0.32
3	3	1	59.95	1.5429	41.28	4	6.9400	0.31
0	6	2	59.95	1.5428	41.94	4	6.9394	0.32

Diagrama de polvo teórico para $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ indexado en el grupo C2/mradiación Cu-K(α), $5.00 < 2\theta < 60.00$

h	k	l	2-theta	d-spacing	F	multiplicity	Lp-factor	Int
0	0	1	13.53	6.5463	404.61	2	143.2196	100.00
0	2	0	16.47	5.3815	12.12	2	96.4606	0.06
1	1	0	17.08	5.1922	58.84	4	89.7249	2.65
-1	1	1	18.79	4.7214	142.89	4	74.0137	12.89
0	2	1	21.37	4.1571	120.82	4	57.1520	7.12
1	1	1	24.54	3.6275	101.20	4	43.2734	3.78
0	0	2	27.24	3.2731	75.73	2	35.0415	0.86
-1	1	2	28.12	3.1734	183.20	4	32.8772	9.41
-2	0	1	29.08	3.0709	372.33	2	30.7207	18.16
1	3	0	29.09	3.0693	381.04	4	30.6878	38.01
2	0	0	30.15	2.9638	182.96	2	28.5451	4.08
-1	3	1	30.16	2.9628	180.88	4	28.5248	7.96
0	2	2	32.00	2.7965	237.30	4	25.2996	12.15
0	4	0	33.30	2.6908	37.50	2	23.3450	0.14
-2	2	1	33.60	2.6672	92.13	4	22.9194	1.66
-2	0	2	34.13	2.6269	443.64	2	22.2016	18.64
1	3	1	34.15	2.6256	446.74	4	22.1787	37.76
2	2	0	34.55	2.5961	127.79	4	21.6596	3.02
0	4	1	36.09	2.4887	95.71	4	19.8195	1.55
1	1	2	36.10	2.4878	201.06	4	19.8047	6.83
2	0	1	36.87	2.4375	264.20	2	18.9690	5.65
-1	3	2	36.88	2.4372	255.42	4	18.9636	10.55
-2	2	2	38.12	2.3607	75.58	4	17.7269	0.86
-1	1	3	40.38	2.2338	154.28	4	15.7615	3.20
2	2	1	40.63	2.2203	116.08	4	15.5595	1.79
0	0	3	41.38	2.1821	195.09	2	14.9915	2.43
-2	0	3	43.44	2.0831	176.28	2	13.5669	1.80
1	3	2	43.46	2.0823	171.28	4	13.5558	3.39
0	4	2	43.54	2.0786	168.39	4	13.5032	3.27
-3	1	1	44.51	2.0353	27.97	4	12.9022	0.09
-2	4	1	44.78	2.0238	77.99	4	12.7446	0.66
1	5	0	44.79	2.0233	51.21	4	12.7384	0.29
0	2	3	44.82	2.0222	174.54	4	12.7229	3.31
2	4	0	45.53	1.9922	82.75	4	12.3165	0.72
-1	5	1	45.54	1.9919	120.54	4	12.3124	1.53
-3	1	2	46.73	1.9436	54.77	4	11.6709	0.30
3	1	0	46.74	1.9434	108.43	4	11.6678	1.17
-2	2	3	46.76	1.9426	141.56	4	11.6579	1.99
2	0	2	47.18	1.9265	284.46	2	11.4464	3.95
-1	3	3	47.18	1.9264	283.92	4	11.4458	7.87
-2	4	2	48.42	1.8797	80.04	4	10.8448	0.59
1	5	1	48.44	1.8792	52.86	4	10.8388	0.26
1	1	3	49.40	1.8449	180.84	4	10.4066	2.90
2	2	2	50.30	1.8137	122.56	4	10.0215	1.28
2	4	1	50.52	1.8065	93.38	4	9.9326	0.74
-1	5	2	50.53	1.8063	121.88	4	9.9309	1.26
-3	3	1	50.88	1.7947	366.44	4	9.7890	11.21

0	6	0	50.90	1.7938	367.87	2	9.7785	5.64
-3	3	2	52.89	1.7309	220.71	4	9.0279	3.75
3	3	0	52.90	1.7307	213.38	4	9.0259	3.51
0	6	1	52.92	1.7301	216.93	4	9.0179	3.62
-3	1	3	52.97	1.7285	150.48	4	9.0002	1.74
3	1	1	52.98	1.7282	144.62	4	8.9963	1.61
0	4	3	54.11	1.6948	146.67	4	8.6092	1.58
-1	1	4	54.11	1.6947	122.79	4	8.6078	1.11
-2	0	4	55.32	1.6605	42.90	2	8.2192	0.06
1	3	3	55.34	1.6601	41.27	4	8.2139	0.12
-2	4	3	55.81	1.6472	112.40	4	8.0694	0.87
1	5	2	55.82	1.6468	141.28	4	8.0650	1.37
0	0	4	56.20	1.6366	263.88	2	7.9513	2.36
-2	2	4	58.14	1.5867	162.69	4	7.4059	1.67
-3	3	3	58.66	1.5738	58.06	4	7.2671	0.21
3	3	1	58.67	1.5735	59.43	4	7.2644	0.22
0	6	2	58.69	1.5731	57.36	4	7.2596	0.20
2	4	2	58.96	1.5664	117.16	4	7.1881	0.84
-1	5	3	58.96	1.5664	93.87	4	7.1879	0.54
0	2	4	58.99	1.5658	77.55	4	7.1816	0.37
-4	0	1	59.67	1.5496	221.17	2	7.0107	1.46
-2	6	1	59.69	1.5489	211.59	4	7.0033	2.67
-1	3	4	59.73	1.5481	126.86	4	6.9948	0.96
2	0	3	59.73	1.5481	121.63	2	6.9944	0.44

Diagrama de polvo teórico para $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ indexado en el grupo C2/mradiación Cu-K(α), $5.00 < 2\theta < 60.00$

h	k	l	2-theta	d-spacing	F	multiplicity	Ip-factor	Int
0	0	1	13.96	6.3429	501.42	2	134.3965	100.00
0	2	0	17.61	5.0350	188.29	2	84.3128	8.85
1	1	0	18.23	4.8664	126.93	4	78.6957	7.50
-1	1	1	19.96	4.4493	57.89	4	65.6150	1.30
0	2	1	22.55	3.9436	92.38	4	51.3290	2.59
1	1	1	25.77	3.4576	118.68	4	39.2213	3.27
0	0	2	28.14	3.1714	73.32	2	32.8348	0.52
-1	1	2	29.42	3.0357	39.97	4	29.9967	0.28
1	3	0	31.12	2.8734	422.23	4	26.7682	28.25
-2	0	1	31.13	2.8727	432.38	2	26.7537	14.80
-1	3	1	32.20	2.7798	236.10	4	24.9868	8.24
2	0	0	32.21	2.7793	219.66	2	24.9769	3.57
0	2	2	33.39	2.6835	16.69	4	23.2134	0.04
0	4	0	35.66	2.5175	146.52	2	20.3051	1.29
-2	2	1	35.99	2.4951	102.26	4	19.9271	1.23
1	3	1	36.21	2.4804	449.00	4	19.6802	23.48
-2	0	2	36.22	2.4798	472.46	2	19.6704	12.99
2	2	0	36.94	2.4332	53.24	4	18.8991	0.32
1	1	2	37.60	2.3920	24.88	4	18.2280	0.07
0	4	1	38.47	2.3399	72.20	4	17.3982	0.54
-1	3	2	38.99	2.3100	247.47	4	16.9284	6.14
2	0	1	38.99	2.3097	218.45	2	16.9250	2.39
-2	2	2	40.55	2.2246	78.88	4	15.6237	0.58
-1	1	3	42.01	2.1505	41.94	4	14.5300	0.15
0	0	3	42.77	2.1143	105.23	2	14.0088	0.46
2	2	1	43.09	2.0994	30.14	4	13.7968	0.07
1	3	2	45.69	1.9855	159.61	4	12.2262	1.84
-2	0	3	45.70	1.9851	179.05	2	12.2214	1.16
0	4	2	46.03	1.9718	17.33	4	12.0433	0.02
0	2	3	46.59	1.9494	9.76	4	11.7468	0.01
-3	1	1	47.81	1.9024	112.41	4	11.1358	0.83
1	5	0	48.05	1.8935	72.14	4	11.0216	0.34
-2	4	1	48.05	1.8933	82.07	4	11.0189	0.44
-1	5	1	48.80	1.8660	40.40	4	10.6718	0.10
2	4	0	48.81	1.8659	38.05	4	10.6698	0.09
-2	2	3	49.34	1.8468	6.12	4	10.4303	0.00
-1	3	3	49.52	1.8408	242.11	4	10.3555	3.59
2	0	2	49.52	1.8407	223.88	2	10.3547	1.54
3	1	0	50.05	1.8223	70.88	4	10.1266	0.30
-3	1	2	50.06	1.8222	44.65	4	10.1255	0.12
1	1	3	51.33	1.7800	9.40	4	9.6110	0.01
1	5	1	51.74	1.7669	64.73	4	9.4538	0.23
-2	4	2	51.74	1.7667	69.91	4	9.4512	0.27
2	2	2	52.96	1.7288	36.46	4	9.0031	0.07
-1	5	2	53.86	1.7020	24.61	4	8.6922	0.03
2	4	1	53.87	1.7020	24.92	4	8.6912	0.03

