

DOC-4  
G131  
c1

**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FASES CALCOFOSFATO**

**ANTONIO CÉSAR GALDÁMEZ SILVA**

**Santiago de Chile, Julio 2004**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FASES CALCOFOSFATO**

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

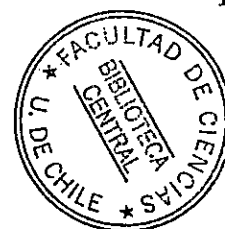
por

**ANTONIO CÉSAR GALDÁMEZ SILVA**

Julio, 2004

Director de Tesis: Dr. Víctor Manríquez Castro

**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**INFORME DE APROBACIÓN TESIS DE DOCTORADO**

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

**ANTONIO CÉSAR GALDÁMEZ SILVA**

Ha sido aprobada por la Comisión de evaluación de tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de defensa de tesis rendido el 16 de Abril del 2004.

Director de Tesis:

Dr. Víctor Manríquez

Comisión Evaluación Tesis:

Dra. Evgenia Spodine (presidente)

Dra. María Teresa Garland

Dr. Galo Cárdenas

Dr. Nicolás Yutronic

Dr. Juan Luis Gautier



*Pensad bien en esto:*

*Las cosas admirables que aprendéis a conocer en vuestras escuelas son obra de numerosas generaciones, creadas en todos los países de la tierra al precio de grandes penas y esfuerzos apasionados. Todo esto es depositado en vuestras manos como herencia, de manera que la recojáis, que lo veneréis, que lo desarrolléis y lo trasmitáis un día fielmente a vuestros hijos. Así, nosotros los mortales, somos inmortales en lo que creamos en común, contribuyendo a obras imperecederas.*

*Si pensáis siempre en esto, encontraréis un sentido a la vida y al esfuerzo, y adquiriréis una justa opinión con respecto a los demás pueblos y a las demás edades.*

**ALBERT EINSTEIN**

**A SILVIA**

**A MI FAMILIA**





## AGRADECIMIENTOS

Expreso mis agradecimientos a todas las personas que contribuyeron en la realización de este trabajo de investigación,

En especial a mi profesor guía y amigo Dr. Víctor Manríquez; por su amistad, constante apoyo y dedicación en la realización de esta tesis, contribuyendo a mi formación personal y profesional.

A mis amigos y compañeros Patricia Barahona y Domingo Ruiz-León por su amistad y atención en las labores desempeñadas en el Laboratorio.

Al Dr. Octavio Peña por su acogida en mi estadía de investigación.

Al Dr. J. Kasaneva y al Dr. R. Ávila por su tiempo, disposición y buena voluntad en la realización de las medidas eléctricas.

A la comisión de Tesis integrada por: Dra. E. Spodine, Dra. María Teresa Garland, Dr. Galo Cárdenas, Dr. J. L. Gautier y Dr. N. Yutronic.

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

A mis Padres y hermanos por su cariño y comprensión,

Finalmente agradezco el financiamiento otorgado por:

Departamento de Postgrado y Postítulo, Vicerrectora de Asuntos Estudiantiles, Universidad de Chile, a través de la Beca PG/11/2000.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile; a través de la Beca Luis Sepúlveda.

Departamento de Formación de Recursos Humanos y Becas de Postgrado (CONICYT), a través de la beca de doctorado y beca de apoyo a la realización de tesis doctoral 2002.

Al proyecto PICS CNRS-CONICYT N° 922, por el financiamiento otorgado en la estadía de investigación realizada en el Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire. Université de Rennes 1.  
RENNES-FRANCIA.

## RESUMEN

El objeto de esta tesis fue la preparación, estudio de propiedades estructurales y eléctricas de nuevas fases cristalinas tipo  $AMP_2Q_6$  ( $A = Li, Na, K, Cu, Ag; M = Bi, Sb$  y  $Q = S, Se$ ), soluciones sólidas tipo  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag; x = 0.1; 0.2$ ),  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  ( $x = 0.1; 0.2; 0.3$ ) y  $Bi_{1-x}Sb_xPQ_4$  ( $Q = S, Se, X = 0.1; 0.2; 0.3$ ), estabilizadas por los aniones calcofosfato  $[P_2Q_6]^{4-}$  y  $[PQ_4]^{3-}$  ( $Q = S, Se$ ). Los compuestos fueron preparados utilizando el método cerámico (combinación directa, transporte de vapor) y mezcla fundente. Cada uno de los productos de reacción fueron analizados mediante absorción atómica (ICP-Plasma) y Microscopía electrónica de Barrido con analizador de energías dispersivas de rayos X (MEB-EDX). Las estructuras cristalinas fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Infrarroja (FTIR). El estudio de las propiedades eléctricas se realizó mediante técnicas de corriente continua y alterna (espectroscopia de impedancia compleja).

Los compuestos  $AMP_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag; M = Bi, Sb$ )  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag$ ) y  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  son isoestructurales y poseen estructura bidimensional 2D relacionada con el compuesto  $Fe_2P_2S_6$  (tipo monoclinico I). Estas fases son semiconductoras, con valores de conductividad  $\sigma$  del orden de  $10^{-4} \Omega^{-1}cm^{-1}$  a temperatura ambiente. Medidas de impedancia compleja sugieren que el proceso de conducción eléctrico es controlado por la frontera de grano.

Los compuestos  $AMP_2Se_6$  poseen comportamiento de materiales fotoconductores.

Los compuestos  $KMP_2S_6$  ( $M = Bi, Sb$ ) y  $NaSbP_2S_6$  poseen estructura 2D que está relacionada con los compuestos  $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$ ,  $Cs_8M_4(P_2Se_6)_5$  y  $\beta$ - $KSbP_2Se_6$ . Las fases  $KBiP_2S_6$ ,  $NaSbP_2S_6$  y  $KSbP_2S_6$  son isoestructurales y poseen ligandos tipo etano  $P_2S_6^{4-}$  coordinados al metal  $M$ . La estructura consiste en láminas  $[MP_2S_6]_n^{r-}$  separadas por cationes  $K^+$  y  $Na^+$ , respectivamente. Cada lamina esta formada de octaédros distorsionados de azufre ( $S_6$ ) ocupados alternadamente por pares  $P_2$  y cationes  $M^{3+}$ .

Soluciones sólidas tipo  $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$  poseen estructura tridimensional 3D relacionada con la fase  $BiPS_4$ . El compuesto  $Bi_{0.9}Sb_{0.1}PS_4$  es aislante, con valor de conductividad eléctrica  $\sigma < 10^{-12} \Omega^{-1}cm^{-1}$  a temperatura ambiente. Las medidas eléctricas d.c. indican un comportamiento de materiales fotoconductores.

## ABSTRACT

The object of this thesis was the preparation, study of structural and electric properties of new crystalline phases of the type  $AMP_2Q_6$  ( $A = \text{Li, Na, K, Cu, Ag}$ ;  $M = \text{Bi, Sb}$  and  $Q = \text{S, Se}$ ) and solid solutions of the type  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  ( $A = \text{Cu, Ag}$ ;  $x = 0.1; 0.2$ ),  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  ( $x = 0.1; 0.2; 0.3$ ) and  $Bi_{1-x}Sb_xPQ_4$  ( $Q = \text{S, Se}$ ,  $x = 0.1; 0.2; 0.3$ ), stabilized by chalcophosphate anions  $[P_2Q_6]^{4-}$  and  $[PQ_4]^{3-}$  ( $Q = \text{S, Se}$ ). The compounds were prepared by the ceramic method (direct combination, transport of vapor) and the flux method. Each one of the reaction products was analyzed by atomic absorption (ICP-plasm) and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX). The crystalline structures were analyzed by X-ray Difraccion (XRD) and Fourier Tranform Infrared spectroscopy (FTIR). The electrical measurements were recorded for application by d.c. and a.c techniques.

The compounds  $AMP_2Se_6$  ( $A = \text{Cu, Ag}$ ;  $M = \text{Bi, Sb}$ )  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  ( $A = \text{Cu, Ag}$ ) y  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  are isoestructural and possess two-dimensional 2D structure related with  $Fe_2P_2S_6$  (monoclinic I) type. These phases are semiconductors, with values of electrical conductivity  $\sigma$  of about  $10^{-4} \Omega^{-1}cm^{-1}$  at room temperature. The complex impedance suggests that the process of electric conduction is controlled by the grain frontier. The compound  $AMP_2Se_6$  possesses behavior of photoconductive materials.

The compounds  $KMP_2S_6$  ( $M = Bi, Sb$ ) and  $NaSbP_2S_6$  possess a 2D structure that is related with the compound  $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$ ,  $Cs_8M_4(P_2Se_6)_5$  and  $\beta$ - $KSbP_2Se_6$ .  $KBiP_2S_6$ ,  $NaSbP_2S_6$  and  $KSbP_2S_6$  phases are isotropic and possess type-ethane  $P_2S_6^{4-}$  ligand coordinated to M metal. The structure consist of  $[MP_2S_6]_n^{n-}$  layered separated by  $K^+$  y  $Na^+$  cations, respectively. Each layer they are formed by condensed  $S_6$  distorted octahedra arternately centered by  $P_2$  pairs and  $M^{3+}$  cations.

Solid solutions of the type  $Bi_{1-x}Sb_xPQ_4$  possess a 3D three-dimensional structure related with the phase  $BiPS_4$ . The compound  $Bi_{0.9}Sb_{0.1}PS_4$  is insulating with electrical conductivity  $\sigma < 10^{-12} \Omega^{-1}cm^{-1}$  at room temperature. The d.c electric measurements indicate a behavior of photoconductive materials.

## INDICE

<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Formulaci3n general .....	1
1.2. Antecedentes y estado actual de investigaci3n .....	8
1.3. Hip3tesis .....	17
1.4. Objetivo general .....	18
1.5. Objetivos espec3ficos .....	18
<b>2 T3cnicas de caracterizaci3n y m3todos experimentales</b>	<b>20</b>
2.1. M3todos preparativos .....	20
2.1.1. M3todo Cer3mico .....	20
2.1.1.1. Reacciones con metales alcalinos .....	23
2.1.2. Mezcla Fundente .....	24
2.1.3. L3nea de vac3o y secado de gases .....	25
2.1.4. Manipulaci3n en atm3sferas controladas .....	26
2.1.5. Hornos .....	26
2.1.6. Preparaci3n de fases calcofosfato .....	27
2.1.6.1. Preparaci3n de $A_2Q$ ( $A = Li, Na, K; Q = S, Se$ ) .....	29
2.1.6.2. Preparaci3n de $P_4Se_{10}$ .....	30
2.2. Caracterizaci3n .....	31
2.2.1. An3lisis elemental y microscop3a electr3nica de barrido .....	31

2.2.2. Técnicas de difracción de rayos X .....	32
2.2.2.1. Monocristales .....	32
2.2.2.2. Polvo Policristalino .....	32
2.2.3. Espectroscopia infrarroja .....	33
2.2.4. Análisis térmico .....	33
2.2.5. Susceptibilidad magnética .....	34
2.2.6. Conductividad eléctrica .....	34
<b>3 Fases AMP<sub>2</sub>Q<sub>6</sub> (A = Li, Na, Cu, Ag, K; M = Bi, Sb y Q = S, Se)</b>	<b>36</b>
3.1. Síntesis .....	36
3.1.1. Selenodifosfatos AMP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> (A = Li, Na, K; M = Bi, Sb ) .....	37
3.1.2. Tiodifosfatos AMP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (A = Li, Na, K; M = Bi, Sb ) .....	40
3.1.3. Tiodifosfatos AMP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb) .....	43
3.1.4. Selenodifosfatos AMP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb) .....	46
3.2. Análisis elemental y microscopía electrónica MEB-EDX .....	48
3.2.1. Tiodifosfatos KMP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (M = Bi, Sb ) y NaSbP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> .....	48
3.2.2. Selenodifosfatos AMP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb) .....	51
3.3. Caracterización estructural y vibracional .....	53
3.3.1. Tiodifosfatos KMP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (M = Bi, Sb ) y NaSbP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> .....	53
3.3.1.1. Análisis cristalográfico .....	53
3.3.1.2. Discusión estructural .....	55
3.3.1.2. Análisis polvo policristalino .....	61



3.3.2. Selenodifosfatos $AMP_2Se_6$ (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb) .....	64
3.3.2.1. Discusión estructural .....	67
3.4. Propiedades magnéticas .....	70
3.5. Análisis térmico .....	72
3.5.1. Tiodifosfatos $KMP_2S_6$ (M = Bi, Sb) .....	72
3.5.2. Selenodifosfatos $AMP_2Se_6$ (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb) .....	73
3.6. Propiedades eléctricas .....	75
3.7. Cálculos teóricos .....	80
<b>4 Fases <math>A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6</math> (A = Cu, Ag) y <math>CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6</math></b> .....	<b>84</b>
4.1. Síntesis .....	84
4.1.1. Compuestos $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$ (A = Cu, Ag; x = 0.1) .....	84
4.1.2. Compuestos $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$ .....	85
4.2. Análisis elemental y microscopía electrónica MEB-EDX .....	86
4.2.1. Compuestos $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$ (A = Cu, Ag; x = 0.1) .....	86
4.2.2. Compuestos $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$ .....	87
4.3. Caracterización estructural y vibracional .....	89
4.3.1. Compuestos $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$ (A = Cu, Ag; x = 0.1) .....	89
4.3.2. Compuestos $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$ .....	90
4.3.3. Discusión estructural .....	92
4.4. Análisis térmico .....	95
4.4.1. Compuestos $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$ (A = Cu, Ag; x = 0.1) .....	95

4.4.2. Compuestos $\text{CuBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{P}_2\text{Se}_6$ .....	95
4.5. Propiedades eléctricas .....	97
4.5.1. Compuestos $\text{A}_{1-3x}\text{Bi}_{1+x}\text{P}_2\text{Se}_6$ ( $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}; x = 0.1$ ) .....	97
4.5.2. Compuestos $\text{CuBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{P}_2\text{Se}_6$ .....	98
<b>5 Soluciones sólidas tipo <math>\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{PQ}_4</math> (<math>\text{Q} = \text{S}, \text{Se}</math>)</b> .....	<b>101</b>
5.1. Síntesis .....	101
5.1.1. Compuestos $\text{MPSe}_4$ ( $\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$ ) .....	101
5.1.2. Compuestos $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{PS}_4$ .....	103
5.2. Análisis elemental y microscopía electrónica MEB-EDX .....	104
5.3. Caracterización estructural y vibracional .....	106
5.3.1. Discusión estructural .....	107
5.4. Análisis térmico .....	109
5.5. Propiedades eléctricas .....	109
<b>6 Discusión</b> .....	<b>111</b>
<b>7 Conclusiones</b> .....	<b>124</b>
<b>8 Anexos</b> .....	<b>126</b>
<b>9 Referencias</b> .....	<b>161</b>

## INDICE DE TABLAS

3.1. Preparación de $AMP_2Se_6$ (A = Li, Na, K) utilizando mezcla fundente .....	38
3.2. Preparación de $AMP_2Se_6$ (A = Li, Na, K) para alta temperatura .....	39
3.3. Preparación de $AMP_2S_6$ (A = Li, Na; M = Bi, Sb ) a alta temperatura .....	41
3.4. Preparación de $KMP_2S_6$ (M = Bi, Sb) para alta temperatura .....	42
3.5. Preparación de $AMP_2S_6$ (A = Cu, Ag) utilizando mezcla fundente .....	44
3.6. Preparación de $AMP_2S_6$ (A = Cu, Ag) para alta temperatura .....	46
3.7. Análisis elemental de las fases $KMP_2S_6$ .....	48
3.8. Análisis elemental de las fases $AMP_2Se_6$ (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb) .....	51
3.9. Datos cristalográficos de $KBiP_2S_6$ (I) y $KSbP_2S_6$ (II) .....	54
3.10. Distancias de enlace en $KBiP_2S_6$ .....	58
3.11. Distancias de enlace en $KSbP_2S_6$ .....	60
3.12. Constantes de red de las fases $AMP_2S_6$ .....	62
3.13. Bandas en el espectro de $KMP_2S_6$ (M = Bi, Sb) .....	63
3.14. Constantes de red de las fases $AMP_2Se_6$ .....	65
3.15. Datos cristalográficos de $Fe_2P_2S_6$ .....	65
3.16. Temperatura, $\chi_M$ y $\mu_{eff}$ para el compuesto $CuSbP_2Se_6$ .....	71
3.17. Resistencia y capacitancia calculadas de las curvas de Nyquist .....	76
3.18. Conductividad a oscuras ( $\sigma_d$ ) y fotoconductividad ( $\sigma_P$ ) .....	78
3.19. Datos cristalográficos de $CuCrP_2Se_6$ .....	80

4.1. Análisis elemental de fases $\text{Cu}_{0.7}\text{Bi}_{1.1}\text{P}_2\text{Se}_6$ .....	86
4.2. Análisis elemental de $\text{CuBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{P}_2\text{Se}_6$ .....	88
4.3. Constantes de red de las fases $\text{A}_{1-3x}\text{Bi}_{1+x}\text{P}_2\text{Se}_6$ .....	89
4.4. Constantes de red de las fases $\text{CuBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{P}_2\text{Se}_6$ .....	91
4.5. Conductividad d.c. ( $\sigma_d$ ) de $\text{CuBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{P}_2\text{Se}_6$ a 303 K .....	98
5.1. Preparación de $\text{MPSe}_4$ (M = Bi, Sb) para alta temperatura.....	102
5.2. Preparación de $\text{MPSe}_4$ (M = Bi, Sb) utilizando mezcla fundente .....	102
5.3. Análisis elemental de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{PS}_4$ .....	104
5.4. Constantes de red de las fases $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{PS}_4$ .....	106
5.5. Conductividad y energía activación en $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{PS}_4$ .....	109

## INDICE DE FIGURAS

1.1. Representación esquemática de sólidos con diferentes dimensiones .....	1
1.2. Estructura de la fase $K_2FeP_2S_6$ .....	10
1.3. Estructura del compuesto $Fe_2P_2S_6$ y compuesto $NaCeP_2Se_6$ .....	11
1.4. Estructura de las fases $NiPS_4$ .....	12
1.5. Estructura de $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$ .....	13
1.6. Esquema de la incorporación de unidades $A_3PS_4$ .....	14
1.7. Estructura 2D del compuesto $Cs_8M_4(P_2Se_6)_5$ .....	15
2.1. Transporte en fase gaseosa para el crecimiento de cristales .....	22
2.2. Doble ampolla de reacción .....	23
2.3. Línea de secado y línea de vacío-argón .....	25
2.4. Síntesis en amoníaco líquido .....	30
3.1. Imagen del material policristalino $KBiP_2S_6$ y $KSbP_2S_6$ .....	48
3.2. Monocristal de $KMP_2S_6$ .....	50
3.3. Imagen del material policristalino para la fase $CuBiP_2Se_6$ .....	52
3.4. Estructura $KBiP_2S_6$ .....	55
3.5. Representación poliédrica del compuesto $KBiP_2S_6$ .....	56
3.6. Unidades en $KBiP_2S_6$ .....	57
3.7. Plano a-b y canal en $KBiP_2S_6$ .....	57
3.8. Estructura $KSbP_2S_6$ .....	59
3.9. Unidad básica del compuesto $KSbP_2S_6$ .....	60

3.10. DRX de polvo y FTIR de $KMP_2S_6$ .....	62
3.11. DRX de la fase: (a) $CuBiP_2Se_6$ y (b) $AgSbP_2Se_6$ .....	64
3.12. Espectro Infrarrojo de: (a) $AgSbP_2Se_6$ y (b) $AgBiP_2Se_6$ .....	66
3.13. Estructura fase 2D $AMP_2Se_6$ .....	67
3.14. Láminas del compuestos $AMP_2Se_6$ .....	68
3.15. Susceptibilidad magnética versus temperatura para $CuSbP_2Se_6$ .....	70
3.16. Curva análisis térmico ATD-ATG del compuesto $KBiP_2S_6$ .....	72
3.17. Curva análisis térmico ATD-ATG de $AgBiP_2Se_6$ .....	73
3.18. Diagrama de impedancia compleja $CuBiP_2Se_6$ y $AgBiP_2Se_6$ .....	76
3.19. Fotoconducción en función del tiempo para $CuBiP_2Se_6$ .....	78
3.20. Dependencia de la temperatura: (a) fotoconductividad de $CuBiP_2Se_6$ ...	79
3.21. Estructura $CuBiP_2Se_6$ .....	81
3.22. Esquema simplificado del diagrama de bandas de $CuBiP_2Se_6$ .....	82
4.1. Imagen del material policristalino $A_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$ .....	87
4.2. Imagen del material policristalino $CuBi_{0.8}Sb_{0.2}P_2Se_6$ .....	88
4.3. DRX y Espectro de $A_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$ .....	89
4.4. DRX y espectro de la solución sólida $CuBi_{0.9}Sb_{0.1}P_2Se_6$ .....	90
4.5. Estructura de $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$ .....	92
4.6. Láminas de $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$ .....	93
4.7. Representación de los compuestos tipo $A_{0.7}Bi_{1.1}\square_{0.2}P_2Se_6$ .....	94
4.8. Curva análisis térmico ATD-ATG de $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$ .....	96

4.9. Curva Voltaje v/s intensidad de corriente $A_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$ .....	97
4.10. Diagrama de impedancia compleja y de Nyquit (a) $CuBi_{0.9}Sb_{0.1}P_2Se_6$ ....	99
5.1. Imagen del material Sb, P y S.....	105
5.2. Diagrama de polvo de rayos x de $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$ .....	106
5.3. Estructura 3D $BiPS_4$ .....	107
5.4. Unidades del compuesto $BiPS_4$ .....	108
5.5. Conductividad versus temperatura $Bi_{0.9}Sb_{0.1}PS_4$ y $BiPS_4$ .....	110
6.1. Esquema de la preparación de compuestos $AMP_2Se_6$ .....	112
6.2. Esquema de la preparación de $AMP_2S_6$ (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb) .....	113
6.3. Esquema de la preparación de $MPSe_4$ .....	114
6.4. Equilibrios de formación entre diferentes aniones calcofosfato .....	115
6.5. Estructura de los octaedros .....	117
6.6. Estructura de los $M_2P_2Q_6$ en donde se indica el eje trigonal .....	118

**GLOSARIO DE SIGLAS Y ABREVIATURAS**

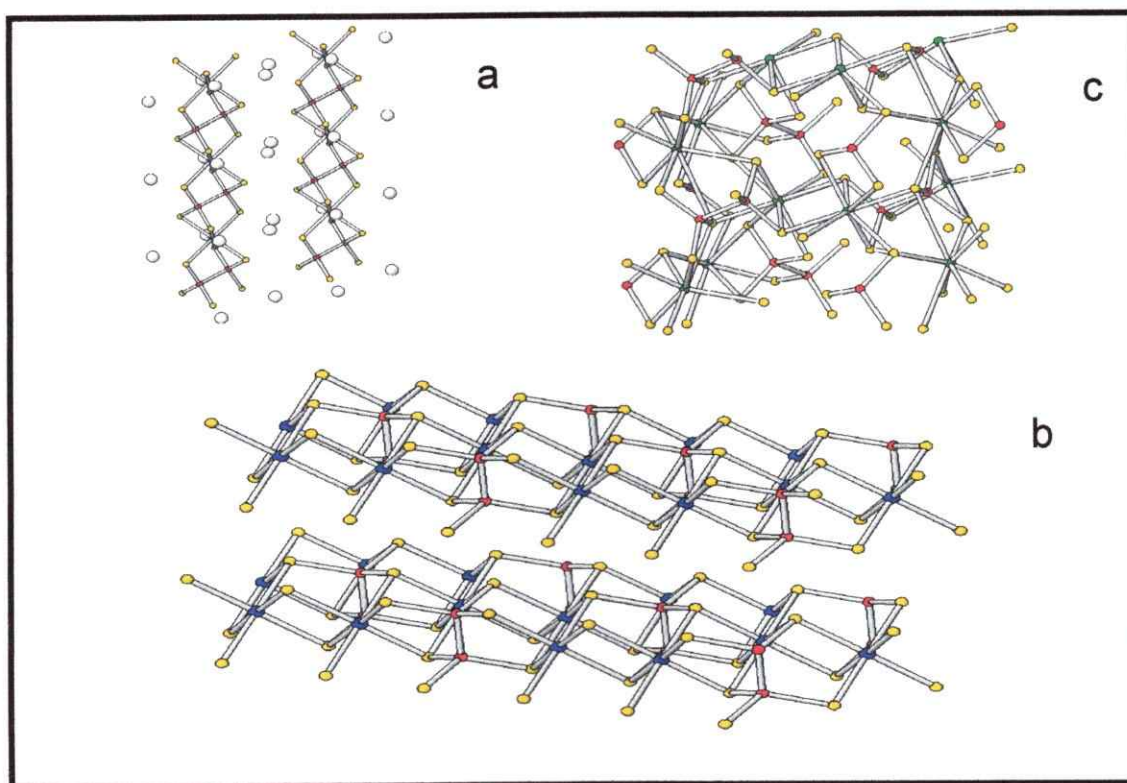
<b>SIGLAS</b>	<b>SIGNIFICADO ESPAÑOL</b>
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
ATD	Análisis térmico diferencial
ATG	Análisis térmico gravimétrico
DRX	Difracción de rayos X
MEB	Microscopía electrónica de barrido
EDX	Energía dispersiva de rayos X
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
$\sigma$	Conductividad eléctrica
a.c.	Corriente alterna
d.c.	Corriente directa
$\chi$	Susceptibilidad magnética
ES	Electrones secundarios
ER	Electrones retrodispersados
DMF	Dimetilformamida
TRPEV	Teoría de repulsión de pares electrónicos de valencia
MB	Magnetones de Bohr
$E_f$	Energía de Fermi



## 1 Introducción

### 1.1. Formulación General

Calcofosfatos del tipo  $AM_xP_yQ_z$  ( $A$  = metales alcalinos,  $M$  = metales de transición y  $Q = S, Se$ ), son materiales que presentan aniones  $[P_yQ_z]^{n-}$  coordinados a los metales  $A$  y  $M$  a través de los átomos de calcógeno  $Q$  [1-2]. Estos sólidos poseen diferentes ordenamientos espaciales, presentando estructuras de tipo monodimensional 1D, bidimensional 2D y tridimensional 3D (Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Estructuras de sólidos que contiene aniones calcofosfato  $[P_yQ_z]^{n-}$ : (a)  $KFeP_2S_6$  1D, (b)  $FePS_3$  2D y (c)  $\beta\text{-Bi}_4(P_2Se_6)_3$  3D

El estudio de estos materiales ha recibido una fuerte atención en la última década debido a sus especiales características estructurales y físicas [1,3-5]. Desde el punto de vista de ciencia básica, este interés es debido a que presentan propiedades físicas anisotrópicas, tales como propiedades eléctricas, termoeléctricas y ópticas. Además, se ha observado que compuestos que poseen aniones tipo calcofosfato, presentan coordinaciones inusuales. Esto es debido a que los centros metálicos pueden formar múltiples enlaces con los átomos de calcógeno Q. Además del interés académico, una fuerte motivación se debe a que existen aspectos de importancia tecnológica [6-8]. Estos compuestos presentan aplicaciones como materiales termoeléctricos y en dispositivos electro-ópticos [6a, 6b, 9-10].

Fases estables con aniones calcofosfato y policalcogenuro tipo  $[P_yQ_z]^{n-}$  y  $[Q_z]^{2-}$  pueden ser formadas por el método cerámico a alta temperatura (reacciones sólido-sólido o por transporte de vapor) y métodos a baja temperatura (solventotermales y mezcla fundente) [11-12]. Las reacciones se realizan en ampollas de cuarzo selladas a presión reducida de argón. Las ampollas son sometidas a distintos tratamientos térmicos, dependiendo de las fases que se desea obtener.

El método cerámico a alta temperatura consiste en la reacción en estado sólido, en combinación directa de cantidades estequiométricas de sus

elementos puros, en gradientes de temperatura o por utilización de agentes transportadores en fase gas (transporte de vapor). Las reacciones a alta temperatura permiten la formación de fases calcofosfato con baja incorporación de calcógeno en la estructura; favoreciendo la obtención de calcofosfatos y policalcogenuros tipo  $[P_yQ_z]^n$  y  $[Q_z]^{2-}$  ( $y = 1, 2$ ;  $Z = 1, 2, 3, 4$ ).

Los métodos solventótermos consisten en la reacción de los precursores adecuados en solución. Las condiciones de síntesis son a presiones y temperaturas supercríticas de los solventes utilizados (agua, amoníaco, etanol, etilendiamina). Este tipo de reacciones necesitan periodos de tiempo mas cortos (horas) que las reacciones sólido-sólido (Semanas). Sin embargo, la posibilidad de obtener fases puras es muy baja, debido a que no es posible controlar la formación de un solo producto de reacción.

Métodos de síntesis a baja temperatura (mezcla fundente), permiten la obtención de una gran variedad de aniones calcofosfato  $[P_2S_6]^{4-}$ ,  $[P_2Se_6]^{4-}$ ,  $[PS_4]^{3-}$  y  $[P_2Q_7]^{4-}$  [1]. Este tipo de aniones se presentan en compuestos tales como  $K_2Fe_2P_2S_6$ ,  $CuCrP_2Se_6$ ,  $Cu_{0.4}Ce_{1.2}P_2Se_6$ ,  $K_3Bi(PS_4)_2$  y  $KBiP_2S_7$ , entre otros. El método de la mezcla fundente consiste en la reacción entre el metal y una mezcla de punto de fusión mínimo  $A_2Q/Q$  ó  $A_2Q/P_2Q_5/Q$  ( $A =$  metales alcalinos,  $Q = S, Se$ ). Esta mezcla fundente cumple dos funciones: medio de reacción (movilidad) y reactivo, ayudando a la formación y cristalización de los

compuestos obtenidos. Este método permite la formación de nuevas fases por control de las cantidades del metal M,  $A_2Q$ ,  $P_2Q_5$ , Q y la temperatura de reacción.

Actualmente, compuestos tio- y selenofosfatos ternarios han sido extensamente estudiados e informados en literatura [1,5-6]. Estos son predominantemente fases tipo  $M_2P_2Q_6$  (M = metal divalente); las cuales contienen el anión tipo etano  $[P_2Q_6]^{4-}$  en su estructura [13-15]. En la síntesis de estas fases se han observado complejos equilibrios entre especies tales como  $[P_2Q_6]^{4-}$ ;  $[P_2Q_6]^{2-}$ ;  $[P_2Q_7]^{4-}$  y  $[PQ_4]^{3-}$  (Q = S, Se) [16].

El estudio de fases calcofosfato de metales del grupo 15 (Bi y Sb) presenta gran interés. El Bismuto en estado de oxidación +3 pueden manifestar sus electrones  $s^2$  (efecto de pares inertes) en la estructura [17-19]. Los pares de electrones pueden influir en la estereoquímica de los enlaces M-Q (M = Bi, Sb; Q = S, Se), presentando una distribución que no es simétricamente esférica. Esto produce distorsión de la coordinación del ión metálico  $M^{3+}$ . Además, cuando estos pares forman uniones, conducen a coordinaciones inusuales. Por ejemplo, en compuestos tales como  $K_3Bi(PS_4)_2$  y  $\beta$ - $KSbP_2Se_6$  se observa que el Bi ó el Sb poseen una coordinación octaédrica altamente distorsionada. En los compuestos  $BiPS_4$  y  $\beta$ - $Bi_4[P_2Se_6]_3$ , el Bismuto posee coordinación cho  $BiS_8$ .

Fases sólidas y aleaciones de calcogenuros de Bismuto y Antimonio, tales como  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ , poseen aplicaciones tecnológicas. Estas fases son utilizadas como materiales termoeléctricos a temperatura ambiente. Además se sabe que calcogenuros basados en modificaciones estructurales de  $\text{Sb}_2\text{Q}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{Q}_3$  ( $\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$ ) poseen alta conductividad eléctrica y termoelectricidad [18, 20,21].

La preparación y caracterización de nuevos sólidos con Bismuto y Antimonio ofrece amplias posibilidades para conseguir materiales con nuevos ordenamientos estructurales. Un aspecto que no ha sido desarrollado en los sistemas tipo  $\text{AM}_x\text{P}_y\text{Q}_z$  es determinar la influencia del metal A en las propiedades físicas y su relación con la dimensionalidad. La gran mayoría de las fases reportadas en literatura poseen cationes alcalinos de gran tamaño (Potasio, Rubidio, Cesio). Debido a esto, la síntesis con cationes más pequeños (Litio, Sodio, Cobre, Plata) permitirá establecer la influencia del tamaño del catión en la estabilización de las fases calcofosfato y su efecto en las propiedades eléctricas. Las propiedades eléctricas de compuestos estabilizados con aniones calcofosfato han sido poco estudiadas. Sólo se posee información acerca de propiedades eléctricas de compuestos  $\text{M}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  y  $\text{Cs}_8\text{M}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_5$  ( $\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$ ). Estos compuestos son aislantes con valores de conductividad  $\sigma \approx 10^{-8}-10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [22]. La utilización de cobre y plata como cationes A (cationes propuestos en esta tesis), permitirá estudiar la influencia de metales

de transición en las propiedades de los compuestos calcofosfato y su comparación con fases estabilizadas por cationes de metales alcalinos.

El objetivo general de este trabajo de tesis es preparar nuevas fases calcofosfato con aniones  $[\text{PQ}_4]^{3-}$  y  $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ), que presenten características de semiconductores eléctricos. Además, se espera evaluar la influencia del metal  $\text{A}^+$  en las propiedades físicas y en la dimensionalidad de las fases sólidas. Se propone realizar una investigación sistemática de la síntesis, características estructurales y propiedades eléctricas de compuestos tipo  $\text{A}^+\text{M}^{3+}\text{P}_2\text{Q}_6$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$ ),  $\text{A}^{1-3x}\text{Bi}^{3+}_{1+x}\text{P}_2\text{Se}_6$  ( $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $x = 0.1; 0.2$ ),  $\text{Cu}^+\text{Bi}^{3+}_{1-x}\text{Sb}^{3+}_x\text{P}_2\text{Se}_6$  ( $x = 0.1-0.9$ ) y  $\text{Bi}^{3+}_{1-x}\text{Sb}^{3+}_x\text{PQ}_4$  ( $x = 0.1-1.0$ ) estabilizados por los aniones calcofosfato  $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{4-}$  y  $[\text{PQ}_4]^{3-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ).

Se realizará un estudio de las condiciones y método de síntesis en la preparación de nuevas fases cristalinas. La síntesis a alta temperatura se utilizará para la preparación de calcofosfatos estabilizados por el anión  $[\text{PQ}_4]^{3-}$ . El método de la mezcla fundente se utilizará en la formación calcofosfatos estabilizados por el anión  $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{4-}$ .

Se propone el estudio de la influencia del método de síntesis en la preparación de los aniones  $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{4-}$  y  $[\text{PQ}_4]^{3-}$ . Además, se espera establecer el

efecto del calcógeno (S→Se), presente en los aniones  $[P_2S_6]^{4-}$ ,  $[P_2Se_6]^{4-}$ ,  $[PS_4]^{3-}$  y  $[PSe_4]^{3-}$ , en los ordenamientos estructurales y propiedades eléctricas.

Se realizará un estudio de las condiciones de formación de fases bimetálicas, que posean los cationes  $Bi^{3+}$  y  $Sb^{3+}$ . En analogía a las fases  $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ ,  $CsBiSe_6$  y  $K(Bi_{2-x}Sb_x)Se_z$ , se espera obtener compuestos que poseen alta conductividad eléctrica.

El Litio, Sodio y Potasio se utilizarán para determinar si el tamaño del catión es capaz de producir una transformación estructural.

Catión	Radio (Å)	Catión	Radio (Å)
$K^+$	1.33	$Ag^+$	1.26
$Na^+$	0.98	$Cu^+$	0.98
$Li^+$	0.60	---	----

Finalmente, debido a que los cationes  $Ag^+$  y  $Cu^+$  poseen tamaños similares a los cationes  $K^+$  y  $Na^+$ , se utilizarán para determinar la influencia de los metales de transición en las propiedades eléctricas y estructurales.

## 1.2. Antecedentes y estado actual de la investigación

Calcofosfatos del tipo  $M_2P_2S_6$  y  $MPS_4$  son preparados por métodos cerámicos para alta temperatura y presentan el anión  $[P_2S_6]^{4-}$  y el anion  $[PS_4]^{3-}$  en su estructura. Estos materiales poseen propiedades físicas con aplicaciones tecnológicas.  $Sn_2P_2S_6$  cristaliza en el grupo espacial  $Pc$  y tiene una transición de fase exotérmica a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  [23]. La transición es de un comportamiento ferroeléctrico ( $Pc$ ) a paraeléctrico ( $P21/c$ ). Esta propiedad lo identifica como un prometedor material para uso en dispositivos de memoria electrónica [24]. La fase  $InPS_4$  cristaliza en el grupo espacial tetraédrico nocentrosimétrico  $I-4$  y tiene una alta susceptibilidad óptica no-lineal [25].  $BiPS_4$  presenta estructura tridimensional 3D y posee propiedades piezo-eléctricas [26].

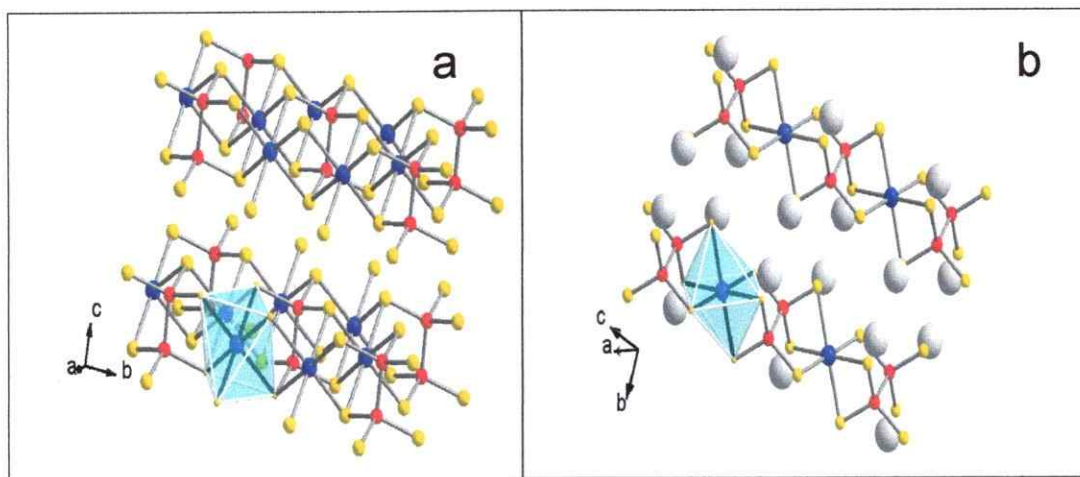
Entre los compuestos que poseen el anión tiófosfato  $[P_2S_6]^{4-}$  se encuentran los  $M_2P_2S_6$  de estructura laminar. El metal  $M$  se encuentra en estado de oxidación  $2+$  ( $M = Mn, Cd, Fe, Zn$  y  $Ni$ ). Estas fases cristalizan en el grupo espacial monoclinico  $C2/m$ , en un empaquetamiento cúbico compacto distorsionado de átomos de azufre [27-29]. Los átomos metálicos  $M$  y los pares  $P-P$  ocupan huecos octaédricos distorsionados en una relación 2:1. Las capas están formadas de unidades  $[P_2S_6]^{4-}$  coordinadas al catión  $M^{2+}$ .



La investigación en las fases  $M_2P_2S_6$  ha sido orientada a estudiar la capacidad de intercalar especies como litio y moléculas cromóforas; logrando obtener compuestos adecuados para ser utilizados en baterías secundarias de litio y en óptica no-lineal [30]. Un aspecto relevante de la intercalación en estas fases [31-35], son los cambios en las propiedades magnéticas del material, como es la transición desde un comportamiento antiferromagnético a ferromagnético; producto de la inserción de la especie huésped [36, 37a, 38-40].

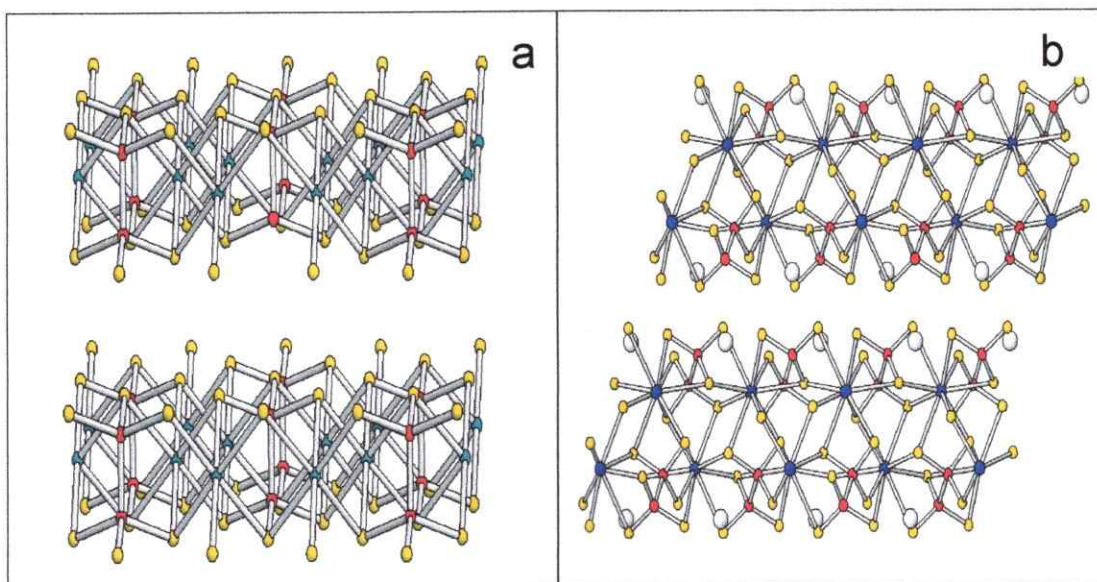
Fases cuaternarias tipo  $MM'P_2S_6$ , que contienen el anión  $[P_2S_6]^{4-}$ , poseen estructuras 2D y 1D [41,42]. Estos compuestos pueden ser formados por sustitución catiónica homocarga o heterocarga; donde el anión  $[P_2S_6]^{4-}$  se distorsiona de manera adecuada para estabilizar cationes en diferentes estados de oxidación. Ejemplos de la sustitución heterocarga son las fases  $M^{2+}_{2-2x}M'^{1+}_{4x}P_2S_6$  y  $M^{3+}M'^{1+}P_2S_6$ . Los compuestos  $Mn^{2+}_{2-2x}M'^{1+}_{4x}P_2S_6$  ( $M' = Cu, Ag; x = 0.1$  y  $0.2$ ) y  $Cu^{1+}Cr^{3+}P_2S_6$  [43-44], pueden ser vistos como una sustitución del catión  $M^{2+}$ , ubicado en un sitio octaédrico en la fase  $M_2P_2S_6$  (ver Figura 1.2a), por dos cationes  $M$  y  $M'$  en diferentes estados de oxidación ( $M^{2+}M'^{1+}$  ó  $M^{1+}M'^{3+}$ ). La fase  $V_{1.56}P_2S_6$  presenta dos estados de oxidación del vanadio en su estructura ( $V^{2+}$  y  $V^{3+}$ ). Por sustitución de la mitad de los átomos de  $V^{2+}$ , por un catión  $M^{1+}$ , se obtienen compuestos de estructura 2D, tales como  $Ag^{1+}V^{3+}P_2S_6$ ,  $Cu^{1+}V^{3+}P_2S_6$  y  $Rb^{1+}V^{3+}P_2S_6$  [45-47]. Selenuros tipo  $M^{1+}M'^{3+}P_2Se_6$  ( $M = Cu, Ag; M' = Cr, Al, Ga$ ) retienen la estructura tipo  $Fe_2P_2S_6$ , en donde los

cationes  $M^{1+}$  y  $M^{3+}$  ocupan las mismas posiciones cristalográficas (distribución estadística). Sin embargo, cuando el catión es de mayor tamaño, la estructura se puede modificar [41]. Por ejemplo, La estructura de las fases  $K_2MP_2S_6$  ( $M= Mn, Fe$ ) puede ser vista como una modificación del compuesto de la estructura del compuesto  $Fe_2P_2S_6$  [48,49]. La estructura bidimensional de  $Fe_2P_2S_6$ , es reemplazada por un ordenamiento monodimensional de  $K_2MP_2S_6$ , constituido por columnas tipo  $[-P_2S_6^{4-}-M^{2+}-P_2S_6^{4-}]$  (Figura 1.2). Esta modificación puede ser explicada debido a que la sustitución del catión divalente  $M^{2+}$ , ubicado en el sitio octaédrico del compuesto  $Fe_2P_2S_6$ , por 2 cationes monovalentes  $K^+$ , produce la formación de las cadenas como consecuencia del desplazamiento de los cationes  $K^+$  hacia caras opuestas del octaedro  $FeS_6$ .



