

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

Bi dimentsioko materialen diseinua

Egilea: Miren Etxalar Tudela

Zuzendariak: Mainer Ormaza Saezmiera eta Marco Gobbi

Donostian, 2022-ko ekaina

GIPUZKOAKO CAMPUSA

CAMPUS DE GIPUZKOA

Pº. Manuel de Lardizabal, 3

20018 DONOSTIA-SAN SEBASTIAN

GIPUZKOA

LABURDURAK

2D	Bi dimentsio
vdW	Van der Waals
K	Potasio ioia
TMA	Tetrametilamonio ioia
TEA	Tetraetilamonio ioia
TBA	Tetrabutilamonio ioia
CTA	Hexadeciltrimetilamonio ioia
XRD	X izpien bidezko difrakzioa
TGA	Analisi termograbitmetrikoa
EDTA	Azido etilendiamonitetraazetiko
TMAB	TMABr gatza; tetrametilamonio gatza
TEAB	TEABr gatza; tetraetilamonio gatza
TBAB	TABBr gatza; tetrabutilamonio gatza
CTAB	CTABr gatza; Hexadeciltrimetilamoino
FWHM	Pikoaren altueraren erdialdean duen lodiera (<i>ingelesez Full Width at Half Maximum</i>)

LABURPENA

Gradu Amaierako Lan hau CIC Nanoguneko Nanodevices taldean garatu da, Maider Ormaza Saezmiera, fakultateko irakaslearen, eta Marco Gobbi, Nanoguneko ikerlariaren zuzendaritzapean. Proiektu honen helburu nagusia van der Waals materialen modifikazioa molekulen interkalazioaren bidez izan da. Materiala guztiz interkalatzeko baldintza optimoak bilatu dira, gero hauek karakterizatu ahal izateko. Karakterizazioa XRD, Raman, TGA eta magnetizazio neurketen bidez burutu da, Nanoguneko, EHU/UPV-ko (SGIKER) eta CFM-ko gailuak erabiliz.

Materialen modifikazioa tamaina ezberdineko molekula organikoen bidez burutu da, eta ondorioz hauek interkalatutako materialean duten eragina aztertu da. Lehenik eta behin, katioiak interkalatzean, jatorrizko materialaren geruza bidimentsionalen arteko distantzia aldatzen delako, eta ondorioz, propietateak, batez ere, propietate magnetikoak aldatzen direla ikusten da.

Gainera, material hauen interkalazioa posiblea da bi dimentsioko materiala erabiliz ere. Nahiz eta lan honetan 3 dimentsioko materialen interkalazioaren optimizazioan zentratuta dagoen, azkenengo helburua 2 dimentsioko material magnetiko egonkorrak lortzea da.

ABSTRACT

This research project has been developed in the Nanodevices group of CIC Nanogune, under the supervision of Maider Ormaza Saezmiera and Marco Gobbi. The main objective of the project has been the manipulation of specific van der Waals materials by molecular intercalation. Optimal conditions for fully intercalating the material have been investigated. A structural and magnetic characterization of the intercalated samples was performed by means of different experimental techniques: XRD, Raman, TGA and magnetization measurements.

The original van der Waals material, MnPS_3 , has been modified by inserting different organic molecules between the layers of the host original material. The selected molecules had different sizes to study the impact that the molecular size has on the resulting properties of the material. First, when the organic cations (guests) are intercalated in the MnPS_3 (host), the distance between the two-dimensional layers of the original material expands, and as a result, the properties change, especially the magnetic properties.

The ultimate goal of the study is to intercalate the organic molecules in flakes (2D) of the MnPS_3 and investigate magnetic properties of the resulting intercalated 2D materials. The present work corresponds the first step towards this goal.

AURKIBIDEA

LABURDURAK	3
LABURPENA.....	5
ABSTRACT.....	6
1.- SARRERA	10
1.1.- Nanozientzia	10
1.2. Bi Dimentsioko Materialak: van der Waals materialak.....	10
1.2.1.-MPS ₃	13
1.3.- Interkalazioa	17
2.- Helburuak.....	19
3.- TEKNIKA ESPERIMENTALAK	20
3.1.- Analisi Termograbitmetrikoa	20
3.2.- X izpien Difrakzioa.....	21
3.3.- Raman Espektroskopia.....	23
3.4.- Magnetizazio Neurketak	26
4.- PROZEDURA ESPERIMENTALA	28
4.1.- MnPS ₃	28
4.2.- Txertatutako Molekulak.....	28
4.2.1 Tetrametilamonio katioia TMA ⁺	29
4.2.2 Tetraetilamonio katioia TEA ⁺	29
4.2.3 Tetrabutilamonio katioia TBA ⁺	30
4.2.4 Hexadeziltrimetilamonio katioia CTA ⁺	30
4.3.- Molekula organikoen interkalazioa	31
4.3.1 Pausu bateko prozedura	31
4.3.2 Bi pausuko prozedura	35

5.- EMAITZAK ETA EZTABAIDA	38
5.1.- XRD.....	38
5.1.1 Jatorrizko MnPS ₃ eta K/MnPS ₃	38
5.1.2 TMA/MnPS ₃	42
5.1.3 TEA/MnPS ₃	46
5.1.4 TBA/MnPS ₃	51
5.1.5 CTA/MnPS ₃	57
5.1.6 Laburpena	60
5.2.- Raman Espektroskopia	61
5.2.1 TMA.....	61
5.2.2 TEA	64
5.2.3 TBA.....	66
5.2.4 CTA.....	68
5.2.5. Pikoen bibrazio frekuentzien arteko konparaketa.....	71
5.3.- Analisi Grabimetrikoa	72
5.3.1 Jatorrizko MnPS ₃	73
5.3.2 TMA.....	74
5.3.3 TEA	76
5.3.4 TBA	77
5.3.5 CTA	79
5.4.- Neurketa Magnetikoak	81
6.- ONDORIOAK.....	83
CONCLUSIONS.....	84
7.- BIBLIOGRAFIA.....	85

1.- SARRERA

1.1.- Nanozientzia

Nanozientiaren definizioa, hiztegiaren arabera, nanometroaren ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) eskalako materialen azterketa eta manipulazioa helburu duen jakintza-esparrua da. Gizakiak betidanik aurkitu nahi izan ditu materiaren oinarriko osagaiak eta, teknologia aurrera doan heinean, pixkanaka lortzen ari da. Nanoeskalaren zientzia eta teknologian ere aurrerapauso handiak eman dira lehen aldiz Richard Feynman Nobel saridunak 1959. urtean nanoteknologia bezala ezagutzen dugun arloaren inguruan erronkak proposatu zituenetik. Hala eta guztiz ere, 80. hamarkadara arte ez zen zientzia honetan sakontzen hasi. 1981. urtean Gerd Biningek eta Heinrich Rohrerrek tunel efektuko mikrosokopia (STM, *scanning tunneling microscope*) asmatu zuten¹, eta bereizmen atomikoko hiru dimentsioko lehen irudiak lortu zituzten. Horregatik, 1986. urtean fisikako nobel saria eman zieten. Gaur egun arte, zientiaren esparru honetan egon den garapena ikaragarria izan da eta honi esker eskala atomikoan lan egin daiteke.

Eskala honetan lan eginez, oinarriko osagai biologikoen berezko neurrietan lan egitea eta aldi berean ikasi eta ikertzeraz ahalbidetzen du. Horregatik nanozientzia, eta era berean nanoeskalak, zein nanoteknologiak erronka handia plazaratzen du zientiaren esparruan. Izan ere, eskala honetan, fisikaren legeak aldatu egiten dira.

1.2. Bi Dimentsioko Materialak: van der Waals materialak

Lehen aldiz 2004. urtean grafenoa mekanikoki lehen aldiz esfoliatu zenetik², bi dimentsioko materialen inguruko interesa handituz zen. Dimentsio bakarreko materialekin alderatuz, egitura konplexuak sortzea posible da modu erlatiboki sinpleago batean, van der Waals heteroestrukturak deiturikoak³. Materialen dimentsioak parametro ugari definitu ditzake, konposatu berak propietate ezberdinak izan ditzake bere dimentsioaren arabera: 0D, 1D, 2D edo 3D egitura kristalinoaren arabera. 0D, 1D eta 3D egitura kristalinoen inguruan ikerketa ugari egon den arren, 2D materialen inguruko informazio gutxi dago, orain oso aktiboki ikertzen ari den arren⁴.

Grafenoaren esfoliazio mekanikoak ikertuz fenomeno fisiko konplexuak aztertzea ahalbidetzen du eta ez da ekipamendu berezirik behar⁵. Horregatik, 2010-2011. urteetan eztanda bat egon zen arlo honen

inguruko ikerketan. Gainera, ez zen soilik grafenoan zentratu, grafenoaren antzeko erdieroaleen, hau da, atomikoki oso finak edo bi dimentsioko geruzak dituzten erdieroaleak ere aztertzen hasi zen⁶.

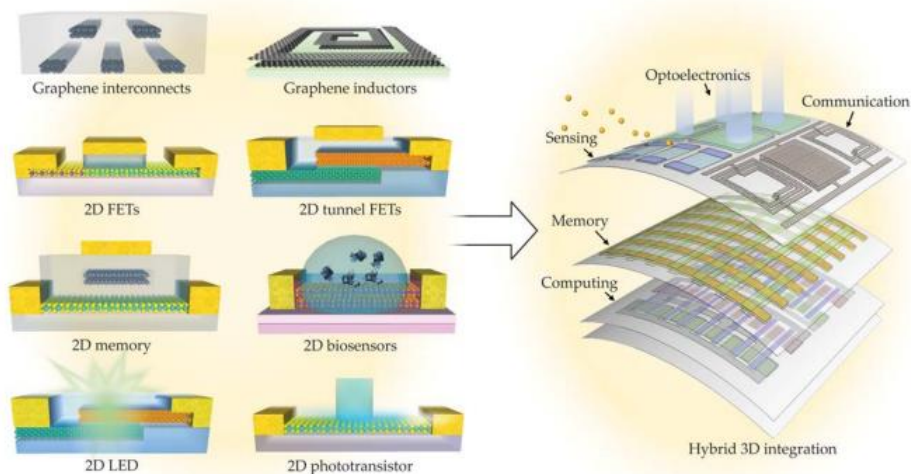
Grafenoa erresistentea, malgua, ia gardena eta mugikortasun handia badu ere, ez du GAP bandarik (ikusi Irudia 3-en materialen energia banden eskema), eta honek, asko mugatzen du materiala. Prozesu ezberdinen bitartez grafenoari GAP banda sortzea saiatu bada ere, ez du arrakastarik izan. Horregatik antzeko erdieroaleek, bi dimentsioko materialak, garrantzia hartzen joan dira urtez urte.

Gaur egun esperimentalki bi dimentsioko erdieroale ugari isolatu dira⁶, GAP bandarentzat balio ezberdinak dituztenak, eta ondorioz, ezaugarri ezberdinak. Hortaz, aplikazioetan espezifikotasun handiagoa izatea ahalbidetu da.

Bi dimentsioko materialak geruza atomiko gutxiz (5 nm baino gutxiagoz) osatutako material ultrameheak dira. Material fin hauek propietate optiko, fisiko, mekaniko, kimiko eta elektriko ugari izateaz gain, grafenoa bezala, mekanikoki esfoliatzea posible da, beraz, material hauetan propietateen aldaketa bereziak aurkitzea ere posible da. Esfoliatzea posible da, geruza atomikoetan antolatua daudelako, material mota hauei, van der Waals material deritzo. Van der Waals materialak (vdW) geruza bidimentsionalez osatuta dauden materialak dira, zeinak haien artean van der Waals indarren bitartez erakartzen diren.

Material hauek beste solidoetan aurki ditzakegun ezaugarri ugari dituzte, hala nola, elektroi askeen oszilazio plasmonikoak metaletan bereziki ematen direnak, argi emisioa eta eszitoiak erdieroaleetan eta fononen erresonantzia intentsuak isolatzaileetan ohikoak direnak. Ikusi da, geruza bidimentsional hauek modifikatuz, materialean propietateak aldatu daitezke eta ondorioz, material berriak lortu⁷. Adibidez, eremu-efektuko transistorea osagai elektronikoetan ohikoa dena^{8,9}. FET hauetan, iturri terminal batetik eta drainatze terminalaren artean, kanal erdieroale batetik karga-eramaileen fluxua pasatzen da. Fluxu hoti, hirugarren terminal batekin kontrolatua dago, atea. 2D erdieroaleen eskala atomikoko lodierari esker, kontrol elektrostatiko hobeagoa izatea ahalbidetzen du eta beraz, ate horien luzerak txikiagoak izan daitezke¹⁰.

Material hauek aztertzearen helburu nagusia, aplikazio espezifikotarako ezaugarri ezinhobeak bilatzeaz gain, intereseko fenomeno fisikoak aurkitzea da, askotan, espero ez diren portaerak aztertzen baitira¹¹.

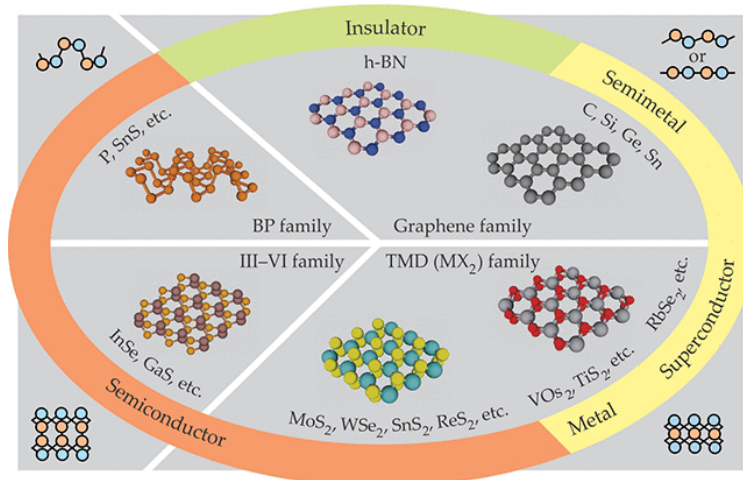


Irudia 1. vdW materialen aplikazio ezberdinak, eta hauen konbinaketaz etorkizunean sortu litekeen 3D materialat¹⁰

Goiko irudian, vdW materialek dituzten aplikazio ezberdinak ikusiten dira; grafeno inductoreak, konektatutako grafenoa, 2D eremu-efektuko transistoreak (FET), 2D memoriak, 2D biosentsoreak, 2D LED (diodo argi igorlea), 2D fototransistoreak. Eskubian, material hauek konbinatuz, etorkizunean sor litekeen hiru dimentsioko materiala agertzen da, propietateen konbinaketa izango lukeena.

VdW materialak, mota ezberdinetan sailkatu daitezke. Irudia 2. irudian ikusi daiteke materialen sailkapen bat: grafenoa eta boro nitruro hexagonal bezalako grafenoaren analogoak agertzen dira; fosforo beltza eta bere analogoak; III-VI erdieroaleen familia; eta trantsizio metalen dikalkogenuroak (TMD). Bi dimentsioko material hauek guztiek propietate elektroniko ezberdinak erakusten dituzte; eroaleak, erdieroaleak, isolatzaileak, super eroaleak eta erdimetalak. Bestalde, irudiaren iskinetan atomoek osatzen dituzten egiturak agertzen dira.

Material hauek, orokorrean oso interesgarriak dira beste konposatu batzuk, hala nola, katioiak, haien geruza kristalinoen artean txertatzeko duten ahalmenagatik. Material hauek, bi dimentsioetako geruzetan antolatuta daudenez hauen artean molekula organiko zein inorganikoak txertatzeko ahalmena dute. Prozesu honi interkalazio deritzo, eta, batzuetan, materialen oinarrizko propietateak guztiz aldatu daitezke. Horregatik, aplikazio berrietan erabiltzeko eta teknologiaren ikuspuntutik oso erakargarria den ezaugarria da¹². Lan honetan vdW material mota berezi baten interkalazioa ikertu da, MPX_3 , hurrengo atalean aurkeztuko duguna.

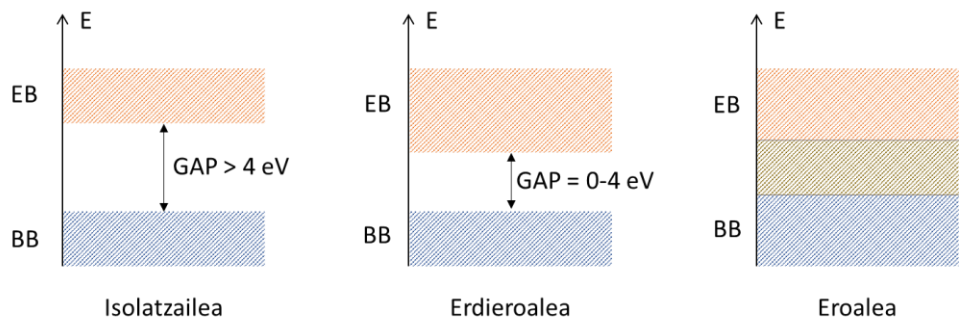


Irudia 2. Van der Waals material motak eroaletasunaren arabera¹⁰

1.2.1.-MPS₃

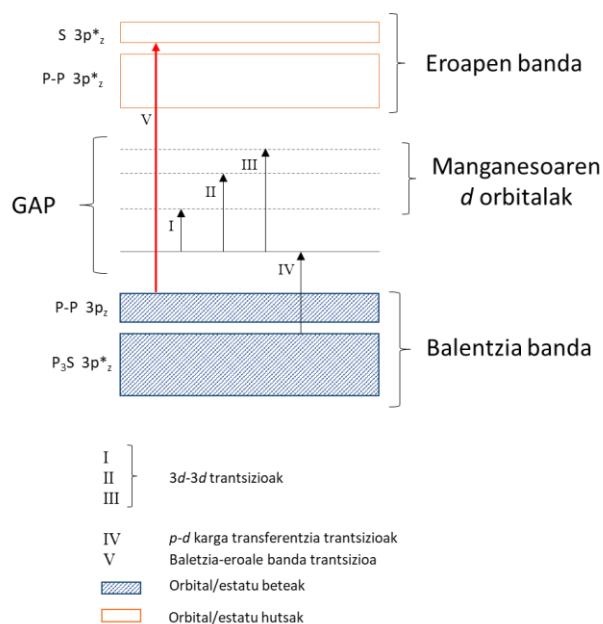
MPX₃ materialen, zehazki sulfuroaren deribatuen (MPS₃) propietateen aldaketa interkalazioaren bidez aztertuko dugu. M metalari dagokio, hala nola manganesoa, burdina, kobalto, nikela eta abar. Oso material interesgarriak dira dituen propietate elektrokimiko¹³, optiko^{14,15} eta magnetikoengatik^{16,17}. Lan honetan, MnPS₃ erabiliko da. Kristal hauek antiferromagnetikoak eta isolatzaileak direla esan daiteke¹⁸.

Material bat isolatzailea den jakiteko bere energia banda egiturari begiratu behar da. Energia banda hauek energetikoki oso gertu dauden orbital atomiko (OA) ezberdinen solapmenduz edo konbinazioz sortzen dira orbital molekular (OM) bat sortuz, beste hitzetan banda energetikoa. Lotura egiten duten orbitalak, orbital lotzaileak materialaren balentzia banda sortzen dute eta orbital antilotzaile hutsek eroapen banda osatzen dute. Bi banda hauen artean, askotan energia hutsune bat dago, GAP banda, konposizio eta egituraren arabera. Hortaz, balentzia banda eta eroapen banda hauen artean dagoen energia diferentzia horretan, GAP bandan, oinarritzen dira propietate elektronikoak. GAP banda geroz eta handiagoa izan isolatzaileago bihurtzen da materiala eta horren arabera hiru material mota ezberdinu daitezke: Eroaleak, erdieoaleak eta isolatzaileak. Beheko irudian, hiru material moten energia bandak ikus daitezke.



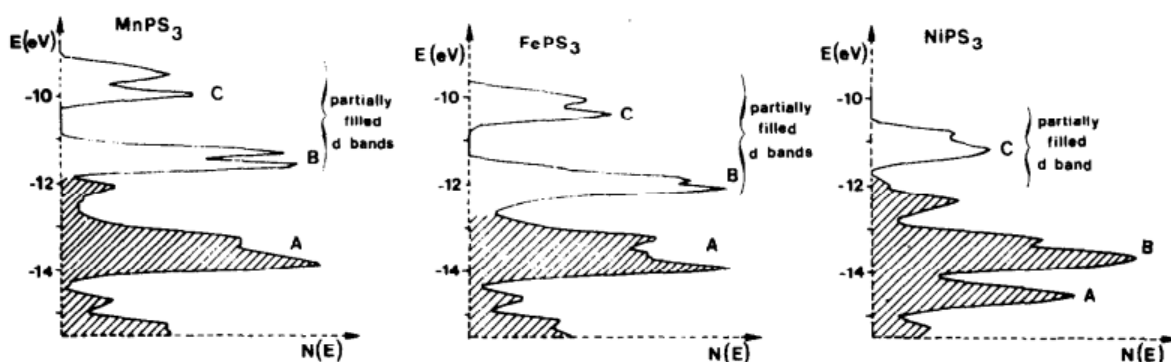
Irudia 3. Materialen energia banden eskema: Isolatzailea, erdieroalea, eroalea

MnPS₃-ren kasuan Mn-S lotura (Metal-sufre) ionikotzat hartzen da material honen egitura elektronikoa deskribatzeko¹⁹. Kristal honen balentzia banda, sufrearen eta fosforoaren atomoen balentzia orbitalekin eta P-P loturako balentzia orbitalekin dago osatua. Eroapen banda aldiz, sufrearen eta P-P loturaren orbital antilotzaile hutsekin osatua dago. Trantsizio metalaren d orbitalak balentzia banda eta eroapen bandaren arteko energia batean kokatzen dira, hau da GAP bandan. Beheko irudian, MnPS₃-ren banda elektronikoen eskema agertzen da, aipatutako trantsizioekin.