0	6	0	54.69	1.6783	380.70	2	8.4207	3.61
-3	3	1	54.70	1.6779	377.21	4	8.4160	7.09
-1	1	4	56.23	1.6359	30.08	4	7.9442	0.04
3	1	1	56.39	1.6315	6.55	4	7.8950	0.00
-3	1	3	56.40	1.6314	19.57	4	7.8937	0.02
0	6	1	56.74	1.6225	230.28	4	7.7957	2.45
3	3	0	56.75	1.6221	217.10	4	7.7919	2.17
-3	3	2	56.75	1.6221	238.83	4	7.7912	2.63
0	4	3	56.87	1.6191	7.75	4	7.7578	0.00
1	3	3	57.92	1.5921	29.74	4	7.4639	0.04
-2	0	4	57.93	1.5919	23.99	2	7.4617	0.01
0	0	4	58.17	1.5857	192.47	2	7.3952	0.81
1	5	2	59.27	1.5590	14.52	4	7.1094	0.01
-2	4	3	59.28	1.5588	5.73	4	7.1076	0.00

Diagrama de polvo teórico para $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ indexado en el grupo C2/mradiación Cu-K(α), $5.00 < 2\theta < 60.00$

h	k	l	2-theta	d-spacing	F	multiplicity	Lp-factor	Int
0	0	1	13.79	6.4230	240.14	2	137.8366	100.00
0	2	0	17.22	5.1500	73.57	2	88.2549	6.01
1	1	0	17.83	4.9754	14.71	4	82.3035	0.45
-1	1	1	19.54	4.5422	62.59	4	68.4283	6.74
0	2	1	22.12	4.0179	36.28	4	53.3216	1.77
1	1	1	25.32	3.5179	17.25	4	40.6369	0.30
0	0	2	27.78	3.2115	82.51	2	33.6952	2.89
-1	1	2	28.93	3.0858	93.10	4	31.0297	6.77
-2	0	1	30.42	2.9388	218.03	2	28.0479	16.77
1	3	0	30.42	2.9386	219.09	4	28.0437	33.87
-1	3	1	31.49	2.8412	32.86	4	26.1488	0.71
2	0	0	31.49	2.8411	33.53	2	26.1471	0.37
0	2	2	32.87	2.7251	153.19	4	23.9709	14.15
0	4	0	34.84	2.5750	48.75	2	21.2917	0.64
-2	2	1	35.16	2.5524	8.51	4	20.9021	0.04
-2	0	2	35.47	2.5305	299.45	2	20.5254	23.15
1	3	1	35.48	2.5301	300.51	4	20.5198	46.62
2	2	0	36.10	2.4877	50.98	4	19.8022	1.30
1	1	2	37.03	2.4276	117.28	4	18.8062	6.51
0	4	1	37.63	2.3901	26.87	4	18.1977	0.33
-1	3	2	38.23	2.3542	107.62	4	17.6243	5.14
2	0	1	38.23	2.3540	109.19	2	17.6210	2.64
-2	2	2	39.68	2.2711	16.78	4	16.3283	0.12
-1	1	3	41.38	2.1819	86.21	4	14.9888	2.80
0	0	3	42.21	2.1410	48.03	2	14.3920	0.42
2	2	1	42.21	2.1410	71.48	4	14.3916	1.85
-2	0	3	44.87	2.0202	67.28	2	12.6953	0.72
1	3	2	44.87	2.0199	67.33	4	12.6916	1.45
0	4	2	45.13	2.0090	115.27	4	12.5430	4.19
0	2	3	45.90	1.9770	116.77	4	12.1122	4.16
-3	1	1	46.66	1.9466	37.88	4	11.7101	0.42
-2	4	1	46.91	1.9367	7.62	4	11.5804	0.02
1	5	0	46.91	1.9367	7.78	4	11.5796	0.02
-1	5	1	47.66	1.9080	43.42	4	11.2073	0.53
2	4	0	47.66	1.9080	35.71	4	11.2069	0.36
-2	2	3	48.40	1.8806	93.95	4	10.8571	2.41
-1	3	3	48.65	1.8717	167.66	4	10.7432	7.60
2	0	2	48.65	1.8715	167.96	2	10.7409	3.81
-3	1	2	48.89	1.8630	22.08	4	10.6340	0.13
3	1	0	48.89	1.8629	23.78	4	10.6320	0.15
-2	4	2	50.57	1.8048	13.67	4	9.9126	0.05
1	5	1	50.57	1.8047	13.34	4	9.9111	0.04
1	1	3	50.58	1.8046	126.89	4	9.9100	4.01
2	2	2	51.99	1.7589	69.82	4	9.3590	1.15
-1	5	2	52.68	1.7375	61.21	4	9.1053	0.86
2	4	1	52.68	1.7374	55.52	4	9.1043	0.71

-3	3	1	53.36	1.7167	252.28	4	8.8623	14.19
0	6	0	53.37	1.7167	252.23	2	8.8616	7.09
-3	1	3	55.17	1.6648	96.60	4	8.2672	1.94
3	1	1	55.18	1.6646	95.41	4	8.2647	1.89
-3	3	2	55.39	1.6586	113.65	4	8.1971	2.66
-1	1	4	55.40	1.6585	76.42	4	8.1961	1.20
3	3	0	55.40	1.6585	114.16	4	8.1958	2.69
0	6	1	55.40	1.6585	113.88	4	8.1958	2.67
0	4	3	55.84	1.6463	93.44	4	8.0593	1.77
-2	0	4	56.94	1.6172	61.93	2	7.7371	0.37
1	3	3	56.95	1.6170	62.25	4	7.7350	0.75
0	0	4	57.38	1.6057	163.47	2	7.6121	2.56
-2	4	3	58.03	1.5894	75.23	4	7.4349	1.06
1	5	2	58.03	1.5893	79.07	4	7.4335	1.17
-2	2	4	59.95	1.5429	106.39	4	6.9398	1.98

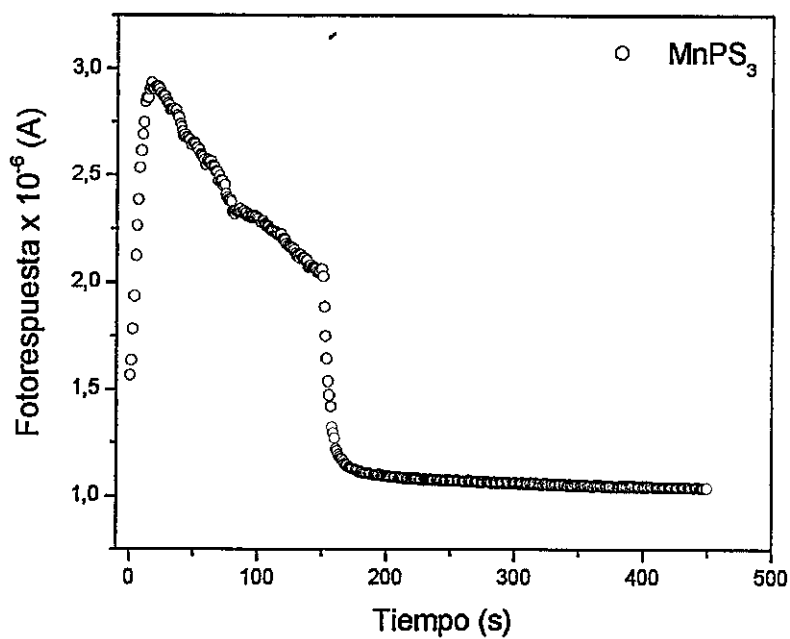
APÉNDICE 4 Gráficos de fotorespuesta v/s Tiempo