**Figura 1.2.** Estructura de la fase  $K_2FeP_2S_6$ : (a) estructura del compuesto  $Fe_2P_2S_6$  b) Representación estructural de  $K_2FeP_2S_6$   $K^{\bullet}$ ,  $Fe^{\bullet}$ ,  $P^{\bullet}$ ,  $S^{\bullet}$ .

Selenodifosfatos del tipo  $M^{1+}Ce^{3+}P_2Se_6$  ( $M = Na, Ag$ ),  $Ce^{3+}_4(P_2Se_6)_3$  y  $Cu^{+}_{0.4}Ce^{3+}_{1.2}P_2Se_6$  presentan estructuras relacionadas con la familia de compuestos  $KLnP_2Se_6$  ( $Ln =$  Lantánidos) [50]. La estructura de  $NaCeP_2Se_6$  puede ser derivada del compuesto  $Fe^{2+}_2P_2S_6$  (tipo monoclinico-I), por la condensación de dos láminas  $Fe_2P_2S_6$  y la remoción de la mitad de los átomos dispuestos en los espacios octaédricos (ver Figura 1.3). La esfera de coordinación del metal se expande y los aniones  $[P_2Se_6]^{4-}$  se deforman durante la condensación. La Figura 1.3 muestra la estructura laminar de  $Na^+Ce^{3+}P_2Se_6$ . Los cationes  $Ce^{3+}$  presentan coordinación nueve ( $CeSe_9$ ) y los cationes  $Na^+$  se encuentran ubicados entre las láminas en una estructura bidimensional 2D.



**Figura 1.3.** a) Estructura del compuesto  $Fe_2P_2S_6$  (monoclinico-I) ● Fe, ● P, ● S. b) Compuesto  $NaCeP_2Se_6$  ○ Na, ● Ce, ● P, ● Se.

El compuesto  $Cu_{0.4}Ce_{1.2}P_2Se_6$  es similar a  $NaCeP_2Se_6$ . Sin embargo, este compuesto es tridimensional 3D debido a que los átomos de Ce y Cu,

reemplazan las posiciones de los átomos de Na conectando las láminas. La coordinación de los átomos de Ce en este compuesto es ocho ( $\text{CeSe}_8$ ).  $\text{Ce}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  adopta una estructura 3D relacionada con la estructura de los compuestos  $(\text{M}^{2+})_2\text{P}_2\text{Q}_6$ , con  $\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$  y  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$  (tipo monoclinico-II). En este caso el metal  $\text{M}^{2+}$  es reemplazado por el catión  $\text{Ce}^{3+}$  creándose vacancias en la red. Este fenómeno estructural, puede ser explicado debido a que para mantener la electroneutralidad de la red, se necesitan dos cationes  $\text{Ce}^{3+}$  por cada tres cationes  $\text{M}^{2+}$  sustituidos.

Otro arreglo estructural se presenta en la fase  $\text{KNiPS}_4$  [51]. El catión  $\text{Ni}^{2+}$  se encuentra rodeado con cuatro átomos de azufre, en un entorno cuadrado plano. Las unidades  $\text{NiS}_4$  se encuentran unidas por grupos tetraédricos  $\text{PS}_4^{3-}$ , formando cadenas tipo  $[-\text{PS}_4^{3-}-\text{Ni}^{2+}-\text{PS}_4^{3-}]$  (Ver Figura 1.4).

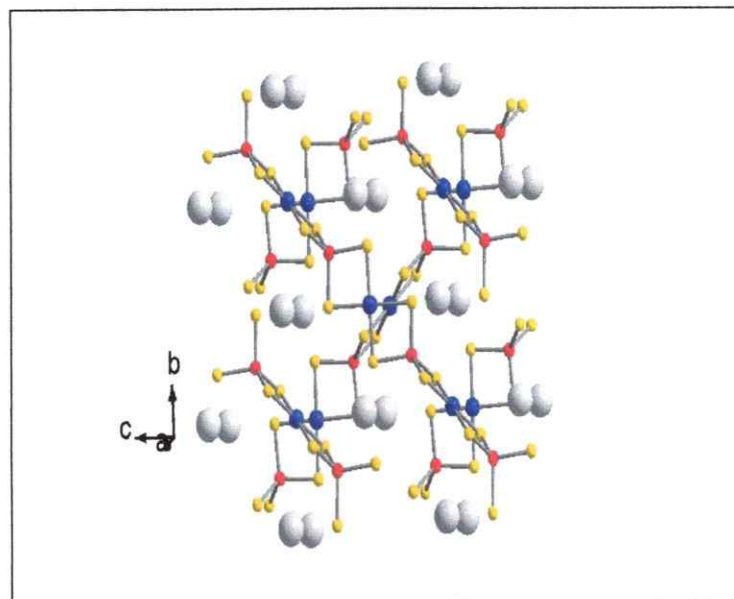
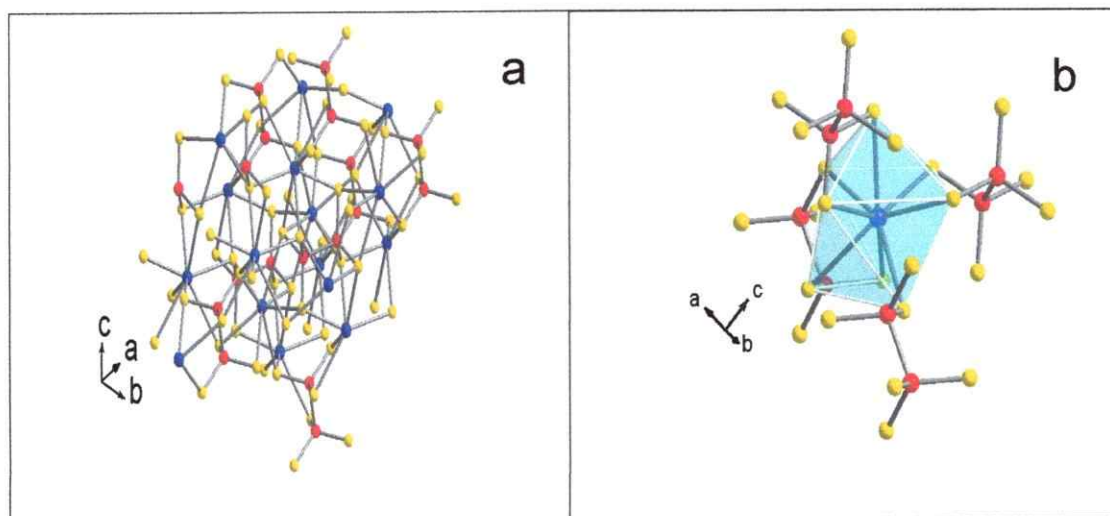


Figura 1.4. Estructura de  $\text{KNiPS}_4$ .  $\circ$  K;  $\bullet$  Ni  $\bullet$  P  $\bullet$  S.



Fases calcofosfatos cuaternarias del tipo  $AM[P_xQ_y]$  ( $A$  = metales alcalinos,  $M$  = Sb, Bi;  $Q$  = S, Se), forman una clase de materiales sólidos con interesantes propiedades estructurales. Los primeros calcofosfatos cuaternarios de Bi y Sb informados en literatura fueron  $A_3M[PS_4]_2$  ( $A$  = K, Rb, Cs ;  $M$  = Sb, Bi),  $Cs_3Bi_2[PS_4]_3$  y  $Na_{0.16}Bi_{1.28}[P_2S_6]$  [52]. En la estructura 2D de  $K_3Bi(PS_4)_2$  el Bi posee una coordinación octaédrica altamente distorsionada (pares inertes), presentando cuatro enlaces y dos interacciones a larga distancia. En  $Na_{0.16}Bi_{1.28}[P_2S_6]$ , la mínima incorporación de  $Na^+$  en la estructura, resulta en la formación de una fase tridimensional (3D); la cual requiere que los aniones  $[P_2S_6]^{4-}$  se encuentren unidos a los centros metálicos con coordinación ocho  $Bi^{3+}S_8$  (Figura 1.5).



**Figura 1.5.** Estructura de  $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$ . a) Estructura 3D. b) Unidades estructurales donde se muestra la coordinación del Bismuto. ● M ● P ● S (M = Na, Bi).

Las estructuras de los compuestos  $A_3M[PS_4]_2$ ,  $Cs_3Bi_2[PS_4]_3$  y  $Na_{0.16}Bi_{1.28}[P_2S_6]$  pueden ser relacionadas con la estructura del compuesto  $BiPS_4$ . La red laminar 2D  $Bi_2[PS_4]_3^{3-}$  pueden ser vistas como una distorsión de la red 3D de  $BiPS_4$  al incorporar una unidad  $A_3PS_4$  (Figura 1.6).

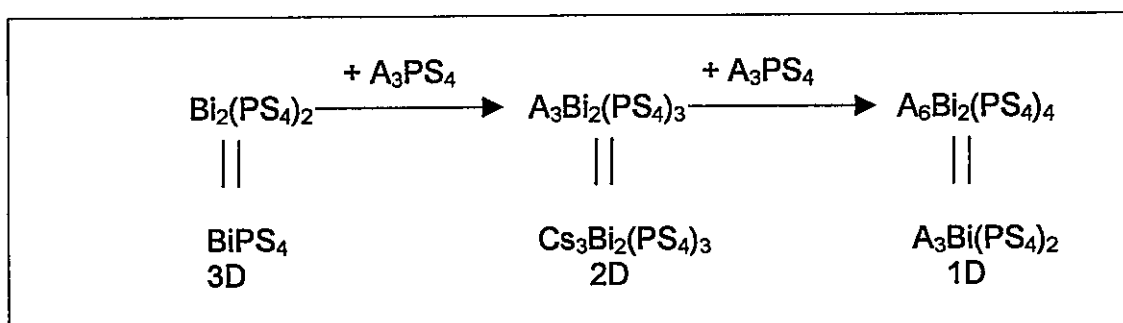
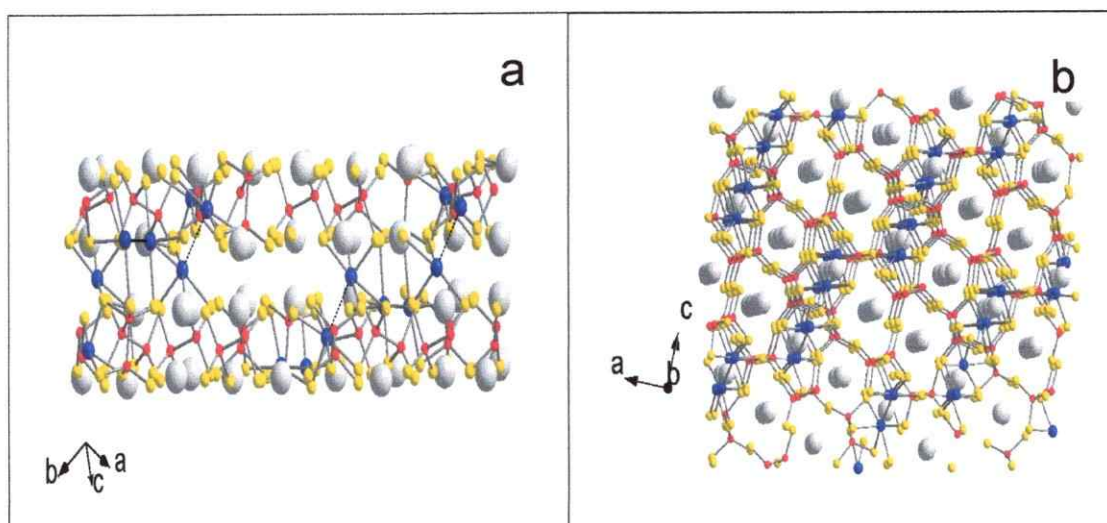


Figura 1.6. Esquema de la incorporación de unidades  $A_3PS_4$ .

Del mismo modo, las cadenas pseudo-helicoidales no-centrosimétricas 1D  $Bi[PS_4]_2^{3-}$ , pueden ser vistas como una distorsión de la red 2D  $Bi_2[PS_4]_3^{3-}$  por la incorporación de una unidad  $A_3PS_4$ .

Selenodifosfatos ternarios que contienen Bi y Sb, han sido sintetizados por reacción en estado sólido de sus elementos a temperaturas entre 400 y 550 °C. Las fases  $\alpha$ - $M_4[P_2Se_6]_3$  ( $M = Bi, Sb$ ) presentan una estructura cristalina relacionada con el compuesto  $Pb_2[P_2Se_6]$  (tipo monoclinico-II). Mientras que, en la fase  $\beta$ - $Bi_4[P_2Se_6]_3$  la estructura tipo monoclinico-II se rompe debido a la coordinación del Bismuto ( $BiSe_8$ ) [53,54].

Selenodifosfatos cuaternarios  $\alpha$ -KMP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>,  $\beta$ -KMP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> y Cs<sub>8</sub>M<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>)<sub>5</sub> (M = Bi, Sb) han sido sintetizados por el uso de métodos de preparación para baja y alta temperatura [55-57]. Las fases sólidas  $\alpha$ -KMP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (M=Sb,Bi) contiene el anión [P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> y poseen estructura laminar 2D con capas MP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, en donde el metal M se encuentra hexacoordinado. Las fases  $\beta$ - poseen estructura 2D y cristalizan en el grupo espacial quiral P2<sub>1</sub> con grupos tipo etano P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub><sup>4-</sup>. Las fases  $\alpha$ -KMP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> son termodinámicamente estables y las  $\beta$ -KMP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> son cinéticamente estables. Las fases  $\beta$ - son productos de una cristalización cinética y se transforman en compuestos termodinámicamente estables (fases  $\alpha$ -) por tratamientos a elevadas temperaturas (>500°C). Los compuestos Cs<sub>8</sub>M<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>)<sub>5</sub> (M=Sb, Bi) poseen estructura 2D y presentan interacciones débiles M...M [57].



**Figura 1.7.** Estructura del compuesto Cs<sub>8</sub>Sb<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>)<sub>5</sub> : a) Estructura laminar, b) Vista [010] de los canales. ○ Cs ● Sb ● P ● Se .

La Figura 1.7 muestra la estructura laminar de estas fases. Una vista de la cara *ac* (ver Figura 1.7b), muestra que estos compuestos poseen canales. Los cationes  $\text{Cs}^+$  se ubican en los canales, ocupando posiciones en las láminas de la red (Figura 1.7 a). Medidas de conductividad eléctrica, realizadas en  $\text{Cs}_8\text{M}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_5$ , indican comportamiento de aislantes eléctricos con valores de conductividad  $\sigma \approx 10^{-9}$  S/cm a temperatura ambiente.



### 1.3 Hipótesis de Trabajo

1.3.1. El uso de métodos de síntesis cerámica, para alta temperatura, permite la obtención de fases del tipo  $AM_x[PQ_4]$  ( $A = Sb$ ;  $M = Bi, Sb$ ), estabilizadas por los aniones calcofosfatos  $[PQ_4]^{3-}$  ( $Q = S, Se$ ). La utilización de mezcla fundente, permite la formación de nuevas fases del tipo  $AM[P_2Q_6]$  ( $A = Cu, Ag, Li, Na, K$  y  $Sb$ ;  $M = Bi, Sb$ ), con aniones calcofosfato  $[P_2Q_6]^{4-}$  ( $Q = S, Se$ ).

1.3.2. Los compuestos  $AM[P_2Q_6]$  ( $M = Bi, Sb$ ) presentan estructura bidimensional, independiente del radio iónico del metal A ( $A = Cu, Ag, Li, Na$  y  $K$ ). El anión tipo  $[PQ_4]^{3-}$ , favorece la formación de compuestos tipo  $Bi_{1-x}Sb_x[PQ_4]$  con estructura tridimensional 3D.

1.3.3. La utilización de metales de transición como cationes  $A^+$  ( $A = Cu, Ag$ ), permite un aumento de la conductividad eléctrica de compuestos  $AM[P_2Q_6]$  ( $M=Bi, Sb$ ) respecto de los estabilizados con metales alcalinos tipo  $Cs_8M_4[P_2Se_6]_5$ .

#### 1.4. Objetivo general

La idea central que inspira esta tesis es preparar materiales estables con nuevos ordenamientos estructurales. De este modo, se espera obtener fases sólidas con variaciones en las propiedades eléctricas respecto de las fases conocidas. Se propone la preparación de compuestos que presenten características de semiconductores eléctricos.

#### 1.5. Objetivos específicos

1.5.1.- Preparación de nuevas fases cristalinas basadas en los sistemas tipo  $A^+M^{3+}P_2Q_6$  ( $A = Li, Na, K, Cu, Ag; M = Bi, Sb$ ),  $A^{1-3x}Bi^{3+}_{1+x}P_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag; x = 0.1$  y  $0.2$ ),  $Cu^+Bi^{3+}_{1-x}Sb^{3+}_xP_2Se_6$  ( $x = 0.1; 0.2; 0.3$ ) y  $Bi^{3+}_{1-x}Sb^{3+}_xPQ_4$  ( $x = 0.1; 0.2; 0.3$  y  $1$ ) estabilizados por los aniones calcofosfato  $[P_2Q_6]^{4-}$  y  $[PQ_4]^{3-}$  ( $Q = S, Se$ ). Se trata de evaluar si la combinación de tales elementos puede ser adecuada para obtener nuevas fases estables.

1.5.2. La caracterización y estudio de las propiedades eléctricas de las nuevas fases cristalinas.

1.5.2.1. Análisis elemental (MEB-EDX, ICP-Plasma) y caracterización espectroscópica (FTIR): Determinación de homogeneidad, pureza y

estequiometría de los productos de síntesis. Identificación de señales asignadas a la presencia de aniones calcofosfato en la estructura.

1.5.2.2. Análisis térmico simultáneo (ATD-ATG): Estudio de estabilidad térmica y posibles transiciones de fases.

1.5.2.3. Métodos de difracción: Determinación de los parámetros reticulares en orden a obtener evidencias de la estructura y formación de fases nuevas. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X en monocristales.

1.5.2.4. Estudio de las propiedades eléctricas: Medición de conductividad eléctrica a corriente alterna (Impedancia compleja), corriente directa y foto corriente de los compuestos obtenidos.

---

## 2 Técnicas de caracterización y métodos experimentales

### 2.1. Métodos Preparativos

#### 2.1.1. Método cerámico

El método cerámico a alta temperatura (600-1000 °C), consiste en la reacción en estado sólido de sus elementos y precursores. Debido a esto, los tiempos de reacción necesarios son entre dos semanas y un mes. Las reacciones se realizan en ampollas de cuarzo selladas a presión reducida y atmósfera inerte (argón seco y libre de oxígeno). Para obtener compuestos puros, se homogenizan los productos de reacción (en atmósfera inerte) y se depositan en ampollas de cuarzo (selladas a presión reducida), para realizar nuevos tratamientos térmicos. Enfriamientos programados (50-20 °C/hora) permiten la obtención de material cristalino.

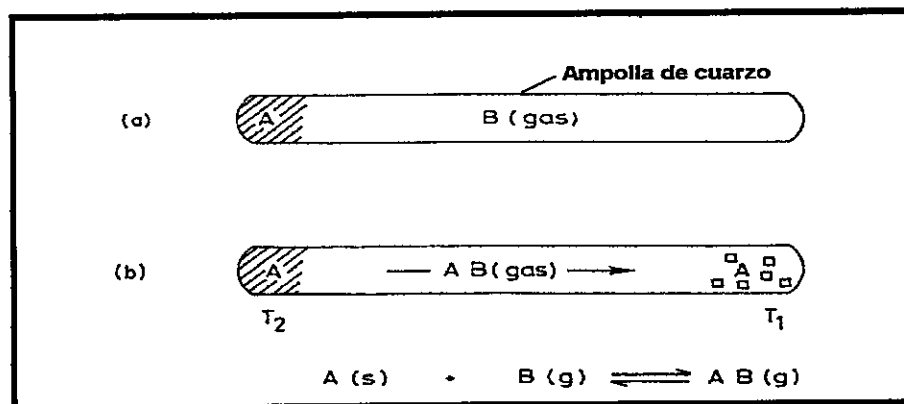
El método a alta temperatura posee dos variantes: a) combinación directa de sus elementos, b) utilización de agentes transportadores en gradientes de temperatura:

a) La combinación directa se realiza mezclando los elementos puros en polvo o precursores en cantidades estequiométricas. Dependiendo de los materiales a formar, se pueden agregar los precursores en exceso, para lograr

que la reacción sea estequiométrica. Los precursores deben ser solubles en solventes adecuados, para posteriormente purificar los productos de reacción. Otra posibilidad, es eliminar las sustancias en exceso a través de calentamientos a presión reducida. Este procedimiento permite la sublimación de las impurezas o de los agentes en exceso.

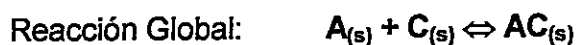
Las reacciones se realizan en ampollas tubulares de cuarzo de aproximadamente 9 cm de largo y 2 cm de diámetro interno. La temperatura del sistema permanece constante durante el tiempo de reacción y se realiza homogenización de los productos para obtener materiales puros.

b) El método de transporte químico vía agentes en fase vapor, es utilizado para crecimiento de cristales o purificación de compuestos. Básicamente, el método consiste en un tubo, usualmente de cuarzo, donde se deposita el ó los reactante(s) A y el agente transportador B. El agente B debe estar en fase gaseosa a la temperatura de síntesis. El (los) reactante(s) A y el agente transportados B pueden ubicarse juntos ó separadamente en los dos extremos de la ampolla de reacción (Figura 2.1). En algunos casos, se favorece el crecimiento de cristales, cuando los precursores son depositados en los extremos de la ampolla de reacción. En estas condiciones, al menos uno de los precursores debe estar en fase gaseosa a la temperatura de reacción. Los materiales A y B reaccionan, para posteriormente depositarse y cristalizar al final del tubo. El proceso de la figura 2.1b, muestra el transporte del material (A) a lo largo del tubo de reacción.



**Figura 2.1.** Transporte en fase gaseosa para el crecimiento de cristales de la fase A. La etapa a y b, ilustran el proceso de preparación y cristalización de la sustancia A por gradiente de temperatura, entre una zona caliente T<sub>2</sub> y una zona fría T<sub>1</sub>.

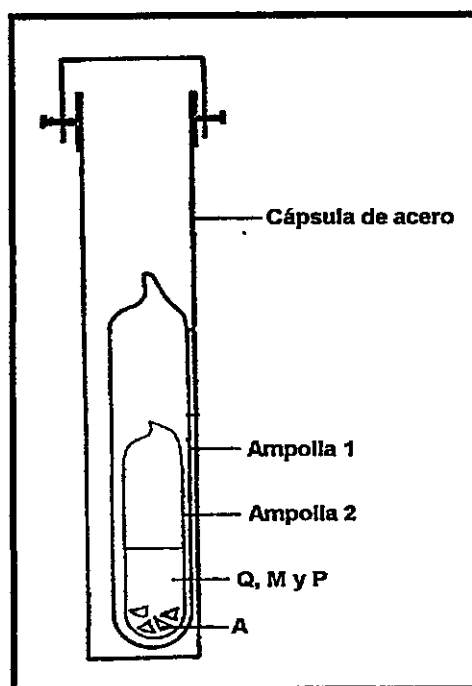
En términos generales, se puede describir el método de transporte como una reacción acoplada del agente transportador B con los reactivos A y C, en gradiente de temperatura:



Algunos agentes utilizados son el yodo y el cloruro de telurio. Las ampollas tubulares de cuarzo son de aproximadamente 16-18 cm de largo y entre 1.0 -1.5 cm de diámetro interno. El tamaño adecuado se obtiene luego de realizar la calibración del gradiente de temperatura del horno. Típicamente el gradiente es de aproximadamente 50 °C a lo largo de la ampolla de reacción. La purificación de los productos se realiza por calentamiento entre 100-150 °C por 48 horas a presión reducida.

### 2.1.1.1. Reacciones con Metales alcalinos

Representa una gran dificultad técnica trabajar con metales alcalinos para altas temperaturas. Estos metales debilitan las ampollas de reacción, aumentando la posibilidad de explosiones y fisuras. Para poder mantener por largos periodos de reacción los elementos puros (metales alcalinos, fósforo, selenio, azufre, bismuto y antimonio), se recubrió el interior de las ampollas de reacción con carbón. Este recubrimiento impide la reducción del dióxido de silicio; componente fundamental de las ampollas de reacción. Otra forma de evitar las explosiones, es la utilización de una doble ampolla de reacción (Figura 2.2).



**Figura 2.2.** Doble ampolla de reacción. La ampolla 2 está cubierta con carbón en el interior. La ampolla 1 y 2 están selladas a presión reducida de argón. El metal alcalino A es ubicado entre la mezcla del calcógeno Q (S ó Se), M (Bi ó Sb) y el fósforo (P).

La dobla ampolla consiste en colocar una ampolla de reacción dentro de otra ampolla de reacción. Cada una de ellas es sellada a presión reducida de argón. De esta manera, si se rompe la ampolla 2 de reacción, los elementos y precursores se mantienen libres de la acción del aire (ver Figura 2.2). Las reacciones se mantiene por largos períodos de tiempo (21 días) para descartar factores difusionales en la síntesis.

### 2.1.2. Mezcla Fundente

El método de la mezcla fundente consiste en la reacción entre los precursores y una mezcla de punto de fusión mínimo ( $A_2Q/P_2Q_5/Q$  ó  $P_2Q_5/Q$ ;  $Q = S, Se$  y  $A =$  Metales alcalinos). Esta mezcla actúa como reactivo en exceso, permitiendo que todo el metal  $M$  reaccione completamente (reactivo limitante). Las reacciones se realizan en ampollas de cuarzo selladas a presión reducida y atmósfera inerte (argón seco y libre de oxígeno).

Los productos de reacción son obtenidos por control de las cantidades molares del metal  $M$ ,  $A_2Q$ ,  $P_2Q_5$ ,  $Q$  y la temperatura de reacción. Los periodos de reacción utilizados son entre 4 a 6 días. Después de completada la reacción, los productos son tratados con solvente adecuados (Etanol, metanol, DMF) para extraer el exceso del fundente  $A_xP_yQ_z$  ó  $P_yQ_z$ . Se utiliza Éter etílico para limpiar y secar los productos obtenidos.



### 2.1.3. Línea de vacío y secado de gases

Se utilizó una línea que consta de las siguientes partes: línea de secado y línea de vacío-argón. Línea de secado de gases (ver Figura 2.3), consta de una columna con catalizador de cobre (BTS), una columna con tamices moleculares y una columna con pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ). La columna con catalizador de cobre tiene la función de fijar el oxígeno presente en el argón. La temperatura adecuada para el óptimo funcionamiento del catalizador es de 200 °C. La columna de tamices moleculares y columna de pentóxido de fósforo tienen la función de fijar la humedad presente en el argón.

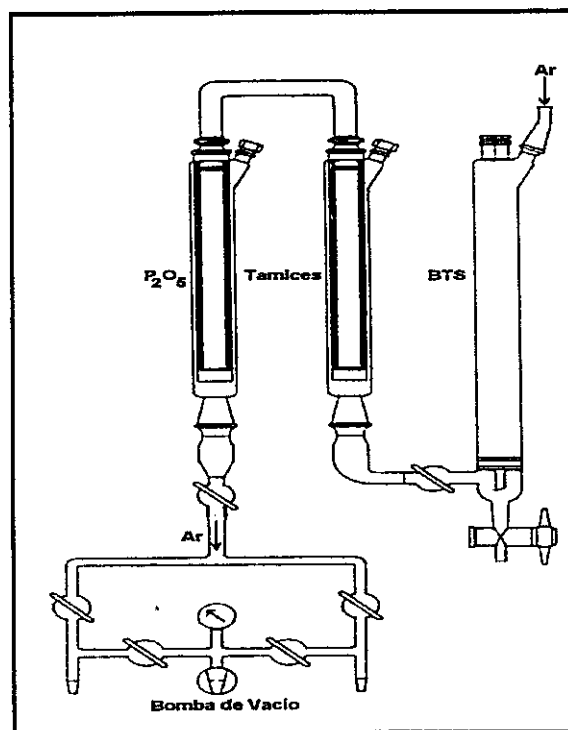


Figura 2.3. Línea de secado y línea de vacío-argón.

Formando un solo sistema, se une a la línea de secado y la línea de vacío-argón (ver Figura 2.3), que consta de las siguientes partes: Una bomba de vacío, una red para argón y una red para vacío.



#### 2.1.4. Manipulación en atmósferas controladas

La manipulación de calcogenuros y calcofosfatos se realizó en atmósfera de argón libre de humedad. Para ello se dispuso de un balón con llave lateral conectado a la línea de vacío-argón. La homogenización de los productos de reacción, previamente tratados entre 500 y 850 °C, se realizó en una cámara seca (Atmosbag).

#### 2.1.5. Hornos de reacción

En la síntesis a alta y baja temperatura se utilizó hornos cerámicos tubulares:

- a) Horno tubular Heraus Hanau, con termocupla Pt/Rh, (Temp. máx. 1600 °C);
- b) Horno tubular Lindberg Hevi-Duty, con termocupla Ni/Cr, (Temp. máx. 1200 °C);
- c) Horno tubular de 2 Zonas, (Temp. máx. 900 °C);
- d) Horno tubular, con termocupla Pt/Rh, (Temp. máx. 1200 °C) y regulador de temperatura. La rapidez de calentamiento y enfriamiento utilizada fue entre  $\pm 3-50$  °C/hora. Estos hornos permiten realizar gradientes de temperatura en las ampollas de reacción (zona fría y zona caliente).

### 2.1.6. Preparación de fases calcofosfato

Las fases calcofosfato fueron preparadas utilizando método cerámico y de mezcla fundente. Los procedimientos de cada uno de los métodos fueron descritos anteriormente. Los reactivos utilizados en la síntesis de precursores y fases calcofosfato fueron los siguientes:

Metales alcalinos, Potasio (K), Sodio (Na), Litio (Li) son reactivos MERCK con purzas > 99 %. Los metales en polvo Cobre (Cu), Plata (Ag), Bismuto (Bi) y Antimonio (Sb) son reactivos ALDRICH Chemical Co. con purzas de 99.99 %.

$P_4S_{10}$  es un reactivo MERCK con pureza > 99%.  $P_4Se_{10}$  no es un reactivo comercial. La preparación de este compuesto se realizó a partir de Fósforo y Selenio de acuerdo a procedimientos informados en literatura [54]. Fósforo rojo en polvo es un reactivo MERCK con pureza > 99.99 %. Selenio en polvo, es un reactivo ALDRICH Chemical Co., con pureza de 99.5 %.

En la síntesis por mezcla fundente se utilizó los solventes Dimetilformamida DMF (MERCK pureza > 99 %), Éter Etilico (MERCK pureza 98 %), Etanol y Metanol (MERCK P. A.).

En la preparación de las fases  $A^+M^{3+}P_2Q_6$  ( $A = \text{Li, Na, K}$ ;  $M = \text{Bi, Sb}$ ;  $Q = \text{S, Se}$ ) se utilizó el método cerámico y mezcla fundente. Las reacciones entre los metales alcalinos  $A$  ( $\text{Li, Na y K}$ ), metal  $M$  ( $\text{Bi, Sb}$ ), Fósforo rojo en polvo y calcógeno  $Q$  ( $\text{S, Se}$ ), fueron realizadas en ampollas de cuarzo selladas a presión reducida (ver 2.1.1.1). Las cantidades fueron calculadas de acuerdo a las estequiometrías propuestas. Además, se utilizó la mezcla fundente  $A_2Q/P_4Q_{10}/Q$  (ver 2.1.2). Se buscaron las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de reacción.

En la preparación de las fases  $A^+M^{3+}P_2Q_6$  ( $A = \text{Cu, Ag}$ ;  $M = \text{Bi, Sb}$ ),  $A^+_{1-3x}\text{Bi}^{3+}_{1+x}P_2\text{Se}_6$  ( $A = \text{Cu, Ag}$ ;  $x = 0.1$  y  $0.2$ ),  $\text{Cu}^+\text{Bi}^{3+}_{1-x}\text{Sb}^{3+}_xP_2\text{Se}_6$  ( $x = 0.1$ ;  $0.2$ ;  $0.3$ ), se utilizó el método cerámico y mezcla fundente. Las reacciones entre los metales de transición  $A$  ( $\text{Cu, Ag}$ ), metal  $M$  ( $\text{Bi, Sb}$ ), Fósforo rojo en polvo y calcógeno  $Q$  ( $\text{S, Se}$ ), fueron realizadas en ampollas de cuarzo selladas a presión reducida (ver 2.1.1). Las cantidades fueron establecidas de acuerdo a las estequiometrías propuestas. Además, se utilizó la mezcla fundente  $P_4Q_{10}/Q$  (ver 2.1.2). Se buscaron las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de reacción.

La preparación de las fases  $\text{Bi}^{3+}_{1-x}\text{Sb}^{3+}_x\text{PQ}_4$  ( $x = 0.1$ ;  $0.2$ ;  $0.3$ ), se realizó por transporte de vapor. En ampollas de cuarzo (ver 2.1.1), se depositaron los metales metal  $M$  ( $\text{Bi, Sb}$ ), Fósforo rojo en polvo, calcógeno  $Q$  ( $\text{S, Se}$ ) y Yodo (agente Transportador). Las cantidades fueron establecidas de acuerdo a las

estequiometrías propuestas. Además, se realizó la preparación de los compuestos utilizando la mezcla fundente  $P_4Se_{10}/Se$  (ver 2.1.2). Se buscaron las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de reacción.

#### 2.1.6.1. Preparación de $A_2Q$ (A =Li, Na, K; Q = S, Se)

La preparación de los precursores tipo  $A_2Q$  (Q = S, Se; A =Li, Na, K) se realizó en amoníaco líquido. Los precursores se prepararon a partir de cantidades estequiométricas de calcógeno Q y metal alcalino A. Es necesario agregar un pequeño exceso de metal alcalino A (1% en masa) para asegurar que el calcógeno Q reaccione completamente. El amoníaco líquido es condensado a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  (mezcla frigorífica hielo seco-acetona). En el procedimiento de condensación del amoníaco; también puede ser utilizado nitrógeno líquido (Figura 2.4). La mezcla se agita hasta obtener una solución azul. Es importante la agitación durante todo el tiempo de reacción para que sea estequiométrica. Una vez completada la reacción (4 horas), el  $NH_3$  líquido es removido por evaporación sobre corriente de argón a temperatura ambiente. El material obtenido es secado al vacío, homogenizado y mantenido en atmósfera de argón. Análisis elemental y análisis térmico, permiten establecer la obtención de los precursores. Los rendimientos se encuentran entre 92% y 95%. Hay que destacar, que estos compuestos no son comerciales con las especificaciones de pureza necesarias.

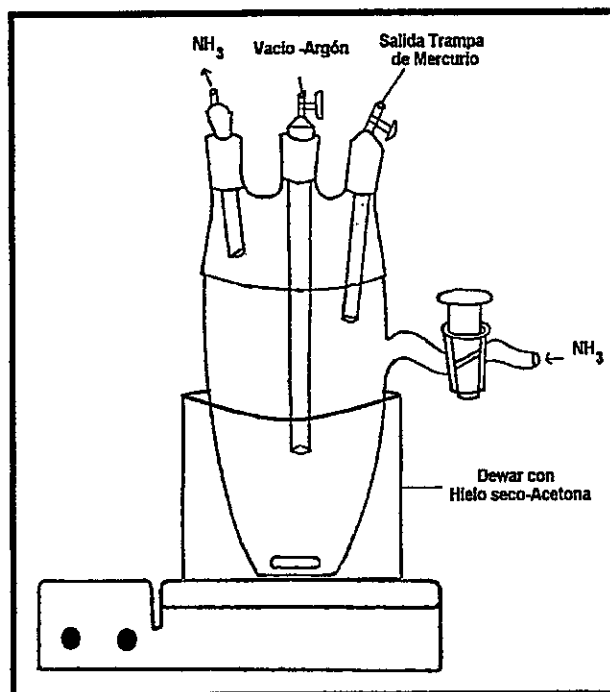


Figura 2.4. Síntesis en amoníaco líquido.

En un típico experimento se mezclaron en cantidades estequiométricas metales alcalinos y calcógeno para dar 5 gramos de sulfuro, en aproximadamente 100 ml de amoníaco líquido. Los Sulfuros de metales alcalinos obtenidos son materiales de color amarillo y los Selenuros de color naranja.

#### 2.1.6.2. Preparación de $\text{P}_4\text{Se}_{10}$

La preparación se realizó por reacción en estado sólido a partir de sus elementos puros, en cantidades estequiométricas, en ampollas de cuarzo selladas a presión reducida de argón. Los reactivos fueron calentados a  $460^\circ\text{C}$  por 3 días. Luego el material fue homogenizado en atmósfera de argón [54].

## 2.2. Caracterización

### 2.2.1. Microscopía electrónica de barrido MEB-EDX y análisis elemental

Los productos de reacción fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo JEOL 6400 scanning electron microscopy, equipado con detector de energía dispersivas de rayos X (EDX) Oxford Link Isis. Las muestras fueron preparadas prensando el polvo policristalino con una presión de 1 Tonelada/cm<sup>2</sup> generando una pastilla cilíndrica. Las pastillas fueron pulidas y metalizadas por "sputtering" con una capa fina de oro o carbón. Los análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) con analizador de energías dispersivas de rayos x (microsonda-EDX), se llevaron a cabo mediante un muestreo puntual y promedio, con el fin de evaluar homogeneidad, pureza y estequiometrías. Se obtuvieron imágenes de electrones secundarios (ES) y retrodispersados (ER). Las imágenes ER se utilizaron para determinar la distribución de metales pesados en los productos obtenidos.

El análisis elemental de metales alcalinos y de transición fue obtenido por espectrometría de absorción atómica con fuente de plasma (induced coupled plasma ICP), utilizando un equipo Perkin Elmer modelo 2000. La digestión de las muestras sólidas se realizó en solución alcalina.

## 2.2.2. Técnicas de difracción de rayos X

### 2.2.2.1. Monocristales

Cristales con dimensiones apropiadas (aprox.  $0.02 \times 0.05 \times 0.05 \text{ mm}^3$ ), fueron registrados en fibras de vidrio, utilizando un Difractómetro Bruker SMART, equipado con detector de área (plataforma CCD). El equipo opera a 50 KV y 40 mA con radiación  $\text{MoK}\alpha$  (monocromador de grafito). La recolección de datos se realizó utilizando el programa 'Bruker SMART (BRUKER 1996)'. En la reducción, solución y refinamiento de datos experimentales se utilizaron los programas 'Bruker SAINTPLUS V6.02 (BRUKER 1997)', 'Bruker SHELXTL V6.10 (BRUKER 2000)' y 'SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)'. Los programas Atoms 4.1 (Dowty E., 1996) y Diamond 2.1e (Branderburg K., 2001) fueron utilizados en la visualización gráfica de las estructuras cristalinas.

### 2.2.2.2. Polvo Policristalino

Los diagramas de rayos X fueron obtenidos utilizando un difractómetro SIEMENS D5000, equipado con ánodo de cobre (radiación  $\text{CuK}\alpha$ ) y un filtro de níquel. Las medidas se realizaron en un rango  $2 < 2\theta < 80$ . El equipo opera a 40kV y 25 mA. La identificación se realizó por comparación de los diagramas de rayos X en muestras de polvo cristalino (DRX), con los informados en la base de



datos JCPDS-ICDD (Join Committee on Powder Diffraction Standard). La indexación de los diagramas se realizó utilizando rutinas de refinamiento Powder Diffraction Package (PDP) y Powder Pattern Lattice Parameter (PPLP) del programa NRCVAX. Diagramas de polvo calculado y determinación de constantes de red se realizó con los programas XPOW (SHELXS-97) y X-Powder, Cheng Dong, National Lab. for Superconductivity (NCSC), Intitut of Physics, Chinese Academy of Science.

### 2.2.3. Espectroscopia Infrarroja

Los espectros infrarrojos en la región de  $4000-450\text{ cm}^{-1}$ , fueron obtenidos en un espectrofotómetro IR-Raman con transformada de Fourier (FTIR) Perkin Elmer 2000. Las muestras fueron preparadas en pastillas cilíndricas en KBr. Los espectros infrarrojos en la región de  $500-200\text{ cm}^{-1}$ , fueron obtenidos en un espectrofotómetro BRUKER VECTOR 22 con transformada de Fourier. Las muestras fueron preparadas en óxido de polietileno.

### 2.2.4. Análisis térmico (ATD-ATG)

El análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG) fue obtenido en un analizador STA 1500H/625 con registro simultáneo de temperatura. Las curvas simultáneas ATD/ATG fueron obtenidas calentando las

muestras en atmósfera de nitrógeno en crisoles de cerámica, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C.

#### 2.2.5. Susceptibilidad Magnética

Las medidas de susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) fueron realizadas usando un sistema SHE VTS-906 SQUID. Las muestras en polvo policristalino fueron analizadas a fuerza de campo constante (1KG) entre 5K y temperatura ambiente.

#### 2.2.6. Conductividad Eléctrica

La conductividad eléctrica fue medida por métodos a corriente directa (d.c.) y corriente alterna (a.c.). Medidas de impedancia compleja (a.c.) fueron realizadas en un analizador de respuestas en frecuencia FRA Solartron SI-1260. El rango de frecuencias analizado fue 0.1 a 10 MHz, con un nivel de señal entre 25 mV y 1V (Anexo 8.1). Las medidas se efectuaron sobre pastillas cilíndricas de espesores entre 0.1-0.3 cm y superficies entre 0.65-0.8 cm<sup>2</sup>. Los materiales de polvo policristalino fueron prensados (1 Tonelada/cm<sup>2</sup>). Esta presión fue escogida para comparar los resultados de las medidas de conductividad con las fases informadas en literatura. Las pastillas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 150 °C por 5 horas. Posteriormente, la superficie fue metalizada por "sputtered"

con oro y colocadas entre dos electrodos de platino. Se realizó diagramas de Nyquit a tiempo y temperatura variable.