Irudia 4. MnPS₃ fasearen banda elektronikoen eskema²⁰.

Brec y col²¹-ek ere MPS₃ materialen banden estrukturak sortu zituzten kalkulu teorikoak eginez Hückel-en metodoan oinarrituz, adibidez NiPS₃ eta MnPS₃-renak. Hemen metal sufre loturaren ionikotasuna aztertu zen metalaren natura aztertuz. Irudia 5. irudian material ezberdinen banda elektronikoak ikus daitezke; A tiofosfato ligandoari dagokio (P₂S₆⁴⁻) eta B eta C bandak metalaren d orbitalen t_{2g} eta e_g bandei dagokie; ezkerretik eskubira Mn, Fe eta Ni.



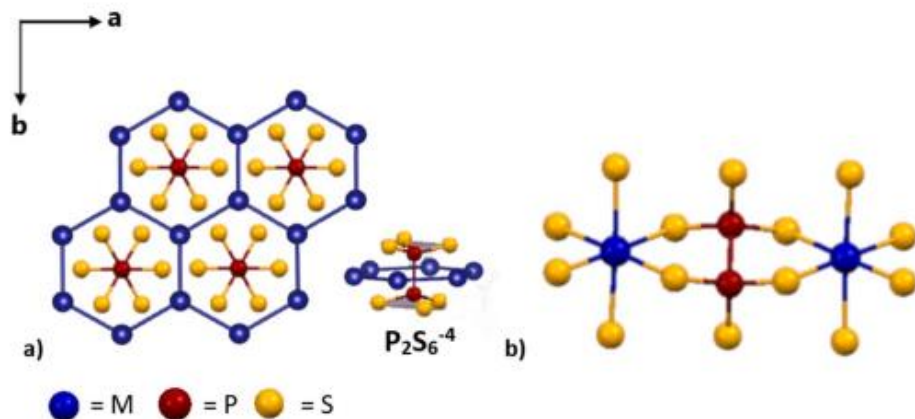
Irudia 5. MPS₃ kristalen banda elektronikoen estrukturak: MnPS₃, FePS₃, NiPS₃. Hückel-en metodoa erabiliz kalkulatuak²².

Lan honetan erabilitako materiala manganeso tiofosfata izan denez, MnPS₃ honen propietateak sakonago aztertuko dira:

Simetriari dagokionez, C₂/m simetria erakusten du eta bere gelaxka unitatearen bolumena 414,19 Å³, parametroak izanda; a, 6,077 Å; b, 10,524 Å; c, 6,796 Å; α, 90°; β, 107,35°; γ, 90°^{23,24}.

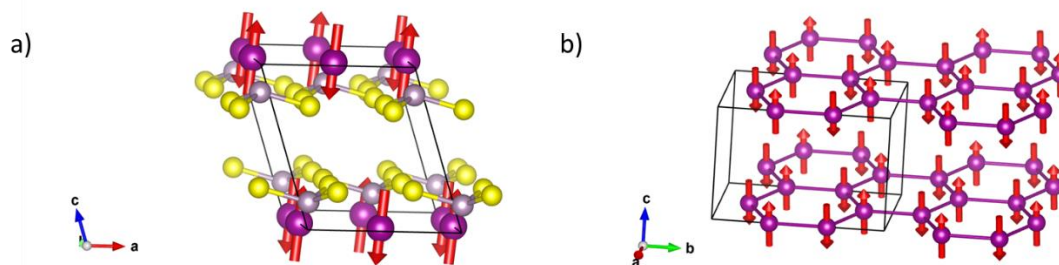
Trantsizio metal honek, grafenoaren antzeko egitura hartzen du. Mn²⁺ katioiak forma hexagonalean banatuta daude, abaraska baten moduan. Katioi bakoitza 6 sufre atomoekin lotuta dago, sufre hauek tiofosfato ligandoarenak dira (P₂S₆⁴⁻) eta konplexu oktaedro distortsionatu baten egitura lortzen da. Oktaedro hauek haien artean fosforo atomoen bidez komunikatu egiten dira eta honela sare bidimentsional bat osatzen da.

MnPS₃-aren geruza bidimentsionalak haien artean Van der Waals indar ahulen bitartez lotzen dira interakzioak daudelako geruzen arteko interfazera orientatuta dauden S²⁻ atomoen artean. Beraz, geruzen arteko indar ahul hauei esker posible da beste katioi edo espezie neutroak interkalatzea, hala nola, katioi monobalenteak, ostalari organikoak edo polimeroak.



Irudia 6. a) Zentro metalikoen antolamenduen eskema MPS_3 geruzen ab planoetan; b) Trantsizio metalen M^{2+} (esfera urdinak) eremu oktaedrikoa geruzetan oinarritutako MPS_3 sistemetan²³.

Goiko irudian ikusi daitekeen moduan, MPS_3 materialen katioiak abaraska baten moduan forma hexagonalean kokatuak daude. Egitura honi esker, eta metal motaren arabera, portaera magnetiko ezberdinak aztertu dira baina orokorrean egitura hauek portaera antiferromagnetikoa erakusten dute. Lan honetan $MnPS_3$ erabili denez, aurretiaz esan dugunez material hau sakonago aztertuko da. $MnPS_3$ -k 78 K-eko Néel temperatura erakusten du. Manganeso tiofosfatoak egitura antiferromagnetikoa erakusten du, manganeso ioiak spin altuko egoera batean agertzen baitira ($S=5/2$). Hauek fase laminarraren propietate magnetikoak eragiten dutenak dira²³. Irudia 7-en ikusi daiteke katioien disposizioa a) atalean beste atomoekin batera eta b) atalean soilik katioiek osatzen duten egitura hexagonalean.



Irudia 7. $MnPS_3$ -en egitura magnetikoa: a) atomo guztiekin b) Mn atomoak bakarrik²⁵.

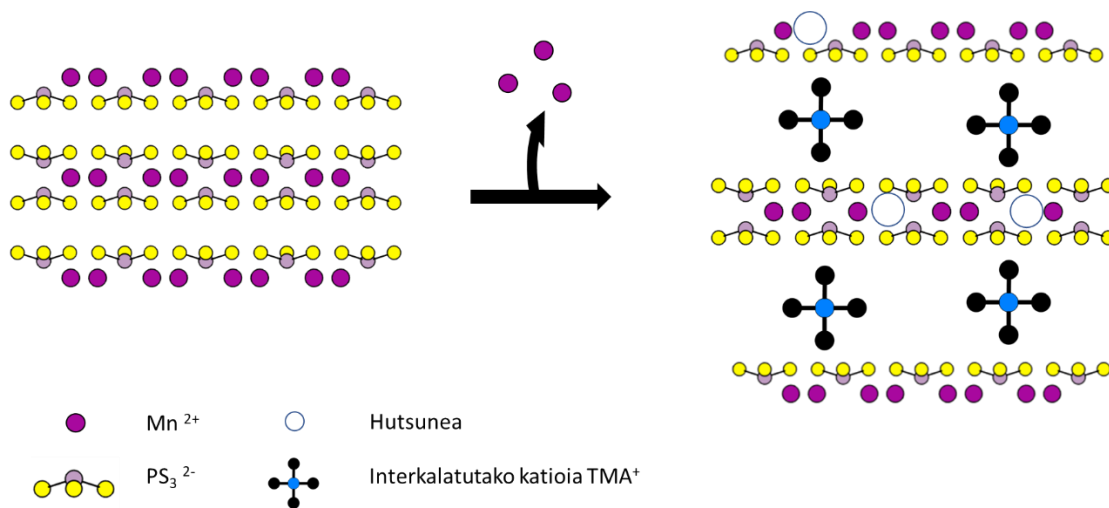
Aipatzekoa da, manganeso ioiak ez daudela ab planoarekiko perpendikular. Ikusi da c ardatzarekiko 8° -ko inklinazioa erakusten dute²⁶. Honek eragina du kanpo eremu elektriko bat ezartzen denean, izan ere lortzen den momentu magnetikoa ez da 0, fenomeno honi “spin canting” deritzo²⁷.

1.3.- Interkalazioa

Interkalazioan oinarritzen den zientziaren arlo hau 1960. urtean hasi zen garatzen Gamble *et al*-ek $2H-TaS_2$ -ren temperatura kritikoa, T_c , aurkitu zutenetik²⁸, zeina materialaren superkonduktibitatea 0,8 tik 7K era aldatzen zen aminekin interkalatu ondoren²⁹. Gaur egun, interkalazioaren prozesua Schöllhorn-en³⁰ ikuspuntu simple eta eskematikotik aztertzen da: solido baten erreakzio itzulgarri eta topotaktikoa, sare anfitroi izena duena. Sare kristalinoak hutsune bat dauka eta mugimenduan dagoen beste espezie bat (atomo, molekula, ioiak...) sartzen da utzitako hutsune horretan. Ekuazio honen bitartez definitu daiteke:



Non: A, sartuko den espezieia; Z, aterako den espezieia (hutsunea utziko duena); Δ , hutsunea; x, interkalazio proportzioa, hots, sartu diren espezie kopuru molak bete daitezkeen hutsune kopuru moleko.



Irudia 8. Katioien bidezko oinarritzko interkalazioaren eskema $MnPS_3$ geruza bidimentsionaletan. Borobil more ilunak Mn^{2+} katioiak dira, esfera txuriak hutsuneak eta gurutze beltz/urdina interkalatutako konposatuaren katioiak.

8. irudian, ikusi daiteke nola katioi organikoak erabilitako materialaren geruza atomikoen artean txertatzen diren eta trantsizio metala ateratzen den. Irudi honek ez du estekiometria zuzena erakusten, eskema orokorra da soilik.

Interkalazioak orokorrean, bi dimentsioko materialen propietate fisiko eta kimikoak modifikatzea ahalbidetzen du, eta ondorioz, aplikazio ezberdinetarako material espezifikoagoak lortu. Propietate elektroniko, magnetiko, optiko, termiko, katalitiko eta energetikoak modifikatu daitezke³¹.

Van der Waals material bat interkalatzeko modu ugari daude. MPX_3 motako konposatuen kasuan hain zuzen, bi modu nagusi daude: erredox erreakzioen bitartez eta katioien tartekatzearen bitartez hala nola, K, TMA²³. Lan honetan erabili den interkalazio prozedura katioen tartekatzea izan da.

Katioen trukaketan oinarritzen den interkalazio mota hau, hasierako anfitrioi materialaren (MPX_3) katioi M^{2+} batzuen proportzio bat beste konposatu batzuekin trukatzeko duten gaitasunean oinarritzen da. 1980. urtean Clement-ek³² azaleratu zuen $MnPS_3$ konposatua, lan honetan erabili den materiala hain zuzen, ur disoluzioan disolbatutako gatzekin G^+X^- espontaneoki erreakzionatu eta interkalatutako material berriak sortu zitezkeela: $Mn_{1-x}G_{2x}(H_2O)_y$.

Clement eta bera lankideek KCl disoluzio urtsuan $MnPS_3$ fase laminarra jarri zuten irabiatuz eta giro tenperaturan. K ioiak bi geruzen arteko interfasean sartu eta ondorioz Mn^{2+} ioiak atera ziren, sisteman sartutako karga horiek konpentsatzeko. Mn^{2+} hauen migrazioak, geruzetan hutsuneak eragiten dituzte, hau da, hutsune oktaedrikoak uzten dira, 7. Irudian ikusten den bezala.

Kontuan hartu behar da MPS_3 material guztiek ez dutela erreakzionatzeko gaitasun edo joera berdina. Horrelako interkalazio prozedura posible izateko M^{2+} ioiak d^5 edo d^{10} konfigurazioa izan behar dute. Ikusi denez, Mn^{2+} ioiek M-S lotura ionikoagoa egiten dutela beste metal batzuekin konparatuz, hala nola Ni, Fe, Co^{13} . Ondorioz, Mn^{2+} ioiak migratzeko joera handiagoa dauka eta, hortaz, $MnPS_3$ material aproposa da horrelako interkalazioak burutzeko.

Interkalazio mota honek duen alderdi erakargarrietako bat elektroioi trukaketa garbirik ez dagoela da. Horregatik, kargak konpentsatzeko, hutsuneak sortzen dira materialaren geruza bidimentsionaletan. Gainera, erakutsi da hutsune hauek ez direla ausaz sortzen. Hutsuneek hartzen duten ordena materialaren egitura magnetikoan eragina dute.

2.- HELBURUAK

Interkalazioan oinarrituz MnPS₃ materialaren propietateak aldatzea izan da lan honen helburu nagusia. Horretarako bi interkalazio bide, zuzena eta bi pausoetan, erabili dira molekula organiko ezberdinak geruza kristalinoen artean interkalatzeko.

Katioiak txertatzean, geruza bidimentsionalen arteko distantzia aldatzen da eta ondorioz, materialaren propietateak. Horregatik, tamaina ezberdineko molekula organikoak txertatu dira, bakoitzak materialaren bukaerako propietateetan duen eragina aztertzeko.

Bestalde, lan honetan burutu den interkalazio motan, katioi bat beste batengatik aldatu da eta ondorioz materialaren karga konstante mantentzen den aztertuko da, estekiometria berria definituz.

Lortutako produktu horien konposizioa eta propietateak aztertzeko modu ezberdinen bitartez karakterizatu dira. Honela, karakterizazio teknikak ezagutu eta burutzeaz gain, nanozientziaren metodologia arruntenak ezagutu eta lortutako emaitzak analizatu eta interpretatzen ikasi da.

Laburbilduz, nanozientziaren arlo honetan murgilduz, materialaren propietateetan eragiten duten faktore ezberdinak aztertzea eta interpretatzea izan da lan honen helburua.

3.- TEKNIKA ESPERIMENTALAK

Atal honetan lortutako material interkalatuak karakterizatzeko erabili diren teknika esperimentalen deskribapena egingo da.

3.1.- Analisi Termograbimetrikoa

Analisi termograbimetrikoa material baten portaera termikoa aztertzen duen teknika analitikoa da. Teknika honek atmosfera kontrolatu batean (N_2 , O_2 ,...), berotze- edo hozte-prozesu batean denborarekin gertatzen diren masa-aldakuntzak erregistratzen ditu. Masa zein masa portzentaia denbora eta tenperaturarekiko irudikatzean deskonposizio termikoko kurba lortzen da.

Teknika honi esker, interkalatutako kristaletan hidratazio maila, hots, uraren presentzia, aztertu, eta era berean, interkalatutako materialaren estekiometria zehaztu ahal izan da. Neurketak Fisikako Material Zentroan (CFM) egin dira, Prof. A. Alegria-ren laguntzarekin. Ondoren daukagun irudiak erakusten du nolakoa den erabilitako tresna (Q500, TA Instruments). Nahiz eta posible izan tenperatura altueragoetara joan, lan honetan sortzen ditugun material interkalatuen kasuan neurriak N_2 atmosfera batean 873 K tenperaturaraino hartu dira. Hurrengo irudian, TGA tresna bat ikusi daiteke.



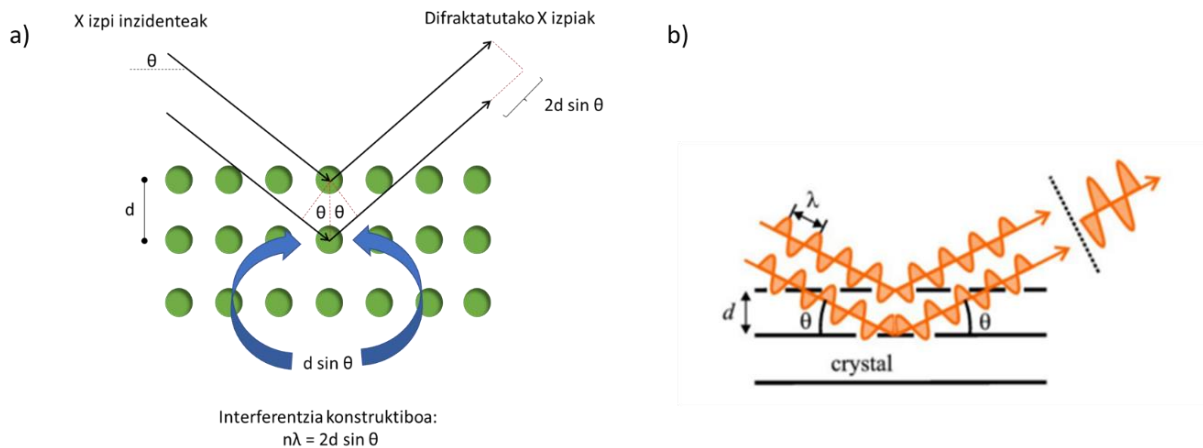
Irudia 9. TGA tresna³³

3.2.- X izpien Difrakzioa

X izpien bidezko difrakzio analisia (ingelesez *x-ray diffraction*, XRD) material baten konposizio kimiko, egitura kristalografiko eta propietate fisikoei buruz informazio zehatza ematen digun teknika ez suntsitzailea da.

X izpi monokromatikoaren eta lagin kristalografikoaren artean interferentzia konstruktibo batean oinarritzen da. X izpien uhin luzera erradiazio elektromagnetikoaren uhin luzera baino motzagoa da. X izpien bidezko difrakzio analisisian sortutako X izpiak kolimatutak daude, hau da, izpi guztiak paraleloak dira eta norabide konkretu baterantz doaz. X izpiak laginera bideratuta daude eta izpi erasotzaileen arteko eta laginaren arteko interakzioaren ondorioz, difraktatutako izpi bat sortzen da.

Difrakzioa, uhin baten hedapenean bere izaera ondulatorioaren ondorioz gertatzen diren fenomeno fisikoen multzoa da. Bereziki, uhin batek bere uhin-luzeraren magnitude-ordenako oztopoak edo irekiguneak topatzen dituen izaten duen perturbazioari dagokio. Lan honetan, izpiak laginarekin interakzionatzen du eta, difraktatutako izpia sortzen da. Izpi hori da, prozesatu eta zenbatu egiten dena.



Irudia 10. X-izpien difrakzioa bi eskemen bitartez.

10. irudian ikusi daiteke X izpien difrakzioan gertatzen den fenomenoaren eskema. Laginaren eta izpi inzidenteen elkarrekintzen ondorioz, angelu zehatz batekin (θ) difraktatutako izpiak sortzen dira.

Lortzen den izpiaren intentsitatea materialaren angeluen arabera izango da. Materiala izpiarekin alineatuta badago, intentsitatea altuagoa izango da. Difraktatutako uhina materialaren angelu ezberdinetara dispersatzen da difrakzio patroia bat lortzeko. Materialak sortutako fase bakoitza difrakzio patroia zehatz bat sortzen du materialaren konposizio kimikoa eta atomoen antolamendu espezifikoagatik. Difrakzio patroia fase bakoitzeko difrakzio patroien gehiketa bat besterik ez da.

Horregatik materialean ezpurutasunak egonez gero, difraktatutako seinalearen patroia horretan eragingo lioke. Ezpurutasunak ugari izan daitezke hala nola, konposizio heterogeneoa izatea, egitura kristalinoan ezpurutasunak, zikinkeriak, kristalen tamaina eta abar.

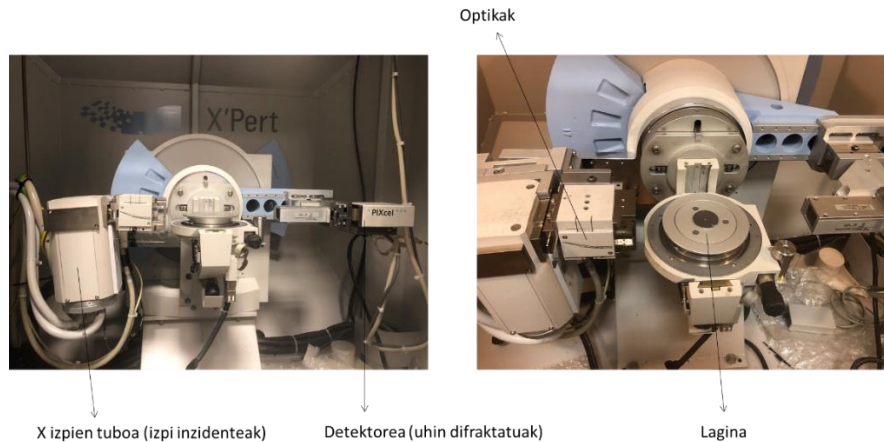
Patroia araberaren laginaren faseak bereizteaz gain haien arteko distantzia ere lortu daiteke Bragg-en legearen bitartez:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

Non inziditzen den uhin luzera λ , kristalaren planoen arteko distantzia d , difrakzio ordena n eta difrakzio angelua θ erlazionatzen diren.