Figura 4.1 Fotorespuesta a temperatura ambiente

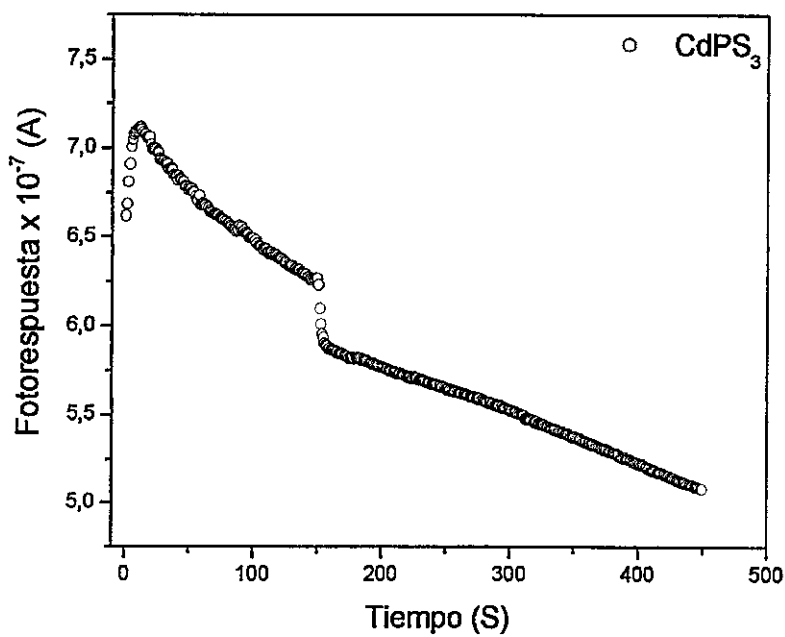


Figura 4.2 Fotorespuesta a temperatura ambiente

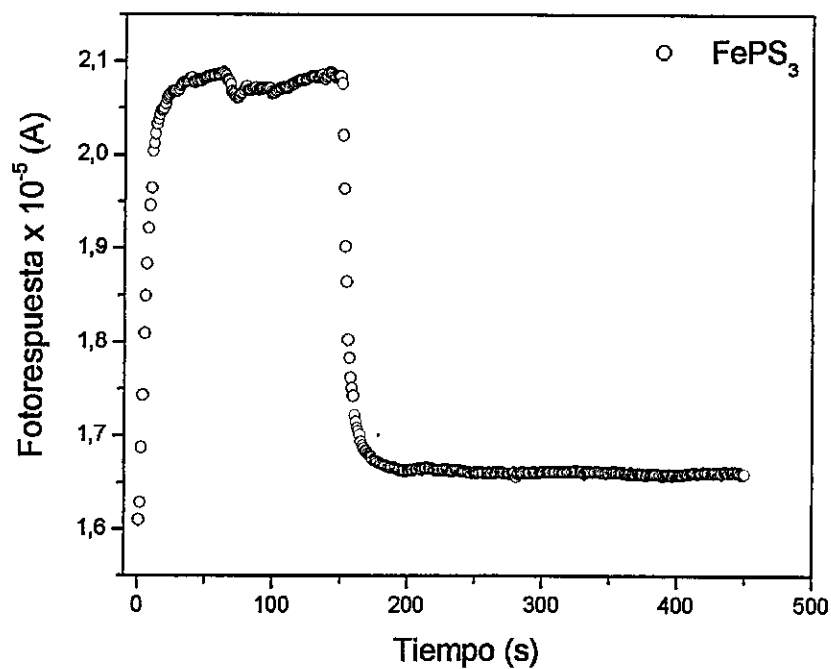


Figura 4.3 Fotoluminescencia a temperatura ambiente

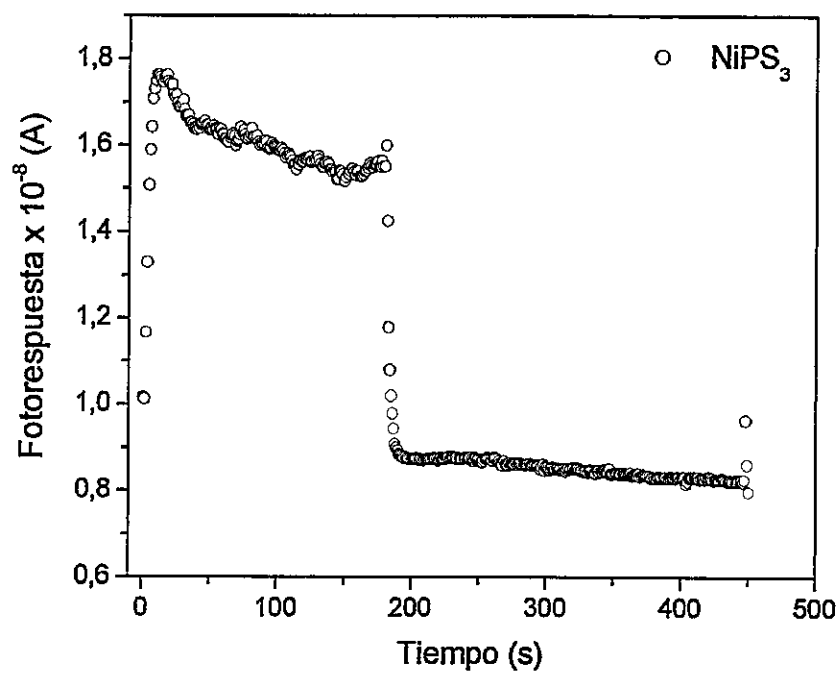


Figura 4.4 Fotoluminescencia a temperatura ambiente

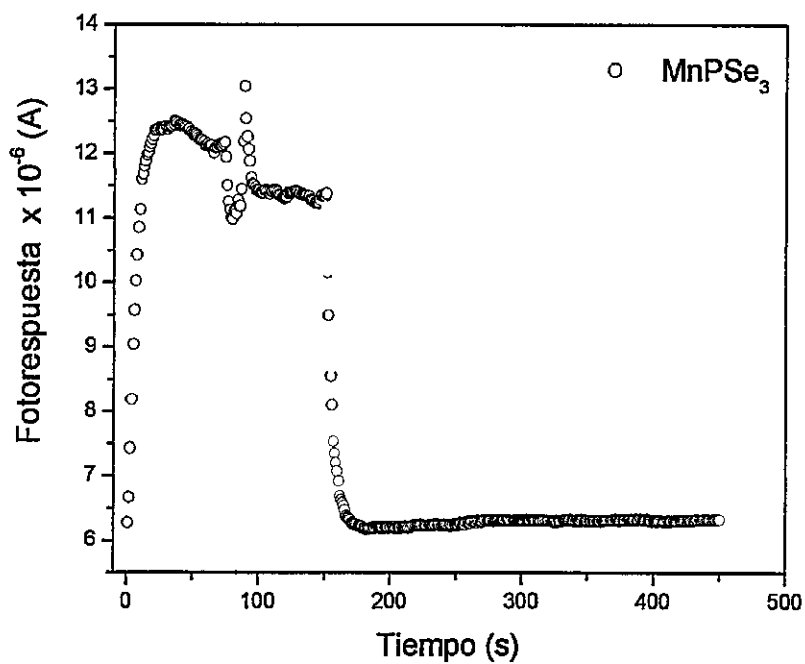


Figura 4.5 Fotorespuesta a temperatura ambiente

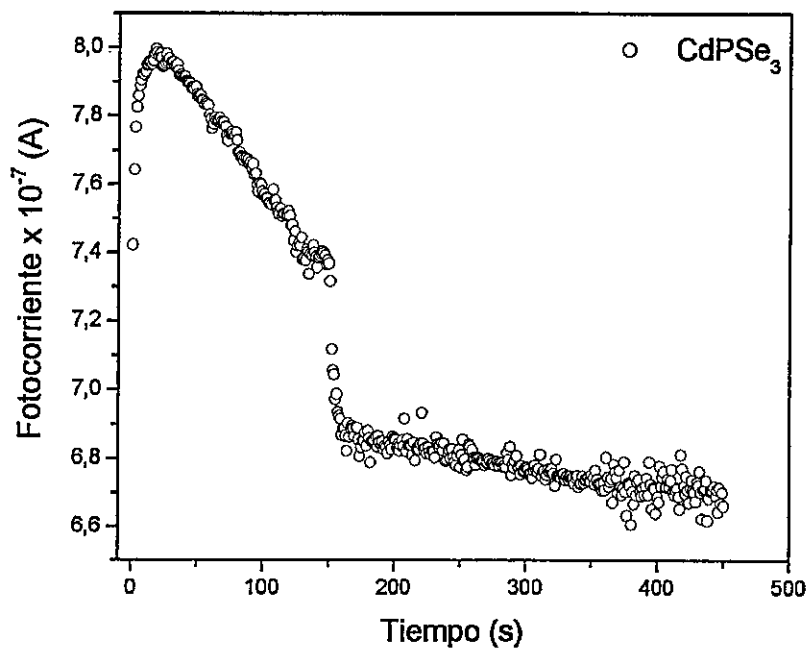


