

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



**SÍNTESIS DE FASES LAMINARES
HETERONUCLEARES DEL TIPO MPS_3
NANOESTRUCTURADAS, Y OBTENCIÓN DE
COMPOSITOS. ESTUDIOS DE PROPIEDADES
ÓPTICAS, MAGNÉTICAS Y DE CONDUCTIVIDAD
ELÉCTRICA.**

**Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar
al grado de Doctor en Química**

CATALINA FRANCISCA CORTÉS RUBIO

Directora de tesis: Dra. Evgenia Spodine Spiridonova

Co-director de tesis: Dr. Pablo Fuentealba Castro

Santiago-CHILE

Septiembre de 2020

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



LUGAR DE DESARROLLO DE LA TESIS:

LABORATORIO DE FÍSICO- QUÍMICA INORGÁNICA;
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y ANALÍTICA;
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS DE LA
UNIVERSIDAD DE CHILE.

FINANCIAMIENTO

BECA CONICYT DOCTORADO NACIONAL N°21160369
PROYECTO FONDECYT 1160106
PROYECTOS FONDEQUIP PPMS-EQM 130086 Y EQM140060
CEDENNA PROYECTO BASAL FB-0807 y AFB180001
PROYECTO COLABORACIÓN INTERNACIONAL LIA-M3
PROYECTO 1207 (CNRS (FRANCIA)/CONICYT(CHILE))

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS
INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE DOCTORADO

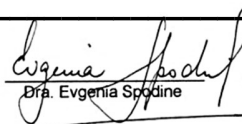
Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

CATALINA FRANCISCA CORTÉS RUBIO

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al Grado Doctor en Química, en el examen público rendido el día

Director de Tesis:

Dra. Evgenia Spodine Spiridonova


Dra. Evgenia Spodine

Co-director de Tesis

Dr. Pablo Fuentealba Castro



Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Guillermo González (Presidente)

Dr. Antonio Galdámez

Dra. Ana María Atria

PUBLICACIONES

Parte de este trabajo de tesis ha sido publicada en los siguientes artículos:

- 1) **“Magnetic Behavior of Bimetallic Layered Phases $M_{0.2}Mn_{0.8}PS_3 \cdot 0.25 H_2O$ ($M' = Zn^{II}, Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II}$)”** P. Fuentealba, **C. Cortés**, J. Manzur, V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, I. D. A. Silva, R. C. de Santana, C. J. Magon, E. Spodine. **Dalton Transactions**, 2017, 46, 14373-14381.
- 2) **Influence of the Ni^{II}/Mn^{II} Ratio on the Physical Properties of Heterometallic $Ni_xMn_{(1-x)}PS_3$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$) Phases.** **C. Cortés**, P. Fuentealba, J. Manzur, J. Pérez, C. Aliaga, N. Audebrand, Hector Aguilar, E. Spodine. **New Journal of Chemistry** [enviada 2020].

ASISTENCIA A CONGRESOS

Este trabajo de tesis ha sido presentado en los siguientes congresos:

- 1) “Inserción de iones M' en fases bimetalicas intercaladas con potasio $K_{0.4}M'_{0.2}Mn_{0.6}PS_3 \cdot H_2O$ ($M' = Ni^{II}, Cu^{II}$) y sus propiedades magnéticas”
(Presentación poster)
C. Cortés, P. Fuentealba, C. Cruz, V. Paredes-García, J. Manzur, E. Spodine
XXXII Jornadas Chilenas de Química 2018.
9-12 de Enero de 2018, Puerto Varas, Chile.
- 2) “Analysis of the Magnetic Behavior of Bimetallic Layered Phases $M'_{0.2}Mn_{0.8}PS_3 \cdot 0.25 H_2O$ ($M' = Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II}$) by Magnetic Susceptibility and

EPR spectroscopy". (**Presentación Poster**)

R. Costa de Santana, C. Magon, J. Manzur, C. Cortes, P. Fuentealba, E. Spodine.

International Conference on Molecule based Magnets (ICMM 2018),
1-5 de septiembre, 2018, Rio de Janeiro, Brasil.

3) "Structural Modifications of the Manganese(II) Thiophosphate Phase by the presence of intercalated Zinc(II) Ions or Complexes". (**Presentación oral**)

P. Fuentealba, C. Cortés, E. Spodine, J. Manzur, N. Audebrand, R. Costa de Santana, C. Magon

21st International Conference on Composite Materials, (ICCS21)
4-7septiembre de 2018, Bologna, Italy.

4)"Inserción de Ni^{II} en fase de MnPS₃ para obtención de Sistemas Ni_xMn_{1-x}PS₃. Estudio de propiedades Ópticas y Magnéticas" (**Presentación oral**).

C. Cortés, P. Fuentealba, C. Cruz, V. Paredes-García, J. Manzur, E. Spodine

XVII Encuentro de Química Inorgánica,
21 al 24 de octubre de 2018,
Los Andes, Chile.

5)"Synthesis and Magnetic Behavior of Bimetallic Layered Phase Zn_{0.2}Mn_{0.8}PS₃ •0,25 H₂O intercalated with Tetraethylammonium cation" (**Presentación Oral**). C. Cortés,

P. Fuentealba, C. Cruz, V. Paredes-García, N. Audebrand, J. Manzur, E. Spodine

7th Latin American Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry,
27- 30 de Agosto 2019, Cartagena de Indias, Colombia.

6)“Síntesis de Fases Bimetálicas de $Ni_xMn_{1-x}PS_3$ e intercalación de Iones Potasio para obtención de Compositos $K_{2x}Ni_xMn_{1-x}PS_3$. Estudio de propiedades Ópticas y de Conductividad” (**Presentación oral**),
C. Cortés, P. Fuentealba, N. Audebrand , H. Aguilar, J. Manzur, E. Spodine.

XXXIII Jornadas chilenas de Química
7-10 enero 2020, Puerto Varas, Chile.

OTRAS ACTIVIDADES CIENTÍFICAS

1) “Síntesis de Fases Heteronucleares del tipo MPS_3 y obtención de Compositos” XIV Jornadas de Investigación en Ciencia y Tecnología (**Presentación poster**).

C.Cortes, P.Fuentealba, E.Spodine.

14 de septiembre 2017, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago.

2) “Síntesis de Fases Bimetálicas $M'_{0,4}Mn_{0,6}PS_3$ ($M'= Ni^{II}, Cu^{II}$) y Estudio de Propiedades Magnéticas”. **C. Cortés**, P. Fuentealba, C. Cruz' V. Paredes-García, J. Manzur , E. Spodine.(**Presentación poster**)

VII taller interno CEDENNA -

23- 24 de octubre 2017, Los Andes, Chile.

3) "Inserción de Zn^{II} en la Fase $Zn_{0,2}Mn_{0,64}PS_3[(Et)_4N]_{0,32}$ y sus Propiedades Magnéticas". C. Cortés, P. Fuentealba, C. Cruz, V. Paredes-García, N. Audebrand, J. Manzur, E. Spodine. (**Presentación poster**)

XI Taller interno CEDENNA .

22 y 23 de octubre de 2019, Los Andes, Chile.

CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO

- 1) Asistencia a curso de “Simulación Molecular de Materiales” realizado en la Universidad de Buenos Aires (UBA), Buenos Aires, Argentina entre las fechas de 30 de julio al 10 de agosto del año 2018.
- 2) Asistencia a curso “Chemical Crystallography Workshop” realizado en la Pontificia Universidad Católica de Chile (PUC), en agosto de 2016.

PASANTÍA EN EL EXTRANJERO

Durante el periodo del 10 de septiembre al 10 de diciembre del año 2018 realicé una pasantía doctoral en la Universidad de Rennes 1, Rennes, Francia bajo la supervisión de la Profesora Nathalie Audebrand. En la estadía, realicé el estudio completo de las fases informadas en este trabajo, mediante la técnica de difracción de Rayos X de Polvo (DRX), aprendiendo el método de ajuste Le Bail.

AGRADECIMIENTOS

Durante este período de Tesis quiero agradecer en primer lugar a mis profesores guía Evgenia Spodine y Pablo Fuentealba. Durante todo mi proceso de tesis han estado firmemente apoyándome. Agradezco sinceramente la paciencia de la profesora Evgenia en este período, que a pesar de mis errores y mis momentos débiles ella siempre ha motivado la constancia y disciplina en mi trabajo, con el propósito final de llegar al más alto nivel de trabajo. Pero no solamente he aprendido de la profesora Evgenia en cuanto a términos académicos sino también como persona, sobre todo en su fortaleza para enfrentar cualquier desafío, problemas de cualquier índole, con constante esfuerzo y dedicación. Gracias Profe. En cuanto a Pablo, cabe destacar mis admiraciones por su confianza y paciencia en este periodo, su disponibilidad a ayudar ha sido admirable. Me ha apoyado durante los momentos más difíciles como estar presente en mi primera pasantía al extranjero, proceso el cual fue un gran desafío en mi experiencia académica. Por estar siempre en mis momentos difíciles, así como personales, y por comprenderme. Gracias por tu cariño y paciencia Pablin!. Y cómo no agradecer a un grande como Héctor, su apoyo ha sido crucial en este trabajo de tesis. Gracias por tu ayuda y tu tiempo, lo tendré presente siempre. Le agradezco a la profesora Natalie Audebrand, la cual me recibió en la Universidad de Rennes, Francia para poder realizar mi pasantía en el extranjero. Gracias a ella aprendí todo sobre difracción de Rayos X de polvo, gracias por su disponibilidad y buena voluntad. Le agradezco también al profesor Antonio Galdámez, por acoger mis dudas e inquietudes en varios aspectos de mi tesis, por su buena voluntad de ayudar con el fin de que yo crezca como estudiante. Muchas gracias. A la profesora Ana María Atria por sus correcciones y apoyo en este proceso. También agradezco la disponibilidad y ayuda de la profesora Carolina Aliaga por su tiempo y apoyo en mi trabajo. También agradezco a Camila que estuvo allí para apoyarme en la parte de EPR. A mis compañeros de laboratorio, Nané, Juliana, Luis, Danae y Yolimar por su buena voluntad y ayuda. Finalmente quiero agradecer a mi familia, mi papa, mamá, mi hermana, mi cuñado que siempre estuvieron apoyándome en mis mejores y peores momentos. Y por supuesto a mi compañero de vida, Joaquin que nunca dudó de mi capacidad y siempre confió en mí, con amor muchas gracias.

INDICE DE CONTENIDOS

1. Introducción	1
1.1. Métodos de síntesis de sistemas MPS_3	6
1.2. Métodos de intercalación	7
1.2.1. Intercalación por donación de electrones	8
1.2.2. Intercalación electroquímica	8
1.2.3. Intercalación por intercambio de iones o transferencia iónica	9
1.2.4. Intercalación por exfoliación	13
1.3. Fases heteronucleares.....	13
1.4. Propiedades Físicas.....	17
1.4.1. Estructura electrónica y propiedades ópticas de las fases MPS_3	17
1.4.2. Propiedades magnéticas de materiales MPS_3	22
1.5. Estudios de conductividad de las fases MPS_3	31
2. Hipótesis y objetivos	35
2.1. Hipótesis	35
2.2. Objetivos	35
2.3. Objetivos específicos	36
3. Métodos experimentales.....	37
3.1. Síntesis de fases bimetálicas.....	37
3.1.1. Fases bimetálicas $M'_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ ($M' = Ni^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}$).....	37
3.1.2. Fases bimetálicas intercaladas con potasio	38

3.1.3. Intercalación de iones $(Et)_4N^+$ en la fase bimetálica $Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ $(Zn_{0,2})$	39
3.2. Inserción de una mayor proporción del ión metálico secundario M' en las fases bimetálicas $M'_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$	40
4. Caracterización de los compuestos sintetizados.	42
4.1. Difracción de Rayos X de Polvo:.....	42
5. Estudio de propiedades Físicas.....	44
5.1. Propiedades ópticas.....	44
5.2. Propiedades magnéticas.....	44
5.2.1. Susceptibilidad magnética	44
5.2.2. Resonancia paramagnética electrónica (EPR).....	45
5.3. Propiedades eléctricas	45
6. Resultados y discusión	46
6.1. Fases prístinas de $MnPS_3$, $NiPS_3$ y precursor de potasio	46
6.1.1. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)	46
6.1.2. SEM-EDXs	47
6.1.3. Difracción de rayos X de polvo	49
6.2. Fases bimetálicas	53
6.2.1. Fases bimetálicas de Ni^{II}	54
7. Estudio de propiedades físicas.....	64
7.1. Propiedades ópticas.....	64
7.2. Propiedades magnéticas.....	67
7.2.1. Susceptibilidad magnética	67
7.2.2. Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)	77

8. Fases bimetálicas de Zn ^{II}	89
8.1. Análisis elemental	89
8.2. Espectroscopia Infrarroja	90
8.3. SEM-EDXs	92
8.4. Difracción de Rayos X de polvo	93
8.4.1. Ajuste de patrón Le Bail.....	95
8.5. Propiedades magnéticas.....	96
8.6. Inserción de una mayor proporción de iones Zn ^{II} en la fase bimetálica de Zn _{0,2} Mn _{0,8} PS ₃ (Zn _{0,2})	98
9. Conclusiones	100
10. Bibliografía.....	104
11. ANEXO	111

INDICE DE FIGURAS

- Figura 1:** Empaquetamiento cristalino de la fase de MnPS_3 (amarillo: azufre, azul: manganeso, rojo: fosforo). 3
- Figura 2:** a) Esquema de distribución de centros metálicos en el plano ab de las fases laminares MPS_3 ; b) entorno octaédrico de metales de transición M^{II} (esferas azules) en la red laminar de sistemas MPS_3 4
- Figura 3:** Esquema básico de intercalación de especies catiónicas monovalentes en fases laminares MPS_3 5
- Figura 4:** Esquema del método de síntesis en dos zonas de temperatura, y fotografías de monocristales de las fases MPS_3 7
- Figura 5:** Celda electroquímica para la obtención del intercalado Li_xNiPS_3 , y ecuación de la reacción electroquímica. 9
- Figura 6:** Esquema de la distribución de vacancias de la fase de MnPS_3 intercalada con iones monovalentes..... 11
- Figura 7:** Esquema del proceso de absorción de iones Pb^{2+} por la fase $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 12
- Figura 8:** Esquema de agrupamiento o clusters de las especies metálicas de Mg^{II} (círculos rojos) y Ni^{II} (círculos celestes) que conforman la fase bimetálica de $\text{Ni}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{PS}_3$ en el plano ab 14
- Figura 9:** Esquema general de síntesis por intercambio catiónico asistida con microondas de las fases bimetálicas $\text{M}'_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$).... 17

Figura 10: Esquema de bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y/o aislantes.	18
Figura 11: Esquema de bandas electrónicas de la fase MnPS ₃ descrita por Grasso y col.	19
Figura 12: Esquema de bandas electrónicas de la fase MnPS ₃ y NiPS ₃	21
Figura 13: Borde de absorción (en eV) versus la ionicidad del enlace M-S ó M-Se de algunos tiofosfatos/selenofosfatos de metales de transición MPX ₃ . ^[17]	21
Figura 14: Estructuras magnéticas de las fases a) FePS ₃ , b) MnPS ₃ y c) NiPS ₃	23
Figura 15: Arreglos magnéticos usados en cálculos por Ressouche y col. para la fase de MnPS ₃	24
Figura 16: Esquema que representa la orientación de dipolos magnéticos frente a un fenómeno de “spin canting”, dando como resultante un momento magnético neto distinto de cero	25
Figura 17: A) Curva de susceptibilidad recíproca χ_M^{-1} vs T (K) para la fase MnPS ₃ (•) y para el intercalado de la fase MnPS ₃ con iones de cobaltoceno: Mn _{0,83} PS ₃ (CoCp ₂) _{0,34} (H ₂ O) _{0,3} (Δ). B) Curva de magnetización en función del campo magnético externo (H) del compuesto Mn _{0,83} PS ₃ (CoCp ₂) _{0,34} (H ₂ O) _{0,3} a 4,2 K.	26
Figura 18: A) Curva $\chi_M T$ vs T de la fase precursora de potasio K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ •H ₂ O, B) Arreglo de distribución de vacancias en la fase precursora de potasio (esferas blancas) y orientación de dipolos magnéticos de iones Mn ^{II} (flechas negras).	28
Figura 19: Esquemización de la orientación de los dipolos magnéticos de un sistema antiferromagnético cuando ocurre la transición de “spin flop”.	30

Figura 20: Curva de magnetización en función del campo aplicado (círculos negros) y curva de la primera derivada de la magnetización en función del campo magnético externo aplicado (círculos blancos) a una temperatura de 5K	30
Figura 21: Esquema de intercalación de iones Li^+ en la fase de MnPS_3	33
Figura 22: Esquema de intercalación de iones potasio K^+ en la fase bimetálica $\text{M}'_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$	38
Figura 23: Esquema de síntesis de fases bimetálicas con una mayor proporción de metal secundario Ni^{II}	40
Figura 24: a) Espectros FT-IR de la fase MnPS_3 (negro) y NiPS_3 (rojo), b) Espectros FT-IR de la fase prístina de MnPS_3 (negro) y fase precursora de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Naranja).	47
Figura 25: Espectro EDXs de la fase MnPS_3 (izquierda), y valores calculados y experimentales obtenidos por EDXS para MnPS_3 (derecha).....	48
Figura 26: Espectro EDXS de la fase de NiPS_3 (izquierda) y tabla con porcentajes en peso calculados y experimentales obtenidos (derecha).	48
Figura 27: Espectro EDXs de la fase $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (izquierda), valores calculados y experimentales del análisis EDXS para la fase precursora de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (derecha).	49
Figura 28: Difractogramas de las fases prístinas de NiPS_3 y MnPS_3	50
Figura 29: Difractogramas de polvo de fase prístina MnPS_3 y fase precursora de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	51

Figura 30: Espectros FT-IR de las fases bimetálicas y precursores de potasio sintetizados.....	55
Figura 31: Espectro EDXs de la fase bimetálica de $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$	56
Figura 32: Espectro EDXs de la fase $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (K-Ni0,2)	56
Figura 33: Espectro EDXs de la fase $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$	57
Figura 34: Espectro EDXs de la fase $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	58
Figura 35: Espectro EDXs de la fase $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3$	58
Figura 36: Difractogramas de la fase prístina de MnPS_3 , fases bimetálicas y precursores de las fases bimetálicas.....	60
Figura 37: a) Espectros de absorción en sólido de las fases bimetálicas $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (Ni 0,2), $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$ (Ni 0,4), $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3$ (Ni0,6), y las fases prístinas MnPS_3 , y NiPS_3 , b) Espectros de absorción en sólido de los precursores de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	66
Figura 38: Curvas χT (T) de las fases bimetálicas $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (Ni0,2), $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$ (Ni0,4), $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3$ (Ni0,6)	68
Figura 39: Esquemas propuestos para la distribución de iones Ni^{II} en las fases bimetálicas de a) $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$, (Ni0,2), b) $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$ (Ni0,4), c) $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3$ (Ni0,6).	70
Figura 40: Curvas de la primera derivada de $\chi T(T)$ de las fases bimetálicas a) $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (Ni0,2), b) $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$ (Ni0,4), y c) $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3$ (Ni0,6).	71

Figura 41: $\chi T(T)$ de las fases precursoras de potasio: $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$, $K_{0,4}Ni_{0,2}Mn_{0,6}PS_3 \cdot H_2O$ y $K_{0,4}Ni_{0,4}Mn_{0,4}PS_3 \cdot H_2O$	73
Figura 42: Arreglo de la orientación de los dipolos magnéticos para la fase precursora: $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$	73
Figura 43: Curvas $M(H)$ de la fase de Ni0,2 a las temperaturas de 3, 13, 29, 41, y 110 K (izquierda), y derivadas de las curvas $M(H)$ a las temperaturas estudiadas (derecha). 75	75
Figura 44: Curvas $M(H)$ de la fase de Ni0,4 a las temperaturas de 3, 13, 29, 41, y 110 K (izquierda), y derivadas de las curvas $M(H)$ a las temperaturas estudiadas (derecha). 75	75
Figura 45: Curvas $M(H)$ de la fase de Ni0,6 a las temperaturas de 3, 13, 29, 41, y 110 K (izquierda), y derivadas de las curvas $M(H)$ a las temperaturas estudiadas (derecha). 76	76
Figura 46: Espectros EPR a diferentes temperaturas de la fase de Ni0,2 . Líneas verticales indican el ancho de línea a 250K.....	78
Figura 47: Espectros EPR a diferentes temperaturas de la fase bimetálica Ni0,4 . Líneas verticales indican el ancho de línea a 250K.	79
Figura 48: Espectros EPR a diferentes temperaturas de la fase bimetálica Ni0,6 . Líneas verticales indican el ancho de línea a 250K.	79
Figura 49: Curvas de ancho de línea en función de la temperatura de las fases bimetálicas Ni0,2 ; Ni0,4 y Ni0,6	80
Figura 50: Curvas de $I_{DIN}T$ de fases bimetálicas: a) Ni0,2 (cuadrado cerrado) , b) Ni0,4 (círculo cerrado), c) Ni0,6 (triángulo cerrado), y curvas de la primera derivada del producto $I_{DIN}T$ en función de la temperatura de las fases bimetálicas Ni0,2 (cuadrado abierto) , Ni0,4 (círculo abierto) y Ni0,6 (triángulo abierto).....	81

Figura 51: Curvas de conductividad eléctrica ac de las fases bimetálicas $Ni_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ (Ni0,2) \blacklozenge , $Ni_{0,4}Mn_{0,6}PS_3$ (Ni0,4) \blacklozenge , $Ni_{0,6}Mn_{0,4}PS_3$ (Ni0,6) \blacklozenge , y las fases prístinas de $MnPS_3$ \blacklozenge y $NiPS_3$ \blacklozenge	82
Figura 52: Curvas de $Tan(\delta)$ en función de la frecuencia de las fases bimetálicas $Ni_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ (Ni 0,2), $Ni_{0,4}Mn_{0,6}PS_3$ (Ni 0,4), $Ni_{0,6}Mn_{0,4}PS_3$ (Ni 0,6), y las fases prístinas de $MnPS_3$ \blacklozenge y $NiPS_3$	85
Figura 53: Curvas de conductividad eléctrica de los precursores de potasio: $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$, $K_{0,4}Ni_{0,2}Mn_{0,6}PS_3 \cdot H_2O$ y $K_{0,4}Ni_{0,4}Mn_{0,4}PS_3 \cdot H_2O$	87
Figura 54: Curvas de $Tan(\delta)$ de los precursores de potasio: $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$, $K_{0,4}Ni_{0,2}Mn_{0,6}PS_3 \cdot H_2O$ y $K_{0,4}Ni_{0,4}Mn_{0,4}PS_3 \cdot H_2O$	88
Figura 55: Espectros FT-IR de a fase bimetálica Zn0,2 , y compositos intercalados con tetraetilamonio: $Zn_{0,2}Mn_{0,69}PS_3((Et)_4N)_{0,22}$, $Zn_{0,2}Mn_{0,66}PS_3((Et)_4N)_{0,28}$, $Zn_{0,2}Mn_{0,64}PS_3((Et)_4N)_{0,32}$	91
Figura 56: EDXs del composito $Zn_{0,2}Mn_{0,69}PS_3((Et)_4N)_{0,22}$ sintetizado por método tradicional 24h de reacción.....	92
Figura 57: Espectro EDXS del composito $Zn_{0,2}Mn_{0,66}PS_3((Et)_4N)_{0,28}$, sintetizado por método tradicional a 48 h de reacción.	92
Figura 58: EDXS del composito $Zn_{0,2}Mn_{0,64}PS_3((Et)_4N)_{0,32}$ sintetizado por intercambio catiónico asistido con microondas a 6 min de reacción.	93
Figura 59: Difractogramas de polvo de los compositos sintetizados con distintas condiciones de reacción (1, 2, 3 y 4).....	94

Figura 60: Curvas del producto de susceptibilidad magnética por temperatura, $\chi_M T$, en función de la temperatura de los compositos intercalados con ion tetraetilamonio 1 (violeta), 2 (rojo) y 3 (verde).....	97
Figura 61: Espectros FT-IR de la fase bimetálica Zn0,2 , precursor $Zn_{0,2}Mn_{0,64}PS_3((Et)_4N)_{0,32}$ y fase $Zn_{0,4}Mn_{0,5}PS_3((Et)_4N)_{0,12}$	98
Figura A1: Esquema de la movilidad electrónica para un material sólido de Silicio. Los círculos blancos son los huecos que deja un electrón al movilizarse y los círculos negros son los electrones de valencia que se mueven en el sólido.	112
Figura A2: Circuito para medir la resistividad eléctrica de un pellet.....	113
Figura A3: Espectros FT-IR de fase bimetálica de Cu0,2 y composito intercalado con iones potasio de la fase bimetálica Cu0,2	115
Figura A4: Espectro FT-IR de fase bimetálica Co0,4	117
Figura A5: Espectro EDX de la fase bimetálica Co0,2	117

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Información estructural de diversos compuestos laminares MPS_3	3
Tabla 2: Parámetros de celda de fases bimetálicas $Fe_xCd_{1-x}PS_3$ ($x= 0,1-0,8$) para distintas estequiometrías de los iones Fe^{II} y Cd^{II}	15
Tabla 3: Valores de “Band GAP” en eV de las fases laminares MPS_3	22
Tabla 4: Conductividad eléctrica de fases laminares MPS_3	31
Tabla 5: Distancia interlaminar de las fases $NiPS_3$, $MnPS_3$ y	51
Tabla 6: Parámetros de celda de la fase $MnPS_3$ obtenidos mediante ajuste Le Bail. ...	52
Tabla 7: Parámetros de celda de la fase $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ obtenidos mediante ajuste Le Bail.	53
Tabla 8: Valores de porcentaje en masa de Ni^{II} calculados y experimentales de las fases bimetálicas Ni0,2 , Ni0,4 , Ni0,6 y precursores de potasio K-Ni(0,2) , K-(Ni0,4) . .	59
Tabla 9: Distancias interlaminares (Å) de la fase prístina $MnPS_3$, $NiPS_3$, fases bimetálicas y precursores de potasio de las fases bimetálicas.....	61
Tabla 10: Parámetros de celda de la fase $Ni_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ y $K_{0,4}Ni_{0,2}Mn_{0,6}PS_3 \cdot H_2$, obtenidos mediante un ajuste Le Bail.	62
Tabla 11: Parámetros de celda de las fases bimetálicas sintetizadas.	63

Tabla 12: Valores de energía del “Band GAP” para las fases prístinas MnPS ₃ , NiPS ₃ , fases bimetálicas y precursores de potasio.....	64
Tabla 13: Momentos magnéticos (μ_{SO} y μ_{eff}) y las constantes de Weiss (Θ) de las fases prístinas de MnPS ₃ y NiPS ₃ y las fases bimetálicas.....	68
Tabla 14: Valores de campo de spin flop (H_{SF}) en kOe de la fase prístina de MnPS ₃ y las fases bimetálicas Ni0,2 , Ni0,4 y Ni0,6	76
Tabla 15: parámetros σ_0 , n , A y r^2 de las fases bimetálicas Ni0.4 y Ni0.6 y la fase prístina NiPS ₃ que se ajustan al modelo de Jonscher.	84
Tabla 16: Valores de conductividad eléctrica a frecuencia de 10^{-1} Hz de las fases prístinas MnPS ₃ , NiPS ₃ , fases bimetálicas y precursores de potasio de las fases estudiadas.	84
Tabla 17: Valores de porcentaje en peso de elementos C, H, N obtenidos mediante análisis elemental de los compositos de la fase bimetálica de Zn ^{II} obtenidos a diferentes condiciones de reacción (1,2,3 y 4).	89
Tabla 18: Distancia interlaminar de los compositos sintetizados de la fase de Zn ^{II} con iones (Et) ₄ N ⁺	95
Tabla 19: Parámetros de celda de la fase bimetálica Zn _{0,2} Mn _{0,8} PS ₃ y de los compositos sintetizados a partir de la fase bimetálica de Zn ^{II} con distintas condiciones (2, 3, 4).	96
Tabla A1: Porcentaje en masa calculado y experimental obtenidos mediante análisis EDXs de la fase Cu0,2	116

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se ha sintetizado y caracterizado las fases bimetalicas basadas en la matriz MPS_3 , y compositos de fases bimetalicas de Ni^{II} y Zn^{II} intercaladas con iones monovalentes (iones potasio y ion de tetraetilamonio, respectivamente). Las fases bimetalicas de Ni^{II} obtenidas son tres: $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**Ni0,2**), $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**Ni0,4**) y $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3$ (**Ni0,6**), las cuales fueron preparadas, mediante el método de síntesis por intercambio catiónico asistida con microondas, a partir del correspondiente precursor de potasio. Los precursores de potasio obtenidos son tres: $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Además, se sintetizaron tres compositos nuevos de la fase bimetalica de $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**Zn0,2**) intercalada con cationes de tetraetilamonio: $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,69}\text{PS}_3([\text{Et}]_4\text{N})_{0,22}$, $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,66}\text{PS}_3([\text{Et}]_4\text{N})_{0,28}$, $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,64}\text{PS}_3([\text{Et}]_4\text{N})_{0,32}$.

Las fases bimetalicas **Ni0,4** y **Ni0,6** presentan una estructura cristalina similar a la fase de la fase bimetalica **Ni0,2**, lo que demuestra que al insertar una mayor proporción del ion secundario de Ni^{II} en la fase bimetalica de **Ni0,2** la estructura cristalina de la fase no es modificada. En los espectros de absorción de las fases bimetalicas de Ni^{II} se observó un corrimiento del borde de absorción de las fases bimetalicas **Ni0,4** y **Ni0,6** hacia valores de menor energía respecto a la fase bimetalica **Ni0,2**. En los estudios de propiedades magnéticas de las fases bimetalicas de **Ni0,4** y **Ni0,6** se observó una atenuación de las interacciones antiferromagnéticas, respecto a la fase bimetalica inicial **Ni0,2**. Los precursores de potasio de las fases bimetalicas de Ni^{II} y los compositos intercalados con iones tetraetilamonio de la fase bimetalica de **Zn0,2** presentan una magnetización espontánea a bajas temperaturas producto de la presencia de vacancias en el sistema. Finalmente, al introducir una mayor proporción de Ni^{II} en la fase bimetalica de **Ni0,2** la conductividad eléctrica del material disminuye acercándose a un comportamiento similar a la fase prístina de NiPS_3 .

ABSTRACT

The present work reports the synthesis and characterization of bimetallic phases based on MnPS_3 : $\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3$ (**Ni0.2**); $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PS}_3$ (**Ni0.4**) and $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{PS}_3$ (**Ni0.6**). In addition, Ni^{II} and Zn^{II} composites, intercalated with monovalent cations (K^+ and tetraethylammonium cation, respectively) were prepared. The first ($\text{K}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_{0.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) were used to obtain the nickel(II) bimetallic phases, by a microwave assisted method. On the other hand, three new composites of $\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3$ (**Zn0.2**), intercalated with tetraethylammonium cation were prepared: $\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.69}\text{PS}_3([\text{Et}]_4\text{N})_{0,22}$, $\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.66}\text{PS}_3([\text{Et}]_4\text{N})_{0,28}$, $\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.64}\text{PS}_3([\text{Et}]_4\text{N})_{0,32}$.

Bimetallic phases **Ni0.4** and **Ni0.6** present a crystalline structure similar to that of **Ni0.2**, which allows to infer that the crystalline structure is not modified when the insertion of a greater proportion of the secondary ion Ni^{II} into **Ni0.2** occurs. **Ni0.4** and **Ni0.6** absorption spectra show a displacement of the absorption edge, as compared to MnPS_3 and **Ni0.2**. The magnetic properties of **Ni0.2**, **Ni0.4** and **Ni0.6** present an attenuation of the antiferromagnetic interactions as compared with the homometallic pristine phase. All the potassium precursors of the bimetallic phases, and the intercalated composites with tetraethylammonium of **Zn0.2** show a spontaneous magnetization at low temperatures, due to the presence of vacancies in the lattice of these systems. Finally, introducing a greater proportion of Ni^{II} into **Ni0.2** produces a detrimental effect on the electric conductivity of these phases, tending to a similar behavior to that of the pristine NiPS_3 phase.

1. Introducción

La ciencia de materiales es una rama de la ciencia la cual estudia la relación que hay entre la estructura de un material y las propiedades que éste pueda presentar, con el fin de aprovechar tales propiedades en una futura aplicación de utilidad para el hombre. Dentro de los materiales, podemos encontrar los sistemas laminares 2D. Este tipo de sistemas ha sido ampliamente estudiado por ser materiales con interesantes propiedades físicas, las cuales dependerán de la estructura que presente el material y de su composición. Uno de los materiales laminares que ha sido ampliamente estudiado es el grafeno. El grafeno es un alótropo del carbono, en el cual los átomos de carbono se encuentran enlazados covalentemente en una configuración hexagonal o tipo panal de abeja, conformando finalmente una red bidimensional. Gracias a esta estructura el grafeno presenta interesantes propiedades como, por ejemplo, su gran capacidad de transporte eléctrico, lo cual lo convierte en un material con un valor igual a cero del borde de absorción ("Band GAP"). Por este motivo, el grafeno es considerado como uno de los materiales no metálico con una alta conductividad eléctrica ^[1]. Además de propiedades electrónicas, el grafeno es un material mecánicamente resistente lo cual le da una versatilidad importante para aplicaciones en la industria de dispositivos electrónicos como lo son los transistores FET ^[2], los sensores de gases ^[3-5], o electrodos transparentes en el uso de celdas solares o dispositivos LCD ^[6-8]. Por otra parte, encontramos al nitruro de boro, que es un material laminar compuesto por átomos de boro y nitrógeno, dispuestos al igual que en el grafeno con una conformación hexagonal de pares de nitrógeno y boro enlazados covalentemente. No obstante, a diferencia del grafeno, el nitruro de boro es un material aislante ^[9]. En cuanto a su estructura, los cristales de nitruro de boro pueden ser exfoliados con el fin de obtener monocapas del material; lo cual ha permitido observar que las monocapas presentan propiedades distintas respecto al material macroscópico o

en “bulk”. Esta característica ha permitido aplicar las monocapas como sustratos aislantes ultrafinos ^[9], o en materiales de encapsulamiento ^[10].