Neurketa hauek CIC Nanoguneko X'PERT PRO PANALYTICAL X-RAY DIFFRACTOMETER tresnaren bidez egin dira, kristal ezberdinen gainean, giro tenperaturan (298 K) eta erradiazioa $\text{Al } K\alpha$ lerroa izan da.

11. irudian Nanoguneko XRD makina agertzen da, lan honetarako erabili dena hain zuzen. Ezkerrean X izpi inzidentea bidaltzen dituen tubo dago, eskubirago optikak izpia laginera bideratzeko. Lagina erdialdean kokatzen da eta eskubian detektorea dago, izpi inzidente eta laginaren arteko elkarrekintzaren ondorioz sortutako izpi difraktatuak detektatzeko.



Irudia 11. X'PERT PRO PANALYTICAL, erabilitako X izpien difraktometroa

Lortzen den difraktogramek piko ezberdinak erakusten dituzte. Hauek, izendatu egiten dira: pikoek arteko distantzia konstante bat mantentzen duten pikoak, fase kristalino bat osatuko dute. Orokorrean intentsioa lehenengoa izango da, eta gutxinaka intentsitatea jaitsi egingo da. Haien arteko distantzia ezberdina duten pikoak aurkitzen badira, beste fase ezberdin bat izango da. Lortutako pikoak alderatzeko programak ere daude, baina lan honetan ez dira erabili.

3.3.- Raman Espektroskopia

Raman espektroskopia, lagin bat argi-izpi monokromatiko batekin irradiatzean, gure kasuan 523 nm-ko laserrarekin, inelastikoki sakabatzen den erradiazioa aztertzen duen espektroskopia da. Laginaren maila errotazional eta bibrazionalen berri ematen digu, erradiazio elektromagnetikoak, argi inzidentearen frekuentzia izateaz gain, laginarekin interakzionatzean sortzen diren beste frekuentzia batzuk ere izan ditzakeelako.

Espektroskopia mota honi esker segundo gutxi batzuetan gure laginari buruzko informazio kimiko eta estrukturala lortu daiteke. Laginaren gainean bertan egiten da analisia, hau da, ez du aurretratamendurik behar eta, ondorioz, laginaren gainazala ez da ez aldatuko, ez suntsituko.

Aipatu moduan, lagina argi-izpi monokromatiko batekin irradiatzen da ν_0 frekuentziarekin, (gure kasuan $5,6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$) eta materialak dispertsatutako argia aztertzen da. Dispertsatutako argi gehiena, irradiatzen den argi-izpiak duen frekuentzia berdina du, baina, frakzio txiki batek frekuentzia aldaketa bat erakusten

du. Frekuentzia aldaketa argi-izpiaren eta materiaren arteko interakzioaren ondorioz ematen da. Sakabanatutako erradiazioaren intentsitatea oso txikia denez, argi-izpi oso intentsuak erabili behar dira.

Raman-en dispersio frekuentziek erakusten dituzten aldaketa horiek, energia aldaketaren baliokideak dira. Molekulak eta sare kristalinoak osatzeko, haien artean loturak egiten dituzten atomo eta ioiek, etengabeko mugimendu bibrazional eta errotazionalak dituzte. Oszilazio hauek elkar-eragiten duten partikulen masaren eta portaera dinamikoaren arabera frekuentziak zehatz batzuk dituzte. Mugimendu errotazional eta bibrazional hauetako bakoitzari, energia molekularreko balio jakin bat dagokio.

Argi-izpi intzidentearen fotoiek $h\nu_0$ energiarekin, molekularen maila bibrazionalen (edo errotazionalen) arteko energia diferentzia baino energia askoz handiagoa dutenean, talka egiten dute (non h , Plank-en konstantea den). Talka egiten duten fotoien proportzioa oso txikia da, 10^{11} fotoi intzidenteetatik soilik fotoi batek talka egiten du. Molekularen maila bibrazionalen artean dagoen energia diferentzia x izanik: $h\nu_0 \gg x$.

Talka gertatzean, hau da, izpiaren dispersioa gertatzean modu ezberdinetan interpretatu daiteke: fotoi intzidenteak, molekula, debekatua dagoen maila bibrazional (edo errotazional) altuago batera kitzikatzen du. Trantsizioa debekatua dagoenez, energia maila baimendu batera bueltatzen da, prozesuan fotoi bat emitituz. Fotoi hori askatzen den frekuentzia, salto energetikoaren menpekoa da eta egoera ezberdinak eman daitezke.

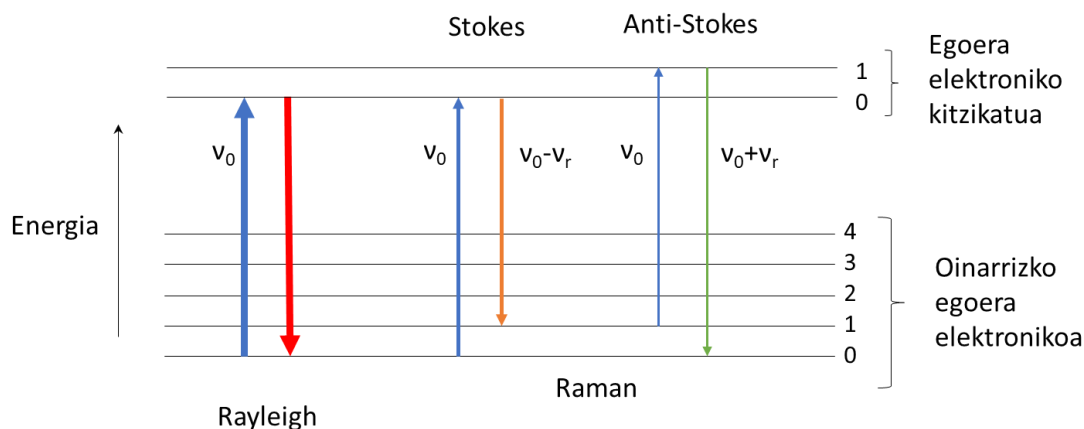
Fotoi-molekula elkarrekintzaren ondorioz askatzen den fotoia fotoi intzidentearen frekuentzia berdina badu, talka elastiko bat gertatzen dela esaten da. Ez fotoiak, ez molekulak ez dute aldaketarik jasaten haien egoera elektronikoan, beraz, molekula hasierako maila energetikora bueltatzen da eta dispersatutako fotoiak, intzidenteak duen frekuentzia berdina du, honi, **Rayleigh** dispersio deritzo.

Fotoi-molekula elkarrekintzaren ondorioz askatzen den fotoia fotoi intzidentearen frekuentzia ezberdina duenean, talka inelastikoa gertatzen dela esaten da. Kasu honetan, energia transferentzia gertatzen da molekula eta fotoiaren artean eta bi motetan banatu daiteke:

Fotoi dispersatuaren frekuentzia hasierako fotoiarena baino txikiagoa bada, fotoiak energia transferitzen dio molekulari, eta energia maila debekatu batetik energia maila baimendu batera

bueltatzen da, baina hasierako maila baino handiagoa den batera. Fotoia, beraz, $\nu_0 - \nu_r$ frekuentziarekin dispersatzen da, **Raman Stokes** deritzona.

Aldiz, dispersatutako fotoiak intzidenteak baino frekuentzia handiagoa badu, energia transferentzia molekulatik fotoira gertatzen da. Fenomeno hau gertatzean, hasieran molekula bere energia maila baino handiago batean zegoela esan nahi du eta talka honen ondorioz, bere maila bibrazionalera bueltatzen da. Fotoia, beraz, $\nu_0 + \nu_r$ frekuentziarekin dispersatzen da eta **Raman Anti-Stokes** izenez ezagutzen da.



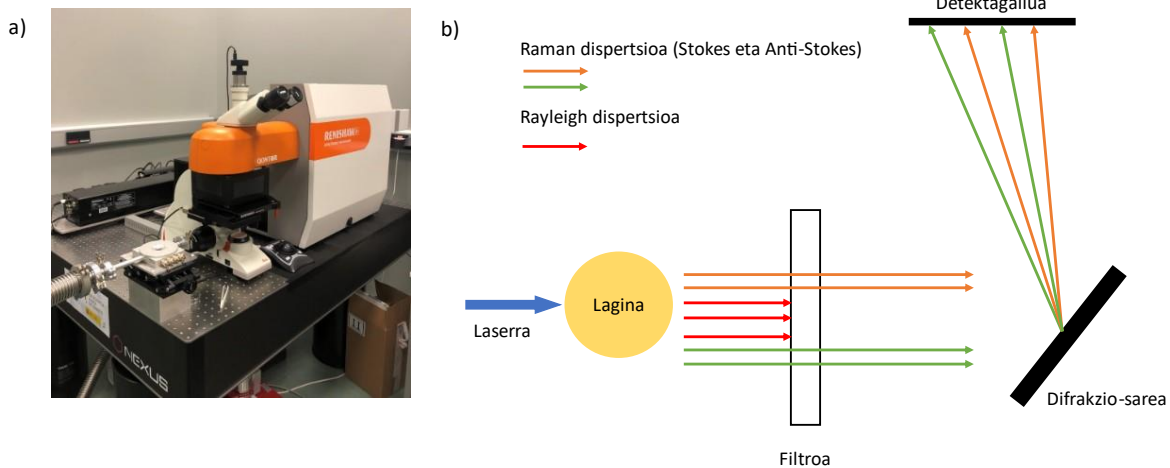
Irudia 12. Raman fenomenoaren eskema

Goiko irudian, Rayleigh, Raman Stokes eta Raman Anti-Stokes energia trantsizioak ikusten dira. Marra horizontalak maila energetiko bibrazionalak (edo errotazionalak) dira. Urdinez adierazita dauden geziek, izpi intzidentearen fotoiak dira; gorritz Rayleigh dispersioaren fotoia dago (hasierako frekuentzia berdina duena); laranja Raman Stokes dispersioaren fotoia $\nu_0 - \nu_r$ frekuentziarekin dispersatzen dena; eta berdez, Raman Anti-Stokes fotoi dispersatua, $\nu_0 + \nu_r$ frekuentziarekin. Gezien lodiera Raman trantsizioen seinaleen intentsitatearekiko proportzionala da.

Aipatzekoa da, orokorrean Raman frekuentzien lerrakuntzak, frekuentzia intzidentearekiko independenteak direla, horregatik askotan, baita lan honetan ere, Rayleigh banda abzisa ardatz moduan erabiltzen da.

Material bakoitzak, egitura poliatomikoaren arabera eta lotura kimikoen naturaren arabera ν_r balore zehatz batzuk dituenez, honi esker, interkalatutako materialak aztertzea posible izango da.

13. irudian erabili den Raman espektrometroa agertzen da (a). Bestalde espektrometroaren funtzionamenduaren eskema orokor bat ikusten da (b). Raman dispersioa duten fotoiak laranja eta berdez eta Rayleigh dispersioa dutenak gorritz. Ikusi daiteke nola laginari laser batekin eragiten zaion eta fotoiek dispersio ezberdinak izaten dituztela. Filtrotik soilik Stokes eta Anti-Stokes dispersioa duten fotoiak pasatzen dira eta difrakzio sare batetik pasa ondoren detektoreak detektatzen ditu.



Irudia 13. a) Erabili den Nanoguneko Raman espektroskopia. b) Raman espektrometro baten eskema orokorra

3.4.- Magnetizazio Neurketak

Magnetizazio neurketak PPMS (Physical Property Measurement Systema) sistema batean burutu dira VSM (Vibrating Sample Magnetometer) moduan operatua. Neurketa hauek UPV/EHUko neurri magnetikoen zerbitzu orokorraren bidez egin dira (SGIKER). Quantum Design Model 6000 tresna erabili da hain zuzen, ikusi 14. irudia, zeina gehienez 9 T-ko eremua eta 1000 °C-ko temperatura eragin dezakeen.



Irudia 14. EHU/UPV-ko erabilitako magnetometroa³⁴.

VSM Faraday-ren indukzio legean oinarrituz, materialen propietate magnetikoak neurtzen dituen tresna da. Simon Foner-ek 1955. urtean asmatu eta 1959. urtean deskribatu zuen. Tresna honek ez du supereroalerik, elementu kriogenikorik, ezta eremu magnetikoen aplikazioen beharrik eta ondorioz, SQUIDS, hau da, interferentzia kuantikoko dispositibo supereroaleekiko (ingelesez, *superconducting quantum interference devices*) edo indukzio sistema estandarrekiko abantaila du³⁵.

Magnetometro honen ezaugarri nagusia, lagina aplikatutako eremu magnetikoarekiko perpendikular dagoela da. Ondorioz, area-efektiboko aldaketa ez simetrikoki bibrazio ardatzetan sakabanatuak daude eta honela, dipoloaren oszilazioak ikus daitezke.

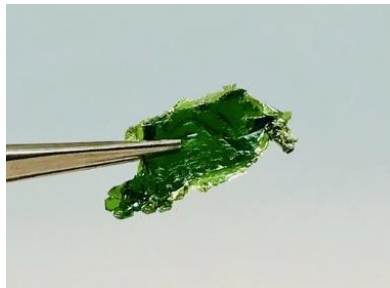
Lan honetan, magnetismoaren lehenengo neurketen emaitzak aipatuko dira, ez da sakonduko. Lan hau lehen pausua da, hau da, materialaren interkalazioan zentratu da. Magnetikoki aldatu dela ikusi bada ere, oraindik lan gehiago egin behar da, zer gertatzen den ziurtatzeko.

4.- PROZEDURA ESPERIMENTALA

Atal honetan kristalak interkalatzeko erabili den prozedura esperimentalak deskribatuko da. Erabilitako materialak aipatuko dira lehenengo, eta jarraian, interkalaziorako prozedurak zehaztuko dira.

4.1.- MnPS₃

Erabilitako materiala manganeso tiofosfatoa, MnPS₃, izan da. Gure kasuan kristalak HQ Graphene konpainiatik erosi ditugu³⁶. Material hau, xafla kristalinoz osatutako kristal berde gardenak dira, distira metalikoarekin¹². Manganesoa transizio metala denez, bere *d* orbital hutsei esker, kolore berdea ikusten da. Beheko irudian, erabilitako materialaren kristal bat ikusi daiteke.



Irudia 15. MnPS₃ kristala, erabilitako jatorrizko materiala³⁷.

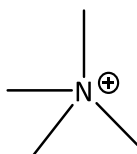
4.2.- Txertatutako Molekulak

MnPS₃ materialaren interkalazioa burutzeko, gatz bromuro moduan dauden katioi organiko ezberdinak erabili dira. Ondoren laburki deskribatuko ditugu erabilitako lau molekula desberdinak. Molekula hauek tamaina desberdina dutelako aukeratu dira, eta horrela, interkalatutako materialaren geruzen arteko distantzia desberdinen efektua materialaren propietatetan aztertu daitekeelako.

4.2.1 Tetrametilamonio katioia TMA⁺

Tetrametil amonio katioia TMA edo Me₄N⁺ amonio kuaternario katioirik sinpleena da. Lau metilo talde nitrogeno atomo zentralari lotzen zaizkio, karga positiboa eraginez. Orokorrean gatz kloruro, hidroxido eta bromuro moduan agertzen da eta kimika sintetikoan erabiltzen da batez ere.

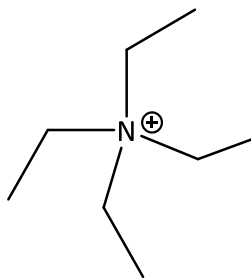
Lan honetan, C₄H₁₂BrN formula duen kolore txuriko gatz bromuroa erabili da, TMA⁺ katioiak MnPS₃ kristalaren barruan sar daitezzen. Gatzaren pisu molekularra 154,05 g/mol-ekoa da. 16. Irudian TMA⁺ katioiaren egitura kimikoa ikusten da. Literaturan aurkitzen denez, bere erradio ionikoa erradioa 2,8 Å-koa da, beraz diametroa 5,6 Å³⁸.



Irudia 16. Tetra metil amonio (TMA⁺) katioia

4.2.2 Tetraetilamonio katioia TEA⁺

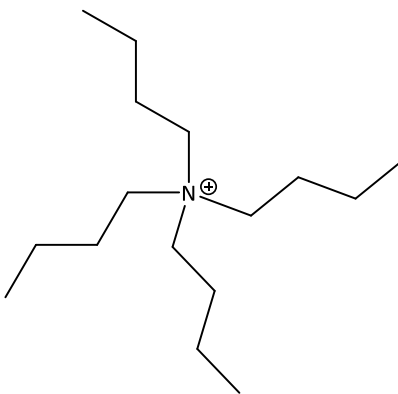
Tetraetilamonio katioia, TEA edo Et₄N⁺, lau etilo talde nitrogeno atomo zentralari lotuta dituen eta positiboki kargatutako ioi organikoa da. Orokorrean, gatz lipofilikoak prestatzeko erabiltzen da. Lan honetan TEAB (C₈H₂₀BrN) bromuro gatza erabili da (17. irudia). Gatzaren pisu molekularra 210,16 g/mol da eta kolore txuria du ere bai. Kasu honetan, katioiaren erradio ionikoa 0,337 nm ingurukoa da³⁸.



Irudia 17. Tetra etil amonio (TEA⁺) katioia

4.2.3 Tetrabutilamonio katioia TBA⁺

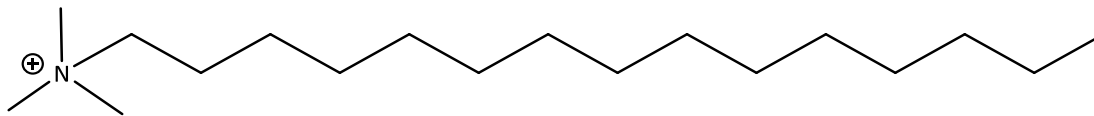
Tetrabutilamonio katioia TBA⁺ nitrogenu zentralari lau butil kate lotuta dituen eta positiboki kargatua dagoen ioi organikoa da. Erabili den gatza bromuro gatza TMAB (C₄H₃₆BrN) izan da (18. irudia). TMAB-k kolore txuria du eta bere pisu molekularra 322,368 g/mol da, fusio puntua 103 °C (217 °F; 376 K)-tan aurkitzen da eta 133 °C-tan deskonposatu egiten da. TBA-ren erradio teorikoa 4,13 Å -ekoa da³⁹.



Irudia 18. Tetra butil amonio (TBA⁺) katioia

4.2.4 Hexadeziltrimetilamonio katioia CTA⁺

Hexadeziltrimetilamoino katioia CTA⁺ nitrogenu zentralari hiru metil talde eta 16 karbonoko beste talde bat lotua (hexadezil) dituen katioi organikoa da. Lan honetan CTABr, kolore txuriko gatza erabili da. Gatz hau, (C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃Br formula kimikoa duena karbono kate luzeenari esker izaera detergentea erakusten du ikusi 19. Irudia. Gatza, surfaktante kationikoa da, eta ondorioz ur disoluzioan mizelak sortzen ditu. Pisu molekularra, 364,45 g/mol-ekoa da eta fusio temperatura 240 °C-koa⁴⁰.



Irudia 19. Hexadezil trimetil amonio (CTA⁺) katioia

Tamainari dagokionean, 23,6 Å-eko luzera du. Hala eta guztiz ere, molekularen buruak TMA-ren antza handia dauka eta ondorioz lodiera 5 Å ingurukoa^{38,41} (TMA-ren diametroa 5,6 Å) dela suposatuta daiteke.

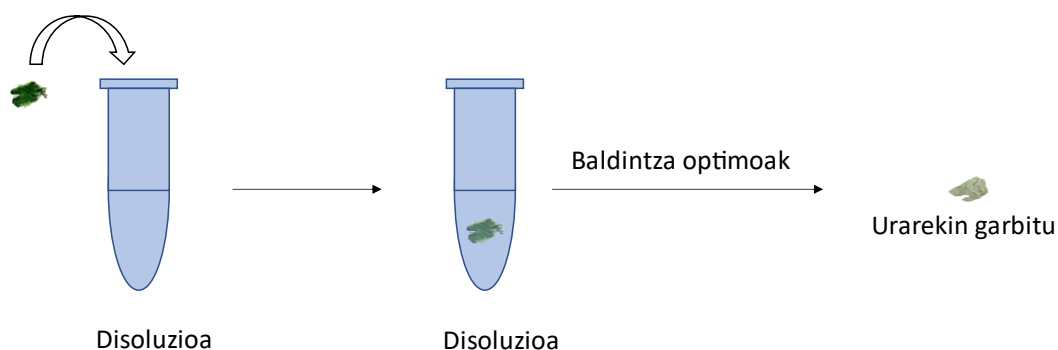
4.3.- Molekula organikoen interkalazioa

Aukeratutako materialaren propietateak aldatzeko, hasierako material horren xafla kristalinoen artean, molekula organikoen ioi ezberdinak sartu dira. Orain aipatutako bromuro gatzetan dauden katioiak erabili dira: Tetrametilamonio ioia (TMA), tetraetilamonio ioia (TEA), tetrabutilamonio ioia (TBA) eta hexadeciltrimetil amonio ioia (CTA). Guztiek amonio ioi bat dute eta nitrogenoari lotzen zaizkion karbono kateetan, karbono kopurua aldatuz doa, ondorioz, katioiak geroz eta handiagoak dira.