Figura 4.6 Fotorespuesta a temperatura ambiente

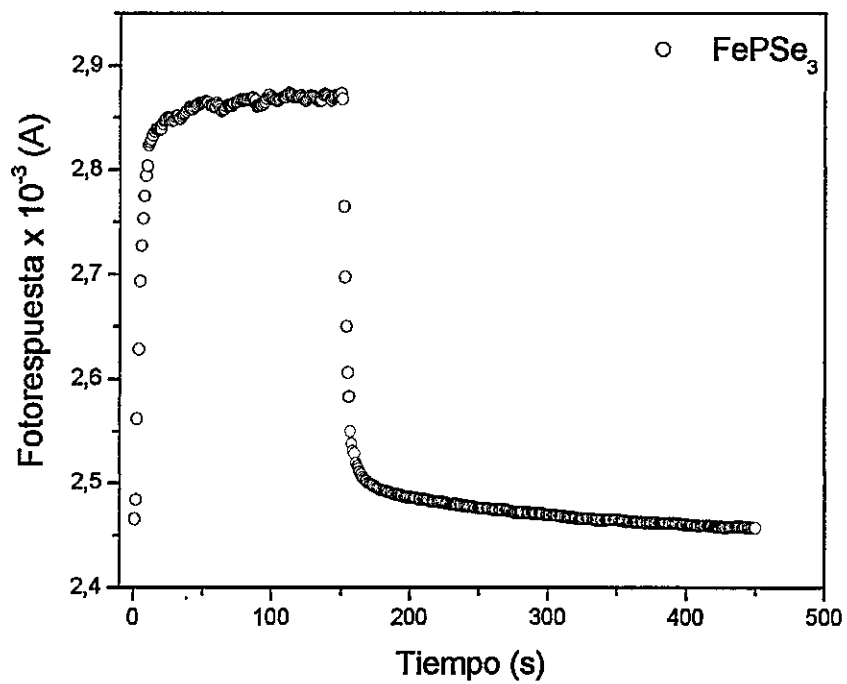
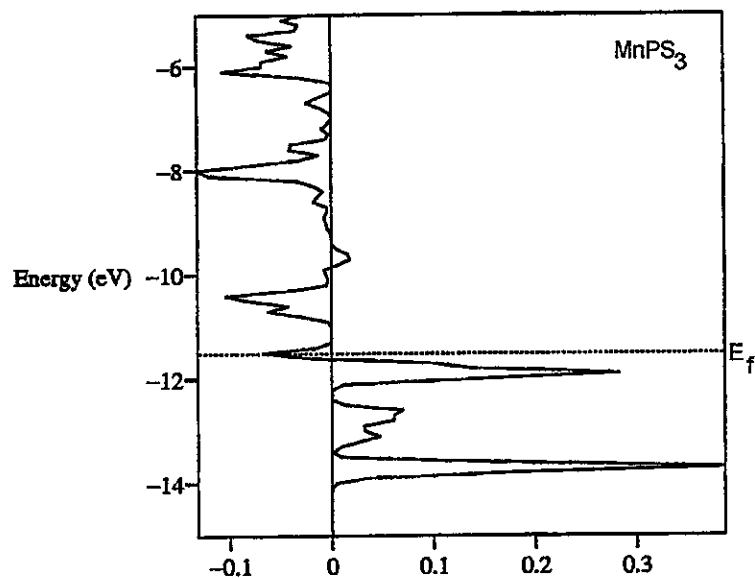
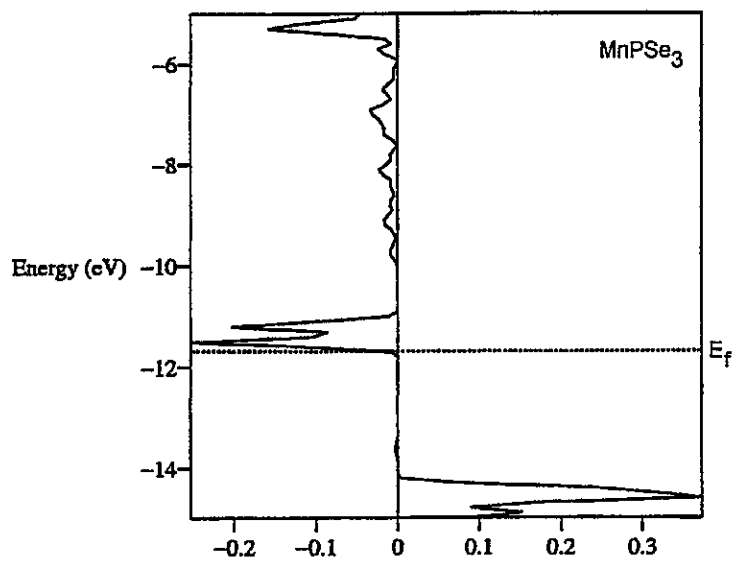


Figura 4.7 Fotorespuesta a temperatura ambiente

APÉNDICE 5 Densidad de estados (DOS) para las fases MPS_3 ($M = Mn, Fe$)Figura 5.1 Población de solapamiento orbital para la fase $MnPS_3$ Figura 5.2 Población de solapamiento orbital para la fase $MnPSe_3$