Otro de los materiales que podemos encontrar en la familia de sistemas laminares son los denominados dicalcogenuros de metales de transición (MX_2), sistema compuesto por un metal de transición (M) y un átomo de la familia de los calcógenos (X= Se, Te, S), siendo MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$, WSe_2 los dicalcogenuros más estudiados ^[11]. Estos materiales, a diferencia del grafeno (conductor) y nitruro de boro (aislante), presentan propiedades semiconductoras, con valores de energía del “Band Gap” intermedios que fluctúan entre los 1 a 2 eV ^[12]. En base de estas características, es que se ha podido explorar posibles aplicaciones en el campo de la industria de dispositivos electrónicos como, por ejemplo, transistores FET ^[13], en la manufacturación de celdas solares ^[14], o para uso de remediación medioambiental ^[15,16].

Por otra parte, una familia de materiales laminares que ha sido de gran interés es la de los materiales denominados tiofosfatos de metales de transición MPS_3 ; donde M es un metal de transición con estado de oxidación II: Mn^{II} , Cd^{II} , Zn^{II} , Co^{II} , Fe^{II} , Ni^{II} , entre otros ^[17]. Estos materiales se caracterizan por presentar diversas propiedades físicas como, por ejemplo, propiedades magnéticas, ópticas o de conductividad ^[17], lo cual convierte a los materiales MPS_3 en potenciales materiales multifuncionales en diversas aplicaciones tecnológicas.

Los materiales MPS_3 son sistemas isoestructurales; la red cristalina se construye con una geometría monoclinica y con un grupo espacial $C2/m$ (figura 1). Los parámetros de celda de algunas de las fases laminares MPS_3 más relevantes se muestran en la siguiente tabla 1:

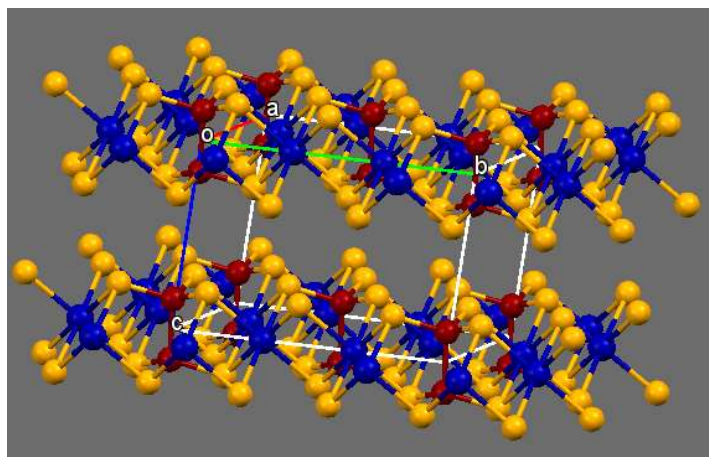


Figura 1: Empaquetamiento cristalino de la fase de MnPS_3 (amarillo: azufre, azul: manganeso, rojo: fósforo).

Tabla 1: Información estructural de diversos compuestos laminares MPS_3 .

Fase	Simetría	Parámetros de celda				Volumen de celda	Ref.
		a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]		
CdPS_3	C2/m	6,195	10,674	6,874	107,24	434,10	[18]
CoPS_3	C2/m	5,910	10,240	6,680	107,17	386,40	[19]
FePS_3	C2/m	5,947	10,300	6,722	107,16	393,40	[20]
MnPS_3	C2/m	6,077	10,524	6,796	107,35	414,19	[18]
NiPS_3	C2/m	5,812	10,070	6,632	106,98	371,20	[18]

Los iones de los metales de transición que conforman los sistemas MPS_3 se encuentran distribuidos de forma hexagonal o tipo panal de abeja, similar a la descrita para el grafeno. Cada metal de transición M^{II} se encuentra enlazado a seis átomos de azufre provenientes del ligando tiofosfato $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ conformando un octaedro distorsionado (figura 2). Tales octaedros se comunican a través de los átomos de fósforo de los ligandos $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ para formar una red extendida bidimensional. Las láminas del sistema MPS_3 interactúan entre sí a través de los átomos de azufre S^{2-} protuberantes hacia

el espacio interlaminar, mediante fuerzas débiles de Van der Waals. Se ha informado que estos materiales poseen un espacio interlaminar que bordea los 6,5 Å ^[17]. Gracias a que la interacción de estas láminas es débil, es que ha sido posible introducir especies huéspedes en la interlámina de estos sistemas, tales como, especies huéspedes catiónicas o neutras como, por ejemplo, cationes monovalentes ^[21,22], especies huéspedes orgánicas ^[23–27], o polímeros ^[28,29]. Este proceso también es conocido como “intercalación”, en donde el sistema laminar es la fase anfitriona y las especies que se introducen en el sistema laminar se denominan huéspedes. Existen variados procesos de intercalación dentro de los cuales se mencionan: intercalación por intercambio catiónico, intercalación por exfoliación, o por transferencia electrónica ^[17,30].

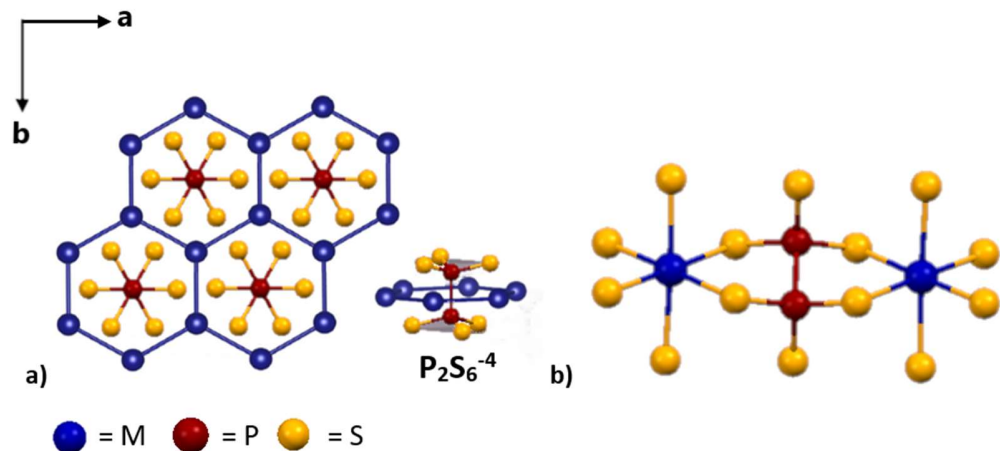


Figura 2: a) Esquema de distribución de centros metálicos en el plano ab de las fases laminares MPS_3 ; b) entorno octaédrico de metales de transición M^{II} (esferas azules) en la red laminar de sistemas MPS_3

El proceso de intercalación básicamente es la inserción de especies químicas en la fase anfitriona MPS_3 . Tal proceso se puede esquematizar en la figura 3.

Lo más interesante de intercalar especies químicas en estos compuestos laminares es que es posible modificar las propiedades físicas del anfitrión. Un ejemplo de ello es la intercalación de cationes monovalentes (K^+ , $N(Me)_4^+$) en la fase anfitriona de $MnPS_3$, lo que genera interesantes modificaciones en las propiedades magnéticas del material prístino [31,21]. Por lo tanto, al modificar estructuralmente un material por medio de la intercalación de especies abre camino a controlar las propiedades físicas del material, con el fin de obtener nuevos sistemas multifuncionales.

La fase prístina de $MnPS_3$ presenta un comportamiento antiferromagnético global, sin embargo, al intercalar iones potasio en la fase es posible observar una magnetización espontánea a bajas temperaturas [32]. También se ha informado cambios en las propiedades ópticas en la fase $MnPS_3$ al introducir complejos macrocíclicos de Zn^{II} [33], lo cual permite evidenciar que la química de intercalación abre una nueva alternativa para obtener diferentes materiales con diversas aplicaciones.



Figura 3: Esquema básico de intercalación de especies catiónicas monovalentes en fases laminares MPS_3 . Las esferas verdes son cationes divalentes del metal M^{II} de la lámina, las esferas blancas son vacancias, y las esferas azules corresponde a la especie química intercalada, cationes monovalentes.

1.1. Métodos de síntesis de sistemas MPS₃

La primera fase laminar MPS₃ fue obtenida por Friedel [34]. En un comienzo Friedel mezcló P₄S₁₀ con Fe⁰ para obtener la fase de FePS₃. Posteriormente Ferrand y colaboradores, utilizando la misma técnica de Friedel obtuvieron las fases de tiofosfato de Zn^{II}, Cd^{II}, y Ni^{II}. Fue Klingen y col. quienes realizaron estudios más detallados sobre la estructura de las fases y condiciones de síntesis de estos compuestos [35].

Una de las formas más comunes de obtener las fases laminares es mediante el método cerámico [35]. Este método consiste en mezclar los elementos puros M, P, S en cantidades estequiométricas, mezcla que es introducida en tubos de cuarzo los cuales son sellados bajo una atmósfera inerte. Luego la reacción se lleva a cabo a altas temperaturas por varios días. De esta forma, se obtiene como producto un sólido policristalino. Otra alternativa para sintetizar estas fases laminares es por un método en solución [36], en el cual se mezcla una sal del metal, que compondrá la fase con una sal de sodio del ligando tiofosfato: Na₄P₂S₆ • 6H₂O. A diferencia del método cerámico se obtienen productos con menor grado de cristalinidad [36] y con bajos rendimientos de reacción. También se han obtenido fases laminares mediante el uso de radiación de microondas, método el cual utiliza un dispositivo denominado ampolla Dewar para llevar a cabo la reacción [37].

El método cerámico es un método eficiente para obtener este tipo de fases laminares, ya que la reacción posee altos rendimientos, cuyos productos obtenidos resultan tener un alto grado de cristalinidad, incluso mayor que las otras técnicas anteriormente descritas. Una alternativa derivada de este método cerámico es utilizar un horno con dos zonas de temperatura [38]. Se utiliza este horno para controlar las zonas de calentamiento en la reacción: una “zona

caliente”, que es la zona con la máxima temperatura de reacción, y una “zona fría”, que es una zona con menor temperatura para controlar que los gases de la reacción sean conducidos a la esta zona fría y cristalicen dando el producto final (figura 4). La síntesis de dos zonas de temperatura es una buena forma de poder obtener monocristales de la fase laminar, ya que la síntesis es controlada por la difusión de los gases dentro de la ampolla de cuarzo. Para la difusión eficiente de los gases producto del calentamiento de la mezcla de los elementos puros reactantes, se agrega un componente que ayuda en el transporte de estos gases, como por ejemplo, yodo. Muchas veces el yodo es agregado como yodo molecular directamente a la mezcla de reacción ^[39] u otras veces se añade un precursor como AgI el cual posteriormente generará el yodo para el transporte de la fase gaseosa en la reacción ^[40].

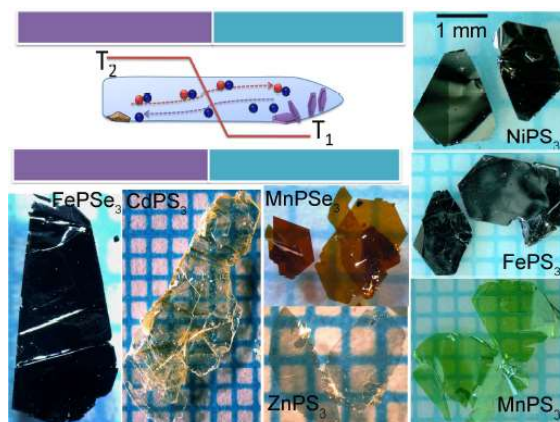


Figura 4: Esquema del método de síntesis en dos zonas de temperatura, y fotografías de monocristales de las fases MPS₃.

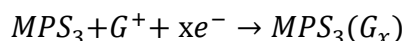
1.2. Métodos de intercalación

Una forma de modificar las propiedades físicas de los compuestos laminares MPS₃ es mediante intercalación de especies huéspedes. Existen diversos métodos de intercalación como, por ejemplo: Intercalación por donación de

electrones, intercalación electroquímica, intercalación por intercambio de iones o transferencia iónica.

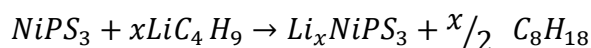
1.2.1. Intercalación por donación de electrones

La intercalación por donación de electrones es una reacción redox entre el huésped y el anfitrión en la reacción. Este proceso ocurre cuando la especie huésped dona electrones a la fase anfitriona, y, por lo tanto, la especie huésped se intercala como un catión. (Ecuación 1)



Ecuación 1

Se ha logrado intercalar, por ejemplo, litio o cobaltoceno en la fase prístina de $NiPS_3$ ^[41,42], en donde el huésped (Li o cobaltoceno) transfiere electrones a la fase anfitriona durante el proceso de intercalación. De esta forma, los iones metálicos de la fase laminar (en este caso Ni^{II}) no migran de la lámina, sino que permanecen coordinados con los ligandos tiofosfato ($P_2S_4^{4-}$) en la red laminar. Por lo tanto, no se generan vacancias en las láminas del sistema. En el caso de la intercalación de Li en la fase de $NiPS_3$, se utiliza n-butillitio como reactivo de Li. La reacción se muestra en la siguiente Ecuación 2:



Ecuación 2

1.2.2. Intercalación electroquímica

Es una reacción de intercalación redox, en la cual se utiliza una celda electroquímica para llevar a cabo la reacción, y la fase sólida de MPS_3 cumple el

rol de actuar como cátodo en la celda. Un ejemplo de este tipo de intercalación es la informada por Foot y col. [43], en donde se intercala Li en la fase de NiPS₃ utilizando una celda electroquímica. En la figura 5 se muestra la celda electroquímica utilizada por los autores. Se observa que el cátodo corresponde a la fase NiPS₃, y el valor de x, que es la cantidad de litio insertado, puede ser estimado a partir de la cantidad de carga que fluye en el circuito durante el tiempo de la reacción electroquímica [43].

Los compuestos obtenidos por este método son potencialmente aplicables como dispositivos en el uso de baterías [44].

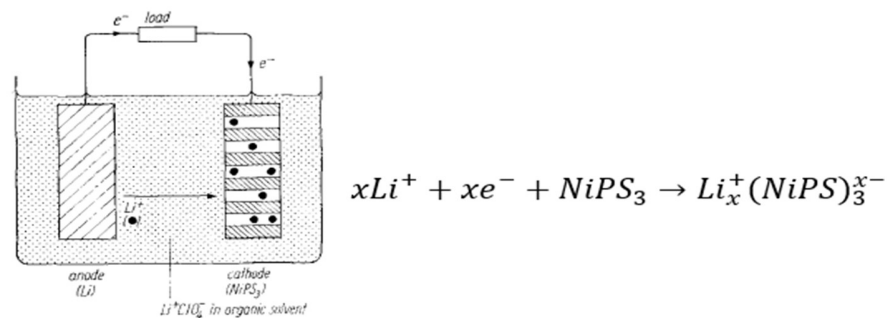
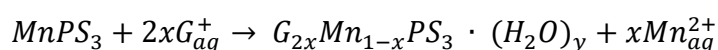


Figura 5: Celda electroquímica para la obtención del intercalado Li_xNiPS₃, y ecuación de la reacción electroquímica.

1.2.3. Intercalación por intercambio de iones o transferencia iónica

Uno de los primeros trabajos publicados de este método ha sido la intercalación de cationes monovalentes en sistemas MPS₃, descrita en 1980 por Clement y col. [31]. Los autores realizaron la intercalación de iones potasio en la fase laminar de MnPS₃, mezclando una solución acuosa de KCl con la fase laminar MnPS₃, bajo constante agitación a temperatura ambiente. En el trabajo se observó que iones K⁺ solvatados ingresaron a la interlámina de la fase. Al

ocurrir ello, se genera una migración de iones Mn^{II} de la lámina con el fin de neutralizar las cargas ingresadas en el sistema. La migración de iones Mn^{II} genera vacancias en las láminas; tales vacancias son huecos octaédricos vacíos de los centros de Mn^{II} que migraron durante la reacción. En este proceso de intercalación se produce una micro disolución de la fase en un medio altamente solvatado. Se ha estimado que los iones Mn^{II} poseen un enlace M-S de mayor carácter iónico en comparación con otros centros metálicos como Ni, Fe, Co [45]. Por lo tanto, el ion Mn^{II} tiene más probabilidad de migrar de la fase laminar durante la reacción por intercambio catiónico o transferencia iónica, dando lugar a que la fase $MnPS_3$ sea una interesante alternativa para introducir especies químicas catiónicas a estos sistemas laminares. (La ecuación general de la reacción se muestra en la Ecuación 3). Lo interesante de utilizar el método por intercambio catiónico es que no hay transferencia de electrones como en otros métodos de intercalación mencionados, sino que al introducir la especie huésped catiónica se generan vacancias en la lámina para mantener la electroneutralidad en el sistema.



Ecuación 3

Un trabajo informado por Evans y colaboradores muestra un estudio detallado, utilizando la técnica por difracción de neutrones, de cómo se distribuyen las vacancias generadas en la fase laminar de $MnPS_3$ intercalada con cationes monovalentes tetrametilamonio $N(CH_3)_4^+$ o cationes cobaltoceno $Co(\eta-C_5H_5)^+$. En base de los resultados obtenidos, los autores describieron que las vacancias no se distribuyen al azar, sino que tienen un orden específico. En la figura 6 se muestra cómo es la distribución de las vacancias en el compuesto intercalado con iones de tetrametilamonio.

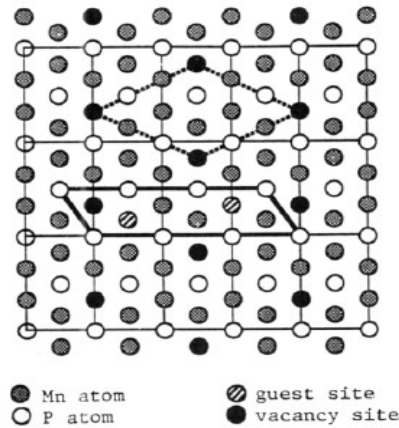


Figura 6: Esquema de la distribución de vacancias de la fase de MnPS₃ intercalada con iones monovalentes. Los círculos negros son las vacancias, los círculos gris oscuros son los centros de Mn^{II}, los círculos blancos son átomos de P y los círculos achurados son los sitios posibles que ocupan las especies huéspedes.

El orden de las vacancias es importante en términos de la estructura magnética de estos materiales. En la fase de MnPS₃, los centros de Mn se acoplan antiferromagnéticamente con un centro metálico vecino de la red laminar. Sin embargo, en la fase intercalada con iones monovalentes, el comportamiento magnético cambia, debido a la presencia de vacancias en la lámina. La ausencia de algunos centros magnéticos de Mn^{II} en el compuesto intercalado, que corresponde a las vacancias, deja espacios de “spin up” o “spin down” libres lo que conlleva a que se rompa el acoplamiento antiferromagnético en la red, manifestándose una interacción ferromagnética a bajas temperaturas, llamada “magnetización espontánea” [46].

La intercalación de iones potasio en la fase de MnPS₃ da como resultado al llamado “precursor de potasio”, K_{0,4}Mn_{0,8}PS₃ • H₂O, con una distancia interlaminar de 9,4 Å; distancia mayor que la observada en la fase prístina de MnPS₃ (6,5Å). Esto se debe a que se encuentran iones K⁺ solvatados en la interlámina de la

fase. La interacción de los iones K^+ con las láminas de la fase es débil, lo cual da lugar a que se puedan realizar futuras reacciones de intercalación a partir de esta fase precursora de potasio. De esta manera, se ha logrado intercalar especies con mayor tamaño como, por ejemplo, complejos macrocíclicos [33], polímeros [47–49], o su uso en aplicaciones de remediación de aguas como absorbente de metales pesados [50] (figura 7).

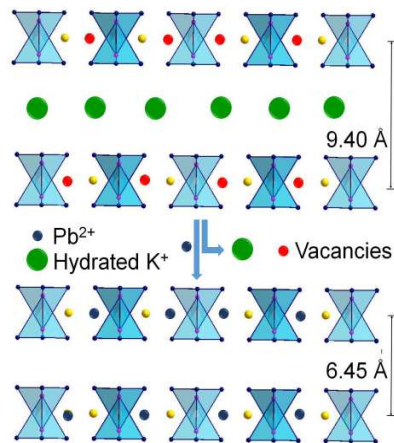


Figura 7: Esquema del proceso de absorción de iones Pb^{2+} por la fase $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$. Las esferas verdes son iones potasio solvatados, las esferas azules son los iones Pb^{2+} absorbidos, las esferas amarillas son los iones Mn^{II} , las esferas violetas son los átomos de fósforo, las esferas azul oscuro son los átomos de azufre y las esferas rojas son las vacancias del precursor de potasio

El trabajo informado por Rathore y col. en el año 2017 muestra un estudio que trata sobre la utilización del precursor de potasio $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ como agente absorbente de metales pesados como el Pb^{2+} en aguas residuales. Lo interesante del estudio es que los iones de Pb^{2+} que se absorben en la fase, se insertan en las vacancias de las láminas del precursor, coordinando en los huecos octaédricos libres disponibles en la fase. La obtención de este tipo de materiales es de gran relevancia dentro de la rama de química aplicada, lo cual convierte a

los tiofosfatos de metales de transición en materiales de gran interés para el estudio de sus propiedades estructurales, físicas y químicas [50].

1.2.4. Intercalación por exfoliación

Este método de intercalación consiste en que una fase laminar logra expandirse sobre el máximo de su distancia interlaminar para formar láminas independientes. La exfoliación generalmente se realiza en un medio altamente solvatado, donde las especies huéspedes se suspenden en el medio de reacción. De esta manera, una vez en contacto con las especies huésped, las láminas del anfitrión se vuelven a apilar formando el composito final. Este método se utiliza generalmente para introducir especies de gran volumen como polímeros o complejos macrocíclicos. En un trabajo informado por Yang y col. [51] se realizó la intercalación, mediante exfoliación, de diversos polímeros en la fase laminar de CdPS_3 . Se pudo corroborar mediante difracción de rayos X que las monocapas eran reapiladas durante la reacción hasta obtener el composito final.

1.3. Fases heteronucleares.

Hasta el momento se han descrito fases MPS_3 homonucleares y sus características estructurales. Sin embargo, también ha sido posible obtener fases $\text{M}'\text{MPS}_3$ con dos o más centros metálicos conformados en la red laminar. Fases bimetálicas, con centros metálicos con el mismo estado de oxidación son uno de los sistemas que han sido estudiados en los últimos años. En términos generales, existen diversos estudios de fases bimetálicas de sistemas $\text{M}'\text{MPS}_3$, cuyo principal método de síntesis es mediante el método cerámico [52–56]. A través de este método se han obtenido fases bimetálicas con centros metálicos distribuidos al azar, o en algunos casos formando agrupaciones o clusters de centros metálicos [52]. Por ejemplo, en un trabajo informado por Goossens y col. [52] se

realizó un estudio teórico para determinar la distribución de los centros metálicos de la fase bimetálica de $\text{Ni}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{PS}_3$. Los estudios indicaron que en la fase bimetálica investigada se presentan aglomeraciones de centros de Ni^{II} y Mg^{II} en la red laminar, es decir, la formación de clusters de al menos 10-30 átomos del metal minoritario (Mg^{II}). En la figura 8 se muestra un esquema propuesto por los autores de la distribución de centros metálicos de la fase $\text{Ni}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{PS}_3$.

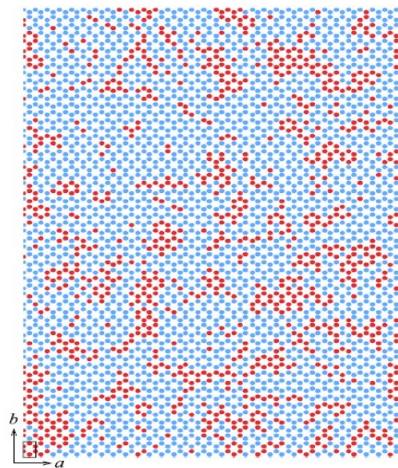


Figura 8: Esquema de agrupamiento o clusters de las especies metálicas de Mg^{II} (círculos rojos) y Ni^{II} (círculos celestes) que conforman la fase bimetálica de $\text{Ni}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{PS}_3$ en el plano ab . Una celda unitaria se encuentra demarcada en el rectángulo negro a un costado de la imagen ^[49].

Un trabajo de Leáustic y col. informa ^[53], que los autores realizaron la síntesis y estudio de propiedades magnéticas de fases bimetálicas de $\text{Fe}_x\text{Cd}_{1-x}\text{PS}_3$ ($x= 0,1-0,8$). De acuerdo con los estudios mediante difracción de rayos X de polvo, se describen las fases bimetálicas estudiadas que cristalizan en una celda cristalina con geometría monoclinica, y con un grupo espacial C2/m . Al agregar una mayor cantidad de hierro los parámetros de celda varían solo levemente, lo que conduce a inferir que las fases bimetálicas sintetizadas mantienen el mismo orden cristalográfico que las fases prístinas independientes (CdPS_3) (FePS_3)

(tablas 1 y 2). Otros trabajos de fases bimetálicas informan el estudio de propiedades ferroeléctricas en fases bimetálicas de $\text{Sn}_y\text{Pb}_{1-y}\text{PS}_3$ [54], o el cambio de propiedades magnéticas de fases bimetálicas al sustituir un ion metálico paramagnético de Mn^{II} por iones metálicos diamagnéticos de Zn^{II} para formar fases bimetálicas magnéticamente diluidas de $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PS}_3$ ($x=0-0,45$) [55]. De los estudios realizados en fases bimetálicas en estos últimos años, sólo se han presentado fases bimetálicas cuya distribución de los centros metálicos en las láminas de la fase es al azar o en pequeños clusters o aglomeraciones arbitrarias de éstos mismos.

Tabla 2: Parámetros de celda de fases bimetálicas $\text{Fe}_x\text{Cd}_{1-x}\text{PS}_3$ ($x=0,1-0,8$) para distintas estequiometrías de los iones Fe^{II} y Cd^{II} [53].

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β, deg
0	6,218	10,763	6,867	107,58
0,1	6,197	10,726	6,855	107,36
0,2	6,175	10,684	6,848	107,32
0,35	6,125	10,621	6,823	107,30
0,5	6,073	10,487	6,805	107,28
0,8	6,004	10,393	6,765	107,22
1	5,947	10,300	6,722	107,16

Sin embargo, en el año 2015 se publicó una nueva alternativa para sintetizar fases bimetálicas cuyos centros metálicos siguen una distribución ordenada. Fuentealba y col. utilizaron un método de síntesis por intercambio catiónico, asistida con microondas, para obtener fases bimetálicas $\text{M}'_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$) [57]. El método consiste en utilizar la fase precursora de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como reactante inicial. La fase precursora de potasio se mezcla con una solución del nitrato del metal secundario ($\text{M}'(\text{NO}_3)_2$) en metanol, la cual luego se somete a una reacción asistida por radiación de microondas (por un período de 6 min.), para lograr el intercambio catiónico entre los iones potasio de la interlámina de la fase precursora, con los iones

secundarios M' provenientes del nitrato del metal M'. Debido a que el radio iónico de los centros secundarios M' es similar o menor que el de los iones Mn^{II} ($Ni^{II} = 83$ pm; $Co^{II} = 89$ pm, $Cu^{II} = 87$ pm, $Zn^{II} = 88$ pm) se produce una completa inserción de los centros metálicos secundarios M' en las vacancias de las láminas del precursor de potasio. De acuerdo con el trabajo informado por Evans y col. ^[32] descrito anteriormente, sobre el hecho de que las vacancias del precursor de potasio se encontrarían distribuidas en un orden específico, Fuentealba y col. postularon que las fases bimetálicas obtenidas también siguen una distribución ordenada de sus centros metálicos, ocupando los iones metálicos secundarios el mismo orden que las vacancias del precursor utilizado (figura 9). El hecho de obtener sistemas ordenados genera gran interés en el estudio de propiedades magnéticas de estos materiales, que traerían resultados totalmente distintos a los descritos para las fases bimetálicas sintetizadas por el método cerámico.

El método de síntesis por intercambio catiónico asistida por microondas es una alternativa viable y económica en cuanto al uso de reactantes, y tiempos de reacción mínimos en comparación con el método de síntesis cerámica, la cual es una técnica que utiliza largos tiempos de reacción, semanas incluso meses, para lograr productos bimetálicos. Es por ello, que esta técnica fue utilizada en este trabajo de tesis para la obtención de fases bimetálicas, con el fin de estudiar las propiedades físicas y estructurales de las mismas.

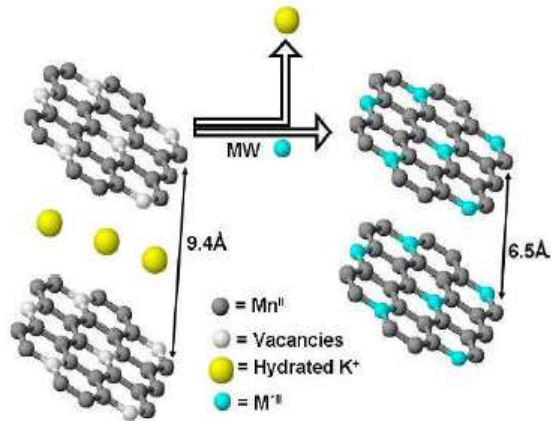


Figura 9: Esquema general de síntesis por intercambio catiónico asistida con microondas de las fases bimetalicas $M'_{0,2}Mn_{0,8}PS_3 \cdot 0,25 H_2O$ ($M'' = Cu, Ni, Co, Zn$).

1.4. Propiedades Físicas

1.4.1. Estructura electrónica y propiedades ópticas de las fases MPS_3

Los materiales del tipo MPS_3 se caracterizan por ser materiales semiconductores [17]. La capacidad semiconductor del material está relacionada con la teoría de bandas, que explica que en un material extendido la estructura electrónica está definida por bandas de energía. Las bandas de energía corresponden al solapamiento de múltiples orbitales atómicos del material que al estar en un nivel de energía similar entre sí forman un continuo de orbitales. Los orbitales enlazantes conforman la banda de valencia del material y la banda de conducción está formada por los orbitales antienlazantes vacíos del sistema laminar. En muchos casos existe una brecha de energía entre la banda de valencia y de conducción, brecha la cual puede variar según la composición y naturaleza de los elementos que constituyen al sistema extendido. De acuerdo con lo anteriormente definido, las propiedades electrónicas se describen por la diferencia en energía entre la banda de valencia y la de conducción del material ("Band GAP"). Mientras mayor sea esta brecha, el

material se vuelve aislante, de lo contrario, mientras menor sea el “band GAP” el material se vuelve mejor conductor. En literatura se ha encontrado que los materiales que presentan una energía de “Band GAP” entre 0-4 eV se clasifican como semiconductores, mientras que los materiales aislantes presentan una energía de “Band GAP” mayor a 4 eV, y los conductores no presentan “Band GAP” [58]. En la figura 10 se observa un esquema que muestra cuando un material es conductor, semiconductor o aislante:

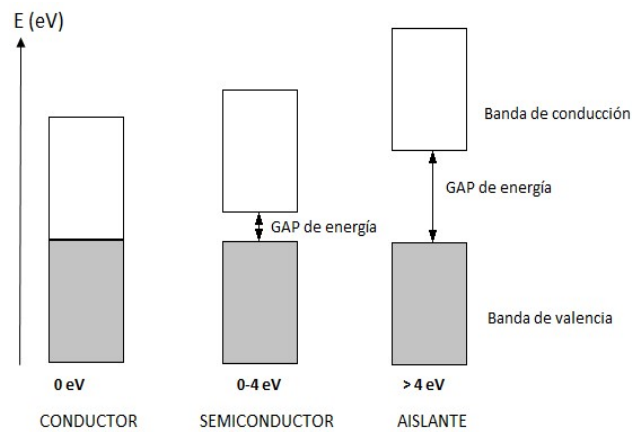


Figura 10: Esquema de bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y/o aislantes.