Katioi hauek gure hasierako kristalean tartekatzeko 2 prozedura ezberdinen bitartez burutu da; interkalazio zuzena eta bi urratsetan. Prozedura zuzenean jatorrizko MnPS_3 kristalak gatzak bakoitzaren disoluzio batean baldintza berezi batzuekin sartu dira interkalazioa lortzeko. Bi urratsetan egindako interkalazioan, MnPS_3 kristalak lehenengoz KBr gatzaren disoluzio batean sartu dira. Ondorioz, MnPS_3 kristaletan potasioa interkalatu da. Ondoren, potasio ioiak molekula organikoekin ordezkatu dira, interkalatutako kristal horiek beste molekulen disoluzioetan sartuz. Hurrengo bi ataletan zehaztuko ditugu bi prozeduretan molekula bakoitza interkalatzeko erabili diren baldintzak.

4.3.1 Pausu bateko prozedura

Pausu bateko prozedura sinpleena da. Lehenengo interkalatu nahi den ioiaren disoluzioa prestatu behar da eta jarraian, eppendorf batean ipini. Ondoren, interkalatzeko baldintza optimoak jarri. Disoluziotik ateratzerakoan urarekin garbitzea komenigarria da, hala ere, kontu handiz egin behar da, kristalak, orokorrean interkalatu ondoren, ahulagoak direlako. Ikusi prozeduraren eskema 20. irudian.



Irudia 20. Interkalazio zuzenaren eskema orokorra

TMA-ren Interkalazioa

TMA-ren interkalazioa burutzeko, lehen aipatu dudan moduan, TMAB gatzaren 1M-eko disoluzioa prestatu behar da. Kontuan hartuta TMAB gatzaren pisu molekularra 154,05 g/mol dela, disoluzioaren 10 mL prestatzeko behar den gatza kalkulatu:

$$10 \text{ mL } H_2O \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times \frac{154,05 \text{ g TMABr}}{1 \text{ mol TMABr}} = 1,54 \text{ g TMABr} \quad (3)$$

Beraz, 1,54 g TMAB 10 mL uretan disolbatu behar dugu 1M-eko disoluzioa lortzeko.

Interkalazio zuzena burutzeko, disoluzio honetatik Eppendorf bat ia goraino bete eta aukeratutako MnPS₃ kristala disoluzioan sartu behar da. Disoluzioan sartu dela ziurtatu behar dugu, gainazal tentsioagatik batzuetan goian edo Eppendorf-ean itsatsia geratu daitekeelako. Behin kristala disoluzioan dagoela, 24 orduz giro tenperaturan uzten da.

Erabilitako kristalak 1mm² eta 5mm² arteko azalera dute. Normalean, kontutan izan behar da interkalatu nahi den molekula gero eta handiago denean, txertaketa prozesua gero eta "neketsuagoa" izango dela. Hori dela eta, interkalazio prozesua hobeto atera dadin, kristalen tamaina ahalik eta txikien izatea komeni da. TMA erabilitako molekula organikoetatik txikiena denez, ez da hain garrantzitsua zein kristal tamaina hartzen den, hala ere komenigarria da bitarteko egoera bat aukeratzea, ezta kristal oso lodiak eta handiak hartzea, ezta oso finak ere ez, manipulatzeko zailagoak baitira.

TEA-ren Interkalazioa

TEA-ren interkalazioa TMA-aren oso antzeko prozedura jarraitzen du, izan ere molekula antzekoa da, baina nitrogenoari metiloak lotu beharrean etiloak lotzen zaizkio. Nahiz eta tamaina aldatzen den, bi molekula desberdinen interkalazioak antzeko portaera erakusten du. Hortaz, jarraitu beharreko prozedura berdina da. TEAB gatzaren 1M disoluzioa prestatzeko, kontuan hartuta gatzaren pisu molekularra 210,16 g/mol dela. Hortaz, erabili behar den gatza kalkulatu:

$$5 \text{ mL } H_2O \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times \frac{210,16 \text{ g TEABr}}{1 \text{ mol TEABr}} = 1,0508 \text{ g TEABr} \quad (4)$$

Behin disoluzioa prestatuta, MnPS₃ kristala disoluzioan giro tenperaturan eta 24 orduz utzi behar da. Kristalaren tamaina aukeratzeko, TEA eta TMA antzeko molekulak direnez, berriro kristal ez oso lodiak eta handiak, ezta bereziki finak hartzea gomendatzen da.

TBA-ren Interkalazioa

TBA-ren interkalazioari dagokionean, hemen tamaina aldaketa nabaria da aurreko bi molekula organikoekin alderatuz, nitrogenuak butilo taldeak lotuta baititu. Molekula honen interkalazioa egiterakoan ikusi da, nola tenperaturak eta kontzentrazioak eragin zuzena duten. Horregatik, interkalazio zuzena burutzeko baldintzak aldatu egiten dira. TBAB 5M disoluzioa behar da, aurreko molekularekin alderatuz, askoz kontzentratuagoa eta gainera, giro tenperaturan egin beharrean 70 °C-tan utzi behar da 3 egunez (72 h). Horretaz gain, EDTA (azido etilendiamonitetraazetiko) gehitu behar da prozesua zinetikoki laguntzeko.

Hortaz, TBAB gatzaren 5M disoluzioa prestatzeko, TBAB-ren pisu molekularra 312,562 g/mol dela jakinda, behar den gatzaren kopurua kalkulatu daiteke:

$$5 \text{ mL } H_2O \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times \frac{321,562 \text{ g TBABr}}{1 \text{ mol TBABr}} = 1,6078 \text{ g TBABr} \quad (5)$$

TBA-ren interkalazioa burutzeko, ikusi da kristal handiak (>3 mm²) aukeratu gero, soilik ertzetan ematen dela interkalazioa. Beraz kasu honetan, interkalaziorako azalera eta lodiera txikiko kristalak erabiltzea komenigarriagoa da.

CTA-ren Interkalazioa

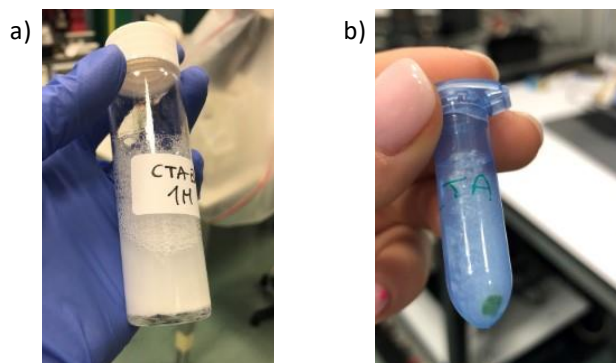
CTA molekularekin interkalazioa burutzeko baldintzak ere aldatu egiten dira, molekula honek 16 karbonozko kate luze bat duelako. Molekula hain handia denez (erabili diren beste molekularekin konparatuz gero), interkalazioak kristalaren kristalinitatean eragina dauka.

Interkalazio zuzena burutzeko, CTAB gatzaren disoluzioa prestatzean kontuan hartu behar da gatzaren disolbagarritasuna 36,4 g/L dela. Disoluzioa asea erabiliko da, nahiz eta kontzentrazio zehatza ez jakin.

Prestatutako disoluzioan 1,82 g 15 mL-tan disolbatu dira, beraz CTAB-ren pisu molekularra 364,45 g/mol dela kontuan hartuta:

$$\frac{1,8222 \text{ g CTABr}}{15 \text{ mL H}_2\text{O}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol CTABr}}{364,45 \text{ g CTABr}} = 0,33 \text{ M} \quad (6)$$

Hortaz, erabilitako CTAB disoluzioaren kontzentrazioa 0,33 M-koa izan da. Disoluzioak mizelak sortzen dituzenez, iragazi behar da. Behin disoluzio ase eta gardena lortu dela, bi egunez (48 h) utzi behar da 70 °C-tan. Tenperatura altuak zinetika laguntzeaz gain, mizelen agerpena saihesten du. 21. irudian CTAB disoluzioa ikusi daiteke; a atalean disoluzio txurixka bat, likidoa dena, mizelak dituelako. Aldiz, b atalean, disoluzio hau hoztean sortzen den gel modukoa, berotuz gero, likidotu egiten dena. Eppendorf-aren barruan kristala ikusi daiteke, hala ere, interkalatzeko ez da giro tenperaturan egin behar, beraz b ataleko eppendorf-a 70 °C-tan jarri behar da.



Irudia 21. CTAB disoluzio ase a giro tenperaturan

Orokorrean, interkalazio zuzenean, prozedura berdina jarraitzen da, baldintzak aldatuz. Taula 1-en interkalazio zuzena gatz ezberdinekin burutzeko baldintzak ikus daitezke:

Taula 1. Interkalazio zuzena burutzeko baldintzak

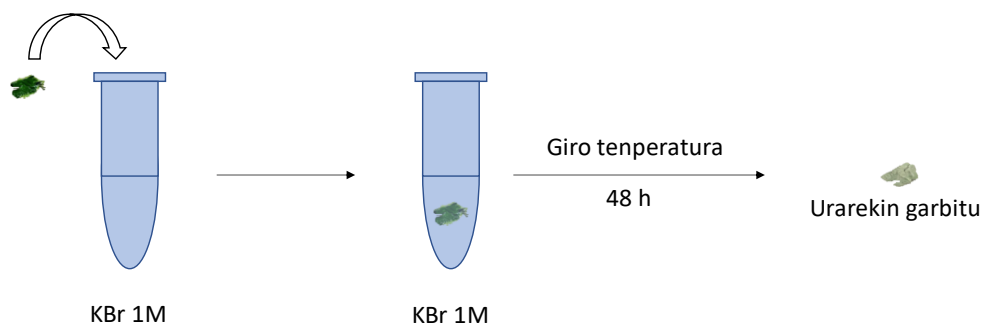
	Disoluzioa	Denbora (egun)	Temperatura (°C)
TMA	[TMAB] 1M	1	Giro tenperatura
TEA	[TEAB] 1M	1	Giro tenperatura
TBA	[TBAB] 5M + EDTA	3	70
CTA	[CTAB] ase a ≈ 0,3 M	2	70

4.3.2 Bi pausuko prozedura.

Bi pausoetako interkalazio guztiek prozedura berdina jarraitu dute. Lehenengo potasio katioiak interkalatu dira eta gero katioi organikoak sartu dira, potasioaren ordean. Hasieran, K⁺ ioiak interkalatu dira. Horretarako, MnPS₃ kristalak potasio bromuroaren, KBr, 1 M-eko disoluzioan giro tenperaturan eta bi egunez (48h) utzi dira. KBr-ren pisu molekularra 119,00 g/molenez, erabili behar den gatza kalkulatu daiteke:

$$5 \text{ mL } H_2O \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times \frac{119,002 \text{ g KBr}}{1 \text{ mol KBr}} = 0,59501 \text{ g KBr} \quad (7)$$

Ondoren, kristal hauek urarekin ondo garbitu behar dira eta hurrengo pausorako prest egongo dira. Baldintza hauekin ikusi da potasio ioiek, MnPS₃ kristala guztiz interkalatzen dutela. Interkalatutako kristal berri hauen itxura aldatu egiten da, kolore zurixka hartuz, 17. Irudian ikusten den bezala. Disoluzioan sartu bezain laster, azkar ikusi daiteke ertzek kolore zuria hartzen dutela interkalazioa berehala hasten dela erakutsiz. Poliki poliki kristal osoa zuria bihurtzen da. Beheko irudian lehen urratsaren eskema orokor bat ikusten da.



Irudia 22. Bi urratsetako interkalazioaren lehenengo urratsaren eskema orokorra

Bigarren pausuan, potasioarekin interkalatutako kristalak ioi organikoen disoluzioan sartzen dira. ioi organikoen arabera baldintza ezberdinak erabili behar dira bigarren pausu hau burutzeko. Jarraian molekula bakoitzarako erabilitako baldintzak zehaztuta daude.

TMA-ren Interkalazioa

TMA-rekin bi pausoetako interkalazioa burutzeko, beste Eppendorf bat TMAB 1M disoluzioarekin bete eta KBr 1M disoluziotik ateratako kristal interkalatua ($K_xMn_{1-x/2}PS_3$) Eppendorf-ean sartu behar da. Giro tenperaturan 24 orduz utzi ondoren, TMA-ren bi urratetako interkalazioa lortzen da.



Irudia 23. a) jatorrizko MnPS₃; b) TMA-rekin zuzenean interkalatutako kristalak; c) Bi urratsetako interkalazioarekin interkalatutako kristalak; d) Potasioarekin interkalatutako kristalak

Goiko irudian, jatorrizko kristala interkalatutako kristalekin alderatu daiteke. Zuzenean interkalatzean, kolore berdea pixkat galtzen du, txuritu egiten dira baina distira galdu gabe. Bi urratsetako interkalazioan kristalek, ordea, kolore grisa hartzen dute eta distira galtzen dute. Bestalde, bi urratseko interkalazioaren lehen urratsean, potasioarekin interkalatutako kristalak ikusi daitezke. Hauek, kolore txurixka hartzen dute, baina TMA-rekin interkalazio zuzenarekin alderatuz, distira galtzen dute.

TEA-ren Interkalazioa

TEA-ren bi pausoetako interkalazioan, lehenengoz potasioarekin interkalatutako kristala KBr disoluziotik atera eta garbitu ondoren, TEAB 1M disoluzioan sartu eta giro tenperaturan 24 orduz utzi behar da.

TBA-ren Interkalazioa

TBA-en kasuan bi pausotako interkalazioa burutzeko prozedura berdina jarraitu beharra dago. KBr 1 M disoluziotik atera eta garbitutako kristala TBAB 5M-eko disoluzioan sartu eta giro tenperaturan 24 orduz utzi.

CTA-ren Interkalazioa

CTA⁺-en bi pausoetako interkalazioan behin kristala KBr disoluziotik atera eta urarekin garbitu denean CTAB disoluzio asean sartu behar da eta egun batez utzi disoluzioan 70 °C-tan, honela mizelen sorrera saihesteaz gain, zinetika laguntzen da.

Bi urratsetako prozedura antzekoa da kasu guztietan. Behin materiala potasioarekin interkalatua egon, disoluzioan sartu eta gatzaren, hau da, molekula organikoaren arabera baldintza ezberdinak ipini. Hurrengo taulan ikus daitezke gatz bakoitzarentzat erabili beharreko baldintzak:

Taula 2. Bi urratsetako interkalazioa burutzeko baldintzak

	Disoluzioa	Denbora (egun)	Temperatura (°C)
TMA	[TMAB] 1M	1	Giro temperatura
TEA	[TEAB] 1M	1	Giro temperatura
TBA	[TBAB] 5M	1	Giro temperatura
CTA	[CTAB] asean \approx 0,3 M	1	70

5.- EMAITZAK ETA EZTABAIDA

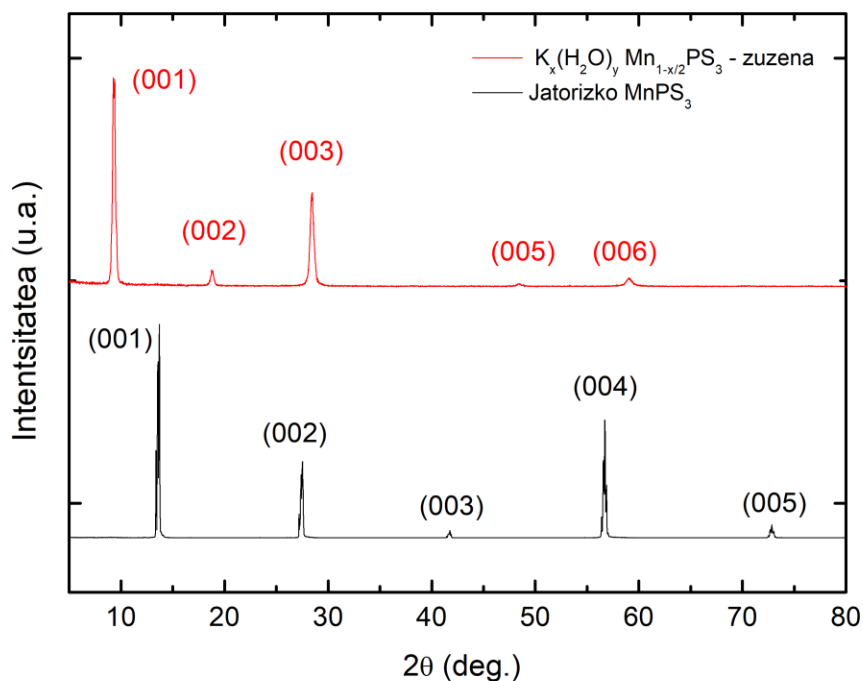
Lan honetan ekoiztutako kristal interkalatuetan karakterizazioa teknika esperimental desberdinen bidez egin da: XRD, Raman, TGA eta magnetizazio neurketak. Jarraian teknika bakoitzean lortutako emaitzak aurkeztu eta aztertzen dira.

5.1.- XRD

Kristal guztien X izpien bidezko difrakzioaren bitartez, materialen geruza bidimentsionalen arteko distantzia aztertu da. Ondoren, molekula bakoitza interkalatzerakoan lortzen diren difraktogramak analizatuko ditugu, hauetatik lortzen den informazioa azpimarratuz.

5.1.1 Jatorrizko MnPS_3 eta K/MnPS_3

Lehenik eta behin, jatorrizko manganeso tiofosforen laginaren eta potasiorekin interkalatutako kristalaren difraktogramak aztertuko ditugu.



Irudia 24. Jatorrizko MnPS_3 eta K-rekin interalatutako kristalaren difraktogramak

Irudia 24 irudian beltzez jatorrizko MnPS₃ eta gorrix potasioarekin interkalatutako kristalaren difraktogramak ikus daitezke. Pikoek kokapen ezberdina erakusten dute beraz, fase kristalografikoak ezberdinak izango dira eta materialaren geruza bidimentsionalen arteko distantzia ere.

Bragg-en legearen bitartez, (ikus $n\lambda = 2d \sin \theta$ (2. Ekuazioa) jatorrizko manganeso tiofosfato kristalaren geruza bidimentsionalen arteko distantzia kalkulatu da; 6,49 Å. Aldiz, potasioarekin interkalatutako kristaleko geruzen arteko distantzia 9,41 Å-ekoa izan da. Ikusten da, interkalazioa burutzean geruzen arteko distantzia handitu egiten dela, espero den bezala.

3. Taulan piko bakoitzarentzat ezaugarri ezberdinak agertzen dira: posizioa (2θ), intentsitate maximoa, intentsitate erlatiboa, FWHM (ingelesez Full Width at Half Maximum, hau da, pikoaren altueraren erdialdean duen lodiera) eta geruza bidimentsionalen arteko distantzia. Pikoak geroz eta zorrotzagoak izan, orduan eta FWHM balore txikiagoa eta lagina kristalinoagoa⁴².

Taula 3. Jatorrizko kristalaren MnPS₃ XRD datuak

JATORRIZKO KRISTALA					
MnPS ₃					
(00l)	2θ	I max	FWHM	d (Å)	I erlatiboa
(001)	13,55	3943,34	0,285	6,52	1
(002)	27,43	1633,62	0,329	6,50	0,414
(003)	41,70	154,27	0,285	6,49	0,039
(004)	56,67	2313,14	0,263	6,49	0,587
(005)	72,83	290,72	0,402	6,49	0,075

Geruzen arteko distantzia 6,49 Å

MnPS₃ kristalaren pikoak zorrotzagoak dira, materialak kristalinitate handiagoa duelako, hau da, kristal “perfektuagoa” delako. K-ekin kristala interkalatzean, kristalinitatea “jaitsi” egiten da piko zabalagoak ikusi daitezkeelako, baina, hala eta guztiz ere kristalinitate altua du interkalatutako kristalak. 3. eta 4. Taulak aztertuz gero, FWHM baloreekin ere ziurtatu daiteke, orokorrean MnPS₃-k kristalinitate handiagoa duela, balore txikiagoak dituelako interkalatutako kristalarekin alderatuz gero.