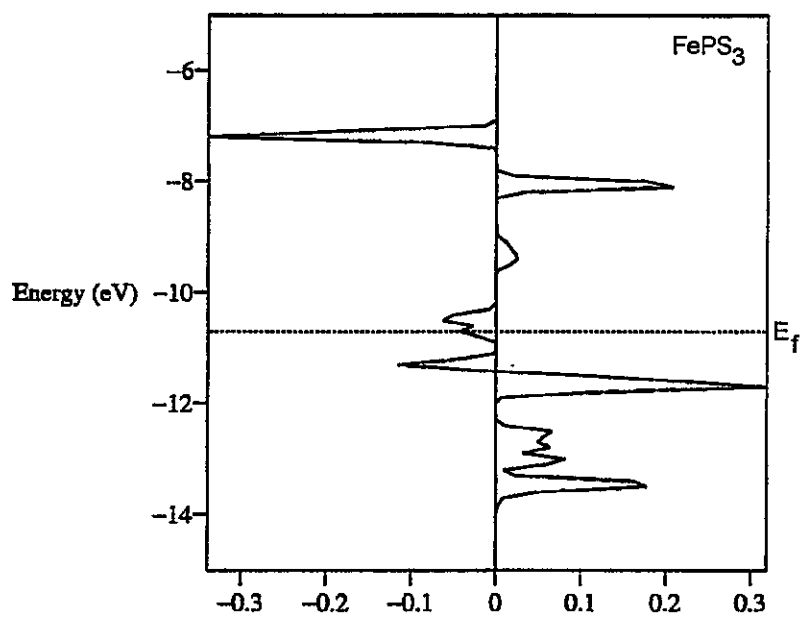


Figura 5.3 Población de solapamiento orbital para la fase FePS₃

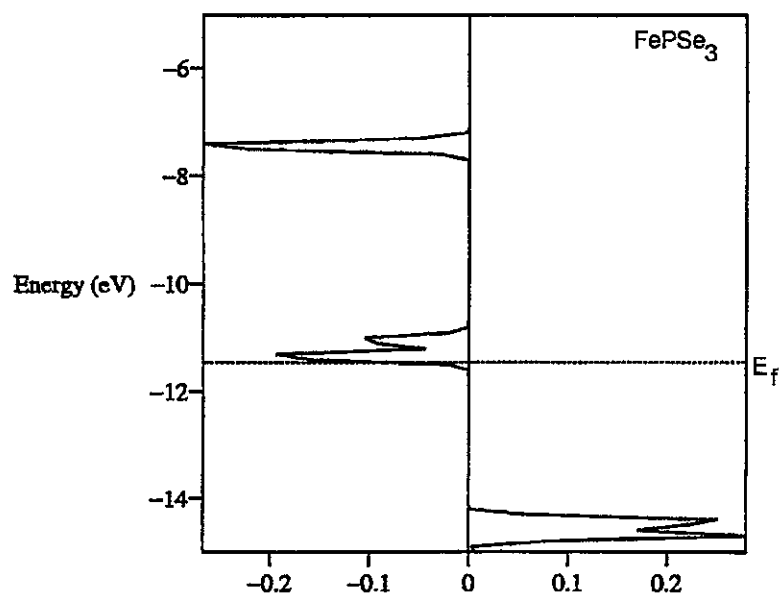


Figura 5.4 Población de solapamiento orbital para la fase FePSe₃

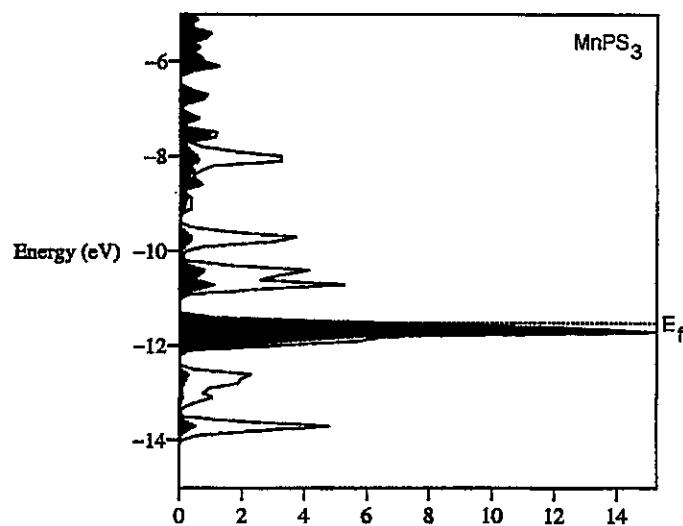


Figura 5.5 Densidad de estado para el átomo de Manganeso en la fase MnPS₃

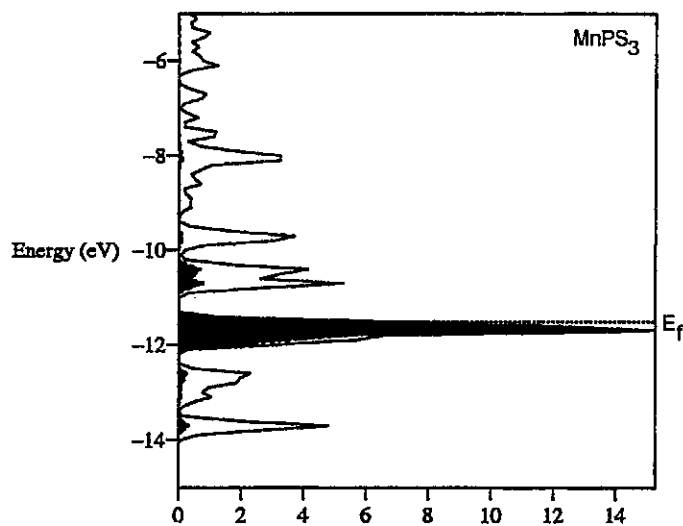


Figura 5.6 Contribución del orbital d del átomo de Manganeso a la densidad de estados de la fase MnPS₃

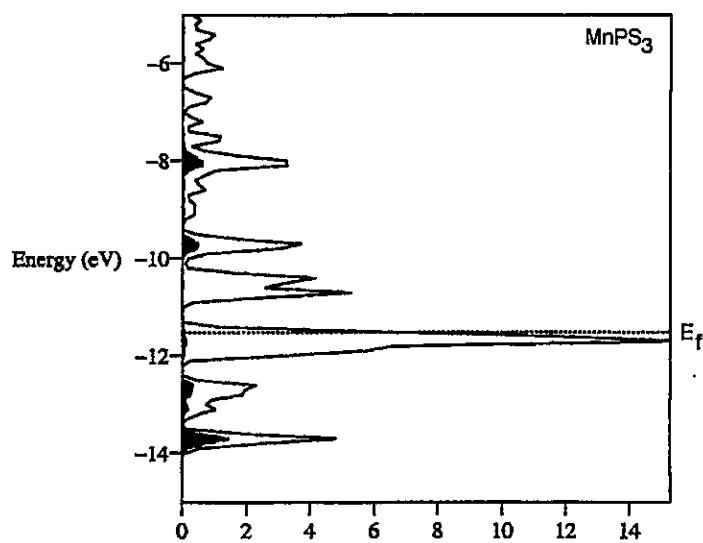


Figura 5.7 Densidad de estado para el átomo de fósforo en la fase MnPS₃

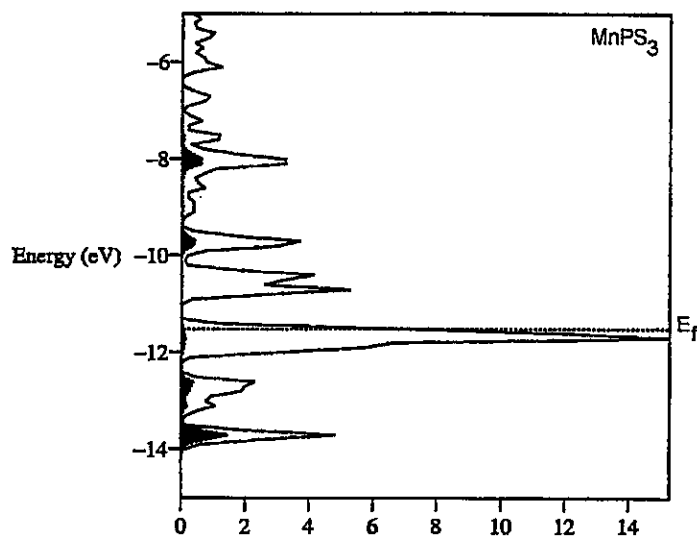


Figura 5.8 Contribución del orbital p del átomo de fósforo a la densidad de estados de la fase MnPS₃

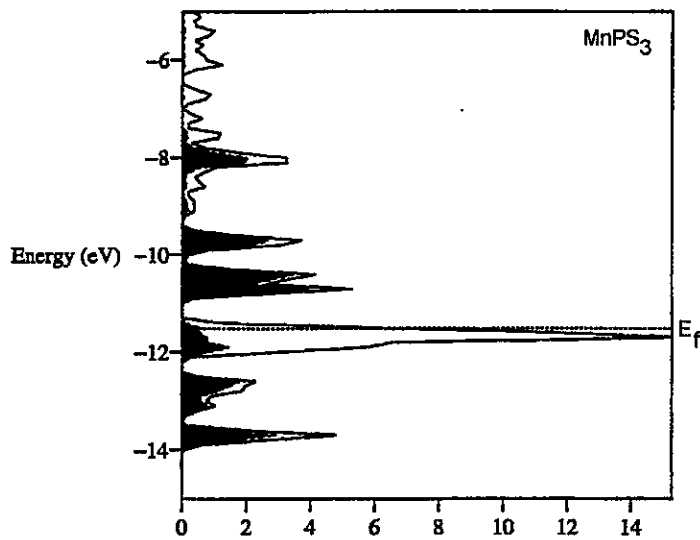


Figura 5.9 Densidad de estado para el átomo de azufre en la fase MnPS₃

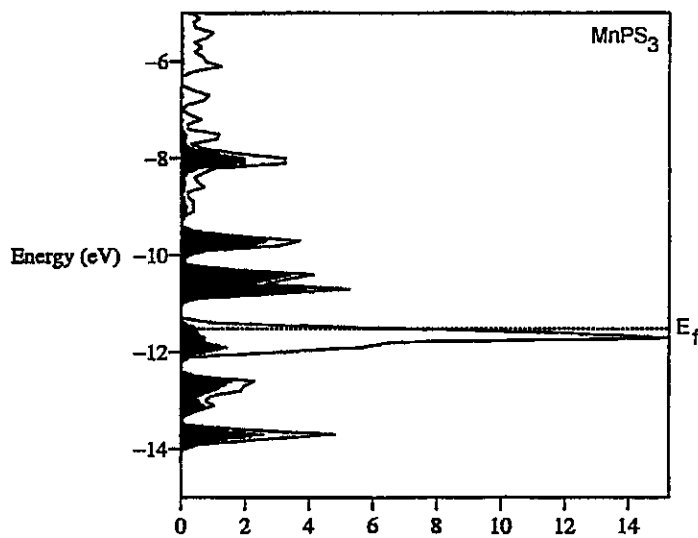


Figura 5.10 Contribución del orbital p del átomo de azufre a la densidad de estados de la fase MnPS₃