Las medidas a corriente directa (d.c.) fueron realizadas en un electrómetro programable Keithley 237. Estudios de conductividad a oscuras e iluminadas fueron realizadas a tiempo y temperatura variable. El rango de temperatura utilizado fue entre 20-200 °C a una presión de aproximadamente  $10^{-3}$  atmósferas de argón. Las medidas se efectuaron sobre pastillas cilíndricas de espesores entre 0.1-0.3 cm y superficies entre 0.65-0.8 cm<sup>2</sup>. Los materiales de polvo policristalino fueron prensados (1 Tonelada/cm<sup>2</sup>) y sometidas a un tratamiento térmico. Esta presión fue escogida para comparar los resultados de las medidas de conductividad con las fases informadas en literatura. Las muestras fueron monitoreadas en un cámara metálica, donde la iluminación pasa a través de una ventana transparente (Anexo 8.2). Los contactos eléctricos se realizaron con pintura de plata, en una configuración plana de los electrodos. En las medidas de foto corriente, se utilizó una lámpara halógena Doolan Jenner Fiberlite A3200 con densidad de luz de 50 mW/cm<sup>2</sup>. A partir de curvas de intensidad versus voltaje (I-V), fue verificado el carácter Ohmico de los contactos.

### 3 Fases $AMP_2Q_6$ (A = Li, Na, Cu, Ag, K; M = Bi, Sb y Q = S, Se)

Los primeros tiofosfatos cuaternarios de Bi y Sb informados en literatura fueron  $A_3M(PS_4)_2$  (A = K, Rb, Cs ; M = Sb, Bi),  $Cs_3Bi_2(PS_4)_3$  y  $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$ . Posteriormente se obtuvieron selenofosfatos tipo  $M_4(P_2Se_6)_3$ ,  $\alpha$ - $KMP_2Se_6$ ,  $\beta$ - $KMP_2Se_6$  y  $Cs_8M_4(P_2Se_6)_5$  (M = Bi, Sb). Estos compuestos son estabilizados por metales alcalinos y presentan aniones calcofosfato tipo etano  $P_2Q_6^{4-}$  en su estructura. La síntesis de estas fases se realizó utilizando mezcla fundente ( $A_2Q/P_4Q_{10}/Q$ ) a baja temperatura (250-500 °C).

Las fases tipo  $AMP_2Q_6$  reportadas en literatura poseen cationes alcalinos de gran tamaño (Potasio, Rubidio, Cesio). La síntesis con cationes más pequeños (Litio, Sodio, Cobre, Plata) permitirá establecer la influencia del tamaño del catión en la dimensionalidad y propiedades eléctricas.

#### 3.1. Síntesis

La preparación de la familia de compuestos tipo  $AMP_2Q_6$  (A = Li, Na, K, Cu, Ag; M = Bi, Sb; Q = S, Se) se realizó por el método cerámico y de mezcla fundente ( $A_2Se/P_4Se_{10}/Se$ ), de acuerdo a los procedimientos descritos en el punto 2.1.

Se intento la síntesis de las fases cuaternarias con metales alcalinos tipo  $AMP_2Q_6$  (A = Li, Na, K; M = Bi, Sb; Q = S, Se). En este caso, solo fue posible la obtención de Nuevas fases tipo  $KMP_2S_6$  (M = Bi, Sb) y  $NaSbP_2S_6$ . Los productos de reacción para compuestos con A = Li y Q = S, Se fueron mezclas de compuestos binarios y ternarios. En el caso de la familia de compuestos  $AMP_2Q_6$  (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb; Q = S, Se) se obtuvo fases puras para Q = Se.

A continuación, se informan las condiciones de preparación y los resultados para cada una de las estequiometrías propuestas.

### 3.1.1. Selenodifosfatos $AMP_2Se_6$ (A = Li, Na, K; M = Bi, Sb )

La preparación de los compuestos por el método a alta temperatura, se realizó a partir de sus elementos en cantidades estequiométricas. La síntesis se realizó utilizando recubrimientos con carbón y doble ampolla de reacción (ver punto 2.1.1.1). Se mezclaron inicialmente cantidades de Selenio en polvo, metal alcalino A, Fósforo rojo y Bismuto o Antimonio en polvo. Un resumen de las cantidades iniciales, temperatura, tiempo y productos obtenidos se muestran en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Preparación de  $AMP_2Se_6$  (A = Li, Na, K; M = Bi, Sb) a alta temperatura. Cantidades molares iniciales de cada una de los reactivos y temperatura de reacción.

Se	A	P	M	Temp. (°C)	tiempo (días)	Productos
6.0	1.1	2.2	1.0	870	14	$AMSe_2 + P_2Se_2$
6.2	1.2	2.3	1.0	750	13	$K_2Se_3 + KMP_2Se_6$
7.1	1.2	3.1	1.1	850	30	$A_2Se + M_2Se_3 + P_2Se_2$
6.6	1.3	2.5	1.0	700	12	$A_2Se + P_2Se_2 + M_2Se_3$
6.5	1.4	3.1	1.0	850	12	$A_2Se + M_2Se_x + P_2Se_2$

Los compuestos calcofosfato  $M_2P_2Se_6$ , informados en literatura, son formados a temperaturas entre 700 y 850 °C. A esta temperatura es posible estabilizar el anión  $P_2Se_6^{4-}$ . Por lo tanto, las reacciones fueron llevadas a cabo en este rango de temperaturas (Tabla 3.1). Los productos fueron enfriados lentamente hasta temperatura ambiente a razones entre 6-20 °C/hora.

La mezcla fundente utilizada fue  $A_2Se/P_4Se_{10}/Se$  (A = Li, Na y K). Se realizó un barrido de temperatura entre 300 y 500 °C. Se utilizó mezcla fundente a ~ 800 °C para poder establecer si la temperatura era un factor importante en la preparación de estos compuestos. Un resumen de las condiciones de síntesis se muestran en la Tabla 3.2. En ampollas de cuarzo (ver punto 2.1) se depositaron inicialmente cantidades de los precursores  $A_2Se$ ,  $P_4Se_{10}$ , Se y M en diferentes proporciones (ver Tabla 3.2). Las cantidades de  $P_4Se_{10}$  y M se mantuvieron constantes, mientras que las cantidades iniciales de  $A_2Se$  y Se fueron variables.

**Tabla 3.2.** Preparación de  $AMP_2Se_6$  ( $A = Li, Na, K; M = Bi, Sb$ ) utilizando mezcla fundente. Cantidades molares iniciales de cada uno de los reactivos y temperatura de reacción.

$Li_2Se/Se$	$P_4Se_{10}$	M	Temp. (°C)	tiempo (días)	Productos
1/2	2.0	0.25	250	5	$Li_2Se_2 + \beta-M_4(P_2Se_6)_3$
1/3.5	2.0	0.25	370	6	$Li_2Se + M_2Se_3 + P_2Se_2$
1/4	2.0	0.25	770	14	$LiMSe_2 + P_2Se_2$
1/6	4.0	0.50	370	4	$Li_2Se + P_2Se_2 + M_2Se_3 + Se$
1/4.5	6.0	0.25	380	5	$Li_2Se + M_2Se_3 + \beta-M_4(P_2Se_6)_3$
$Na_2Se/Se$	$P_4Se_{10}$	M	Temp. (°C)	tiempo (días)	Productos
1/2	2.0	0.25	800	15	$NaMSe_2 + P_2Se_2$
1/3	2.0	0.50	375	6	$Na_2Se_2 + P_2Se_2 + M_2Se_3$
1/4	2.0	0.25	550	5	$Na_2Se_2 + P_2Se_2 + M_2Se_3$
1/7	4.0	0.30	330	6	$Na_2Se_2 + \beta-M_4(P_2Se_6)_3$
1/9	4.0	1.00	400	4	$Na_2Se + M_2Se_3 + P_2Se_2$
$K_2Se/Se$	$P_4Se_{10}$	M	Temp. (°C)	tiempo (días)	Productos
1/3	2.0	0.50	380	6	$\beta-Bi_4(P_2Se_6)_3$ y $M_2Se_3$
1/4	2.0	0.25	550	6	$\alpha-KMP_2Se_6 + M_2Se_3$
1/3	4.0	1.00	550	6	$\alpha-KMP_2Se_6 + M_2Se_3 + P_2Se_2$
1/2	6.0	0.25	850	17	$\beta-Bi_4(P_2Se_6)_3 + M_2Se_3 + P_2Se_2$

Cada uno de los productos de reacción, obtenidos por mezcla fundente o método cerámico, fueron separados al microscopio óptico para su posterior identificación. En general, los productos  $A_2Se$  y  $AMSe_2$  son materiales en polvo de tonalidad naranja y negra, respectivamente. Las fases  $\beta-Bi_4(P_2Se_6)_3$  y  $\beta-KMP_2Se_6$  se presenta como material en polvo de color rojo oscuro ó negro-rojizo. Los selenuros tipo  $M_2Se_3$  son polvo policristalino de tonalidad plomo oscuro.

El análisis al microscopio óptico, difracción de rayos X de muestras de polvo y MEB-EDX de los productos de reacción (síntesis a alta temperatura y mezcla fundente), permite establecer que se trata de mezclas heterogéneas. Los diagramas de rayos X de los productos muestran señales que son identificables como compuestos informados en literatura  $\alpha$ - $KMP_2Se_6$ ,  $\beta$ - $Bi_4(P_2Se_6)_3$  y  $M_2Q_3$ . A las temperaturas de trabajo empleadas, se favorece la formación de dicalcogenuros tipo  $M_2Q_3$  como producto mayoritario. Finalmente se destaca que algunas reacciones se mantuvieron por largos períodos de tiempo (3-4 semanas) para descartar factores difusionales en la síntesis.

### 3.1.2. Tiodifosfatos $AMP_2S_6$ (A = Li, Na, K; M = Bi, Sb)

La preparación de los compuestos por el método a alta temperatura, se realizó a partir de sus elementos en cantidades estequiométricas. La síntesis se realizó utilizando recubrimientos con carbón y doble ampolla de reacción (ver punto 2.1.1.1). Se mezclaron inicialmente cantidades de Azufre en polvo, metal A, Fósforo rojo y Bismuto o Antimonio en polvo. Un resumen de las cantidades iniciales, temperatura, tiempo y productos obtenidos para compuestos de Litio se muestran en la Tabla 3.3.



**Tabla 3.3.** Preparación de  $LiMP_2S_6$  (M = Bi, Sb) a alta temperatura. Cantidades molares iniciales de cada reactivo y temperatura de reacción.

S	A	P	M	Temp. (°C)	tiempo (días)	Productos
6.1	1.1	2.0	1.0	850	12	$LiMS_2 + BiPS_4$
6.0	1.3	2.1	1.0	770	12	$Li_2S + M_2S_3 + BiPS_4$
7.3	0.9	3.1	1.0	860	15	$Li_2S + M_2S_3 + P_2S_2$
6.5	1.2	2.5	1.0	740	13	$Li_2S_2 + BiPS_4$
6.5	1.2	3.2	1.0	860	32	$LiMS_2 + M_2S_x + BiPS_4$

Cada uno de los productos de reacción fueron separados al microscopio óptico para su posterior identificación. En general, los productos  $Li_2S$  y  $LiMS_2$  son materiales en polvo de tonalidad blanco y negro respectivamente. La fase  $BiPS_4$  se presenta como material en polvo de color rojo o cristales de hábito romboédrico. Los sulfuros tipo  $M_2S_3$  son polvo policristalino de tonalidad plomo-brillante.

El análisis de difracción de rayos X de muestras de polvo y MEB-EDX de los productos de reacción indican la formación de fase ternaria  $BiPS_4$  y de fases binarias  $M_2S_3$ ,  $A_2S_2$  y  $P_2S_2$ . Las condiciones de las reacciones conducen a la formación de  $M_2S_3$  como producto mayoritario (~60%) y de  $BiPS_4$ ,  $A_2S_2$  y  $P_2S_2$  como productos minoritarios (~35%). El resto del material son impurezas no identificables.

En el caso de las fases con potasio tipo  $AMP_2S_6$  (A = Na, K; M = Bi, Sb), la síntesis para alta temperatura permitió la formación de nuevas fases

cuaternarias. Un resumen de las cantidades iniciales y temperatura de reacción se muestran en la Tabla 3.4. La utilización de la mezcla fundente ( $A_2S/P_4S_{10}/S$ ) para baja y alta temperatura favorece la obtención de las fases informadas en literatura tipo  $K_3M(PS_4)_2$  y  $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$  [52].

Tabla 3.4. Preparación de  $AMP_2S_6$  (A = Na, K; M = Bi, Sb) a alta temperatura. Cantidades molares iniciales de cada uno de los reactivos y temperatura de reacción.

S	A	P	M	Temp. (°C)	tiempo (días)	Productos
6.1	1.2	2.4	1.1	850	14	$A_xP_yS_z + M_2Q_3 + KMP_2S_6$
7.4	1.4	2.5	1.0	860	15	$M_2Q_3 + KMP_2S_6$
9.1	1.1	2.1	0.9	850	14	$P_yS_z + KMP_2S_6 + S$
6.4	1.2	2.2	1.1	870	30	$NaSbP_2S_6 + P_yS_z + S$
6.1	1.3	2.2	0.9	850	28	$NaSbP_2S_6 + P_yS_z$

Se mezclaron inicialmente cantidades de Azufre en polvo, metal alcalino A, Fósforo rojo y Bismuto o Antimonio en polvo (ver Tabla 3.4). Cada uno de los productos de reacción fueron separados al microscopio óptico para su posterior identificación. En general, los productos  $A_xP_yS_z$  y S son materiales en polvo de color amarillo. Los sulfuros tipo  $M_2Q_3$ , son materiales en polvo policristalino de tonalidad plomo-brillante. Cristales y polvo policristalino del compuesto  $KBiP_2S_6$  son de color rojo y del compuesto  $KSbP_2S_6$  son de color amarillo. Polvo policristalino del compuesto  $NaSbP_2S_6$  es de color amarillo.

Representa una gran dificultad técnica realizar la preparación de compuestos con Sodio. La mayoría de las ampollas de reacción explotan

durante los periodos de enfriamiento, debido a la existencia de una transición exotérmica para temperaturas entre 400 y 500 °C. Sólo en algunas ocasiones, es posible obtener el compuestos  $NaSbP_2S_6$ . Por otro lado, existen evidencias de la formación de la fase  $NaBiP_2S_6$ . Polvo policristalino de color rojo, aislado de reacciones entre Na, Bi, P y S indican una composición promedio de  $Na_{0.8}Bi_{1.1}P_{1.9}S_{6.2}$ . Diagramas de polvo de rayos X presentan señales que pueden ser asignadas a la presencia de un compuesto isoestructural a  $KBiP_2S_6$ .

El análisis elemental (MEB-EDX) y de difracción de rayos X de muestras de polvo policristalino, permite establecer la formación de nuevas fases con estequiometría  $KMP_2S_6$  ( $M = Bi, Sb$ ) y  $NaSbP_2S_6$ . Sin embargo, pequeñas cantidades de impurezas se encuentran presentes en los productos de reacción. Los productos resultaron ser una mezcla de material policristalino y monocristales (95/5%). Se seleccionó cristales y material policristalino de las diferentes muestras, con ayuda de un microscopio óptico, para realizar análisis elemental, espectroscópico y DRX. Este material, es tratado con Dimetilformamida (DMF) y Etilendiamina (en) para remover impurezas de  $A_xP_yS_z$  y  $P_yS_z$ . Finalmente, los productos son lavados y secados con éter anhidro.

3.1.3. Tiodifosfatos  $AMP_2S_6$  (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb)

Los procedimientos de síntesis fueron descritos en el punto 2.1.2. La mezcla fundente utilizada fue  $P_4S_{10}/S$ . Se realizaron pruebas con cantidades estequiométricas y con exceso de los precursores  $P_4S_{10}$  y S. Los resultados de las reacciones a baja temperatura son presentados en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Preparación de  $AMP_2S_6$  (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb) utilizando mezcla fundente. Cantidades molares iniciales de cada una de los reactivos y temperatura de reacción.

$P_2S_5/S$	A	M	Temp. (°C)	tiempo (días)	Producto
1/1	1.1	1.2	270	4	$Cu_2S/Ag_2S + M_2S_3 + P_2S_z$
1/2	1.0	1.1	250	4	$Cu_2S/Ag_2S + M_2S_3 + P_2S_z$
1/3.3	1.2	1.0	375	5	$Cu_2S/Ag_2S + P_2S_z + M_2S_3$
1/4	1.4	1.5	365	4	$Cu_2S/Ag_2S + M_2S_3 + BiPS_4$
1/4.5	2.1	1.3	390	4	$Cu_3PS_4/Ag_2P_2S_6 + BiPS_4 + M_2S_y$
1/9	2.2	1.1	550	4	$Cu_3PS_4/Ag_2P_2S_6 + BiPS_4 + M_2S_y$

Debido a la posibilidad de formación de calcogenuros de plata y cobre, se utilizaron cantidades estequiométricas de Cu y Ag como exceso de  $P_4S_{10}/S$ . Los productos de reacción mostrados en la Tabla 3.5, indican los resultados para la síntesis con A = Ag, Cu.

En el caso de la preparación de compuestos con Plata se obtuvo  $Ag_2S$  y  $Ag_2P_2S_6$  como producto de reacción (ver Tabla 3.5). En la preparación de compuestos con Cobre se obtuvo  $Cu_2S$  y  $Cu_3PS_4$  como producto de reacción.

Todas las reacciones mostraron la formación de  $BiPS_4$ . Cada uno de estos materiales fueron separados al microscopio óptico para su posterior identificación. En general, los productos  $Cu_2S$ ,  $Ag_2S$ ,  $Cu_3PS_4$  y  $Ag_2P_2S_6$  son materiales en polvo de tonalidad Negro. La fase  $BiPS_4$  se presenta como material en polvo de color rojo o cristales de hábito romboédrico. Los sulfuros tipo  $M_2Q_3$  son polvo policristalino de tonalidad plomo-brillante.

El análisis al microscopio óptico y MEB-EDX, permite establecer que se trata de mezclas heterogéneas. Los difractogramas de rayos X muestran señales de compuestos informados en literatura  $Cu_3PS_4$ ,  $Ag_2P_2S_6$ ,  $BiPS_4$  y  $M_2Q_3$ . Las reacciones indicadas en la tabla 3.5 se realizaron 2 veces obteniendo los mismo productos de reacción. A las temperaturas de trabajo empleadas se favorece la formación de  $BiPS_4$  como producto mayoritario.

Debido a que no fue posible obtener compuestos tipo  $AMP_2S_6$  (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb), por utilización de mezcla fundente, se intento su preparación para alta temperatura. La preparación de los compuestos por el método a alta temperatura, se realizó a partir de sus elementos en cantidades estequiométricas (ver punto 2.1.1). Se mezclaron inicialmente cantidades de Azufre en polvo, Cobre o plata, Fósforo rojo y Bismuto o Antimonio en polvo. Un resumen de la síntesis, a alta temperatura, de los compuestos Tiodifosfatos  $AMP_2S_6$  (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb), se muestra en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6.** Preparación de  $AMP_2S_6$  (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb) a alta temperatura. Cantidades molares iniciales de cada una de los reactivos y temperatura de reacción.

S	A	P	M	Temp. (°C)	tiempo (días)	Producto
6.0	1.1	2.2	1.0	870	4	$Cu_3PS_4 / Ag_2S + M_2S_3 + BiPS_4$
6.2	1.2	2.3	1.0	750	12	$Cu_3PS_4 / Ag_2S + M_2S_3 + BiPS_4$
7.1	1.2	3.1	1.1	850	27	$Cu_3PS_4 / Ag_2P_2S_6 + M_2S_3$
6.6	1.3	2.5	1.0	700	13	$Cu_3PS_4 / Ag_2P_2S_6 + M_2S_3 + BiPS_4$
6.5	1.4	3.1	1.0	850	14	$Cu_3PS_4 / Ag_2P_2S_6 + M_2S_3 + BiPS_4$

El análisis de los productos de reacción, permite establecer que se trata de mezclas de compuestos informados en literatura. A temperaturas intermedias (300-600°C) se favorece la formación de las fases  $Ag_2P_2S_6$ ,  $Cu_3PS_4$  y  $BiPS_4$ . A mayores temperaturas se favorece la formación de  $BiPS_4$  y dicalcogenuros tipo  $M_2S_3$  como producto mayoritario. Finalmente, se destaca que algunas reacciones se mantuvieron por largos períodos de tiempo (3-4 semanas) para descartar factores difusionales en la síntesis.

#### 3.1.4. Selenodifosfatos $AMP_2Se_6$ (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb)

Las fases  $AMP_2Se_6$  (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb) fueron preparadas mediante dos procedimientos a alta temperatura. En el primer procedimiento, los productos fueron obtenidos por reacción en estado sólido de sus elementos puros en cantidades estequiométricas. Se agrega un exceso de selenio y

fósforo (~1% masa) para evitar la formación de impurezas ( $Cu_3PSe_4$ ,  $Ag_4P_2Se_6$  y  $M_2Se_3$ ).

Los compuestos  $CuGaP_2Se_6$ , informados en literatura, son formados a temperaturas entre 700 y 800 °C durante tres semanas. A esta temperatura es posible estabilizar el anión  $P_2Se_6^{4-}$  en fases que contienen los cationes  $Cu^+$  y  $M^{3+}$ . Por lo tanto, la mezcla de reacción es calentada a 750 °C por una semana y enfriada lentamente hasta temperatura ambiente. Se obtuvo material homogéneo y muy cristalino luego de moler y calentar a 750 °C por una semana.

En el segundo procedimiento, la síntesis se realiza por combinación directa de los metales  $A$  y  $M$  con un exceso de  $P_4Se_{10}$  y  $Se$ . Esto permite que los metales reaccionen completamente y ayuda a la obtención de material muy cristalino. Los precursores  $A$ ,  $M$ ,  $P_4Se_{10}$  y  $Se$  fueron mezclados en razones molares 1.0; 1.0; 1.5; 2.0. La mezcla de reacción es calentada hasta 750°C a razón de 30 °C/h. La temperatura es mantenida a 750°C por 5 días y luego enfriada hasta temperatura ambiente a una razón de 6 °C/h. La mezcla de reacción es tratada con DMF/Etilendiamina (3:1), para remover el exceso de  $P_ySe_z$  y  $Se$ . Cristales laminares negros son obtenidos después de lavar con éter anhidro.

### 3.2. Microscopía electrónica MEB-EDX y análisis elemental

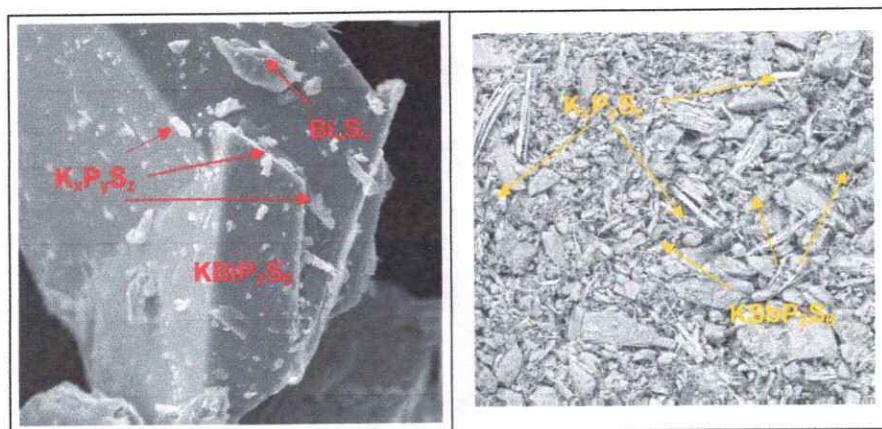
Los resultados de la preparación de los compuestos  $AMP_2Q_6$  ( $A = Li, Na, K, Cu, Ag$ ;  $M = Bi, Sb$ ;  $Q = S, Se$ ), permitió la formación de Nuevas fases con las estequiometrías  $KBiP_2S_6$ ,  $KSbP_2S_6$ ,  $NaSbP_2S_6$ ,  $AgBiP_2Se_6$ ,  $AgSbP_2Se_6$ ,  $CuBiP_2Se_6$  y  $CuSbP_2Se_6$ . En el caso de  $KBiP_2S_6$ ,  $KSbP_2S_6$  y  $NaSbP_2S_6$ , cristales y material policristalino fueron separados de los productos de reacción. La preparación de compuestos con  $A = Ag, Cu$  permitió la formación de material policristalino puro y homogéneo (mezcla fundente). Los resultados del Análisis de microscopía electrónica con analizador de EDX acoplado y medidas de absorción atómica se informan a continuación.

#### 3.2.1. Tiodifosfatos $KMP_2S_6$ ( $M = Bi, Sb$ ) y $NaSbP_2S_6$

Se realizó análisis SEM-EDX general y puntual (5 adquisiciones por muestra), a los productos de tres reacciones (ver 3.1.2). Cada una de las muestras indicaban la presencia de fases con estequiometrías  $AMP_2S_6$ .

Los análisis de microscopía electrónica ES y ER, en muestras de polvo policristalino, permiten establecer que se trata de una mezcla heterogénea. Una imagen de la morfología observada en estas muestras de polvo policristalino se muestra en la Figura 3.1.





**Figura 3.1.** Imagen del material policristalino. A la izquierda electrones secundarios de  $KBiP_2S_6$ . A la derecha electrones secundarios de  $KSbP_2S_6$ .

Los productos de reacción están formados por compuestos  $KMP_2S_6$  ( $M = Bi, Sb$ ) y  $NaSbP_2S_6$  como productos mayoritarios (~94%) y compuestos tipo  $M_2S_3$  y  $K_xP_yS_z$  como productos minoritarios (~5%). El resto del material (~1%) son impurezas no identificables. El análisis elemental (promedio) de los compuestos cuaternarios, en las muestras de polvo policristalino, se informa en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7.** Análisis Elemental de las fases  $AMP_2S_6$

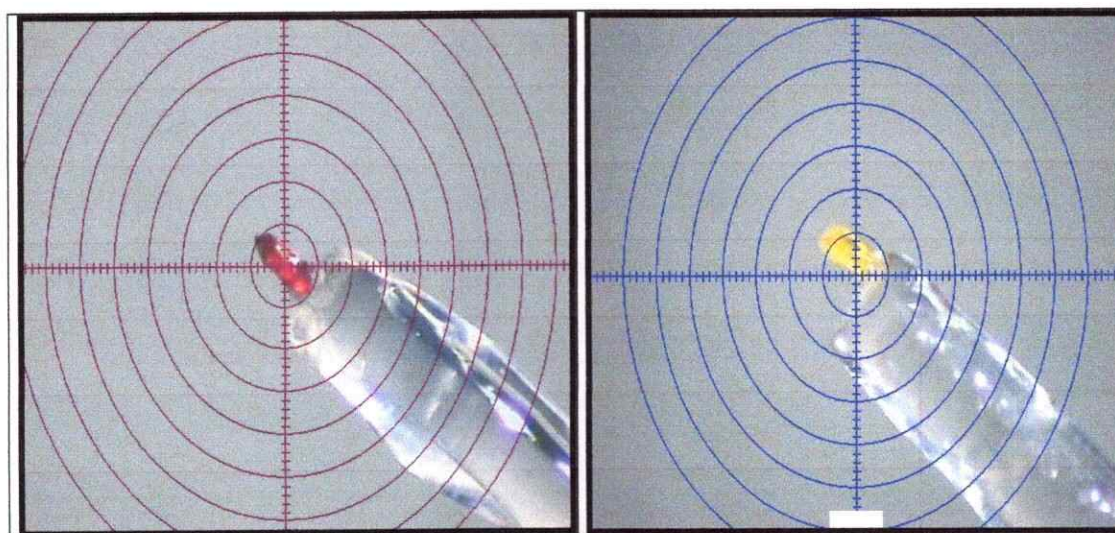
KBiP <sub>2</sub> S <sub>6</sub>				
	K	Bi	P	S
% masa calculado	7.8	41.6	12.3	38.3
% Experimental	6.2(4)	40.5(13)	13.2(3)	40.1(7)
KSbP <sub>2</sub> S <sub>6</sub>				
	K	Sb	P	S
% masa calculado	9.5	29.3	14.9	46.3
% Experimental	10.1(2)	28.1(9)	13.1(2)	48.7(5)

**Tabla 3.7.** Análisis Elemental de las fases  $AMP_2S_6$  (continuación)

NaSbP <sub>2</sub> S <sub>6</sub>				
	Na	Sb	P	S
% masa calculado	5.8	30.5	15.5	48.2
% Experimental	5.6(4)	31.1(9)	16.7(2)	46.6(5)

Los análisis de los productos de reacción entre Sodio, Bismuto, Fósforo rojo y Azufre, permiten obtener evidencias de la formación de la fase  $NaBiP_2S_6$ . Es necesario realizar estudios de análisis térmico diferencial en las ampollas de reacción. Esta metodología permitiría obtener mayor información del rango de temperatura óptimo para la formación de dicho compuesto.

Monocristales seleccionados, estables al aire y a la humedad, indican una composición de  $K_{1.1}Bi_{1.1}P_{1.8}S_{6.3}$  y  $K_{0.9}Sb_{1.0}P_{1.9}S_{6.1}$  (Figura 3.2).



**Figura 3.2.** Monocristales de  $KMP_2S_6$ . A la izquierda se muestra el compuesto  $KBiP_2S_6$  y a la derecha  $KSbP_2S_6$ .

Los análisis de los metales (K, Na, Bi, Sb), también se realizaron por Absorción atómica ICP-Plasma. Los contenidos ponderales experimentales se encuentran de acuerdo a los valores esperados y a las cantidades obtenidas por microsonda EDX.

### 3.2.2. Selenodifosfatos AMP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb)

En el primer procedimiento de preparación, los compuestos fueron obtenidos por reacción en estado sólido de los reactantes (ver punto 3.1.4). Los productos de reacción fueron materiales en polvo policristalino. Se realizó análisis general y puntual (30 adquisiciones por muestra), para cada una de las muestras obtenidas de cuatro reacciones. Los resultados (promedio) del análisis elemental se muestran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Análisis Elemental de las fases AMP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb)

CuBiP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>				
	Cu	Bi	P	Se
% masa calculado	7.9	25.8	7.6	58.7
% Experimental	7.8(2)	25.7(2)	7.3(5)	59.2(5)
AgBiP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>				
	Ag	Bi	P	Se
% masa calculado	12.7	24.4	7.3	55.6
% Experimental	13.2(1)	24.2(2)	7.2(4)	55.4(3)
CuSbP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>				
	Cu	Sb	P	Se
% masa calculado	10.1	16.6	8.5	64.8
% Experimental	10.0(4)	16.5(6)	8.2(2)	65.3(4)
AgSbP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>				
	Ag	Sb	P	Se
% masa calculado	14.1	15.9	8.1	61.9
% Experimental	14.3(3)	16.1(3)	7.8(4)	61.8(3)

Las imágenes de microscopía de electrones secundarios (ES) y de electrones retrodispersados (ER), permiten establecer que se trata de fases puras y homogéneas. Las imágenes ER indican que la distribución de metales pesados es homogénea. Una imagen de la morfología observada en estas muestras de polvo policristalino se muestra en la Figura 3.3.



**Figura 3.3.** Imagen del material policristalino para la fase  $CuBiP_2Se_6$ . A la izquierda electrones secundarios. A la derecha electrones retrodispersados.

En el segundo procedimiento, la síntesis se realiza por combinación directa de los metales  $A$  y  $M$  con un exceso de  $P_4Se_{10}$  y  $Se$ . Medidas de MEB-EDX realizadas en 20 cristales seleccionados (5 adquisiciones por cristal), indica una composición promedio  $Cu_{1.0}Bi_{1.0}P_{1.8}Se_{6.1}$ . Los análisis de los metales ( $Cu, Ag, Bi, Sb$ ) también se realizaron por Absorción atómica ICP-Plasma. Los contenidos ponderales experimentales se encuentran de acuerdo a los valores esperados y a las cantidades obtenidas por microsonda EDX.

### 3.3. Caracterización estructural y vibracional

#### 3.3.1. Tiofosfatos $KMP_2S_6$ ( $M = Bi, Sb$ )

##### 3.3.1.1. Análisis Cristalográfico

Las estructuras de  $KBiP_2S_6$  (I) y  $KSbP_2S_6$  (II), fueron resueltas a partir de medidas de difracción de rayos x en monocristales. Un cristal rojo (I) con dimensiones  $0.2 \times 0.075 \times 0.075 \text{ mm}^3$  y un cristal amarillo (II) con dimensiones  $0.22 \times 0.1 \times 0.09 \text{ mm}^3$ , fueron medidos en fibras de vidrio. Las correcciones por absorción de rayos X fueron realizadas usando rutina SADABS. El tratamiento de las intensidades medidas y el refinamiento de las estructuras se realizó con el paquete de programas cristalográficos SHELXTL (punto 2.2.2.1).

Los resultados indican que ambos compuestos son isoestructurales y cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $P12_11$  (Tabla 3.9). La configuración absoluta fue establecida a partir de los valores de  $wR_{ref}(F^2)$  para las dos posibles orientaciones (ver Anexo 8.3). Los valores refinados para el compuesto I fueron 0.0595 y 0.1907. Para el compuesto II fueron 0.0437 y 0.1811. El primero representa la estructura absoluta del cristal estudiado. Los datos cristalográficos, condiciones de medida e índices refinados (ver Anexo 8.3), son presentados en la Tabla 3.9. Las coordenadas atómicas y factores térmicos son mostrados en el Anexo 8.4.

Tabla 3.9. Datos cristalográficos de  $KBiP_2S_6$  (I) y  $KSbP_2S_6$  (II)

Formula	$KBiP_2S_6$	$KSbP_2S_6$
Cristal	Rojo	Amarillo
Dimensiones	0.2 x 0.075 x 0.075 mm <sup>3</sup>	0.22 x 0.1 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Grupo espacial, Z	P12 <sub>1</sub> 1(Nº 4), 2	P12 <sub>1</sub> 1(Nº 4), 2
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
a, Å	6.6200(6)	6.6050(13)
b, Å	7.4058(7)	7.6511(15)
c, Å	9.9002(9)	9.754(2)
$\beta$	92.108(1)°	92.11(3)
V, Å <sup>3</sup>	485.04(8)	492.60(17)
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	20.148	4.740
$2\theta_{max}$	56.0°	27.92°
$N(hkl)_{medidas}$	3908 [ $R_{int} = 0.0342$ ]	4075 [ $R_{int} = 0.0160$ ]
$N(hkl)_{únicas}$	2071	2078
$I_{obs} > 2 \sigma(I_{obs})$	1901	2037
$N(parámetros)_{refinados}$	91	91
Goof <sup>a</sup>	0.676	1.035
R1 <sup>b</sup>	0.0265	0.0184
WR2 <sup>c</sup>	0.0595	0.0437
R total	0.0290	0.0189
Parámetro de Flack	0.012(7)	0.00

$$^a \text{Goof} = \sqrt{[w(F_o^2 - F_c^2)] / n - p}; \quad ^b R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum F_o;$$

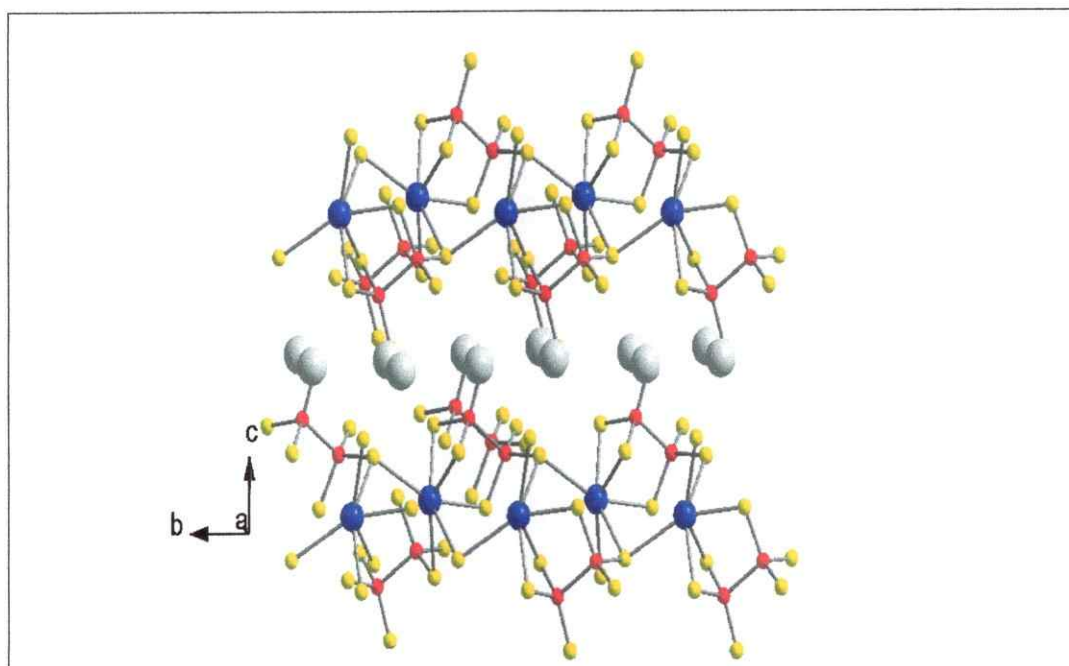
$$^c WR2 = \sqrt{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2}; \text{ Donde } w = 1 / [\sigma F_o^2 + aP^2],$$

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3, \quad a = 0.000 \text{ para I y } a = 0.0219 \text{ para II}$$



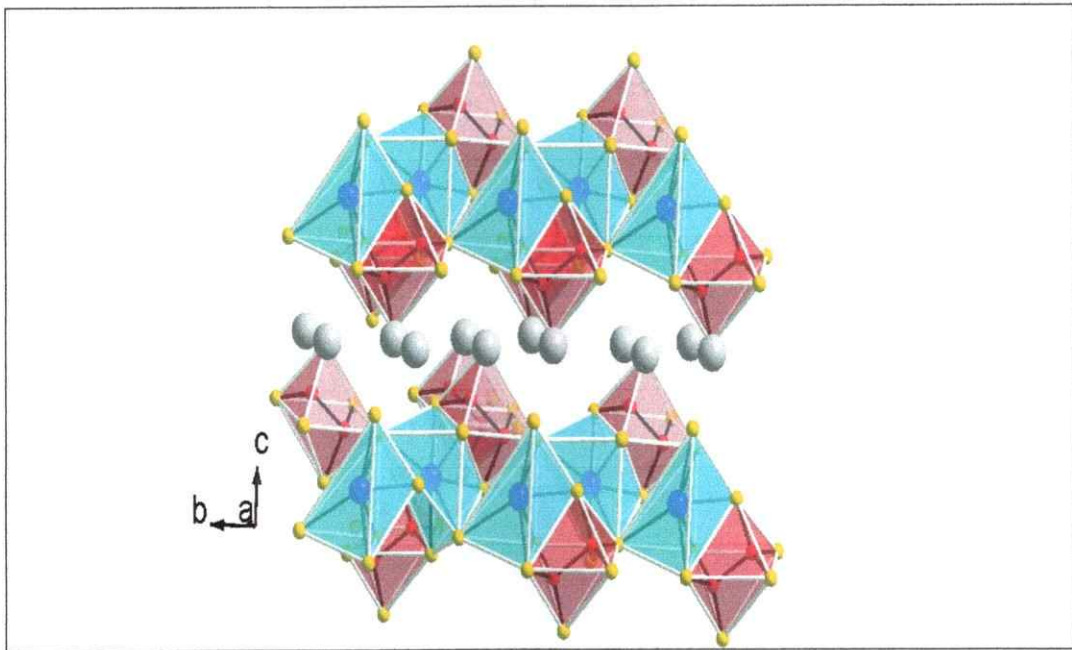
## 3.3.1.2. Discusión estructural

Los compuestos  $KMP_2S_6$  ( $M = Bi, Sb$ ) presentan estructura bidimensional 2D, con aniones calcofosfato tipo etano  $[P_2S_6]^{4-}$ . La estructura consiste en láminas  $[MP_2S_6]^{1-}$  separadas por cationes  $K^+$  (Figura 3.4).



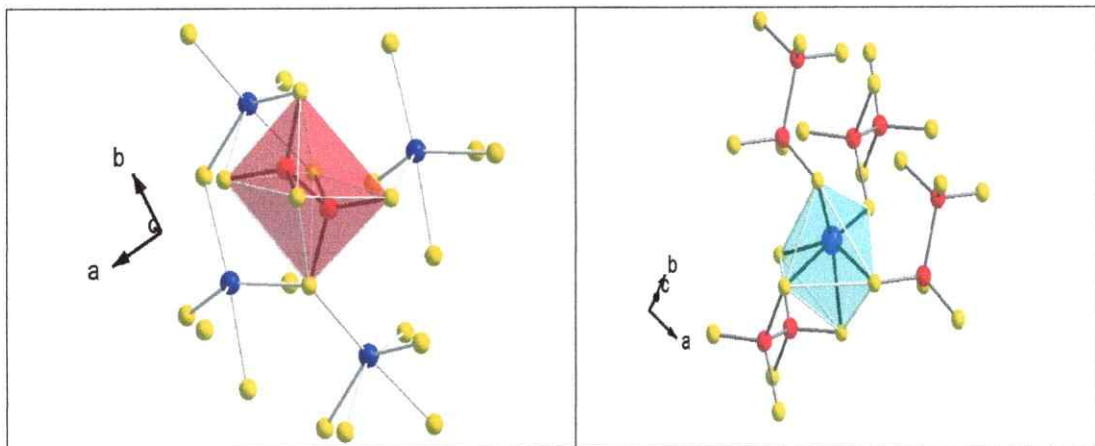
**Figura 3.4.** Estructura de  $KBiP_2S_6$ .  $\circ K^+$ ;  $\bullet Bi^{3+}$ ;  $\bullet P$ ;  $\circ S$ .

Estos compuestos pueden ser descritos a través de poliedros de coordinación (Figura 3.5). En esta representación, los átomos de azufre ocupan los vértices de los octaedros. Las láminas  $[MP_2S_6]^{1-}$ , en los compuestos  $KMP_2S_6$ , están formadas por octaedros distorsionados  $S_6$  unidos a través de los cantos y los vértices. El interior de estos octaedros son ocupados alternadamente por pares  $P_2$  y átomos de  $M$ .



**Figura 3.5.** Representación poliédrica del compuesto  $KBiP_2S_6$ : Los átomos de azufre ocupan los vértices de los octaedros. Los pares  $P_2$  se encuentran situados dentro de poliedros rojos;  $Bi^{3+}$  se encuentra situado dentro de poliedros celestes.

El anión tipo etano  $[P_2S_6]^{4-}$  está unido a 4 átomos  $M$  (Figura 3.6). Un átomo  $M$  está coordinado por tres átomos de azufre; los otros tres átomos  $M$ , se encuentran unidos a un átomo de azufre de un grupo  $[P_2S_6]^{4-}$ .