En un trabajo informado por Grasso y col., ellos describieron a través de estudios teóricos la estructura electrónica de materiales MnPS_3 [59]. En el estudio, los autores consideraron que el enlace Mn-S (metal-azufre) es de carácter iónico para poder definir la estructura electrónica de estos sistemas laminares. En la figura 11 se muestra un esquema de bandas electrónicas de la fase de MnPS_3 . En el esquema se define que la banda de valencia está conformada por los orbitales de valencia de los átomos de azufre y fósforo, y los orbitales de valencia del enlace P-P, mientras que la banda de conducción está conformada por los orbitales antienlazantes vacíos del átomo de azufre y el enlace P-P del material. Los orbitales d del metal se

encuentran en energías intermedias entre la banda de valencia y de conducción del sistema. La transición que se relaciona en el “Band GAP”, o también denominado el borde de absorción del sistema laminar, está definida como la transición que va desde los orbitales de valencia del enlace P-P hacia los orbitales antienlazantes vacíos de los átomos de azufre del material.

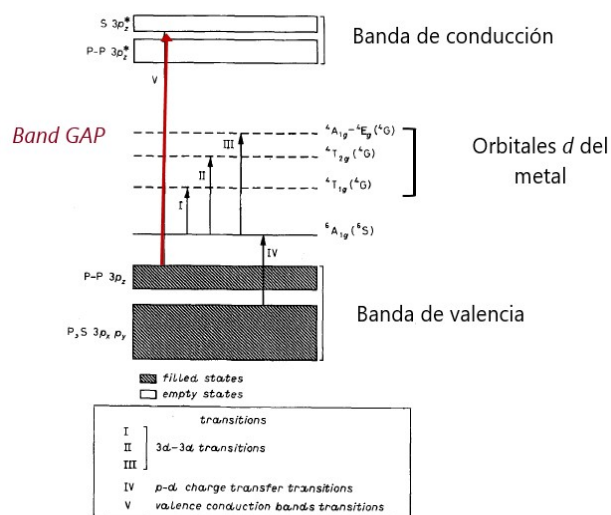


Figura 11: Esquema de bandas electrónicas de la fase MnPS₃ descrita por Grasso y col. Las transiciones I, II y III corresponden a las transiciones *d-d* del metal, la transición IV corresponde a la transferencia de carga desde el azufre al Mn^{II}, y la transición V corresponde a la brecha de energía (“Band GAP”) del material (flecha roja) [59].

Otros estudios sobre estructura de bandas de los materiales MPS₃ describen cómo es la influencia del metal en las propiedades ópticas de la fase. Por ejemplo, Brec y col. construyeron esquemas de las bandas electrónicas de las fases de NiPS₃ y MnPS₃, a través de cálculos teóricos utilizando el método de Hückel [17]. En el método de cálculo se consideró el grado de ionicidad del enlace M-S dependiendo de la naturaleza del metal estudiado. Los esquemas de bandas

electrónicas de ambas fases NiPS₃ y MnPS₃ se observan en la figura 12, los cuales representan las bandas de valencia y orbitales *d* del metal. La banda A corresponden a los orbitales de valencia del ligando tiosulfato P₂S₆⁴⁻, y las bandas B y C corresponden a las bandas *t*_{2g} y *e*_g de los orbitales *d* del metal respectivamente. La característica más importante que resalta este trabajo es que el valor del “Band GAP” variará según la naturaleza del metal que constituye la fase, y por lo tanto, del carácter iónico del enlace entre el metal y átomos de azufre M-S. Mientras más grado de covalencia tenga el enlace M-S, mayor contribución tendrá el metal en la estructura electrónica de la fase. Es decir, el valor de “Band Gap” de la fase variará según el grado de ionicidad del enlace que haya entre M-S. En la figura 13 se muestra una gráfica que correlaciona el grado de ionicidad del enlace M-S con los valores de “Band GAP” o borde de absorción de la fase laminar. Según lo que se observa en los esquemas que se muestran en la figura 12 se manifiesta claramente que es el Ni^{II} el que presenta una mayor contribución en la banda de valencia, en comparación con los iones Mn^{II} de la fase MnPS₃ de las estructuras de bandas descritas. Por consiguiente, se infiere que debido a que los iones Mn^{II} forman un enlace Mn-S con mayor carácter iónico en comparación con el enlace Ni-S, la contribución del metal Mn^{II} será menor, lo que se ve reflejado en que el borde de la absorción de la fase de MnPS₃ es evidentemente mayor que el de la fase NiPS₃.

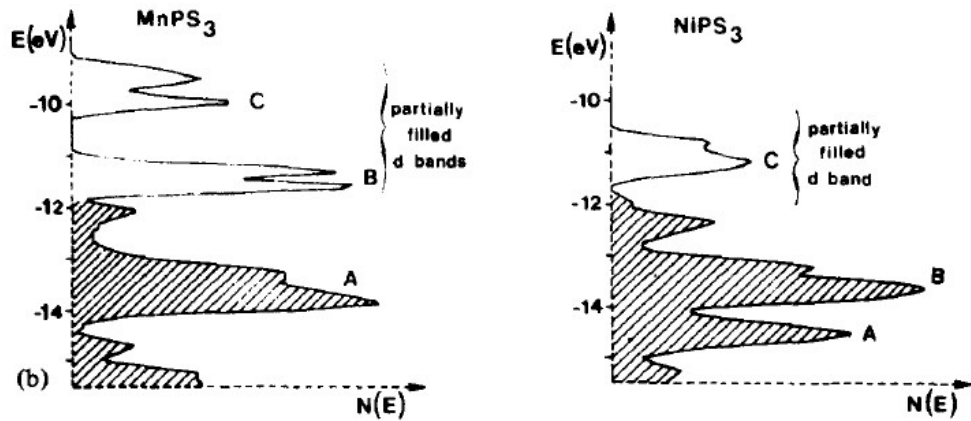


Figura 12: Esquema de bandas electrónicas de la fase MnPS_3 y NiPS_3 . La banda A corresponde a los orbitales de valencia del ligando $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ y las bandas B y C corresponden a las bandas t_{2g} y e_g de los orbitales d del metal respectivamente ^[17].

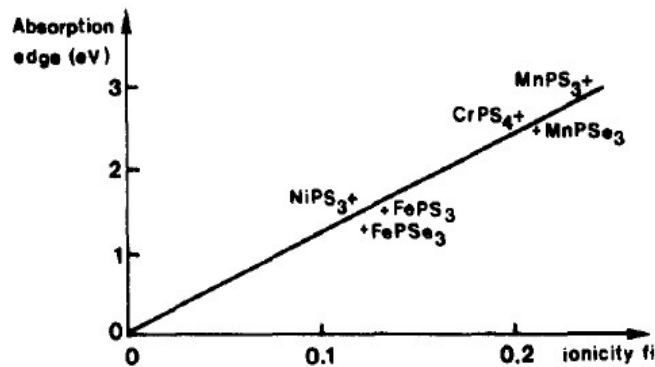


Figura 13: Borde de absorción (en eV) versus la ionicidad del enlace M-S ó M-Se de algunos tiofosfatos/selenofosfatos de metales de transición MPX_3 .^[17]

Los valores de “Band GAP” de las fases MPS_3 varían entre 1,3 y 3,5 eV, donde la fase de MnPS_3 y NiPS_3 muestran valores de band gap de 3,0 eV y 1,6 eV respectivamente (tabla 3). Se ha informado que los tiofosfatos de metales de transición MPS_3 tienen un gran potencial en el área de optoelectrónica, debido a

que tienen una amplia gama de valores de “Band GAP” intermedios (1,3-3,5 eV), en comparación con los dicalcogenuros de metales de transición MX_2 , que tienen valores de “Band GAP” más limitados (“Band GAP” < 2 eV).

Tabla 3: Valores de “Band GAP” en eV de las fases laminares MPS_3 [38].

Fases	Band Gap
FePS ₃ (ICSD 61392)	1,5 eV
MnPS ₃ (ICSD 61391)	3,0 eV
NiPS ₃ (ICSD 61395)	1,6 eV
CdPS ₃ (ICSD 61393)	3,5 eV
ZnPS ₃ (ICSD 79557)	3,4 eV

Además, los materiales MPS_3 presentan una menor energía de interacción interlaminar que el grafito, lo cual permite que las láminas de estos sistemas MPS_3 sean fáciles de separar o exfoliar para la manufacturación de dispositivos electrónicos [38].

1.4.2. Propiedades magnéticas de materiales MPS_3

Las propiedades magnéticas de las fases laminares MPS_3 han sido un tema de gran interés en los últimos años. Como se había mencionado anteriormente, los metales de transición del sistema MPS_3 se distribuyen de forma hexagonal tipo panal de abeja en el plano ab de la red laminar. Esta estructura ordenada da lugar a diferentes comportamientos magnéticos, dependiendo de la naturaleza del metal y de su carácter anisotrópico.

Las fases MPS_3 se caracterizan por presentar un comportamiento antiferromagnético global [60]. Los sistemas laminares más estudiados son las fases $FePS_3$, $MnPS_3$ y $NiPS_3$. En la figura 14 se muestra la estructura magnética de las fases $FePS_3$, $MnPS_3$ y $NiPS_3$ respectivamente. Para la fase de $MnPS_3$, los iones Mn^{II} se encuentran en un estado de alto espín ($S=5/2$) dentro del sistema laminar, y son los únicos centros responsables de las propiedades magnéticas de la fase laminar. En la figura 14 b. se observa que cada centro de Mn^{II} interactúa antiferromagnéticamente con el ion Mn^{II} vecino más cercano. Los dipolos magnéticos Mn^{II} se encuentran alineados de forma perpendicular al plano de la lámina (plano ab) en dirección al eje de apilamiento o interacción interplanar c .

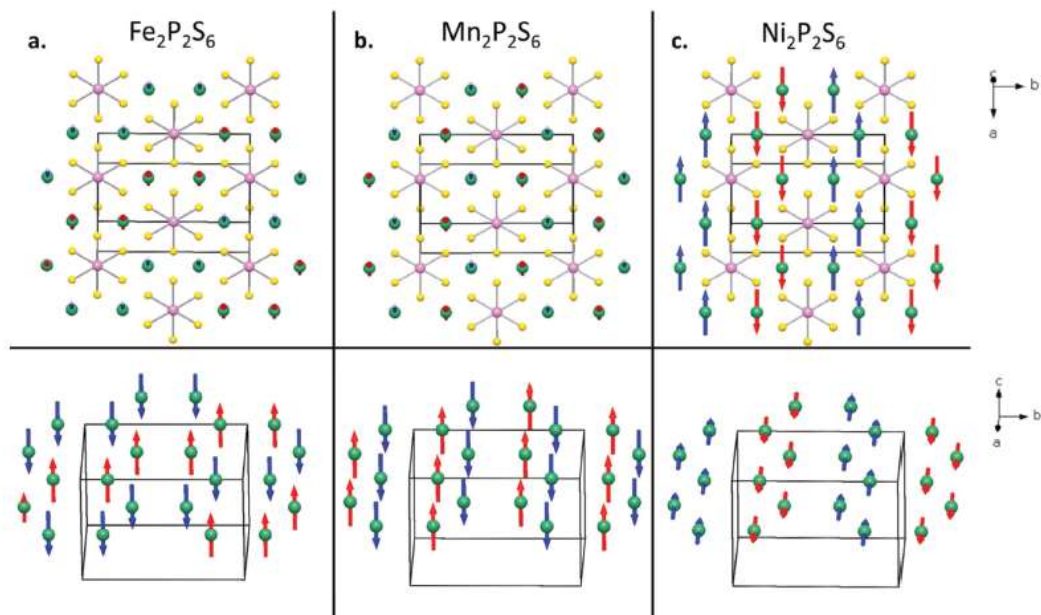


Figura 14: Estructuras magnéticas de las fases a) $FePS_3$, b) $MnPS_3$ y c) $NiPS_3$. En los paneles superiores, los átomos de fósforo están representados como esferas rosadas, los átomos de azufre como esferas amarillas y los centros metálicos como esferas verdes. Los paneles inferiores muestran el ordenamiento de los centros metálicos en el espacio de la celda cristalina tridimensional.

Se ha demostrado en un trabajo informado por Ressouche y col. que los dipolos magnéticos de la fase de MnPS_3 no se orientan completamente perpendicular al plano ab , sino que se encuentran inclinados en un ángulo de 8° respecto al eje c . Tal como se muestra en la figura 15 se comparan dos modelos para la orientación de los dipolos magnéticos de la fase MnPS_3 . En la figura 15 A) se muestra la orientación de los dipolos magnéticos perpendicular al plano ab , mientras que en la figura 15 B) se muestra un modelo considerando que los dipolos se orientan con un ángulo de inclinación de 8° respecto al eje c , siendo la estructura B la que mejor se ajusta a lo observado experimentalmente ^[61]. Por otra parte, cada centro de Mn^{II} se acopla ferromagnéticamente con el vecino interplanar de Mn^{II} más cercano, es decir, hay una interacción ferromagnética interplanar en el sistema laminar. Sin embargo, esta interacción ferromagnética es considerablemente más débil que las interacciones antiferromagnéticas intraplanares previamente descritas ^[62].

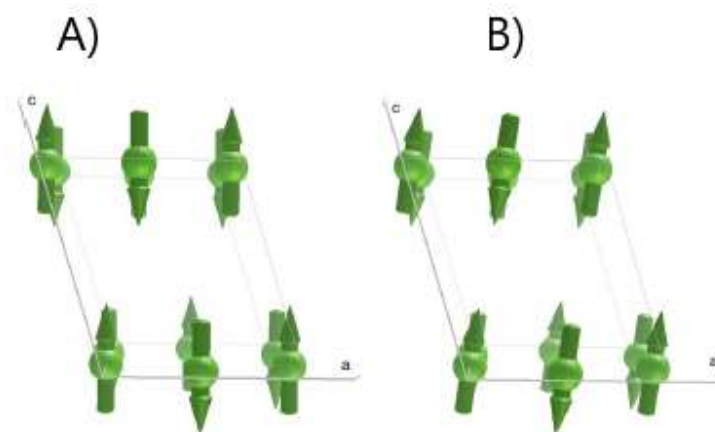


Figura 15: Arreglos magnéticos usados en cálculos por Ressouche y col. para la fase de MnPS_3 . El modelo A) considera una orientación perpendicular al plano ab con momentos de spin de Mn^{II} orientados en dirección al eje c , y el modelo B) considera una orientación perpendicular al plano ab con momentos de spin inclinados en 8° respecto al eje c ^[61].

Tal como se mencionó, el “spin canting” es una inclinación de los espines bajo un campo magnético externo aplicado. En este caso, los dipolos magnéticos de los iones vecinos de Mn^{II} no se encuentran totalmente orientados en forma paralela al campo magnético externo, sino que se encuentran levemente inclinados, generando un momento magnético neto diferente a cero. En la figura 16 se muestra un esquema general de cómo se orientan los dipolos magnéticos cuando se produce un fenómeno de “spin canting”. Por consiguiente, la intercalación de especies químicas en el sistema laminar $MnPS_3$ modificará notablemente las propiedades magnéticas del material, debido a que se rompe la simetría en el sistema, provocando interacciones propias de un modelo anisotrópico, con spines no equivalentes explicado por Dzyaloshinsky-Moriya.^[63]

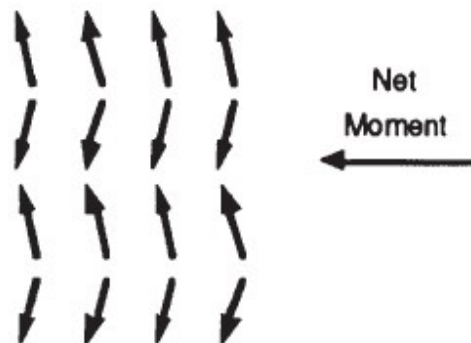


Figura 16: Esquema que representa la orientación de dipolos magnéticos frente a un fenómeno de “spin canting”, dando como resultante un momento magnético neto distinto de cero ^[64].

En cuanto a la fase de $NiPS_3$ se observa una estructura magnética distinta a la fase de $MnPS_3$ (figura 14). En este caso, en la fase de $NiPS_3$ los momentos de spín se encuentran orientados paralelos al plano ab de la lámina. La estructura magnética de la fase $NiPS_3$ se describe como un acoplamiento magnético en forma de zigzag. Tres centros de Ni^{II} vecinos se acoplan ferromagnéticamente entre sí y a su vez estos tres centros de Ni^{II} se acoplan antiferromagnéticamente

con otros tres centros de Ni^{II} vecinos dentro de la red hexagonal, conformando en forma global un comportamiento antiferromagnético en la fase. Para la fase FePS_3 , se observa un comportamiento antiferromagnético global en la fase, con un acoplamiento de forma de zigzag similar a la fase de NiPS_3 , con la diferencia de que la orientación de los momentos de spin se encuentra perpendicular al plano ab de la lámina. La fase de MnPS_3 y la fase NiPS_3 presentan una temperatura de Neél de 78 K y 155 K respectivamente [17]. A través de estudios teóricos se ha concluido que las propiedades antiferromagnéticas de la fase de MnPS_3 pueden ser descritas mediante el modelo de Hamiltoniano de Heisenberg [64] y la fase de NiPS_3 mediante el modelo de “quasi-two antiferromagnet” [65]. Por susceptibilidad magnética se ha podido observar el comportamiento antiferromagnético global de las fases laminares MPS_3 . Por ejemplo, para MnPS_3 (figura 17 A) se observa que la fase sigue un comportamiento magnético tipo Curie-Weiss, cuya constante de Weiss es de -250 K; valor negativo típico de sistemas con interacciones antiferromagnéticas.

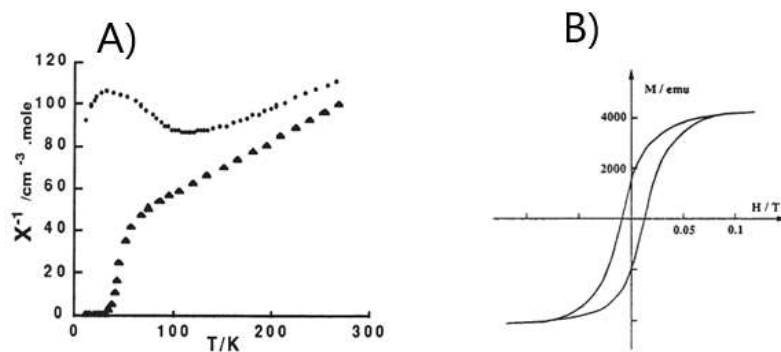


Figura 17: A) Curva de susceptibilidad recíproca χ_M^{-1} vs T (K) para la fase MnPS_3 (\bullet) y para el intercalado de la fase MnPS_3 con iones de cobaltoceno: $\text{Mn}_{0.83}\text{PS}_3(\text{CoCp}_2)_{0.34}(\text{H}_2\text{O})_{0.3}$ (\blacktriangle). B) Curva de magnetización en función del campo magnético externo (H) del compuesto $\text{Mn}_{0.83}\text{PS}_3(\text{CoCp}_2)_{0.34}(\text{H}_2\text{O})_{0.3}$ a 4,2 K.

En la figura 17 A) se muestran las curvas de susceptibilidad recíproca de la fase de MnPS_3 (círculos negros) y de un compuesto intercalado con cobaltoceno (triángulos negros). Se observa que la fase prístina de MnPS_3 tiene un comportamiento antiferromagnético global, mientras que el intercalado muestra un comportamiento distinto; el compuesto intercalado es antiferromagnético hasta los 75K, sin embargo, bajo esa temperatura se produce un aumento de la magnetización del compuesto, lo cual se denomina magnetización espontánea (figura 17 A)). En este trabajo, informado por Clement y col., los autores describen que la magnetización espontánea observada puede estar relacionada con la presencia de vacancias, con lo cual se rompe el acoplamiento antiferromagnético en la fase ^[64]. En la figura 17 B) se observa que la magnetización en función del campo aumenta rápidamente con el incremento del campo magnético externo, y luego se llega a una saturación. Llegando a la saturación se describe un ciclo de histéresis propio de materiales ferromagnéticos. Sin embargo, se llega a un máximo de magnetización de 4000 emu por mol de Mn^{II} , lo cual corresponde sólo a un 15% de los centros de Mn^{II} presentes en la fase, lo cual indicaría que solo una fracción de centros de Mn^{II} en el sistema estarían participando de una magnetización espontánea a bajas temperaturas. Tal comportamiento estaría influenciado por un número determinado de vacancias en el sistema.

Similar comportamiento magnético se ha visto para la fase precursora de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En estudios mediante susceptibilidad magnética se ha informado que, a bajas temperaturas, cercanas a 15 K, la fase presenta una magnetización espontánea, lo cual se atribuye a la presencia de vacancias en las láminas de la fase (figura 18). En este caso cuando se sintetiza la fase precursora de potasio, ocurre un intercambio catiónico entre los iones potasio que ingresan a la interlámina de la fase, por iones divalentes de Mn^{II} que migran de la fase con el fin de neutralizar las cargas en el sistema. Se ha estimado que alrededor de un 20% de iones Mn^{II} migran de la fase, formándose vacancias. ^[17]. Las

vacancias en este caso, como se mencionó anteriormente [32], se distribuyen en un orden específico. Cada vacancia se encuentra rodeada por tres centros metálicos de Mn^{II} cuyos dipolos magnéticos se encuentran orientados de forma paralela entre sí. De acuerdo con esto, se espera que, en una fracción de la fase precursora de potasio, se produzca una magnetización espontánea, tal como se muestra esquematizado en la figura 18 B). En la figura 18 A), la gráfica $\chi_M T$ vs T muestra la magnetización espontánea observable a 15 K aproximadamente [66], y en la figura 18 B) se ve claramente cuál es el entorno de una vacancia (dipolos magnéticos de Mn^{II} , flechas rojas) los cuales se orientan de una forma paralela entre sí, característico de un comportamiento ferromagnético.

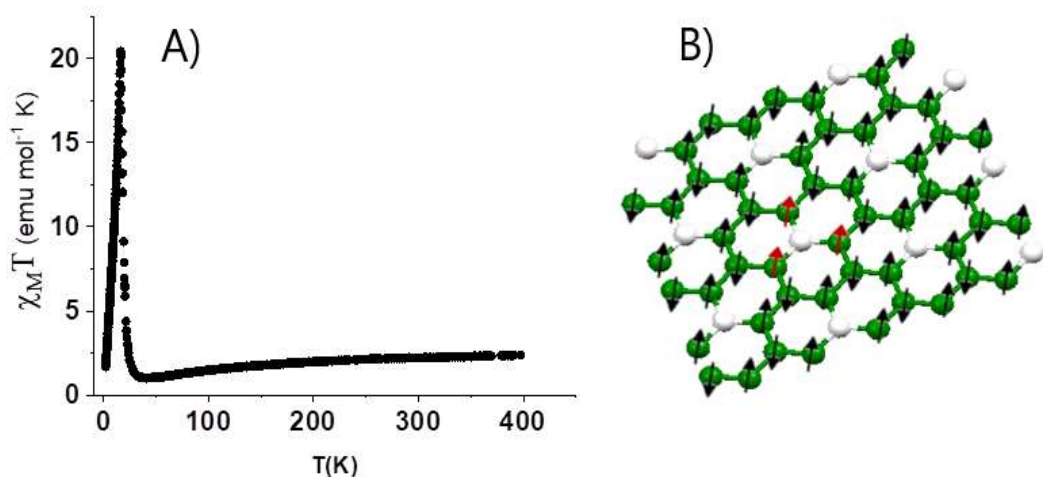


Figura 18: A) Curva $\chi_M T$ vs T de la fase precursora de potasio $K_{0.4}Mn_{0.8}PS_3 \cdot H_2O$, B) Arreglo de distribución de vacancias en la fase precursora de potasio (esferas blancas) y orientación de dipolos magnéticos de iones Mn^{II} (flechas negras). Los iones Mn^{II} son las esferas verdes y las flechas rojas los dipolos magnéticos orientados en forma paralela de los iones Mn^{II} vecinos a una vacancia.

Por otra parte, se ha estudiado otro fenómeno que puede presentarse en el comportamiento magnético de la fase prístina de $MnPS_3$. Un estudio, informado

por Gossens y col., muestra que es posible que haya una transición de fase en la cual existe un cambio de orientación de dipolos magnéticos (“spin flop”). Bajo un campo magnético externo perpendicular al plano ab de la fase, los dipolos magnéticos que se encuentran orientados de forma antiparalela entre sí, pero perpendiculares al plano ab , tienden a orientarse de una forma paralela al plano ab , es decir, los dipolos magnéticos se orientan sobre el plano ab , manteniendo la orientación antiparalela entre ellos. Aumentando el campo se puede llegar a la situación extrema en que los dipolos magnéticos vuelvan a ser paralelos al campo magnético, pero orientados en forma paralela entre sí. En la figura 19 se muestra cómo los dipolos magnéticos de una fase antiferromagnética se reorientan bajo un campo magnético externo de manera que los dipolos magnéticos quedan en una orientación colineal con el plano ab de la fase.

En el trabajo informado por Gossens ^[67], se hizo un estudio experimental de susceptibilidad magnética para la fase $MnPS_3$, para calcular el campo magnético donde ocurre la transición “spin flop”, H_{sf} (figura 20). A través de las curvas de magnetización en función del campo magnético, utilizando la primera derivada de la magnetización en función del campo magnético a distintas temperaturas, fue posible calcular el valor de H_{sf} . Para ello se realizó una extrapolación hasta 0 K en la gráfica de los máximos de la primera derivada de las curvas de magnetización versus temperatura. En el estudio se informó que el campo de “spin flop” para $MnPS_3$ es de 47 kOe. Para explicar esta transición Gossens utilizó el modelo de Pich y Shwabl ^[68]. En este modelo se asume que a medida que se va aumentando el campo magnético, los dipolos rotan gradualmente en dirección al plano ab hasta llegar a un campo crítico o campo de “spin flop”, en el cual los dipolos magnéticos se orientan completamente sobre el plano ab de la fase (figura 19).

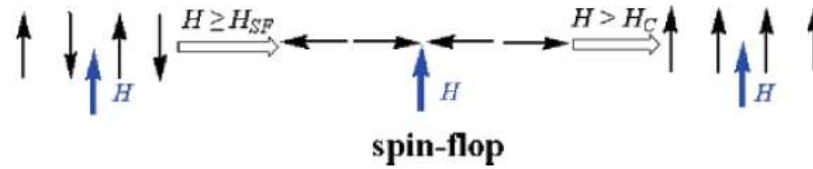


Figura 19: Esquematación de la orientación de los dipolos magnéticos de un sistema antiferromagnético cuando ocurre la transición de “spin flop”.

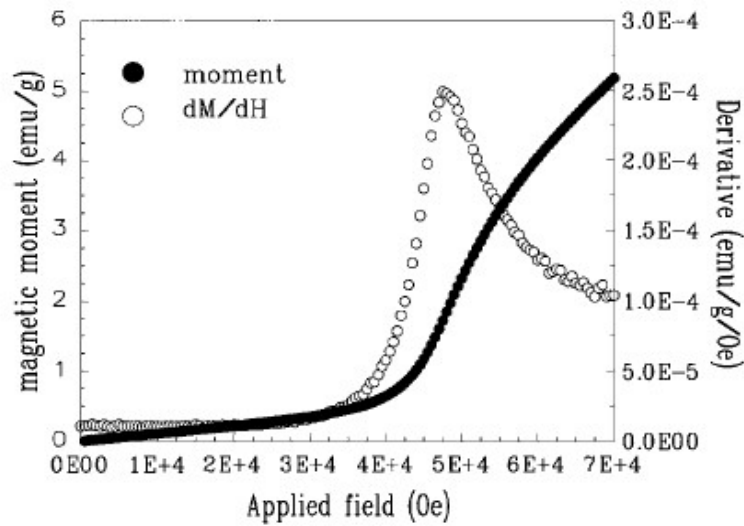


Figura 20: Curva de magnetización en función del campo aplicado (círculos negros) y curva de la primera derivada de la magnetización en función del campo magnético externo aplicado (círculos blancos) a una temperatura de 5K ^[67].

En otros trabajos, se ha informado valores de campo magnético de “spin flop” para la fase de MnPS₃ de 38 kOe y 45 kOe respectivamente ^[69,70]. De acuerdo con lo descrito, cabe entender que bajo ciertas condiciones y dirección de las mediciones magnéticas de la fase de MnPS₃, se observará un comportamiento magnético diferente, característica propia de sistemas anisotrópicos.

1.5. Estudios de conductividad de las fases MPS₃

En cuanto a las propiedades de conductividad de los materiales MPS₃, se ha informado cual es la conductividad eléctrica para la fase MnPS₃, utilizando diferentes técnicas para medirla. Por ejemplo, en un trabajo informado por Ichimura y col., estos realizaron un estudio de conductividad eléctrica de las fases NiPS₃, MnPS₃, ZnPS₃ y FePS₃ [71]. Las medidas fueron hechas sobre monocristales de las fases laminares, utilizando el método de dos terminales a voltaje constante. Los valores de conductividad obtenidos en este trabajo se muestran en la tabla 4. Se puede ver que las fases MnPS₃, NiPS₃ y ZnPS₃ presentan un valor de conductividad dentro del mismo orden de magnitud. Mientras que para la fase de FePS₃ se encontró que este material no estaba constituido solamente por iones de hierro divalentes, sino que eran fases laminares con valencia mixta de +2/+3, lo cual explica por qué en esta fase el valor de conductividad es mayor a las otras tres fases estudiadas (tabla 4). En el caso de las fases laminares con vanadio, en el trabajo se discute que estas fases también presentan valencia mixta (+2/+3) lo cual explicaría el motivo de que la conductividad de estas fases tenga valores más altos que las fases MnPS₃, NiPS₃ y ZnPS₃ e incluso que la fase FePS₃.

Tabla 4: Conductividad eléctrica de fases laminares MPS₃.

	Experimental (Scm ⁻¹)	
FePS ₃	~10 ⁻⁵ [71]	10 ⁻⁴ , 10 ⁻⁵ [72, 73]
VPS ₃	~10 ⁻² [71]	
V _{0,78} PS ₃	~10 ⁻³ [71]	10 ⁻¹ [74]
MnPS ₃	<10 ⁻⁹ [71]	~10 ⁻⁹ , 10 ⁻¹² [74, 75]
NiPS ₃	<10 ⁻⁹ [71]	<10 ⁻⁹ , 10 ⁻¹¹ [72, 73]
ZnPS ₃	<10 ⁻⁹ [71]	

Se aprecia en la tabla 4 que otros autores informan valores muy diferentes en comparación a los medidos e informados por Ichimura y col ^[71]; esto debido probablemente a las condiciones experimentales de cada trabajo.

En otros trabajos se ha informado valores similares de conductividad para la fase de MnPS₃ al utilizar una técnica distinta, como por ejemplo, la informada por Diaz y col., quienes utilizaron una celda de 4 puntas de electrodos de oro para medir conductividad eléctrica a monocristales de la fase MnPS₃. El valor de conductividad eléctrica a través de esta técnica fue de $2,2 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ ^[76]. En cuanto a la fase de NiPS₃, se han hecho diversos estudios respecto a sus propiedades electrónicas y de conductividad. Una de las particularidades de estos materiales que son materiales semiconductores de banda ancha, es decir, tienen un amplio rango de valores de GAP de energía que le da diversas probabilidades en el área de materiales electrónicos ^[77].

Al introducir una especie neutra o iónica en el material se pueden modificar las propiedades de conductividad del sistema. Un trabajo informado por Silipigni y col. informa un composito de la fase prístina de MnPS₃ intercalada con iones Li⁺ ^[78]. El proceso de intercalación fue realizado por exfoliación para ingresar los cationes solvatados de Li⁺ en la interlámina de la fase. Luego de un tratamiento en una cámara de vacío se lograron extraer las moléculas de agua de solvatación del compuesto. Mediante medidas de propiedades dieléctricas del material, utilizando un electrodo de oro, se realizó el estudio de la polarización de la carga en films del composito con iones Li⁺. La idea general del trabajo era saber si la movilidad de carga estaba dada por la polarización natural de carga intralaminar, o también estaba íntimamente influenciada por la movilidad iónica de los cationes Li⁺ presentes en el espacio interlaminar. Otro factor que se estudiaba era que al tener vacancias en la lámina del material se favorecería la movilidad de carga en el material. De acuerdo con los datos obtenidos, los autores describieron que la

conductividad eléctrica ac , dependiente de la frecuencia, muestra un comportamiento más cercano a mecanismos de movilidad de carga iónica. De acuerdo con el estudio existe a su vez un factor dependiente de la temperatura que describe el mecanismo de movilidad iónica llegando a la conclusión que, en este sistema intercalado la conductividad está dada por una movilidad de múltiples iones de Li^+ en el espacio interlaminar. Un esquema de este mecanismo de conducción de la carga se puede observar en la figura 21. Los círculos vacíos corresponderían a los espacios disponibles donde los iones de Li^+ pueden moverse [78].



Figura 21: Esquema de intercalación de iones Li^+ en la fase de MnPS_3 . Los círculos vacíos amarillos, existentes en ambas fases, corresponden a los huecos disponibles para la movilidad de los iones, los círculos rojos rellenos son los iones potasio y los círculos rellenos amarillos a los iones Li^+ .