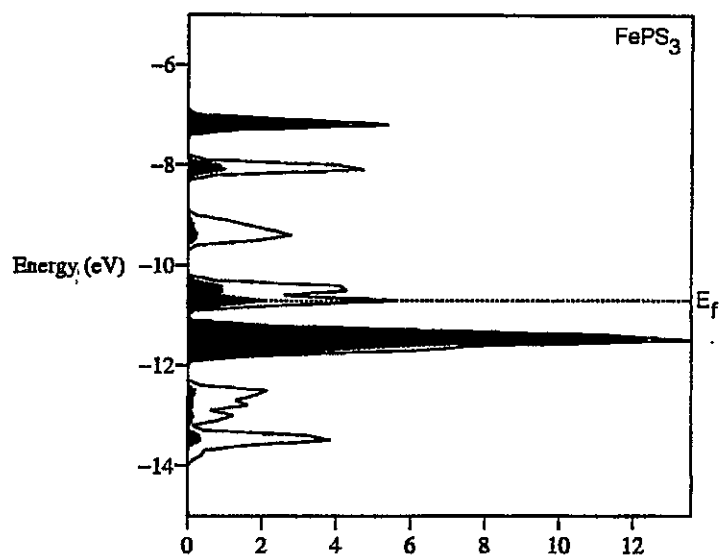


Figura 5.11 Densidad de estado para el átomo de Hierro en la fase FePS₃

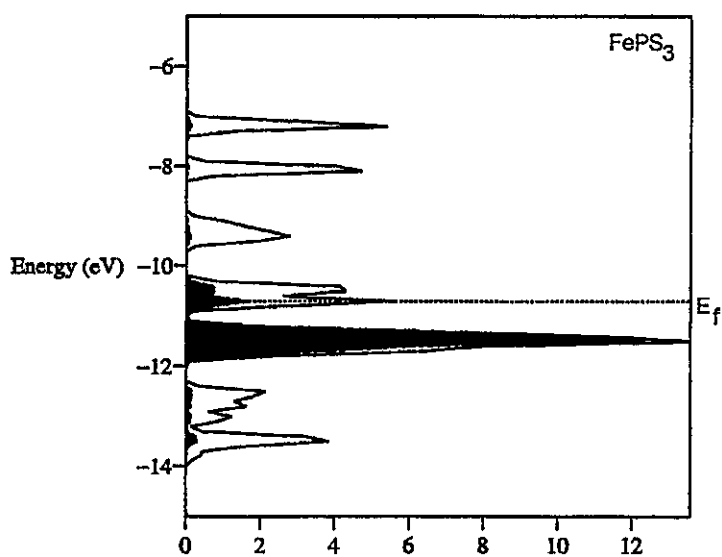


Figura 512 Contribución del orbital d del átomo de Hierro a la densidad de estados de la fase FePS₃

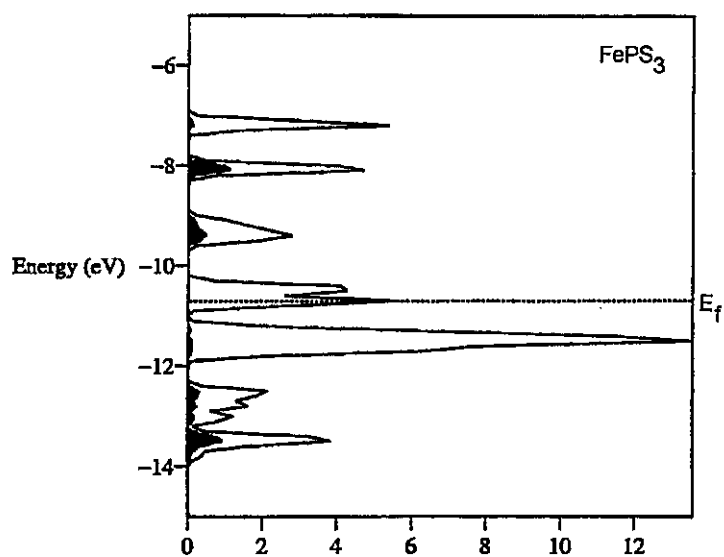


Figura 5.13 Densidad de estado para el átomo de fósforo en la fase FePS₃

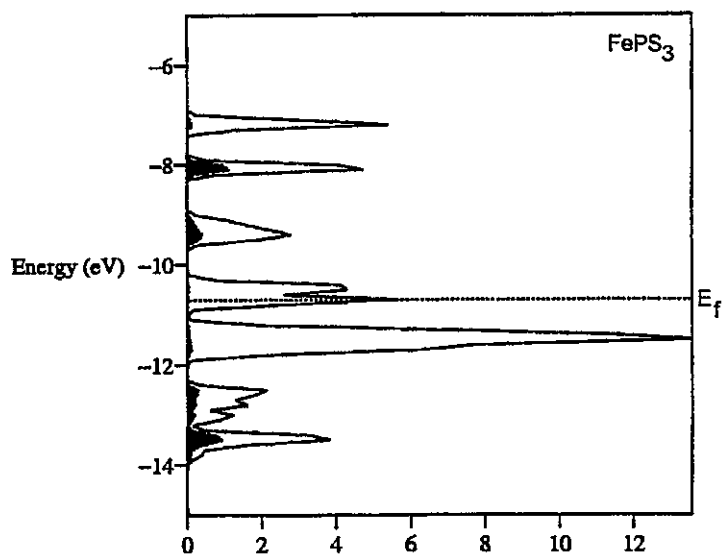


Figura 5.14 Contribución del orbital p del átomo de fósforo a la densidad de estados de la fase FePS₃

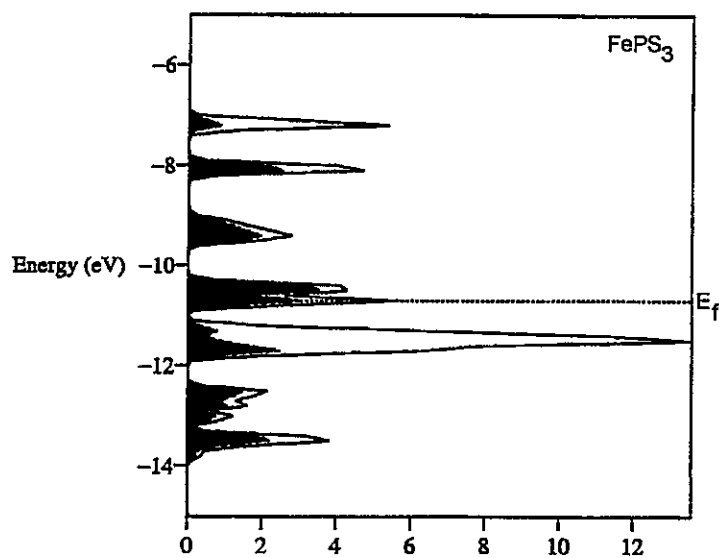


Figura 5.15 Densidad de estado para el átomo de azufre en la fase FePS₃

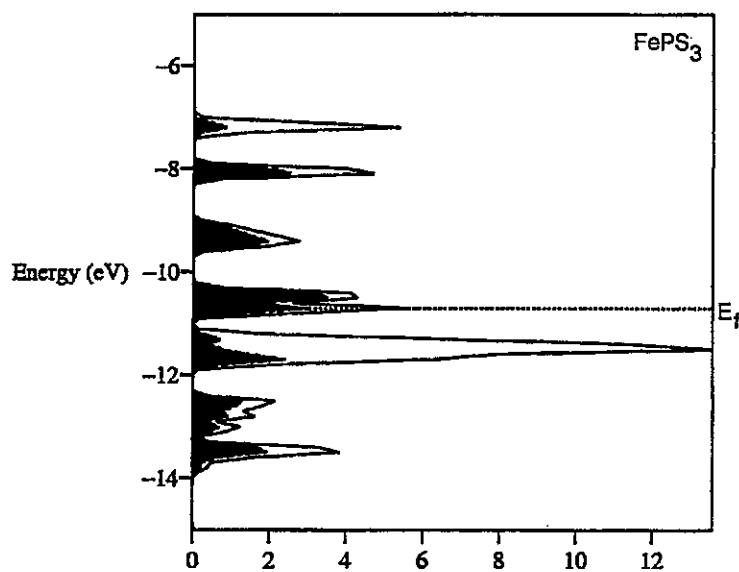


Figura 5.16 Contribución del orbital p del átomo de Azufre a la densidad de estados de la fase FePS₃