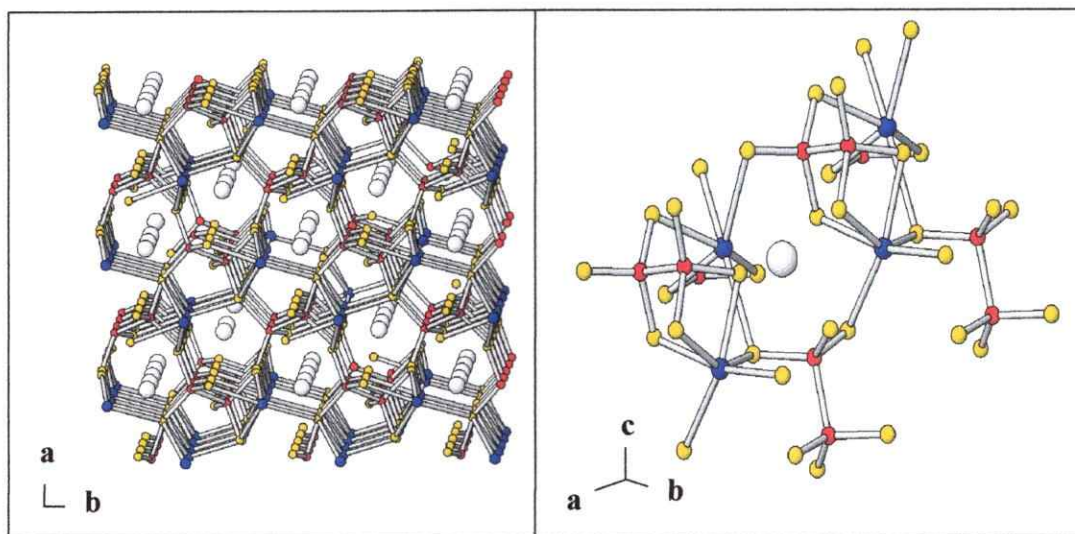


**Figura 3.6.** Unidades en  $KBiP_2S_6$ .  $\bullet$   $Bi^{3+}$ ;  $\circ$   $P$ ;  $\circ$   $S$ . A la izquierda se muestra el anión tipo etano  $P_2S_6^{4-}$ . A la derecha la coordinación del catión  $Bi^{3+}$ .



Los cationes  $M^{3+}$  están unidos a seis átomos de azufre formando un octaedro distorsionado. Tres átomos de azufre pertenecen a un grupo  $[P_2S_6]^{4-}$  y los otros tres son de grupos diferentes (Figura 3.6).

En el plano a-b se observa que los átomos de potasio se encuentran en túneles definidos por las láminas  $[M^{3+}P_2S_6]^-$  (Figura 3.7). Estos túneles están formados por la unión de dos grupos  $MS_6$  con los grupos calcofosfato  $[P_2S_6]^{4-}$ .



**Figura 3.7.** Plano a-b y canal en  $KBiP_2S_6$ : A la izquierda una representación del plano a-b en la estructura. A la derecha el canal y sitio de coordinación.

Las distancias de enlaces  $d(Bi-S)$ , en el compuesto  $KBiP_2S_6$  (I), están en el rango de 2.706(2) Å a 3.141(2) Å (Tabla 3.10). Estas distancias son comparables a las observadas en el compuesto  $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$  (2.839(3) - 3.190(4) Å) [52]. La distorsión del octaedro  $BiS_6$ , puede ser explicada por la existencia de pares de electrones  $6s^2$  no compartidos en el

cación  $Bi^{3+}$ . De acuerdo con el modelo TRPEV, los pares no compartidos aumentan las repulsiones electrónicas, resultando una esfera de coordinación distorsionada del catión  $Bi^{3+}$ . Se observan longitudes de enlace mayores, para los enlaces cercanos a los pares no compartidos y mas cortas para los más alejados.

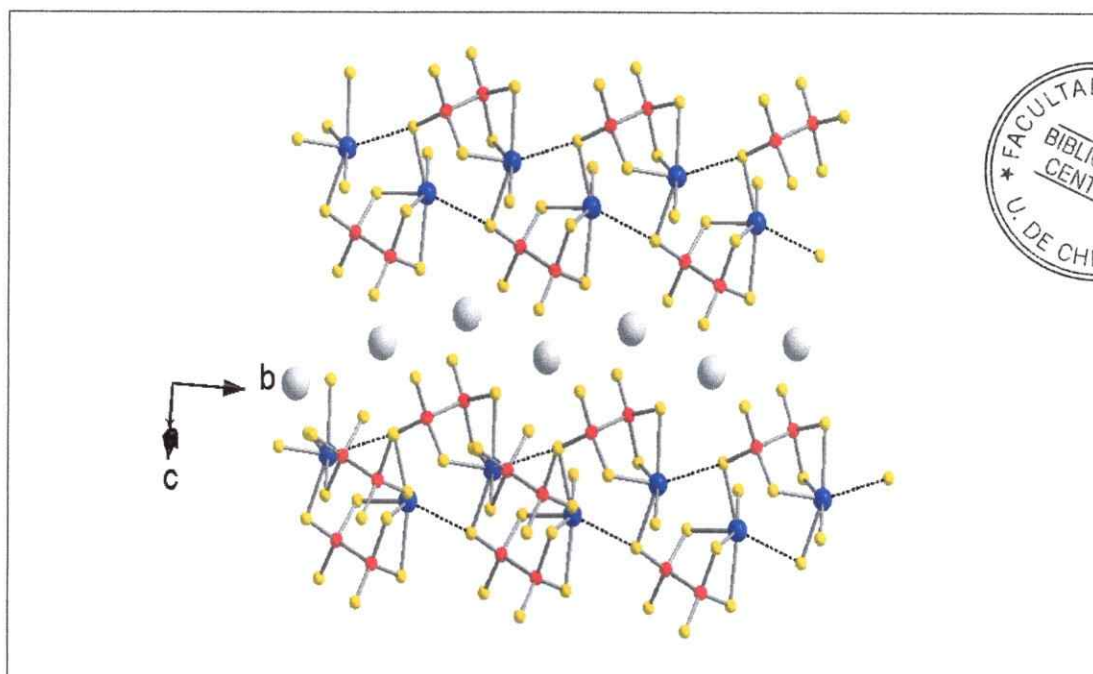
**Tabla 3.10.** Distancias de enlace <sup>a</sup> (Å) del compuesto  $KBiP_2S_6$

Bi-	P1-	P2-
S1 2.734(2)	S1 2.057(3)	S4 2.058(3)
S2 2.895(2)	S2 2.042(3)	S5 2.030(3)
S3 3.141(2)	S3 1.992(3)	S6 1.962(3)
S4 2.706(2)	P2 2.219(3)	P1 2.219(3)
S3b 2.804(2)		
S2c 3.138(2)		

<sup>a</sup> Las desviaciones estándar estimadas son calculadas mediante la ecuación  $\sigma(l) = \sqrt{[\sum_n (l_n - l)^2 / n(n-1)]}$ ; Donde  $l_n$  es la longitud de  $n$  enlaces,  $l$  la distancia promedio y  $n$  el número de enlaces.

Los ángulos de enlace S-P-S de  $[P_2S_6]^{4-}$  están en el rango de  $111.87(13)^\circ$  a  $113.72(12)^\circ$ . Estos son comparables a los encontrados en  $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$  ( $110.0(2)^\circ$ - $115.5(2)^\circ$ ) [52],  $NaSmP_2S_6$  ( $110.3(1)^\circ$ - $116.12(1)^\circ$ ) y  $NaYbP_2S_6$  ( $110.82(7)^\circ$ - $117.80(7)^\circ$ ) [1]. El anión tipo etano  $[S_3P-PS_3]^{4-}$ , posee configuración alternada de los grupos  $PS_3$ . Los ángulos S-P-P están en el rango de  $103.83(11)$  y  $108.58(12)^\circ$ . Las longitudes de enlace en los aniones hexatiodifosfato  $[P_2S_6]^{4-}$  son  $d(P-P) = 2.219(3)$  Å y  $d(P-S)$  en el rango de  $1.962(3)$  Å a  $2.058(3)$  Å. Similares distancias P-S han sido observadas en  $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$  [52],  $NaMP_2S_6$  ( $M = Yb, Sm$ ) [4b],  $KSbP_2S_6$  [37c] y  $Fe_2P_2S_6$  [27].

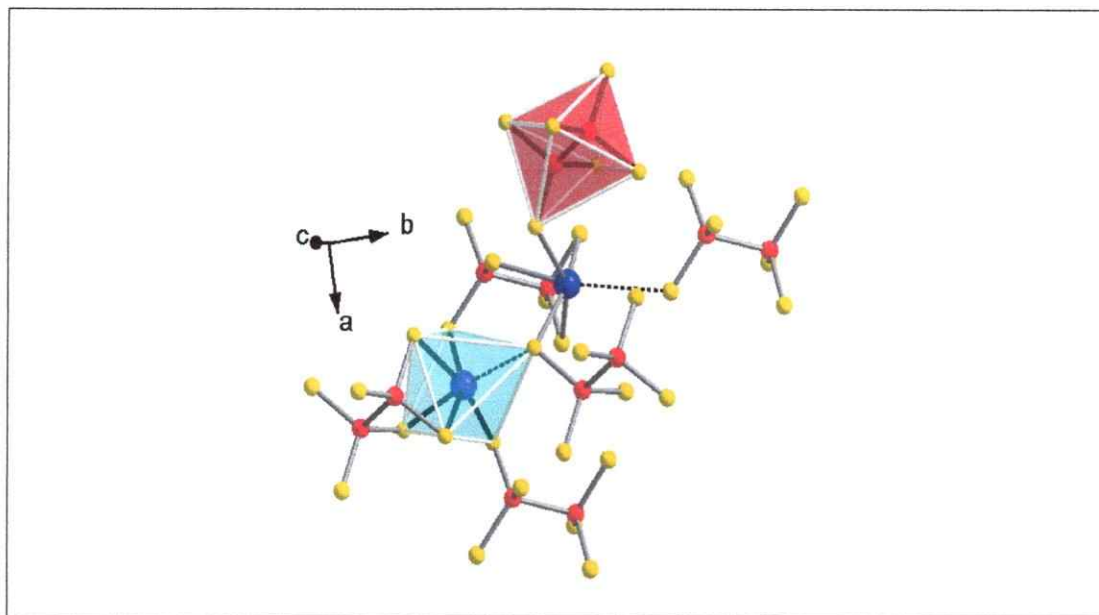
El compuesto  $KSbP_2S_6$  (II) presenta los átomos de Sb tricoordinados por un anión  $[P_2S_6]^{4-}$  (Figura 3.8), con distancias de enlace  $d(Sb-S)$  en el rango de 2.5450(11) Å a 2.6676(12) Å.



**Figura 3.8.** Estructura  $KSbP_2S_6$ :  $\circ$   $K^+$ ;  $\bullet$   $Sb^{3+}$ ;  $\circ$   $P$ ;  $\circ$   $S$ . Representación de la estructura bidimensional.

Un segundo anión  $[P_2S_6]^{4-}$  se conecta a través de un enlace  $d(Sb-S) = 2.8363(12)$  Å. Un tercer anión  $[P_2S_6]^{4-}$  se conecta a través de un enlace  $d(Sb-S) = 3.1471(5)$  Å (Tabla 3.11). Las cadenas son unidas lado a lado formando capas, a través de un contacto a larga distancia  $Sb \cdots S$  a 3.4187(9) Å con un cuarto anión  $[P_2S_6]^{4-}$  (Figura 3.9). La interacción a larga distancia  $Sb \cdots S$  es más corta que la suma de los radios de van der Waals del Sb y S (4.03 Å) [60]. Este tipo de coordinación, con interacciones a larga distancia, ha sido

observada en los compuestos  $K_3Bi(PS_4)_2$  (dos contactos Bi-S) y  $\beta$ - $KSbP_2Se_6$  (un contacto Bi-Se) [52,55].



**Figura 3.9.** Unidad básica del compuesto  $KSbP_2S_6$ :  $\bullet$   $Sb^{3+}$ ;  $\circ$  P;  $\circ$  S.

Las distancias de enlace Sb-S (ver Tabla 3.11), son comparables a las encontradas en  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2S_4$  [58-59].

**Tabla 3.11.** Distancias de enlace <sup>a</sup> (Å) del compuesto  $KSbP_2S_6$

Sb-	P1-	P2-
S1 2.5450(11)	S3 1.9918(13)	S4 2.0695(14)
S2 2.6676(12)	S1 2.0768(13)	S5 2.0185(14)
S4 2.5484(12)	S2 2.0490(13)	S6 1.9625(14)
S5 2.8364(12)	P2 2.2244(13)	P1 2.2244(13)
S3b 3.1471(5)		
S2c 3.4187(9)*		

<sup>a</sup> Las desviaciones estándar estimadas son calculadas mediante la ecuación  $\sigma(l) = \sqrt{\sum_n [l_n - l]^2 / n(n-1)}$ ; Donde  $l_n$  es la longitud de  $n$  enlaces,  $l$  la distancia promedio y  $n$  el número de enlaces.

Los ángulos de enlace S-P-S de  $[P_2S_6]^{4-}$  están en el rango de  $105.60(6)^\circ$  a  $118.87(6)^\circ$ . Estos son comparables a los encontrados en  $NaSmP_2S_6$  [5b] ( $110.3(1)^\circ$ - $116.12(1)^\circ$ ) y  $NaYbP_2S_6$  [5b] ( $110.82(7)^\circ$ - $117.80(7)^\circ$ ). El anión tipo etano  $[S_3P-PS_3]^{4-}$ , posee configuración alternada de los grupos  $PS_3$ . Los ángulos S-P-P están en el rango de  $100.35(5)^\circ$  y  $109.63(6)^\circ$ . Las longitudes de enlace en los aniones hexatiodifosfato  $[P_2S_6]^{4-}$   $d(P-P) = 2.2244(13) \text{ \AA}$  y  $d(P-S)$  en el rango de  $1.9625(14) \text{ \AA}$  a  $2.0768(13) \text{ \AA}$  (Tabla 11). Similares distancias P-S han sido observadas en  $Fe_2P_2S_6$  y  $KBiP_2S_6$  [27, 37b].

### 3.3.1.3. Análisis polvo policristalino

Se realizaron medidas de difracción de rayos X en polvo policristalino para los compuestos  $KBiP_2S_6$  (rojo),  $KSbP_2S_6$  (amarillo) y  $NaSbP_2S_6$  (amarillo). El polvo policristalino fue obtenido a partir de cristales y material cristalino separados de los productos de reacción. Los DRX calculados (ver Anexo 8.4) a partir de las estructuras resueltas de  $KBiP_2S_6$  y  $KSbP_2S_6$ , fueron comparados con los diagramas de rayos X en muestras policristalinas de  $KBiP_2S_6$ ,  $KSbP_2S_6$  y  $NaSbP_2S_6$  (Figura 3.10a). La indexación de los diagramas de polvo permite establecer que todos los compuestos son isoestructurales y cristalizan en el grupo espacial monoclinico  $P12_11$  ( $N^\circ 4$ ). Las constantes de red calculadas a partir de los diagramas de polvo son mostradas en la Tabla 3.12.



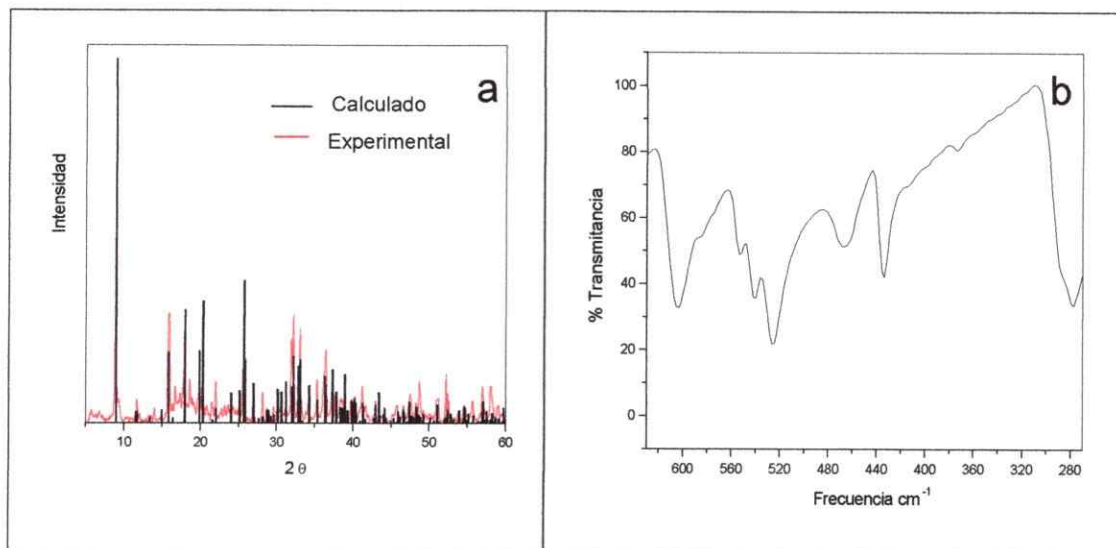


Figura 3.10. a) DRX de  $KBiP_2S_6$ ; b) Espectro IR de  $KSbP_2S_6$ .

Tabla 3.12. Constantes de red de las fases  $AMP_2S_6$

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
$KBiP_2S_6$	6.64(2)	7.45(3)	9.914(7)	92.3(4)	489.3
$KBiP_2S_6$ [37b]	6.6200 (6)	7.4058 (7)	9.9002 (9)	92.108 (1)	485.0
$KSbP_2S_6$	6.59(4)	7.67(5)	9.77(6)	92.1(5)	493.7
$NaSbP_2S_6$	6.61(6)	7.66(7)	9.79(8)	92.2(5)	495.4
$KSbP_2S_6$ [37c]	6.605 (1)	7.651 (2)	9.754 (2)	92.11 (3)	492.6

Los espectros infrarrojos fueron medidos entre 650 y 250  $cm^{-1}$  (Figura 3.10b). La Tabla 3.13 muestra los valores de número de onda y la respectiva asignación de las señales presentes en cada fase [52, 56].

Tabla 3.13. Bandas en el espectro infrarrojo<sup>a</sup> en números de onda ( $cm^{-1}$ ) de las fases  $KMP_2S_6$  y  $NaSbP_2S_6$  en estado sólido a temperatura ambiente ( $M = Bi, Sb$ ).

$KSbP_2S_6$	$KBiP_2S_6$	$NaSbP_2S_6$	Vibración
611 f 582 m 561 h 541 f 519 f	604 f 585 h 553 d 541 d 525 f	609 f 595 h 558 d 541 d 530 f	$\nu_d(PS_3)$
461 d	467 m	457 d	$\nu(P-P)$
437 m	434 f	434 d	$\delta(S-P-S)$
397 h 372 md 340 md 309 f 297 md 281 f	373 md 278 f	375 md 280 f 254 d 226 m	$\delta(S-P-S)$ y $\nu(M-S)$

<sup>a</sup> f: fuerte, m: media, d: débil, md: muy débil, h: hombro

El espectro infrarrojo de las fases  $KMP_2S_6$  ( $M = Bi, Sb$ ) y  $NaSbP_2S_6$  muestra absorciones entre 611 y 519  $cm^{-1}$ , asignadas al estiramiento degenerado de los grupos  $\nu_d(PS_3)$ , indicando la presencia de unidades tipo etano  $P_2S_6^{4-}$  en la estructura. Absorciones a 461 y 467  $cm^{-1}$  son asignadas a la deformación de los grupos  $\delta(P-S-P)$ . Absorciones bajo 400  $cm^{-1}$ , son asignadas a modos de deformación (bending) de los grupos S-P-S y modos de vibración de los enlaces M-S ( $M = Bi, Sb$ ).

### 3.3.2. Selenodifosfatos $AMP_2Se_6$ ( $A = Cu, Ag$ ; $M = Bi, Sb$ )

La indexación de los difractogramas de polvo de rayos X (DRX) muestra que las fases  $AMP_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag$ ;  $M = Bi, Sb$ ) pertenecen al grupo espacial  $C2/m$ . Los DRX indican que los compuestos son isoestructurales entre sí y presentan estructura tipo  $Fe_2P_2S_6$  (Figura 3.11).

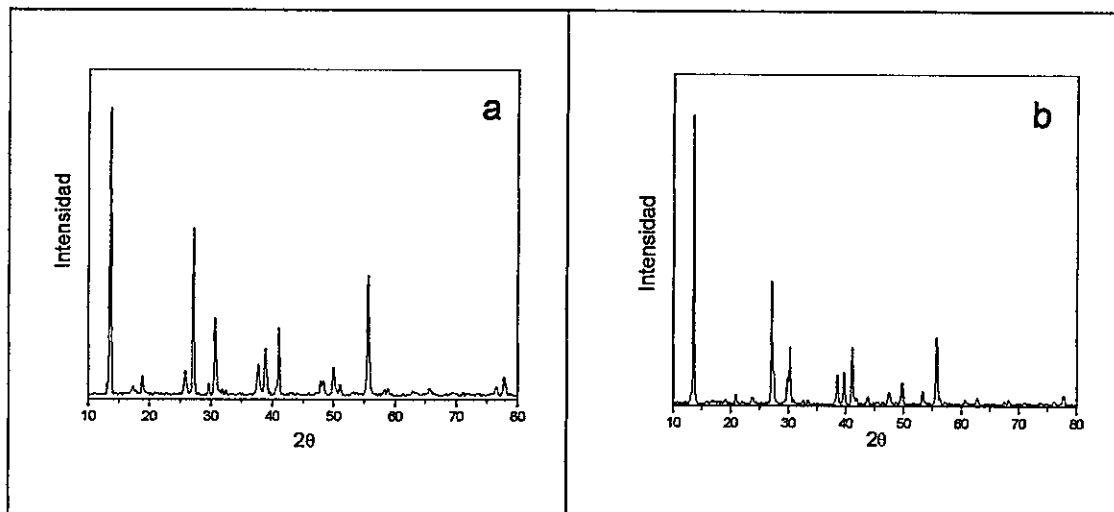


Figura 3.11. DRX de la fase: (a)  $CuBiP_2Se_6$  y (b)  $AgSbP_2Se_6$

Los valores de las constantes de red calculados a partir de los DRX y los datos cristalográficos de  $Fe_2P_2S_6$  son informados en las Tablas 3.14 y 3.15, respectivamente. La indexación de los difractogramas se muestra en el Anexo 8.4.



Tabla 3.14. Constantes de red de las fases AMP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å <sup>3</sup> )
CuBiP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	6.19 (2)	10.73 (2)	6.94 (2)	107.46 (6)	439.37
AgBiP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	6.20 (2)	10.71(3)	6.90 (2)	107.20 (7)	437.55
CuSbP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	6.16 (2)	10.71 (4)	6.89 (2)	106.48 (6)	436.13
AgSbP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	6.20 (2)	10.73 (3)	6.90 (2)	107.34 (9)	437.88
CuCrP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> [41]	6.193 (3)	10.724 (2)	6.909 (4)	107.27 (4)	438.33

Tabla 3.15. Datos cristalográficos de Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [33].

Formula	Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>				
Grupo espacial, Z	C2/m (Nº 12), 2				
Sistema cristalino	Monoclínico				
a, Å	5.949(2)				
b, Å	10.288(3)				
c, Å	6.720(5)				
β	107.17(2)°				
Estructura	Tipo CdCl <sub>2</sub>				
Refinamiento	Monocristales				
Átomo	Sitio	x	y	z	Ocupación
Fe	4g	0.00	0.32288 (4)	0.00	1.0
P	4j	0.0571(8)	0.00	0.1708(7)	1.0
S1	4j	0.7508(6)	0.00	0.2474(8)	1.0
S2	8j	0.2481(4)	0.1659(7)	0.2479(3)	1.0

El espectro infrarrojo en la zona baja (Figura 3.12) muestra una fuerte absorción a 428cm<sup>-1</sup> en CuBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>; 430cm<sup>-1</sup> en AgBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>; 432cm<sup>-1</sup> en

$CuSbP_2Se_6$  y  $429\text{cm}^{-1}$  en  $AgSbP_2Se_6$ . Esta vibración puede ser asignada al estiramiento asimétrico  $\nu(PSe_3)$  de los enlaces P-Se, indicando la presencia de unidades tipo etano  $[P_2Se_6]^{4-}$  [13b].

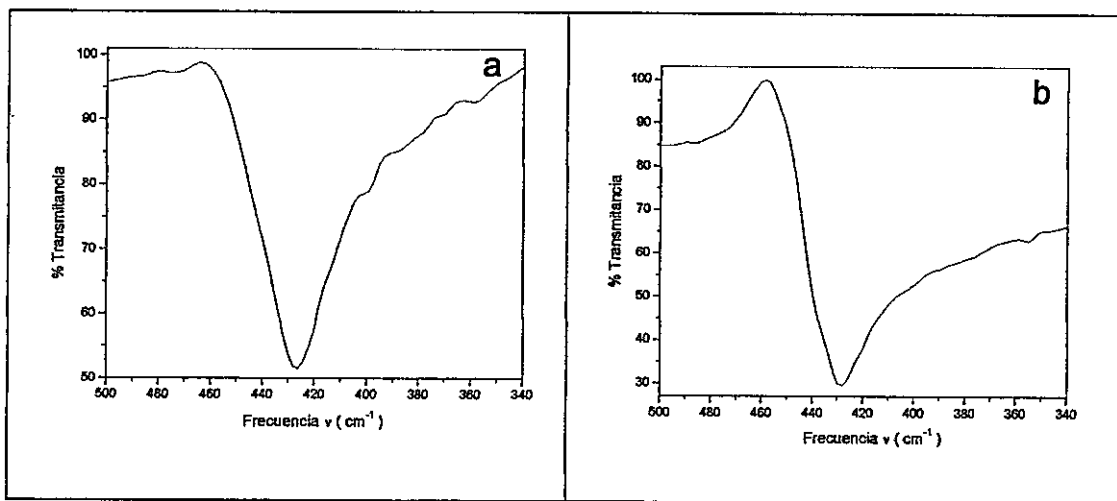
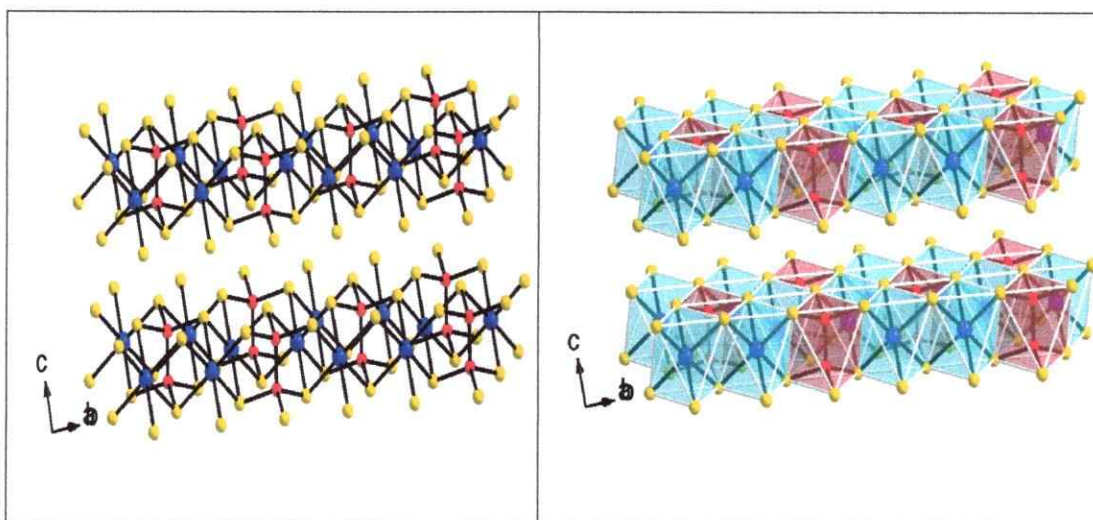


Figura 3.12. Espectro Infrarrojo de: (a)  $AgSbP_2Se_6$  y (b)  $AgBiP_2Se_6$ .

## 3.3.2.1. Discusión estructural

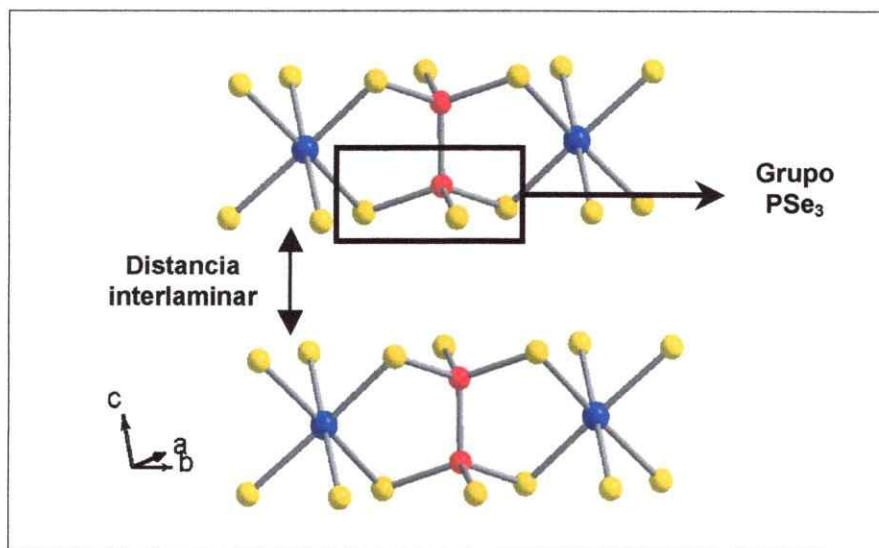
La familia de compuestos  $AMP_2Se_6$  presentan estructura bidimensional 2D con aniones calcofosfato tipo etano  $[P_2Se_6]^{4-}$ . La estructura consiste en láminas  $MP_2Se_6$ ; donde los cationes metálicos  $A^{1+}$  y  $M^{3+}$  poseen las mismas posiciones cristalográficas (Figura 3.13).



**Figura 3.13.** A la izquierda la estructura de  $AMP_2Se_6$ :  $\bullet$   $A^I$  y  $M^{III}$ ;  $\circ$  P;  $\circ$  Se. A la derecha un representación poliédrica: Los átomos de selenio ocupan los vértices de los octaedros. Los pares  $P_2$  se encuentran situados dentro de poliedros rojos;  $A^I$  y  $M^{III}$  se encuentran situados dentro de poliedros celestes (distribución estadística).

Estos compuestos pueden ser vistos como una sustitución del  $Fe^{2+}$ , en las láminas del compuesto  $Fe_2P_2S_6$  (ver tabla 3.15), por los cationes  $A^{1+}$  y  $M^{3+}$ . La estructura puede ser descrita por láminas formadas por octaedros distorsionados de  $Se_6$  ocupados alternadamente por cationes  $A^{1+}$ ,  $M^{3+}$  y pares Fósforo-Fósforo  $P_2$  (ver Figura 3.13).

El análisis de los DRX y de los espectros infrarrojos permiten afirmar que los metales  $A^{+1}$  y  $M^{3+}$  se encuentran en la intralámina de las fases  $AMP_2Se_6$  de estructura 2D. La distancia interlaminar 00l (Figura 3.14) de los compuestos  $AMP_2Se_6$  ( $\sim 6.6 \text{ \AA}$ ), es comparable a la distancia 00l de los compuestos  $CuCrP_2Se_6$  y  $Fe_2P_2S_6$ . Se ha observado que esta distancia aumenta cuando una especie huésped se encuentra ubicada entre las láminas de dichos compuestos.



**Figura 3.14.** Láminas de los compuestos  $AMP_2Se_6$ .  $A^I$  y  $M^{III}$ ;  $\circ$  P;  $\circ$  Se. A la izquierda se indica la distancia interlaminar. A la derecha los grupos  $PSe_3$ .

Por su parte, el espectro Infrarrojo muestra una señal asignada al estiramiento asimétrico  $\nu PSe_3$  (ver Figura 3.14). Esta señal aparece desdoblada en dos o más grupos de absorción cuando las fases laminares presentan especies intercaladas. Por lo tanto, es posible postular que los metales  $A^{+1}$  y  $M^{3+}$  no están intercalados, si no que se encuentran formando parte de las láminas, ocupando posiciones en la subred catiónica.

Fases cuaternarias de bismuto y antimonio informadas en literatura también poseen estructura laminar. Compuestos  $\alpha, \beta$ - $KMP_2Se_6$  ( $M = Sb, Bi$ ) presentan el catión  $K^+$  entre las láminas  $[MP_2Se_6]^{1-}$  [55-56], y los compuestos  $Cs_8M_4(P_2Se_6)_5$  ( $M = Bi, Sb$ ) presentan el catión  $Cs^{+1}$  en las láminas, formando túneles [57]. De acuerdo con nuestro conocimiento actual de literatura, estas fases 2D  $AMP_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag$ ;  $M = Bi, Sb$ ) son los primeros compuestos cuaternarios de Bi y Sb, que poseen metales de transición como catión  $A^{+1}$ .

### 3.4. Propiedades Magnéticas

Con la finalidad de confirmar los estados de oxidación en los compuestos  $AMP_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag$ ;  $M = Bi, Sb$ ), se realizaron medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Los compuestos  $CuBiP_2Se_6$ ,  $AgBiP_2Se_6$  y  $AgSbP_2Se_6$  muestran un comportamiento diamagnético. Este comportamiento magnético indica que el estado de oxidación de los metales de transición A ( $A = Cu, Ag$ ) es +1 y el estado de oxidación de los metales M ( $M = Bi, Sb$ ) es +3. Sin embargo, medidas magnética realizadas en el compuesto  $CuSbP_2Se_6$ , muestran un comportamiento paramagnético independiente de la temperatura (Figura 3.15).

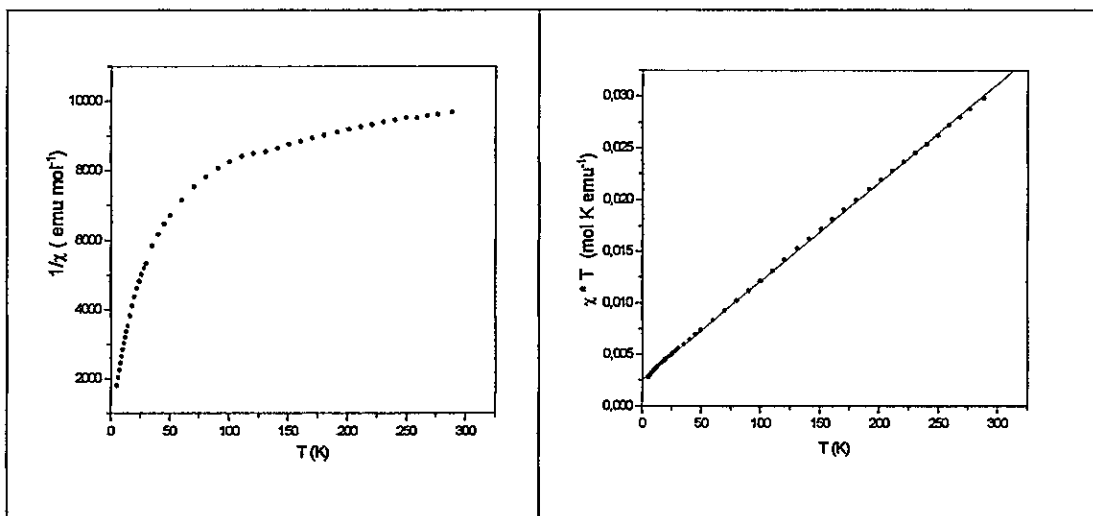


Figura 3.15. Susceptibilidad magnética versus temperatura para  $CuSbP_2Se_6$ .

El momento  $\mu_{\text{eff}}$  calculado, utilizando la ecuación

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi_M * T}, \text{ se muestra en la Tabla 3.16.}$$

Tabla 3.16. Temperatura,  $\chi_M$  y  $\mu_{\text{eff}}$  para el compuesto CuSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>.

T(K)	$\chi_M$ (mol/emu)*10 <sup>4</sup>	$\mu_{\text{eff}}$ (MB)	T(K)	$\chi_M$ (mol/emu)*10 <sup>4</sup>	$\mu_{\text{eff}}$ (MB)
288,3	1,03	0,488	59,85	1,4	0,259
276,45	1,04	0,479	49,69	1,49	0,243
267,9	1,04	0,473	44,92	1,55	0,236
258,95	1,05	0,466	39,94	1,62	0,227
249,5	1,05	0,458	35,02	1,71	0,219
240	1,06	0,45	29,99	1,88	0,212
230,35	1,06	0,443	27,98	1,93	0,208
220,7	1,07	0,435	25,99	1,99	0,204
211,05	1,08	0,427	23,99	2,07	0,2
201,35	1,09	0,419	21,99	2,17	0,195
191,5	1,1	0,41	20	2,29	0,191
180,3	1,11	0,4	18,01	2,43	0,187
170,3	1,12	0,39	15,99	2,61	0,183
160,4	1,13	0,381	14,01	2,83	0,178
150,55	1,14	0,371	13,01	2,97	0,176
140,7	1,16	0,361	12	3,12	0,173
130,85	1,17	0,35	10,99	3,3	0,17
120,4	1,18	0,337	10,01	3,51	0,168
110,45	1,19	0,324	9,01	3,76	0,165
100,2	1,21	0,312	7,99	4,07	0,161
90,1	1,24	0,299	7,01	4,44	0,158
80,05	1,28	0,286	6,01	4,92	0,154
69,95	1,33	0,273	5	5,52	0,149

Este comportamiento se puede atribuir a la presencia de Cu<sup>2+</sup> en la red de Cobre. De esta manera, la red estaría compuesta de cationes Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>2+</sup>. A partir del valor de  $\mu_{\text{eff}}$  a 288,3 K se puede estimar que el porcentaje aproximado de Cu<sup>2+</sup> es de un 28 %. Sin embargo, para tener una confirmación inequívoca de la presencia de Cu<sup>2+</sup>, sería necesario realizar medidas de resonancia de espín electrónico (EPR).

### 3.5. Análisis Térmico

#### 3.5.1. Compuestos $KMP_2S_6$

Para estudiar la estabilidad térmica y posibles transiciones de fases, se realizó análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD). Los compuestos  $KBiP_2S_6$ ,  $KSbP_2S_6$  y  $NaSbP_2S_6$  presentan curvas muy similares entre si (Figura 3.16).

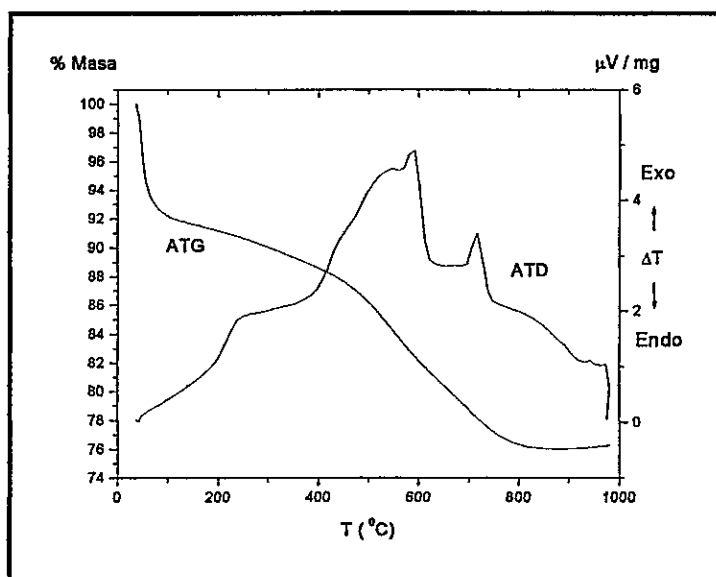
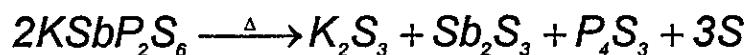
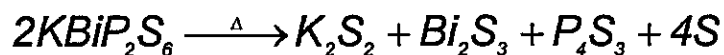


Figura 3.16. Curva análisis térmico simultáneo ATD-ATG del compuesto  $KBiP_2S_6$

El Análisis térmico muestra la descomposición de los compuestos en dos pasos. El primer paso, entre 60°C y 120°C, corresponde a una pérdida de peso de aproximadamente 8% y el segundo paso a 435 °C, corresponde a una



pérdida de peso de aproximadamente 20%. La ecuación de descomposición es la siguiente:



Los DRX y análisis por microsonda EDX de los residuos, indican la presencia de los compuestos  $M_2S_3$ , S y  $K_2S_y$ . El compuesto  $P_4S_3$  fue confirmado por Espectroscopía IR y microsonda EDX.

### 3.5.2. Compuestos $AMP_2Se_6$ (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb)

Los compuestos  $CuBiP_2Se_6$ ,  $AgBiP_2Se_6$ ,  $CuSbP_2Se_6$  y  $AgSbP_2Se_6$  presentan curvas ATG y ATD muy similares entre si (Figura 3.17).

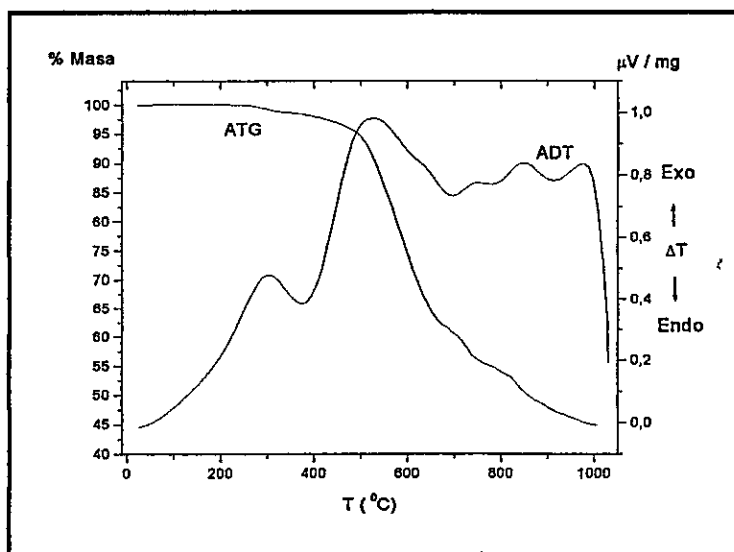
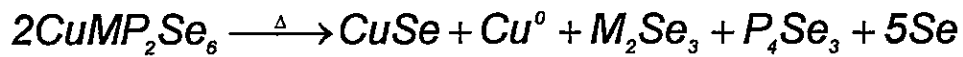


Figura 3.17. Curva análisis térmico simultáneo ATD-ATG del calcofosfato  $AgBiP_2Se_6$ .

El análisis térmico muestra la descomposición de los compuestos en dos pasos. El primer paso, entre 250°C y 400°C, corresponde a una pérdida de peso de aproximadamente 2% y el segundo paso a 523 °C, a una pérdida de peso de aproximadamente 50%. Las ecuaciones de descomposición son las siguientes:



Los DRX y análisis por microsonda EDX de los residuos, indican la presencia de los compuestos  $M_2Se_3$ ,  $Se$ ,  $CuSe$ ,  $Ag_2Se$ , y  $Cu$ . El  $P_4Se_3$  compuesto fue confirmado por microsonda EDX.

### 3.6. Propiedades eléctricas

Se realizaron medidas de impedancia compleja, conductividad d.c y fotocorriente d.c. en función del tiempo y temperatura. Debido a que los compuestos absorben humedad del ambiente y varían sus valores de conductividad eléctrica, todas las medidas fueron realizadas desde 200°C hasta temperatura ambiente. El compuesto  $CuSbP_2Se_6$  se descompone al aire (dos semanas) y en vacío a temperaturas sobre 130 °C.