Otro de los estudios de conductividad en estos compuestos es el correspondiente a la fase de NiPS_3 intercalada con iones Li^+ mediante un proceso de intercalación redox. Mediante este proceso de intercalación se obtienen fases laminares con estequiometrias del tipo Li_xNiPS_3 . En este caso los iones de Ni^{II} se reducen a Ni^0 en la fase laminar al momento de intercalar iones Li^+ . En base de diversos trabajos se ha demostrado que para que ocurra la intercalación no es necesario que haya una migración de centros metálicos de Ni^{II} para que se logre la intercalación de los iones de Li^+ . De acuerdo con esto, la fase obtenida mediante esta intercalación redox es una fase con una nueva estructura cristalina, lo que conlleva a que cambie la estructura electrónica de estos

materiales. Según los estudios a este sistema Li_xNiPS_3 se ha encontrado que estos materiales presentan una baja difusión iónica, lo que permite inferir que estos materiales son potencialmente útiles en el área de la electroquímica, como en el uso como cátodos para manufacturación de baterías de iones Li^+ [79–81].

De acuerdo con los antecedentes en cuanto a conductividad eléctrica de estos materiales, es importante mencionar que a medida que se modifica la composición química del material, ya sea introduciendo diferentes centros metálicos u otras especies es posible también modificar el comportamiento de conductividad eléctrica del material. Todo dependerá de la naturaleza del huésped introducido en el sistema laminar prístino.

Por lo tanto, modificar químicamente estos materiales abre un amplio campo de estudio de las propiedades físicas que estos sistemas pueden presentar. El estudio de estos materiales es de gran importancia para las futuras y/o potenciales aplicaciones tecnológicas a las que se puede llegar a realizar.

En este trabajo se realizó la modificación química del sistema laminar MnPS_3 con el fin de estudiar la influencia de estas modificaciones químicas en las propiedades físicas del material prístino. En este trabajo de tesis se estudiaron las propiedades ópticas, magnéticas y de conductividad eléctrica de nuevos materiales sintetizados a partir de la fase prístina de MnPS_3 .

2. Hipótesis y objetivos

2.1. Hipótesis

Intercalar especies iónicas monovalentes en el espacio interlaminar de las fases laminares laminares MPS_3 o $\text{M}'_x\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3$ producirá un cambio en las propiedades físicas de estos sistemas (ópticas, magnéticas o conductividad).

Modificar la composición de la fase, variando la cantidad del metal M' de las fases bimetálicas del tipo $\text{M}'_x\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3$ ($\text{M}' = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$), mediante la inserción de metal secundario M' en MnPS_3 , producirá cambios en las propiedades ópticas, magnéticas o de conductividad del sistema heterometálico. Tales cambios dependerán de la naturaleza del metal secundario insertado.

2.2. Objetivos

Como objetivo general en este trabajo de tesis doctoral, se pretende sintetizar compositos intercalados con especies iónicas en la fase MnPS_3 y en las fases bimetálicas del tipo $\text{M}'_x\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3$ ($\text{M}' = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$), y estudiar sus propiedades ópticas, magnéticas y de conductividad con el fin de comparar tales propiedades para ambos sistemas.

Sintetizar fases bimetálicas del tipo $\text{M}'_x\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3$ con una mayor proporción de metal secundario M' a partir de fases bimetálicas $\text{M}'_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$, y estudiar sus propiedades ópticas, magnéticas y de conductividad.

2.3. Objetivos específicos

1. Sintetizar por el método cerámico, y caracterizar la fase prístina de manganeso (II), MnPS_3 .
2. Sintetizar por el método tradicional de agitación a temperatura ambiente por 24 h la fase precursora de potasio: $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y caracterizarla.
3. Realizar el intercambio catiónico, asistido por microondas, de los cationes potasio existentes en el espacio interlamilar de la fase precursora $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ por cationes divalentes de metales de la primera serie de transición (Cu^{II} , Zn^{II} , Ni^{II}) para obtener fases bimetálicas $\text{M}'_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$.
4. Utilizando las fases bimetálicas anteriores, sintetizar por el método tradicional de agitación a temperatura ambiente por 24 h fases bimetálicas intercaladas con iones potasio del tipo $\text{K}_{0,4}\text{M}'_{0,2+x}\text{Mn}_{0,8-x}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y caracterizarlas.
5. Intercalar iones de tetraetilamonio $(\text{Et})_4\text{N}^+$ en la fase bimetálica de $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ para obtener compositos $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8-x}\text{PS}_3[(\text{Et})_4\text{N}^+]_x$, mediante método tradicional y por el método de síntesis asistida con microondas.
6. Insertar iones (Cu^{II} , Ni^{II}) en la fase precursora $\text{K}_{0,4}\text{M}'_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, para obtener fases bimetálicas con una mayor proporción del ion secundario M' : $\text{M}'_x\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3$.
7. Insertar una mayor proporción de iones Zn^{II} en el composito $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8-x}\text{PS}_3[(\text{Et})_4\text{N}^+]_{2x}$ para obtener fases bimetálicas de $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3$.
8. Estudiar las propiedades ópticas, magnéticas y conductividad de los compositos sintetizados.

3. Métodos experimentales

Se realizó la síntesis de la fase prístina de MnPS_3 mediante el método cerámico [19]. Se mezclan los elementos puros en polvo (Mn, P, S) con una razón estequiométrica 1:1:3. Se agrega una pequeña cantidad de yodo para mejorar la cristalización de la fase. Posteriormente la mezcla se introduce en tubos de cuarzo, los cuales son sellados bajo atmósfera inerte de argón. Los tubos sellados se llevan a una mufla, donde la reacción ocurre a 750°C durante un período de dos semanas. Se debe secar a vacío los elementos puros, para evitar que formen productos no deseados durante la reacción.

Posteriormente se procede a sintetizar la matriz intercalada con potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, fase la cual servirá como reactante para la síntesis de fases bimetálicas $\text{M}'_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ ($\text{M}' = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$). El precursor de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fue sintetizado mediante el método tradicional en solución [31]. El sólido de la fase prístina de manganeso MnPS_3 se hace reaccionar con una solución acuosa de KCl 2 M; la reacción se lleva a cabo bajo constante agitación a temperatura ambiente, por un período de 24 h.

3.1. Síntesis de fases bimetálicas

3.1.1. Fases bimetálicas $\text{M}'_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ ($\text{M}' = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$)

Se realizó la síntesis de las fases bimetálicas $\text{M}'_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ ($\text{M}' = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$) mediante el método de síntesis por intercambio catiónico asistida por microondas [19]. La síntesis se lleva a cabo tomando 300 mg de la fase precursora de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a la cual se agrega 0,16 mmol del nitrato del ión a insertar ($\text{M}' = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$) en 30 ml de metanol. Posteriormente la mezcla se irradia

durante 6 min con 800 W de potencia. El producto se filtra y se lava con agua y metanol.

3.1.2. Fases bimetálicas intercaladas con potasio

A partir de las fases bimetálicas iniciales $M'_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ ($M' = Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}$) se procede a intercalar iones potasio K^+ en el espacio interlaminar de la fase, mediante el método de síntesis tradicional en solución ^[31], obteniéndose como producto un compuesto de la fase bimetálica intercalada en el espacio interlaminar con iones potasio solvatados. Este precursor de potasio, basado en la fase bimetálica $M'_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$, servirá como precursor para la inserción de una mayor proporción de iones M' . El esquema de síntesis se muestra en la figura 22.

Para ingresar un mayor porcentaje de iones Ni^{II} en la fase laminar, se repite el paso de intercalación de iones potasio utilizando como fase inicial en este caso la fase bimetálica con un 40% de Ni^{II} para obtener finalmente una fase bimetálica con un 60% de Ni^{II} . (**Ni0,6**)

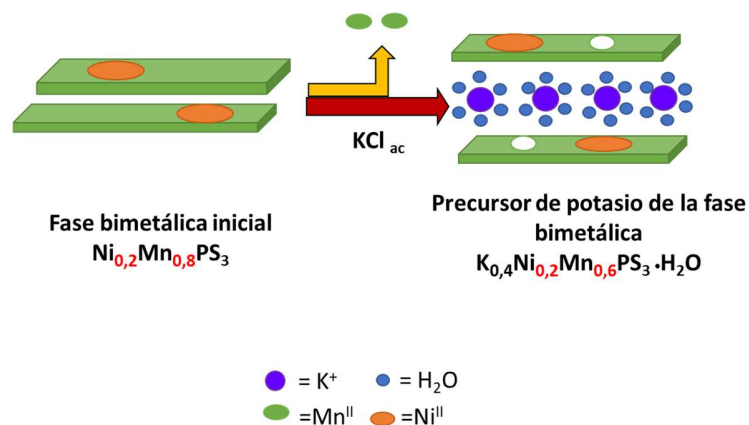


Figura 22: Esquema de intercalación de iones potasio K^+ en la fase bimetálica $M'_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$

3.1.3. Intercalación de iones $(Et)_4N^+$ en la fase bimetálica $Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ (**Zn0,2**)

En el caso de la fase bimetálica de $Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ (**Zn0,2**) se realizó sin éxito la intercalación de iones potasio en la interlámina de la fase. Esto se debió al hecho que en un medio acuoso la fase **Zn0,2** resultó ser susceptible de generar productos secundarios de compuestos hidroxilados. En un trabajo informado por Lomas L. y colaboradores se informa que es posible intercalar iones de tetraetilamonio $(Et)_4N^+$ en fases laminares de tiofosfato de metales de transición, como la de $FePS_3$, para generar una fase precursora para futuras intercalaciones de otras especies huéspedes ^[82]. Por lo tanto, utilizando este catión orgánico se sintetizó un precursor de la fase bimetálica de Zn^{II} con el fin de lograr posteriormente la inserción de una mayor proporción del ion Zn^{II} en la fase bimetálica de $Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ inicial (**Zn0,2**).

El procedimiento de intercalación del catión de tetraetilamonio en la fase de $Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ consiste en mezclar la fase de $Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ con una solución de tetraetilamonio 0,25 M en metanol, evitando así la hidrólisis. No se pudo utilizar una sal de potasio, debido a la baja solubilidad de éstas en metanol.

En este procedimiento la reacción se realizó en cuatro distintas condiciones:

1. Método tradicional: Reacción en solución de tetraetilamonio 0,25 M en metanol bajo constante agitación durante **24h**, a temperatura ambiente.

2. Método tradicional: Reacción en solución de tetraetilamonio 0,25 M en metanol bajo constante agitación durante **48h**, a temperatura ambiente.

3. Síntesis intercambio catiónico asistida por microondas: Reacción en solución de tetraetilamonio 0,25 M en metanol , con una potencia de radiación de microondas de 800 W , durante **6 min.**

4. Síntesis intercambio catiónico asistida por microondas: Reacción en solución de tetraetilamonio 0,25 M en metanol , con una potencia de radiación de microondas de 800 W , durante **12 min.**

3.2. Inserción de una mayor proporción del ión metálico secundario M' en las fases bimetálicas M'_{0,2}Mn_{0,8}PS₃

A partir del precursor de potasio de la fase bimetálica intercalada con iones potasio $K_{2x}M'_{0,2}Mn_{1-x}PS_3$ ($M' = Ni^{II}$) previamente sintetizada, se realiza la inserción de una mayor proporción del ion secundario Ni^{II} mediante el método de síntesis por intercambio catiónico asistida con microondas. En la figura 23 se esquematiza el proceso de síntesis partiendo desde la fase bimetálica precursora de potasio $K_{2x}M'_{0,2}Mn_{1-x}PS_3$ hasta la obtención de la fase con mayor proporción del metal secundario Ni^{II} (fase con un 40% de Ni^{II} : $Ni_{0,4}Mn_{0,6}PS_3$ (**Ni0,4**)).

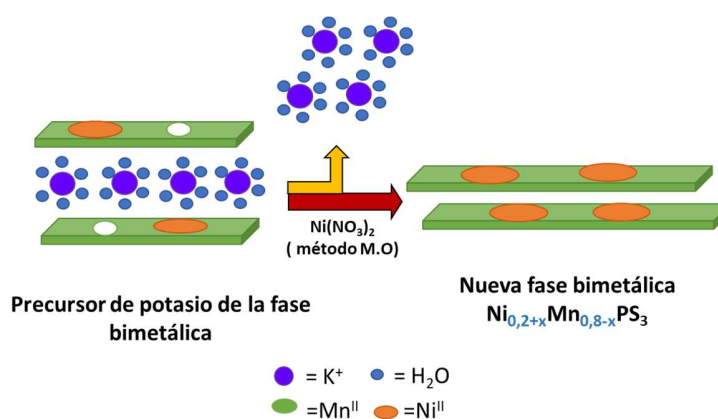


Figura 23: Esquema de síntesis de fases bimetálicas con una mayor proporción de metal secundario Ni^{II} .

Para ingresar un mayor porcentaje de iones Ni^{II} en la fase laminar, se repite el paso de intercalación de iones potasio utilizando como fase inicial en este caso la fase bimetálica con un 40% de Ni^{II} para obtener finalmente una fase bimetálica con un 60% de Ni^{II} . **(Ni0,6)**

Para el caso de la fase de Zn^{II} , se utiliza como precursor el compuesto obtenido con iones tetraetilamonio $[(\text{Et})_4\text{N}^+]_{2x} \text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8-x}\text{PS}_3$ utilizando la misma metodología de síntesis asistida con microondas, explicada para la fase de Ni^{II} .

4. Caracterización de los compuestos sintetizados.

Todos los compuestos sintetizados anteriormente fueron caracterizados mediante las técnicas de FT-IR, difracción de Rayos X de polvo, microscopía electrónica de barrido, con detector de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDXS), absorción atómica. Para los composites de $Zn_{0,2}Mn_{0,8-x}PS_3 [(Et)_4N^+]_{2x}$ se realizó además análisis elemental de carbono, nitrógeno e hidrógeno, para conocer la cantidad del huésped orgánico intercalado en la fase bimetálica de $Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$.

Los análisis por microscopía electrónica de barrido de rayos X se realizaron en un microscopio marca TESCAN, modelo Vega 3, acoplado a un detector EDXs Bruker, modelo Quantax, serie 400^a, año 2014.

Los análisis por infrarrojo fueron realizados en un espectrómetro Spectrum Two, Perkin Elmer, en un rango de 400 a 4000 cm^{-1} .

Los análisis por absorción atómica fueron llevados a cabo en un espectrómetro Pinnacle 900AA, Perkin Elmer, usando una mezcla de gas aire-acetileno.

Para estudiar la composición de C, H, N de las fases de Zn(II) intercaladas con el ion tetraetilamonio se realizó un análisis elemental utilizando un equipo Thermo Fisher Flash 2000 Elemental Analyzer.

4.1. Difracción de Rayos X de Polvo:

A los patrones de difracción de rayos X de polvo obtenidos para las fases sintetizadas se les realizó un ajuste de patrón Le Bail con el fin de conocer los parámetros de celda cristalina de cada fase. Los ajustes de patrón Le Bail se efectuaron utilizando el software Fullprof Suite versión 2018 ^[83]. Los datos de difracción de Rayos X de polvo fueron recolectados en el difractor D8 Bruker Advance. Radiación monocromática Cu-K α 1 ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). La radiación fue

seleccionada con un monocromador de germanio y registrada utilizando un detector "LynxEye". Los patrones de difracción fueron recolectados en un rango de 5-100° (2θ), con 1s de tiempo de cuentas por paso y con una longitud de paso de 0,008° (2θ).

5. Estudio de propiedades Físicas

5.1. Propiedades ópticas

Se realizó el análisis de espectroscopia de absorción en sólido a las fases sintetizadas. Para ello se utilizó el espectrofotómetro Perkin Elmer, Lambda 1050 UV/Vis/NIR, acoplado con una esfera de integración, modelo DRP-SAP. Mediante este análisis se obtuvo el borde de absorción de las fases laminares. Se ocupó la función de Tauc para extrapolar los valores de energía del “Band GAP” de los espectros de absorción obtenidos de las fases sintetizadas [84]. Las medidas fueron registradas haciendo un barrido en un rango de UV- visible de 190-1100 nm.

5.2. Propiedades magnéticas

5.2.1. Susceptibilidad magnética

Para el estudio de propiedades magnéticas de las fases sintetizadas se utilizó un sistema de mediciones de propiedades físicas (PPMS, sigla en inglés) Quantum Design Dynacool, y también se realizaron medidas en un susceptómetro- magnetómetro Quantum Design con detector SQUID (modelo MPMS XL7). Se realizaron medidas *dc* aplicando un campo magnético externo de 100 Oe, variando la temperatura de 2 K a 300 K. Por otra parte, se tomaron curvas de magnetización en función del campo externo a las temperaturas 3K, 13K, 41K y 110K.

5.2.2. Resonancia paramagnética electrónica (EPR)

Para complementar los estudios de susceptibilidad magnética, se realizaron estudios por resonancia paramagnética electrónica. Para ello se utilizó un equipo Bruker EMX-1572 con banda X (9.0-9.9 GHz) entre 5-250 K.

5.3. Propiedades eléctricas

Los datos de conductividad para todas las fases estudiadas fueron recolectados utilizando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha BDS-40, Novo Control Technologies. Las medidas de conductividad a temperatura ambiente se llevaron a cabo sobre pastillas (7 mm de diámetro) utilizando un rango de frecuencias entre 0,1 Hz a $1 \cdot 10^7$ Hz, con una amplitud de campo eléctrico de 1,0 V, y usando una celda de electrodos paralelos de oro.

6. Resultados y discusión

6.1. Fases prístinas de MnPS₃, NiPS₃ y precursor de potasio

6.1.1. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

En la figura 24 a) se muestran los espectros infrarrojos de las fases prístinas NiPS₃ y MnPS₃. Ambas fases presentan una banda única e intensa alrededor de los 575 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del grupo PS₃, y a los 450 cm⁻¹ se observa una banda de menor intensidad que corresponde a la vibración del enlace P-P.

En la figura 24 b) se observan los espectros infrarrojos de la fase prístina MnPS₃ y de la fase precursora de potasio K_{0,4}Mn_{0,8}PS₃ · H₂O. Como se mencionó anteriormente, el espectro de la fase de MnPS₃ presenta una banda intensa alrededor de los 575 cm⁻¹ la cual corresponde a la banda de vibración de los enlaces del grupo PS₃. Esta banda es única, debido a que el entorno de los grupos PS₃ es el mismo en toda la red extendida de la fase laminar. En el espectro de la misma fase también se observa una banda débil alrededor de los 450 cm⁻¹. Los ligandos P₂S₆⁴⁻ permiten que la red se despliegue en el espacio 2D, y por tanto, la presencia de la banda de vibración P-P indica la existencia de la red laminar.

Por otra parte, en el espectro de la fase precursora de potasio se observa que la banda del grupo PS₃ está desdoblada en dos bandas a 557 y 608 cm⁻¹, y por lo tanto, indica que el entorno de algunos de los grupos PS₃ se modificó. En este caso, al momento de intercalar iones potasio en la interlámina de la fase prístina de manganeso(II), se produce la migración de iones de Mn^{II} de la lámina, lo que genera “vacancias” en las láminas de la fase, y por tanto, una fracción de los

grupos PS_3 tendrá un entorno distinto debido a la presencia de estas “vacancias”. Como se mencionó anteriormente, esta migración de iones manganeso(II) se debe a la necesidad de preservar la electroneutralidad del compuesto.

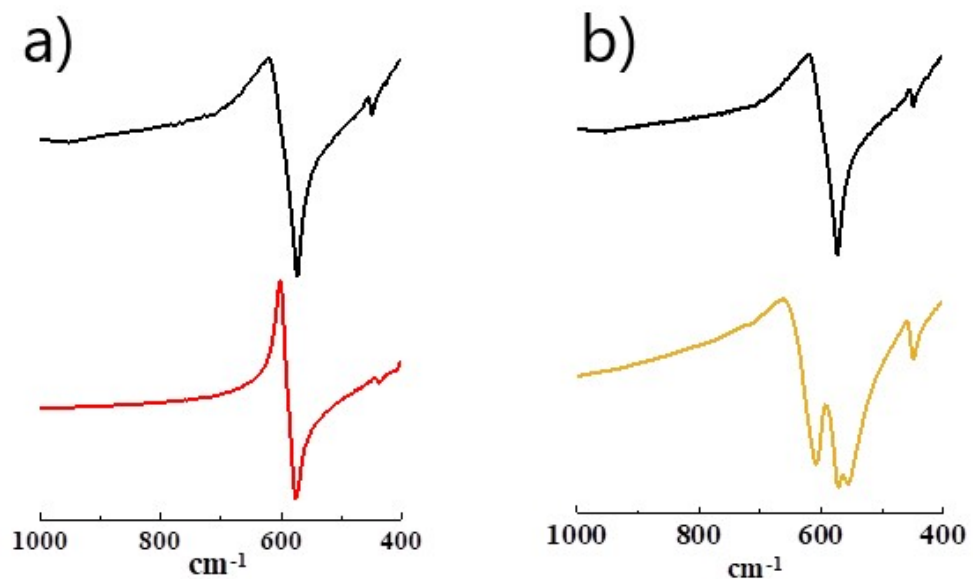
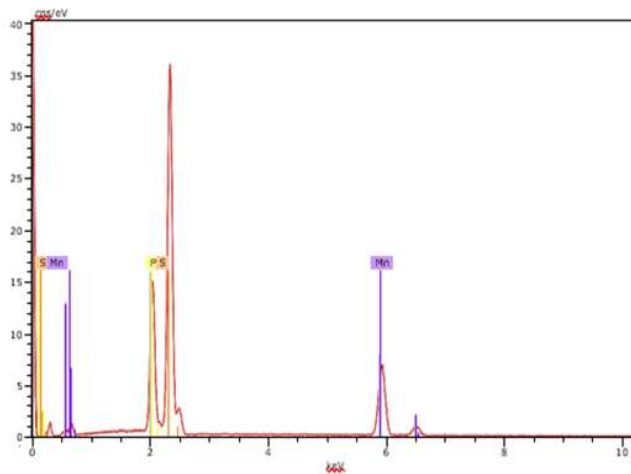


Figura 24: a) Espectros FT-IR de la fase MnPS_3 (negro) y NiPS_3 (rojo), b) Espectros FT-IR de la fase prístina de MnPS_3 (negro) y fase precursora de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Naranja).

6.1.2. SEM-EDXs

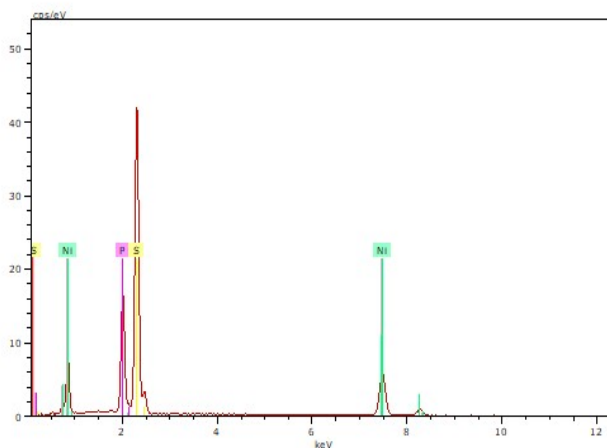
En la figura 25 se muestra el espectro EDXS de la fase de manganeso(II), en el cual se observa la presencia de Mn, P y S. En la figura 25 (derecha), se resume los valores en porcentaje en peso calculados y experimentales, obtenidos mediante análisis EDXS de la fase prístina de manganeso(II). Se puede apreciar que los valores calculados y experimentales son bastante cercanos (dentro del error experimental), y por tanto, permite concluir que la estequiometría propuesta

de la fase se ajusta a lo esperado: $MnPS_3$. Lo mismo es válido para la fase prístina de $NiPS_3$, como se aprecia en la figura 26.



% peso	Calculado	Experimental
Mn	30,16	31,89
P	17,0	17,11
S	52,82	50,93

Figura 25: Espectro EDXS de la fase $MnPS_3$ (izquierda), y valores calculados y experimentales obtenidos por EDXS para $MnPS_3$ (derecha).



Fase	Calc.(%)	Exp.(%)
Ni	31,58	35,57
P	16,66	16,19
S	51,75	48,25

Figura 26: Espectro EDXS de la fase de $NiPS_3$ (izquierda) y tabla con porcentajes en peso calculados y experimentales obtenidos (derecha).

La figura 27 (derecha) muestra los valores en porcentaje en peso calculados, y experimentales obtenidos mediante análisis EDXS de la fase precursora de potasio. Los valores calculados y experimentales permiten proponer la estequiometría: $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$.

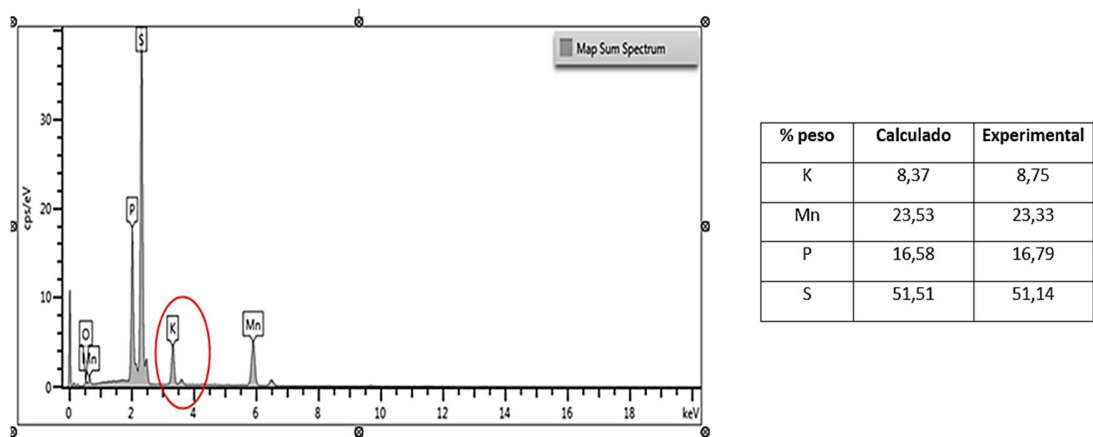


Figura 27: Espectro EDXs de la fase $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (izquierda), valores calculados y experimentales del análisis EDXS para la fase precursora de potasio $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (derecha).

6.1.3. Difracción de rayos X de polvo

En la figura 28 se observan los difractogramas de las fases prístinas de $MnPS_3$ y $NiPS_3$. El máximo más intenso se asocia al plano 001 de la fase. El valor del ángulo al que aparece el máximo asociado al plano 001 se puede utilizar para calcular con la ley de Bragg las distancias interlaminares de las fases. Los valores de distancia interlaminar calculados se muestran en la tabla 5.

En la figura 29 se muestran los difractogramas de la fase de $MnPS_3$ y la fase precursora de potasio $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$. En el difractograma de la fase $MnPS_3$ se observa un máximo alrededor de los $13,6^\circ$ lo que permite calcular una distancia interlaminar de $6,5\text{\AA}$ (tabla 5).

Por otra parte, si observamos el difractograma de la fase precursora de potasio se puede observar que el máximo correspondiente al plano 001 se encuentra desplazado a valores menores de 2θ . El desplazamiento de este máximo indica que al momento de intercalar iones potasio en la interlámina, la distancia interlaminar se incrementa. Así, la distancia interlaminar aumenta desde $6,5\text{\AA}$ de la fase inicial de MnPS_3 a $9,4\text{\AA}$ al momento de intercalar iones potasio en la interlámina. Este incremento en la distancia interlaminar corrobora el ingreso de cationes solvatados a la interlámina (tabla 5).

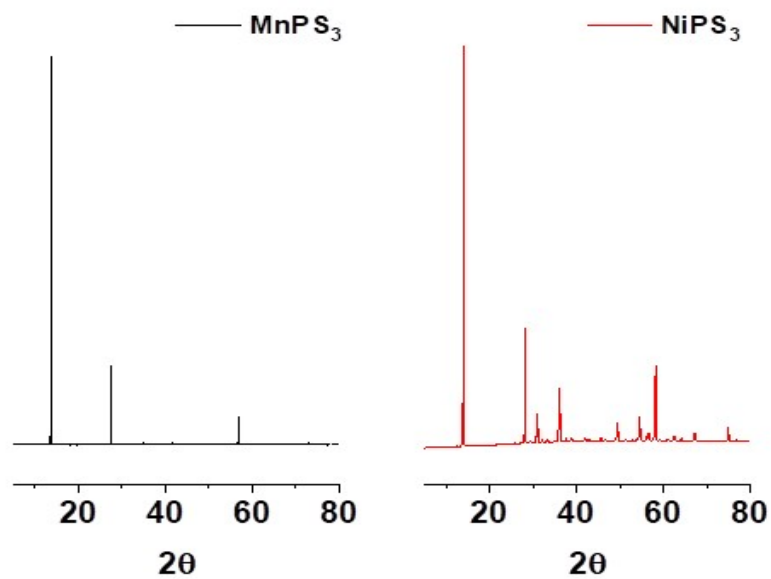


Figura 28: Difractogramas de las fases prístinas de NiPS_3 y MnPS_3 .

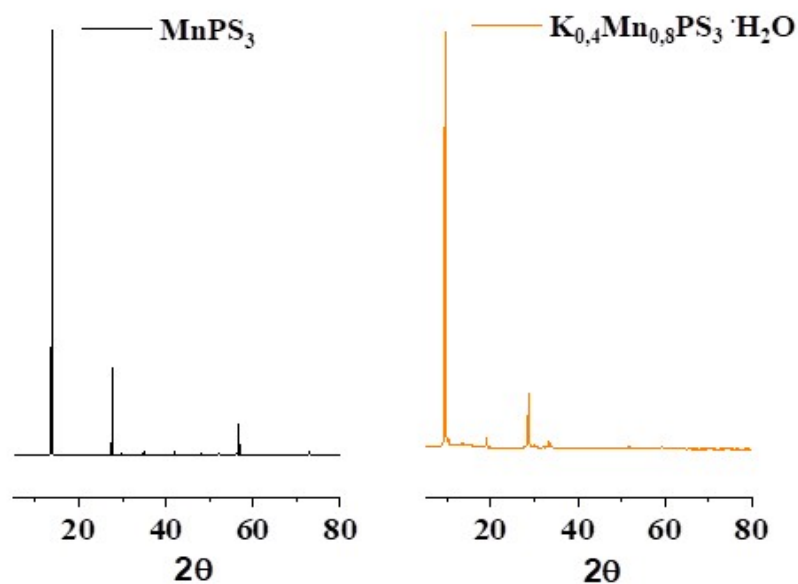


Figura 29: Difractogramas de polvo de fase prístina MnPS_3 y fase precursora de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabla 5: Distancia interlaminar de las fases NiPS_3 , MnPS_3 y $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Fase	Distancia interlaminar (Å)
MnPS_3	6,5
NiPS_3	6,3
$\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,4

6.1.3.1. Ajuste de patrón Le Bail

Se realizó un ajuste de patrón Le Bail con el fin de obtener los parámetros de celda cristalina de la fase MnPS_3 y precursora de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se utilizó para realizar el ajuste la celda cristalina de geometría monoclinica, cuyo grupo espacial es $C2/m$.

En la tabla 6 se muestran los parámetros de celda calculados de la fase de MnPS₃ y datos bibliográficos. Se puede observar que los parámetros de celda calculados para la fase prístina sintetizada en este trabajo están de acuerdo con los parámetros de celda entregados por Ouvreard y col. [18].

Tabla 6: Parámetros de celda de la fase MnPS₃ obtenidos mediante ajuste Le Bail.

	MnPS ₃	MnPS ₃ [18]
<i>a</i>	6,0819(1)	6,077(1)
<i>b</i>	10,5268(2)	10,524(3)
<i>c</i>	6,80410(6)	6,796(1)
<i>β</i>	107,430(1)	107,35(2)
Chi²	11,8	

En cuanto a la fase precursora de potasio K_{0,4}Mn_{0,8}PS₃ •H₂O, en la tabla 7 se observan los parámetros de celda de dos preparaciones diferentes de la fase. Los parámetros de celda para ambos productos son similares entre sí dentro del error experimental, indicando que ambas muestras presentan una estructura cristalina única; esto permite inferir que la síntesis de este precursor de potasio es reproducible.

Tabla 7: Parámetros de celda de la fase $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ obtenidos mediante ajuste Le Bail.

	$K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (síntesis 1)	$K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ (síntesis 2)
<i>a</i>	6,032(1)	6,009(1)
<i>b</i>	10,514(1)	10,537(1)
<i>c</i>	9,7381(8)	9,7094(8)
β	106,46(1)	106,19(1)
Chi²	8,88	9,76

La fase prístina $MnPS_3$ es la fase inicial para la síntesis de la fase precursora de potasio $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$, donde se introducen iones de potasio solvatados a la interlámina de esta fase inicial. El parámetro de celda *c* se puede relacionar con la distancia interlaminar de las fases sintetizadas. Sin embargo, cabe destacar que este parámetro no es exactamente la distancia interlaminar, sino más bien con el hecho que la orientación del parámetro *c* coincide con el apilamiento de las láminas en el sistema. Los datos indican que el parámetro *c* de la fase precursora de potasio (9,72Å) es mayor al parámetro *c* de la fase prístina $MnPS_3$ (6,80 Å).

6.2. Fases bimetálicas

Se realizó la síntesis de las fases bimetálicas de Ni^{II} y Zn^{II} . No se logró obtener fases bimetálicas de Cu^{II} debido a problemas durante la síntesis, principalmente porque en las condiciones experimentales usadas el Cu^{II} tendía a reducirse a Cu^I , generando una mezcla de fases.