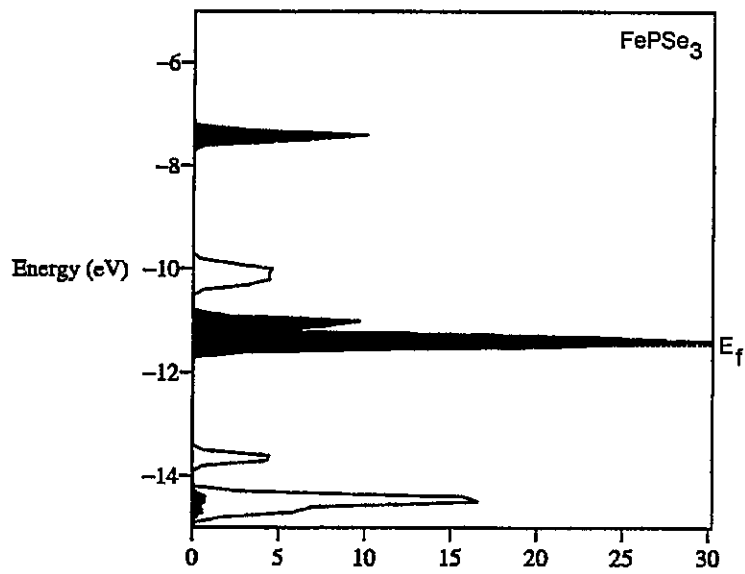


Figura 5.17 Densidad de estado para el átomo de Hierro en la fase FePSe₃

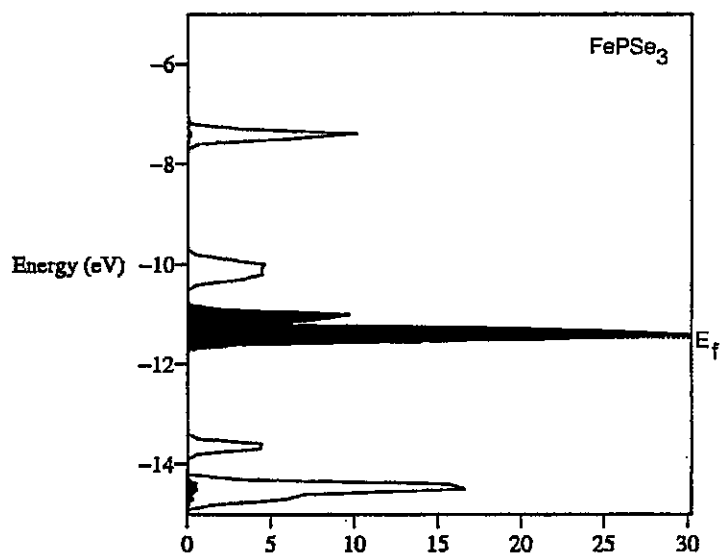


Figura 5.18 Contribución del orbital d del átomo de Hierro a la densidad de estados de la fase FePSe₃

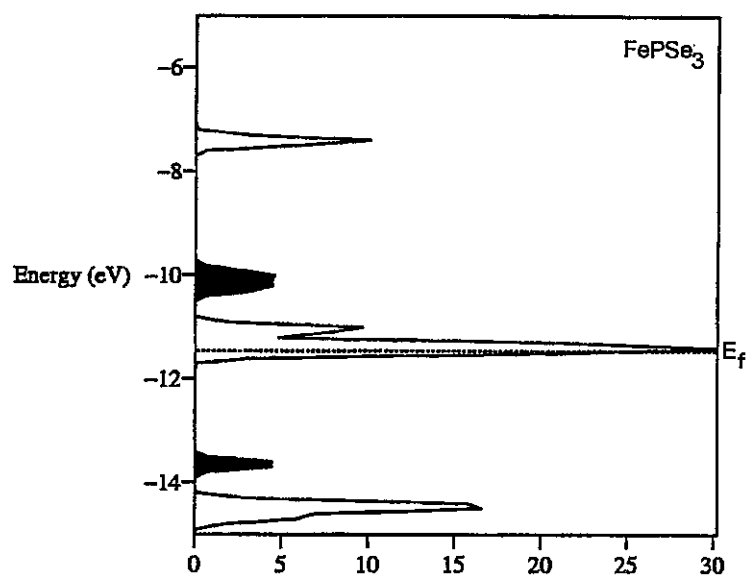


Figura 5.19 Densidad de estado para el átomo de fósforo en la fase FePSe₃

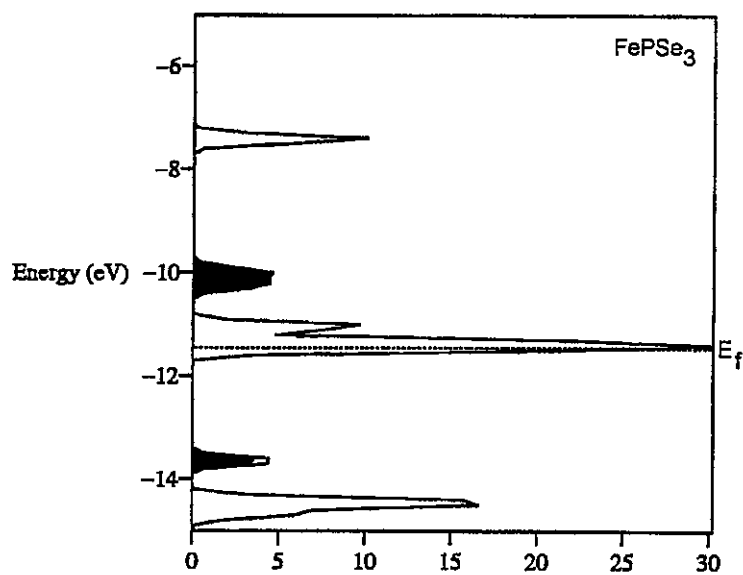


Figura 5.20 Contribución del orbital p del átomo de Fósforo a la densidad de estados de la fase FePSe₃

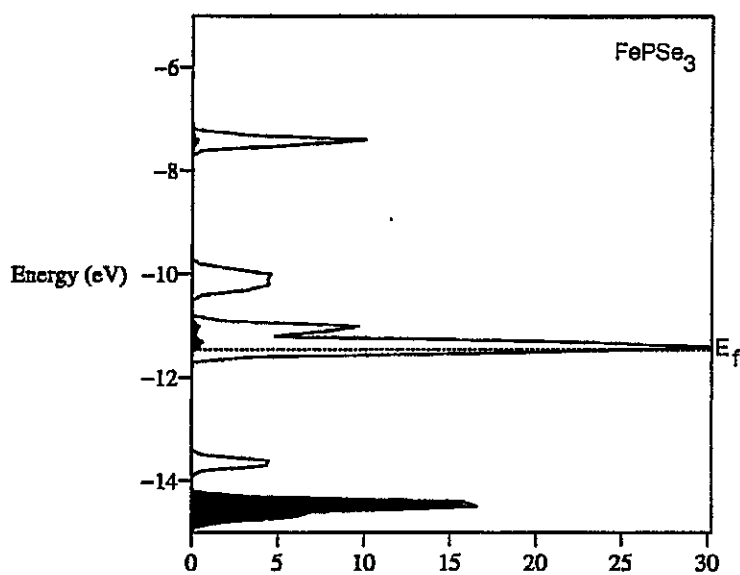


Figura 5.21 Densidad de estado para el átomo de Selenio en la fase FePSe₃

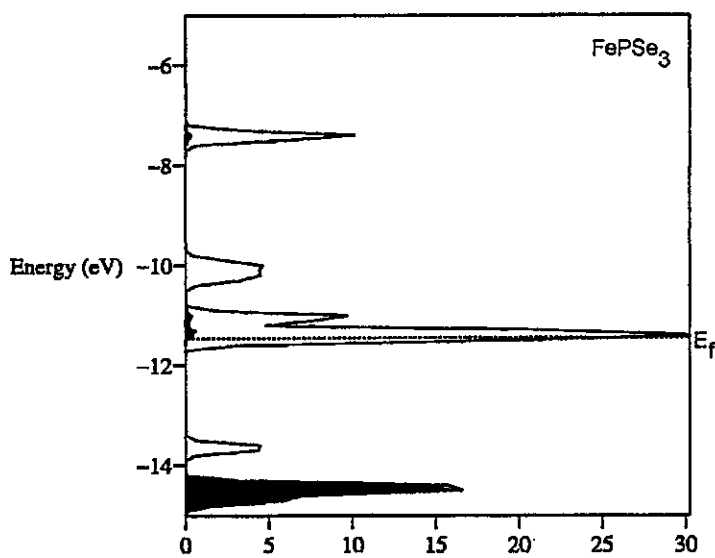


Figura 5.22 Contribución del orbital p del átomo de Selenio a la densidad de estados de la fase FePSe₃