Taula 4. K-rekin zuzenean interkalatutako kristalen XRD datuak

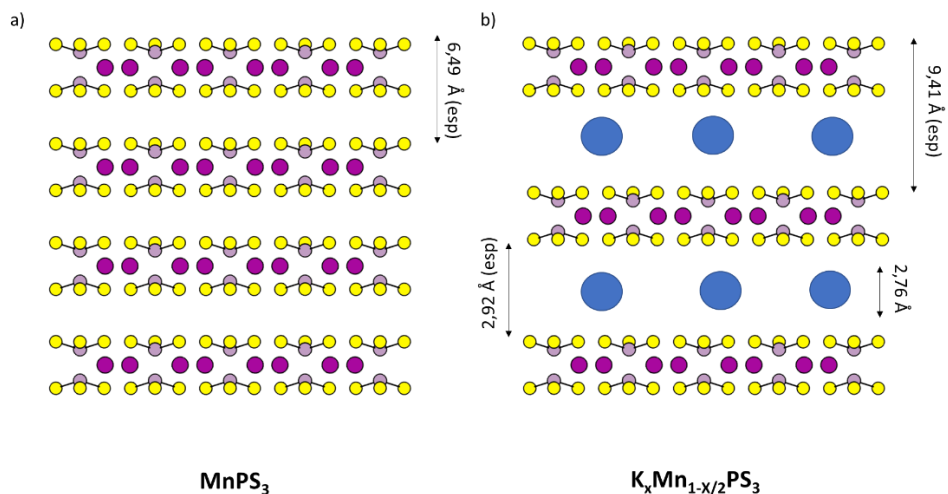
INTERKALAZIO ZUZENA					
K MnPS₃					
(00l)	2θ	I max	FWHM	d	I erlatiboa
(001)	9,32	2136,12	0,264	9,48	1
(002)	18,80	145,48	0,355	9,43	0,068
(003)	28,43	971,64	0,449	9,41	0,454
(004)					
(005)	48,46		0,492	9,38	
(006)	59,06	64,5	0,521	9,38	0,030

Geruzen arteko distantzia 9,41 Å

Jatorrizko kristala eta potasioaren interkalatutako kristalen geruzen artean kenketa eginez gero, suposatu daiteke K ioiaren diametroa lortuko litzatekeela. Hala eta guztiz ere, K-ren erradioa literaturan 1,38 Å-ekoa da, beraz, (2r=d denez) diametroa 2,76 Å-ekoa. Esperimentalki ordea, 2,92 Å-eko diametroa lortu da.

$$D \left(K_x Mn_{1-\frac{x}{2}} PS_3 \right) - d (MnPS_3) = 9,41 - 6,49 = 2,92 \text{ \AA} \quad (8)$$

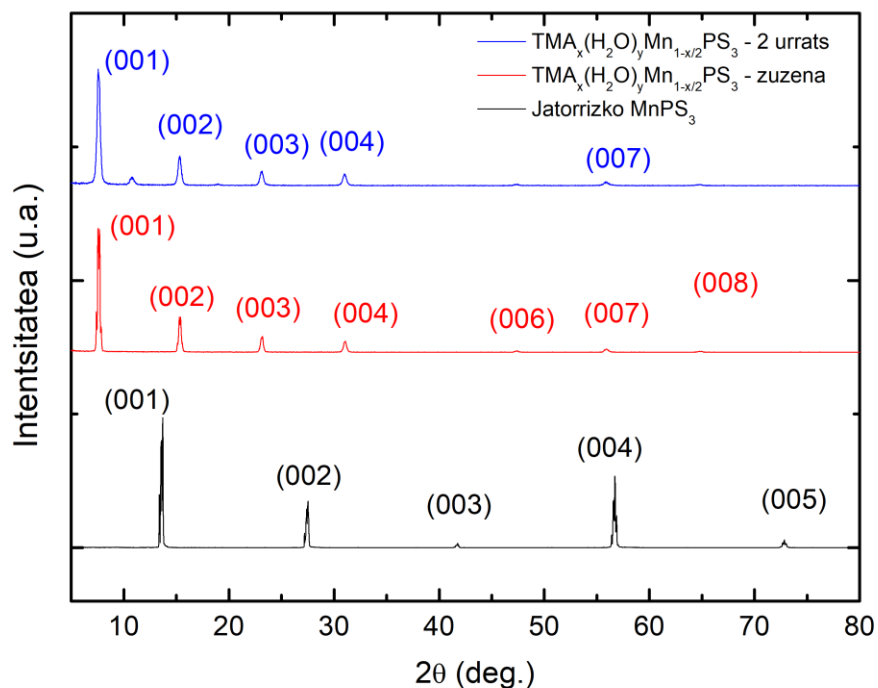
Diametroan ezberdintasuna ikusten da balio teoriko eta esperimentalaren artean. Litekeena da, agian ura egotea geruzen artean. Edo, jatorrizko geruzen arteko distantzia hori konstante ez mantentzea eta aldatzea. Hau da, 6,49 Å-eko balioa aldatzea. Argi eta garbi dago, interkalazioaren ondoren geruzen arteko distantzia aldatuko dela. Baina, interkalatzean ioiaren diametroa kalkulatzeko hasierako distantzia (6,49 Å) konstantetzat hartu da. Beraz, litekeena da balio hori handitzea, eta hortaz kenketa egitean ioiaren diametroa teorikoa baino handiagoa izatea.



Irudia 25. Geruzen arteko distantzien eskema. a) Jatorrizko MnPS_3 kristala. b) K-rekin interkalatutako MnPS_3 kristala. More ilunez manganeso atomoak daude, more argiz eta horiei lotuta fosforo eta sufrea, tiofosfata osatuz (PS_3^{2-}). Kolore urdineko esfera potasio katioiak dira.

Goiko irudian, interkalazioaren aurretik eta ondoren materialaren geruzak eta haien arteko distantzia ikusi daiteke. Eskema bat da, prozesua bisualki ikusteko baina estekiometria ez da zuzena.

5.1.2 TMA/MnPS₃



Irudia 26. Jatorrizko MnPS₃, eta TMA interkalazio zuzena eta 2 urratsetako XRD difraktograma

26. irudian ikusten dugun difraktograma honetan, jatorrizko kristala zein interkalatuaren XRD-ak ikusi daitezke. Jatorrizko MnPS₃ (beltzez) eta TMA-rekin interkalatutako kristalaren difraktogramak daude, gorri interkalazio zuzena eta urdinez bi urratsetako prozedurarekin interkalatutako kristalak. Interkalatu ondoren, piko berdinak lortzen dira bi interkalazio prozesuak erabilita. Ikusten da, jatorrizko kristalaren pikoekin alderatuz, interkalatuaren pikoaren arteko distantzia txikiagoa dela, beraz, geruzen arteko distantzia handitzen dela aurrean daiteke. Hipotesi hau kalkuluekin ziurtatzen da, ikusi **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Taula 5. TMA-rekin zuzenean interkalatutako kristalen XRD datuak

INTERKALAZIO ZUZENA					
TMA MnPS ₃					
(00l)	2θ	I max.	FWHM	d (Å)	I erlatiboa
(001)	7,62	3266,97	0,208	11,59	1
(002)	15,32	892,34	0,292	11,56	0,273
(003)	23,13	395,49	0,3262	11,52	0,1210
(004)	31,05	282,99	0,347	11,51	0,087
(005)					
(006)	47,40	29,50	0,367	11,50	0,009
(007)	55,91	41,03	0,401	11,50	0,013
(008)	64,80	17,16	0,575	11,50	0,005

Geruzen arteko distantzia 11,51 Å

Interkalazio zuzena burutzean 11,51 Å da Bragg-en legearen bidez $n\lambda=2d \sin \theta$

(2. Ekuazioa) kalkulatu den distantzia. Pikoaren zabalerari dagokionean, piko estuak ikusi daitezke 2θ irudian gorri dagoen espektroan, baina goiko taulan ziurtatu daiteke, balore txikiak daudelako FWHM zutabearen. Intentsitate erlatiboa aztertuz, lehen pikoaren intentsioa da eta geroz eta txikiagoa da, angelua handitzen den heinean difraktograman edo taulan ikusi daiteke.

Taula 6. TMA-rekin bi urratseko prozedurarekin interkalatutako kristalen XRD datuak

2 URRATSEKO INTERKALAZIOA

TMA MnPS ₃					
(00l)	2θ	I max.	FWHM	d (Å)	I erlatiboa
(001)	7,60	2164,69	0,306	11,63	1
(002)	15,32	547,60	0,365	11,56	0,253
(003)	23,12	251,35	0,350	11,53	0,116
(004)	31,01	206,54	0,419	11,53	0,095
(005)					
(006)	47,41	22,45	0,572	11,50	0,010
(007)	55,88	59,66	0,470	11,51	0,028
(008)	64,8046026	16,503	0,586	11,50	0,008

Geruzen arteko distantzia 11,53Å

6. Taulan-n ikusi daiteke bi urratsetan interkalatutako kristalen datuak. Geruza bidimentsionalen arteko 11,53 Å-eko distantzia lortu da. Pikoaren zabaleraren inguruan piko estuak dira (FWHM balioak), taulan edo 26. irudiko difraktograma urdinean ikusi daitekeen bezala. Pikoaren intentsitatea ere, difraktograman edo taulan aztertu daiteke; gutxinaka jaisten doa angelua handitzen den heinean izan ere pikoak gutxinaka intentsitatea galtzen doaz, angelua handitzen den heinean.

Bi interkalazio metodoekin, zuzena eta bi urratsetakoa, lortutako pikoak berdinak dira, beraz interkalazioa berdina izan dela esan daiteke. Lortutako geruzen arteko distantzia 11,5 Å izan da. Hala ere, bi urratsetako espektroan, intentsitate handieneko pikoaren artean, beste piko txikiago bat ikusi daiteke. Piko hauek beste gutxiengoan dagoen fase bati dagozkiola suposatu dezakegu hau.

Jatorrizko kristalen geruzen arteko distantziaren kenketaren bitartez, TMA ioiak izango lukeen diametroa aurkitu daiteke.

Interkalazio zuzena:

$$d\left(\text{TMA}_x\text{Mn}_{1-\frac{x}{2}}\text{PS}_3\right) - d(\text{MnPS}_3) = 11,51 - 6,49 = 5,02\text{Å} \quad (9)$$

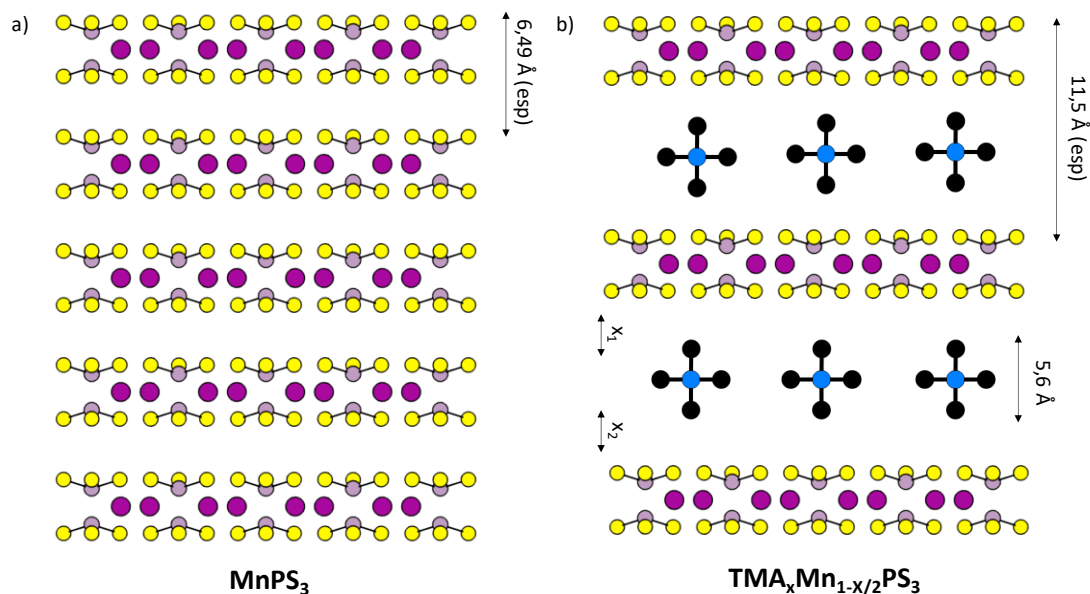
Bi urratsetako interkalazioa:

$$d\left(\text{TMA}_x\text{Mn}_{1-\frac{x}{2}}\text{PS}_3\right) - d(\text{MnPS}_3) = 11,53 - 6,49 = 5,04\text{Å} \quad (10)$$

TMA ioiaren diametro esperimentalak 5,0 Å ingurukoa dela aurkitzen dugu. Literaturan aldiz, TMA erradioa 2,8 Å-koa dela ikusi da³⁸, beraz diametroa 5,6 Å. Literaturako balioa esperimentalak baino handiagoa da: 5,6 > 5,02 Å.

Beraz ikusi daiteke gure hasierako kristalen geruzen arteko distantzia ez dela konstante mantentzen interkalatu ondoren. Argi ikusten da, ioi bat interkalatzean geruzen arteko distantzia handitzen dela. Baina egindako kenketekin (9 eta 10 ekuazioak) hasierako distantzia hori konstante mantentzen dela suposatzen da eta "ioiaren" diametroa dela geruzaren distantzia handitzen duena. Baina ikusi da, ez dela horrela, hasierako distantzia hori eta ioiaren diametroak ez dutela bukaerako distantzia determinatzen. Pentsatu daiteke, MnPS₃ geruzak erlaxatu egiten direla TMA interkalatzerakoan, eta ondorioz distantzia txikitu. Hasierako kristalaren geruzen arteko distantzia aldatzen dela suposatu da, energetikoki aztertuz, TMA ioia distortsionatzea oso zaila delako. Hau da:

$$6,49\text{Å} \neq x_1 + x_2 \quad (11)$$



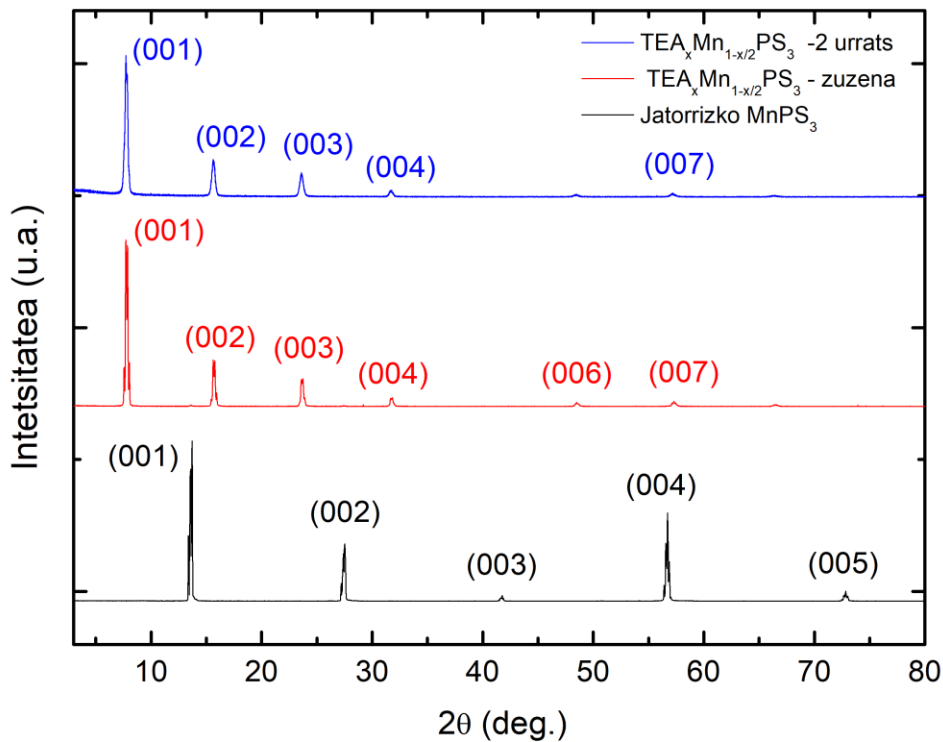
Irudia 27. Geruzen arteko distantzien eskema. a) Jatorrizko MnPS₃ kristala. b) TMA-rekin interkalatutako MnPS₃ kristala. More ilunez manganeso atomoak daude, more argiz eta horiei lotuta fosforo eta sufrea, tiofosfatoa osatuz (PS₃²⁻). Kolore urdin eta beltzeko molekula TMA da, non urdina nitrogenoa den eta beltzez karbonoak.

Goiko irudian geruza bidimentsionalen eskema orokorra agertzen da. Eskema honetan dagoen estekiometria ez da zuzena, eskema prozesua argitzeko jarrita dago bakarrik, interkalazio prozesua ulertzeko eskema besterik ez da. Hala ere, jatorrizko kristalaren geruzen arteko distantzia esperimentalak ikusten da, baita interkalatu ondoren geruzen arteko distantzia esperimentalak. Egindako suposizioarekin lotuta dago, hau da hasierako materialaren arteko distantzia (6,49 Å) ez dela konstante mantentzen eta ondorioz, ezin dugula ioiaren diametroa jakin kenketa burutuz (9 eta 10. ekuazioak). Horregatik, TMA-ren diametro teorikoa agertzen da, 5,6 Å. Hortaz bisualki ikusi daiteke, $6,49 \text{ \AA} \neq x_1 + x_2$ (11. ekuazioa, zeinetan ikusten den (interkalazioaren ondoren distantzia aldatuko dela jakinda) hasierako distantzia ez dela konstante mantentzen.

5.1.3 TEA/MnPS₃

Difraktograma honetan (**Irudia 28**) TEA-ren bi interkalazio bideak, zuzena gorritz eta bi urratsetakoa urdinez, eta jatorrizko kristalaren espektroak ikusten dira. Interkalazio motak, ez du eraginik emaitzean, interkalazio berdina lortzen dela ikusi daitekeelako. Jatorrizko kristalarekin alderatuz, pikoen arteko distantzia txikiagoa denez, interkalatutako kristalaren geruzen arteko distantzia handiagoa izango da

(Ikusi ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.). Gainera piko zorrotzak lortu dira, beraz kristalinitate handiko interkalatutako materiala lortu da.



Irudia 28. Jatorrizko MnPS₃, eta TEA⁺rekin interkalazio zuzena eta 2 urratsetako interkalazioarekin lortutako kristalen XRD difraktogramak.

Interkalazio zuzenean, 11,25 Å-eko distantzia lortu da geruza bidimentsionalen artean. Pikoiei dagokienean, begi-bistaz zorrotzak ikusten dira eta, lortutako lodieraren baloreek (7. taula) konfirmatzen dute. Intentsitate erlatiboari buruz, intentsitatea hasieran maximoa da, eta gero jaitsiz doa.

Taula 7. TEA-rekin zuzenean interkalatutako kristalen XRD datuak

INTERKALAZIO ZUZENA					
TEA MnPS₃					
(00l)	2θ	I max.	FWHM	d (Å)	I erlatiboa
(001)	7,79	1759,33	0,371	11,35	1
(002)	15,69	546,70	0,378	11,29	0,311
(003)	23,71	353,36	0,306	11,25	0,201
(004)	31,75	103,44	0,315	11,26	0,059
(005)					
(006)	48,54	44,45	0,379	11,24	0,025
(007)	57,29	63,45	0,340	11,25	0,036
(008)	66,49	17,25	0,434	11,24	0,010

Geruzen arteko distantzia 11,25 Å

Bi urratsetako interkalazioarekin geruzen artean 11,28 Å-eko distantzia lortu da. Piko zorrotzak lortu dira kristalinitatearen seinale direnak eta intentsitateari buruz esan dezakegu, (001) pikoak du intentsitate maximoa eta jaisten doala angeluak aurrera egin ahala.

Taula 8. TEA-rekin bi urratseko prozedurarekin interkalatutako kristalen XRD datuak

2 URRATSEKO INTERKALAZIOA

TEA MnPS ₃					
(00l)	2θ	I max.	FWHM	d (Å)	I erlatiboa
(001)	7,76	2288,51	0,288	11,38	1
(002)	15,64	633,57	0,339	11,33	0,277
(003)	23,61	409,92	0,380	11,30	0,179
(004)	31,70	96,41	0,437	11,28	0,042
(005)					
(006)	48,48	28,13	0,479	11,26	0,012
(007)	57,20	45,68	0,5021	11,26	0,0200
(008)	66,35	16,11	0,733	11,262	0,007

Geruzen arteko distantzia 11,28 Å

Beraz, bi interkalazio motekin lortutako pikoak oso antzekoak dira, posizioa eta lodierari dagokionez. Ondorioz, lortutako geruzen arteko distantzia eta kristalinitatea ere antzekoa izango da. Interkalazio zuzenean lortutako geruzen arteko distantzia 11,25 Å da eta bi urratsetako interkalazioan 11,28 Å. Bietan, neurketa esperimentalaren errorea kontsideratuz gero geruzen arteko distantzia 11,3 Å dela esan dezakegu.