Los compuestos cuaternarios  $AMP_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag$ ;  $M = Bi, Sb$ ) son semiconductores, con valores de conductividad  $\sigma$  del orden de  $10^{-4} \Omega^{-1}cm^{-1}$  a temperatura ambiente. Este valor de  $\sigma$  es  $10^5$  veces mayor, que el valor de conductividad de los compuestos cuaternarios relacionados  $Cs_8M_4(P_2Se_6)_5$  ( $M=Sb, Bi$ ). El compuesto  $Cs_8Sb_4(P_2Se_6)_5$  es aislante y el compuesto  $Cs_8Bi_4(P_2Se_6)_5$  es semiconductor con  $\sigma = 10^{-9} \Omega^{-1}cm^{-1}$  a temperatura ambiente. De los resultados se observa que la presencia de los cationes  $Ag^+$  y  $Cu^+$ , en las fases  $AMP_2Se_6$ , produce este gran aumento en la conductividad eléctrica.

Las medidas de impedancia compleja conducen a diagramas de Nyquist consistentes con semicircunferencias, sugiriendo distribuciones anchas en los tiempos de relajación. Medidas realizadas a temperaturas entre 12 y 200 °C muestran semicircunferencias para cada temperatura estudiada. La Figura 3.18

muestra los gráficos representativos de  $CuBiP_2Se_6$  y  $AgBiP_2Se_6$  a temperatura ambiente.

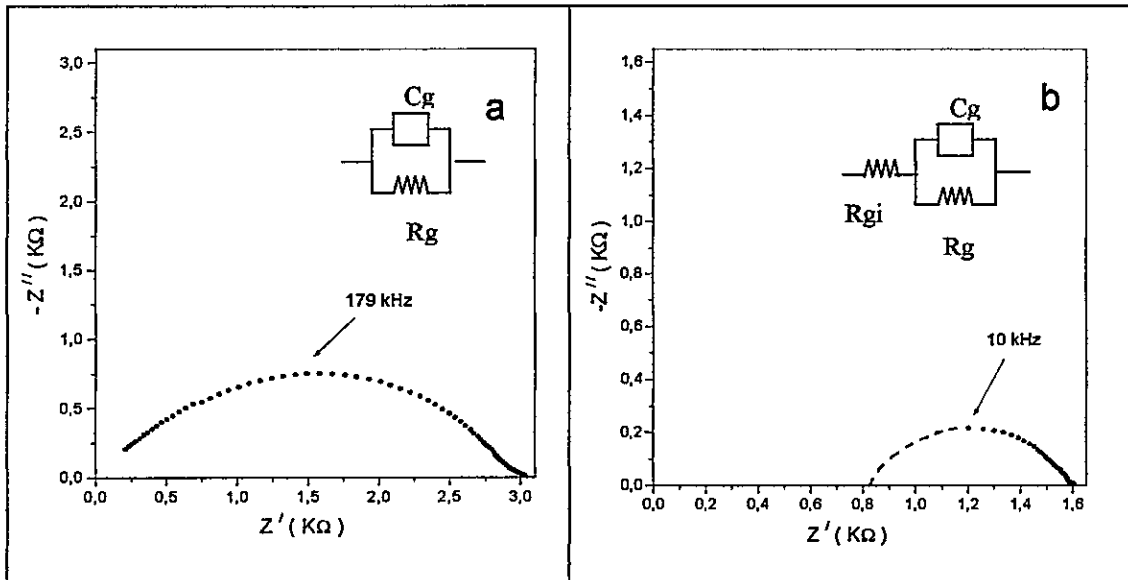


Figura 3.18. Diagrama de impedancia compleja y de Nyquist (a)  $CuBiP_2Se_6$ , (b)  $AgBiP_2Se_6$ , a temperatura ambiente.

La resistencia y capacitancia efectiva correspondiente a la semicircunferencia resultante se encuentra resumida en la Tabla 3.17.

Tabla 3.17. Resistencia y capacitancia calculadas para las curvas de Nyquist

Fase	Temperatura (K)	$R_g$ ( $\Omega$ )	$C_g$ (F)
$CuBiP_2Se_6$	293	3040	$3.01 \cdot 10^{-10}$
$AgBiP_2Se_6$	288	$R_{gi}:864, R_g:1593$	$7.10 \cdot 10^{-11}$
$CuSbP_2Se_6$	295	17890	$1.93 \cdot 10^{-11}$
$AgSbP_2Se_6$	297	3125	$3.20 \cdot 10^{-11}$

Los valores de capacitancia efectiva sugieren que el proceso de conducción eléctrica, en los compuestos  $AMP_2Se_6$ , es controlado por la frontera de grano. En el caso del compuesto  $AgBiP_2Se_6$ , el gráfico de Nyquist se encuentra desviado del origen. Este arco alcanza el máximo valor de impedancia  $Z''$ , para el máximo de frecuencia disponible por el sistema experimental. La combinación de una resistencia  $R_{gi}$  en serie con una combinación de una resistencia ( $R_g$ ) en paralelo con un elemento constante  $C_g$ , permite ajustar los datos experimentales. El valor de capacitancia efectiva indica un control intergranular. Sin embargo, el desplazamiento representado por  $R_{gi}$  sugiere la aparición de un segundo arco asociado a transporte intragranular, activo para frecuencias mayores al registro experimental (Tabla 3.17).

Las medidas eléctricas d.c. de los compuestos indican un comportamiento de materiales fotoconductores. Los gráficos de fotoconductividad en función del tiempo son mostrados en la Figura 3.19. Los valores de conductividad a oscuras ( $\sigma_d$ ) y fotoconductividad ( $\sigma_p$ ) son presentados en la Tabla 3.18.

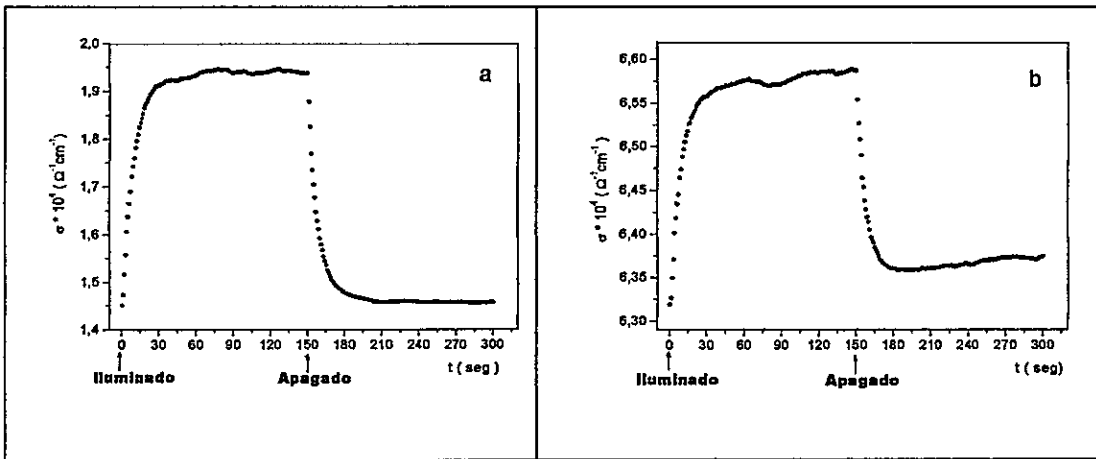


Figura 3.19. Conductión en función del tiempo para (a)  $CuBiP_2Se_6$ , (b)  $AgBiP_2Se_6$

Tabla 3.18. Conductividad a oscuras ( $\sigma_d$ ) y fotoconductividad ( $\sigma_p$ ) a 303 K

Fase	$\sigma_d$ ( $\Omega^{-1} cm^{-1}$ )	$\sigma_p$ ( $\Omega^{-1} cm^{-1}$ )	$\sigma_p / \sigma_d$
$CuBiP_2Se_6$	$1.46 * 10^{-4}$	$1.94 * 10^{-4}$	1.3
$AgBiP_2Se_6$	$6.34 * 10^{-4}$	$6.59 * 10^{-4}$	~1.0
$CuSbP_2Se_6$	$4.56 * 10^{-5}$	$5.96 * 10^{-5}$	1.2
$AgSbP_2Se_6$	$1.45 * 10^{-4}$	$1.65 * 10^{-4}$	1.1

La fase  $AgBiP_2Se_6$  presenta fotoconducción persistente después de retirar la fuente de iluminación. Este tipo de comportamiento de histéresis ha sido reportado en calcogenuros y compuesto de intercalación. Los compuestos  $AMP_2Se_6$  con  $A=Cu$  muestran una razón  $\sigma_p / \sigma_d$  mas grande que los compuestos con  $A=Ag$  (ver Tabla 3.18).

La conductividad versus temperatura presenta diferentes comportamientos de Arrhenius (Figura 3.20). En todas las fases, la

conductividad aumenta cuando la temperatura aumenta. Este comportamiento indica que se trata de materiales semiconductores. Debido a la baja razón  $\sigma_p / \sigma_d$  de los compuestos  $CuSbP_2Se_6$ ,  $AgBiP_2Se_6$  y  $AgSbP_2Se_6$ ; sólo fue posible determinar la dependencia de la fotoconducción respecto de la temperatura para la fase  $CuBiP_2Se_6$ . La fotoconductividad  $\sigma_p$  y conductividad a oscuras  $\sigma_d$ , son térmicamente activados en todo el rango de temperatura estudiado (ver Figura 3.20).

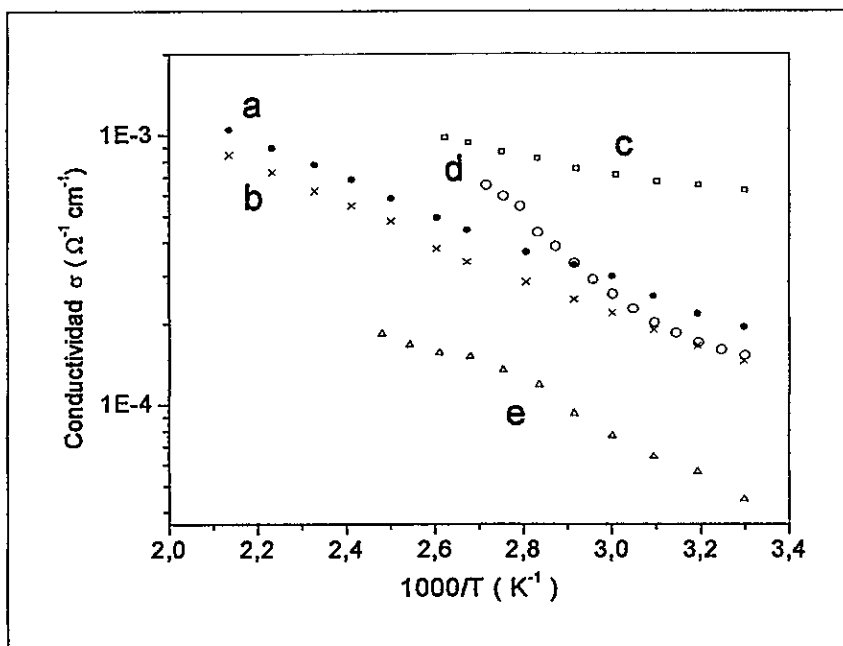


Figura 3.20. Dependencia de la temperatura de: (a) Fotoconductividad de  $CuBiP_2Se_6$ , (b) Conductividad a oscuras de  $CuBiP_2Se_6$ , (c) Conductividad a oscuras de  $AgBiP_2Se_6$ , (d) Conductividad a oscuras de  $AgSbP_2Se_6$  y (e) Conductividad a oscuras de  $CuSbP_2Se_6$

## 3.7. Cálculos Teóricos

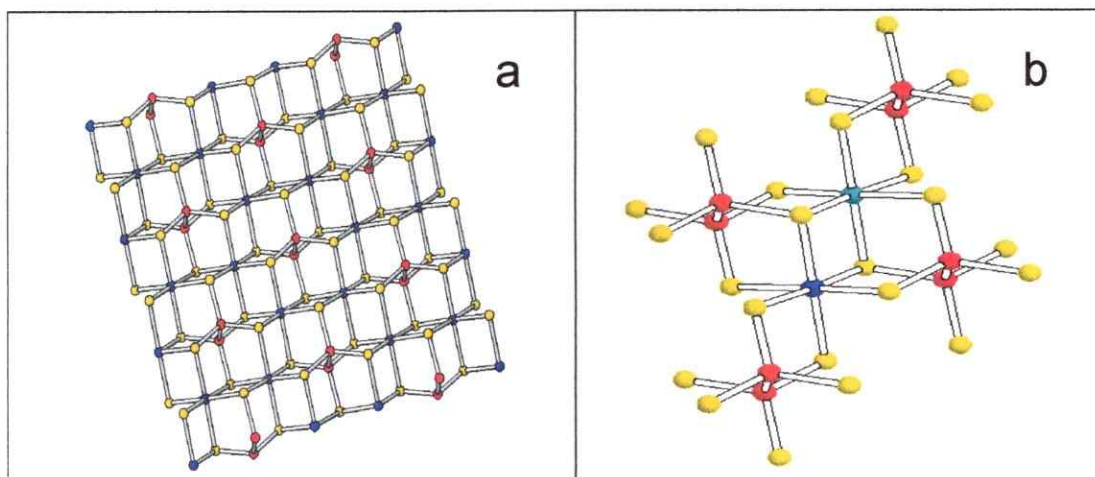
Para la interpretación de la fotoconductividad y conductividad en los calcofosfatos cuaternarios  $AMP_2Se_6$ , se utilizaron esquemas de cálculo Huckel Extendido (EH) con el programa YAehMOP [62], basados en la estructura cristalina reportada para la fase  $CuCrP_2Se_6$ . La estructura de este compuesto, fue resuelta utilizando el método de Rietveld y es isoestructural con  $AMP_2Se_6$  (Tabla 3.14). Los valores de constantes de red y posiciones cristalográficas son mostrados en la Tabla 3.19.

Tabla 3.19. Datos cristalográficos de  $CuCrP_2Se_6$  [41].

Formula	$CuCrP_2Se_6$				
Grupo espacial, Z	C2/m (Nº 12), 2				
Sistema cristalino	Monoclínico				
a, Å	6.193(2)				
b, Å	10.724(2)				
c, Å	6.909(9)				
$\beta$	107.2(7)°				
V, Å <sup>3</sup>	690.9				
Rango 2 $\theta$	9° < 2 $\theta$ < 70°				
Refinamiento	Método de Rietveld				
$\omega R_p$ ; R(l, h k l)	8.6; 10				
Átomo	x	y	z	Ocupación	$U_{iso}$ (Å)
Cu	0.00	0.3288 (5)	0.00	0.5	0.0674(9)
Cr	0.00	0.3288 (5)	0.00	0.5	0.0674(9)
P	0.0538(2)	0.00	0.1537(6)	1.0	0.0204(2)
Se1	0.7402(6)	0.00	0.2539(9)	1.0	0.0185(9)
Se2	0.2486(5)	0.1722(2)	0.2503(2)	1.0	0.0257(5)



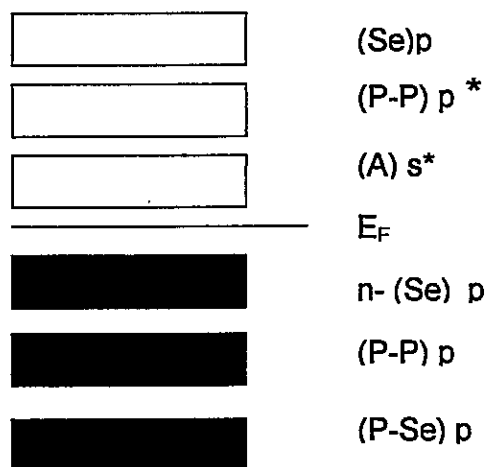
El cálculo se realizó considerando una lámina de compuesto  $AMP_2Se_6$  (Figura 3.21). Se escogió como fragmento representativo de la estructura la unidad presentada en la Figura 3.21b.



**Figura 3.21.** Estructura  $CuBiP_2Se_6$ : a)  $\bullet$  Cu, Bi ;  $\circ$  P  $\circ$  Se. b) Unidad básica.

En este esquema (Figura 3.22), la banda de valencia, en la cercanía del nivel de Fermi, esta compuesta de contribuciones de orbitales enlazantes (P-P), orbitales p no enlazantes (Se) y de orbitales p híbridos (P-Se). Los orbitales s del Bi y Sb, presentes en la banda de valencia, se encuentran a menor energía. En general, se puede establecer que para cada uno de los compuestos tipo  $AMP_2Se_6$  la banda de valencia, en las cercanías del nivel de Fermi, esta formada por orbitales provenientes del anión calcofosfato  $P_2Se_6^{4-}$ .

La banda de conducción, en la cercanía del nivel de Fermi, esta compuesta de contribuciones de orbitales s (Ag y Cu), orbitales antienlazantes (P-P) y orbitales p enlazantes (Se).



**Figura 3.22.** Esquema simplificado del diagrama de bandas de  $AMP_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag$ ;  $M = Bi, Sb$ ).

Este diagrama permite establecer que la presencia del Metal A en las fases  $AMP_2Se_6$  es responsable de la conductividad eléctrica observada. La banda de conducción (LUMO) esta formada fundamentalmente por orbitales antienlazantes del metal  $A = Cu, Ag$ . Los orbitales S del bismuto no participan de los orbitales cercanos a la banda de valencia y conducción (LUMO y HOMO). La banda de valencia (HOMO) compuesta fundamentalmente por orbitales del anión  $P_2Se_6^{4-}$  [37d]. Esto permite establecer que la presencia del metal de transición A, en la estructura de los compuestos, produce que el valor de  $\sigma$  es  $10^5$  veces mayor, que el valor de conductividad de los compuestos cuaternarios  $Cs_8M_4(P_2Se_6)_5$  ( $M = Sb, Bi$ ), estabilizados por el metal alcalino  $Cs^+$ .

El compuesto  $Cs_8Sb_4(P_2Se_6)_5$  es aislante y el compuesto  $Cs_8Bi_4(P_2Se_6)_5$  es semiconductor con  $\sigma = 10^{-9} \Omega^{-1}cm^{-1}$  a temperatura ambiente.

El fenómeno de fotoconductividad puede ser interpretado a partir del diagrama de bandas mostrado en la figura 3.22. La exposición a la luz de las muestras produciría huecos positivos en la banda de valencia y electrones en la banda de conducción, compuesta fundamentalmente por orbitales s vacíos del Metal A. Este fenómeno permitiría el aumento de la conductividad eléctrica cuando las muestras están iluminadas. Los centros libres en la banda de valencia (orbitales p enlazantes), actuarían como centros de recombinación de electrones y huecos positivos [76,77].

#### 4 Fases $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$ (A = Cu, Ag) y $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$

Dada la analogía estructural de las fases tipo  $AMP_2Se_6$  (A = Cu, Ag; M = Bi, Sb), así como la similitud de los radios iónicos de  $M^{3+}$  y  $A^+$ , planteamos la posibilidad de preparar los compuestos tipo  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  y  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  por el método de síntesis a alta temperatura. Se estudiaron las condiciones de síntesis, características estructurales y propiedades eléctricas.

##### 4.1. Síntesis

###### 4.1.1. Compuestos $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$ (A = Cu, Ag; x = 0.1)

La preparación de este tipo de compuestos se realizó por combinación directa de los metales A y Bi con un exceso de  $P_4Se_{10}$  y Se. Esto permite que los metales reaccionen completamente y ayuda a la cristalinidad del material obtenido. Los precursores A y M fueron mezclados inicialmente en cantidades molares 0.7:1.1.  $P_2Se_5$  y Se fueron agregados en el rango de razones molares 2-4:6-10. Por ejemplo, en un experimento típico se mezcló  $A/M/P_2Se_5$  y Se en razón molar 0.7/1.1/2 y 8.

Los compuestos  $CuBiP_2Se_6$  son formados a temperaturas entre 700 y 800 °C durante tres semanas. A esta temperatura es posible estabilizar el anión  $P_2Se_6^{4-}$  en fases que contienen los cationes  $Cu^+$  y  $M^{3+}$ . Por lo tanto, la mezcla

de reacción es calentada hasta 760°C a una razón de 30°C/h. La temperatura fue mantenida a 760°C por 5 días y luego enfriada hasta temperatura ambiente a razón de 40 °C/h. El material es homogenizado y calentado nuevamente a 760°C por 4 días. Los productos de reacción fueron enfriados a razón de 8 °C/h. Para remover el exceso de  $P_ySe_z$  y Se de los productos de reacción, la mezcla resultante es tratada con una mezcla de DMF/Etilendiamina (3:1). Finalmente, los compuestos  $A_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$  son lavados y secados con éter anhidro.

#### 4.1.2. Compuestos $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$

Las soluciones sólidas fueron obtenidas por reacción de sus elementos puros en cantidades estequiométricas. Se agrega un exceso de Selenio y Fósforo (1% masa) para evitar la formación de impurezas ( $Cu_3PSe_4$  y  $M_2Se_3$ ). La mezcla de reacción es calentada hasta 750°C a una razón de 40°C/h. La temperatura fue mantenida a 750°C por 5 días y luego enfriada hasta temperatura ambiente a razón de 60 °C/h. Se obtiene material homogéneo luego de moler y calentar nuevamente a 750°C por una semana.

## 4.2. Análisis elemental y microscopía electrónica MEB-EDX

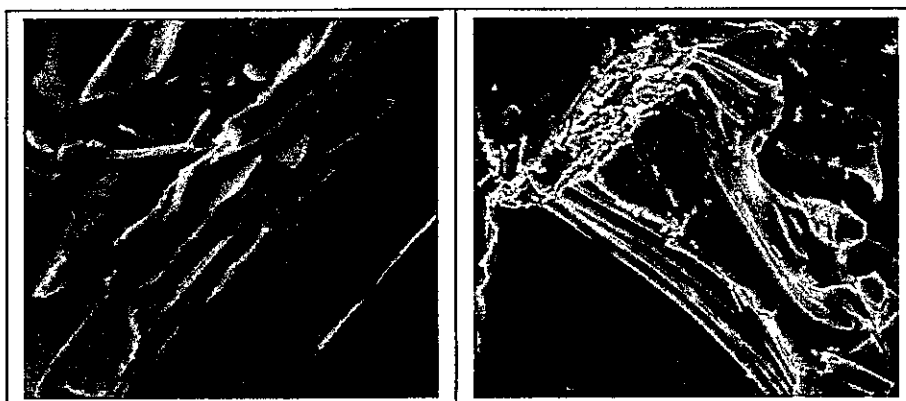
4.2.1. Compuestos  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag; x = 0.1$ )

Los productos de reacción fueron materiales en polvo policristalino y cristales. Muestras obtenidas de cuatro reacciones fueron prensadas y analizadas. Se realizó análisis general y puntual (30 adquisiciones por muestra). El análisis químico puntual y general (SEM-EDX) realizado en polvo policristalino y cristales seleccionados confirman pureza, homogeneidad y estequiometrías. Los resultados (promedio) del análisis elemental se muestra en la Tabla 4.1. Medidas de absorción atómica, confirman los contenidos ponderales obtenidos por EDX.

Tabla 4.1. Análisis Elemental de fases  $A_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$ 

Cristales $Cu_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$				
	Cu	Bi	P	Se
% masa calculado	5.5	28.4	7.7	58.4
% Experimental	5.5 (4)	28.6 (6)	7.0 (5)	58.9 (3)
Polvo policristalino $Cu_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$				
	Cu	Bi	P	Se
% masa calculado	5.5	28.4	7.7	58.4
% Experimental	5.4 (3)	30.1 (2)	6.9 (9)	57.6 (11)
Polvo policristalino $Ag_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$				
	Ag	Bi	P	Se
% masa calculado	9.0	27.3	7.4	56.3
% Experimental	8.7 (6)	29.0 (5)	7.1 (12)	55.2 (3)

Las imágenes de microscopía electrónica de electrones secundarios y de electrones retrodispersados indican distribución homogénea de Bismuto y Cobre en los compuestos obtenidos. Una imagen de la morfología observada del polvo policristalino se muestra en la Figura 4.1 Las imágenes muestran claramente que se trata de fases laminares.



**Figura 4.1.** Imagen del material policristalino. A la izquierda electrones secundarios de  $Ag_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$ . A la derecha electrones secundarios de  $Cu_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$ .

#### 4.2.2. Compuestos $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$

Los análisis de microscopía electrónica MEB-EDX confirman pureza y estequiometrías (Tabla 4.2). No es posible obtener soluciones sólidas puras con valores de  $x \leq 3$ . Los productos con  $X > 3$  son mezclas de soluciones sólidas  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$ , calcofosatos ternario, cuaternarios y compuestos binarios.

Tabla 4.2. Análisis elemental de  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$ 

X	Estequiometría preparada	Producto
0.1	$CuBi_{0.9}Sb_{0.1}P_2Se_6$	$Cu_{1.10}Bi_{0.88}Sb_{0.14}P_{1.90}Se_{6.02}$
0.2	$CuBi_{0.8}Sb_{0.2}P_2Se_6$	$Cu_{1.10}Bi_{0.80}Sb_{0.23}P_{1.80}Se_{6.02}$
0.3	$CuBi_{0.7}Sb_{0.3}P_2Se_6$	$Cu_{1.03}Bi_{0.75}Sb_{0.34}P_{1.82}Se_{6.05}$
0.4	$CuBi_{0.6}Sb_{0.4}P_2Se_6$	$Cu_{1.0}Bi_{0.71}Sb_{0.32}P_{1.8}Se_{6.0} + M_2Se_3 + Cu_3PSe_4$
0.5	$CuBi_{0.5}Sb_{0.5}P_2Se_6$	$Cu_{0.9}Bi_{0.9}Sb_{0.94}P_{1.92}Se_{5.9} + M_2Se_3 + Cu_3PSe_4$
0.8	$CuBi_{0.2}Sb_{0.8}P_2Se_6$	$Cu_{1.2}Bi_{0.82}Sb_{0.21}P_{1.88}Se_{6.4} + M_2Se_3 + Cu_3PSe_4$

Una imagen de la morfología observada de polvo policristalino se muestra en la Figura 4.2. El análisis de microscopía electrónica de electrones secundarios y de electrones retrodispersados, permiten establecer que los compuestos con valores de  $x \leq 3$  son fases puras y homogéneas. Las imágenes ER indican una distribución homogénea de metales pesados.

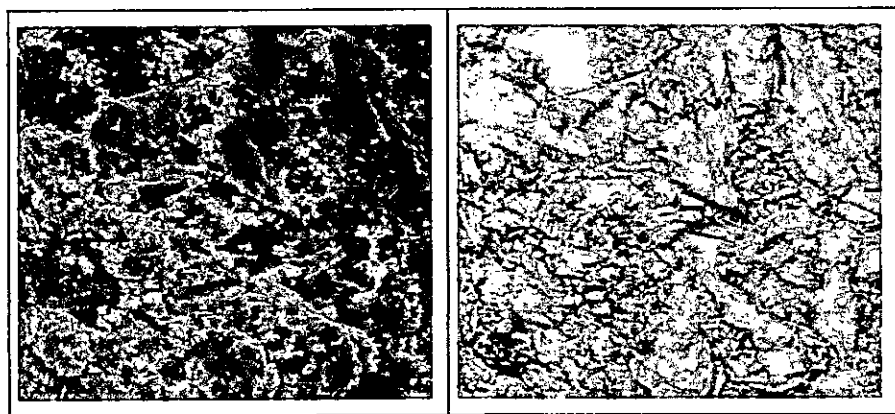


Figura 4.2. Imagen del material policristalino para la fase  $CuBi_{0.8}Sb_{0.2}P_2Se_6$ . A la izquierda electrones secundarios. A la derecha electrones retrodispersados.



### 4.3. Caracterización estructural y vibracional

#### 4.3.1. Compuestos $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$ ( $A = Cu, Ag; x = 0.1$ )

Los diagramas de rayos X (DRX) muestran que las fases  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  son isoestructurales con  $ABiP_2Se_6$  (Figura 4.3a). Los valores de las constantes de red calculados a partir de los DRX son informados en la Tabla 4.3. La indexación de los difractogramas se muestra en el Anexo 8.4.

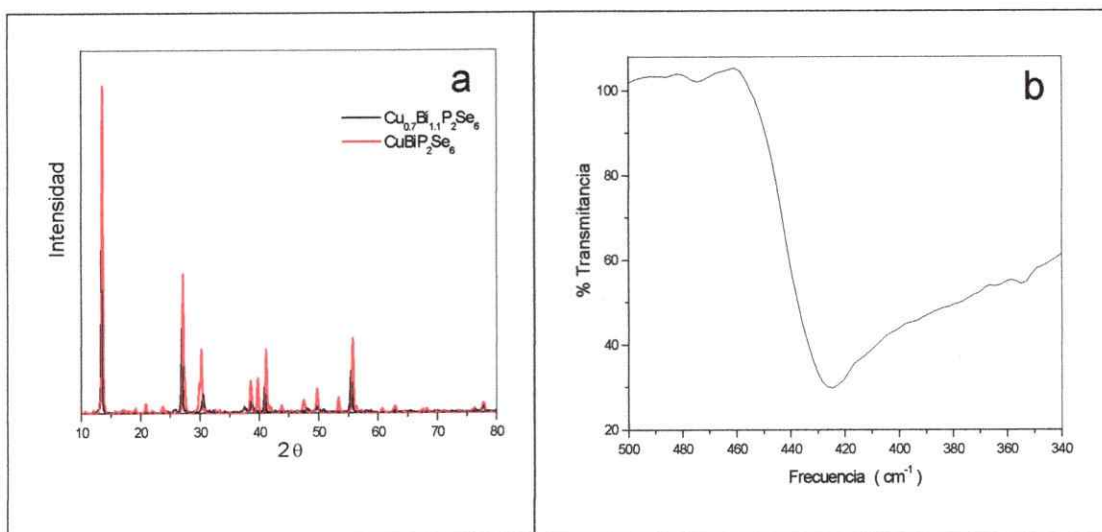


Figura 4.3. (a) DRX de  $Cu_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$  y (b) Espectro de  $Ag_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$

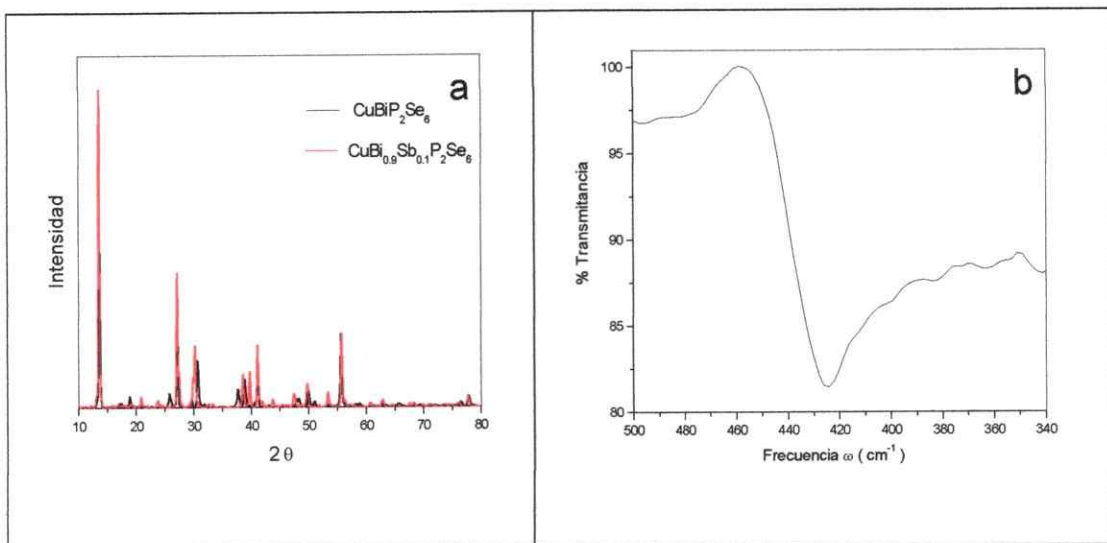
Tabla 4.3. Constantes de red de las fases  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
$Ag_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$	6.18 (4)	10.66(1)	6.89(1)	107.16 (6)	438.38
$Cu_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$	6.18(1)	10.75 (1)	6.92 (2)	107.14 (5)	438.60
$CuBiP_2Se_6$ [37d]	6.19 (2)	10.73 (2)	6.94 (2)	107.46 (6)	439.37

El espectro infrarrojo en la zona baja muestra una fuerte absorción a  $430\text{cm}^{-1}$  en  $Cu_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$  y  $426\text{cm}^{-1}$  en  $Ag_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$  (Figura 4.3b). Esta vibración indica la presencia de unidades tipo  $[P_2Se_6]^{4-}$ .

#### 4.3.2. Compuestos $CuBi_{1-X}Sb_XP_2Se_6$ ( $X = 0.1, 0.2, 0.3$ )

Los difractogramas de rayos X (DRX) muestran que estas fases son isoestructurales entre sí (Figura 4.4a). Los valores de las constantes de red calculados a partir de los DRX son informados en la Tabla 4.4. La indexación de los difractogramas se muestra en el Anexo 8.4.



**Figura 4.4.** (a) DRX y (b) Espectro de la solución sólida  $CuBi_{0.9}Sb_{0.1}P_2Se_6$ .

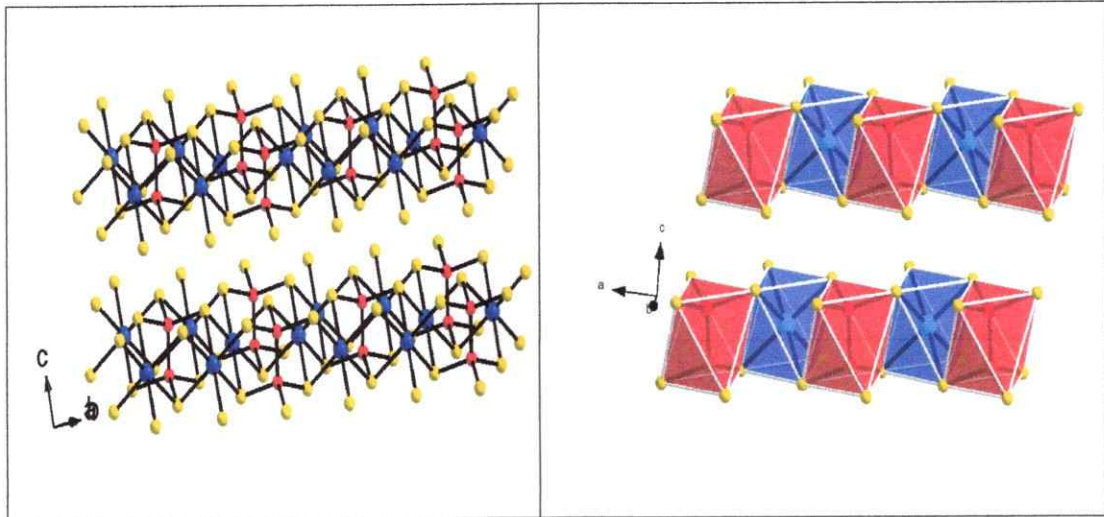
Tabla 4.4. Constantes de red de las fases  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$ 

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
$CuBiP_2Se_6$	6.19 (2)	10.73 (2)	6.94 (2)	107.46 (6)	439.37
$CuBi_{0.9}Sb_{0.1}P_2Se_6$	6.22(1)	10.73 (1)	6.93 (1)	107.17 (4)	442.18
$CuBi_{0.8}Sb_{0.2}P_2Se_6$	6.23 (3)	10.74 (2)	6.94 (1)	107.02 (5)	444.01
$CuBi_{0.7}Sb_{0.3}P_2Se_6$	6.21 (1)	10.72(1)	6.93 (2)	107.10 (3)	443.42
$CuCrP_2Se_6$ [41]	6.193 (3)	10.724 (2)	6.909 (4)	107.27 (4)	438.33

El espectro infrarrojo en la zona baja muestra una fuerte absorción a  $429\text{ cm}^{-1}$  en  $CuBi_{0.9}Sb_{0.1}P_2Se_6$ ;  $430\text{ cm}^{-1}$  en  $CuBi_{0.8}Sb_{0.2}P_2Se_6$  y  $427\text{ cm}^{-1}$  en  $CuBi_{0.7}Sb_{0.3}P_2Se_6$ . Esta vibración indica la presencia de unidades tipo  $P_2Se_6^{4-}$  (Figura 4.4 b).

## 4.3.3. Discusión estructural

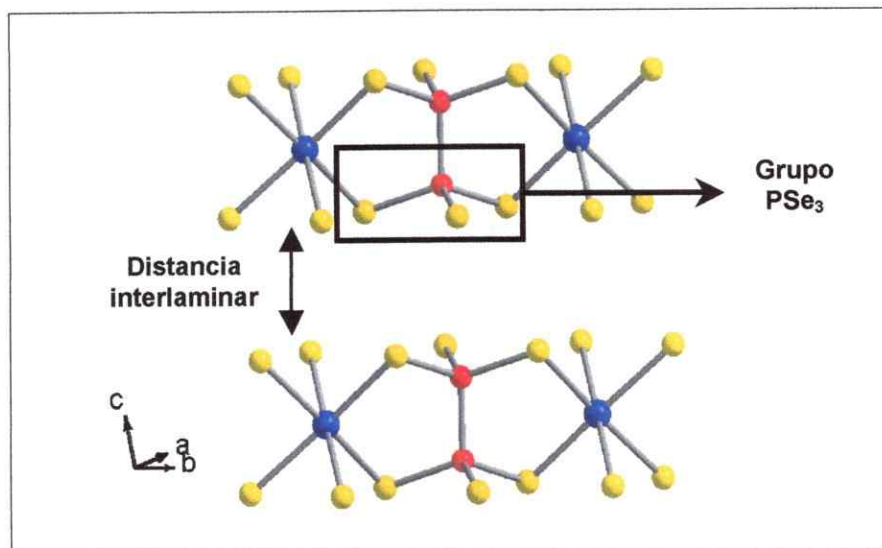
La familia de compuestos  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag; x = 0.1$ ) y  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  ( $X = 0.1, 0.2, 0.3$ ) presentan estructura bidimensional 2D con aniones calcofosfato tipo etano  $[P_2Se_6]^{4-}$ . La estructura consiste en láminas  $MP_2Se_6^-$ , donde los cationes metálicos  $A^{1+}$  y  $M^{3+}$  poseen las mismas posiciones cristalográficas (Figura 4.5).



**Figura 4.5.** A la izquierda la estructura de  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$ :  $\bullet$   $Cu^I$  y  $M^{III}$ ;  $\circ$  P;  $\circ$  Se. A la derecha un representación poliédrica: Los átomos de selenio ocupan los vértices de los octaedros. Los pares  $P_2$  se encuentran situados dentro de poliedros rojos;  $A^I$  y  $M^{III}$  se encuentran situados dentro de poliedros azules (distribución estadística).

Los compuestos  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  y  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  son isoestructurales con la fase  $Fe_2P_2S_6$ . Estos compuestos presentan estructura 2D y pueden ser vistas como una sustitución de  $Fe^{2+}$ , en las láminas del compuesto  $Fe_2P_2S_6$ , por los cationes  $Cu^{+1}$ ,  $Bi^{3+}$  y  $Sb^{3+}$ .

El análisis de los DRX y de los espectros infrarrojos permiten afirmar que los metales  $A^{+1}$  y  $M^{3+}$  se encuentran en la intralámmina de la estructura 2D. La distancia interlaminar 00l (Figura 4.6) de los compuestos  $A_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$  (~6.7 Å) y  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  (~6.8 Å) es comparable a la distancia 00l de los compuestos  $CuCrP_2Se_6$  y  $Fe_2P_2S_6$ . Se ha observado que esta distancia aumenta cuando una especie huésped se encuentra ubicada entre las láminas de dichos compuestos.

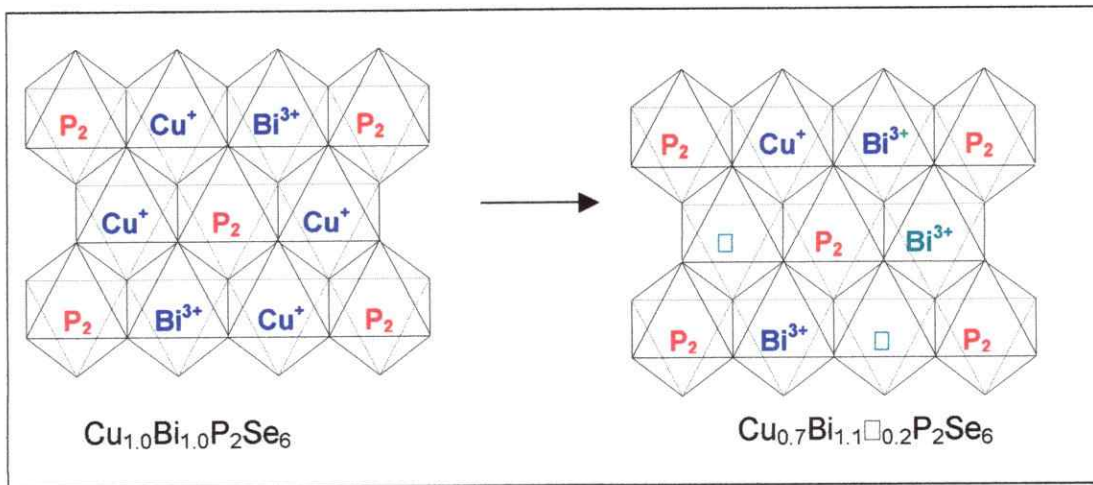


**Figura 4.6.** Láminas de  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$ : •  $A^I$  y  $M^{III}$ ; • P; ° Se. A la izquierda se indica la distancia interlaminar. A la derecha los grupos  $PSe_3$ .

Por su parte, el espectro Infrarrojo muestra una señal asignada al estiramiento asimétrico  $\nu PSe_3$  (ver Figura 4.6). Esta señal aparece desdoblada en dos o más grupos de absorción cuando las fases laminares presentan especies intercaladas. Por lo tanto, es posible postular que los metales  $A^{1+}$ ,  $Sb^{3+}$  y  $Bi^{3+}$  no están intercalados, si no que se encuentran formando parte de las láminas, ocupando posiciones en la subred catiónica.



Las fases  $A_{0.7}Bi_{1.1}P_2Se_6$  presentan una deficiencia de cationes  $Cu^{+1}$  y un exceso de cationes  $Bi^{3+}$ , comparados con  $ABiP_2Se_6$ . Estas fases presentan espacios vacíos en la red, producto de la deficiencia de cationes  $Cu^{+1}$ . La fórmula química más adecuada para estos compuestos no-estequiométricos es  $A_{0.7}Bi_{1.1}\square_{0.2}P_2Se_6$ , donde  $\square$  representa los espacios vacíos (Figura 4.7).



**Figura 4.7.** Representación de los compuestos no estequiométricos tipo  $A_{0.7}Bi_{1.1}\square_{0.2}P_2Se_6$ . La incorporación de un catione  $Bi^{3+}$  en la red  $Cu_{1.0}Bi_{1.0}P_2Se_6$ ; exige la salida de tres cationes  $Cu^{+}$  para mantener electro neutralidad.

#### 4.4. Análisis Térmico

##### 4.4.1. Compuestos $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$ ( $A = Cu, Ag; x = 0.1$ )

Para estudiar la estabilidad térmica y posibles transiciones de fases, se realizó análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD). Los compuestos  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  presentan curvas muy similares a la familia  $AMP_2Se_6$ . El análisis térmico muestra la descomposición de los compuestos en dos pasos. El primer paso, entre 270°C y 400°C, corresponde a una pérdida de peso de aproximadamente 4% y el segundo paso a 400 °C, corresponde a una pérdida de peso de aproximadamente 30%. Los DRX de los residuos indican compuestos tipo  $M_2Se_3$ .