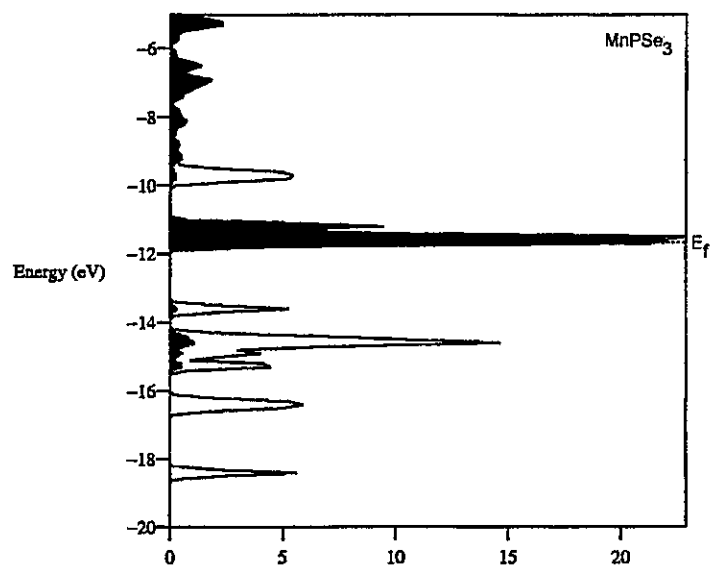


Figura 5.23 Densidad de estado para el átomo de Manganeso en la fase MnPSe₃

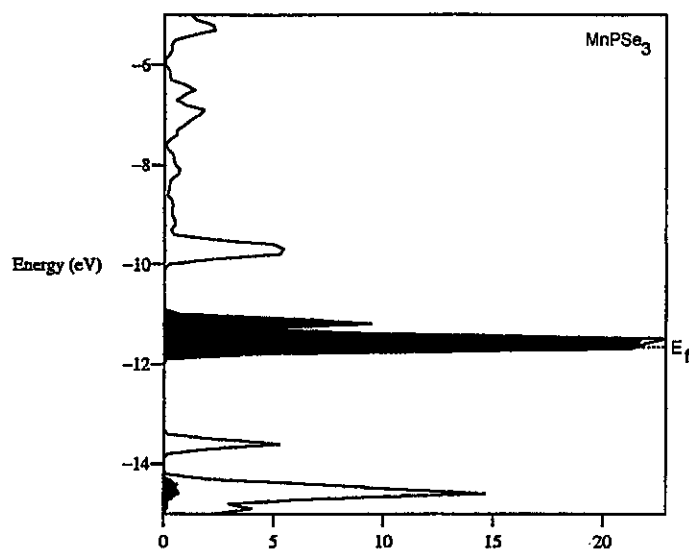


Figura 5.24 Contribución del orbital d del átomo de Manganeso a la densidad de estados de la fase MnPSe₃

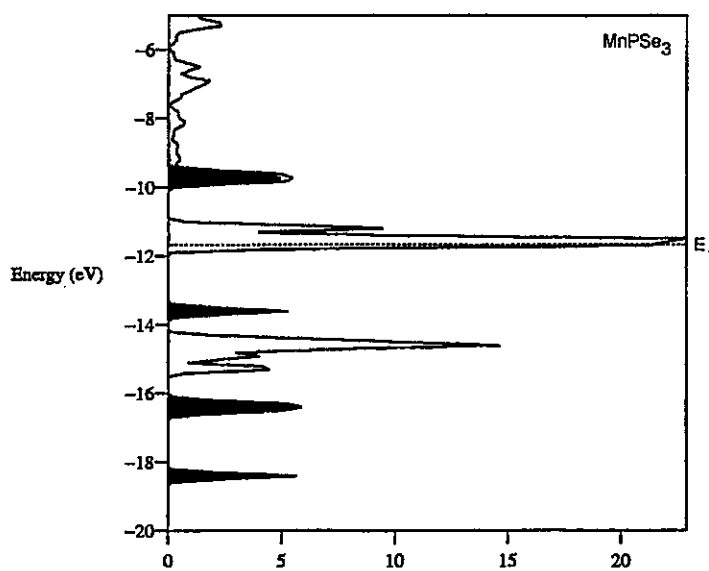


Figura 5.25 Densidad de estado para el átomo de Fósforo en la fase MnPSe₃

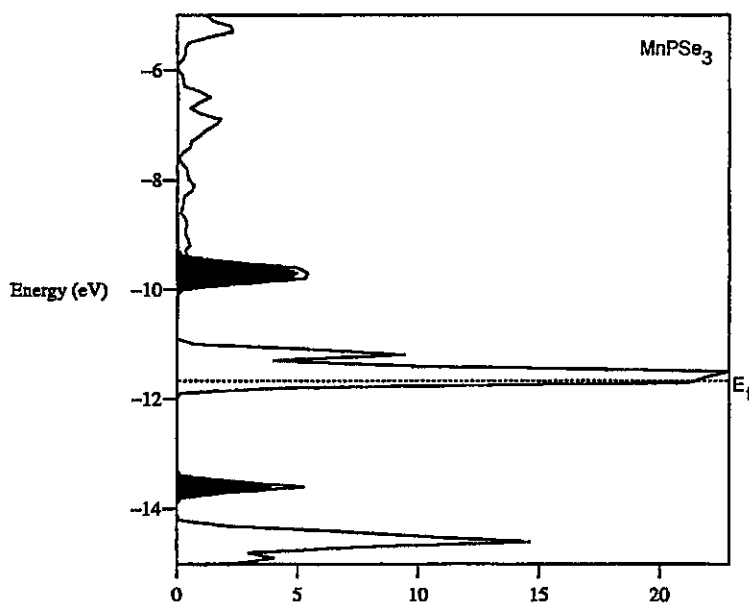


Figura 5.26 Contribución del orbital p del átomo de Fósforo a la densidad de estados de la fase MnPSe₃

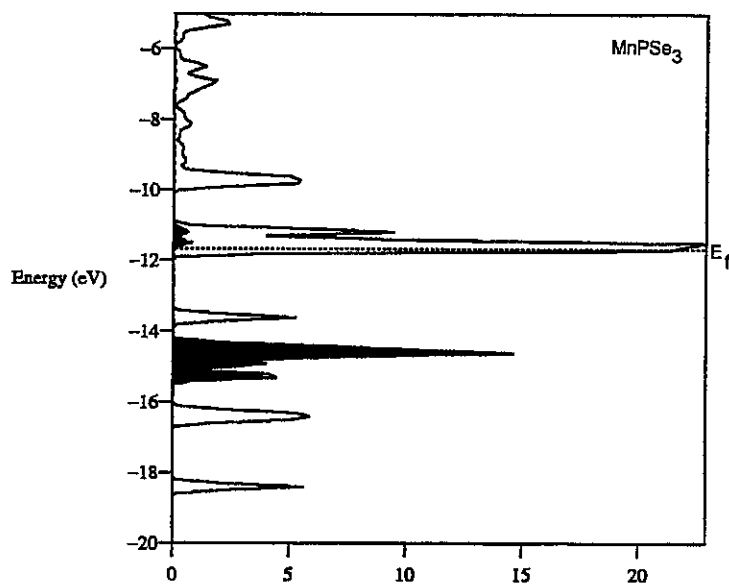


Figura 5.27 Densidad de estado para el átomo de Selenio en la fase MnPSe₃

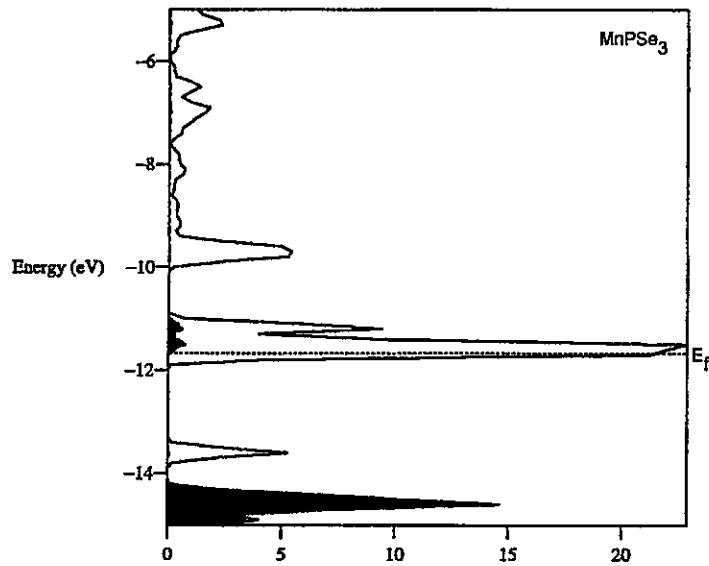


Figura 5.28 Contribución del orbital p del átomo de Selenio a la densidad de estados de la fase MnPSe₃