6.2.1. Fases bimetálicas de Ni^{II}

6.2.1.1. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

En la figura 30 se observan los espectros FT-IR de las fases bimetálicas de Ni^{II} y de sus respectivos compositos intercalados con iones potasio. El objetivo de síntesis era obtener una fase con una mayor proporción de iones Ni^{II} que la fase inicial Ni_{0,2}Mn_{0,8}PS₃ (**Ni0,2**). Se observa en el espectro de la fase bimetálica inicial (**Ni0,2**), al igual que en el caso de fase prístina, una banda única e intensa alrededor de los 575 cm⁻¹ correspondiente a la banda de vibración del grupo PS₃, y una banda alrededor de los 450 cm⁻¹ que se asigna a la vibración del enlace P-P. Al momento de intercalar iones potasio a la fase bimetálica inicial **Ni0,2**, se produce el desdoblamiento de la banda de vibración del grupo PS₃, y que por lo tanto, en este composito intercalado con iones potasio K_{0,4}Ni_{0,2}Mn_{0,6}PS₃ • H₂O (**K-Ni0,2**) se puede inferir que existen vacancias en las láminas. Posteriormente, a partir de este composito **K-Ni0,2** se inserta una mayor proporción de Ni^{II} en las vacancias de las láminas, dando como resultado la nueva fase bimetálica Ni_{0,4}Mn_{0,6}PS₃ (**Ni0,4**). Nuevamente en el espectro FT-IR de la fase **Ni0,4** aparece la banda única e intensa alrededor de los 575 cm⁻¹, lo que indica que las vacancias fueron ocupadas por iones secundarios de níquel(II). Por ende se infiere a modo preliminar que hubo una completa inserción de iones Ni^{II} en las vacancias del composito con iones potasio **K-Ni0,2**. Similar comportamiento podemos observar cuando avanzamos en la síntesis; nuevamente se repiten los pasos anteriores para lograr insertar una mayor proporción de iones Ni^{II} en la fase bimetálica **Ni0,4**, a través de un nuevo precursor de potasio K_{0,4}Ni_{0,4}Mn_{0,4}PS₃ • H₂O (**K-Ni0,4**), hasta llegar a una fase bimetálica con un 60% de iones Ni^{II}, Ni_{0,6}Mn_{0,4}PS₃ (**Ni0,6**).

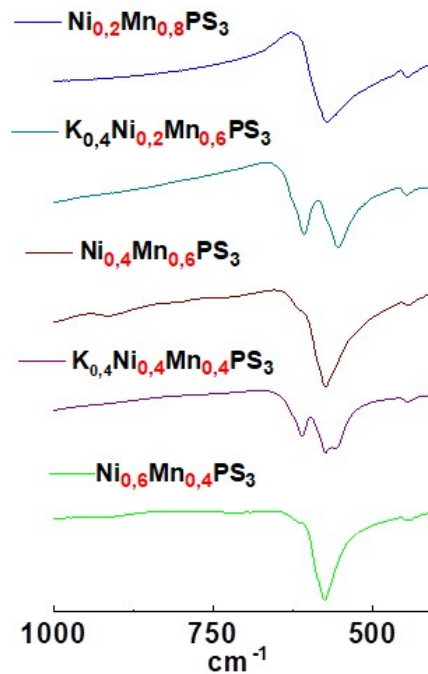


Figura 30: Espectros FT-IR de las fases bimetálicas y precursores de potasio sintetizados.

6.2.1.2. SEM-EDXS

6.2.1.2.1. Fase bimetálica $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (Ni0,2)

Se realizó el análisis EDXS de la fase bimetálica cuya fórmula propuesta es $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$. En la figura 31 se muestra el espectro EDXS de la fase bimetálica, donde se observa que no hay presencia de potasio en la fase. Esto indica que los iones potasio fueron desplazados de la interlámina del sistema durante la intercalación de iones secundarios Ni^{II} . Se infiere que las vacancias fueron ocupadas completamente por iones níquel(II).

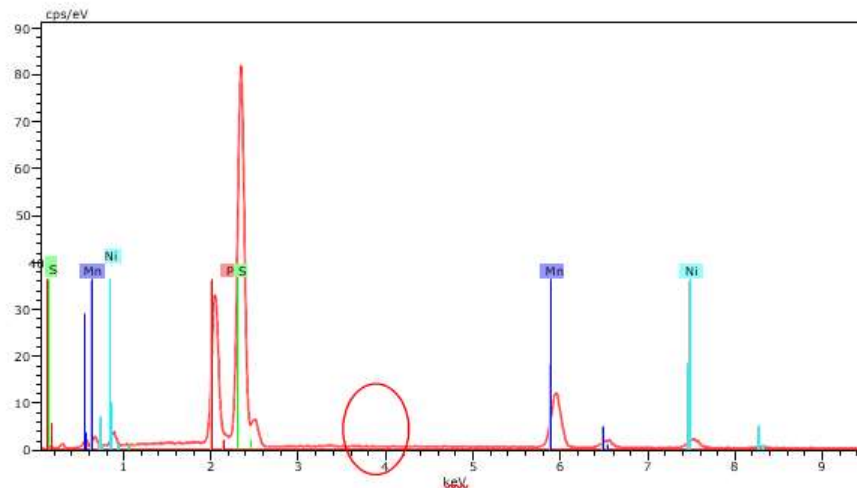


Figura 31: Espectro EDXs de la fase bimetalica de $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$

6.2.1.2.2. Fase bimetalica $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (K-Ni0,2)

Se realizó el análisis EDXS de la fase bimetalica, cuya fórmula propuesta es de $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (K-Ni0,2) En la figura 32 se observa la presencia de iones potasio en la fase, corroborando la intercalación de estos iones en la fase laminar.

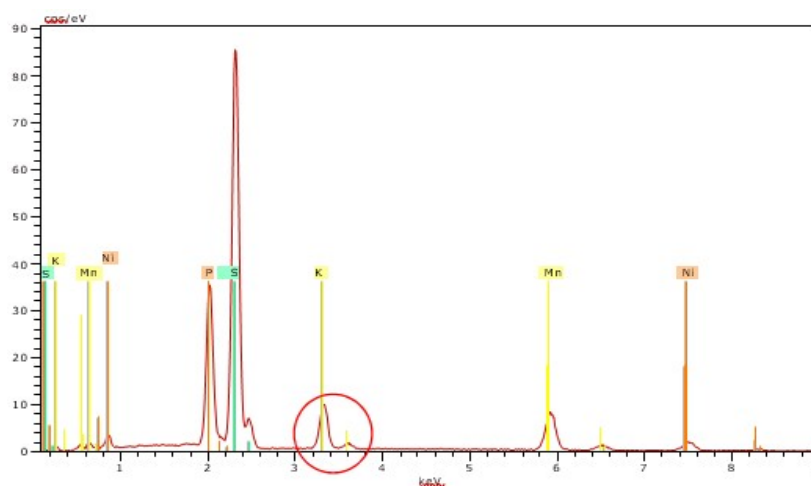


Figura 32: Espectro EDXs de la fase $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (K-Ni0,2)

6.2.1.2.3. Fase bimetálica $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$ (**Ni0,4**)

En la figura 33 se muestra el espectro EDXs de la fase obtenida $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$ (**Ni0,4**), en la cual no se observa la presencia de potasio (señal alrededor de los 4 eV en el espectro). Por lo tanto, se confirma que en esta nueva fase los iones potasio fueron desplazados de la interlámina del sistema, y las vacancias llenadas por iones níquel(II).

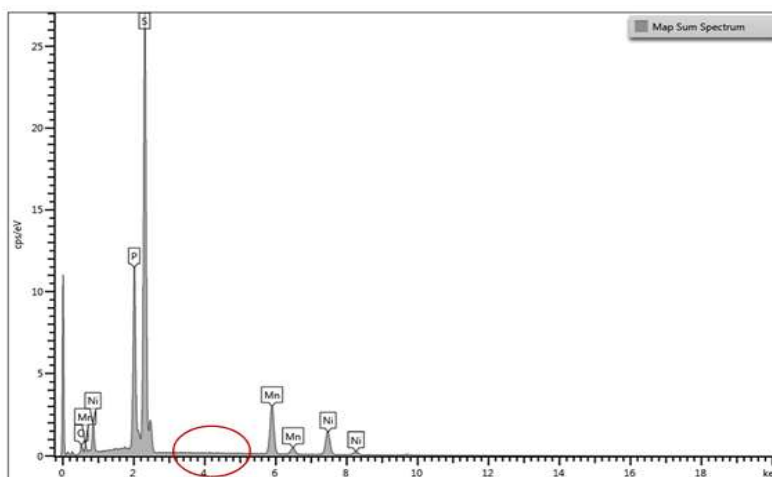


Figura 33: Espectro EDXs de la fase $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$

6.2.1.2.4. Fase $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**K-Ni0,4**)

Se realizó el análisis EDXS de la fase bimetálica cuya fórmula propuesta para la nueva fase precursora era $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**K-Ni0,4**). En la figura 34 se observa la presencia de iones potasio en la fase, lo que nuevamente indica que si ocurrió la intercalación de estos iones en el espacio interlamilar de esta fase.

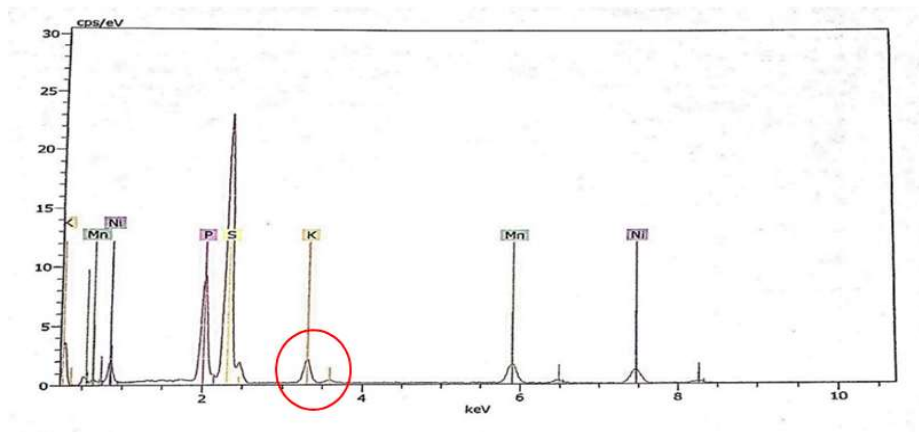


Figura 34: Espectro EDXs de la fase $K_{0,4}Ni_{0,4}Mn_{0,4}PS_3 \cdot H_2O$

6.2.1.2.5. Fase bimetálica $Ni_{0,6}Mn_{0,4}PS_3$ (Ni0,6)

Se realizó el análisis EDXS de la fase bimetálica cuya fórmula propuesta era $Ni_{0,6}Mn_{0,4}PS_3$ (**Ni0,6**). En la figura 35 se muestra el espectro EDXs de la fase obtenida, en la cual no se observa la presencia de potasio. Por lo tanto se confirma que tales iones potasio fueron desplazados de la interlámina del sistema, ingresando los iones níquel(II) en las vacancias generadas en el correspondiente precursor de potasio.

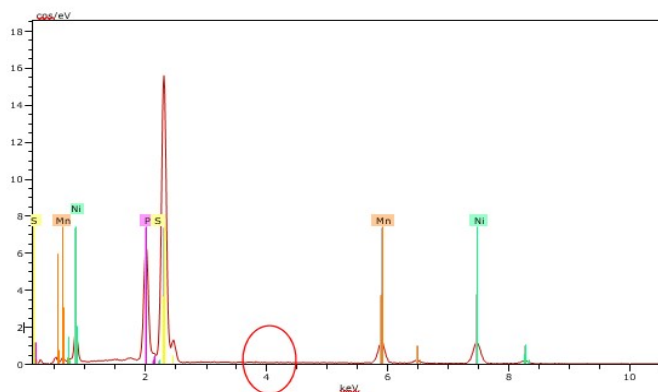


Figura 35: Espectro EDXs de la fase $Ni_{0,6}Mn_{0,4}PS_3$

6.2.1.3. Espectroscopia de Absorción Atómica

Se realizaron los análisis por espectroscopia de absorción atómica para conocer la cantidad de níquel(II) en las fases bimetálicas sintetizadas. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla 8.

Tabla 8: Valores de porcentaje en masa de Ni^{II} calculados y experimentales de las fases bimetálicas **Ni0,2**, **Ni0,4**, **Ni0,6** y precursores de potasio **K-Ni(0,2)**, **K-(Ni0,4)** .

Estequiometría propuesta de la fase	% Ni	
	Calc. %	Exp. %
Ni _{0,2} Mn _{0,8} PS ₃	6,42	6,15
Ni _{0,4} Mn _{0,6} PS ₃	12,78	12,99
Ni _{0,6} Mn _{0,4} PS ₃	18,1	17,35
K _{0,4} Ni _{0,2} Mn _{0,6} PS ₃ • H ₂ O	5,71	5,26
K _{0,4} Ni _{0,4} Mn _{0,4} PS ₃ • H ₂ O	11,38	11,31

En la tabla 8 se resumen los valores calculados para las estequiometrías propuestas de las fases bimetálicas y para los precursores de potasio. Se puede concluir que, según los resultados experimentales obtenidos, es posible corroborar que las fases bimetálicas sintetizadas y los precursores de potasio concuerdan con las estequiometrías propuestas para la proporción de Ni en el sistema laminar.

6.2.1.4. Difracción de rayos - X de polvo

En la figura 36 se muestran los difractogramas de las fases bimetálicas sintetizadas (en dos etapas) y el difractograma del primer precursor de potasio de la fase bimetálica de Ni^{II}: K_{0,4}Ni_{0,2}Mn_{0,6}PS₃ • H₂O (**K-Ni0,2**). Para la fase bimetálica de Ni_{0,2}Mn_{0,8}PS₃ (**Ni0,2**) se observa un máximo alrededor de los 13,6° (2θ) correspondiente al plano 001, el cual se relaciona con la distancia

interlaminar mediante la ley de Bragg. Al intercalar iones potasio en la fase bimetalica inicial **Ni_{0,2}** y obtener el precursor de potasio **K-Ni_{0,2}**, se observa que ocurre un desplazamiento del máximo correspondiente al plano 001, indicando que la distancia interlaminar aumenta desde 6,5Å para la fase inicial **Ni_{0,2}** a 9,4 Å en **K-Ni_{0,2}**, lo que demuestra que los iones potasio han migrado al espacio interlaminar de la fase **Ni_{0,2}**. A su vez los precursores de potasio de la fase bimetalica pueden ser comparados con la fase precursora de potasio de la fase prístina MnPS₃ : K_{0,4}Ni_{0,2}Mn_{0,6}PS₃ · H₂O , precursor el cual posee una distancia interlaminar similar a los precursores de potasio de las fases bimetalicas, corroborando de esta manera el hecho de que se logró introducir en la interlámina iones de potasio hidratados.

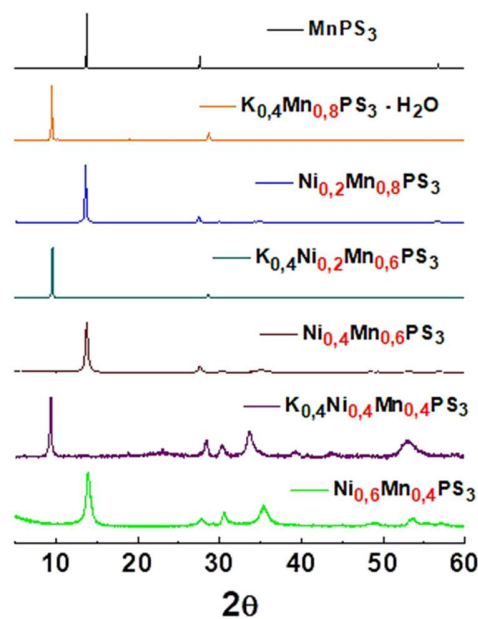


Figura 36: Difractogramas de la fase prístina de MnPS₃, fases bimetalicas y precursores de las fases bimetalicas.

Todas las fases bimetálicas preparadas: **Ni0,2**, **Ni0,4** y **Ni0,6** presentan una distancia interlaminar similar 6,5Å (tabla 9), al igual que la fase prístina de manganeso MnPS₃. Por lo tanto, se corrobora lo observado por SEM- EDXS de que hubo un completo desplazamiento de los iones potasio por los iones Ni^{II}, insertándose estos en las vacancias. Estas reacciones fueron posibles por el hecho que los enlaces manganeso(II)-azufre son más débiles que los correspondientes enlaces níquel(II)-azufre en las fases bimetálicas. Esto debido al hecho que los primeros son de carácter iónico, mientras que los segundos tienen una fuerte componente covalente [17]. Así, al realizar el intercambio con los iones potasio para obtener los respectivos precursores, son los enlaces iónicos del manganeso(II) los que se rompen, mientras los enlaces de carácter más covalente níquel – azufre permanecen intactos. Este hecho permite obtener compuestos bimetálicos con una proporción mayor de níquel.

Tabla 9: Distancias interlaminares (Å) de la fase prístina MnPS₃, NiPS₃, fases bimetálicas y precursores de potasio de las fases bimetálicas.

Fase	Distancia interlaminar (Å)
NiPS ₃	6,3
MnPS ₃	6,5
K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ • H ₂ O	9,4
Ni _{0,2} Mn _{0,8} PS ₃	6,5
K _{0,4} Ni _{0,2} Mn _{0,6} PS ₃ •H ₂ O	9,4
Ni _{0,4} Mn _{0,6} PS ₃	6,5
K _{0,4} Ni _{0,4} Mn _{0,4} PS ₃ •H ₂ O	9,4
Ni _{0,6} Mn _{0,4} PS ₃	6,5

6.2.1.4.1. Ajuste Le Bail

Se realizó un ajuste de patrón Le Bail con el fin de obtener los parámetros de celda cristalina de las fases bimetálicas **Ni0,2**, **Ni0,4**, **Ni0,6** y fase precursora de

potasio **K-Ni0,2**. Se utilizó la celda cristalina de geometría monoclinica, con el grupo espacial C2/m para realizar el ajuste.

En primer lugar, en la tabla 10 se observan los parámetros de celda obtenidos mediante ajuste Le Bail de las fases **Ni0,2** y **K-Ni0,2**. Si comparamos ambas fases se observa que el parámetro de celda *c* para la fase **K-Ni0,2** (9,678 Å) es mayor que el parámetro *c* de la fase inicial **Ni0,2** (6,789 Å). Como se había discutido, el parámetro *c* es el orden de apilamiento de las láminas, el cual puede relacionarse con la distancia interlaminar de la fase. Así el aumento del parámetro *c* en el precursor de potasio **K-Ni0,2** permite corroborar la existencia de iones huéspedes de potasio solvatados en el espacio interlaminar del sistema, lo que hace que el parámetro *c* se incremente.

Tabla 10: Parámetros de celda de la fase $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ y $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, obtenidos mediante un ajuste Le Bail.

	$\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (Ni0,2)	$\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (K-Ni0,2)
a	6,1030(6)	6,2046(3)
b	10,4129(7)	10,7461(9)
c	6,7879(5)	9,678(1)
β	107,07(1)	109,52(2)
Chi²	2,48	3,92
Rp	4,11	7,4
Rwp	5,96	9,7

Por otra parte, al comparar los parámetros de celda de las fases bimetálicas **Ni0,2**; **Ni0,4** y **Ni0,6** se observa que las fases bimetálicas obtenidas tienen una celda cristalina similar (tabla 11). Por lo tanto, se infiere que al introducir una mayor proporción de iones Ni^{II} en el sistema laminar, la estructura cristalina de la fase no cambia sustancialmente, y que los iones Ni^{II} que se insertan en las

vacancias de los precursores de la fase bimetálica no modifican la conformación de la celda cristalina de la fase inicialmente utilizada **Ni0,2**.

El ángulo β para las celdas cristalinas de **Ni0,2**; **Ni0,4** y **Ni0,6** es de 107,07°, 107,60° y 107,32° respectivamente. Al no existir una variación constante en los valores se puede inferir que la variación está dentro del error experimental. Esto podría deberse al hecho que los patrones de difracción de rayos X de estas muestras presentan muy pocas líneas, y, por lo tanto, es difícil de indexar y de obtener información del difractograma correspondiente.

Tabla 11: Parámetros de celda de las fases bimetálicas sintetizadas.

	Ni _{0,2} Mn _{0,8} PS ₃ (Ni0,2)	Ni _{0,4} Mn _{0,6} PS ₃ (Ni0,4)	Ni _{0,6} Mn _{0,4} PS ₃ (Ni0,6)
a	6,1030(6)	5,9859(6)	6,175(1)
b	10,4129(7)	10,376(1)	10,152(3)
c	6,7879(5)	6,8039(6)	6,772(1)
β	107,07(1)	107,715(9)	107.32(2)
Chi ²	2,48	1,84	1,84
Rp	4,11	4,52	6,41
Rwp	5,96	6,14	8,44

El hecho de que existan pocas líneas en los difractogramas se debe a que existe una orientación preferencial en la fase, por efecto del apilamiento de las láminas del sistema.

7. Estudio de propiedades físicas

7.1. Propiedades ópticas

Para el estudio de las propiedades ópticas de las fases sintetizadas, se recolectaron datos mediante espectroscopia de absorción en sólido, en un rango de longitud de onda de 190-1100 nm. Los valores de energía del “Band GAP” fueron obtenidos mediante la extrapolación de la función de Tauc de los espectros de absorción de las fases estudiadas (figura 37). Los valores de las energías del “Band GAP” se muestran en la tabla 12:

Tabla 12: Valores de energía del “Band GAP” para las fases prístinas MnPS₃, NiPS₃, fases bimetálicas y precursores de potasio.

Fase	“Band GAP” (eV)
MnPS ₃	2,50
NiPS ₃	1,65
Ni _{0,2} Mn _{0,8} PS ₃	1,69
Ni _{0,4} Mn _{0,6} PS ₃	1,52
Ni _{0,6} Mn _{0,4} PS ₃	1,53
K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ · H ₂ O	2,70
K _{0,4} Ni _{0,2} Mn _{0,6} PS ₃ · H ₂ O	1,83
K _{0,4} Ni _{0,4} Mn _{0,4} PS ₃ · H ₂ O	1,52

De los valores de la energía de “Band GAP” que se muestran en la tabla 12 queda en evidencia que las fases bimetálicas **Ni0,2**, **Ni0,4**, **Ni0,6** poseen valores menores al de la fase prístina de MnPS₃ (2,5 eV), pero más cercanos al valor de la fase prístina de NiPS₃ (1,65 eV). Este comportamiento indica que al introducir iones Ni^{II} en el sistema laminar MnPS₃, las propiedades ópticas del sistema serán dominadas por el metal secundario níquel(II), acercándose a un comportamiento

similar al entregado por la fase prístina NiPS₃. A su vez, podemos relacionar este comportamiento con los estudios informados en literatura, como por ejemplo el trabajo informado por Brec y col. ^[17], quienes describieron el esquema de bandas electrónicas de las fases prístinas de MnPS₃ y NiPS₃, indicando que es el ion Ni^{II} el que tiene una mayor participación en la banda de valencia del sistema electrónico de la fase de NiPS₃, debido a que el enlace Ni-S tiene un mayor grado de covalencia en comparación al enlace Mn-S , que es un enlace iónico. Al tener un grado de covalencia, la participación de los orbitales del metal secundario en la banda de valencia del material hace que la energía de ésta se vea afectada. Por consiguiente, según lo observado en este trabajo de tesis, se infiere que al insertar una mayor proporción del metal secundario de Ni^{II} en el sistema laminar se producirán modificaciones en las propiedades ópticas de éste. Tales cambios se deben a la naturaleza del ion Ni^{II} insertado, cuyo enlace metal-azufre produce modificaciones en la estructura electrónica del material. Este comportamiento se puede observar más claramente en la figura 37 a), donde se muestran los espectros de absorción en sólido de las fases bimetálicas y de las fases prístinas de MnPS₃ y NiPS₃.

En las gráficas se observa claramente que los bordes de absorción de las fases bimetálicas siguen un orden definido. A medida que aumenta la proporción de Ni^{II} en la fase bimetálica, el borde de absorción se desplaza a valores cercanos al de la fase prístina de NiPS₃.

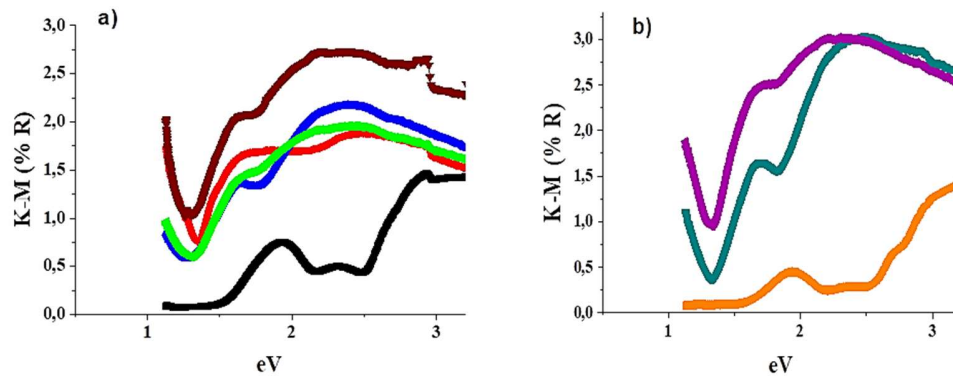


Figura 37: a) Espectros de absorción en sólido de las fases bimetalicas $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**Ni 0,2**) \blacklozenge , $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$ (**Ni 0,4**) \blacklozenge , $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3$ (**Ni0,6**) \blacklozenge , y las fases prístinas MnPS_3 \blacklozenge , y NiPS_3 \blacklozenge , b) Espectros de absorción en sólido de los precursores de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ \blacklozenge , $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ \blacklozenge y $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ \blacklozenge .

En cuanto a las fases precursoras de potasio, en la tabla 12 se resumen los valores de las energías del “Band GAP” calculados para los precursores de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**K-Ni0,2**) y $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**K-Ni0,4**). Estos valores de energía del “Band GAP” de las fases precursoras estudiadas presentan una clara tendencia. El valor de energía del “Band GAP” del precursor de potasio de la fase prístina de manganeso ($\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) es de 2,7 eV, que al compararse con la fase prístina de MnPS_3 (2,5 eV) permite inferir que la presencia de vacancias en las láminas del material produce modificaciones en las propiedades electrónicas del composito, y por ende de las propiedades ópticas de la fase. El mismo comportamiento se puede observar para la fase precursora **K-Ni0,2**, ($\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), cuyo valor de energía del “Band GAP” es de 1,83 eV, valor que es mayor al obtenido para la fase bimetalica **Ni0,2** (1,69 eV). Esto estaría indicando que la generación de vacancias en el sistema laminar nuevamente cambia el comportamiento óptico de la fase. Por lo tanto, el desplazamiento de los bordes de absorción de los precursores de potasio

respecto a las fases que los generan podría estar relacionado a la presencia de vacancias. Esto, debido a que las vacancias estarían modificando el entorno de los ligantes PS_3 y en efecto, una fracción de los niveles de energía de los grupos PS_3 tendría que cambiar. (figura 37 b).

Sin embargo, la influencia de las vacancias sobre la energía del “Band Gap” del precursor se ve disminuida al pasar de la fase **Ni_{0,4}** a la fase **Ni_{0,6}**, utilizando el precursor **K-Ni_{0,4}**. Pareciera ser que para una mayor proporción de níquel se llega a un valor de energía asintótico, que es independiente de la cantidad de iones níquel(II) presentes en el material, y si éste tiene vacancias o no. Así, para las fases **Ni_{0,4}**, **K-Ni_{0,4}** y **Ni_{0,6}** se tiene un valor único de energía del “Band GAP” de 1,52 eV. Este valor de energía resulta ser incluso más bajo que el observado para la fase prístina de NiPS_3 , la cual tiene una energía asociada al “Band GAP” de 1,65 eV. Así, queda en evidencia que las propiedades ópticas de estos sistemas tienen un comportamiento difícil de explicar, sin haber cálculos teóricos de por medio.

7.2. Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de las fases bimetalicas de Ni^{II} fueron estudiadas a través de susceptibilidad magnética *dc* y por resonancia paramagnética electrónica (EPR).

7.2.1. Susceptibilidad magnética

Primeramente, se analizarán los datos de susceptibilidad magnética (χ), obtenidos a través de mediciones a campo *dc*. La figura 38 muestra las curvas de $\chi_{\text{M}}T$ (T) de las fases bimetalicas **Ni_{0,2}**, **Ni_{0,4}**, **Ni_{0,6}**, donde se puede observar que todas las fases bimetalicas obtenidas presentan un comportamiento

antiferromagnético global, debido a que hay una disminución del producto $\chi_M T$ al bajar la temperatura. Los valores de momento magnético efectivo μ_{eff} , calculados a temperatura ambiente se muestran en la tabla 13.

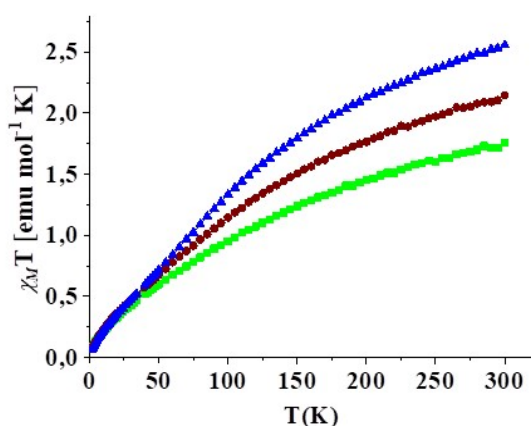


Figura 38: Curvas χT (T) de las fases bimetalicas $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**Ni0,2**) \blacklozenge , $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$ (**Ni0,4**) \blacklozenge , $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3$ (**Ni0,6**) \blacklozenge .

Tabla 13: Momentos magnéticos (μ_{SO} y μ_{eff}) y las constantes de Weiss (Θ) de las fases prístinas de MnPS_3 y NiPS_3 y las fases bimetalicas.

Fase	μ_{SO} (μ_B)	μ_{eff} 300 K (μ_B)	Θ (K)	Ref.
MnPS_3	5,92	5,72	-250	[85]
NiPS_3	2,83	2,92	-241* -254**	[85]
$\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$	5,3	4,5	-213	Este trabajo
$\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$	4,7	4,1	-211	Este trabajo
$\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3$	4,1	3,7	-208	Este trabajo

-Valores informados para medidas hechas sobre monocristal: * χ_{\parallel} , y ** χ_{\perp}

A través de la extrapolación de la zona lineal (150-300 K) de las curvas χ_M^{-1} versus T, se calcularon los valores de la constante de Weiss de las fases bimetalicas. Las fases bimetalicas muestran un comportamiento magnetico que puede ser descrito por la Ley de Curie-Weiss, con valores negativos de Θ . Estos valores permiten inferir que existen interacciones antiferromagneticas globales en las fases bimetalicas estudiadas. De acuerdo con los valores de las constantes de Weiss calculadas (tabla 13) se concluye que cuando los iones Ni^{II} se introducen en las laminas de la fase $MnPS_3$, para generar fases bimetalicas, las interacciones antiferromagneticas se atenúan.

Por otra parte, se debe considerar que el entorno de los centros metalicos de Mn^{II} cambia al momento de introducir iones Ni^{II} al sistema laminar de $MnPS_3$. Al obtener los precursores de potasio y a medida que se van generando vacancias en las laminas de la fase durante cada etapa de reaccion, se espera que la cantidad de vacancias generadas sean completamente ocupadas por iones Ni^{II} en la etapa siguiente de reaccion, hasta llegar a una fase con un 60% de concentracion de iones Ni^{II} en la fase bimetalica (**Ni_{0,6}**). Esta dinamica de ocupacion de vacancias por iones Ni^{II} es esquematizada en la figura 39. En los esquemas se postula una posible distribucion de los centros metalicos de Ni^{II} en las fases bimetalicas estudiadas. El comportamiento magnetico de las fases bimetalicas es complicado en el aspecto que se están combinando dos sistemas con diferentes propiedades magneticas. La fase de $MnPS_3$ presenta una temperatura de Neel de 78K, mientras que para la fase de $NiPS_3$ ésta es de 155K [17]. Además, la fase de $MnPS_3$ está clasificada como un “Heisenberg antiferromagnet” [64] mientras que la fase de $NiPS_3$ como un “quasi-two dimensional XY antiferromagnet” [65]. En la fase de $MnPS_3$, cada centro de Mn^{II} se acopla antiferromagneticamente con el centro de Mn^{II} más cercano, donde los dipolos magneticos se orientan de forma antiparalela alternada en la red hexagonal y perpendicular al plano *ab* de las laminas de la fase. Por otra parte,

en la fase NiPS_3 , los centros metálicos de Ni^{II} se acoplan ferromagnéticamente con un primer y segundo centro de Ni^{II} vecino ($J_1= 1,9$; $J_2=0$ meV ^[86]), pero antiferromagnéticamente con el tercer centro de Ni^{II} vecino ($J_3= -6,9$ meV ^[86]). Por lo tanto, en la red laminar de la fase prístina se forman cadenas en forma de zigzag las cuales se acoplan entre sí de forma antiferromagnética global. Además, los dipolos magnéticos de la fase de NiPS_3 se orientan sobre el plano ab de la lámina. Si observamos la figura 39 se puede ver que a medida que se va agregando una mayor proporción de Ni^{II} en la fase, el entorno de los centros metálicos es modificado. Por ejemplo, cuando se genera la fase bimetálica **Ni0,4**, con un 40% de iones Ni^{II} , se puede observar que en este caso cada centro de Mn^{II} estará rodeado por dos centros metálicos de Ni^{II} y un centro metálico de Mn^{II} . Por otra parte, cuando se obtiene la fase bimetálica con un 60% de iones Ni^{II} , **Ni0,6**, se observa que los iones Mn^{II} se encuentra aislados por tres iones Ni^{II} vecinos, lo cual permite explicar de cierto modo la atenuación de las interacciones antiferromagnéticas globales en las fases bimetálicas obtenidas, a medida que aumenta la concentración de níquel.