##### 4.4.2. Compuestos $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$ ( $X = 0.1, 0.2, 0.3$ )

Los compuestos  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  presentan curvas ATD/TG muy similares entre sí (Figura 4.8). El Análisis Térmico muestra la descomposición de los compuestos en dos pasos. El primer paso, entre 250°C y 400°C, corresponde a una pérdida de peso de aproximadamente 3% y el segundo paso, para 550 °C, corresponde a una pérdida de peso de aproximadamente 40%. Los DRX y análisis por microsonda EDX de los residuos, indican la presencia de los compuestos  $M_2Se_3$ , Se, Cu y CuSe. El compuesto  $P_4Se_3$  fue confirmado por Espectroscopía IR y microsonda EDX.

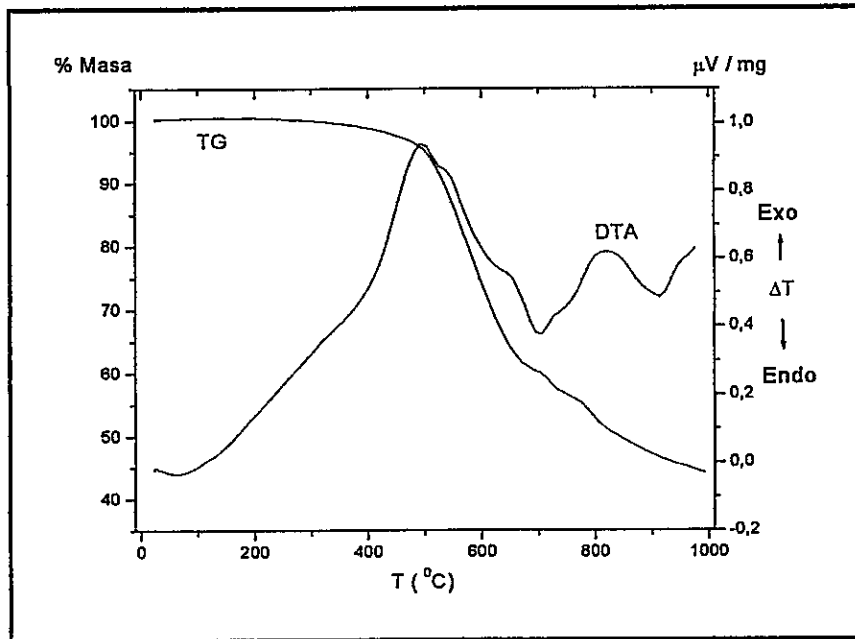


Figura 4.8. Curva análisis térmico simultáneo DTA-TG del calcofosfato  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$



## 4.5. Propiedades Eléctricas

### 4.5.1. Compuestos $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$ ( $A = Cu, Ag; x = 0.1$ )

Medidas de impedancia compleja (a.c.) a temperatura ambiente, conducen a diagramas de Nyquist consistentes en semicircunferencias. Las medidas a corriente directa (d.c.), muestran curvas intensidad-voltaje (i-v) que presentan comportamiento de Ohm (Figura 4.9). El compuesto  $Cu_{0.7}Bi_{1.1}□_{0.2}P_2Se_6$  es semiconductor con  $\sigma = 1.39 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}cm^{-1}$  y el compuesto  $Ag_{0.7}Bi_{1.1}□_{0.2}P_2Se_6$  es semiconductor con  $\sigma = 2.12 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}cm^{-1}$  a temperatura ambiente.

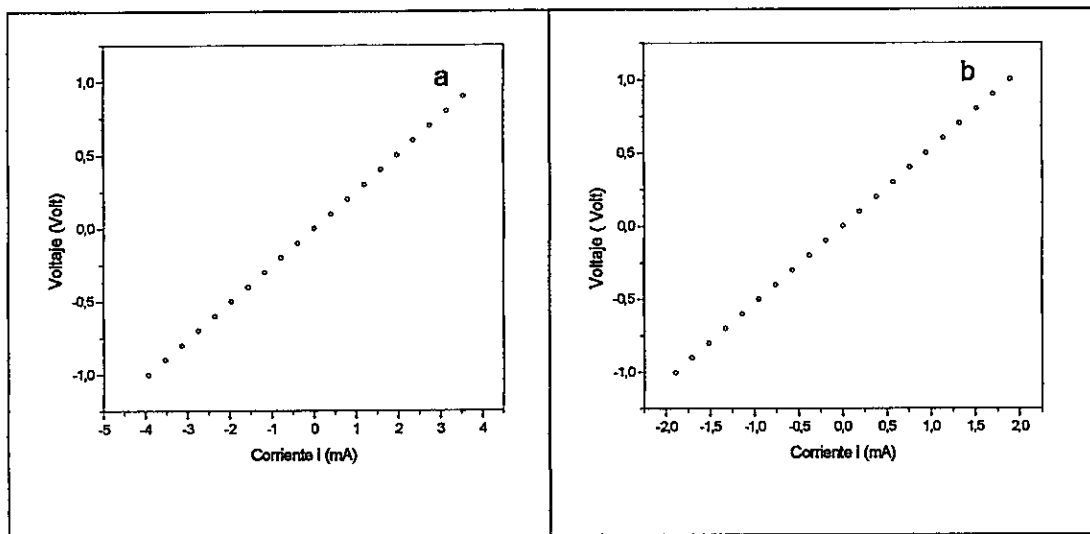


Figura 4.9. Curva Voltaje v/s intensidad de corriente (a)  $Cu_{0.7}Bi_{1.1}□_{0.2}P_2Se_6$ , (b)  $Ag_{0.7}Bi_{1.1}□_{0.2}P_2Se_6$

El valor de resistencia eléctrica obtenido de las curva i-v coincide con el valor obtenido mediante impedancia compleja. Esto permite confirmar que la

conductividad eléctrica del material es electrónica, descartando contribuciones de conductividad iónica en el material. En el caso de que la contribución iónica fuese importante, en el diagrama de Nyquist aparecería una semicircunferencia a mayor resistencia  $Z'$ .

#### 4.5.2. Compuestos $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$

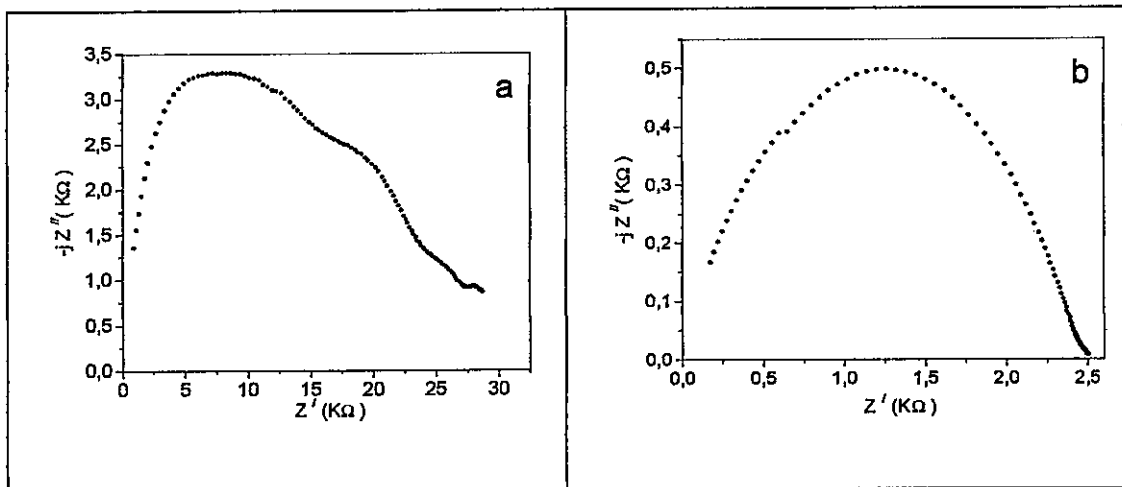
Medidas a corriente directa (d.c.) indican que los compuestos son semiconductores, con valores de conductividad  $\sigma$  del orden de  $10^{-5}$ - $10^{-4} \Omega^{-1}cm^{-1}$  temperatura ambiente (Tabla 4.5). Estos valores de  $\sigma$  son  $10^4$  veces mayores que el valor de conductividad de los compuestos cuaternarios  $Cs_8M_4(P_2Se_6)_5$  [57].

Tabla 4.5. Conductividad d.c. ( $\sigma_d$ ) de  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  a 303 K

Fase	$\sigma_d (\Omega^{-1} cm^{-1})$
$CuBiP_2Se_6$	$1.46 * 10^{-4}$
$CuBi_{0.9}Sb_{0.1}P_2Se_6$	$1.24 * 10^{-5}$
$CuBi_{0.8}Sb_{0.2}P_2Se_6$	$1.57 * 10^{-4}$
$CuSbP_2Se_6$	$4.56 * 10^{-5}$

Las medidas de impedancia compleja (a.c.) conducen a diagramas de Nyquist consistentes en semicircunferencias, sugiriendo distribuciones anchas en los tiempos de relajación. En la Figura 4.10 se presentan los gráficos

representativos de  $CuBi_{0,9}Sb_{0,1}P_2Se_6$  y  $CuBi_{0,8}Sb_{0,2}P_2Se_6$  medidos a temperatura ambiente.



**Figura 4.10.** Diagrama de impedancia compleja de (a)  $CuBi_{0,8}Sb_{0,2}P_2Se_6$  (b)  $CuBi_{0,9}Sb_{0,1}P_2Se_6$

Por ajuste de elementos eléctricos discretos, es posible identificar la resistencia y capacitancia efectiva correspondiente a la semicircunferencia resultante para el compuesto  $CuBi_{0,9}Sb_{0,1}P_2Se_6$ . El comportamiento de este compuesto se ajusta a la combinación en paralelo de una resistencia y un elemento de fase constante (circuito simple). La resistencia obtenida es de  $R = 2.5 \text{ k}\Omega$  y la capacitancia es de  $Q = 0,42 \text{ nF}$ . El valor de capacitancia efectiva sugiere que el proceso de conducción eléctrica es controlado por la frontera de grano. La curva de Nyquist de  $CuBi_{0,8}Sb_{0,2}P_2Se_6$  se puede interpretar como una superposición de dos o más arcos consecutivos. La superposición de los arcos implica un alto grado de correlación con una gran cantidad de circuitos equivalentes. Este comportamiento no permite extraer

información respecto del mecanismo de conductividad eléctrica de esta solución sólida. Curvas intensidad-voltaje (i-v) a corriente directa muestran comportamiento de Ohm. El valor de resistencia eléctrica obtenido de las curva i-v coincide con el valor obtenido mediante impedancia compleja. Esto permite confirmar que la conductividad eléctrica del material es electrónica, descartando contribuciones de conductividad iónica en el material.

Las medidas eléctricas de las soluciones sólidas  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  muestran un aumento de la conductividad al aumentar el valor de x. La incorporación de antimonio en la red permite que los valores de conductividad eléctrica aumente en un orden de magnitud. Sin embargo, este valor no es superior a las fases límites  $CuBiP_2Se_6$  y  $CuSbP_2Se_6$ .

## 5 Soluciones sólidas tipo $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{PQ}_4$ (Q = S, Se)

Entre los calcofosfatos de Bi y Sb, con el anión calcofosfato  $\text{PQ}_4^{3-}$  informados en literatura, se encuentran las fases  $\text{BiPS}_4$  y  $\text{A}_3\text{M}(\text{PS}_4)_2$  (A = K, Rb, Cs ; M = Sb, Bi) y  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{PS}_4)_3$ . En la síntesis de estos compuestos se ha utilizado química exploratoria (mezcla fundente) para baja temperatura y métodos cerámicos para alta temperatura (transportador químico).

Dada la posibilidad de formación de soluciones sólidas de Bismuto y Antimonio, el objetivo del presente capítulo es el estudio de las condiciones de síntesis, características estructurales y propiedades eléctricas de compuestos tipo  $\text{MPSe}_4$  (M = Bi, Sb) y  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{PS}_4$ .

### 5.1 Síntesis

#### 5.1.1. Compuestos $\text{BiPSe}_4$ y $\text{SbPSe}_4$

La preparación de compuestos tipo  $\text{MPSe}_4$  (M = Bi, Sb) se realizó por el método cerámico para alta temperatura (750-850°C) y mezcla fundente  $\text{P}_4\text{Se}_{10}/\text{Se}$  para temperaturas entre 450-500°C.

Se mezclaron inicialmente cantidades de Selenio en polvo, Fósforo rojo y Bismuto o Antimonio en polvo. Un resumen de las cantidades iniciales, temperatura, tiempo y productos obtenidos se muestran en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1.** Preparación de  $MPSe_4$  (M = Bi, Sb) para alta temperatura. Cantidades molares iniciales de cada una de los reactivos y temperatura de reacción.

Se	P	M	Temp. (°C)	tiempo (días)	Producto
4.2	1.1	1.0	800	4	$\beta\text{-Bi}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3 + \text{M}_2\text{Se}_3 + \text{P}_2\text{Se}_x$
5.0	2.1	1.1	750	9	$\text{M}_2\text{Se}_3 + \text{P}_2\text{Se}_x$
4.1	3.1	1.0	850	12	$\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3 + \text{M}_2\text{Se}_3 + \text{P}_2\text{Se}_x$
6.5	2.5	0.9	855	21	$\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3 + \text{M}_2\text{Se}_3 + \text{P}_2\text{Se}_x$

La mezcla fundente utilizada fue  $P_4Se_{10}/Se$  en diferentes proporciones. Se realizó un barrido de temperatura entre 250 y 550 °C. En ampollas de cuarzo selladas al vacío (ver punto 2.1) se depositaron inicialmente cantidades de los precursores  $P_4Se_{10}$ , Se y M en diferentes proporciones (ver Tabla 5.2).

**Tabla 5.2.** Preparación de  $MPSe_4$  (M = Bi, Sb) utilizando mezcla fundente. Cantidades molares iniciales de cada una de los reactivos y temperatura de reacción.

Se	$P_4Se_{10}$	M	Temp. (°C)	tiempo (días)	Producto
3.0	2.0	1.2	250	3	$\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3, \beta\text{-Bi}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3 + \text{M}_2\text{Se}_3 + \text{P}_2\text{Se}_x$
3.1	2.0	0.25	350	4	$\text{M}_2\text{Se}_3 + \text{P}_2\text{Se}_x + \text{Se}$
0.0	5.0	0.50	520	6	$\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3, \beta\text{-Bi}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$
0.0	4.0	0.50	380	4	$\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3, \beta\text{-Bi}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$
2.2	6.0	0.25	450	5	$\text{M}_2\text{Se}_z + \text{P}_2\text{Se}_x$

El análisis al microscopio óptico y análisis MEB-EDX, permite establecer que se trata de mezclas heterogéneas. Los difractogramas de rayos X muestran

señales que son identificables con  $Sb_4(P_2Se_6)_3$ ,  $\beta$ - $Bi_4(P_2Se_6)_3$  y  $M_2Se_3$ . Para el rango de temperaturas estudiadas, se favorece la formación de fases ternarias respecto de fases binarias.

### 5.1.2. Compuestos $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$

Los compuestos y soluciones sólidas  $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$  (X = 0.0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80 y 1.0) fueron preparados mediante dos procedimientos para alta temperatura. El primero, consiste en una reacción en estado sólido de sus elementos puros (99.99%), en cantidades estequiométricas, con un exceso de fósforo (1% masa) para evitar la formación de impurezas de  $M_2S_3$ . El segundo procedimiento, utiliza iodo ( $I_2$ ) como agente transportador (ver punto 2.1.1.b). En ambos casos, la mezcla de reacción es calentada a 750-800°C por una semana. Después que la reacción fue completada, los compuestos resultantes fueron enfriados lentamente hasta temperatura ambiente. Se obtiene un material homogéneo luego de moler y calentar, en ampollas de cuarzo a presión reducida, a 750°C por 2 semanas. Los materiales obtenidos por ambos procedimientos, fueron calentados a 300°C al vacío por 24 horas, para eliminar impurezas y iodo ( $I_2$ ).

## 5.2. Análisis elemental y microscopía electrónica MEB-EDX

Los análisis de microscopía electrónica MEB-EDX, confirman la formación de nuevos compuestos  $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$  para algunos valores de X. En la Tabla 5.3 se indican las estequiometrías de los productos obtenidos para los compuestos y soluciones sólidas.

Tabla 5.3. Estequiometrías de compuestos  $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$ 

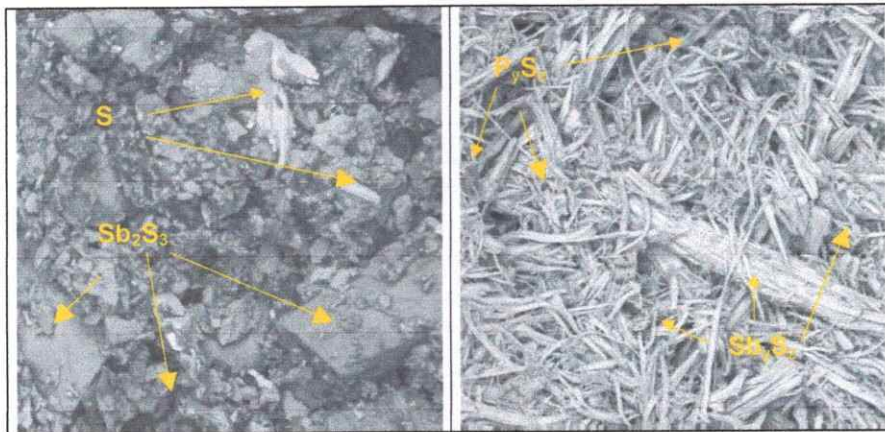
X	Estequiometría	Producto
0.00	$BiPS_4$	$Bi_{0.99}P_{0.95}S_{4.1}$
0.10	$Bi_{0.90}Sb_{0.10}PS_4$	$Bi_{0.91}Sb_{0.13}P_{1.80}S_{6.02}$
0.20	$Bi_{0.80}Sb_{0.20}PS_4$	$Bi_{0.83}Sb_{0.24}P_{1.82}S_{6.05}$
0.30	$Bi_{0.70}Sb_{0.30}PS_4$	$Bi_{0.75}Sb_{0.34}P_{1.82}S_{6.05} + Bi_{0.88}P_{0.90}S_{4.4} + M_{2.1}S_{3.5}$
0.40	$Bi_{0.60}Sb_{0.40}PS_4$	$Bi_{0.9}P_{0.94}S_{4.1} + M_{2.1}S_{3.5} + P_2S_z$
0.50	$Bi_{0.50}Sb_{0.50}PS_4$	$Bi_{0.87}P_{0.88}S_{3.4} + M_{2.1}S_{3.5} + P_2S_z$
0.60	$Bi_{0.40}Sb_{0.60}PS_4$	$Sb_{2.4}S_{2.9} + Bi_{1.8}S_{3.5} + P_{2.1}S_{3.5}$
0.70	$Bi_{0.30}Sb_{0.70}PS_4$	$Bi_{1.1}P_{0.96}S_{4.4} + M_{2.0}S_{3.1} + Bi_{0.25}Sb_{0.74}P_{1.8}S_{5.9}$
0.80	$Bi_{0.20}Sb_{0.80}PS_4$	$Bi_{0.85}Sb_{0.22}P_{2.0}S_{5.6} + Bi_{0.71}P_{1.3}S_{3.5} + M_{2.1}S_{3.5}$
1.00	$SbPS_4$	$Sb_{2.2}S_{3.3} + P_2S_z + S$

Cada uno de los productos de reacción fueron separados al microscopio óptico para su posterior identificación. En general, los productos S y  $P_2S_z$  son materiales en polvo de tonalidad amarillo-claro. Las fases  $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$  se presenta como material en polvo de color rojo oscuro ó negro-rojizo. La fase  $BiPS_4$  se presenta como material en polvo de color rojo o cristales de hábito romboédrico. El sulfuro de antimonio  $Sb_2S_3$  es un polvo policristalino de



tonalidad amarillo-naranja. El compuesto  $Bi_2S_3$  se presenta como polvo policristalino de tonalidad plomo brillante.

Los productos de las reacciones entre Sb, P y S son mezclas (Figura 5.1). El diagrama de rayos X de estas fases, separadas utilizando microscopio óptico, corresponden a sulfuros de Antimonio ( $Sb_xS_y$ ).



**Figura 5.1.** Imagen de electrones secundarios del material policristalino para la reacción entre Sb, P y S.

Análisis SEM-EDX y Espectros IR indican la presencia de compuestos  $P_yS_z$ . Es importante destacar que no es posible obtener soluciones sólidas puras con  $x > 2$ . Los productos son mezclas de  $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$ ,  $BiPS_4$ ,  $M_xS_y$  y  $P_2S_z$  (Tabla 5.3).

### 5.3. Caracterización estructural y vibracional

Los diagramas de polvo de rayos X muestran que las soluciones sólidas con  $x < 2$  son isoestructurales con el compuesto  $\text{BiPS}_4$  (Figura 5.2a). La indexación de los diagramas de polvo (anexo 8.4), permite establecer que estos compuestos son isoestructurales y cristalizan en el grupo espacial ortorrómbico  $Ibca$ . Las constantes de red son mostradas en la Tabla 5.4.

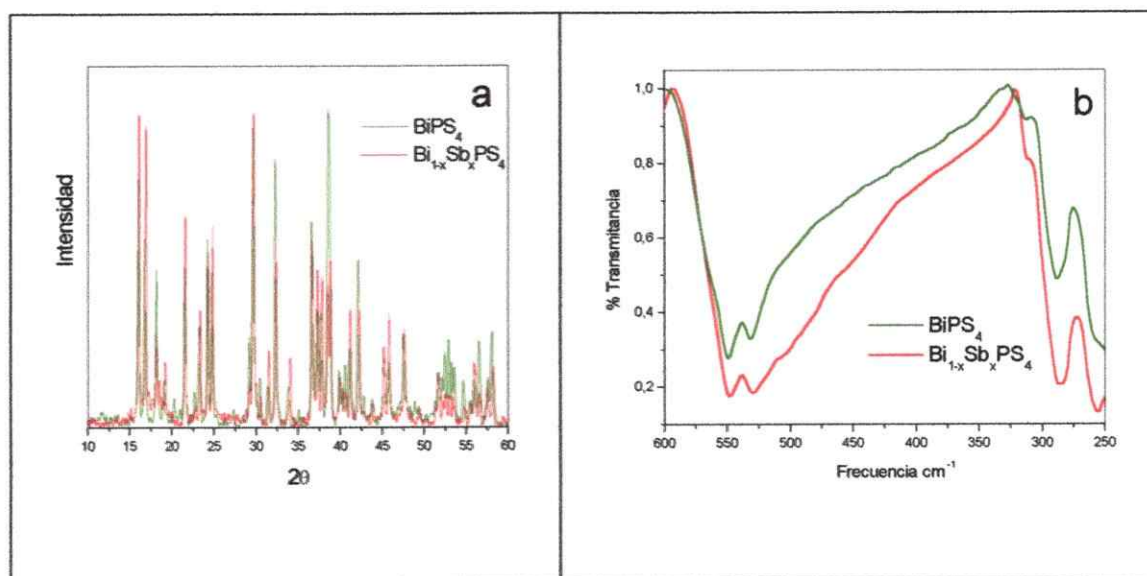


Figura 44. (a) DRX y (b) espectros IR de soluciones sólidas  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{PS}_4$ .

Tabla 5.4. Constantes de red de las fases  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{PS}_4$

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{BiPS}_4$	10.61(2)	11.11 (2)	19.67 (3)	2320.3
$\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{PS}_4$	10.61(1)	11.12 (1)	19.68 (3)	2321.3
$\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{PS}_4$	10.61(2)	11.15 (2)	19.71 (1)	2333.4
$\text{BiPS}_4$ [78]	10.601(2)	11.112 (3)	19.661 (4)	2309.1 (1)

El espectro infrarrojo en la zona baja (Figura 5.2b), muestra fuertes absorciones a  $547\text{ cm}^{-1}$ ;  $528\text{ cm}^{-1}$ ;  $289\text{ cm}^{-1}$  y  $255\text{ cm}^{-1}$ . Las absorciones a  $547\text{ cm}^{-1}$  y  $528\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a estiramiento de P-S indicando la presencia de unidades  $\text{PS}_4^{3-}$  en la estructura [52, 56]. Absorciones bajo  $400\text{ cm}^{-1}$ , son asignadas a modos de deformación (“bending”) de los grupos S-P-S y modos de vibración de los enlaces M-S (M = Bi, Sb).

### 5.3.1. Análisis estructural

Soluciones sólidas tipo  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{PS}_4$  poseen estructura tridimensional 3D y presenta unidades calcofosfato  $\text{PS}_4^{3-}$  coordinadas al catión  $\text{Bi}^{3+}$ . Su estructura puede ser descrita en términos de la fase  $\text{BiPS}_4$  (Figura 5.3).

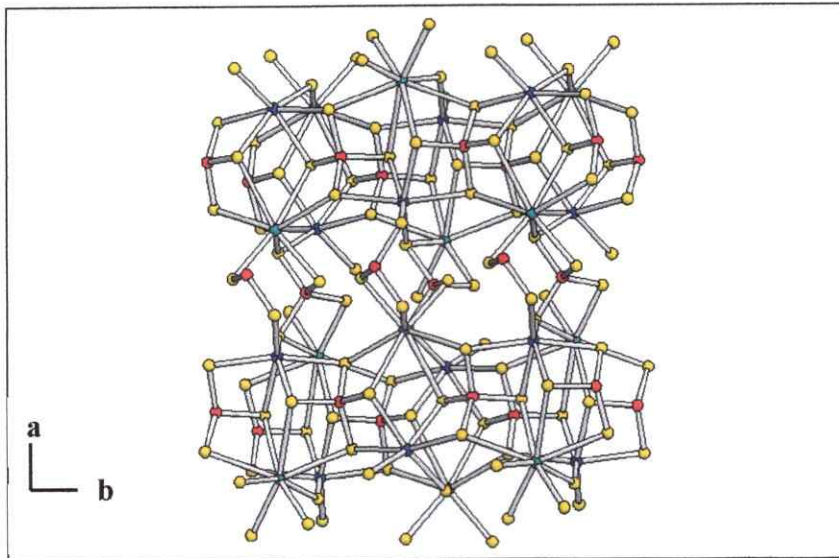
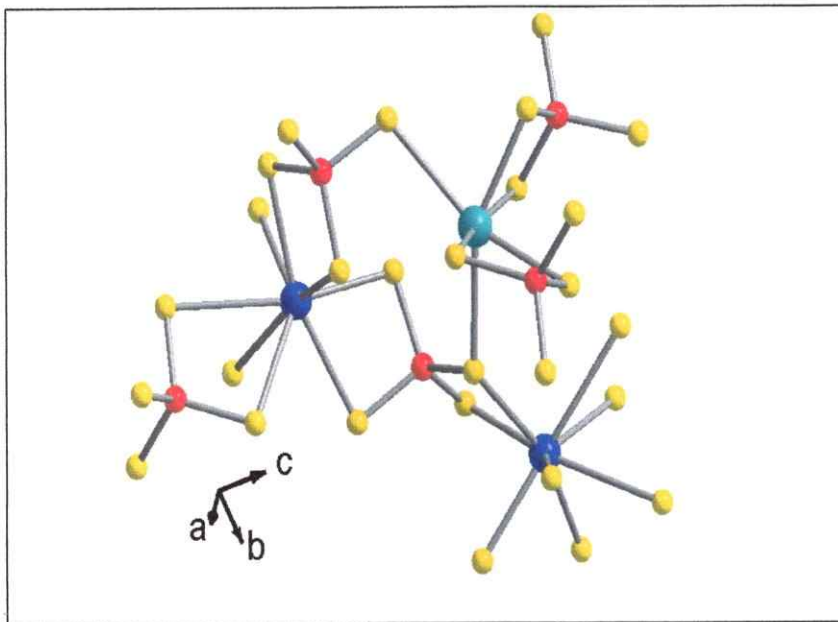


Figura 5.3. Estructura 3D  $\text{BiPS}_4$ . •  $\text{BiS}_6$  •  $\text{BiS}_8$  • P • S.

El catión  $Bi^{3+}$  posee dos sitios cristalográficos. Un sitio presenta coordinación octaédrica distorsionada  $BiS_6$  y el otro sitio presenta coordinación  $BiS_8$  (Figura 5.4). El antimonio forma compuestos calcofosfatos o calcogenuros, en donde su coordinación es  $SbS_6$ . No se encuentra información en literatura de compuestos basados en Antimonio que posean coordinación mayor a seis. Además, al comparar los radios iónicos del  $Bi^{3+}$  (1.03 Å) y el  $Sb^{3+}$  (0.76 Å), se observa que el antimonio posee un tamaño menor al Bismuto, impidiendo la posibilidad de aumentar su coordinación de  $SbS_6 \rightarrow SbS_8$ .



**Figura 5.4.** Unidades estructurales de  $BiPS_4$ . •  $BiS_6$  •  $BiS_8$  • P • S.

Por lo tanto, las soluciones sólidas tipo  $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$  pueden ser vistas como una sustitución parcial de las posiciones del  $Bi^{3+}$  ( $BiS_6$ ), en coordinación octaédrica, por el catión  $Sb^{3+}$  en la red tridimensional  $BiPS_4$ .



#### 5.4. Análisis Térmico

El análisis térmico muestra la descomposición de los compuestos en un paso. El diagrama muestra una pérdida de peso de aproximadamente 40% a 600°C.  $BiPS_4$  descompone a 660 °C. Los DRX de los residuos indican la presencia de  $M_2S_3$ .

#### 5.5. Propiedades Eléctricas

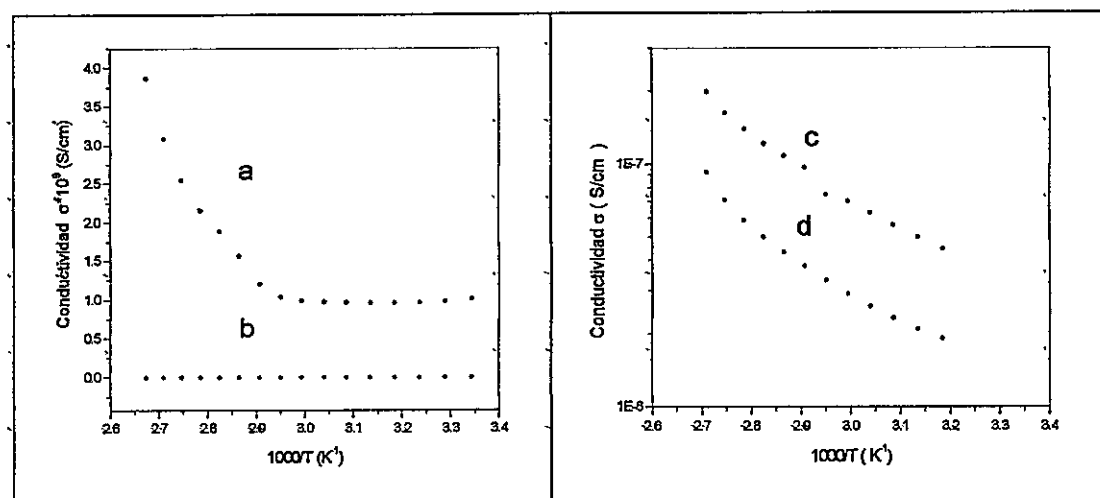
El compuesto  $BiPS_4$  es semiconductor, con valor de conductividad  $\sigma$  del orden de  $10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$  a temperatura ambiente (Tabla 5.5).

Tabla 5.5. Conductividad y Energía activación en  $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$

Fase	$\sigma_a$ 300 K ( $\Omega^{-1}cm^{-1}$ )	Rango temperatura (K)	$E_a$ / eV
<b>Conductividad a Oscuras</b>			
$BiPS_4$	$5.4 \cdot 10^{-8}$	310 – 384	0.11
$Bi_{0.9}Sb_{0.1}PS_4$	$< 10^{-12}$	–	–
<b>Fotoconductividad</b>			
$BiPS_4$	$2.6 \cdot 10^{-8}$	340 – 370	0.11
$Bi_{0.9}Sb_{0.1}PS_4$	$10 \cdot 10^{-10}$	310 – 384	0.16

Este valor de  $\sigma$  es  $10^2$  veces menor que el valor de conductividad de compuestos tipo  $M_4(P_2Se_6)_3$  (M=Sb, Bi) informados en literatura. Los compuestos  $Sb_4(P_2Se_6)_3$  y  $Bi_4(P_2Se_6)_3$  son semiconductores con valores de

conductividad  $\sigma = 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  y  $10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente, respectivamente. El compuesto  $Bi_{0.9}Sb_{0.1}PS_4$  es aislante, con valor de conductividad  $\sigma < 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Las medidas eléctricas d.c. de los compuestos indican un comportamiento de materiales fotoconductores (Figura 5.5). Los valores de conductividad a oscuras ( $\sigma_d$ ) y fotoconductividad ( $\sigma_p$ ) son presentados en la Tabla 5.5.



**Figura 5.5.** Conductividad a oscuras versus temperatura de: (b)  $Bi_{0.9}Sb_{0.1}PS_4$  y (c)  $BiPS_4$ . Fotoconductividad versus temperatura de (a)  $Bi_{0.9}Sb_{0.1}PS_4$  y (d)  $BiPS_4$ .

La fase  $BiPS_4$  presenta valores de conductividad a oscuras mayores a los valores de fotoconducción. La fotoconductividad decae mientras la fase permanece iluminada. La fase  $Bi_{0.9}Sb_{0.1}PS_4$  presenta valores de fotoconducción  $10^2$  veces mayores que los valores de conductividad a oscuras. Conductividad y fotoconductividad son térmicamente activados en el rango de temperatura estudiado.

## 6 Discusión

De acuerdo a los resultados experimentales presentados en esta tesis, complementados con los de literatura, se observa que los métodos de preparación de los compuestos de calcofosfato de Bismuto y Antimonio favorecen la formación de los aniones  $[P_2Se_6]^{4-}$  y  $[PS_4]^{3-}$ . El anión  $[P_2S_6]^{4-}$  esta presente sólo en la familia  $KMP_2S_6$  ( $M = Bi, Sb$ ). La inestabilidad de este anión se prueba por el comportamiento térmico de estas fases.

La preparación de las fases tiofosfato tipo  $AMP_2S_6$  ( $A = Li, Na, K; M = Bi, Sb$ ), utilizando el método cerámico a alta temperatura, permite obtener nuevas fases  $KMP_2S_6$  ( $M = Bi, Sb$ ) y  $NaSbP_2S_6$ . Los productos de reacción con Li son compuestos ternarios y binarios del tipo  $M_2S_3$ ,  $BiPS_4$ ,  $A_2S_2$  y  $P_2S_2$ . Existen evidencias experimentales de la formación de compuestos cuaternarios  $NaSbP_2S_6$ . Sin embargo, las pequeñas cantidades formadas y su baja estabilidad térmica impiden la caracterización estructural y física. Por otro lado, la utilización de mezcla fundente para estas estequiometrías, favorece la formación de los compuestos informados en literatura ( $BiPS_4$ ,  $K_3M(PS_4)_2$ ,  $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$  y  $M_2S_3$ ).

En la búsqueda de nuevas fases con metales alcalinos, se intentó la preparación de la familia seleniofosfato  $AMP_2Se_6$  ( $A = Li, Na, K; M = Bi, Sb$ ). El

análisis de los productos de reacción, permitió establecer que se trata de mezclas heterogéneas (Figura 6.1).

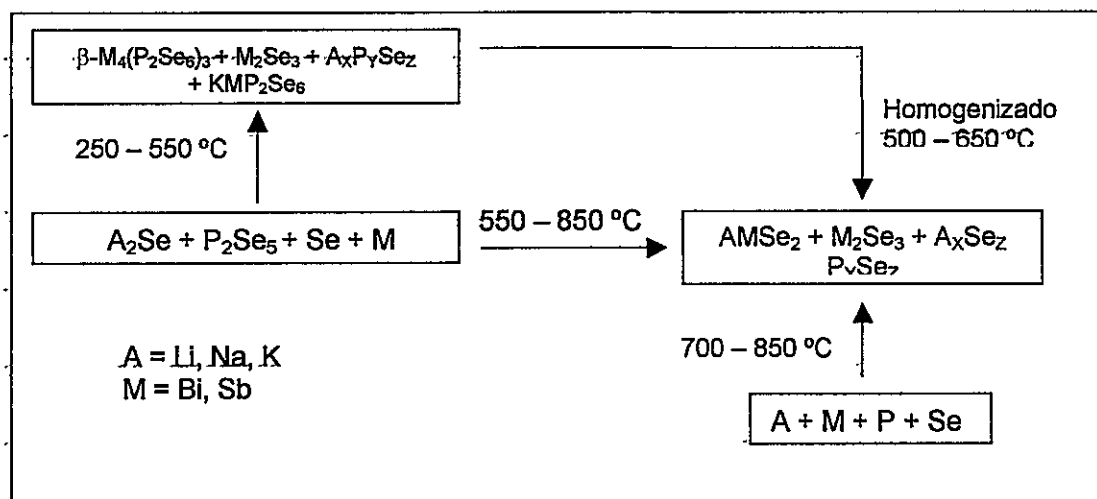


Figura 6.1. Esquema de la preparación de compuestos  $\text{AMP}_2\text{Se}_6$

En los productos de reacción se identificó fases cuaternarias con estequiometrías tipo  $\text{KBiP}_2\text{Se}_6$  y  $\text{NaSbP}_2\text{Se}_6$  (determinadas por EDX). Los diagramas de polvo de Rayos x indican la formación de fases isoestructurales a los compuesto tipo  $\alpha, \beta\text{-KBiP}_2\text{Se}_6$ . Sin embargo, no fue posible su completa caracterización por métodos espectroscópicos y de rayos X.

Debido a que no fue posible preparar seleniofosfatos de metales alcalinos, se intentó el reemplazo de los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , por los cationes  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Ag}^+$  que tienen radios iónicos semejantes.

Catión	Radio (Å)	Catión	Radio (Å)
$\text{Na}^+$	0.98	$\text{Cu}^+$	0.98
$\text{K}^+$	1.33	$\text{Ag}^+$	1.26



Los productos de reacción de las fases tñofosfatos tipo  $AMP_2S_6$  ( $A = Cu, Ag; M = Bi, Sb$ ), fueron mezclas heterogéneas de compuestos binarios y ternarios (Figura 6.2).

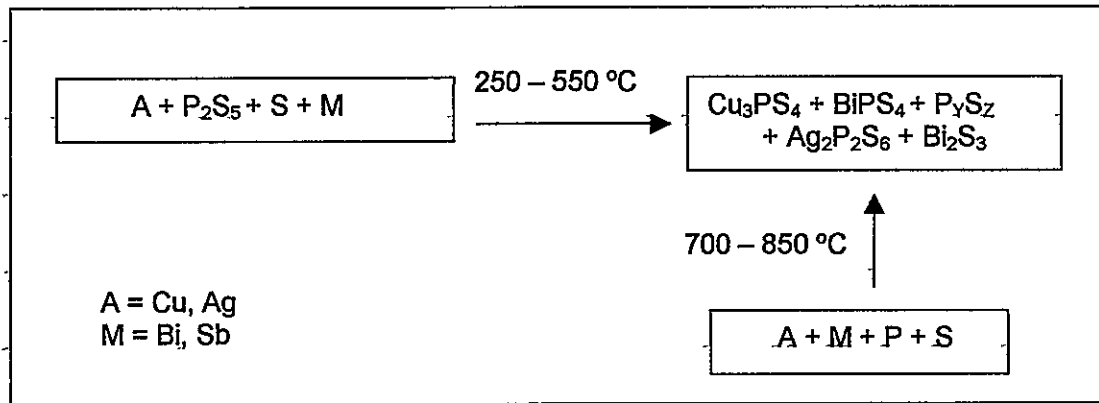


Figura 6.2. Esquema de la preparación de  $AMP_2S_6$  ( $A = Cu, Ag; M = Bi, Sb$ ).

Sin embargo, los productos de reacción para  $Q = Se$  permitieron la formación de una nueva familia de fases cuaternarias tipo  $AMP_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag; M = Bi, Sb$ ).

Dada la analogía estructural de las fases tipo  $AMP_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag; M = Bi, Sb$ ), así como la similitud de los radios iónicos de  $M^{3+}$  y  $A^+$ , se extendió el método de síntesis a los compuestos tipo  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  y  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$ . Los resultados experimentales indican la formación de soluciones sólidas para valores de  $x < 3$ .

Para la obtención de nuevas fases calcofosfato con el anión  $[PQ_4]^{3-}$ , se intentó la preparación de compuestos tipo  $MPQ_4$  ( $M = Bi, Sb, Q = S, Se$ ). La síntesis de compuestos  $MPSe_4$  se realizó por dos procedimientos (Figura 6.3).

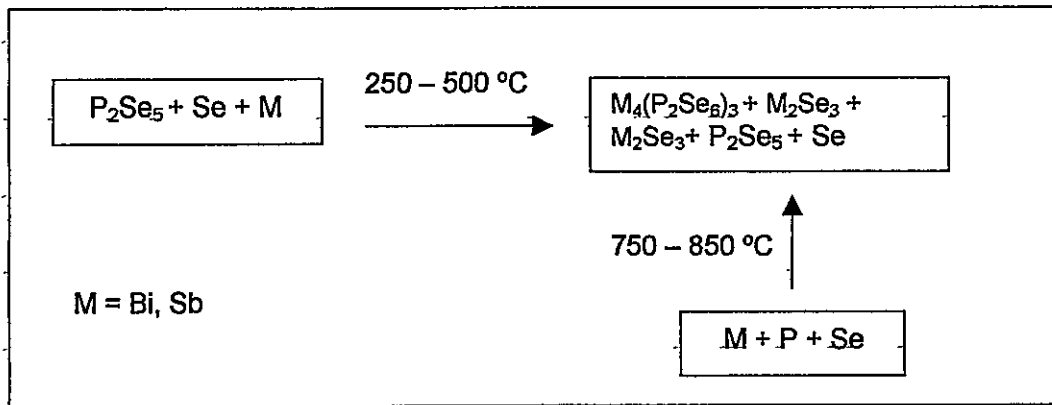


Figura 6.3. Esquema de la preparación de  $MPSe_4$

El análisis de los productos de reacción obtenidos por ambos métodos, indican que, los productos de reacción, se trata de mezclas heterogéneas de las fases  $Sb_4(P_2Se_6)_3$ ,  $\beta\text{-}Bi_4(P_2Se_6)_3$  y  $M_2Se_3$ . Sin embargo, fue posible obtener nuevos compuestos para  $Q = S$ . La síntesis de fases tipo  $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$  se realizó a alta temperatura. El análisis de los productos de reacción indica la formación de soluciones sólidas tipo  $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$  ( $X = 0.10, 0.2, 0.3$ ). Las reacciones entre las especies  $Sb, P$  y  $S$  son mezclas heterogéneas de sulfuros  $Sb_2S_3$  y  $P_2S_5$ .

Fases estables de calcofosfatos con aniones tipo  $[P_yQ_z]^{n-}$  pueden ser formadas por el método cerámico a alta temperatura (reacciones sólido-sólido o por transporte de vapor) y métodos a baja temperatura (solventotermiales y mezcla fundente). Bajo esas condiciones, se han observado especies tales como  $[P_2Q_6]^{4-}$ ;  $[P_2Q_6]^{2-}$ ;  $[P_2Q_7]^{4-}$  y  $[PQ_4]^{3-}$  ( $Q = S, Se$ ). La información de literatura ha permitido proponer la existencia de complejos equilibrios en la formación de estos aniones calcofosfato (Figura 6.4).