Interkalatutako materialen eta jatorrizko kristalaren arteko kenketaren bidez, ioiaren diametroa suposatu daiteke. Beraz, TEA ioiaren diametroa esperimentalak:

Interkalazio zuzena:

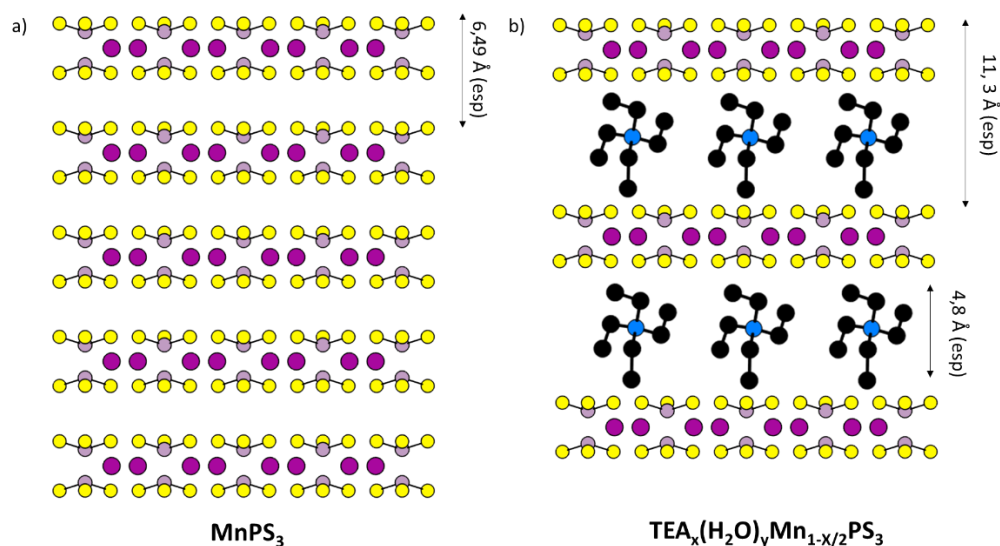
$$d \left(\text{TEA}_x \text{Mn}_{1-\frac{x}{2}} \text{PS}_3 \right) - d (\text{MnPS}_3) = 11,25 - 6,49 = 4,76 \text{ Å} \quad (12)$$

Bi urratsetako interkalazioa:

$$d \left(\text{TEA}_x \text{Mn}_{1-\frac{x}{2}} \text{PS}_3 \right) - d \left(\text{MnPS}_3 \right) = 11,28 - 6,49 = 4,79 \text{ \AA} \quad (13)$$

Borobilduz, esperimentalki lortzen den TEA-ren erradioa 4,8 Å-ekoa da. Bibliografian begiratu gero, TEA-ren erradioa 3,37 Å (0,337 nm) da, beraz diametroa 6,74 Å-ekoa³⁸.

Literaturako balioa esperimentalak baino handiagoa da, beraz, pentsatu daiteke TMA-n suposatu den moduan, jatorrizko geruzen arteko distantzia ez dela konstante mantentzen, beraz 12 eta 13 ekuazioetako kenketen bidez ezin dela ioiaren diametroa kalkulatu, edo molekula deformatu egin dela.

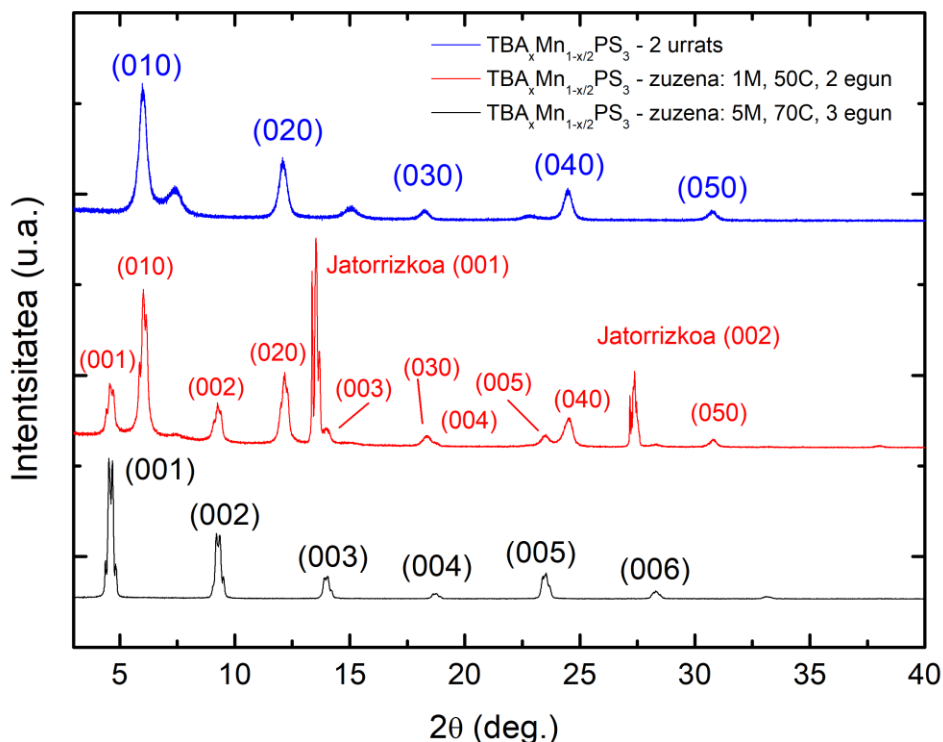


Irudia 29. Geruza kristalinoen arteko distantziak. a) Jatorrizko MnPS₃. b) TEA-rekin interkalatutako kristala. More ilunez manganeso atomoak daude, more argiz eta horiei lotuta fosforo eta sufrea, tiosfatoa osatuz (PS₃²⁻). Kolore urdin eta beltzeko molekula TEA da non urdina nitrogenoa den eta beltzez karbono kateak.

Goiko irudian geruza bidimentsionalen eskema laguntzaile orokorra dago. Jatorrizko kristalaren geruzen arteko distantzia esperimentalak ikusten da (a) atalean, eta (b)-n interkalatutako kristalaren geruzen arteko distantzia.

5.1.4 TBA/MnPS₃

Difraktograma honetan (**Irudia 30**) jatorrizko kristal zein interkalatuen XRD-ak ikusi daitezke. Beltzez, jatorrizko kristalaren espektroa, gorrixuzuzenean TBA-rekin interkalatutako kristalarena eta urdinez, bi urratsetan interkalatutakoa.



Irudia 30. Jatorrizko MnPS₃, eta TBA-rekin interkalazio zuzena eta 2 urratsetako XRD difraktograma.

Interkalazio motaren arabera, fase kristalografiko ezberdina lortzen dela ikusi daiteke. Interkalazio zuzena erabilia geruzen bidimentsionalen artean 18,91 Å-eko distantzia lortu da. Pikoak zorrotzak dira, baina jatorrizko kristalaren pikoak (beltzak) zorrotzagoak, horregatik kristalinitate bajuagoa izango du zuzenean interkalatutako kristalak. Grafikan (30. irudian) zuzenean aztertzeaz gain, kalkuluekin ere ziurtatu daiteke (ikusi 9. taula). Intentsitateari dagokionez, (001) pikoak intentsioena da eta intentsitatea jaisten doa, baina kasu honetan salbuespen bat dago, (005) pikoak aurreko pikoek baino intentsitate handiagoa duelako.

Taula 9. TBA-rekin zuzenean interkalatutako kristalen XRD datuak

INTERKALAZIO ZUZENA					
TBA MnPS₃					
(00l)	2θ	I	FWHM	d (Å)	I erlatiboa
(001)	4,61	3951,27852	0,32484931	19,1637826	1
(002)	9,28	1881,35646	0,29439713	19,0490172	0,47613866
(003)	13,98	659,969475	0,3061737	18,9879536	0,16702682
(004)	18,71	146,31	0,322	18,96	0,037
(005)	23,47	736,44	0,343	18,94	0,186
(006)	28,294288	235,06	0,370	18,91	0,059
(007)	33,14	59,93	0,370	18,91	0,015
(008)					
(009)					
(0010)	48,14	77,46	0,416	18,89	0,020
(0011)	53,35	84,11	0,453	18,87	0,021
(0012)	58,67	76,83	0,521	18,87	0,019
(0013)	64,14	30,78	0,4946	18,86	0,008
(0014)	69,74			18,86	

Geruzen arteko distantzia 18,91 Å

Bi urratseko interkalazioarekin, geruzen artean 14,48 Å-eko distantzia lortu da. Pikoak lodiagoak dira (ikusi 10. taulan FWHM baloreak) jatorrizko kristalarekin alderatuz, beraz, interkalazioaren ondorioz, materialaren kristalinitatea txikiagoa izango da. Intentsitateari buruz, lehenengo pikoaren intentsitatea da eta gutxinaka intentsitatea jaisten doa, baina interkalazio mota honetan ere, salbuespena dago, (004) pikoaren intentsitatea baino intentsitate handiagoa delako. Grafikan (30. irudian **Irudia 30**) edota **Taula 10** 10. taulan ikusi daitezke.

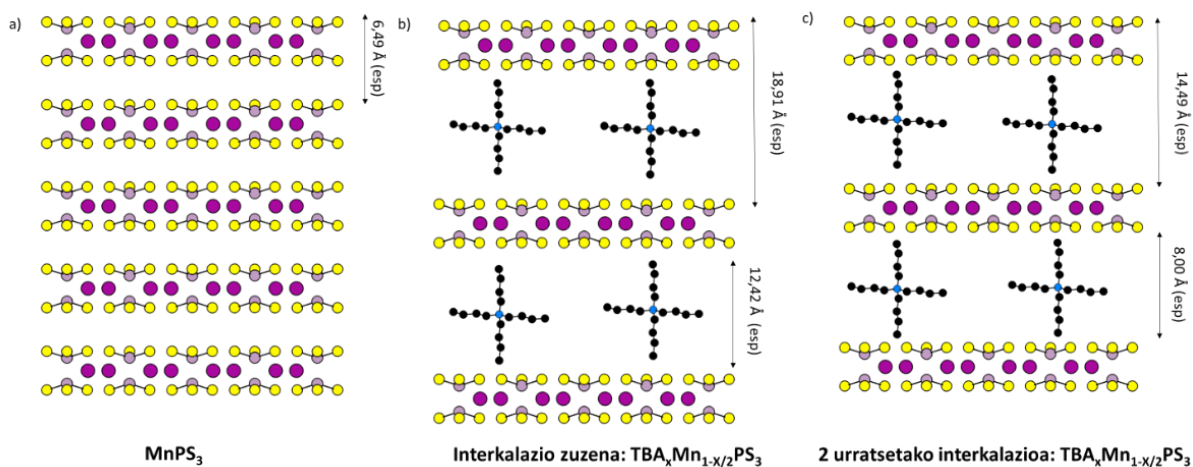
Taula 10. TBA-rekin bi urratseko prozedurarekin interkalatutako kristalen XRD datuak

2 URRATSEKO INTERKALAZIOA

TBA MnPS ₃					
(00l)	2θ	I	FWHM	d (Å)	I erlatiboa
(001)	5,99	1112,86	0,563	14,73	1
(002)	12,17	563,44	0,420	14,53	0,506
(003)	18,367	120,79	0,463	14,49	0,108
(004)	24,51	431,47	0,409	14,52	0,388
(005)	30,84	105,48	0,427	14,49	0,095
(006)					
(007)					
(008)	50,40	62,31	0,497	14,47	0,056
(009)	57,29	45,45	0,547	14,46	0,041
(0010)	64,28			14,48	

Geruzen arteko distantzia 14,49 Å

Bi interkalazio motak alderatuz, interkalazio zuzenak kristalinitate handiagoa du, baita geruzen arteko distantzia handiagoa ere. Biek joera berdina erakusten dute angelua 23-24° denean pikoaren intentsitateari dagokionean. Bi kasuetan, aurreko pikoak baino intentsitate handiagoa erakusten dute. Azpimarratzekoa da, interkalazio motaren arabera fase kristalografiko ezberdina lortzen dela. Beraz, prozesuaren arabera material ezberdina lortu daitekeela ikusten da.



Irudia 31. Geruza kristalinoen arteko distantziak. a) Jatorrizko MnPS_3 . b) TBA-rekin zuzenean interkalatutako kristala. c) 2 urratsetako interkalazioaren bidez TBA-rekin interkalatutako kristala. More ilunez manganeso atomoak daude, more argiz eta horiei lotuta fosforo eta sufrea, tiofosfatoa osatuz (PS_3^{2-}). Kolore urdin eta beltzeko molekula TBA da non urdina nitrogenoa den eta beltzez karbono kateak.

Goiko irudian hiru material ezberdin agertzen dira. (a) atalean, jatorrizko MnPS_3 -en geruzen disposizioa ikusten da; (b) atalean interkalazio zuzena burutu ondoren molekulek hartzen duten kokapena eta (c) atalean bi urratsetako interkalazioa burutzean molekulen kokapena adierazten da (bakarrik irudi argigarria da, bere helburua ez da informazio zehatza molekulen kokapenari eta kantitateari buruz ematea).

loiaren diametroa suposatzean beraz, ezberdintasunak egongo dira interkalazio motaren arabera, hortaz, ez dugu erradioa lortuko. Hala eta guztiz ere, kalkulatu dugu balio teorikoarekin ($r = 4,13 \text{ \AA}$)³⁹ alderatzeko.

Interkalazio zuzena:

$$d\left(\text{TBAMn}_{1-\frac{x}{2}}\text{PS}_3\right) - d(\text{MnPS}_3) = 18,91 - 6,49 = 12,42 \text{ \AA} \quad (14)$$

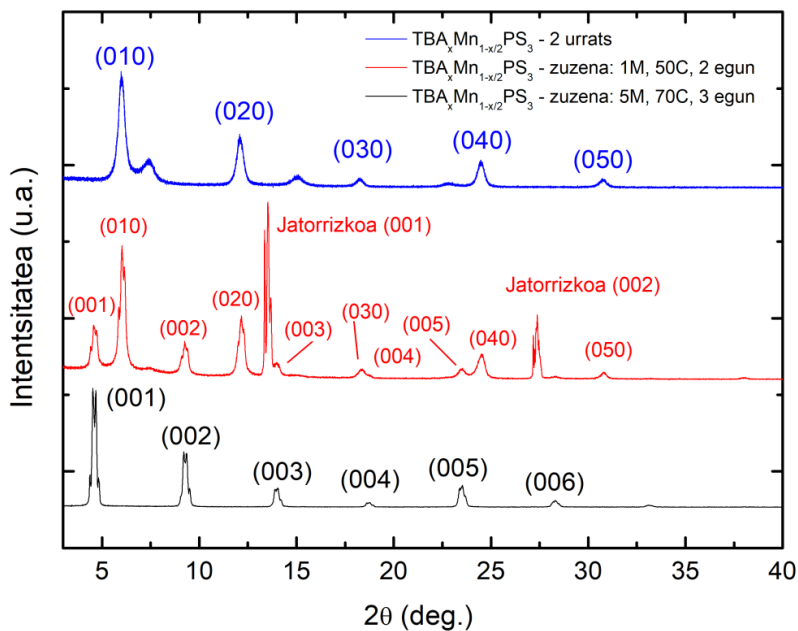
Bi urratsetako interkalazioa:

$$d \left(\text{TBA}_x\text{Mn}_{1-\frac{x}{2}}\text{PS}_3 \right) - d \left(\text{MnPS}_3 \right) = 14,49 - 6,49 = 8,00 \text{ \AA} \quad (15)$$

TBA-ren erradio teorikoa $4,13 \text{ \AA}$ denez³⁹, diametroa $8,26 \text{ \AA}$ -ekoa izango da.

Interkalazio zuzena burutuz gero, balio experimentalak balio teorikoa baino handiagoa da ($12,42 \text{ \AA} > 8,26 \text{ \AA}$). Hortaz, pentsatu daiteke ura dagoela, 78 orrialdean 5.3.4. atalean aztertuko da posibilitate hau. Bi urratsetako interkalazioa eginez gero, lortutako diametroa experimentalak baino txikiagoa da, beraz, TMA-rekin gertatu den moduan, pentsatu daiteke, jatorrizko geruzen arteko distantzia ez dela konstante mantentzen interkalazio mota honetan, eta ezin dela ioiaren diametroa lortu 14 eta 15. ekuazioetako kenketekin.

Interkalazio motaren arabera fase ezberdinak lortzen direnez, baldintza ezberdinekin frogatu da TBA interkalatzen. Ikusi da TBA interkalatzeko baldintzen arabera, emaitza ezberdinak lortzen direla, hortaz, baldintza ezberdinetan lortutako kristalen egitura gehiago aztertu dira.



Irudia 32. TBA-ren interkalazioa baldintza ezberdinetan erakusten duen difraktograma.

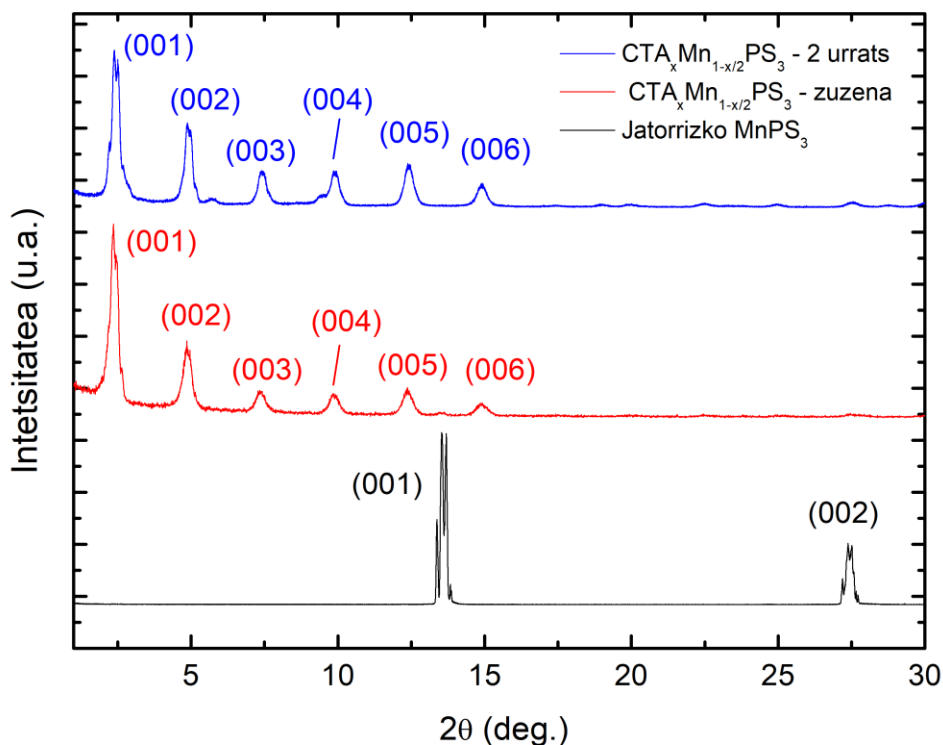
Aurreko irudian TBA-ren faseak eta portaerak aztertzeko interkalazio baldintza ezberdinak erabiliz lortu diren difraktogramak agertzen dira; beltzez interkalazio zuzena burutzeko ohiko baldintzak ([TBAB] 5M, 70 °C, 3 egun); gorriz interkalazio zuzena baldintza arinagoetan, ([TBAB] 1M, 50 °C, 2 egun); eta urdinez bi urratseko interkalazioa.

32. irudiarekin kontzentrazioak, denborak eta temperaturak bukaerako fase kristalografikoan eragina duela demostratu daiteke. Interkalazio zuzenarekin lortzen den faseari A fasea deituko diogu (espektro beltza) eta bi urratsetako interkalazioarekin lortzen den faseari B fasea (espektro urdina).

Ikusi daiteke interkalazioa baldintza bortitzagoetan jarriz gero, (espektro beltza) kontzentrazioa eta temperatura handituz eta denbora gehiago utziz, fase kristalografiko bakarra, A fasea lortzen dela eta gainera ez dagoela jatorrizko kristalaren seinalerik. Baldintzak arintzen badira (espektro gorria) bi faseak, A eta B, agertzen direla ikusi daiteke. Aldiz bi urratseko interkalazioa eginez gero, soilik B fasea lortzen da.

Beraz, lortu nahi den fase kristalografikoaren arabera, baldintza bat edo beste erabiliko da. Beraz, bi urratsetako interkalazioarekin, hau da, potasio ioia lehenago interkalatuz, soilik B fasea lortuko da. Interkalazio zuzena burutzean, baldintzen arabera A fasea bakarrik edo bi faseen nahasketa bat lortu daiteke.

5.1.5 CTA/MnPS₃



Irudia 33. Jatorrizko MnPS₃, eta CTA interkalazio zuzena eta 2 urratsetako XRD difraktograma.

Difraktograma honetan (33. Irudia) jatorrizko kristala (beltzez) eta bi metodo ezberdinekin (zuzena gorritz, bi urratsetakoa urdinez) CTA molekularekin interkalatutako kristalen difraktogramak ikus daitezke. Bi interkalazio motekin, piko berdinak lortu dira. Pikoak orokorrean nahiko lodiak eta intentsitate baxukoak dira, CTA oso molekula handia denez, (ikusi 30. orrialdea) kristalinitate baxuko kristalak lortzen dira.