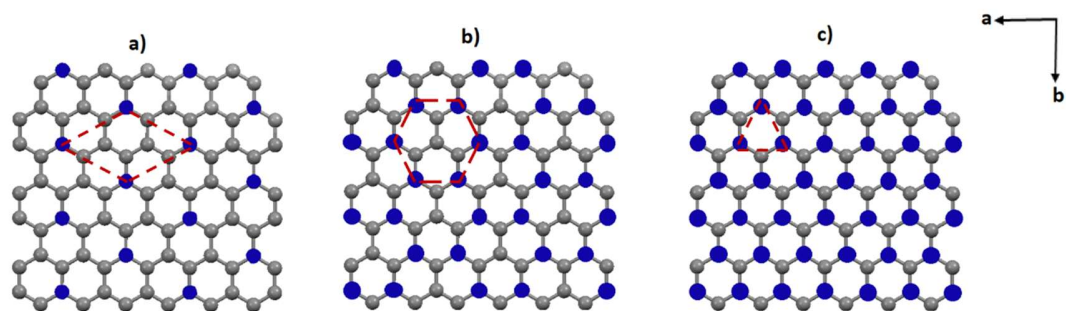


Figura 39: Esquemas propuestos para la distribución de iones Ni^{II} en las fases bimetálicas de a) $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$, (**Ni0,2**), b) $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$ (**Ni0,4**), c) $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3$ (**Ni0,6**). Las esferas azules (\bullet) son los iones Ni^{II} y las esferas grises (\bullet) los iones de Mn^{II} .

En cuanto a las temperaturas críticas de las fases bimetálicas, a partir de la dependencia térmica de las curvas de la primera derivada del producto de

susceptibilidad magnética por la temperatura ($\chi_M T$) con la temperatura (T), $d((\chi_M T)/dT$, es posible conocer a que temperatura habría una transición de fase en los sistemas estudiados, al aparecer un máximo en la curva. En la figura 40 se observan las curvas de la primera derivada de ($\chi_M T$) en función de la temperatura, $d((\chi_M T)/dT$. En la figura 40 a) se observa un máximo de poca intensidad para la fase de **Ni0,2** alrededor de los 70 K , mientras que para la fase de **Ni0,4** y **Ni0,6** no es posible diferenciar un máximo dentro del error experimental de los datos (gráficos (b) y (c)). Se concluye que mediante datos de susceptibilidad magnética obtenidos no es posible obtener las temperaturas críticas para las fases bimetálicas **Ni0,4** y **Ni0,6**. Solo la fase **Ni0,2** da un máximo (a), que permite inferir una temperatura crítica alrededor de los 70 K. Esta temperatura es similar a la informada por Xiaobing y col. para la fase $Ni_{0,25}Mn_{0,75}PS_3$,que presenta una temperatura crítica de 74 K [87]. Datos magnéticos obtenidos anteriormente por Fuentealba y col. para la misma fase **Ni0,2** permitieron informar un valor de la temperatura crítica de 67 K para dicha fase. [88].

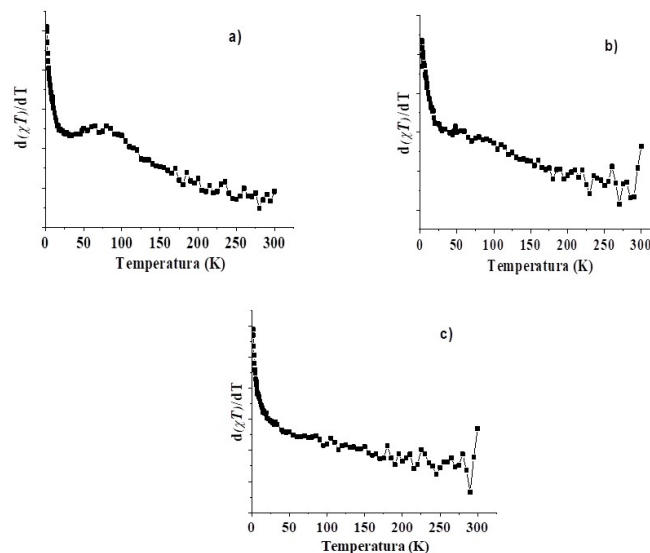


Figura 40: Curvas de la primera derivada de $\chi_M T(T)$ de las fases bimetálicas a) $Ni_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ (**Ni0,2**), b) $Ni_{0,4}Mn_{0,6}PS_3$ (**Ni0,4**), y c) $Ni_{0,6}Mn_{0,4}PS_3$ (**Ni0,6**).

Por otra parte, en cuanto al comportamiento magnético de los precursores de potasio se observa una magnetización espontánea a 15K aproximadamente (figura 41), en el precursor de potasio de la fase prístina de manganeso $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ y en el precursor de potasio de la fase bimetálica $K_{0,4}Ni_{0,2}Mn_{0,6}PS_3 \cdot H_2O$ (**K-Ni0,2**). Esta magnetización espontánea en $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ se explica por el hecho que las vacancias en las láminas del primer precursor de potasio producen una interrupción del acoplamiento antiferromagnético de algunos centros de manganeso(II) existentes en la fase prístina. Por otra parte, disminuye la interacción ferromagnética en **K-Ni0,2** debido a una menor cantidad de sitios de manganeso(II) con dipolos magnéticos, y la existencia de centros de níquel(II) con dipolos con orientación paralela al plano. La figura 42 muestra un esquema de la distribución de vacancias y orientación de los dipolos magnéticos de cada centro de manganeso(II) de la fase precursora $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$. Cada vacancia en la lámina (esferas blancas) se encuentra rodeada por tres centros de Mn^{II} cuyos dipolos magnéticos se encuentran orientados en forma paralela. De esta manera se entiende que en una fracción de la fase precursora se generará una magnetización ferromagnética, debido a las vacancias presentes en el sistema. Sin embargo, para la fase precursora $K_{0,4}Ni_{0,4}Mn_{0,4}PS_3 \cdot H_2O$ (**K-Ni0,4**) no se observa tal magnetización a bajas temperaturas (figura 41). En este caso, al haber una mayor proporción de iones Ni^{II} se rompe el arreglo ferromagnético. Esto se debe al hecho que un centro metálico de Mn^{II} deja de interactuar directamente con los centros de Mn^{II} vecinos. Esta distribución de los iones cambia completamente el escenario de la estructura magnética de estos sistemas.

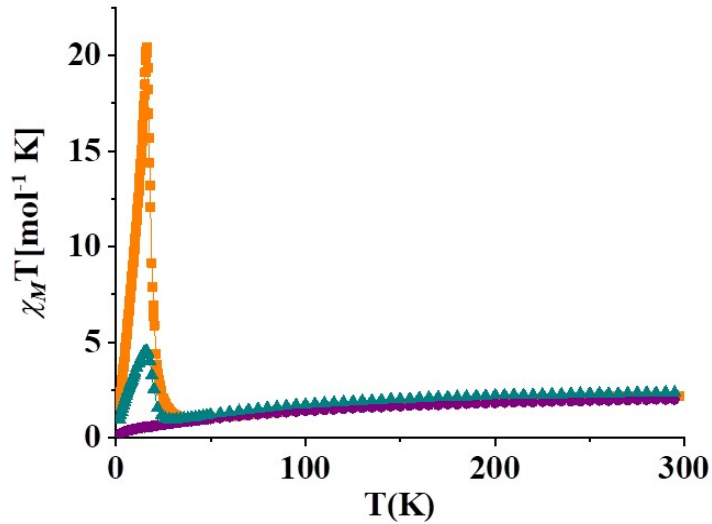


Figura 41: $\chi_M T(T)$ de las fases precursoras de potasio: $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ \blacklozenge , $K_{0,4}Ni_{0,2}Mn_{0,6}PS_3 \cdot H_2O$ \blacklozenge y $K_{0,4}Ni_{0,4}Mn_{0,4}PS_3 \cdot H_2O$ \blacklozenge .

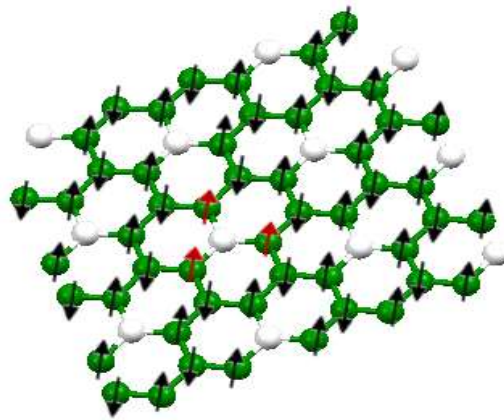


Figura 42: Arreglo de la orientación de los dipolos magnéticos para la fase precursora: $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$. Las esferas verdes son los iones Mn^{II} , las esferas blancas las vacancias, las flechas negras son los dipolos magnéticos antiparalelos. Las flechas rojas son los dipolos magnéticos orientados en forma paralela en la fase laminar, lo que genera el ferromagnetismo a bajas temperaturas.

7.2.1.1. Magnetización en función del campo magnético externo

Adicional a los estudios de magnetización en función de la temperatura, también se realizaron medidas de magnetización en función del campo magnético externo a diferentes temperaturas. Este tipo de análisis sirve para evaluar el fenómeno de “spin flop” que pueden presentar los compuestos antiferromagnéticos, como lo son las fases bimetálicas en estudio. Estas propiedades ya se encuentran descritas para la fase prístina de manganeso(II) y níquel(II), datos que serán utilizados como base de comparación, por lo que se realizó el análisis de las fases bimetálicas. Las curvas de magnetización, $M(H)$, de las fases bimetálicas **Ni_{0,2}**, **Ni_{0,4}** y **Ni_{0,6}** se muestran en las figuras 43, 44 y 45, respectivamente. Para la fase bimetálica **Ni_{0,2}**, las curvas registradas a 40K o bajo esta temperatura, indican la presencia de este fenómeno. Este fenómeno se evidencia por la no linealidad de la curva $M(H)$, y el campo de spin flop se determina por el máximo presente en la primera derivada de esta curva. Al graficar H_{SF} vs T , y al extrapolar, se puede obtener el campo de spin flop a 0 K, valor estándar utilizado para comparación. La fase **Ni_{0,2}** presentó este fenómeno bajo los 20 K, resultado el cual fue publicado en el año 2017 (tabla 14). La fase **Ni_{0,4}** presentó igualmente este fenómeno el cual es observable bajo 20K, mientras que en la fase **Ni_{0,6}** el máximo no se observó a ninguna temperatura.

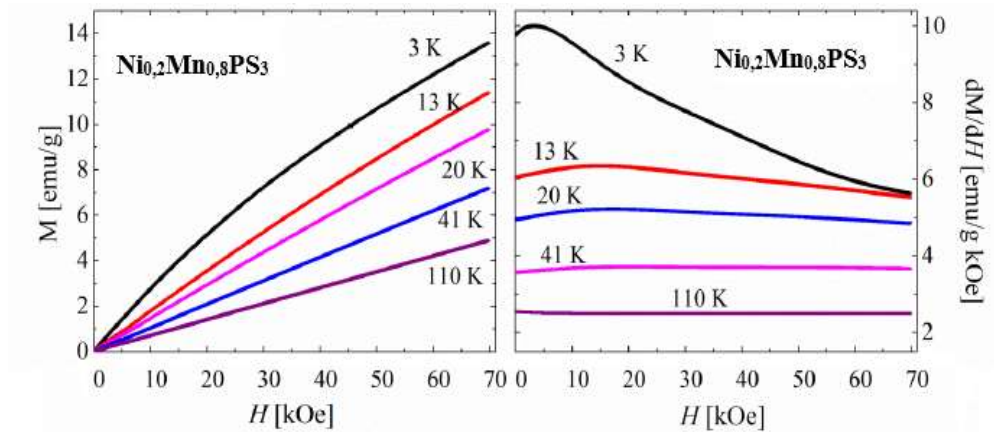


Figura 43: Curvas $M(H)$ de la fase de **Ni_{0,2}** a las temperaturas de 3, 13, 29, 41, y 110 K (izquierda), y derivadas de las curvas $M(H)$ a las temperaturas estudiadas (derecha).

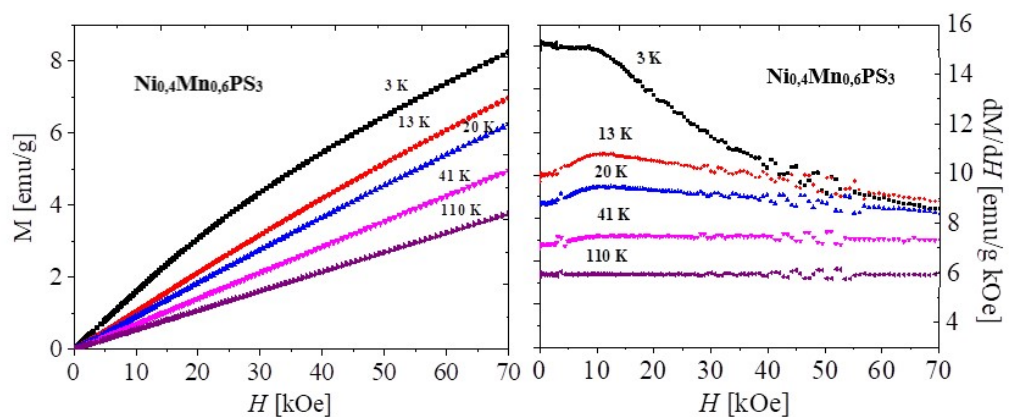


Figura 44: Curvas $M(H)$ de la fase de **Ni_{0,4}** a las temperaturas de 3, 13, 29, 41, y 110 K (izquierda), y derivadas de las curvas $M(H)$ a las temperaturas estudiadas (derecha).

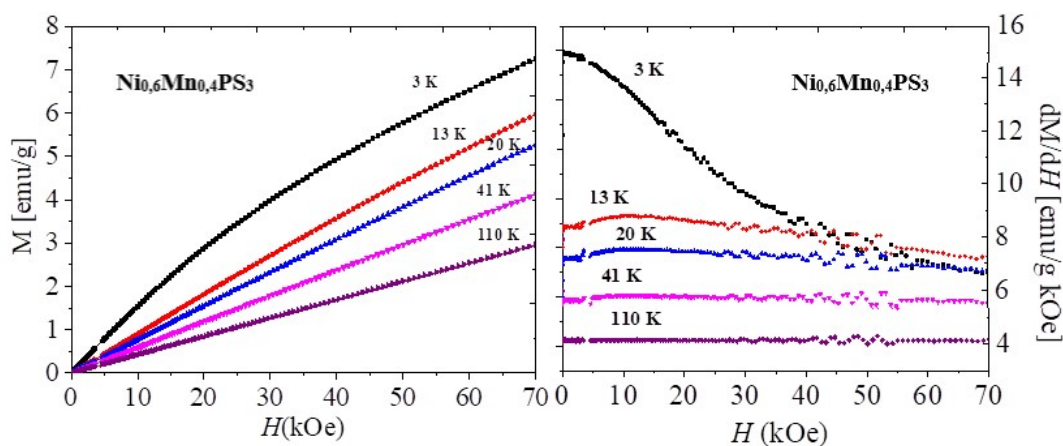


Figura 45: Curvas $M(H)$ de la fase de **Ni_{0,6}** a las temperaturas de 3, 13, 29, 41, y 110 K (izquierda), y derivadas de las curvas $M(H)$ a las temperaturas estudiadas (derecha).

Tabla 14: Valores de campo de spin flop (H_{SF}) en kOe de la fase prístina de $MnPS_3$ y las fases bimetálicas **Ni_{0,2}**, **Ni_{0,4}** y **Ni_{0,6}**.

Fase	H_{SF} (kOe)	Ref.
$MnPS_3$	38	[88]
$Ni_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$	9,4	Este trabajo [88]
$Ni_{0,4}Mn_{0,6}PS_3$	8,5	Este trabajo
$Ni_{0,6}Mn_{0,4}PS_3$	No presenta	Este trabajo
$NiPS_3$	No presenta	[89]

Una posible explicación al comportamiento de este fenómeno, debe guardar relación con la presencia de los cationes níquel(II) en el sistema. Cabe destacar que la fase de manganeso(II) presenta un campo de spin flop de 38kOe, pero en la fase prístina de níquel(II), $NiPS_3$, este fenómeno no se presenta. Esto es

consistente con los datos obtenidos para las fases bimetálicas, detallados en la tabla 14. Así, la fase **Ni_{0,2}** presenta un Hsf de 9,4 KOe, la fase **Ni_{0,4}** un Hsf de 8,5 KOe, y por último en la fase **Ni_{0,6}** no se observó este fenómeno. Por lo tanto, con el aumento de proporción de Ni(II) en las fases laminares, este fenómeno que se observaba en la fase prístina MnPS₃ se ve atenuado, llegando a no ser observado para concentraciones relativamente altas como en Ni_{0,6}Mn_{0,4}PS₃, comportamiento similar a la fase prístina de níquel(II) ^[89].

7.2.2. Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

Mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR) se estudiaron las fases bimetálicas obtenidas en este trabajo, como una manera de complementar los datos obtenidos por susceptibilidad magnética.

En la figura 46, 47 y 48 se muestran los espectros EPR a distintas temperaturas de las fases bimetálicas **Ni_{0,2}**, **Ni_{0,4}** y **Ni_{0,6}** respectivamente. Primero, es importante mencionar que, la señal observada en los espectros, corresponde a los centros de manganeso(II) presentes en las fases. Los centros de níquel(II), pese a ser paramagnéticos, son silentes en esta técnica bajo las condiciones utilizadas ^[90]. Se analizará la influencia de la presencia de iones níquel(II) sobre la señal observada para el manganeso(II). Todos los espectros registrados para las diferentes fases corresponden a una señal única, sin estructura hiperfina, incluso a bajas temperaturas. Esto es indicativo que la interacción spin-spin es dominante frente a la interacción hiperfina, eliminando esta información del espectro. Este efecto es conocido como “exchange narrowing process”. De todas maneras, se puede observar en los espectros EPR de la fase **Ni_{0,2}**, que a medida que se va incrementando la temperatura se observa una disminución del ancho de línea, definido como la separación entre el máximo y mínimo de un espectro. Similar es el comportamiento observado

para las fases bimetálicas **Ni0,4** y **Ni0,6**. (líneas azules en figuras 46, 47 y 48 indican el ancho de línea a temperatura ambiente). En las figuras 46, 47 y 48 queda en evidencia que a medida que aumenta la concentración de níquel(II) en la fase bimetálica el ancho de línea a temperatura ambiente se va haciendo mayor.

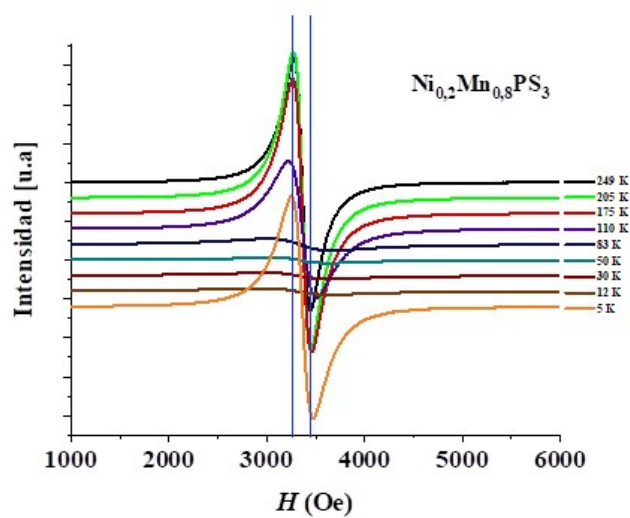


Figura 46: Espectros EPR a diferentes temperaturas de la fase de **Ni0,2**. Líneas verticales indican el ancho de línea a 250K

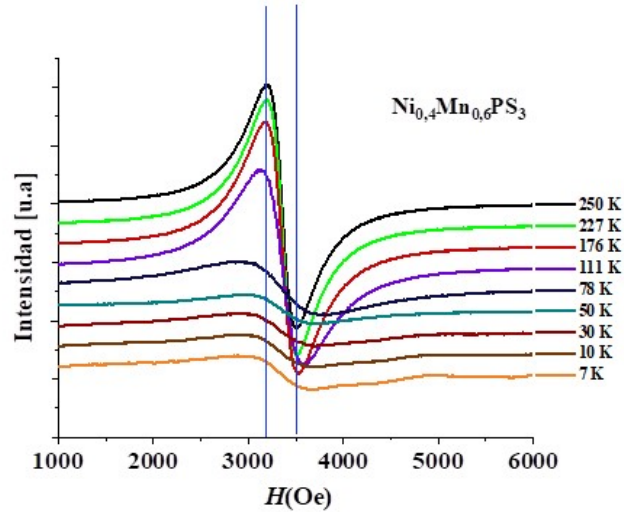


Figura 47: Espectros EPR a diferentes temperaturas de la fase bimetálica **Ni0,4**. Líneas verticales indican el ancho de línea a 250K.

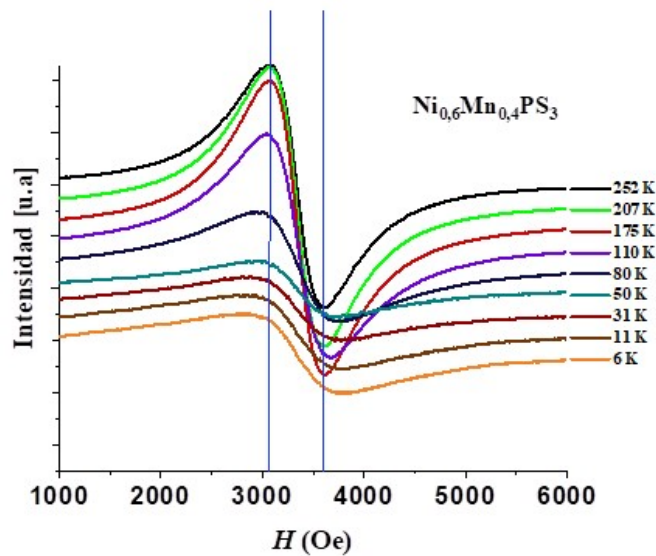


Figura 48: Espectros EPR a diferentes temperaturas de la fase bimetálica **Ni0,6**. Líneas verticales indican el ancho de línea a 250K.

Para poder analizar mejor el cambio de ancho de línea de los espectros de EPR, en la figura 49 se muestran las curvas de ancho de línea de los espectros

EPR en función de la temperatura. En la curva de la fase de **Ni0,2** se observa que a medida que se va disminuyendo la temperatura se forma un máximo alrededor de los 80 K, evidenciando un cambio de fase en el sistema. Para las fases **Ni0,4** y **Ni0,6** se observa un comportamiento similar.

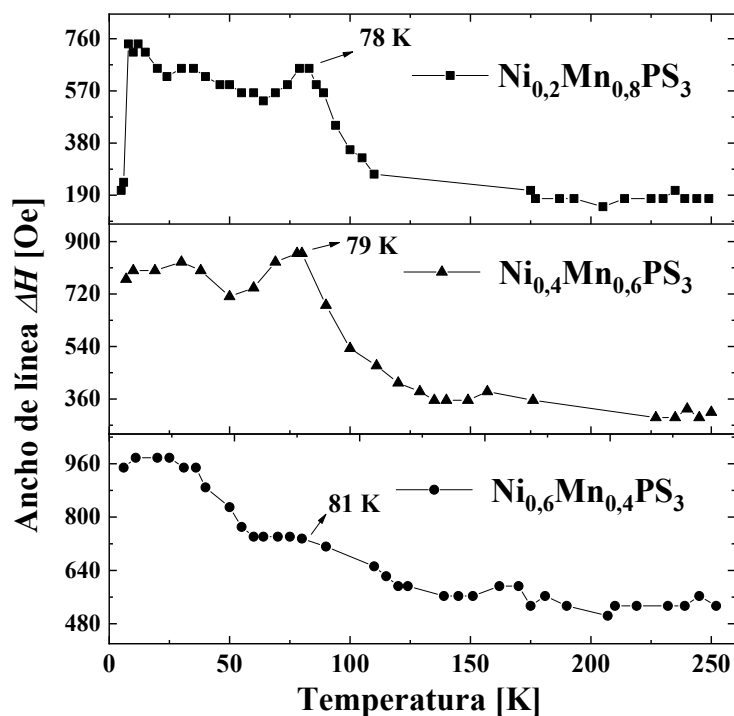


Figura 49: Curvas de ancho de línea en función de la temperatura de las fases bimetálicas **Ni0,2**; **Ni0,4** y **Ni0,6**

Una forma de relacionar los datos de susceptibilidad magnética con los datos EPR, es utilizar la segunda integral de la intensidad de los espectros EPR, la cual guarda relación con la magnetización medida por susceptibilidad *dc*. Así es posible asociar el producto de la intensidad de la doble integral con la temperatura ($I_{DIN}T$) con el producto de la susceptibilidad magnética con la temperatura (χT). Al realizar la primera derivada de $I_{DIN}T$ se logran observar máximos, los cuales

son asociados a temperaturas críticas de las fases bimetálicas. La figura 50 muestra las curvas de $I_{DIN}T$ de las fases bimetálicas, y las curvas de la primera derivada de $I_{DIN}T$ en función de la temperatura. En la figura 50 se observa un cambio de pendiente de las curvas $I_{DIN}T$ (a, **Ni0,2**; b, **Ni0,4**; c, **Ni0,6**) en la zona de los 70 a 80K, lo cual coincide con los máximos observados en las curvas de la primera derivada de $I_{DIN}T$ en función de la temperatura. Las temperaturas críticas estimadas para las tres fases, a partir de estos últimos datos, están en la zona de los 80 K.

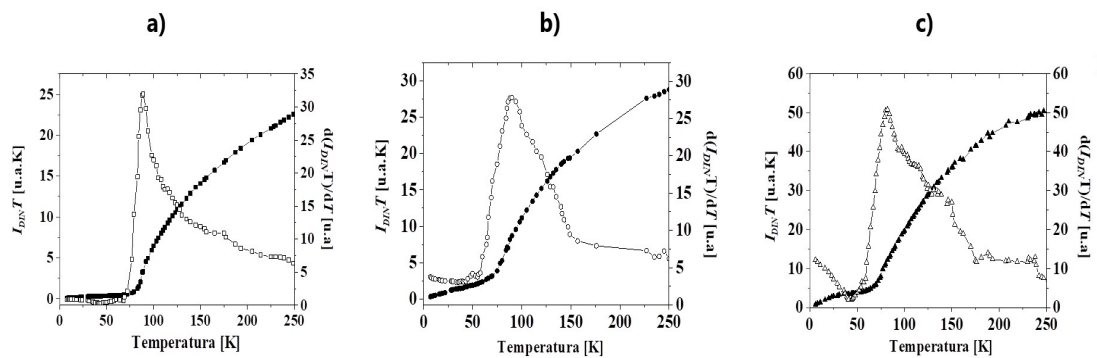


Figura 50: Curvas de $I_{DIN}T$ de fases bimetálicas: a) **Ni0,2** (cuadrado cerrado) , b) **Ni0,4** (círculo cerrado), c) **Ni0,6** (triángulo cerrado), y curvas de la primera derivada del producto $I_{DIN}T$ en función de la temperatura de las fases bimetálicas **Ni0,2** (cuadrado abierto) , **Ni0,4** (círculo abierto) y **Ni0,6** (triángulo abierto).

Estos resultados indican que, a diferencia del estudio por susceptibilidad magnética, mediante EPR es posible obtener las temperaturas críticas de estas fases bimetálicas.

7.3 Conductividad Eléctrica

Las curvas de la parte real de la conductividad eléctrica (σ') en el rango de frecuencia entre 10^{-1} Hz y 10^7 Hz de las fases prístinas y las fases bimetálicas se muestran en la figura 51. En ella se observa que las fases bimetálicas presentan menor conductividad eléctrica (σ') en comparación con la fase prístina de $MnPS_3$

a una frecuencia de 10^{-1} Hz (curva negra). Por otra parte, se observa que la fase bimetalica de **Ni0,2** tiene una curva similar a la presentada por fase de MnPS_3 en la zona de bajas frecuencias (entre 10^{-1} Hz a 10^3 Hz), mientras que las fases **Ni0,4** y **Ni0,6** presentan curvas de mayor similitud a la de la fase prístina de NiPS_3 .

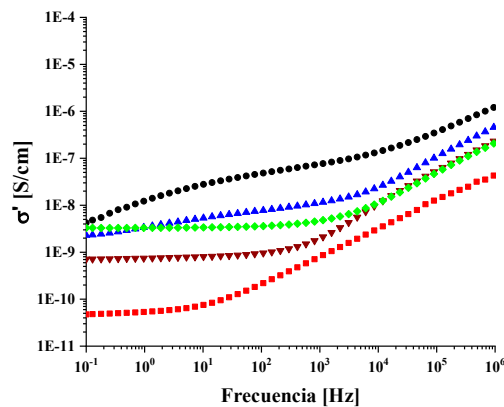


Figura 51: Curvas de conductividad eléctrica *ac* de las fases bimetalicas $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**Ni0,2**) \blacklozenge , $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$ (**Ni0,4**) \blacklozenge , $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3$ (**Ni0,6**) \blacklozenge , y las fases prístinas de MnPS_3 \blacklozenge y NiPS_3 \blacklozenge .

La fase prístina de NiPS_3 presenta el menor valor de conductividad eléctrica registrada a los 10^{-1} Hz. Estos resultados sugieren que a medida que aumenta la proporción de Ni^{II} en las fases bimetalicas, la naturaleza del transporte de carga es modificado y la conductividad eléctrica tiende a presentar una mayor similitud a la observada en la fase NiPS_3 . Finalmente, en la zona de mayores frecuencias (rango entre 10^3 Hz - 10^7 Hz), se observa que todas las fases tienden a presentar una correlación lineal positiva, y por tanto se ajustarían al modelo propuesto por Jonscher ^[91] (Ecuación 4):

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$$

Ecuación 4

donde la conductividad medida σ' se expresa en función de la frecuencia angular (ω). σ_0 corresponde a la conductividad eléctrica independiente de la frecuencia; el factor A es un factor dependiente de la temperatura, y n es un valor que se relaciona con el grado de interacción que tienen los dipolos con el medio.

Las curvas de conductividad eléctrica de las fases de **Ni0,4**, **Ni0,6** y NiPS₃ se ajustan al modelo de Jonscher (tabla 15), a diferencia de las fases **Ni0,2** y MnPS₃ que presentan curvas de conductividad que muestran contribuciones que corresponderían a otro tipo de transporte de carga a los considerados en el modelo de Jonscher. Las fases que se ajustan al modelo de Jonscher (fase **Ni0,4**; **Ni0,6** y NiPS₃) presentan conductividades que pueden ser ajustadas con valores de n= 0,7, 0,65 y 0,56 respectivamente (tabla 15).

A frecuencias altas, la conductividad del material dependerá del término $A\omega^n$, que de acuerdo con Jonscher, la conductividad dependiente de la frecuencia se asocia a procesos de relajación de la atmosfera iónica generada por una especie transportadora de carga [92]. En materiales sólidos, se ha informado que el valor de n está dentro del rango de 0,6 – 1, siendo en la mayoría de los casos, materiales que son conductores iónicos [93]. Sin embargo, el valor de n se asocia básicamente a la interacción que tiene el transportador de carga con el medio en que se desplaza. En base a lo anteriormente descrito, en el presente trabajo se observó que la fase de NiPS₃ posee un valor de 0,56 (tabla 15), y que las fases bimetalicas **Ni0,4** y **Ni0,6** presentan valores de 0,7 y 0,65 respectivamente. Los valores de n observados pueden asociarse a que en el caso de la fase NiPS₃, la cual tiene el menor valor de n respecto a las dos fases bimetalicas estudiadas (**Ni0,4** y **Ni0,6**), es una fase constituida sólo por iones Ni^{II} enlazados covalentemente con los átomos de azufre del ligando PS₃ y por lo tanto, la atmósfera iónica que pueda generar es mínima. Por otra parte, las fases bimetalicas **Ni0,4** y **Ni0,6** poseen valores de n mayores que la de NiPS₃, lo que

indica que podrían existir relajaciones asociadas a la atmósfera iónica que puede ser propiciada por el carácter iónico del enlace Mn-S. En la tabla 15 también se muestran los valores de σ_0 y A calculados por el ajuste de Jonscher. Los valores de σ_0 muestran al igual como lo observado en la tabla 16, que las fases bimetalicas tienden a presentar menores valores de conductividad eléctrica que la fase de MnPS₃, las cuales tienden a comportarse similar a la fase prístina NiPS₃.