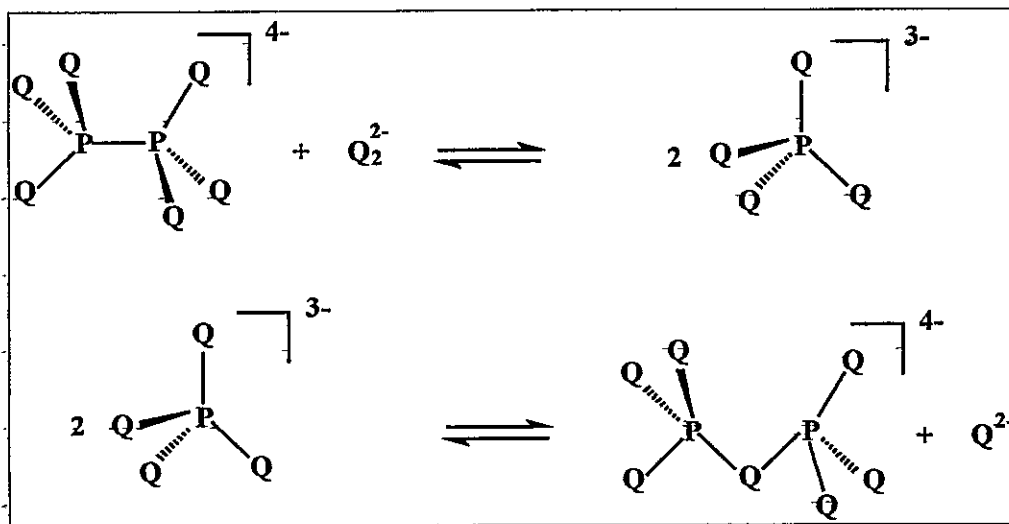


Figura 6.4. Equilibrios de formación entre diferentes aniones calcofosfato

Los resultados de la síntesis de los compuestos  $AMP_2Q_6$  ( $A = Li, Na, K, Cu, Ag; M = Bi, Sb$  y  $Q = S, Se$ ), permite establecer que en estos sistemas se favorece la formación de fases selenodifosfato, respecto de las fases tiodifosfato. El equilibrio existente entre los aniones  $[P_2Q_6]^{4-}$  y  $[PQ_4]^{3-}$  (ver Figura 6.4), es desplazado a la formación del anión  $[P_2Se_6]^{4-}$ ;

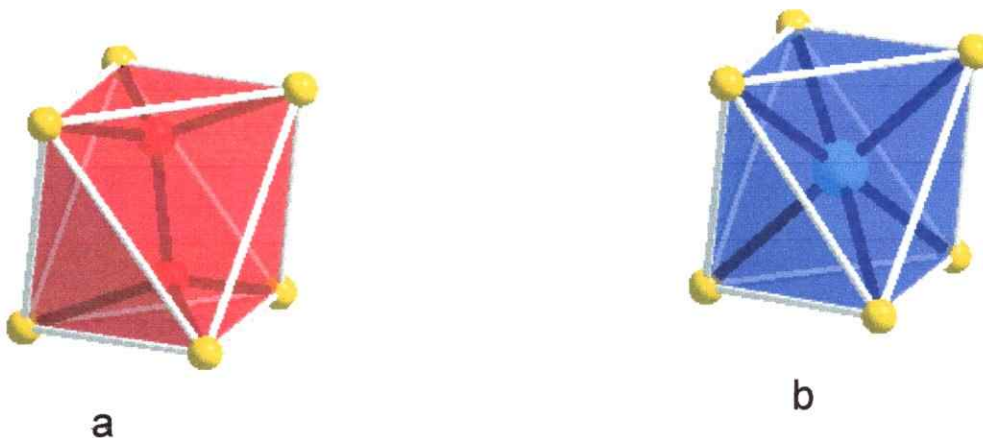
independiente del tamaño y naturaleza química del cation  $A^+$ . Solo es posible obtener el anión  $[P_2S_6]^{4-}$ , presente en los compuestos  $KMP_2S_6$  y  $NaSbP_2S_6$ , por utilización del método cerámico para alta temperatura. Sin embargo, esta familia de compuestos, son estables térmicamente hasta  $\sim 60$  °C, indicando la inestabilidad a las redes calcofosfatos de Bismuto y Antimonio, cuando poseen en su estructura el anión  $[P_2S_6]^{4-}$ .

Los resultados de la síntesis de compuestos tipo  $MPQ_4$  ( $M = Bi, Sb, Q = S, Se$ ), permite establecer que en estos sistemas, se favorece la formación de fases tiofosfato, respecto de las fases seleniofosfato. El equilibrio existente entre los aniones  $[P_2Q_6]^{4-}$  y  $[PQ_4]^{3-}$  es desplazado a la formación de  $[PS_4]^{3-}$ ; independiente del método utilizado en la formación de compuestos tipo  $MPQ_4$ .

Se observa que el método de síntesis utilizado influye en la formación de nuevos compuestos. De acuerdo, con los equilibrios de formación de los aniones calcofosfato (Figura 6.4), se puede establecer que el método para alta temperatura favorece la obtención de compuestos tales como  $AMP_2Se_6$ ,  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$ ,  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  y  $KMP_2S_6$  ( $A = Cu, Ag; M = Bi, Sb$ ), estabilizados por aniones calcofosfato  $[P_2Q_6]^{4-}$  ( $Q = S, Se$ ). Sin embargo, el método de la mezcla fundente y método a alta temperatura, permite la preparación de una serie de compuesto, tales como,  $A_3M[PS_4]_2$  ( $A = K, Rb, Cs; M = Sb, Bi$ ),  $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$  y  $Cs_3Bi_2[PS_4]_3$ , estabilizados por el anión  $[PS_4]^{3-}$ . En el

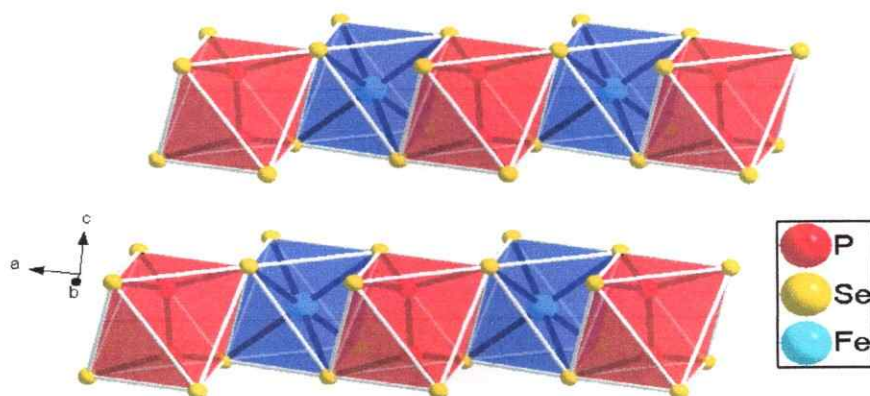
caso de las fases que poseen metales alcalinos, sólo es posible su preparación por utilización de la mezcla  $A_2S/M/P_2S_5/S$ . Las fases  $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$  pueden obtenerse por ambos métodos de síntesis. Finalmente, se destaca que solo se ha observado la presencia del anión  $[P_2S_7]^{4-}$ , en el compuesto  $KBi[P_2S_7]$ , utilizando mezcla fundente.

La estructura de los compuestos tipo  $AMP_2Q_6$  se puede describir como octaedros unidos por las aristas formando láminas. Los octaedros  $MQ_6$ ,  $AQ_6$  y  $P_2Q_6$  contienen en su interior el metal y el par de átomos de fósforo, respectivamente [61]. El par de átomos de fósforo se ubica, al interior del octaedro como se muestra en la Figura 6.5a. El átomo metálico se ubica al centro del octaedro (Figura 6.5b).



**Figura 6.5.** Estructura de los octaedros (a)  $P_2Q_6$  y (b)  $MQ_6$ .

Los octaedros se encuentran perpendicular a las láminas y unidos por las aristas como se muestra en la Figura 6.6.



**Figura 6.6.** Estructura de los  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ .

Las diferentes combinaciones de metales, en los compuestos calcofosfatos, se puede explicar porque el octaedro  $\text{P}_2\text{Q}_6$  puede sufrir una elongación o contracción trigonal si la distancia P-P aumenta o disminuye. De este modo, la unidad  $\text{P}_2\text{Q}_6$  puede aumentar o disminuir la longitud de las aristas del octaedro para lograr unirse con el octaedro que contiene al metal. En el caso de los compuestos bimetálicos tipo  $\text{MM}'\text{P}_2\text{Q}_6$  ( $\text{M}' = \text{Ni, Mn, Cd, Fe, Ag}$ ;  $\text{M} = \text{Ni, Fe, Cr, Ga}$  y  $\text{Q} = \text{S, Se}$ ) el octaedro  $\text{P}_2\text{Q}_6$  se une a dos octaedros  $\text{MQ}_6$  y  $\text{M}'\text{Q}_6$  distintos, permitiendo la estabilización de las redes con  $\text{Q} = \text{S, Se}$ . Debido a que el octaedro formado por Bi y Sb es fuertemente distorsionado, se favorece la formación de calcofosfatos cuaternarios con las unidades  $\text{P}_2\text{Se}_6$ . El

átomo de selenio, al ser más polarizable que el átomo de S, permite que los aniones  $P_2Se_6^{4-}$  se distorsionen adecuadamente para formar fases calcofosfato estables.

Otro factor importante en la estabilización de las redes Calcofosfato, es el radio iónico de los cationes  $A^+$ . El radio iónico del  $Li^+$  es 0.6 Å,  $Na^+$  es 0.98 Å,  $Cu^+$  es 0.98 Å,  $Ag^+$  es 1.28 Å y  $K^+$  es 1.33 Å. La utilización de cationes pequeños ( $Li^+$  y  $Na^+$ ), en la preparación de fases selenodifosfato, produce mezclas de calcofosfatos ternarios y calcogenuros binarios. El aumento del radio iónico de los cationes ( $Ag^+$ ,  $K^+$ ), permite la estabilización de nuevas redes calcofosfato tipo  $ABiP_2Q_6$  ( $A = Ag, K$ ;  $Q = S, Se$ ). Las fases calcofosfato con el anión  $[P_2Se_6]^{4-}$  también son estabilizadas con  $Cu^+$  (0.98 Å) y no con  $Na^+$  (0.98 Å). Esto es posible de explicar debido a la naturaleza química y posibilidad de coordinación del catión  $Cu^+$  (orbitales d).

Dada la analogía estructural entre las fases  $AMP_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag$ ;  $M = Bi, Sb$ ) y la similitud de los radios iónicos de los metales  $M^{3+}$  y  $A^+$  ( $Cu^+$  0.98 Å y  $Bi^{3+}$  1.03 Å), se planteó la posibilidad de extender el método de preparación a una nueva familia de compuestos con estequiometrías  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  y  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$ . Bajo las condiciones experimentales utilizadas, fue posible preparar compuestos no estequiométricos tipo  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag$ ;  $x = 0.1$ ) y soluciones sólidas  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ). Las

condiciones de preparación son similares a las utilizadas en la familia  $AMP_2Se_6$  (alta temperatura). Los productos de reacción para valores de  $x$  mayores a 0.3 son mezclas heterogéneas de fases ternarias y cuaternarias. Esto es debido a que en el tamaño del catión  $Sb^{3+}$  (0.76 Å) es menor al tamaño de los cationes  $Cu^+$  (0.98 Å) y  $Bi^{3+}$  (1.03 Å), impidiendo la estabilización de los octaedros de  $Se_6$  en la estructura (Figura 6.6). La utilización de mezcla fundente no favorece la formación de soluciones sólidas homogéneas.

Las fases  $AMP_2Se_6$ ,  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  y  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  poseen estructura bidimensional 2D relacionada con las fases  $CuCrP_2Se_6$  y  $Fe_2P_2S_6$ . Estas fases presentan láminas tipo  $MM'P_2Q_6$  ( $Q = S, Se$ ), con átomos  $M$  hexacoordinados ( $M = Cu, Ag$  y  $M' = Cr$  y  $Bi$ ) por el anión calcofosfato  $[P_2Q_6]^{4-}$ .

Los compuestos  $KBiP_2S_6$ ,  $KSbP_2S_6$  y  $NaSbP_2S_6$  son isoestructurales y están relacionados con los compuestos  $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$  (3D),  $Cs_8M_4(P_2Se_6)_5$  (2D) y  $\beta$ - $KSbP_2Se_6$  (2D). Las fases sólidas  $\beta$ - $KMP_2Se_6$  y  $KBiP_2S_6$  poseen estructura laminar con capas de  $[MP_2Q_6]^{1-}$  ( $Q = S, Se$ ) y átomos de  $Bi$  hexacoordinados por aniones tipo  $[P_2Q_6]^{4-}$ . Las láminas  $[BiP_2Q_6]^{1-}$  se encuentran separadas por cationes  $K^+$ . Las fases  $KBiP_2S_6$  y  $Cs_8M_4(P_2Se_6)_5$  poseen canales definidos por las láminas de la estructura. Sin embargo, los cationes  $Cs^+$  se encuentran ubicados en las láminas de los compuestos  $Cs_8M_4(P_2Se_6)_5$ . Este tipo de fases poseen una fuerte distorsión de la



coordinación de los cationes  $M^{3+}$ . Este tipo de comportamiento se explica debido a la influencia estereoquímica de los pares de electrones  $S^2$  en la estructura. Finalmente, se destaca que las fases  $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$ ,  $NaSbP_2S_6$  y  $KMP_2S_6$  ( $M = Sb, Bi$ ), son los únicos compuestos cuaternarios informados en literatura, que poseen en su estructura aniones  $[P_2S_6]^{4-}$  coordinados a los átomos de Sb y Bi.

La estructura de los compuestos  $AMP_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag; M = Bi, Sb$ ) y  $KMP_2S_6$  puede ser descrita por láminas formadas por octaedros distorsionados  $Q_6$  ( $Q = S, Se$ ), ocupados alternadamente por pares  $P_2$  y átomos metálicos. Los cationes  $Cu^+$  (0.98 Å),  $Bi^{3+}$  (1.03 Å) y  $Sb^{3+}$  (0.76 Å) ocupan posiciones dentro de los octaedros distorsionados de calcógeno  $Q_6$ . Sin embargo, el catión  $K^+$  (1.33 Å) ocupa posiciones entre las láminas de los compuestos obtenidos. La utilización de cationes  $Cu^+$  (0.98 Å) y  $Ag^+$  (1.28 Å) de radio iónico menor al potasio, favorece la sustitución de posiciones cristalográficas en la red, respecto del espacio interlaminaar.

La fase  $BiPS_4$  es tridimensional 3D y presenta unidades calcofosfato  $PS_4^{3-}$  coordinadas al catión  $Bi^{3+}$ . El cation  $Bi^{3+}$  posee dos sitios cristalográficos, uno con coordinación octaédrica distorsionada  $BiS_6$  y el otro con coordinación  $BiS_8$ . Las soluciones sólidas  $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$  pueden ser vistas

como una sustitución parcial de las posiciones del  $\text{Bi}^{3+}$  en coordinación octaédrica ( $\text{BiS}_6$ ), por el catión  $\text{Sb}^{3+}$ , en la red tipo  $\text{BiPS}_4$ .

Las fases  $\text{AMP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{A}_{1-3x}\text{Bi}_{1+x}\text{P}_2\text{Se}_6$  y  $\text{CuBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{P}_2\text{Se}_6$  son semiconductores, con valores de conductividad  $\sigma$  del orden de  $10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Este valor de  $\sigma$  es  $10^5$  veces mayor, que el valor de conductividad de los compuestos cuaternarios  $\text{Cs}_8\text{M}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_5$  ( $\text{M}=\text{Sb}, \text{Bi}$ ). Las medidas de impedancia compleja indican que el proceso de conducción eléctrica es controlado por la frontera de grano. El valor de resistencia eléctrica obtenido de las curva i-v coincide con el valor obtenido mediante impedancia compleja. Esto permite confirmar que la conductividad eléctrica del material es electrónica, descartando contribuciones de conductividad iónica en el material. Las medidas eléctricas d.c. de  $\text{AMP}_2\text{Se}_6$  ( $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}; \text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$ ), indican un comportamiento de materiales fotoconductores. Cálculos Huckel Extendido (EH) permiten interpretar el comportamiento eléctrico. La banda de conducción de estos materiales está formada fundamentalmente por orbitales s no enlazantes del metal A (Figura 3.22). Este diagrama permite establecer que la presencia del cobre en las fases  $\text{AMP}_2\text{Se}_6$  es responsable de la conductividad eléctrica observada. La banda de conducción (LUMO) esta formada fundamentalmente por orbitales antienlazantes del cobre. Los orbitales S del metal M no participan de los orbitales cercanos a la banda de valencia y conducción (LUMO y HOMO). Además, este diagrama permite dar una

interpretación teórica al fenómeno de fotoconductividad. La exposición a la luz de las muestras produciría huecos positivos en la banda de valencia, compuesta fundamentalmente por orbitales p no enlazantes del Se y electrones en la banda de conducción, compuesta fundamentalmente por orbitales s vacíos del metal A. Los centros libres en la banda de valencia (orbitales p enlazantes), actuarían como centros de recombinación de electrones y huecos positivos. Un diagrama resumido de la estructura electrónica se encuentra en la Figura 3.22.

Las medidas eléctricas d.c. de los compuestos  $\text{BiPS}_4$  y  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{PS}_4$  indican un comportamiento de materiales fotoconductores. Estos materiales son aislantes eléctricos, con valor  $\sigma \approx 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  y  $\sigma < 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente, respectivamente. La fotoconductividad de la fase  $\text{BiPS}_4$  decae mientras la fase permanece iluminada. Este fenómeno es debido a que la luz crea nuevos centros de recombinación y trampas en el material, de modo que los electrones foto generados se recombinan o quedan atrapados en bandas intermedias.

## 7 Conclusiones

La síntesis por el método a alta temperatura y mezcla fundente permite la obtención de fases puras  $AMP_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag$ ;  $M = Bi, Sb$ ),  $KMP_2S_6$  ( $M = Bi, Sb$ ),  $NaSbP_2S_6$ , soluciones sólidas  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag$ ),  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  y  $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$ . La estabilidad termodinámica de compuestos ternarios y binarios no permite la formación de compuestos puros tipo  $SbPS_4$ ,  $MPSe_4$  ( $M = Bi, Sb$ ),  $LiMP_2Q_6$  ( $M = Bi, Sb$  y  $Q = S, Se$ ) y  $AMP_2S_6$  ( $A = Cu, Ag$ ;  $M = Bi, Sb$ ).

La familia de compuestos  $AMP_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag$ ;  $M = Bi, Sb$ ),  $A_{1-3x}Bi_{1+x}P_2Se_6$  ( $A = Cu, Ag$ ) y  $CuBi_{1-x}Sb_xP_2Se_6$  presentan estructura 2D con el ligando calcofosfato tipo etano  $[P_2Se_6]^{4-}$ . La estructura de esta familia de compuestos esta relacionada con el compuesto laminar  $Fe_2P_2S_6$  (tipo monoclinico I).

Los compuestos  $KMP_2S_6$  ( $M = Bi, Sb$ ) presentan estructura bidimensional 2D con ligandos calcofosfato tipo etano  $[P_2S_6]^{4-}$ . Su estructura está relacionada con las fases  $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$ ,  $Cs_8M_4(P_2Se_6)_5$  y  $\beta$ - $KMP_2Se_6$  ( $M = Sb, Bi$ ).

Las soluciones sólidas  $Bi_{1-x}Sb_xPS_4$  tienen estructura tridimensional 3D y presenta unidades calcofosfato  $PS_4^{3-}$  coordinadas al catión  $Bi^{3+}$ . Las soluciones

---

sólidas  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{PS}_4$  pueden ser vistas como una sustitución parcial de las posiciones del  $\text{Bi}^{3+}$  ( $\text{BiS}_6$ ), por el catión  $\text{Sb}^{3+}$ , en el compuesto  $\text{BiPS}_4$ .

Los compuestos  $\text{AMP}_2\text{Se}_6$  ( $A = \text{Cu}, \text{Ag}; M = \text{Bi}, \text{Sb}$ ),  $A_{1-3x}\text{Bi}_{1+x}\text{P}_2\text{Se}_6$  ( $A = \text{Cu}, \text{Ag}$ ) y  $\text{CuBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{P}_2\text{Se}_6$  son semiconductores, con valores de conductividad  $\sigma$  del orden de  $10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Las medidas eléctricas d.c. de los compuestos indican un comportamiento de materiales fotoconductores.

El compuesto  $\text{BiPS}_4$  es semiconductor, con valor de conductividad  $\sigma$  del orden de  $10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{PS}_4$  es aislante, con valor de conductividad  $\sigma < 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Las medidas eléctricas d.c. de los compuestos indican un comportamiento de materiales fotoconductores.

### 8.1 Impedancia Compleja

El método de espectroscopia de impedancia compleja [64], permite obtener información respecto a los procesos de transporte eléctrico en las fases sólidas, 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  $\omega$  ( $10^{-3}$  -  $10^6$  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  $Z'' = \text{sen}\phi$  y  $\phi$  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 abscisas), 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 ( $R_i$ ) y un condensador ( $C_g$ ) en paralelo (Figura 8.1 b), al cual le corresponde un diagrama de Nyquist como el que se observa en la figura 8.1 a.

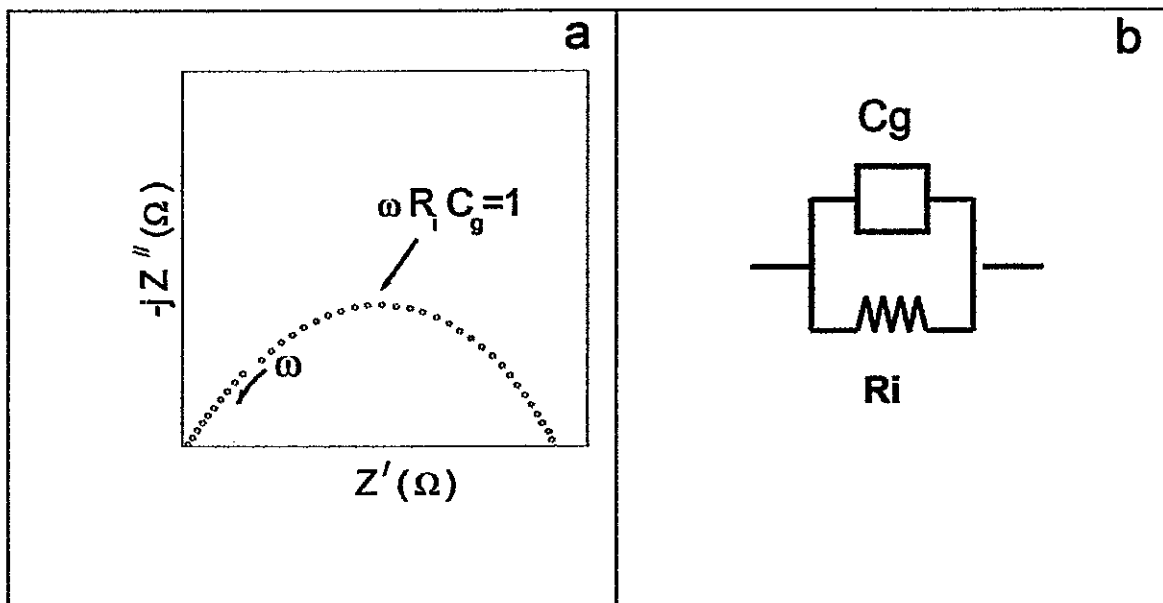


Figura 8.1. (a) Diagrama de Nyquist y (b) circuito equivalente para un circuito tipo Randles.

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

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

Y para la parte imaginaria  $Z''$

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

Donde

$\omega$  es la frecuencia

$R_i$  es la resistencia óhmica del material

$C_g$  es la capacidad del mismo

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

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 [65].



## **8.2 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 8.2, 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 [66].

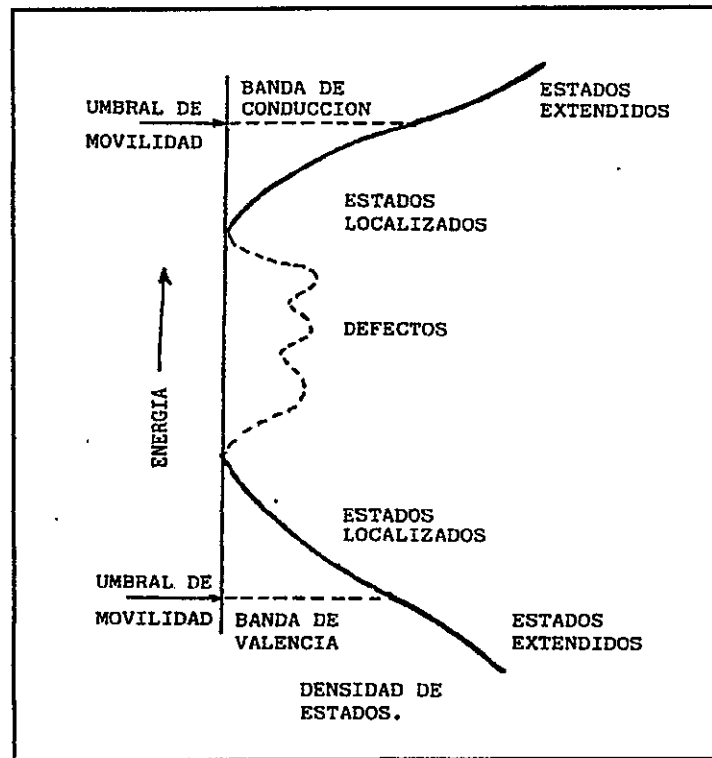


Figura 8.2. Diagrama esquemático de la densidad de estados de un semiconductor

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 [67]. La esencia de este modelo es la existencia en el fotoconductor de dos tipos diferentes de centros de recombinación [68].

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.

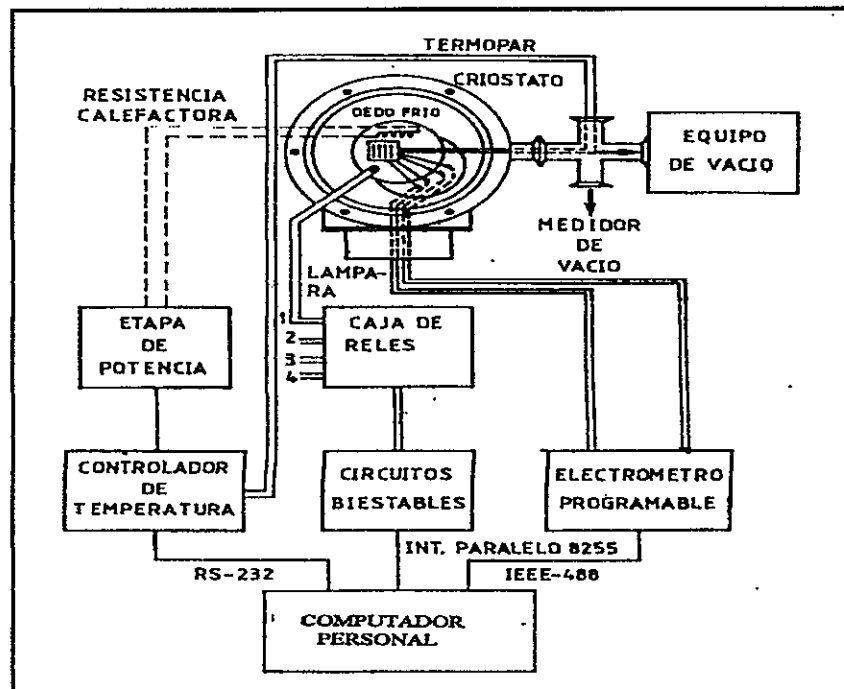
En el estudio de la fotoconductividad no suele hacerse diferencias entre materiales monocristalinos, policristalinos o amorfos. En la medida en que los electrones excitados tengan mas movilidad que aquellos no excitados, se puede esperar una respuesta fotoconductora y se pueden analizar los resultados 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.

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 [69]. 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 [70-74].

El dispositivo experimental de medida (ver Figura 8.3) 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 8.3.** 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 [75] 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.

### **8.3 Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X en monocristales**

Los rayos x son ondas electromagnéticas de longitud de onda corta, del orden de las distancias atómicas. Cuando los rayos x interactúan con la materia, ocurren varios fenómenos propios de las ondas electromagnéticas; entre los cuales se encuentra la difracción.

Para que exista la difracción de ondas en una red cristalina, se deben satisfacer determinadas condiciones geométricas, las que pueden describirse mediante las ecuaciones de Laue y de Bragg [79]. Bragg postuló que al encontrarse los rayos x con un plano del cristal, la difracción puede considerarse como una reflexión. La condición de Bragg es:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (1)$$

A longitud de onda constante  $\lambda$ , el ángulo  $\theta$  es el que condiciona la geometría y así la difracción sólo depende de la distancia interplanar  $d$ . El ángulo de difracción  $\theta$  está determinado por las características propias de la red.

La teoría de la difracción de rayos x establece que, a partir de las intensidades refractadas es posible determinar, bajo condiciones

adecuadas, el ordenamiento de los átomos al interior del cristal. La intensidad medida es proporcional al cuadrado de los factores de estructura  $F_{hkl}$ . Los factores de estructura están relacionados con el ordenamiento de los átomos en la celda unitaria. Sin embargo, la fase de la onda no puede obtenerse directamente de la medición.

La intensidad de la radiación difractada se ve influida por una serie de factores [80]. Los factores son los siguientes:

a) *Factor atómico ( $f$ )*: La capacidad de difracción de un átomo aumenta con el número de electrones que posee. Este factor es responsable de un debilitamiento de la intensidad total. Este debilitamiento depende del ángulo  $\theta$ . Se considera  $f_0$ , para un ángulo de  $0^\circ$ , igual al número atómico. Este factor disminuye cuando aumenta el ángulo  $\theta$ .

b) *Factor de Temperatura ( $B$ )*: Los átomos en el cristal poseen vibraciones en sus posiciones. A consecuencia de estas vibraciones térmicas, se originan diferencias de fase entre las ondas difractadas y la intensidad total disminuye. De acuerdo a la teoría desarrollada por Debye y Waller, el factor atómico  $f_0$  se corrige con un factor  $B$  dependiente de la temperatura. Si se consideran las vibraciones anisotrópicas, la expresión es la siguiente:

$$B = \left\{ 2\pi^2 \left[ U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^* b^* + 2U_{13} hla^* c^* + 2U_{23} klb^* c^* \right] \right\} \quad (2)$$



En esta expresión matemática  $a^*$ ,  $b^*$  y  $c^*$  corresponden a las constantes de la red recíproca,  $h$   $k$   $l$  a los índices de Miller y  $U_{ij}$  a las componentes anisotrópicas de las vibraciones térmicas.

c) *Factor de Estructura ( $F_{hkl}$ )*: Las relaciones entre el ordenamiento de los átomos en un cristal y la intensidad de la radiación difractada son consideradas a través del factor de estructura  $F_{hkl}$ . Como la intensidad difractada es proporcional al cuadrado del factor de estructura, de las medidas experimentales es posible obtener el valor absoluto  $|F_{hkl}|$ , el que se designa como amplitud de estructura. El factor de estructura se obtiene como la suma de todas las ondas de los  $j$  átomos presentes en la celda unitaria y es igual a:

$$F_{hkl} = \sum_j^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left[-B_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad (3)$$

En esta expresión matemática,  $f_j$  corresponde al factor atómico del átomo  $j$ . Los valores de  $x, y, z$  corresponden a las coordenadas fraccionarias del átomo  $j$  en la celda unitaria.

Después de resuelto el problema de la fase, se dispone de un conjunto de parámetros que especifican la posición de cada átomo dentro de la celda unitaria. Ligeras variaciones en estos parámetros producirán variaciones en los factores de estructura calculados mediante la ecuación 3. El mejor grupo de parámetros es aquel que producirá los valores más precisos de las distancias

interatómicas y ángulos de enlace. Para esto se refinan las coordenadas atómicas y los factores de temperatura (ecuación 3). Se intenta obtener la mejor concordancia entre los factores de estructuras observados  $F_o$  y los valores calculados  $F_c$ . Para definir el grado de acuerdo de una estructura, se utilizan una serie de índices. El índice R1 está basado en el cálculo de  $F$ :

$$R1 = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum F_o \quad (4)$$

$wR2$  y Goodnes of Fit (**Goof**), basados en el cálculo de  $F^2$  y en factor de peso estadístico  $\omega$ :

$$wR2 = \sqrt{\sum w (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2} \quad (5)$$

$$Goof = S = \sqrt{w(F_o^2 - F_c^2) / n - p} \quad (6)$$

$n$  corresponde al número de reflexiones y  $p$  al número total de parámetros refinados.  $\omega$  es un esquema de peso estadístico de los factores de estructura:

$$w = 1 / [\sigma F_o^2 + aP^2] \quad (7) \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3 \quad (8)$$

Un valor de  $R1 < 0.15$  puede indicar una estructura o modelo estructural adecuado. Cuando los valores de  $R1$  son cercanos a 0.04, los valores de  $wR2$

a 0.1 y GooF es igual a 1, se puede establecer que la estructura está resuelta correctamente. Debido a que  $wR2$  refina en  $F^2$ , su valor es más grande (más del doble) que los índices basados en  $F$ . Es importante destacar que para establecer la correcta solución de la estructura, los parámetros mencionados anteriormente deben cumplir simultáneamente.

En el caso de que el grupo espacial sea quiral, la determinación de la configuración absoluta se realiza a través del parámetro de Flack y de  $wR2$  calculado para cada isómero. El parámetro de Flack considera las contribuciones fraccionarias de cada isómero. La configuración absoluta se obtiene cuando el valor de  $wR2$ , para una de las configuraciones es el menor y el parámetro de Flack es igual a cero.

Los Valores de  $R_{int}$  y  $R_{sigma}$  permiten establecer la consistencia de los datos experimentales medidos. Estos índices se definen como:

$$R_{int} = \sum |F_o^2 - F_o^2(\text{promedio})| / \sum F_o^2 \quad (9)$$

$$R_{sigma} = \sum [\sigma F_o^2] / \sum F_o^2 \quad (10)$$

Valores de  $R$  cercanos a 0.02 indican una buena correlación entre las intensidades medidas.

### 8.4 Datos Cristalográficos de $KMP_2S_6$ ( $M = Bi, Sb$ )

#### 8.4.1 Posiciones cristalográficas de $KMP_2S_6$

Coordenadas atómicas y factor térmico equivalente <sup>a</sup> (Å) de  $KBiP_2S_6$

Atomo	x	y	z	$U_{eq}$
Bi	0.7939(4)	0.7739(6)	0.9801(3)	0.02185(9)
K	0.7017(3)	1.0236(3)	0.5016(2)	0.0312(5)
P1	0.6876(3)	0.3148(2)	0.8258(2)	0.0147(5)
P2	0.7956(3)	0.5409(3)	0.7003(2)	0.0142(4)
S1	1.0521(3)	0.6229(3)	0.8071(2)	0.0194(4)
S2	0.5845(3)	0.7341(2)	0.7305(2)	0.0180(4)
S3	0.6585(3)	0.4287(3)	1.0136(2)	0.0193(5)
S4	0.9127(3)	0.1262(3)	0.8259(2)	0.0190(4)
S5	0.4251(3)	0.2268(2)	0.7458(2)	0.0203(5)
S6	0.8230(4)	0.4592(3)	0.5134(2)	0.0240(5)

<sup>a</sup> El factor térmico equivalente isotrópico es definido como la traza de tensor ortogonalizado  $U_{ij}$

Coordenadas atómicas y factor térmico equivalente <sup>a</sup> (Å) de  $KSbP_2S_6$

Atomo	x	y	z	$U_{eq}$
Sb	0.81740(3)	0.76783(2)	0.98199(2)	0.02255(7)
K	0.69550(13)	1.05338(14)	0.50699(9)	0.0332(2)
P1	0.69225(13)	0.34919(12)	0.82655(9)	0.01728(18)
P2	0.79569(14)	0.56782(12)	0.69610(9)	0.01875(19)
S1	0.67156(14)	0.46418(13)	1.01839(8)	0.0230(2)
S2	0.91096(14)	0.15923(13)	0.82753(10)	0.02313(19)
S3	0.42846(12)	0.26256(17)	0.74772(8)	0.02313(17)
S4	1.05469(14)	0.64376(13)	0.80623(10)	0.02364(19)
S5	0.58781(13)	0.75455(15)	0.73068(9)	0.02497(19)
S6	0.82713(15)	0.48435(15)	0.50784(10)	0.0286(2)

<sup>a</sup> El factor térmico equivalente isotrópico es definido como la traza de tensor ortogonalizado  $U_{ij}$

8.4.2 Parámetros térmicos de  $KMP_2S_6$ Factores térmicos anisotrópicos <sup>a</sup> (A) de  $KBiP_2S_6$ 

Átomo	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Bi	0.0244(16)	0.0188(14)	0.0223(16)	-0.0048(18)	0.0009(11)	-0.0012(18)
K	0.0315(13)	0.0354(12)	0.0264(12)	0.0003(9)	-0.0014(10)	-0.0025(9)
P1	0.0172(10)	0.0139(12)	0.0130(10)	0.0005(7)	-0.0014(8)	-0.0003(7)
P2	0.0150(10)	0.0139(9)	0.0135(10)	0.0004(8)	-0.0017(8)	-0.0008(8)
S1	0.0145(10)	0.0231(10)	0.0194(11)	-0.0024(9)	-0.0010(8)	-0.0013(8)
S2	0.0212(10)	0.0185(13)	0.0210(10)	-0.0008(8)	-0.0048(8)	0.0043(8)
S3	0.0260(11)	0.0197(11)	0.0126(10)	-0.0015(8)	0.0015(9)	-0.0044(9)
S4	0.0187(11)	0.0153(9)	0.0199(11)	-0.0003(9)	-0.0028(9)	0.0016(8)
S5	0.0179(10)	0.0203(12)	0.0195(11)	-0.0004(8)	-0.0033(8)	-0.0050(7)
S6	0.0290(13)	0.0306(12)	0.0125(11)	-0.0020(9)	0.0017(9)	-0.0036(10)

<sup>a</sup> Desviaciones estándar entre paréntesis y factores térmicos  $U_{ij}$

Factores térmicos anisotrópicos <sup>a</sup> (A) de  $\text{KSbP}_2\text{S}_6$ 

Átomo	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	0.0247(12)	0.0193(11)	0.024(12)	-0.0024(12)	-0.0005(9)	-0.0014(12)
K	0.0300(5)	0.0380(5)	0.0314(5)	-0.0003(4)	-0.0020(4)	-0.0002(4)
P1	0.0176(5)	0.0174(4)	0.0167(4)	0.0009(4)	-0.0007(3)	-0.0019(4)
P2	0.0191(4)	0.0199(4)	0.0172(4)	0.0016(4)	-0.0001(3)	-0.0019(4)
S1	0.0297(5)	0.0219(4)	0.0174(5)	-0.0019(4)	0.0032(4)	-0.0062(4)
S2	0.0230(5)	0.0213(4)	0.0247(5)	-0.0015(4)	-0.0038(4)	0.0034(4)
S3	0.0194(4)	0.0263(4)	0.0233(4)	0.0011(5)	-0.0035(3)	-0.0057(5)
S4	0.0180(4)	0.0297(4)	0.0232(5)	-0.0025(4)	0.0002(4)	-0.0036(4)
S5	0.0251(4)	0.0226(4)	0.0268(4)	-0.0007(5)	-0.0041(3)	0.0045(5)
S6	0.0308(6)	0.0367(6)	0.0184(5)	-0.0030(4)	0.0023(4)	-0.0037(5)

<sup>a</sup> Desviaciones estándar entre paréntesis y factores térmicos  $U_{ij}$

## 8.5 Diagramas de polvo calculados e Indexados

8.5.1 Diagrama de polvo calculado para  $\text{KBiP}_2\text{S}_6$ . Grupo espacial *Monoclínico*  
 $P12_11(N^\circ 4)$  Radiación  $\text{Cu-K}(\alpha)$ ,  $5.00 < 2\theta < 60.00$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
0	0	1	8,94	9,8935	100	-1	2	2	32,83	2,7277	15,7
1	0	0	13,38	6,6155	1,53	1	1	3	33,08	2,7076	17,49
0	1	1	14,94	5,9288	3,64	2	0	2	33,13	2,7041	11,48
-1	0	1	15,84	5,5953	19,51	1	2	2	33,39	2,6832	0,79
1	0	1	16,39	5,4082	1,53	-2	1	2	34,26	2,6171	10,27
0	0	2	17,93	4,9468	12,55	2	1	2	35,33	2,5401	6,54
1	1	0	17,98	4,9337	31,19	0	0	4	36,32	2,4734	13,18
-1	1	1	19,89	4,4643	19,89	2	2	0	36,42	2,4669	3,98
1	1	1	20,33	4,3676	33,46	0	2	3	36,48	2,4627	10,84
0	1	2	21,6	4,1135	1	-2	2	1	37,32	2,4091	14,83
-1	0	2	22,04	4,0335	4,18	0	3	1	37,55	2,3952	0,06
1	0	2	22,84	3,8936	0,03	-2	0	3	37,8	2,3796	0,96
0	2	0	24,03	3,7029	8,48	2	2	1	37,83	2,3783	8,74
-1	1	2	25,14	3,5422	8,96	0	1	4	38,37	2,346	4,47
0	2	1	25,69	3,468	39,33	-1	0	4	38,38	2,3452	0,25
1	1	2	25,85	3,4463	17,2	-1	2	3	38,66	2,329	4,18
2	0	0	26,95	3,3078	10,85	1	3	0	38,94	2,3128	13,6
0	0	3	27,04	3,2978	1,7	2	0	3	39,28	2,2936	3,58
1	2	0	27,61	3,2312	1,42	1	0	4	39,36	2,2893	0,81
-2	0	1	28,13	3,1724	1,9	1	2	3	39,39	2,2875	0,29
2	0	1	28,77	3,1029	3,69	-2	1	3	39,79	2,2655	6,13
-1	2	1	28,91	3,0879	3,5	-1	3	1	39,91	2,2586	6,05
1	2	1	29,23	3,0554	2,06	1	3	1	40,15	2,2457	7,12
2	1	0	29,58	3,0202	1,06	-1	1	4	40,34	2,2358	5,64
0	1	3	29,65	3,0126	2,39	-2	2	2	40,41	2,2322	2,46
-1	0	3	29,82	2,9958	0,14	0	3	2	40,85	2,2088	0,21
0	2	2	30,15	2,9644	9,35	3	0	0	40,92	2,2052	0,75
-2	1	1	30,66	2,9161	8,61	2	1	3	41,2	2,1909	0,47
1	0	3	30,73	2,909	1	1	1	4	41,28	2,1872	5,62
2	1	1	31,25	2,8619	11,36	2	2	2	41,34	2,1838	4,65
-2	0	2	31,99	2,7976	10,06	-3	0	1	41,63	2,1694	1,31
-1	1	3	32,23	2,7772	18,52	3	0	1	42,32	2,1357	0,12
3	0	1	42,32	2,1357	0,12	-2	2	4	51,6	1,7711	0,03
3	1	0	42,78	2,1135	1,48	-1	4	1	52,03	1,7577	1,47
-1	3	2	42,95	2,1056	5,3	1	4	1	52,22	1,7516	0,01