Interkalazio zuzenean geruzen artean 35,91 Å-eko distantzia lortu da. Interkalatuarekin alderatuz, pikoak oso angelu txikian eta maiztasun handiz agertu dira. Beraz, pikoen arteko distantzia askoz txikiagoa denez, geruzen arteko distantzia handiagoa izango da. Pikoen lodierari dagokionez, jatorrizko kristala baino lodiagoak dira, hortaz, kristalinitate baxuagoa dute (baloreekin aztertu daiteke 11. taulan). Bestalde, pikoen intentsitateari buruz, lehenengoa maximoa izanda, intentsitatea jaisteko joera ikusten da, (005) pikoan izan ezik, aurrekoa baino intentsioagoa baita.

Taula 11. CTA-rekin zuzenean interkalatutako kristalen XRD datuak.

INTERKALAZIO ZUZENA					
CTA MnPS₃					
(00l)	2θ	I max.	FWHM	d (Å)	I erlatiboa
(001)	2,37	1452,98	0,300	37,25	1
(002)	4,87	540,06	0,355	36,23	0,372
(003)	7,36	177,11	0,364	35,99	0,122
(004)	9,87	162,97	0,389	35,82	0,112
(005)	12,38	209,83	0,421	35,72	0,144j
(006)	14,89	101,91	0,449	35,67	0,070j

Geruzen arteko distantzia 35,91 Å

Pikoak berdinak diruditen arren, bi urratsetako interkalazioan distantzia ezberdina lortu da. Interkalatzeko modu honetan 35,70 Å-eko distantzia lortu da. Pikoak jatorrizko kristalarekin alderatuz lodiagoak dira, kristalinitate baxuagoa dute, eta hauen intentsitateari buruz, lehenengo pikoaren intentsioa da eta intentsitateak jaisteko joera erakusten du, (005) pikoan izan ezik.

Taula 12. CTA-rekin bi urratseko prozedurarekin interkalatutako kristalen XRD datuak.

2 URRATSEKO INTERKALAZIOA					
CTA MnPS₃					
(00l)	2θ	I max	FWHM	d (Å)	I erlatiboa
(001)	2,44	2869,72	0,3173	36,18	1
(002)	4,92	1469,08	0,279j	35,89	0,512
(003)	7,43	664,10	0,329	35,67	0,231
(004)	9,89	674,56	0,314	35,72	0,235
(005)	12,42	846,88	0,367	35,61	0,295
(006)	14,90	445,34	0,378	35,65	0,155

Geruzen arteko distantzia 35,70 Å

Bi interkalazio motak alderatzerakoan, antzeko distantzia lortu da geruzen artean. Biek joera berdina erakusten dute pikoaren intentsitateari dagokionean, izan ere (005) pikoak bi kasuetan intentsitate handiagoa du (004) pikoak baino. Hala ere, pikoaren loditasunaren inguruan, hau da kristalaren kristalinitateari buruz, bi urratseko interkalazioak kristalinitate handiagoa erakusten du interkalazio zuenak baino. Baloreekin aztertu daiteke 11. eta 12. taulen FWHM zutabea aztertuz.

Aurreko molekulekin egin den moduan, jatorrizko kristalaren geruzen arteko distantzia kenduz, ioiaren diametroa suposatu daiteke. Interkalazio motaren arabera distantzia ezberdina lortu bada ere, diferentzia arbuigarria da eta nahiz eta ez den ioiaren diametroa lortuko, ioiaren posizioari buruzko informazioa lortu daiteke.

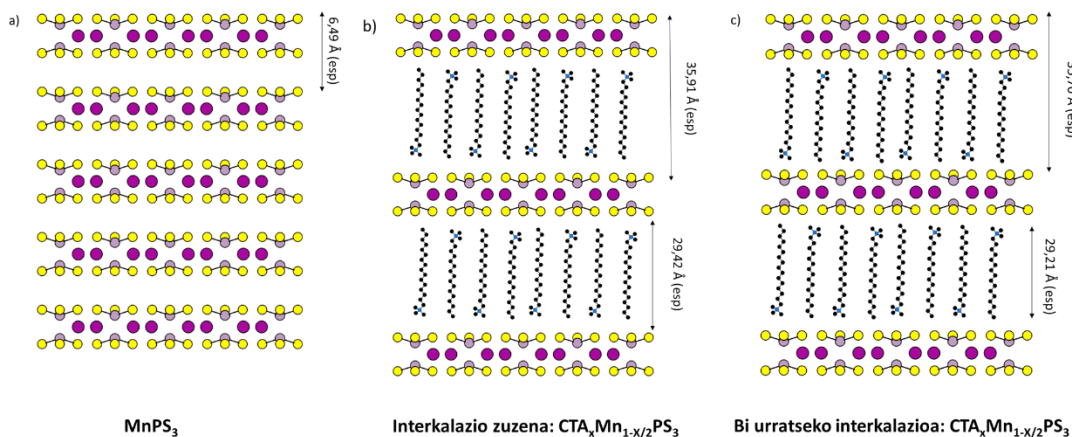
Interkalazio zuzena:

$$d \left(\text{CTAMn}_{1-\frac{x}{2}}\text{PS}_3 \right) - d (\text{MnPS}_3) = 35,91 - 6,49 = 29,42 \text{ \AA} \quad (16)$$

Bi urratsetako interkalazioa:

$$d \left(\text{CTA}_x\text{Mn}_{1-\frac{x}{2}}\text{PS}_3 \right) - d (\text{MnPS}_3) = 35,70 - 6,49 = 29,21 \text{ \AA} \quad (17)$$

Luzera teorikoa 23,6 Å-ekoa da^{41,43}, beraz, lortutako balio esperimentalak teorikoa baino handiagoa da. Orduan pentsatu daiteke jatorrizko kristalaren geruzen arteko distantzia ez dela konstante mantentzen, aurreko kasuetan bezala, eta ondorioz, 16 eta 17. ekuazioekin ezin da ioiaren diametroa kalkulatu. Edo, CTA ioiek disposizio ezberdina hartzen dutela.



Irudia 34. Geruza kristalinoen arteko distantziak. a) Jatorrizko MnPS₃. b) CTA-rekin zuzenean interkalatutako kristala. c) 2 urratsetako interkalazioaren bidez CTA-rekin interkalatutako kristala. More ilunez manganeso atomoak daude, more argiz eta horiei lotuta fosforo eta sufrea, tiofosfatoa osatuz (PS₃²⁻). Kolore urdin eta beltzeko molekula CTA da non urdina nitrogenoa den eta beltzez karbono kateak.

Goiko irudia jatorrizko kristala eta kristal interkalatuen geruzen eta atomoen eskema orokorra da. (a) atalean jatorrizko kristalaren geruza kristalografikoak agertzen dira; (b) atalean CTA ioiekin zuzenean interkalatutako kristalaren geruzak, baita CTA ioiak eta geruzen arteko distantzia esperimentalak; (c) atalean CTA ioiekin bi urratsetan interkalatutako kristalaren egitura agertzen da, baita geruzen arteko distantzia zein ioien diametro esperimentalak.

5.1.6 Laburpena

Orokorrean XRD karakterizazio teknikatik lortutako datuak laburtuko dira hurrengo taulan.

Taula 13. XRD erabiliz lortutako geruza bidimentsionalen arteko distantziak

Geruza bidimentsionalen arteko distantziak (Å)		
Jatorrizko MnPS₃		6,49
K		9,41
	Intercalazio zuzena	Bi urratseko interkalazioa
TMA	11,51	11,53
TEA	11,25	11,28
TBA	18,19	14,49
CTA	35,91	35,70

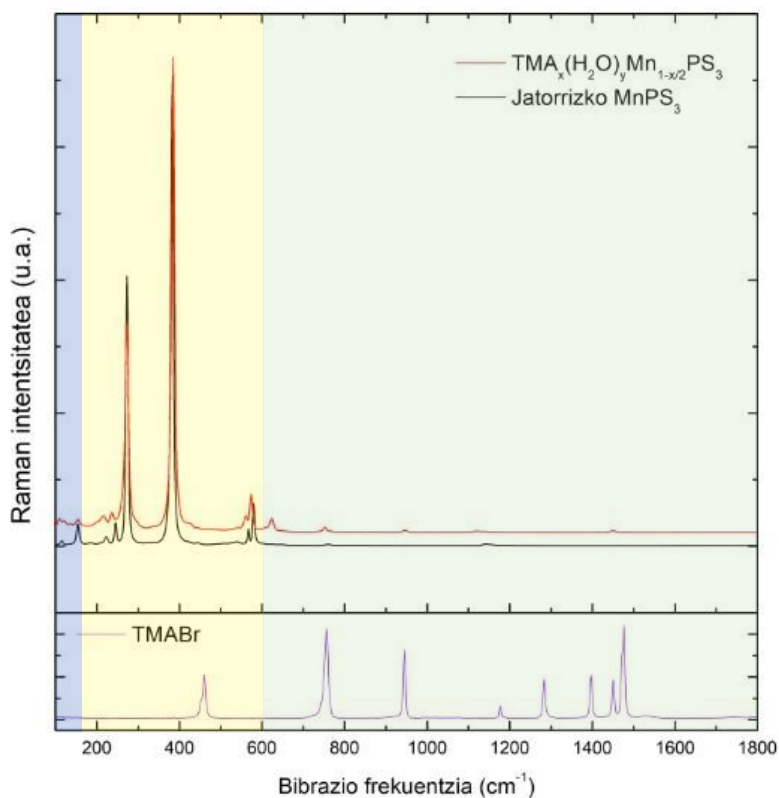
5.2.- Raman Espektroskopia

Raman espektroskopiaren bitartez, materialaren atomoen bibrazio moduak aztertu ahal izan dira. Orokorrean $100\text{-}150\text{ cm}^{-1}$ -era manganeso ioiaren bibrazioak ikusi daitezke (urdinez Raman espektroaren grafikan), $150\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ -ko tartea tiofosfato ioiaren bibrazioak (horiz) eta 600 cm^{-1} -etik aurrera (berdez) gatzaren katioiaren pikoak (bromoak ez du bibrazioik atomo bat bakarrik delako).

Jarraian, interkalatutako kristal bakoitzaren Raman espektroa azalduko da. Jatorrizko kristalaren datuetan oinarrituz, $100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ tartean pikoaren esleipena egingo da.

5.2.1 TMA

Jarraian hiru konposatuen Raman espektroa dago. Gorriz TMA-rekin interkalatutako kristal batena, beltzez jatorrizko MnPS_3 kristalarena eta azpian morez TMAB gatzarena. 3 zonalde bereizten dira irudian koloreekin bibrazioei dagokien konposatuaren arabera; urdinez, Mn^{2+} ioiari dagokion zonaldea, horiz tiofosfatoari (PS_3^{2-}) dagokiona eta berdez gatzari (TMAB) dagokiona.



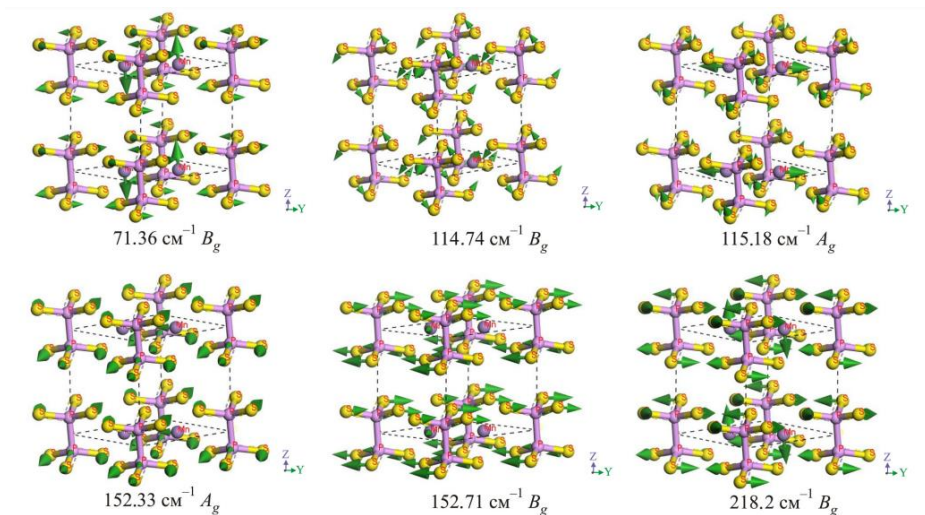
Irudia 35. Jatorrizko MnPS_3 -ren, TMA-rekin interkalatutako kristalaren eta TMABr gatzaren Raman espektroak

Hurrengo taulan, TMA-rekin interkalatutako kristalaren Raman espektroko piko intentsuenen esleipena agertzen da. Hemen, piko bakoitza MnPS₃-ren bibliografiako pikoekin alderatu da, simetria zein den jakitearren.

Taula 14. TMA-rekin interkalatutako kristalaren Raman piko intentsuenen esleipena.

Simetria	Lortutako cm ⁻¹ , RT	Bibliografia ⁴⁴
B _g	115,29	115
A _g	154,58	154,8
B _g	185,80	
B _g	222,73	223,2
A _g	245,30	245,9
B _g	273,18	272,8
A _g	382,56	383,5
A _g	567,06	567,6
A _g	579,73	580,7

Piko intentsoenak, 273,18 cm⁻¹ eta 382,56 cm⁻¹ izan dira. Simetria B_g eta A_g erakusten dute hurrenez hurren. 36. Irudian, MnPS₃ kristalaren hainbat bibrazio edo mugimendu agertzen dira adibide bezala.



Irudia 36. MnPS₃-en kristalaren, frekuentzia baxuan gelaxka unitateek erakusten duten Raman fononak (mugimenduak), atomo bakoitzarentzat bektoreekin adierazita⁴⁴. S atomoak horiz, P atomoak arrosaz eta Mn atomoak morez margotuta agertzen dira.

Jarraian hasieran aipatutako hiru zonalde desberdinen (manganesoari, tiofosfatoari eta molekulei dagokienak) analisia egingo da.

100-150 cm⁻¹ tartean dauden bibrazioak (Mn²⁺-en bibrazioei dagokiena)

- 115,29 cm⁻¹ jatorrizko MnPS₃ kristalean zegoen pikoak, TMA⁺-rekin interkalatu ondoren bi pikotan banatzen da (109,50 cm⁻¹ eta 120,77 cm⁻¹).
- 136,99 cm⁻¹ piko berria agertzen da, interkalatutako kristalean. Aurrean edo ondoren dagoen pikoarekin lotua egon daiteke.
- 154,58 cm⁻¹ pikoak posizio berean mantentzen da.

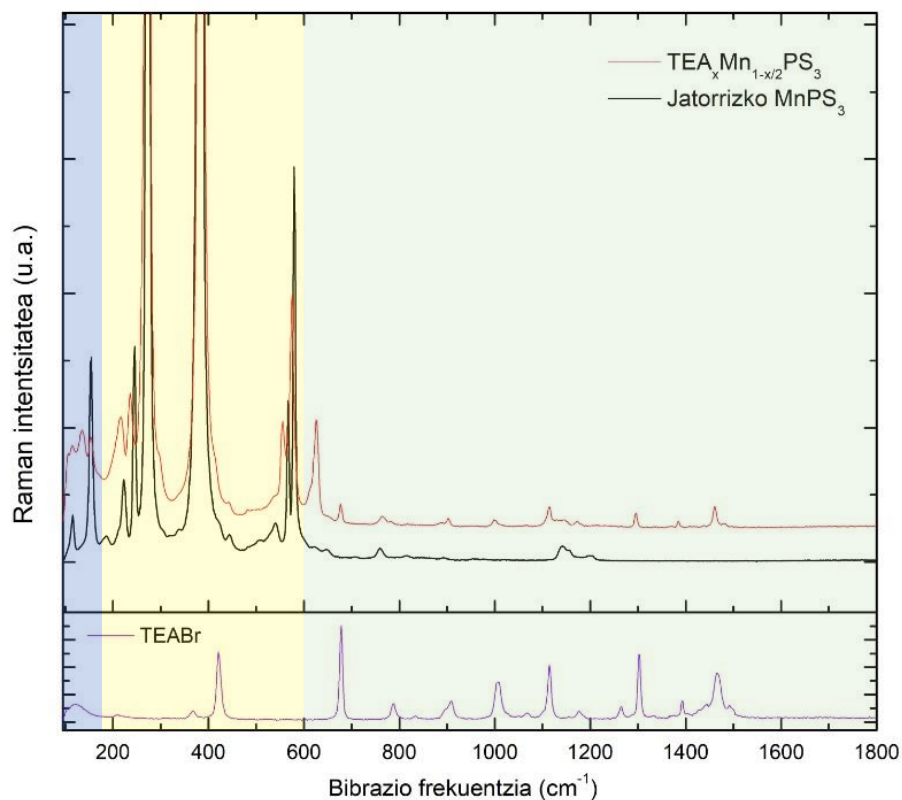
150-600 cm⁻¹ tartean dauden bibrazioak PS₃²⁻-en bibrazioei dagokiena

- 222,73 cm⁻¹, 245,30 cm⁻¹, 567,08 cm⁻¹, 579,73 cm⁻¹ pikoak ezkererantz lerratzen dira (216,47 cm⁻¹, 236,12 cm⁻¹, 560,66 cm⁻¹ eta 574,08 cm⁻¹ hurrenez hurren).
- 273,18 cm⁻¹ eta 382,56 cm⁻¹ pikoak konstante mantentzen dira.

600 cm⁻¹ aurrera dauden bibrazioak, gatzarekin alderatzeko

- 756,28 cm⁻¹ pikoak ezkererantz lerratzen da interkalatuan (752,28 cm⁻¹).
- Piko berria agertzen da interkalatuan 624,13 cm⁻¹.
- Gatzean dauden piko batzuk, gero interkalatuan desagertzen dira: 1177,12 cm⁻¹, 1397,01 cm⁻¹ eta 1475,95 cm⁻¹. Beste piko bat ere desagertzen dela dirudi, baina interkalatuan intentsitate oso baxua lortu da, 1283,16 cm⁻¹ agertzen den pikoak hain zuzen.
- 945,50 cm⁻¹ pikoak konstante mantentzen da, baita 1450,53 cm⁻¹ pikoak. Bigarren piko hau, gatzean intentsitate baxuenetakoa da eta interkalatuan aldiz, intentsitate handiena, beraz, eragin zuzena du atomoen mugimenduarekin.

5.2.2 TEA



Irudia 37. Jatorrizko MnPS₃-ren, TEA-rekin interkalatutako kristalaren eta TEAB gatzaren Raman espektoak

Goiko irudian hiru materialen Raman espektoak agertzen dira, beltzez jatorrizko kristalarena; gorriz TEA-rekin interkalatutako kristalarena; eta morez TEAB gatzarena. 3 zonalde bereizten dira irudian koloreekin bibrazio horiekin lotuta dagoen konposatuaren arabera; urdinez, Mn²⁺ ioiari dagokion zonaldea, horiz tiofosfatoari (PS₃²⁻) dagokiona eta berdez gatzari (TMAB) dagokiona.

Hurrengo taulan, interkalatutako kristalaren piko intentsuenen esleipena egin da jatorrizko kristalaren pikoekin, haien simetria jakiteko.

Taula 15. TEA-rekin interkalatutako kristalaren Raman piko intentsioen esleipena

Simetria	Lortutako cm^{-1} , RT	Bibliografia ⁴⁴
B_g	115,29	115
A_g	154,58	154,8
B_g	185,80	
B_g	222,73	223,2
A_g	245,30	245,9
B_g	273,18	272,8
A_g	382,56	383,5
A_g	567,06	567,6
A_g	579,73	580,7

Ondoren hiru zonalde desberdinen analisia egingo da.

100-150 cm^{-1} tartean dauden bibrazioak (Mn^{2+} -en bibrazioei dagokiena)

- 115,29 cm^{-1} pikoak jatorrizko kristala interkalatzean bi pikotan banatzen da (106,21 cm^{-1} eta 115,29 cm^{-1}).
- 135,37 cm^{-1} piko berria interkalatutako kristalean agertzen da.
- 154,58 cm^{-1} pikoak konstante mantentzen da.