Tabla 15: parámetros σ_0 , n, A y r^2 de las fases bimetalicas **Ni0.4** y **Ni0.6** y la fase prístina NiPS₃ que se ajustan al modelo de Jonscher.

Fase	σ_0 [S/cm]	n	A	r^2
Ni _{0,4} Mn _{0,6} PS ₃	$7,00 \cdot 10^{-10}$	0,7	$3,90 \cdot 10^{-12}$	0,996
Ni _{0,6} Mn _{0,4} PS ₃	$3,20 \cdot 10^{-9}$	0,65	$7,20 \cdot 10^{-12}$	0,998
NiPS ₃	$4,10 \cdot 10^{-11}$	0,56	$6,40 \cdot 10^{-12}$	0,998

Tabla 16: Valores de conductividad eléctrica a frecuencia de 10^{-1} Hz de las fases prístinas MnPS₃, NiPS₃, fases bimetalicas y precursores de potasio de las fases estudiadas.

Fase	Conductividad (Scm ⁻¹)
MnPS ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$
NiPS ₃	$4,7 \cdot 10^{-11}$
Ni _{0,2} Mn _{0,8} PS ₃	$2,5 \cdot 10^{-9}$
Ni _{0,4} Mn _{0,6} PS ₃	$6,7 \cdot 10^{-10}$
Ni _{0,6} Mn _{0,4} PS ₃	$2,9 \cdot 10^{-9}$
K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ · H ₂ O	$2,2 \cdot 10^{-8}$
K _{0,4} Ni _{0,2} Mn _{0,6} PS ₃ · H ₂ O	$6,1 \cdot 10^{-8}$
K _{0,4} Ni _{0,4} Mn _{0,4} PS ₃ · H ₂ O	$3,2 \cdot 10^{-7}$

Los procesos de relajación se observan más claramente en las curvas de Tan(δ) de **Ni0,2** y MnPS₃ (figura 52), donde los máximos se alcanzan a 10^1 Hz y 10^2 Hz en las muestras para las fases **Ni0,2** y MnPS₃, respectivamente. Cabe

destacar que $\text{Tan}(\delta)$ corresponde al cociente entre la parte imaginaria y la parte real (ϵ''/ϵ') de la permitividad compleja del sistema, y corresponde a un factor de disipación eléctrica ^[94]. Los máximos observados en las fases de MnPS_3 y **Ni0,2** podrían corresponder a procesos de relajación de los dipolos presentes en la fase.

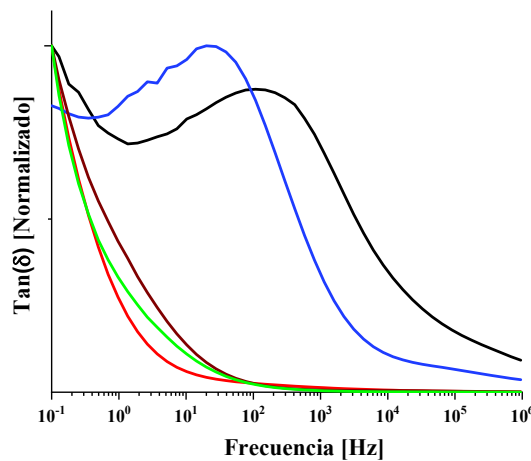


Figura 52: Curvas de $\text{Tan}(\delta)$ en función de la frecuencia de las fases bimetalúcas $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**Ni 0,2**) \blacklozenge , $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$ (**Ni 0,4**) \blacklozenge , $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3$ (**Ni 0,6**) \blacklozenge , y las fases prístinas de MnPS_3 \blacklozenge y NiPS_3 \blacklozenge .

En cuanto al comportamiento de conductividad eléctrica de las fases precursoras de potasio, en la figura 53 se observan las curvas de conductividad eléctrica en función de la frecuencia de los precursores de potasio $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**K-Ni0,2**) y $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**K-Ni0,4**). Al aumentar la concentración de níquel(II) en los precursores de potasio, estos compositos siguen una tendencia clara de aumento de la conductividad a bajas frecuencias. La conductividad eléctrica en estos casos puede estar relacionada en parte a una posible contribución de iones en el transporte de carga, debido a la presencia de

iones potasio que se encuentran intercalados en la interlámina de las fases precursoras.

Como ya se mencionó, a medida que se van insertando iones Ni^{II} en el sistema, se observa que la conductividad medida a bajas frecuencias aumenta. Se han informado estudios sobre el efecto de intercalar iones monovalentes de Na^+ y Cs^+ por sobre las propiedades dieléctricas de la fase de MnPS_3 .^[95,96] Según los estudios, la conductividad eléctrica estaría definida por la movilidad iónica de los cationes Na^+ y Cs^+ en la interlámina de la fase. Tal movilidad iónica está restringida por la presencia de vacancias en las láminas de la fase. En el caso de las fases precursoras estudiadas en este trabajo de tesis, también se tiene un sistema con iones intercalados en el espacio interlaminar y vacancias en sus láminas. A diferencia de los estudios informados de sistemas intercalados con Na^+ y Cs^+ en la fase de MnPS_3 , en el caso analizado existen iones secundarios de Ni^{II} en la fase laminar de MnPS_3 . Considerando esta premisa, se podría inferir que el aumento de conductividad eléctrica, al aumentar la proporción de Ni^{II} en el sistema, estaría influenciado por la naturaleza del metal secundario. Sin embargo, para confirmar dicha hipótesis sería necesario realizar estudios de conductividad eléctrica en función de la temperatura para estudiar los mecanismos de transporte de carga en los sistemas estudiados^[95, 96].

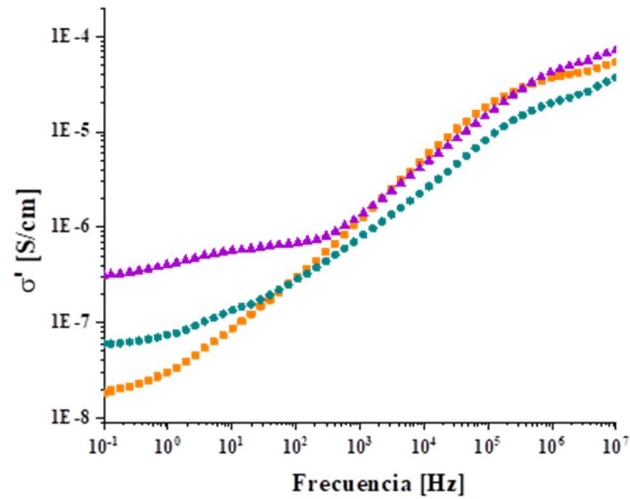


Figura 53: Curvas de conductividad eléctrica de los precursores de potasio: $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ \blacklozenge , $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ \blacklozenge y $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ \blacklozenge .

A frecuencias mayores, las curvas de conductividad de las fases precursoras (figura 53) presentan un comportamiento no lineal, que difiere del comportamiento que muestran las fases bimetálicas y prístinas en la misma zona a altas frecuencias. Las curvas de $\text{Tan}(\delta)$ de los precursores de potasio (figura 54) muestran máximos a 10^6 Hz, los que pueden estar relacionados a un proceso de relajación de los dipolos de las láminas del precursor. A bajas frecuencias, se observa un incremento en la curva de $\text{Tan}(\delta)$ que sugiere un máximo. Este incremento podría asociarse a la polarización de cargas entre la muestra y el electrodo, propiciado por la presencia de iones en la interlámina de la fase [97, 98].

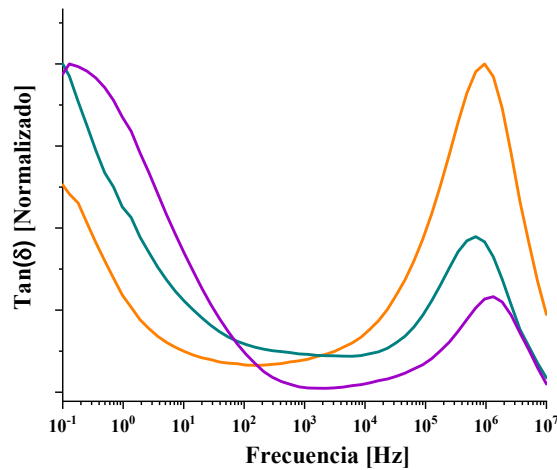


Figura 54: Curvas de $\text{Tan}(\delta)$ de los precursores de potasio: $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ \blacklozenge , $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ \blacklozenge y $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ \blacklozenge .

En la tabla 16 se muestran los valores de conductividad eléctrica registrada de las fases bimetálicas, precursores de potasio y de las fases prístinas a frecuencia de 10⁻¹ Hz. En la tabla se observa que los valores de conductividad de las fases bimetálicas se encuentran dentro de órdenes de magnitud comparables con la fase prístina de MnPS₃.

Las fases precursoras muestran un valor de conductividad eléctrica superiores a las fases bimetálicas, lo que daría cuenta de que la participación de los iones potasio en la interlámina favorece al proceso de conducción eléctrica, en comparación a las fases que no tienen iones huéspedes en el espacio interlaminar (tabla 16).

8. Fases bimetálicas de Zn^{II}

El hecho que la fase bimetálica Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS₃ (**Zn0,2**) no dio un precursor de potasio de estequiometría correcta, debido a procesos de hidrólisis en medio acuoso, hizo que se decidiera usar un catión orgánico (Et)₄N⁺ soluble en metanol, y así intercalar este catión en **Zn0,2**. Como se mencionó anteriormente el uso de una sal de potasio resultó inadecuado, debido a la baja solubilidad de ésta en metanol.

8.1. Análisis elemental

Mediante el análisis elemental de carbono, nitrógeno e hidrógeno fue posible calcular la cantidad de huésped (Et)₄N⁺ en los compositos sintetizados a partir de la fase bimetálica de Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS₃. Los resultados obtenidos por análisis elemental, realizados a los diferentes productos, según el método de preparación, se muestran en la tabla 17.

Tabla 17: Valores de porcentaje en peso de elementos C, H, N obtenidos mediante análisis elemental de los compositos de la fase bimetálica de Zn^{II} obtenidos a diferentes condiciones de reacción (1,2,3 y 4).

elem.	1 (24 h)		2 (48 h)		3 (MO - 6 min.)		4 (MO- 12 min.)	
	% calc.	% exp.	% calc.	% exp	% calc.	% exp.	% calc.	% exp.
C	9,8	10,11	12,626	12,674	14,157	14,431	14,157	14,134
H	2,041	2,09	2,63	2,574	2,949	2,836	2,949	2,812
N	1,429	1,47	1,841	1,859	2,064	2,102	2,064	2,058

Los datos indican que el método de síntesis, que involucra la agitación a temperatura ambiente de la mezcla reaccionante, da composites de estequiometría variable, dependiendo del tiempo usado

$Zn_{0,2}Mn_{0,69}PS_3((Et)_4N)_{0,22}$ y $Zn_{0,2}Mn_{0,66}PS_3((Et)_4N)_{0,28}$ para 24h y 48 h de reacción respectivamente (método tradicional), y $Zn_{0,2}Mn_{0,64}PS_3((Et)_4N)_{0,32}$ para 6 y 12 min de reacción asistida con microondas. De los valores obtenidos por análisis elemental se infiere que mediante el método de síntesis asistida por microondas se logra introducir una mayor cantidad de iones de tetraetilamonio en la fase bimetalica **Zn0,2**: $Zn_{0,2}Mn_{0,64}PS_3((Et)_4N)_{0,32}$. Dentro de los tiempos de reacción probados con el método microondas el tiempo óptimo, donde se introduce el máximo de ion tetraetilamonio es a 6 min de reacción. Aun cuando se aumenta el doble el tiempo de reacción por microondas, no se logra un mayor intercambio que el que se logra a 6 min. En efecto, el método óptimo para intercalar iones tetraetilamonio resulta ser el método por síntesis asistida con microondas.

8.2. Espectroscopia Infrarroja

En la figura 55 se muestran los espectros infrarrojos del producto de la reacción de intercalación de la fase bimetalica de $Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ (**Zn0,2**) con iones $(Et)_4N^+$, y el espectro infrarrojo de la fase bimetalica **Zn0,2**. Si se comparan los espectros de los composites intercalados con iones tetraetilamonio con el espectro FT-IR de la fase bimetalica inicial **Zn0,2** se observa claramente que la banda correspondiente a la vibración del grupo PS_3 (alrededor de los 575 cm^{-1}) para la fase bimetalica **Zn0,2** es única e intensa, mientras que la banda de vibración del grupo PS_3 en los composites se encuentra desdoblada. Esto indica que al introducir iones tetraetilamonio en la fase laminar bimetalica, también se generan vacancias en el sistema para mantener la electroneutralidad de la fase. Tales vacancias modifican el entorno de una fracción de los grupos PS_3 de la red extendida. Alrededor de los 3000 cm^{-1} se observa una banda débil de vibración

del enlace C-H, y en la zona entre los 1020 a 1250 cm^{-1} aparecen bandas de vibración de intensidad media, atribuidas a la vibración del enlace C-N de una amina cuaternaria. La presencia de estas bandas en los cuatro espectros indica que el ión $(\text{Et})_4\text{N}^+$ se encuentra presente en el producto final, y por lo tanto, se puede inferir que la reacción de intercalación tuvo lugar.

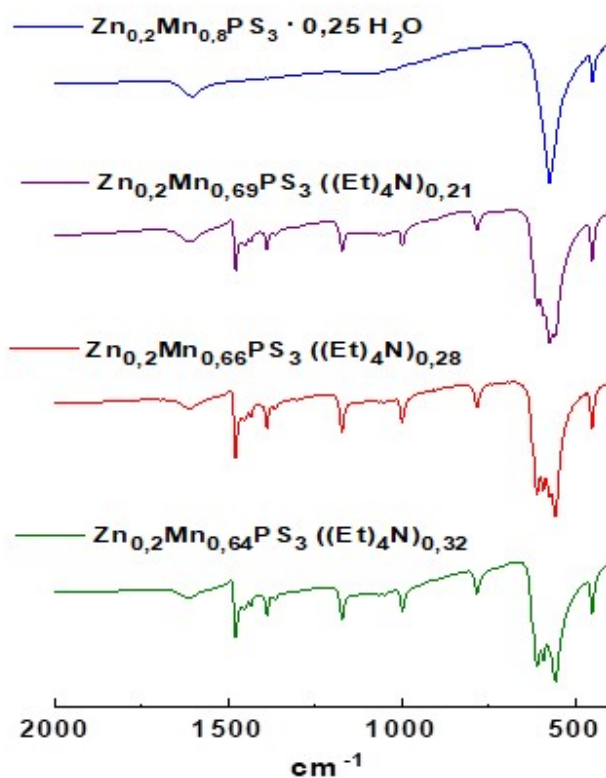


Figura 55: Espectros FT-IR de a fase bimetalúca **Zn0,2**, y composites intercalados con tetraetilamonio: $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,69}\text{PS}_3((\text{Et})_4\text{N})_{0,22}$, $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,66}\text{PS}_3((\text{Et})_4\text{N})_{0,28}$, $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,64}\text{PS}_3((\text{Et})_4\text{N})_{0,32}$.

8.3. SEM-EDXs

En las figuras 56, 57 y 58 se observan los espectros EDXS de los compositos obtenidos, en los cuales se pudo corroborar la estequiometria propuesta para cada uno de ellos. En particular en las gráficas se observa que la cantidad de Zn^{II} se mantiene constante, y que es el porcentaje de Mn^{II} varía.

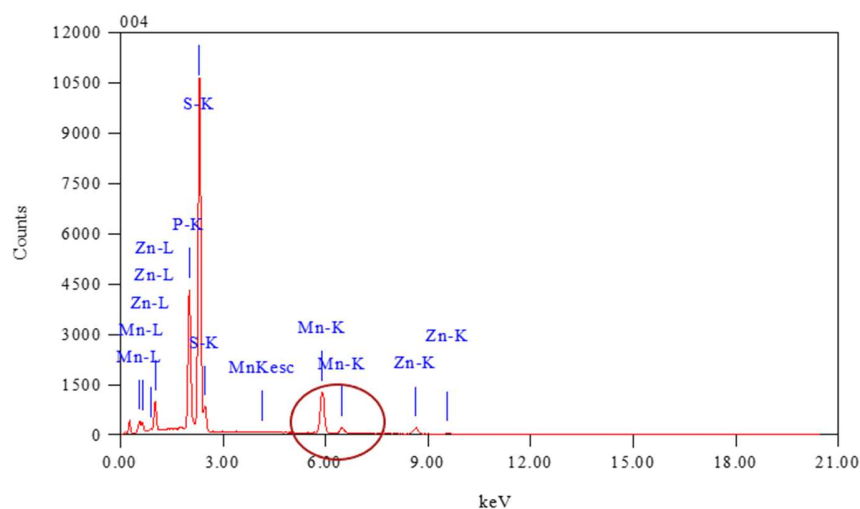


Figura 56: EDXs del composito $Zn_{0,2}Mn_{0,69}PS_3((Et)_4N)_{0,22}$ sintetizado por método tradicional **24h** de reacción.

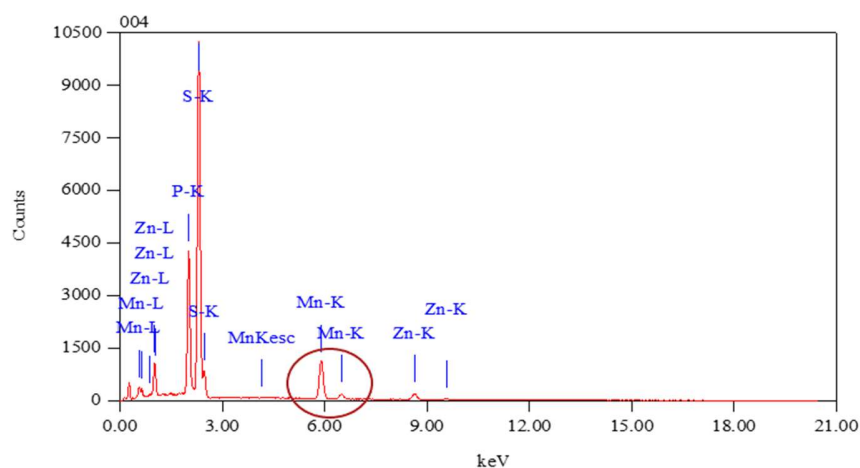


Figura 57: Espectro EDXS del composito $Zn_{0,2}Mn_{0,66}PS_3((Et)_4N)_{0,28}$, sintetizado por método tradicional a **48 h** de reacción.

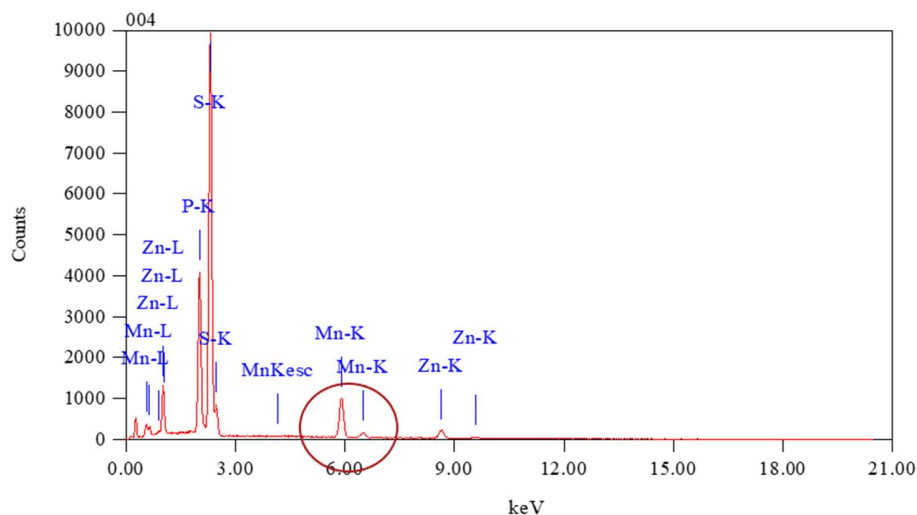


Figura 58: EDXS del compuesto $Zn_{0,2}Mn_{0,64}PS_3((Et)_4N)_{0,32}$ sintetizado por intercambio catiónico asistido con microondas a **6 min** de reacción.

Esta variación se evidencia de mejor manera en la figura 58, donde se observa que la escala de cuentas del espectro es distinta respecto a la escala de los espectros EDXS de los dos compuestos sintetizados por método tradicional (Figuras 56 y 57). Así queda en evidencia una disminución de la cantidad de Mn^{II} en la fase, lo cual confirma que se logró intercalar una mayor proporción del ion tetraetilamonio en la fase, mediante el método de síntesis asistida por microondas.

8.4. Difracción de Rayos X de polvo

En la figura 59 se muestran los difractogramas de polvo de los compuestos de las fases bimetalicas de Zn^{II} intercalados con iones $(Et)_4N^+$. Alrededor de los $7,8^\circ$ (2θ), en todos los cuatro difractogramas obtenidos se observa el máximo correspondiente al plano 001, el cual se puede relacionar con la distancia interlaminar de la fase mediante la ley de Bragg. Los valores de distancia interlaminar calculados para estos compuestos en promedio son de $11,2 \text{ \AA}$ (tabla

18). La distancia interlamina de los composites es mayor a la distancia interlamina de la fase bimetálica inicial de $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**Zn0,2**) (6,5Å), lo que indica que se logró la intercalación del catión voluminoso $(\text{Et})_4\text{N}^+$ en la interlámina de la fase.

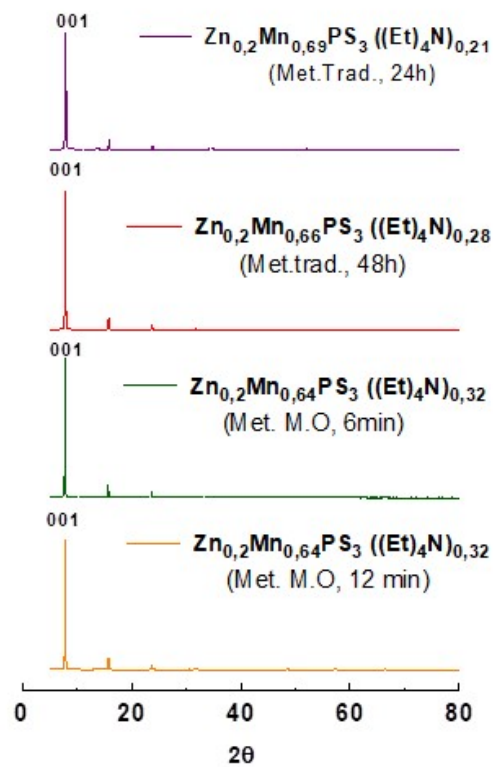


Figura 59: Difractogramas de polvo de los composites sintetizados con distintas condiciones de reacción (1, 2, 3 y 4).

Tabla 18: Distancia interlaminar de los compositos sintetizados de la fase de Zn^{II} con iones (Et)₄N⁺.

Fase	Distancia interlaminar (Å)
Zn _{0,2} Mn _{0,8} PS ₃	6,5
Zn _{0,2} Mn _{0,69} PS ₃ ((Et) ₄ N) _{0,21} (1)	11,2
Zn _{0,2} Mn _{0,66} PS ₃ ((Et) ₄ N) _{0,28} (2)	11,2
Zn _{0,2} Mn _{0,64} PS ₃ ((Et) ₄ N) _{0,32} (3)	11,2
Zn _{0,2} Mn _{0,64} PS ₃ ((Et) ₄ N) _{0,32} (4)	11,2

8.4.1. Ajuste de patrón Le Bail

Se realizó un ajuste de patrón Le Bail a los compositos de la fase bimetalica de Zn^{II} con iones (Et)₄N⁺ con el fin de obtener los parámetros de celda de estos sistemas. Se utilizó la celda cristalina de geometría monoclinica, con grupo espacial de C2/m para realizar el ajuste.

La fase Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS₃ (**Zn0,2**) es la fase inicial para la obtención de compositos intercalados con tetraetilamonio ((Et)₄N⁺). Si comparamos el parámetro de celda *c* (tabla 19) de los compositos intercalados con (Et)₄N⁺ (*c* = 11,7 Å promedio) es mayor que el parámetro de celda *c* de la fase inicial **Zn0,2** (*c* = 6,8 Å) lo que indicaría que hubo un aumento en el espacio interlaminar al intercalar el catión voluminoso (Et)₄N⁺, y por lo tanto, se puede inferir que sí se logró introducir el huésped (Et)₄N⁺ en el espacio interlaminar. Los parámetros de celda para los tres compositos: Zn_{0,2}Mn_{0,66}PS₃((Et)₄N)_{0,28} (**2**), Zn_{0,2}Mn_{0,64}PS₃((Et)₄N)_{0,32} (**3**)

Zn_{0,2}Mn_{0,64}PS₃((Et)₄N)_{0,32}(**4**), son similares entre sí, lo que indicaría que estos compositos presentan una misma estructura cristalina. Para el composito

obtenido mediante método tradicional en solución en un tiempo de 24 h $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,69}\text{PS}_3((\text{Et})_4\text{N})_{0,21}$ **(1)** no fue posible realizar un ajuste de patrón Le Bail, ya que la muestra presentaba líneas correspondientes a un bajo contenido de impurezas, lo cual impidió poder indexar el patrón de esta fase.

Tabla 19: Parámetros de celda de la fase bimetálica $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ y de los compositos sintetizados a partir de la fase bimetálica de Zn^{II} con distintas condiciones (2, 3, 4).

	$\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$	$\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,66}\text{PS}_3((\text{Et})_4\text{N})_{0,28}$ (2)	$\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,64}\text{PS}_3((\text{Et})_4\text{N})_{0,32}$ (3)	$\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,64}\text{PS}_3((\text{Et})_4\text{N})_{0,32}$ (4)
a	6,0491(8)	6,0580(5)	6,0130(5)	6,0298(6)
b	10,553(2)	10,5411(8)	10,5643(8)	10,447(1)
c	6,818 (1)	11,7730(6)	11,7380(6)	11,7346(7)
β	107,84(1)	107,429(8)	106,845(8)	106,78(1)
Chi²	1,73	5,43	7,40	6,99
Rp	8,18	5,38	5,98	4,74
Rwp	10,5	7,68	8,31	6,44

8.5. Propiedades magnéticas

Los datos magnéticos fueron obtenidos a través de medidas de susceptibilidad dc , bajo un campo magnético externo de 100 Oe, en un rango de temperatura de 2-300 K. En la figura 60 se muestran las curvas $\chi_M T(T)$ de los compositos con tetraetilamonio **(1)**, **(2)** y **(3)**. Se puede observar que los compositos presentan un comportamiento antiferromagnético global, ya que el producto χT disminuye a medida que baja la temperatura. Sin embargo, a los 25K aproximadamente se observa una magnetización espontánea en los compositos estudiados, lo cual indica que tal magnetización puede estar relacionada con la presencia de vacancias en las láminas de los compositos. Se puede observar en las curvas $\chi_M T(T)$ siguen un orden de intensidad de la

magnetización espontánea, siendo el compuesto con mayor cantidad de ion tetraetilamonio intercalado ($\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,64}\text{PS}_3((\text{Et})_4\text{N})_{0,32}$) el que presenta la mayor intensidad de magnetización. Esta tendencia indica que al introducir una mayor cantidad del ion tetraetilamonio se generaría una mayor cantidad de vacancias en el sistema, y por consiguiente, la respuesta magnética será mayor que los compósitos con una menor proporción del ion intercalado.

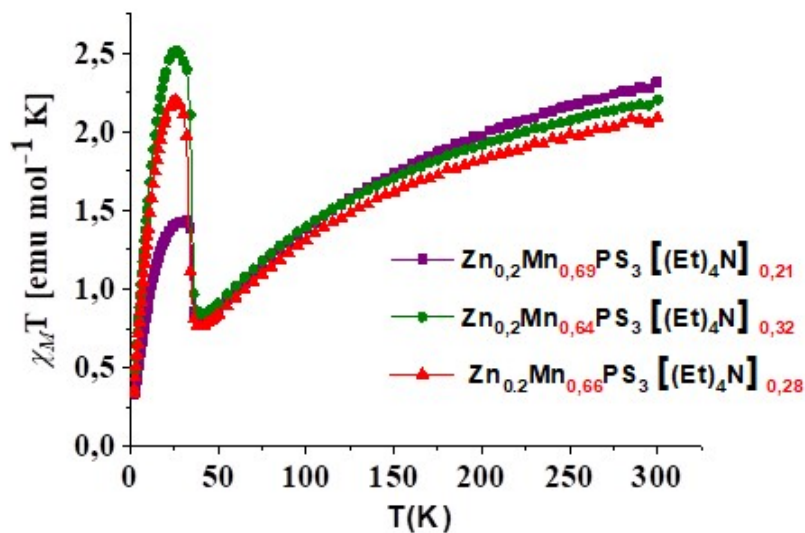


Figura 60: Curvas del producto de susceptibilidad magnética por temperatura, $\chi_M T$, en función de la temperatura de los compósitos intercalados con ion tetraetilamonio 1 (violeta), 2 (rojo) y 3 (verde).

8.6. Inserción de una mayor proporción de iones Zn^{II} en la fase bimetálica de $Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ (**Zn0,2**)

En esta etapa se intentó realizar la inserción de una mayor proporción de iones Zn^{II} en el sistema laminar, utilizando como precursor el compuesto $Zn_{0,2}Mn_{0,64}PS_3((Et)_4N)_{0,32}$. La inserción se llevó a cabo utilizando el método de síntesis asistida por microondas. En la figura 61 se observa los espectros infrarrojo del compuesto utilizado como precursor y de la fase obtenida posterior a la reacción de inserción de iones Zn^{II} . En el espectro infrarrojo se observa la banda de vibración del grupo PS_3 alrededor de los 500 a 600 cm^{-1} la cual se encuentra desdoblada en el compuesto $Zn_{0,2}Mn_{0,64}PS_3((Et)_4N)_{0,32}$, por presencia de vacancias en las láminas del material. Una vez que se realiza la reacción de inserción de iones Zn^{II} al precursor con tetraetilamonio, el espectro FT-IR muestra que la banda de vibración del grupo PS_3 sigue desdoblada, indicando que no hubo un completo intercambio de iones durante la reacción.

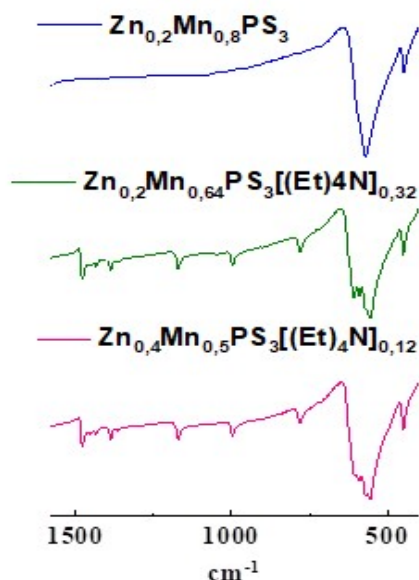


Figura 61: Espectros FT-IR de la fase bimetálica **Zn0,2**, precursor $Zn_{0,2}Mn_{0,64}PS_3((Et)_4N)_{0,32}$ y fase $Zn_{0,4}Mn_{0,5}PS_3((Et)_4N)_{0,12}$.

Por lo tanto, el exceso de iones Zn^{II} no logró introducirse en las vacancias en la fase laminar. El hecho que los iones de amonio cuaternario no fueran desplazados por los iones Zn^{II} indica que los primeros forman interacciones de mayor firmeza que los iones potasio. Esto, probablemente a través de “enlaces hidrógeno” entre los átomos de hidrógeno de los grupos etilo de la sal cuaternaria y los dipolos negativos de los átomos de azufre. El producto obtenido en la reacción de intercambio catiónico además presenta otra anomalía. Esta anomalía es que se produce la eliminación de una nueva cantidad de iones manganeso(II), obteniéndose un producto de estequiometría $Zn_{0,4}Mn_{0,5}PS_3((Et)_4N)_{0,12}$.

Por lo tanto, no se pudo obtener fases bimetálicas con una mayor proporción de iones Zn^{II} , tales como **Zn_{0,4}** y **Zn_{0,6}** que tuvieran la cantidad de Mn^{II} similar a la obtenida en las fases bimetálicas de níquel/manganeso.

9. Conclusiones

Se logró sintetizar nuevas fases bimetálicas con una mayor proporción de iones Ni^{II} con respecto a **Ni0,2**: $\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$ (**Ni0,4**), y $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3$ (**Ni0,6**) mediante el método de síntesis por intercambio catiónico, asistida con microondas, utilizando como precursor de síntesis una fase bimetálica precursora de potasio $\text{K}_{2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Mediante ajustes de patrón de difracción de polvo de las fases bimetálicas de Ni^{II} (**Ni0,2**, **Ni0,4** y **Ni0,6**) por el método de Le Bail, se puede inferir que la celda unitaria es la misma dentro del error experimental. Esto indica que la estructura cristalina permanece sin alterar al insertar una mayor proporción de Ni^{II} en el sistema laminar.