8.5.1. Diagrama de polvo de  $\text{KBiP}_2\text{S}_6$  (Continuación)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
1	3	2	43,4	2,0849	8,66	3	1	3	52,22	1,7516	1,61
-3	1	1	43,47	2,0819	2,2	3	2	2	52,24	1,7509	1,26
0	2	4	44,03	2,0567	2,53	0	3	4	52,36	1,7472	0,89
3	1	1	44,13	2,0521	4,14	0	2	5	52,43	1,7452	3,78
-3	0	2	44,35	2,0422	1,3	0	4	2	52,79	1,734	2,56
-2	0	4	44,95	2,0167	0,74	-2	0	5	53,05	1,7263	0,02
-2	2	3	45,3	2,0019	1,6	2	2	4	53,15	1,7232	1,02
3	0	2	45,65	1,9871	0,44	-2	3	3	53,48	1,7132	0,2
-1	2	4	45,8	1,9813	0,58	-1	2	5	53,89	1,7011	1,85
0	0	5	45,86	1,9787	1,18	-1	3	4	53,92	1,7003	3,65
2	3	0	45,87	1,9784	3,38	-1	4	2	54,53	1,6826	1,54
0	3	3	45,92	1,9763	0,96	-2	1	5	54,59	1,6812	4,54
-3	1	2	46,1	1,9688	1,79	2	3	3	54,62	1,6803	0,55
2	2	3	46,58	1,9499	3,86	1	3	4	54,68	1,6786	4,27
-2	3	1	46,62	1,9482	0,98	-3	0	4	54,74	1,6769	1,04
-1	2	4	46,64	1,9472	0,59	1	2	5	54,84	1,6741	0,59
2	0	4	46,65	1,9468	3,45	1	4	2	54,91	1,672	1
-2	1	4	46,68	1,9459	2,85	2	0	5	54,94	1,6712	0,72
2	3	1	47,04	1,9318	0,67	-3	2	3	55,14	1,6657	2,64
3	1	2	47,36	1,9192	5,98	4	0	0	55,56	1,6539	0,07
-1	0	5	47,47	1,9152	1,3	0	0	6	55,75	1,6489	2,33
0	1	5	47,56	1,9116	2,19	3	3	0	55,91	1,6446	0,05
-1	3	3	47,74	1,9051	2,05	-4	0	1	56,04	1,6411	0,02
3	2	0	48,02	1,8946	1,59	-3	1	4	56,24	1,6355	0,37
-2	1	4	48,34	1,8828	0,44	2	1	5	56,44	1,6302	0,68
1	3	3	48,35	1,8822	4,69	-3	3	1	56,47	1,6296	0,33
1	0	5	48,5	1,8769	0	4	0	1	56,77	1,6216	0,2
-3	2	1	48,64	1,8718	2,36	3	2	3	56,8	1,6209	0,67
-3	0	3	48,83	1,8651	-1,75	3	0	4	56,96	1,6167	0,08
-1	1	5	49,13	1,8542	0,66	2	4	0	57	1,6156	3,42
0	4	0	49,21	1,8515	2,61	3	3	1	57,02	1,6152	1,45
-2	3	2	49,22	1,851	2,01	0	4	3	57,04	1,6144	2,36
3	2	1	49,25	1,8501	2,09	4	1	0	57,06	1,6141	6,04
2	3	2	50,03	1,8231	0,36	-1	0	6	57,06	1,614	0,85
0	4	1	50,12	1,8199	1,3	0	1	6	57,24	1,6095	1,13
1	1	5	50,14	1,8193	1,58	-4	1	1	57,52	1,6022	3,29
-3	1	3	50,46	1,8086	0,26	-2	4	1	57,64	1,599	1,1
3	0	3	50,63	1,8027	0,82	2	4	1	58,01	1,5899	1,16
-3	2	2	51,07	1,7883	5,08	1	0	6	58,15	1,5863	0,06



**8.5.1. Diagrama de polvo de  $\text{KBiP}_2\text{S}_6$  (Continuación)**

<b><i>h</i></b>	<b><i>k</i></b>	<b><i>l</i></b>	<b><math>2\theta</math></b>	<b><i>d</i> (Å)</b>	<b><i>I</i>/<i>I</i><sub>0</sub></b>
1	4	0	51,24	1,7829	0,49
4	1	1	58,24	1,584	2,71
3	1	4	58,43	1,5795	0,66
-1	1	6	58,53	1,5769	0,01
-1	4	3	58,61	1,5749	1,67
-3	3	2	58,67	1,5736	1,36
-2	2	5	59,04	1,5646	1,36
1	4	3	59,15	1,5619	0,3
-2	3	4	59,15	1,5618	1,14
4	0	2	59,59	1,5515	0,17
1	1	6	59,6	1,5511	0,61
-4	-1	2	59,61	1,551	0,58
3	3	2	59,74	1,5479	4,35
-2	4	2	59,91	1,544	1,19
0	3	5	59,91	1,5439	0,69
-2	3	4	60,00	1,5286	0,05

8.5.2 Diagrama de polvo calculado para  $KSbP_2S_6$ . Grupo espacial Monoclínico  
 $P12_11(N^\circ 4)$  Radiación Cu-K( $\alpha$ ),  $5.00 < 2\theta < 60.00$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
0	0	1	9,07	9,7477	100	1	0	1	16,49	5,3743	2,15
1	0	0	13,41	6,6005	4,34	1	1	0	17,75	4,9978	34,78
0	1	1	14,72	6,0185	14,42	0	0	2	18,2	4,8738	8,54
-1	0	1	15,94	5,5613	45,8	-1	1	1	19,73	4,4985	14,19
1	0	1	16,49	5,3743	2,15	1	1	1	20,19	4,3978	38,34
1	1	0	17,75	4,9978	34,78	0	1	2	21,62	4,1107	1,26
0	0	2	18,2	4,8738	8,54	-1	0	2	22,27	3,9917	6,22
-1	1	1	19,73	4,4985	14,19	1	0	2	23,08	3,8536	1,16
1	1	1	20,19	4,3978	38,34	0	2	0	23,25	3,8256	11,96
0	1	2	21,62	4,1107	1,26	0	2	1	25	3,5611	56,87
-1	0	2	22,27	3,9917	6,22	-1	1	2	25,16	3,539	4,89
1	0	2	23,08	3,8536	1,16	1	1	2	25,89	3,4417	13,35
0	2	0	23,25	3,8256	11,96	1	2	0	26,94	3,3098	6,87
0	2	1	25	3,5611	56,87	2	0	0	27,02	3,3003	10,91
-1	1	2	25,16	3,539	4,89	0	0	3	27,45	3,2492	0,19
1	1	2	25,89	3,4417	13,35	-2	0	1	28,23	3,1615	0,26
1	2	0	26,94	3,3098	6,87	-1	2	1	28,31	3,1518	12,06
2	0	0	27,02	3,3003	10,91	1	2	1	28,64	3,1166	7,68
0	0	3	27,45	3,2492	0,19	2	0	1	28,88	3,0916	1,47
-2	0	1	28,23	3,1615	0,26	2	1	0	29,47	3,0304	0,85
-1	2	1	28,31	3,1518	12,06	0	2	2	29,69	3,0093	7,25
1	2	1	28,64	3,1166	7,68	0	1	3	29,87	2,9907	3,15
2	0	1	28,88	3,0916	1,47	-1	0	3	30,21	2,9586	0,04
2	1	0	29,47	3,0304	0,85	-2	1	1	30,6	2,9219	15,58
0	2	2	29,69	3,0093	7,25	1	0	3	31,12	2,8735	0,74
0	1	3	29,87	2,9907	3,15	2	1	1	31,2	2,8664	24,91
-1	0	3	30,21	2,9586	0,04	-2	0	2	32,19	2,7807	11,78
-2	1	1	30,6	2,9219	15,58	-1	2	2	32,41	2,7619	34,7
1	0	3	31,12	2,8735	0,74	-1	1	3	32,44	2,7595	29,99
2	1	1	31,2	2,8664	24,91	1	2	2	32,99	2,7149	3,5
-2	0	2	32,19	2,7807	11,78	1	1	3	33,31	2,6901	27,18
-1	2	2	32,41	2,7619	34,7	2	0	2	33,34	2,6872	15,36
-1	1	3	32,44	2,7595	29,99	-2	1	2	34,31	2,6134	20,15
1	2	2	32,99	2,7149	3,5	2	1	2	35,4	2,5353	21,19
0	0	1	9,07	9,7477	100	2	2	0	35,94	2,4989	2,61
1	0	0	13,41	6,6005	4,34	0	2	3	36,27	2,4765	10,88
0	1	1	14,72	6,0185	14,42	0	3	1	36,41	2,4673	0,4
-1	0	1	15,94	5,5613	45,8	-2	2	1	36,88	2,437	14,71

8.5.2. Diagrama de polvo de  $\text{KSbP}_2\text{S}_6$  (Continuación)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
0	0	4	36,88	2,4369	21,38	2	2	3	46,46	1,9547	3,98
2	2	1	37,4	2,4045	7,66	0	0	5	46,58	1,9495	1,03
1	3	0	37,82	2,379	22,59	1	2	4	46,69	1,9453	1,45
-2	0	3	38,14	2,3592	0,26	-1	3	3	47,04	1,9317	0,66
-1	2	3	38,46	2,3404	5,05	-2	1	4	47,05	1,9312	4,19
0	1	4	38,78	2,322	6,48	2	0	4	47,17	1,9268	4,12
-1	3	1	38,85	2,3182	6,86	3	1	2	47,47	1,9152	4,86
-1	0	4	38,92	2,3139	0,02	0	4	0	47,53	1,9128	4,08
1	3	1	39,09	2,3041	6,13	1	3	3	47,68	1,9074	3,04
1	2	3	39,21	2,2976	0,89	3	2	0	47,68	1,9072	3,61
2	0	3	39,63	2,2739	3,32	0	1	5	48,17	1,8892	2,55
0	3	2	39,89	2,2597	0,66	-1	0	5	48,18	1,8887	1,23
1	0	4	39,9	2,2592	0,57	-3	2	1	48,33	1,8831	4,88
-2	1	3	39,99	2,2545	8,8	-2	3	2	48,43	1,8795	6,42
-2	2	2	40,09	2,2493	0,79	0	4	1	48,5	1,877	1,05
-1	1	4	40,74	2,2149	6,63	2	1	4	48,73	1,8685	0,34
3	0	0	41,02	2,2002	1,03	3	2	1	48,95	1,8606	6,33
2	2	2	41,05	2,1989	4,9	-3	0	3	49,15	1,8538	1,97
2	1	3	41,42	2,1797	2,68	1	0	5	49,22	1,8513	0,37
1	1	4	41,68	2,1667	6,73	2	3	2	49,26	1,8499	1,58
-3	0	1	41,75	2,1634	1,91	1	4	0	49,62	1,8372	0,69
-1	3	2	42,04	2,1491	6,99	-1	1	5	49,72	1,8336	0,25
3	0	1	42,45	2,1294	0,16	-1	4	1	50,45	1,8088	1,28
1	3	2	42,5	2,1268	11,89	1	4	1	50,65	1,802	0,22
3	1	0	42,76	2,1145	0,98	-3	1	3	50,67	1,8016	0,55
-3	1	1	43,47	2,0817	0,88	1	1	5	50,74	1,7993	1,6
0	2	4	44,06	2,0553	1,79	-3	2	2	50,85	1,7956	8,09
3	1	1	44,15	2,0514	2,18	3	0	3	50,98	1,7914	2,57
-3	0	2	44,55	2,0336	1,29	0	4	2	51,31	1,7806	5,32
2	3	0	44,92	2,018	4,01	-2	2	4	51,65	1,7695	0,31
-2	2	3	45,15	2,0081	1,67	0	3	4	51,89	1,7619	0,45
0	3	3	45,2	2,0062	1,31	3	2	2	52,04	1,7572	3,5
-2	0	4	45,44	1,9958	0,17	3	1	3	52,46	1,7443	0,41
-2	3	1	45,7	1,985	3,06	0	2	5	52,69	1,737	5,32
-1	2	4	45,83	1,9799	0,67	-2	3	3	52,86	1,7319	2,95
3	0	2	45,87	1,9782	1,04	-1	4	2	53,09	1,725	3,04
2	3	1	46,14	1,9673	2,51	2	2	4	53,23	1,7208	0,1
-3	1	2	46,19	1,9654	0,49	-1	3	4	53,47	1,7137	4,95

8.5.2. Diagrama de polvo de  $KSbP_2S_6$  (Continuación)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
1	4	2	53,48	1,7133	3,66	3	3	2	59,1	1,5631	5,7
-2	0	5	53,72	1,7063	0,34	-2	2	5	59,3	1,5583	1,11
2	3	3	54,03	1,6973	1,3	2	4	2	59,3	1,5583	3,72
-1	2	5	54,16	1,6935	4,28	-1	1	6	59,32	1,5579	0,45
1	3	4	54,24	1,6911	7,13	0	3	5	59,7	1,5488	0,34
-3	2	3	55,05	1,6682	3,79	-4	1	2	59,73	1,5481	0,14
1	2	5	55,11	1,6664	0,68	4	0	2	59,83	1,5458	0,04
3	3	0	55,13	1,6659	1,07	2	3	4	60,00	1,5374	0,08
-2	1	5	55,15	1,6654	6,83						
-3	0	4	55,2	1,6638	0,77						
2	4	0	55,53	1,6549	2,69						
2	0	5	55,63	1,6521	0,36						
4	0	0	55,7	1,6501	0,23						
-3	3	1	55,71	1,6498	1,03						
0	4	3	55,77	1,6484	5,03						
-4	0	1	56,19	1,6369	0,18						
-2	4	1	56,2	1,6366	0,37						
3	3	1	56,28	1,6346	0,33						
2	4	1	56,58	1,6266	1,2						
-3	1	4	56,61	1,6258	1,54						
0	0	6	56,65	1,6246	3,88						
3	2	3	56,74	1,6224	2,45						
4	0	1	56,94	1,6172	0,01						
2	1	5	57,03	1,6149	1,26						
4	1	0	57,1	1,613	11,93						
-1	4	3	57,36	1,6063	2,43						
3	0	4	57,45	1,604	0,54						
-4	1	1	57,58	1,6007	4,07						
1	4	3	57,91	1,5923	0,97						
-1	0	6	57,96	1,5912	0,86						
-3	3	2	58	1,59	1,24						
0	1	6	58,04	1,5892	0,79						
4	1	1	58,31	1,5823	4,8						
-4	0	2	58,38	1,5808	0						
-2	4	2	58,57	1,5759	1,24						
-2	3	4	58,74	1,5718	0,36						
3	1	4	58,82	1,5698	0,15						
1	0	6	59,05	1,5642	0,89						

8.5.3 Indexación del diagrama de polvo de  $\text{NaSbP}_2\text{S}_6$  en el grupo espacial Monoclínico  $P12_11(N^\circ 4)$  Radiación Cu-K( $\alpha$ ),  $5.00 < 2\theta < 60.00$

$2\theta$	$I/I_0$	$d_{\text{calculada}} (\text{Å})$	$d_{\text{observada}} (\text{Å})$	$h$	$k$	$l$
8,37	92	9,75	10,57	0	0	1
13,65	25	6,60	6,48	-1	0	0
14,78	25	6,02	5,99	0	1	1
16,13	97	5,56	5,49	-1	0	1
16,72	100	5,37	5,33	1	0	1
17,58	27	5,00	5,04	-1	1	0
19,70	13	4,498	4,503	-1	1	1
20,72	49	4,397	4,284	1	1	1
23,85	35	3,826	3,728	0	2	0
25,16	50	3,538	3,537	-1	1	2
25,78	25	3,442	3,452	1	1	2
26,84	37	3,310	3,319	-1	2	0
27,50	24	3,249	3,241	0	0	3
27,97	33	3,161	3,187	-2	0	1
28,67	13	3,116	3,111	1	2	1
29,41	33	3,030	3,034	-2	1	0
29,71	18	3,009	3,004	0	2	2
30,81	42	2,922	2,900	-2	1	1
31,46	43	2,866	2,841	2	1	1
32,35	46	2,761	2,765	-1	2	2
33,76	98	2,687	2,652	2	0	2
34,70	41	2,613	2,583	-2	1	2
36,00	13	2,498	2,492	-2	2	0
36,30	15	2,476	2,472	0	2	3
37,66	21	2,378	2,386	-1	3	0
39,53	27	2,273	2,278	2	0	3
40,70	27	2,215	2,215	-1	1	4
42,24	21	2,129	2,137	3	0	1
42,54	16	2,126	2,123	1	3	2
42,84	17	2,114	2,109	-3	1	0
43,50	13	2,081	2,078	-3	1	1
44,46	29	2,033	2,036	-3	0	2
47,81	27	1,907	1,901	-3	2	0
48,56	16	1,876	1,873	0	4	1
50,39	9	1,809	1,809	-1	4	1
51,55	16	1,769	1,771	-2	2	4
52,02	12	1,757	1,757	3	2	2
53,02	8	1,725	1,725	-1	4	2
56,82	30	1,617	1,619	4	0	1

8.5.4 Indexación del diagrama de polvo de  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  en el grupo espacial Monoclínico  $C2/m$ . Radiación  $\text{Cu-K}(\alpha)$ ,  $5.00 < 2\theta < 60.00$

$2\theta$	$I/I_0$	$d_{\text{calculada}} (\text{Å})$	$d_{\text{observada}} (\text{Å})$	$hkl$
13.58	100	6.51	6.51	001
17.29	3	5.13	5.13	110
18.83	6	4.708	4.708	-111
20.86	1	4.256	4.256	021
27.12	58	3.285	3.285	002
29.65	4	3.011	3.011	-201
30.67	26	2.913	2.913	-131
31.77	2	2.814	2.814	022
32.42	2	2.759	2.759	040
38.82	16	2.138	2.138	-222
39.55	1	2.277	2.277	-113
40.62	3	2.219	2.219	221
41.05	23	2.197	2.197	003
48.26	5	1.884	1.884	-242
49.93	9	1.825	1.825	222
51.00	3	1.789	1.789	-331
55.60	41	1.652	1.651	004
57.45	1	1.603	1.603	-224
58.81	2	1.569	1.569	-261
60.25	1	1.5349	1.5347	-402
61.22	1	1.5129	1.5129	223
65.69	2	1.4203	1.4202	171
71.07	1	1.3253	1.3250	-225
76.53	3	1.2439	1.2439	082
77.74	6	1.2274	1.2274	-281

8.5.5 Indexación del diagrama de polvo de  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  en el grupo espacial Monoclínico  $C2/m$ . Radiación  $\text{Cu-K}(\alpha)$ ,  $5.00 < 2\theta < 60.00$

$2\theta$	$I/I_0$	$d_{\text{calculada}} (\text{Å})$	$d_{\text{observada}} (\text{Å})$	$hkl$
13.50	100	6.56	6.55	0 0 1
16.80	1	5.28	5.27	0 2 0
17.87	1	4.96	4.96	1 1 0
19.12	1	4.641	4.637	-1 1 1
20.84	3	4.262	4.259	0 2 1
24.39	1	3.649	3.647	1 1 1
27.08	42	3.292	3.289	0 0 2
27.42	11	3.253	3.250	-1 1 2
29.82	9	2.996	2.993	-2 0 1
30.18	19	2.961	2.959	2 0 0
32.52	1	2.755	2.753	0 2 2
33.29	1	2.692	2.689	0 4 0
38.48	10	2.340	2.337	-2 2 2
39.67	11	2.272	2.270	2 2 0
41.05	19	2.199	2.197	0 0 3
44.69	1	2.028	2.026	0 2 3
45.41	2	1.997	1.995	2 4 0
49.71	7	1.834	1.832	2 2 2
55.67	23	1.651	1.648	0 0 4
60.63	1	1.5272	1.5250	2 6 0
62.80	2	1.4797	1.4782	4 0 0
67.42	1	1.3890	1.3887	3 3 2
70.91	2	1.3290	1.3285	-4 4 2
76.14	1	1.2502	1.2516	2 2 4
77.70	4	1.2289	1.2288	-5 1 2
79.07	2	1.2111	1.2107	-3 3 5

8.5.6 Indexación del diagrama de polvo de  $\text{CuSbP}_2\text{Se}_6$  en el grupo espacial Monoclínico  $C2/m$ . Radiación  $\text{Cu-K}(\alpha)$ ,  $5.00 < 2\theta < 60.00$

$2\theta$	$I/I_0$	$d_{\text{calculada}} (\text{Å})$	$d_{\text{observada}} (\text{Å})$	$hkl$
13.63	50	6.49	6.49	001
17.21	1	5.15	5.15	110
19.31	2	4.594	4.594	-111
19.62	1	4.521	4.520	021
24.17	1	3.679	3.679	111
27.17	100	3.280	3.279	002
27.76	5	3.212	3.211	-112
29.68	2	3.008	3.008	-201
30.89	23	2.892	2.892	-131
31.86	1	2.806	2.805	022
34.44	2	2.602	2.601	-202
39.02	12	2.306	2.306	-222
39.85	3	2.260	2.263	-113
41.07	8	2.196	2.196	003
44.27	1	2.045	2.044	023
46.00	1	1.972	1.972	-151
48.73	6	1.867	1.867	113
50.11	11	1.819	1.818	222
55.63	28	1.651	1.650	004
63.19	2	1.4703	1.4702	-262
65.34	2	1.4271	1.4272	420
76.75	2	1.2408	1.2407	082
77.86	7	1.2259	1.2258	-281
79.49	2	1.2047	1.2047	-372



8.5.7 Indexación del diagrama de polvo de  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  en el grupo espacial Monoclínico  $C2/m$ . Radiación  $\text{Cu-K}(\alpha)$ ,  $5.00 < 2\theta < 60.00$

$2\theta$	$I/I_0$	$d_{\text{calculada}} (\text{Å})$	$d_{\text{observada}} (\text{Å})$	$hkl$
13.36	100	6.62	6.62	001
16.92	3	5.23	5.23	110
21.53	2	4.125	4.124	021
26.85	64	3.318	3.317	002
30.31	13	2.946	2.946	200
31.23	3	2.861	2.861	022
34.17	4	2.622	2.621	-202
35.71	2	2.512	2.512	112
37.21	3	2.414	2.414	-222
40.17	17	2.243	2.214	-113
41.40	3	2.179	2.179	003
43.73	4	2.068	2.068	023
47.83	6	1.900	1.901	-133
49.50	8	1.836	1.836	222
51.55	3	1.772	1.771	330
55.24	22	1.661	1.661	-204
57.65	3	1.598	1.597	-224
62.59	2	1.4828	1.4828	400
63.97	2	1.4541	1.4541	-352
69.16	2	1.3572	1.3571	351
75.97	1	1.2515	1.2514	224
77.39	3	1.2321	1.2321	-354



8.5.8 Indexación del diagrama de polvo de  $\text{Cu}_{0.7}\text{Bi}_{1.1}\text{P}_2\text{Se}_6$  en el grupo espacial Monoclínico C2/m. Radiación Cu-K( $\alpha$ ),  $5.00 < 2\theta < 60.00$

$2\theta$	$hkl$	$d$ calculada (Å)	$d$ observada (Å)	$h$	$k$	$l$
13,42	100	6,61	6,59	0	0	1
18,65	1	4,71	4,72	-1	1	1
23,81	2	3,641	3,719	1	1	1
26,97	57	3,307	3,292	0	0	2
27,37	1	3,307	3,245	0	0	2
30,34	14	2,947	2,934	-2	0	0
38,59	2	2,352	2,325	-2	2	2
39,60	20	2,250	2,260	-1	1	3
40,90	32	2,204	2,200	0	0	3
47,73	2	1,875	1,900	-2	4	2
49,75	11	1,820	1,827	2	2	2
53,22	1	1,722	1,719	-3	3	0
55,49	20	1,653	1,652	0	0	4
77,67	5	1,2297	1,2271	-2	8	1

8.5.9 Indexación del diagrama de polvo de  $\text{Ag}_{0.7}\text{Bi}_{1.1}\text{P}_2\text{Se}_6$  en el grupo espacial Monoclínico C2/m. Radiación Cu-K( $\alpha$ ),  $5.00 < 2\theta < 60.00$

$2\theta$	$hkl$	$d$ calculada (Å)	$d$ observada (Å)	$h$	$k$	$l$
13,43	49	6,55	6,54	0	0	1
23,53	41	3,72	3,72	1	1	1
27,03	24	3,273	3,260	0	0	2
27,34	9	3,217	3,215	0	0	2
29,73	100	2,930	2,944	-1	3	1
30,06	5	2,930	2,933	-1	3	1
38,40	49	2,330	2,320	-2	2	2
39,65	11	2,226	2,250	-1	1	3
41,01	15	2,182	2,179	0	0	3
43,68	20	2,066	2,053	0	4	2
45,42	10	1,972	1,971	-1	5	1
47,27	8	1,915	1,906	2	0	2
49,65	8	1,802	1,821	2	2	2
51,73	9	1,766	1,756	-3	3	1
55,66	19	1,631	1,631	-2	4	3
56,14	23	1,636	1,636	1	5	2

8.5.10 Indexación del diagrama de polvo de  $\text{CuBi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{P}_2\text{Se}_6$  en el grupo espacial Monoclínico  $C2/m$ . Radiación  $\text{Cu-K}(\alpha)$ ,  $5.00 < 2\theta < 60.00$

$2\theta$	$I/I_0$	$d_{\text{calculada}} (\text{Å})$	$d_{\text{observada}} (\text{Å})$	$h k l$
13,40	100	6,62	6,58	0 0 1
26,94	31	3,31	3,30	0 0 2
27,42	2	3,225	3,224	-1 1 2
30,46	7	2,957	2,929	-1 3 1
37,48	2	2,362	2,395	-2 2 2
38,67	4	2,362	2,342	-2 2 2
40,86	9	2,208	2,208	0 0 3
48,11	2	1,878	1,888	1 5 1
49,75	3	1,829	1,830	2 2 2
55,44	15	1,6564	1,6550	0 0 4
77,65	2	1,2282	1,2282	-2 8 1

8.5.11 Indexación del diagrama de polvo de  $\text{CuBi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_2\text{Se}_6$  en el grupo espacial Monoclínico  $C2/m$ . Radiación  $\text{Cu-K}(\alpha)$ ,  $5.00 < 2\theta < 60.00$

$2\theta$	$I/I_0$	$d_{\text{calculada}} (\text{Å})$	$d_{\text{observada}} (\text{Å})$	$h k l$
13,38	100	6,67	6,68	0 0 1
26,91	42	3,32	3,32	0 0 2
30,44	10	2,96	2,95	-1 3 1
37,47	3	2,37	2,40	-2 2 2
38,63	6	2,37	2,37	-2 2 2
40,82	13	2,21	2,21	0 0 3
49,70	4	1,838	1,838	2 2 2
55,40	21	1,662	1,661	0 0 4
77,67	4	1,2291	1,2301	-2 8 1

8.5.12 Indexación del diagrama de polvo de  $\text{CuBi}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{P}_2\text{Se}_6$  en el grupo espacial Monoclínico  $C2/m$ . Radiación  $\text{Cu-K}(\alpha)$ ,  $5.00 < 2\theta < 60.00$

$2\theta$	$I/I_0$	$d$ calculada (Å)	$d$ observada (Å)	$h$	$k$	$l$
13,39	100	6,64	6,64	0	0	1
26,91	33	3,32	3,32	0	0	2
30,47	7	2,96	2,98	-1	3	1
37,52	2	2,36	2,40	-2	2	2
38,67	4	2,32	2,33	-2	2	2
40,82	10	2,21	2,21	0	0	3
48,15	2	1,88	1,89	1	5	1
49,79	2	1,83	1,83	2	2	2
55,40	1	1,659	1,659	0	0	4
77,65	3	1,230	1,229	-2	8	1

8.5.13 Indexación del diagrama de polvo de  $\text{BiPS}_4$  en el grupo espacial Ortorrómico  $Ibca$ . Radiación  $\text{Cu-K}(\alpha)$ ,  $5.00 < 2\theta < 60.00$

$2\theta$	$l/l_0$	$d$ calculada (Å)	$d$ observada (Å)	$h$	$k$	$l$
16,04	87	5,55	5,55	0	2	0
16,78	73	5,30	5,30	2	0	0
18,16	61	4,91	4,90	0	0	4
19,05	19	4,66	4,67	2	1	1
21,53	63	4,14	4,14	1	1	4
22,68	14	3,93	3,93	1	2	3
23,27	39	3,83	3,83	2	2	0
24,23	73	3,68	3,68	0	2	4
24,74	61	3,60	3,60	2	0	4
29,16	35	3,07	3,07	1	2	5
29,61	100	3,01	3,02	1	1	6
30,41	20	2,95	2,94	3	2	1
31,43	16	2,85	2,85	1	3	4
32,30	94	2,78	2,77	0	4	0
33,91	16	2,65	2,65	4	0	0
36,61	80	2,458	2,457	0	0	8
37,26	47	2,418	2,416	0	4	4
37,70	44	2,387	2,389	2	4	2
38,60	93	2,335	2,335	4	0	4
39,83	22	2,269	2,265	3	3	4
40,22	15	2,238	2,240	0	3	7
40,54	24	2,219	2,221	1	4	5
41,11	31	2,200	2,198	3	0	7
42,11	66	2,144	2,145	0	1	9
42,78	12	2,116	2,115	5	0	1
43,76	11	2,070	2,070	2	2	8
45,18	27	2,011	2,010	1	3	8
45,73	25	1,986	1,986	3	1	8
47,10	10	1,933	1,932	4	2	6
47,49	36	1,915	1,916	3	4	5
47,85	12	1,900	1,902	4	1	7
51,61	21	1,770	1,772	5	2	5
52,11	19	1,7577	1,7563	3	5	4
52,44	29	1,7460	1,7460	0	5	7
52,88	34	1,7333	1,7324	0	6	4
53,26	26	1,7217	1,7209	2	6	2
53,57	23	1,7111	1,7117	4	3	7
54,64	18	1,6801	1,6800	5	4	1
55,89	19	1,6470	1,6470	2	6	4
56,53	34	1,6293	1,6289	1	5	8

8.5.14 Indexación del diagrama de polvo de  $Bi_{0.9}Sb_{0.1}PS_4$  en el grupo espacial Ortorrómbico  $Ibca$ . Radiación Cu-K( $\alpha$ ),  $5.00 < 2\theta < 60.00$

$2\theta$	$I/I_0$	$d$ calculada (Å)	$d$ observada (Å)	$h$	$k$	$l$
16,01	88	5,56	5,56	0	2	0
16,83	98	5,30	5,29	2	0	0
18,09	60	4,92	4,92	0	0	4
18,39	24	4,84	4,84	0	2	2
19,12	36	4,65	4,65	2	1	1
21,52	97	4,14	4,14	1	1	4
23,29	81	3,84	3,83	2	2	0
24,22	96	3,68	3,68	0	2	4
24,77	99	3,61	3,60	2	0	4
29,10	20	3,07	3,07	1	2	5
29,61	100	3,02	3,02	1	1	6
30,43	21	2,95	2,94	3	2	1
31,45	37	2,85	2,85	1	3	4
32,31	81	2,77	2,77	0	4	0
33,98	32	2,63	2,64	3	0	5
36,59	96	2,460	2,459	0	0	8
37,22	92	2,419	2,419	0	4	4
37,74	90	2,388	2,387	2	4	2
38,49	70	2,343	2,342	1	1	8
38,70	68	2,328	2,329	4	2	2
39,81	28	2,269	2,267	3	3	4
41,08	75	2,200	2,199	3	0	7
42,11	72	2,146	2,147	0	1	9
45,10	36	2,012	2,012	1	3	8
45,74	46	1,987	1,985	3	1	8
47,53	53	1,911	1,914	3	4	5
51,62	27	1,771	1,771	5	2	5
52,38	23	1,7439	1,7479	0	5	7
52,86	22	1,7332	1,7332	0	6	4
54,65	19	1,6802	1,6803	5	4	1
55,53	16	1,6557	1,6556	1	6	5
55,85	31	1,6480	1,6469	2	6	4
56,50	25	1,6299	1,6295	1	5	8
57,52	30	1,6041	1,6031	1	1	12
58,11	41	1,5903	1,5881	5	1	8

8.5.15 Indexación del diagrama de polvo de  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{PS}_4$  en el grupo espacial Ortorrómbico  $Ibca$ . Radiación  $\text{Cu-K}(\alpha)$ ,  $5.00 < 2\theta < 60.00$

$2\theta$	$I/I_0$	$d$ calculada (Å)	$d$ observada (Å)	$h$	$k$	$l$
16,10	98	5,57	5,54	0	2	0
16,92	96	5,30	5,27	2	0	0
18,15	29	4,92	4,92	0	0	4
18,49	13	4,79	4,82	1	2	1
19,21	20	4,65	4,64	2	1	1
21,59	77	4,15	4,14	1	1	4
23,38	39	3,84	3,82	2	2	0
24,29	58	3,69	3,67	0	2	4
24,85	67	3,58	3,59	2	2	2
29,18	16	3,08	3,07	1	2	5
29,70	100	3,00	3,01	2	3	1
31,53	28	2,83	2,84	0	2	6
32,40	66	2,76	2,77	2	3	3
34,09	27	2,635	2,636	3	0	5
36,68	65	2,445	2,455	1	2	7
37,30	52	2,409	2,416	2	3	5
37,85	48	2,381	2,382	3	2	5
38,52	47	2,334	2,342	4	0	4
38,82	56	2,328	2,329	4	2	2
39,96	14	2,260	2,261	0	2	8
41,17	39	2,203	2,196	3	0	7
42,22	41	2,144	2,144	1	0	9
45,15	28	2,016	2,016	1	3	8
45,80	43	1,989	1,984	3	1	8
47,64	36	1,914	1,911	3	4	5
51,66	20	1,7691	1,7718	6	0	0
55,96	22	1,6425	1,6451	0	0	12
57,49	15	1,6062	1,6048	1	1	12
58,18	23	1,5880	1,5873	0	7	1

---

## 9 Referencias

- 1 M.G. Kanatzidis, *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.*, 2, 139 (1997)
- 2 M. Evain, M. Queignec, R. Brec and J. Rouxel, *J. Solid State Chem.*, 56, 148 (1985)
- 3 J. Aitken, M. Evain, L. Jordanidis and M.G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, 41 (2002) 180-191
- 4 H.J. Moller, *Semiconductor for solar cell*, Artech House, Boston, 1993
- 5 a) K. Borkowski and J. Pyzyluski, *Mater. Res. Bull.*, 22, 381 (1987)  
b) Eun-Young Goh et. Al., *J. Solid State Chem.*, 160 (2001) 195-204  
c) J. Breshears and M. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 7839  
d) J. Aitken et. Al., *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 4795
- 6 a) R. Patschke et. Al., *Chem Mater*, 13 (2001) 613  
b) Ying C. Wang and F. J. Disálvo, *Chem Mater*, 12 (2000) 1011  
c) P.M. Bridenbaugh, *Mater. Res. Bull.*, 8, 1055 (1973)
- 7 C.D. Carpentier and R. Nitsche, *Mater. Res. Bull.*, 9, 1097 (1974)
- 8 E. Arnautova, E. Sviridov, E. Rogach, E. Savchenko and A. Grekov, *Integr. Ferroelectrics*, 1, 117 (1992)
- 9 S. Harris and R.R. Chianelli, *J. Catal.*, 86, 400 (1984)
- 10 H. Eckert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 1723 (1989)
- 11 M.G. Kanatzidis, A.C. Sutorik, *Progr. Inorg. Chem.*, 43, 161 (1995)
- 12 J.A. Cody, M.F. Mansuetto, S. Chien and J.A. Ibers, *Mater. Sci. Forum*, 35, 152 (1994)
- 13 a) H. Hahn, R. Ott and W. Klingens, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 396, 271 (1973)  
b) T. McCarthy and M. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 1257-1267
- 14 B.E. Taylor, J. Steger and A. Wold, *J. Solid State Chem.* 7, 461 (1973)
- 15 R. Clément and M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 10, 1566 (1979)
- 16 F. Menzel, L. Ohse and W. Brockner, *Heteroatom. Chem.*, 1(5), 357 (1990)



- 17 M.G. Kanatzidis, A.C. Sutorik, *Progr. Inorg. Chem.*, 43, 161 (1995)
- 18 M.G. Kanatzidis y col., *Chem. Mater.*, 8, 1465 (1996)
- 19 Duck-Young Chung y col., *Chem. Mater.*, 9, 3060 (1997)
- 20 Ying C Wang and F. J. DiSalvo., *Chem. Mater.*, 12, 1011 (2000)
- 21 Lykourgos I. et. al., *Chem. Mater.*, 13, 622 (2001)
- 22 McCarthy T. et. al. col., *Chem. Mater.*, 6, 1072 (1994)
- 23 C.D. Carpentier and R. Nitsche, *Mater. Res. Bull.*, 9, 1097 (1974)
- 24 E. Arnautova, E. Sviridov, E. Rogach, E. Savchenko and A. Grekov, *Integr. Ferroelectrics*, 1, 117 (1992)
- 25 P.M. Bridenbaugh, *Mater. Res. Bull.*, 8, 1055 (1973)
- 26 Zimmermann H., *Acta Cryst.*, B31, 2003 (1975)
- 27 W. Klingen, G. Eulenberger and H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 401, 97 (1973)
- 28 G. Ouvrard, R. Brec and J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.*, 20, 1181 (1985)
- 29 Brec R., *Solid state Ionics*, 22, 3 (1986)
- 30 L. Bernard y col., *J. Phys. Chem.* 88, 3833 (1984)
- 31 R. Clément, M. Doeuff and C. Gledel, *J. Chim. Phys.* 85, 1053 (1988)
- 32 P. Jeevanandam and S. Vasudevan, *J. Phys. Chem. B* 102, 3082 (1998)
- 33 J.W. Johnson: *Intercalation Chemistry*, Ed. M.S. Whittingham and A.J. Jacobson, New York, Academic Press Inc., 267 (1982)
- 34 D.S. Glueck, A.R. Brough, P. Mountford and M.L.H. Green, *Inorg. Chem.* 32, 1893 (1993)
- 35 C.O. Oriakhi and M.M. Lerner, *Chem. Mater.* 8, 2016 (1996)
- 36 T. Coradiñ, R. Clément, P.G. Lacroix and K. Nakatani, *Chem. Mater.* 8, 2153 (1996)
- 37 a) V. Manríquez, A. Galdámez, A. Villanueva, P. Aranda, J.C. Galván and E. Ruiz-Hitzky, *Mater. Res. Bull.*, 34, 673 (1999)  
b) V. Manríquez, A. Galdámez, D. Ruiz León, M.T. Garland and M. Jimenes, *Z. Kristallogr. NCS*, 218 (2003) 151-152

- c) V. Manríquez, A. Galdámez, D. Ruiz León and M.T. Garland, *Z. Kristallogr. NCS*, 218 (2003) 403-404
- d) A. Galdámez, V. Manríquez, J. Kasaneva and R. Avila, *Mater. Res. Bull.*, 38 (2003) 1063-1070
- 38 R. Clément, A. Léaustic, K. Marney and A.H. Francis, *J. Luminescence* 60/61, 355 (1994)
- 39 R. Clément, J.J. Girerd and I. Morgenstern-Badarau, *Inorg. Chem.* 19, 2852 (1980)
- 40 J. Qin, C. Yang, K. Yakushi, Y. Nakazawa and K. Ichimura, *Solid State Commun.* 100, 427 (1996)
- 41 R. Pfeif and R. Kniep, *J. Alloys Comp.*, 186, 111 (1992)
- 42 M. Evain, R. Brec and Y. Mathey, *J. Solid State Chem.*, 90, 8 (1991)
- 43 Y. Mathey, R. Clément, J.P. Auduere, O. Poizat and C. Sourisseau, *Solid State Ionics* 9/10, 459 (1983)
- 44 Y. Mathey, H. Mercier, A. Michalowics and A. Leblanc, *J. Phys. Chem. Solids* 46, 1025 (1985)
- 45 R. Brec, *Solid State Ionics* 22, 3 (1986)
- 46 E. Durand, G. Ouvrard, M. Evain and R. Brec, *Inorg. Chem.* 29, 4916 (1990)
- 47 E. Durand, M. Evain and R. Brec, *J. Solid State Chem.* 102, 146 (1993)
- 48 W. Carrillo-Cabrera, J. Sassmannshausen, H.G. von Schnering, F. Menzel and W. Brockner, *Z. Kristallogr.*, 202, 150 (1992)
- 49 F. Menzel, W. Brockner, W. Carrillo-Cabrera and H.G. von Schnering *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 620, 1081 (1994)
- 50 Aitken J., Evian M., Lykourgos I. and Kanatzidis M. , *Inorg. Chem.* 41, 180 (2002)
- 51 S.H. Elder y col., *J. Solid State Chem.* 116, 107 (1995)
- 52 T. McCarthy and M.G. Kanatzidis, *J. Alloys Comp.*, 236, 70 (1996)
- 53 M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 621, 1344 (1995)
- 54 J. Aitken et. al, *Inorg. Chem.*, 38, 4795 (1999)

- 
- 55 T. McCarthy and M.G. Kanatzidis, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 9, 1089 (1994)
  - 56 Breshears J.D.; Kanatzidis, M.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7839 (2000)
  - 57 T. McCarthy y col., *Chem. Mater.* 6, 1072 (1994)
  - 58 R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32, 751 (1976)
  - 59 F. Hulliger, *Structural Chemistry of Layered-Type phases*, D. Riedel Publishing Company, Dordrecht-Holland/Boston-USA.
  - 60 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, New York, 1966, 3era edn., p. 260
  - 61 P. Barahona, Tesis de Doctorado, Universidad de Chile (2003)
  - 62 G.A. Landrum, Yet Another Extender Hückel Molecular Orbital Package; Cornell University (1997)
  - 64 Anthony R. West, *Solid State Chemistry and it's Applications*, University of Aberdeen, John Wiley & Sons, 1995, p. 482
  - 65 Irvine J., Sinclair D., West A. R., *Adv. Mater.*, 2 (1990)132-138
  - 66 J. Kasaneva, Tesis Doctoral, Barcelona, España (1990)
  - 67 Rose, A. "Concepts in Photoconductivity and Allied Problems Robert E. Krieger Publ. Co. Huntington, N. Y., (1978)
  - 68 Bube, R.H *J. Phys. Chem. Solids* 1, 234 (1957)
  - 69 Cohen, M. H., Fritzsche, H. y Ovshinsky, S. R *Phys. Rev. Lett.* 22, 1065 (1969)
  - 70 Tiedje, T., Rose, A *Solid. State Comm.* 37, 49 (1981)
  - 71 Fritzsche, H., Chen, K.J *Phys. Rev. B* 28, 4900 (1983)
  - 72 Fritzsche, H., Ibaraki, N *Phil. Mag. B* 52, 299 (1985)
  - 73 Tiedje, T *Appl. Phys. Lett.* 40, 627 (1982)
  - 74 Vanier, P.E., *Semiconductors and Semimetals Vol. 21 B.* ed. por J. I. Pankove, 329 (1984)
  - 75 Smith, G.B., Mckenzie, D.R., *Phil. Mag. B* 54, 255 (1986)
  - 76 Carbnabuci, A., et. al. , *J Appl. Phys.* 90, 4526 (2001)

- 77 Grasso, V., et. al. , *Phys. Rev.* B37, 4419 (1988)
- 78 Zimmerman, H., et. al. , *Acta. Cryst.* B31, 2003 (1975)
- 79 Donald, S., *Introducción a la Cristalografía*, Editorial Reverté, 1971.
- 80 Giacovazzo, C. et. al., *Fundamental of Crystallography*, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1998.