Los valores de la energía de "Band GAP" de las fases bimetálicas **Ni0,2**, **Ni0,4**, **Ni0,6** son 1,69 eV, 1,52 eV y 1,53 eV. Tales valores son evidentemente menores al de la fase prístina de MnPS_3 (2,5 eV), y más cercanos al valor de la fase prístina de NiPS_3 (1,65 eV). Este comportamiento indica que al introducir iones Ni^{II} en el sistema laminar MnPS_3 , las propiedades ópticas del sistema estarán dominadas por el metal secundario níquel(II), acercándose a un comportamiento similar al entregado por la fase prístina NiPS_3 .

En cuanto a los precursores de potasio obtenidos, los valores de "Band GAP" son de 2,7 eV, 1,83 eV y 1,52 eV para las fases $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**K-Ni0,2**) y $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**K-Ni0,4**) respectivamente. Los valores de "Band GAP" de las fases precursoras $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**K-Ni0,2**) son levemente mayores al valor de "Band GAP" de las fases laminares que los generan indicando que las

vacancias presentes en estos precursores aumentan la brecha de banda de estos materiales.

Las fases bimetálicas **Ni_{0,2}**, **Ni_{0,4}**, y **Ni_{0,6}** presentan un comportamiento antiferromagnético global, al igual que las fases de MnPS₃ y NiPS₃. El fenómeno magnético de las fases bimetálicas tiene un comportamiento de Curie-Weiss. Los valores de la constante de Weiss de las fases bimetálicas dejan en evidencia que, a medida que se va introduciendo una mayor proporción de metal secundario de Ni(II), las interacciones antiferromagnéticas se atenúan. Mediante susceptibilidad magnética no fue posible calcular las temperaturas críticas de las fases bimetálicas.

Las fases bimetálicas **Ni_{0,2}** y **Ni_{0,4}** presentan un fenómeno de “Spin-Flop” (H_{SF}), al igual que la fase prístina de manganeso(II). El campo magnético de “Spin-Flop” de **Ni_{0,2}** y **Ni_{0,4}** es de 9,4 y 8,5 kOe respectivamente. Al comparar el H_{SF} de las fases bimetálicas con el de la de la fase prístina MnPS₃ (38 kOe), queda en evidencia que al introducir centros secundarios de Ni(II) disminuye la anisotropía del sistema laminar. En cuanto a la fase de **Ni_{0,6}**, no se observó un valor de H_{SF} , comportamiento similar al de la fase homometálica de níquel(II)

Mediante EPR se logró observar una sola señal en el espectro de las fases bimetálicas, sin estructura hiperfina en todo el rango de temperatura. Esto indica que en las fases bimetálicas el acoplamiento spin-spin es dominante por sobre el acoplamiento spin – núcleo; éste es un fenómeno similar al que se observa en la fase prístina de manganeso(II).

En cuanto a los precursores de potasio $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$, y $K_{0,4}Ni_{0,2}Mn_{0,6}PS_3 \cdot H_2O$, estos presentan magnetización espontánea ca. 16 K. Tal magnetización espontánea se debe a la presencia de vacancias en las láminas,

las cuales interrumpen el acoplamiento antiferromagnético de los centros de manganeso(II) de la fase correspondiente. Por otra parte, la fase $K_{0,4}Ni_{0,4}Mn_{0,4}PS_3 \cdot H_2O$ no presenta magnetización espontánea. Esto debido a que la red magnética deja de tener interacciones entre los spines paralelos de los iones manganeso(II), debido a la presencia de los iones níquel(II), cuyo comportamiento magnético es diferente al de los iones manganeso(II).

Mediante los estudios de conductividad se llegó a la conclusión que las fases bimetálicas poseen valores de conductividad eléctrica comparables con la fase prístina de $MnPS_3$. La fase bimetálica de **Ni0,2** presenta un comportamiento similar en función de la frecuencia al de la fase prístina de $MnPS_3$. Por otra parte, las fases **Ni0,4** y **Ni0,6** se acercan a un comportamiento similar al de la fase $NiPS_3$.

En cuanto a los precursores de potasio, la conductividad eléctrica de éstos es mayor a los valores de conductividad eléctrica de las fases homo y bimetálicas (dentro del orden de 10^{-8} - 10^{-7} Scm^{-1}). El valor de las conductividades eléctricas de los precursores de potasio va aumentando a medida que aumenta la proporción de iones Ni^{II} en la fase, indicando que el proceso de conductividad eléctrica estaría influenciado tanto por la movilidad iónica de los iones de potasio presentes en la interlámina del sistema, como por la naturaleza del metal secundario d Ni^{II} insertado en el sistema laminar.

Por otra parte, en este trabajo se logró sintetizar, a través de condiciones experimentales distintas, tres compositos de la fase bimetálica de $Zn_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ intercalada con iones $(Et)_4N^+$, cuyas estequiometrías son: $Zn_{0,2}Mn_{0,69}PS_3((Et)_4N)_{0,21}$, $Zn_{0,2}Mn_{0,66}PS_3((Et)_4N)_{0,28}$ y $Zn_{0,2}Mn_{0,64}PS_3((Et)_4N)_{0,32}$. La distancia interlaminar promedio de los nuevos compositos es de 11,2 Å. Comparando los métodos de intercalación del catión orgánico a la fase bimetálica

de Zn^{II} se concluye que mediante el método de intercambio catiónico asistido con microondas es posible ingresar una mayor cantidad de éste ion orgánico a la interlámina de la fase bimetálica de Zn^{II} , en comparación con la síntesis mediante el método tradicional.

En cuanto a las propiedades magnéticas de los nuevos composites de la fase bimetálica de **Zn_{0,2}** intercalada con iones de tetraetilamonio, éstos muestran una magnetización espontánea a bajas temperaturas alrededor de los 25 K. A medida que se incrementa la cantidad del ion de tetraetilamonio intercalado, la magnetización aumenta. Este hecho indica que tal magnetización espontánea está influenciada por la cantidad de vacancias en el sistema. A medida que aumenta la cantidad de vacancias, se observa una magnetización de mayor intensidad, debido a la presencia de más dipolos magnéticos con espines paralelos de parte de los iones manganeso(II).

Utilizando el composito $Zn_{0,2}Mn_{0,64}PS_3((Et)_4N)_{0,32}$ como precursor, se intentó introducir una mayor proporción de iones Zn^{II} en el sistema laminar. Sin embargo, no se logró una inserción de estos iones Zn^{II} en el sistema inicial. Por lo tanto, en este caso no se pudo sintetizar una fase bimetálica con mayor proporción de Zn^{II} .

Este trabajo de tesis entrega información relevante respecto a las fases bimetálicas basadas en $MnPS_3$, que aporta un mayor entendimiento de las propiedades de estos materiales.

10. Bibliografía

- 1 A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, 2009, **81**, 109–162.
- 2 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva and A. A. Firsov, *Science (80-.)*, 2004, **306**, 666–670.
- 3 J. D. Fowler, K. M. J. Allen, K. V. C. Tung, Y. Yang, R. B. Kaner and B. H. Weiller, *ACS Nano*, 2009, **3**, 301–306.
- 4 F. Schedin, A. K. Geim, S. V Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 6–9.
- 5 R. S. Sundaram, C. Gomez-Navarro, K. Balasubramanian, M. Burghard and K. Kern, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 3050–3053.
- 6 K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. Ahn, P. Kim, J. Choi and B. H. Hong, *Nature*, 2009, **457**, 706–710.
- 7 J. Wu, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen and P. Peumans, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 263302(1–3).
- 8 X. Wang, L. Zhi and K. Müllen, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 323–327.
- 9 C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard and J. Hone, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 722–726.
- 10 A. S. Mayorov, R. V Gorbachev, S. V Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi and A. K. Geim, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 2396–2399.
- 11 K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **136805**, 136805(1–4).
- 12 D. Kong and Y. Cui, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 845–849.
- 13 S. Ahmed and J. Yi, *Nano-Micro Lett.*, 2017, **9**, 1–23.

- 14 M. Shanmugam, T. Bansal, C. A. Durcan and B. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**, 153901(1–5).
- 15 B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 147–150.
- 16 H. Li, Z. Yin, Q. He, H. Li, X. Huang, G. Lu, D. Wen, H. Fam, A. ling, Y. Tok, Q. Zhang and H. Zhang, *Small*, 2012, **8**, 63–67.
- 17 R. Brec, *Solid State Ionics*, 1986, **22**, 3–30.
- 18 G. Ouvrard, R. Brec and J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.*, 1985, **20**, 1181–1189.
- 19 W. Klingens, R. Ott and H. Hahn, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 1973, **396**, 271–278.
- 20 R. Brec, G. Ouvrard, A. Louisy and J. Rouxel, *Ann. Chim*, 1980, **5**, 499.
- 21 R. Clement, O. Gamier and J. Jegoudez, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 1404–1409.
- 22 D. S. Glueck, A. R. Brough, P. Mountford and M. L. H. Green, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1893–1902.
- 23 J. Li, Y. Wang, X. Wang, B. Yuan and M. Fu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, **453**, 69–78.
- 24 X. Chen, H. Zhou, L. I. Zou, C. Yang, J. Qin and M. Inokuchi, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2005, **53**, 205–209.
- 25 T. Yi, N. Tancrez, R. Clement, I. Ledoux-rak and J. Zyss, *J. Luminiscence*, 2004, **110**, 389–395.
- 26 H. Zhou, L. Zou and X. Chen, *J Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2008, **62**, 293–296.
- 27 Y. Köseoğlu, R. Yilgin, J. V. Yakhmi, J. Qin, X. Chen and B. Aktas, *J. Magn. Mater.*, 2003, **258–259**, 141–143.
- 28 X. Chen, Z. Li, H. Zhou, T. Wang, J. Qin and M. Inokuchi, *Polymer (Guildf).*, 2007, **48**, 3256–3261.
- 29 N. Sukpirom, C. O. Oriakhi and M. M. Lerner, *Mater*, 2000, **35**, 325–331.

- 30 P. Westreich, D. Yang and R. F. Frindt, *Mater. Res. Bull.*, 2006, **41**, 502–514.
- 31 R. Clement, *J.C.S Chem. Comm*, 1980, **310**, 647–648.
- 32 J. S. O. Evans, D. . Hare and R. Clement, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 4595–4606.
- 33 E. Spodine, P. Valencia-gálvez, J. Manzur, V. Paredes-garcía, N. Pizarro, K. Bernot and D. Venegas-Yazigi, *Polyhedron*, 2012, **44**, 187–193.
- 34 C. Friedel, *Compt. Rend.*, 1894, **119**, 260.
- 35 W. Klingen, *Sci. Nat.*, 1970, **57**, 88.
- 36 V. H. Falius, *Anorg. Allg. Chem*, 1948, **356**, 189–194.
- 37 A. Villanueva, M. C. Morales-varela and E. Ruiz-hitzky, *Eur. J. Inorg. Chem*, 2004, **2004**, 949–952.
- 38 K. Du, X. Z. Wang, Y. Liu, P. Hu, M. I. B. Utama, C. K. Gan, Q. Xiong and C. Kloc, *ACS Nano*, 2016, **10**, 1738–1743.
- 39 M. Piacentini, F. S. Khumalo, C. G. Olson, J. W. Anderegg and D. W. Lynch, *Chem. Phys.*, 1982, **65**, 289–304.
- 40 S. Jörgens and A. Mewis, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2004, **630**, 51–57.
- 41 P. Fragnaud, R. Brec, E. Prouzet and P. Deniard, *Mater. Res. Bull.*, 1993, **28**, 337–346.
- 42 R. Clement and A. Leautic, in *Magnetism Molecules to Materials II*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002, vol. 4, pp. 397–423.
- 43 P. J. S. Foot, T. Katz, S. N. Patel, B. A. Nevett, A. R. Piercy and A. A. Balchin, *Phys. Status Solidi*, 1987, **100**, 11–29.
- 44 Y. V Kuzminskii, B. M. Voronin and N. N. Redin, *J. Power Sources*, 1995, **55**, 133.141.
- 45 R. Brec, G. Ouvrard, A. Louisy, J. Rouxel and A. Le Mehaute, *Solid State Ionics*, 1982, **6**, 185–190.

- 46 J. S. O. Evans, D. O'Hare, R. Clément, A. Léaustic and P. Thuéry, *Adv. Mater.*, 1995, **7**, 735–739.
- 47 A. U. Liyanage and M. M. Lerner, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 474–479.
- 48 D. Yang and R. F. Frindt, *J. Mater. Res.*, 2000, **15**, 2408–2413.
- 49 A. Shakoor, N. A. Niaz, A. Majid and N. Hassan, *Chalcogenide Lett.*, 2014, **11**, 351–358.
- 50 E. Rathore, P. Pal and K. Biswas, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 7959–7966.
- 51 D. Yang, P. Westreich and R. F. Frindt, *J. Solid State Chem.*, 2002, **166**, 421–425.
- 52 R. L. Goossens, D.J. James, D., Dong, J., Whitfield, R.E, Norén, L., Withers, *J. Phys. Condens. Matter*, 2011, **23**, 065401(1–14).
- 53 A. Léaustic, E. Rivière, R. Clément, E. Manova and I. Mitov, *J. Phys. Chem. Bical Chem. B*, 1999, **103**, 4833–4838.
- 54 V. Samulionis, J. Banyš, J. Macutkevič and Y. Vysochanskii, *Ferroelectrics*, 2014, **462**, 87–96.
- 55 A. M. Mulders, J. C. P. Klaasse, D. J. Goossens, J. Chadwick and T. J. Hicks, *J. Phys. Condens. Matter*, 2002, **14**, 8697–8705.
- 56 X. Zhang, X. Su, X. Chen, J. Qin and M. Inokuchi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **108**, 95–102.
- 57 P. Fuentealba, C. Cortés, N. Audebrand, E. Le Fur, V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, J. Manzur and E. Spodine., *Dalt. Trans.*, 2015, **44**, 12493–12496.
- 58 W. H. Strehlow and E. Cook, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1973, **2**, 163–199.
- 59 V. Grasso, F. Neri, L. Silipigni and M. Piacentini, *Nuevo Cim.*, 1991, **13**, 633–645.
- 60 B. L. Chittari, Y. Park, D. Lee, M. Han, A. H. Macdonald, E. Hwang and J. Jung, *Phys. Rev. B*, 2016, **94**, 184428(1–16).
- 61 E. Ressouche, M. Loire, V. Simonet, R. Ballou, A. Stunault and A. Wildes, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **82**, 100408(1–4).

- 62 K. A. Yagotintsev, M. A. Strzhemechny, A. I. Prokhvatilov, Y. E. Stetsenko and Y. M. Vysochanskii, *Low Temp. Phys.*, 2014, **38**, 383–385.
- 63 P. A. Joy and S. Vasudevan, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 4411–4422.
- 64 R. Clement, L. Lomas, A. Leautic, E. Codjovi, J. P. Audiere, J. A. Read and A. H. Francis, in *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties*, Springer Science, 1992, pp. 115–129.
- 65 A. P. Dioguardi, S. Selter, U. Peeck, S. Aswartham, M. Sturza, R. Murugesan, M. S. Eldeeb, L. Hozoi, B. Büchner and H. Grafe, *Phys. Rev. B*, 2020, **102**, 064429(1–16).
- 66 E. Spodine, P. Valencia, P. Fuentealba, J. Manzur, D. Ruiz, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-García, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, R. Kniep and R. Kniep, *J. Solid State Chem.*, 2011, **184**, 1129–1134.
- 67 D. J. Goossens, A. R. Wildes, C. Ritter and T. J. Hicks, *J. Phys. Condens. Matter*, 2000, **12**, 1845–1854.
- 68 C. Pich and F. Schwabl, *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, 413–416.
- 69 K. Okuda, K. Kurosawa, S. Saito, M. Honda, Z. Yu and M. Date, *J. Phys. Soc. Japan*, 1986, **55**, 4456–4463.
- 70 D. J. Goossens and T. J. Hicks, *J. Phys. Condens. Matter*, 1998, **10**, 7643–7652.
- 71 K. Ichimura and M. Sano, *Synth. Met.*, 1991, **45**, 203–211.
- 72 R. Brec, D. M. Schleich, G. Ouvrard, A. Louisy and J. Rouxel, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1814–1818.
- 73 P. J. S. Foot, J. Suradi and P. A. Lee, *Mater. Res. Bull.*, 1980, **15**, 189–193.
- 74 G. Ouvrard, R. Brec and J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.*, 1985, **20**, 1053–1062.
- 75 V. Grasso, S. Santangelo, L. Silipigni and M. Piacentini, *J. Phys. Condens. Matter*, 1989, **1**, 3337–3347.
- 76 I. M. Diaz Mesa, P. J. S. Foot and R. A. Kresinski, *Mater. Res. Bull.*, 2016, **84**, 403–413.

- 77 M. A. Susner, M. Chyasnavichyus, M. A. McGuire, P. Ganesh and P. Maksymovych, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1–39.
- 78 L. Silipigni, L. Schirò, L. M. Scolaro, G. De Luca and G. Salvato, *Philos. Mag.*, 2014, **94**, 4026–4036.
- 79 Q. Liang, Y. Zheng, C. Du, Y. Luo, J. Zhang, B. Li and Y. Zong, *Small Methods*, 2017, **1**, 1700304(1–10).
- 80 R. Dangol, Z. Dai, A. Chaturvedi, Y. Zheng, Y. Zhang, K. N. Dinh, B. Li, Y. Zong and Q. Yan, *Nanoscale*, 2018, **10**, 4890–4896.
- 81 C. Sourisseau, Y. Mathey, I. Kerrache and C. Julien, *J. Raman Spectrosc.*, 1996, **27**, 303–306.
- 82 Y. Fuj, Y. Suto and K. Tadanaga, *Chem. Lett.*, 2016, **45**, 652–654.
- 83 J. Rodríguez-Carvajal and T. Roisnel, *Mater. Sci. Forum*, 2004, **443–444**, 123–126.
- 84 B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis and D. P. B. Iii, *Phys. Status Solidi*, 2015, **252**, 1700–1710.
- 85 P. A. Joy and S. Vasudevan, *Phys. Rev. B*, 1992, **46**, 5425–5433.
- 86 D. Lançon, R. A. Ewings, T. Guidi, F. Formisano and A. R. Wildes, *Phys. Rev. B*, 2018, **98**, 134414(1–10).
- 87 X. Yan, X. Chen and J. Qin, *Acta Chim. Sin.*, 2011, **69**, 1017–1023.
- 88 P. Fuentealba, C. Cortes, J. Manzur, V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, I. D. A. Silva, R. C. de Santana, C. J. Magon and E. Spodine., *Dalt. Trans.*, 2017, **46**, 14373–14381.
- 89 A. R. Wildes, V. Simonet, E. Ressouche, G. J. McIntyre, M. Avdeev, E. Suard, S. A. J. Kimber and D. Lanc, *Phys. Rev. B*, 2015, **92**, 224408(1–11).
- 90 J. Krzystek, J. Park, M. W. Meisel, M. A. Hitchman, H. Stratemeier, L. Brunel and J. Telser, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 4478–4487.
- 91 A. K. Jonscher, *Nature*, 1977, **267**, 673–678.
- 92 E. Barsoukov and J. Ross Macdonald, in *Impedance Spectroscopy Theory*, Wiley Interscience, New York, 2nd edn., 2005, pp. 14–39.

- 93 W. K. Lee, J. F. Liu and A. S. Nowick, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**, 1559–1561.
- 94 F. Kremer and A. Schönhal, in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, 1st editio., 2003, pp. 59–96.
- 95 L. Silipigni, T. Quattrone, L. Schir, V. Grasso, L. M. Scolaro, G. De Luca and G. Salvato, *J. Appl. Phys.*, , DOI:10.1063/1.3048546.
- 96 L. Silipigni, N. Acacia, T. Quattrone, G. De Luca, L. M. Scolaro, G. Salvato, L. Silipigni, N. Acacia and T. Quattrone, *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**, 113713(1–6).
- 97 P. Ben Ishai, M. S. Talary, A. Caduff, E. Levy and Y. Feldman, *Meas. Sci. Technol.*, 2013, **24**, 102001(1–21).
- 98 R. J. Klein, S. Zhang, S. Dou, B. H. Jones, R. H. Colby, R. J. Klein, S. Zhang, S. Dou, B. H. Jones, R. H. Colby and J. Runt, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 144903(1–8).
- 99 A. R. West, in *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley, 2nd edn., 2014, pp. 359–441.
- 100 Y. Singh, *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.*, 2013, **22**, 745–756.

11. ANEXO

A1. Conductividad de materiales

La conductividad eléctrica en sistemas extendidos depende de diversos factores. Cuando un material sólido es puro, como por ejemplo el silicio, es considerado como un semiconductor intrínseco. Los átomos de silicio tienen 4 electrones de valencia, los cuales bajo un campo eléctrico externo pueden movilizarse en el sólido (figura A1). En este caso la conductividad eléctrica estará dada por la Ecuación A1

$$\sigma = ne\mu$$

Ecuación A1

Por otra parte, cuando se añade una impureza al material, se considera como un semiconductor extrínseco. Cuando la impureza añadida posee una mayor cantidad de electrones de valencia que el átomo de silicio, por ejemplo, se clasifica como conductor tipo n, y cuando la impureza añadida es deficiente de electrones se clasifica como un conductor tipo p ^[99]. En el caso del conductor tipo n, la conductividad eléctrica se incrementará, producto de una mayor movilidad de electrones. Sin embargo, en el caso del conductor tipo p la conductividad estará determinada por la movilidad de huecos positivos en la banda de valencia del semiconductor. Tal como se había mencionado antes, la conductividad estará dada por la capacidad que tiene un electrón de pasar de la banda de valencia a la banda de conducción del material.

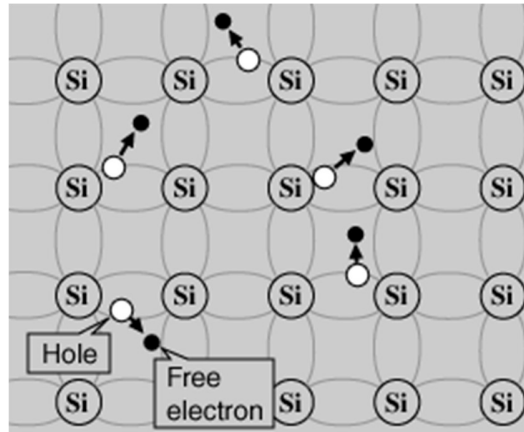


Figura A1: Esquema de la movilidad electrónica para un material sólido de Silicio. Los círculos blancos son los huecos que deja un electrón al movilizarse y los círculos negros son los electrones de valencia que se mueven en el sólido.

La movilidad de electrones puede aumentar con la temperatura, o sea, si aumenta la temperatura en el sistema, la conductividad se incrementará. Esto debido a que, al incrementarse la temperatura, aumenta la movilidad de carga lo cual puede provocar que los electrones de valencia sobrepasen la barrera de energía para pasar desde la banda de valencia hacia la banda de conducción del material. En este caso, la conductividad dependerá de la temperatura de la forma como se muestra en la Ecuación A2.

$$n = n_0 \exp(-E/kT)$$

Ecuación A2

Donde n corresponde al número de electrones que se mueven, n_0 es una constante, y se refiere al número total de electrones en el sistema, E es la energía necesaria para que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción del material, y T corresponde a la temperatura medida en grados Kelvin.

Existen diversas maneras de poder estudiar la conductividad de un material, dependiendo de la forma física en el que se encuentre, si es un monocristal, polvo o un material amorfo. Por ejemplo, se puede estudiar la conductividad de un material midiendo la resistividad eléctrica del mismo. Para materiales que tienen alta resistividad usualmente se utiliza un método de dos puntas o dos contactos mediante un voltímetro. Para materiales con baja resistividad se utiliza el método de 4 puntas en paralelo, o contactos. En el caso de los materiales que están en polvo existe una manera de hacer pellets, para poder medir la conductividad del material. Los pellets suelen ser el polvo prensado con la forma de discos, generalmente con un determinado espesor y tamaño. (figura A2) [100].

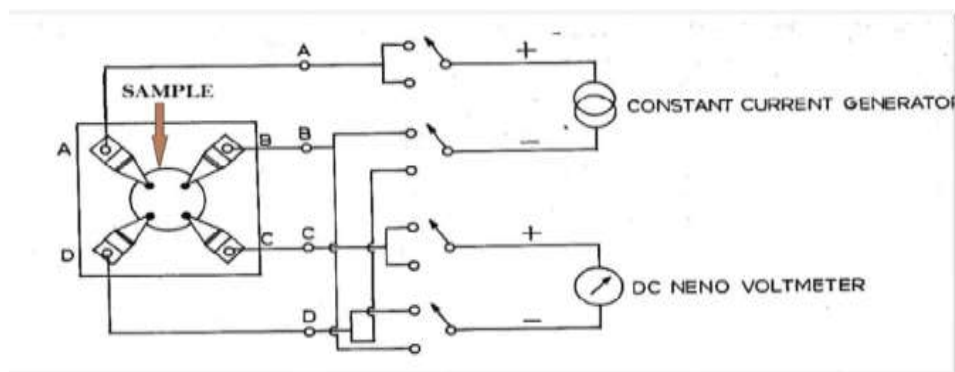


Figura A2: Circuito para medir la resistividad eléctrica de un pellet.

En la figura A2 se muestra un circuito para medir un disco en forma de pellet de un material. En las puntas A y B se aplica corriente al sistema y en las puntas C y D se mide la diferencia de potencial observada.

Los materiales extendidos que poseen más de un tipo de átomo pueden presentar diversas características electrónicas. En el caso de las fases laminares MPS₃, los centros metálicos forman un enlace con átomos de azufre del ligando tiofosfato. La movilidad de los centros metálicos en este tipo de fases estará

limitada por el grado de covalencia del enlace M-S. La conductividad eléctrica en estos sistemas puede estar dada por la movilidad de carga que exista en el material. Existe una metodología en la cual se estudia el comportamiento electrónico de estos materiales frente a un campo eléctrico aplicado. Por ejemplo, existe una técnica denominada espectroscopia dieléctrica en la cual se estudia la respuesta dieléctrica del material frente a un campo eléctrico aplicado a distintas frecuencias. Al aplicar un campo eléctrico al sistema correspondiente a una fase laminar, los átomos del sistema se polarizan y forman dipolos inducidos, de modo que tales dipolos pueden desplazarse en la red. Luego, la formación de estos dipolos tiende a pasar a un proceso de relajación donde el sistema vuelve a su estado inicial.

A2. Fases bimetálicas de Co^{II} y Cu^{II}

Dentro de los experimentos que se llevaron a cabo para obtener fases bimetálicas del tipo $M'_xMn_{1-x}PS_3$, se utilizó como metal secundario a Cu^{II} y Co^{II}. Para ello se procedió a repetir el procedimiento de síntesis por etapas, empleado para la síntesis de fases bimetálicas de Ni^{II}. En primer lugar, se procedió a sintetizar la fase $M'_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ mediante una síntesis asistida con microondas, a partir del precursor de potasio de la fase prístina, $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3 \cdot H_2O$ [57].

Posteriormente se utilizó esta fase bimetálica $M_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$ para intercalar iones potasio, para obtener un precursor de potasio de la fase bimetálica sintetizada, $K_{0,4}M'_{0,2}Mn_{0,6}PS_3 \cdot H_2O$. El objetivo final era obtener una fase bimetálica con mayor proporción de metal secundario M', respecto a la fase bimetálica inicial $M'_{0,2}Mn_{0,8}PS_3$.

A2.1 Obtención de fases bimetálicas de Cu^{II}

En la figura A3 se muestran los espectros infrarrojos de la fase bimetálica $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$ (**Cu0,2**), y del producto obtenido luego de la intercalación de iones potasio en la fase bimetálica de **Cu0,2**. Se observa en el espectro de **Cu0,2** una sola señal correspondiente al grupo PS_3 . El análisis de SEM-EDX corrobora el ingreso de los iones de cobre(II), y la formación de una fase bimetálica **Cu0.2** (Tabla A1).

Al analizar el espectro del precursor de potasio, $\text{K}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3$, se ve un desdoblamiento en la banda de vibración del grupo PS_3 , lo que correspondería a la generación de vacancias en el material.

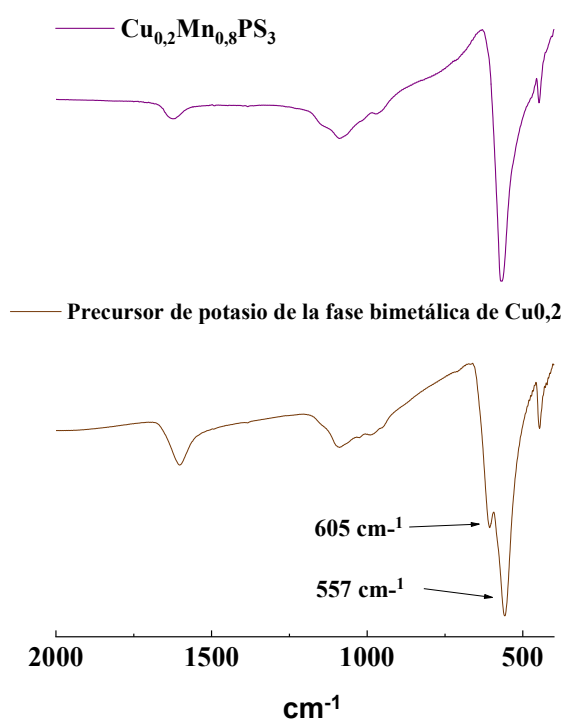


Figura A3: Espectros FT-IR de fase bimetálica de **Cu0,2** y compuesto intercalado con iones potasio de la fase bimetálica **Cu0,2**.

Tabla A1: Porcentaje en masa calculado y experimental obtenidos mediante análisis EDXs de la fase **Cu_{0,2}**.

Elemento	% Calc.	% Exp.
S	52,3	50,5
Mn	23,9	24,6
P	16,8	16,6
Cu	6,9	8,3

Luego de la reacción para la formación de $\text{Cu}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3$, los análisis SEM-EDXs del sólido obtenido no concuerdan con la estequiometría esperada. Así, no se pudo proseguir con la obtención de las fases **Cu_{0,4}** y **Cu_{0,6}**, y el estudio de sus respectivas propiedades físico-químicas.

A2.2 Obtención de las fases bimetálicas de Co^{II}

Mediante síntesis asistida por microondas bajo las condiciones experimentales descritas para la síntesis de fases bimetálicas con centros de níquel(II), se procedió a sintetizar fases bimetálicas de $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3$. El espectro FT-IR (figura A4) obtenido para el material, que debía ser la fase bimetálica de **Co_{0,4}**, se observó que la banda de vibración del grupo PS_3 está compuesta por más de una banda. De hecho, aparecen dos bandas de vibración, una a menores números de onda (610 cm^{-1}) que la banda a 650 cm^{-1} , y otra a mayores energías 573 cm^{-1} . La complejidad del espectro estaría indicando que aparentemente no se produjo un completo intercambio catiónico de los iones de potasio, existentes en la interlámina de la fase $\text{K}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{PS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, por iones cobalto (II).

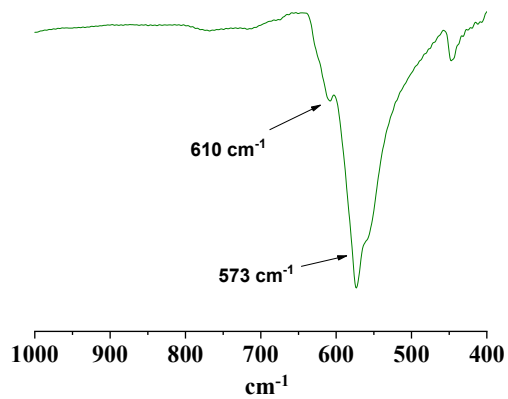


Figura A4: Espectro FT-IR de fase bimetalica **Co_{0,4}**

Para saber si hay presencia de iones potasio en la fase bimetalica de **Co_{0,4}** se realizo un analisis de SEM-EDXs. En la figura A5 se muestra el espectro EDXS obtenido para la fase **Co_{0,4}**, donde es posible observar las senales correspondientes a los iones cobalto(II) insertados, pero tambien se observa la senal de iones K⁺ remanentes en la interlamina.

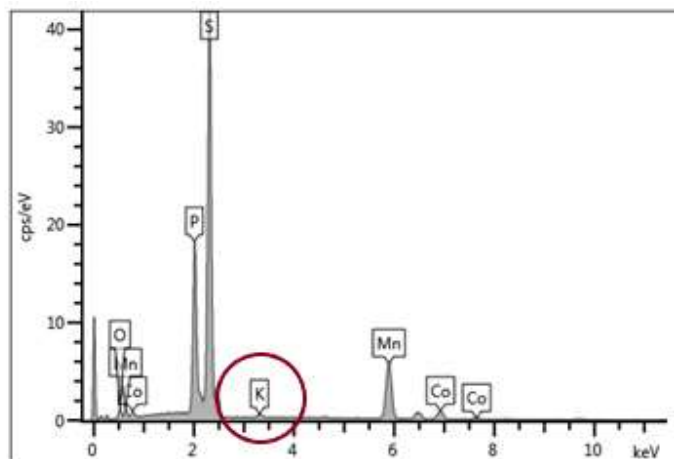


Figura A5: Espectro EDX de la fase bimetalica **Co_{0,2}**.

Por lo tanto, mediante el análisis de los espectros FTIR y EDXs, es posible confirmar que en este caso no hay un intercambio completo de los iones K^+ y cationes Co^{II} para producir la fase **Co_{0,4}**.