150-600 cm^{-1} tartean dauden bibrazioak PS_3^{2-} -en bibrazioei dagokiena

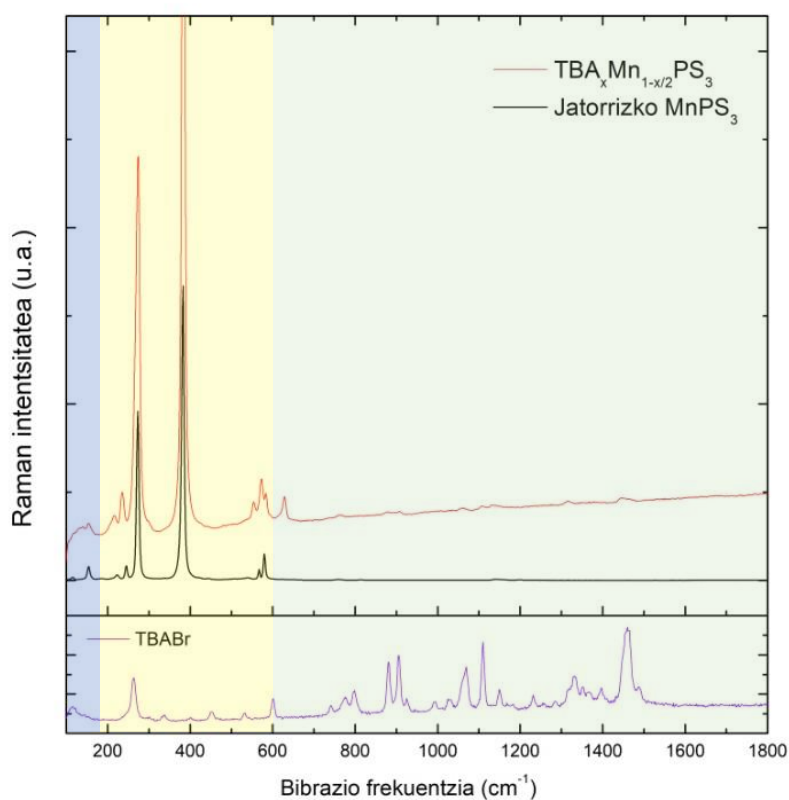
- 222,73 cm^{-1} , 245,30 cm^{-1} , 567,08 cm^{-1} , 579,73 cm^{-1} pikoak ezkererantz lerratzen dira (Hurrenez hurren: 216,27 cm^{-1} , 236,12 cm^{-1} , 555,15 cm^{-1} eta 575,14 cm^{-1}). Bestalde, 273,18 cm^{-1} eta 382,56 cm^{-1} pikoak eskuinera lerratzen dira (272,61 cm^{-1} eta 385,07 cm^{-1})

600 cm^{-1} aurrera dauden bibrazioak, gatzarekin alderatzeko

- 626,35 cm^{-1} pikoak agertu da interkalatutako materialean.
- 1114,94 cm^{-1} , 1175,67 cm^{-1} eta 678,38 cm^{-1} pikoak konstante mantentzen dira, baina azkenekoa interkalatuan intentsitate baxuagoarekin.

- 909,32 cm^{-1} , 1005,57 cm^{-1} , 1302,80 cm^{-1} , 1393,80 cm^{-1} eta 1466,85 cm^{-1} pikoak interkalatua ezkerrean lerratzen dira (Hurrenez-hurren; 901,24 cm^{-1} , 1000,12 cm^{-1} , 1295,64 cm^{-1} , 1384,32 cm^{-1} eta 1464,02 cm^{-1}).
- 788,64 cm^{-1} pikoak dago gatzean eta interkalatua ezkerrean agertzen da (764,84 cm^{-1}). Hala eta guztiz ere, 761,00 cm^{-1} -en jatorrizko kristalaren pikoak agertzen dira, beraz, ziurrenik jatorrizko kristalaren pikoak izango dira eskuinera lerratua.
- 1069,33 cm^{-1} eta 1265,26 cm^{-1} pikoak interkalatua desagertzen dira.

5.2.3 TBA



Irudia 38. Jatorrizko MnPS_3 -ren, TBA-rekin interkalatutako kristalaren eta TBAB gatzaren Raman espektroak.

Irudia 38-n hiru materialen Raman espektroak agertzen dira, beltzez jatorrizko kristalarena; gorriaz TBA-rekin interkalatutako kristalarena; eta morez TBAB gatzarena. 3 zonalde bereizten dira irudian koloreekin bibrazio horiekin lotuta dagoen konposatuaren arabera; urdinez, Mn^{2+} ioiari dagokion zonaldea, horiz tiofosfatoari (PS_3^{2-}) dagokiona eta berdez gatzari (TMAB) dagokiona.

Hurrengo taulan, interkalatutako kristalaren piko intentsuenen esleipena egin da jatorrizko kristalaren pikoekin, haien simetria jakiteko.

Taula 16. TBA-rekin interkalatutako kristalaren Raman piko intentsoenen esleipena

Simetria	Lortutako cm^{-1} , RT	Bibliografia ⁴⁴
B_g	118,35	115
A_g	153,13	154,8
B_g	216,55	223,2
A_g	235,83	245,9
B_g	273,52	272,8
A_g	383,79	383,5
A_g	555,14	567,6
A_g	576,52	580,7

Jarraian hiru zonaldeetako pikoekin analisia egingo da.

100-150 cm^{-1} tartean dauden bibrazioak (Mn^{2+} -en bibrazioei dagokiena)

- 115,29 cm^{-1} jatorrizko kristalaren piko, interkalatutako kristalean konkor baten moduan agertzen da. Hau da, seinalea dago baina ezin dugu piko argi bat ikusi, azalera handia eta oso luzea baita.
- 140,69 cm^{-1} piko berria agertzen da interkalatutakoan .
- 154,58 cm^{-1} piko konstante mantentzen da.

150-600 cm^{-1} tartean dauden bibrazioak PS_3^{2-} -en bibrazioei dagokiena

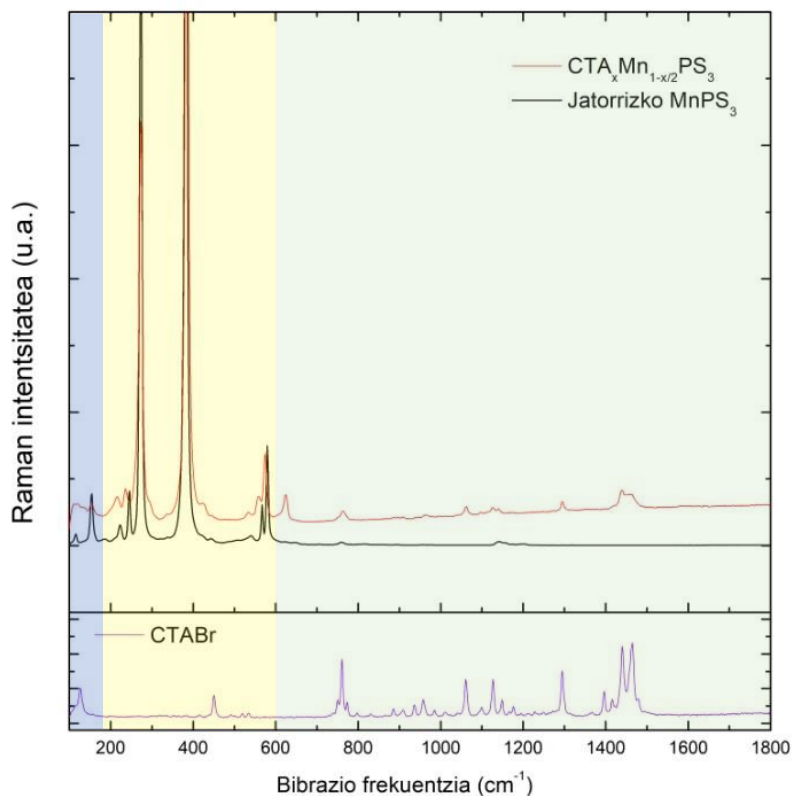
- 222,73 cm^{-1} , 245,30 cm^{-1} , 382,56 cm^{-1} eta 567,08 cm^{-1} pikoak ezkererantz lerratzen dira interkalatutako materialean (hurrenez-hurren: 216,05 cm^{-1} , 235,17 cm^{-1} , 383,02 cm^{-1} , 553,96 cm^{-1}).
- 272,70 cm^{-1} piko eskubira lerratzen da interkalatutako materialean (273,75 cm^{-1}).
- 579,73 cm^{-1} piko bitan banatzen da interkalatzean (573,10 eta 583,29 cm^{-1}).

600 cm⁻¹ aurrera dauden bibrazioak, gatzarekin alderatzeko

- 628,32 cm⁻¹ piko berria agertzen da interkalatutakoan, gatzean 600,85 cm⁻¹ -tan pikoak agertzen da, beraz, izan daiteke hau eskubira lerratu izana.
- 776,06 cm⁻¹, 1068,53 cm⁻¹, 1150,51 cm⁻¹, 1332,96 cm⁻¹, eta 1460,31 cm⁻¹ pikoak ezkerrera lerratzen dira interkalatuan (hurrenez-hurren; 764,82 cm⁻¹, 1060,52 cm⁻¹, 1131,82 cm⁻¹, 1315,61 cm⁻¹ eta 1450,49 cm⁻¹).
- 880,35 cm⁻¹, 905,61 cm⁻¹ eta 1109,52 cm⁻¹ pikoak konstante mantentzen dira.
- 740,60 cm⁻¹, 798,37 cm⁻¹, 992,07 cm⁻¹, 1027,54 cm⁻¹ eta 1232,49 cm⁻¹ gatzaren pikoak interkalatuan desagertzen dira.

5.2.4 CTA

39. irudian hiru materialen Raman espektroak agertzen dira, beltzez jatorrizko kristalarena; gorritz TBA-rekin interkalatutako kristalarena; eta morez TBAB gatzarena. 3 zonalde bereizten dira irudian koloreekin bibrazio horiekin lotuta dagoen konposatuaren arabera; urdinez, Mn²⁺ ioiari dagokion zonaldea, horiz tiofosfatoari (PS₃²⁻) dagokiona eta berdez gatzari (TMAB) dagokiona.



Irudia 39. Jatorrizko MnPS₃-ren, CTA-rekin interkalatutako kristalaren eta CTABr gatzaren Raman espektoak

Hurrengo taulan, interkalatutako kristalaren piko intentsuenen esleipena egin da jatorrizko kristalaren pikoekin, haien simetria jakiteko.

Taula 17. CTA-rekin interkalatutako kristalaren Raman piko intentsoenen esleipena

Simetria	Lortutako cm ⁻¹ , RT	Bibliografia ⁴⁴
B _g	115,57	115
A _g	153,72	154,8
B _g	216,42	223,2
A _g	236,16	245,9
B _g	272,60	272,8
A _g	384,33	383,5
A _g	558,37	567,6
A _g	573,81	580,7

100-150 cm⁻¹ tartean dauden bibrazioak (Mn²⁺-en bibrazioei dagokiena)

- 115,29 cm⁻¹ piko interkalatzean bi pikotan banatu (111,17cm⁻¹ eta 119,50 cm⁻¹).
- 134,94 cm⁻¹ piko berria agertzen da interkalatutako kristalean.
- 154,58 cm⁻¹ piko konstante mantentzen da.

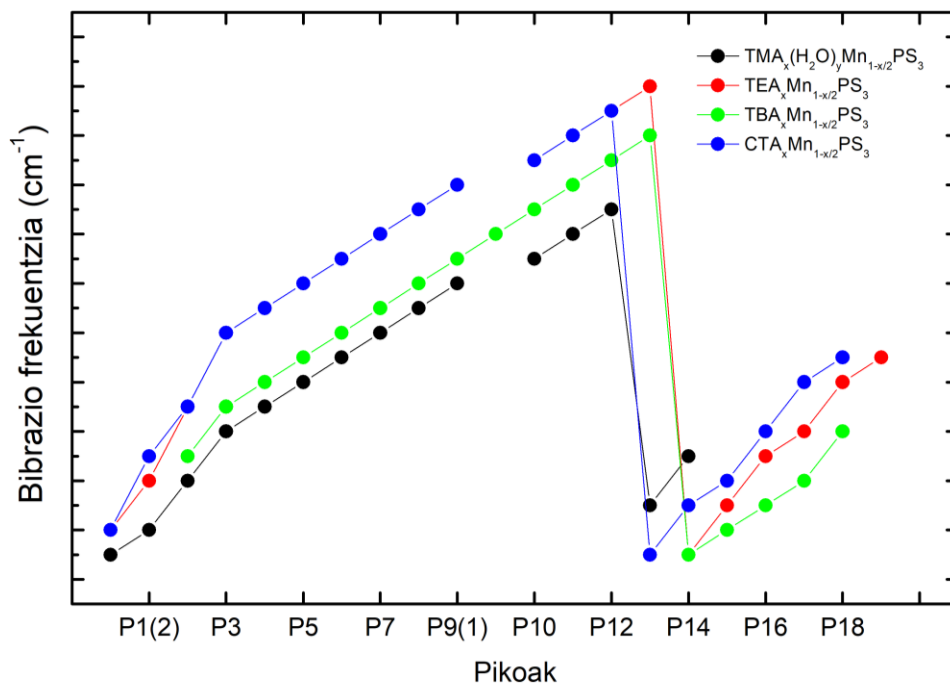
150-600 cm⁻¹ tartean dauden bibrazioak PS₃²⁻-en bibrazioei dagokiena

- 222,73 cm⁻¹, 245,30 cm⁻¹, 567,08 cm⁻¹ eta 579,73 cm⁻¹ pikoak ezkererantz lerratzen dira interkalatutako kristalean (216,05 cm⁻¹, 235,88 cm⁻¹, 559,82 cm⁻¹ eta 573,79 cm⁻¹ hurrenez hurren).
- 273,18 cm⁻¹ eta 382,56 cm⁻¹ pikoak eskubira lerratu dira interkalatutako kristalean (272,68 cm⁻¹ eta 384,68 cm⁻¹).

600 cm⁻¹ aurrera dauden bibrazioak, gatzarekin alderatzeko

- 624,52 cm⁻¹ piko berria agertzen da interkalatuan.
- 957,81 cm⁻¹ piko eskubirantz lerratu interkalatuan 963,20 cm⁻¹.
- 759,72 cm⁻¹ piko gatzean eta jatorrizko kristalean agertzen da eta interkalatuan eskuinera lerratzen da (763,25 cm⁻¹).
- 1061,97 cm⁻¹, 1127,02 cm⁻¹, 1294,88 cm⁻¹, 1439,78 cm⁻¹ eta 1463,44 cm⁻¹ pikoak konstante mantentzen dira.
- 1147,89 cm⁻¹ piko agertzen da gatzean ezkerera lerratzen da interkalatutakoan 1138,63 cm⁻¹ baina, kontuan hartu behar da, jatorrizko kristalaren piko batekin bat datorrela.

5.2.5. Pikoan bibrazio frekuentzien arteko konparaketa



Irudia 40. Raman-eko pikoan intentsitatearen grafika

Irudia 40-en interkalatutako kristalen Raman espektroen pikoan bibrazio frekuentzien arteko konparaketa egiten da. Beltzez TMA-rekin interkalatutakoa; gorritz TEA-rekin interkalatutakoa; berdez TBA-rekin interkalatutakoa; eta urdinez CTA-rekin interkalatutakoa. Ikusi daiteke, hasieran piko guztiek bibrazio frekuentzia geroz eta handiagoa erakusten dutela 13 eta 14. pikoetara arte. Hor, jaitsiera bortitza ikusten da bibrazio frekuentzietan eta jarraian dauden pikoetan (14. pikotik aurrera) frekuentzia poliki igotzen doa.

5.3.- Analisi Grabimetrikoa

Analisi honetarako guztiz interkalatutako materialak behar direnez, interkalazioa guztiz ziurtatzeko baldintzak apur bat aldatu dira. Orokorrean, interkalazioa ziurtatzeko denbora gehiago utzi dira kristalak disoluzioetan eta behin disoluziotik aterata, atmosfera kontrolatu batean utzi dira izan zezaketen ur guztia lurruntzeko.

Estekiometria determinatzeko lehengo interkalatutako masa efektiboa kalkulatu da, hau da $MnPS_3$ eta interkalatutako ioiaren masa;

$$m(MnPS_3)_{int.}^* = m(MnPS_3)_{int.} - \frac{\%(H_2O) \cdot m(H_2O)}{100} \quad (18)$$

Non, $m(MnPS_3)_{int.}^*$ interkalatutako masa efektiboa, $m(MnPS_3)_{int.}$ interkalazioaren ondoren kristalak duen masa totala, $\%(H_2O)$ ur portzentaia eta $m(H_2O)$ ur masa den.

Jarraian, $MnPS_3$ -ren pisu molekularrarekin, kristalak duen $MnPS_3$ mol totala kalkulatu da, zeina tiofosfato ioiarekin bat datorren, eta ondorioz, tiofosfato ioiaren masa totala kalkulatu da zeina, konstante dela suposatu den. Non: n mol kopurua, m masa eta P_m pisu molekularra den.

$$n(MnPS_3) = \frac{m(MnPS_3)}{P_m(MnPS_3)} = \frac{m(MnPS_3)}{182,12 \frac{g}{mol}} = n(PS_3) \quad (19)$$

$$m(PS_3) = n(PS_3) \cdot P_m(PS_3) = n(PS_3) \cdot 127,18 \frac{g}{mol} \quad (20)$$

Manganeso ioi eta interkalatuako ioien molak kalkulatu dira masa eta karga balantzeen ekuazioekin sistema lineal bat osatuz. Non, n molak, P_m pisu molekularra, m masa eta G^+ interkalatutako ioia den.

$$\begin{cases} n(Mn^{2+}) \cdot P_m(Mn^{2+}) + n(G^+) \cdot P_m(G^+) = m(MnPS_3)_{int.}^* - m(PS_3) \text{ (Masa balantzea)} \\ n(Mn^{2+}) = n(MnPS_3) - \frac{n(G^+)}{2} \text{ (Karga balantzea)} \end{cases}$$

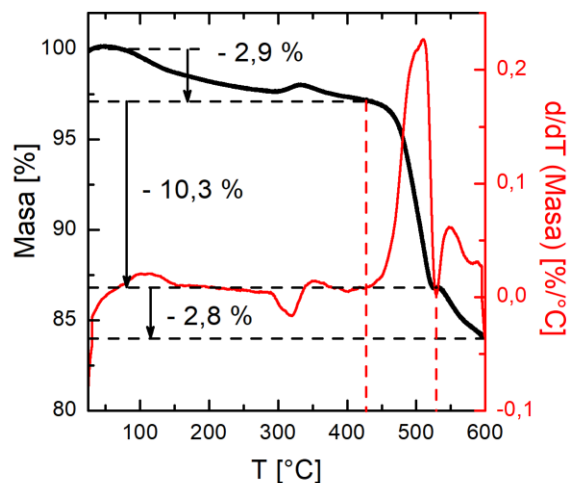
(21)

Azkenik behin sistema linealeko balioak lortuta, interkalazioaren formula orokorrean ($G^+_xMn^{2+}_yPS_3$) oinarrituz egindako ekuazioekin determinatu daiteke estekiometriaren balio zehatzak.

$$x = \frac{n(G^+)}{n(PS_3)} \text{ eta } y = \frac{n(Mn^{2+})}{n(PS_3)} \quad (22)$$

5.3.1 Jatorrizko MnPS₃

Jarraian agertzen den irudian jatorrizko kristalaren analisi grabimetrikoa ikusi daiteke. Beltzez masa portzentaia tenperaturarekiko irudikatua dago eta gorritz deribatua.



Irudia 41. Jatorrizko kristalaren MnPS₃ TGA-ko grafika

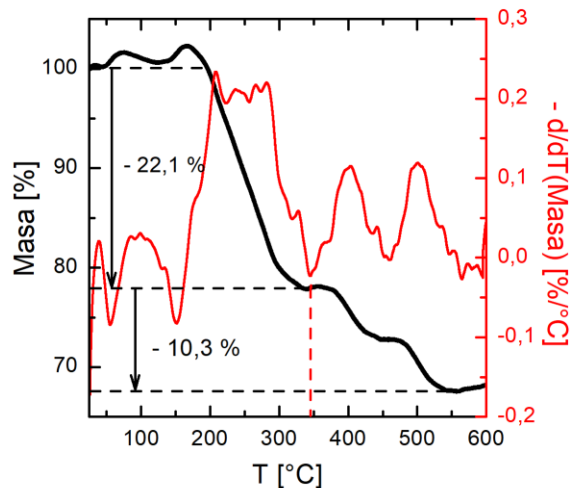
Lehenengo, %2,9-ko jaitsiera bat ikusi daiteke 100 °C inguruan, hau ziurrenik, materialaren gainazalean adsorbatuta egon daitekeen urarena izango da. Hala ere, portzentai oso txikia da, soilik adsorbatutako ura izateko. Beraz, pentsatu daiteke, materialean, fosforo edo sufre akatsak egon daitezkeela eta ondorioz, kristal apur bat lurrundu izana eta baita, erabilitako tresnaren fluktuazioak besterik ez. Beste masa jaitsiera nabarmena, %10,3, ikusi daiteke 430 °C inguruan, ziurrenik, materialaren deskonposaketari dagokio eta aurrerago %2,8-koa geratzen den sistemarena. Beraz, esan daiteke, 400 °C-tik aurrera gure jatorrizko materiala termikoki ezegonkorra dela⁴⁵. Beheko taulan, masa portzentaien jaitsieren esleipen eskematikoa ikus daiteke.

Taula 18. Masa portzentaien jaitsieren esleipena

Jaitsi den masa portzentaia	Temperatura (°C)	Zeri dagokio
%2,9	100	Ura, ekipoaren fluktuazioa edo P edo S atomoen deskonposizioa
%10,3	430	MnPS ₃
%2,8	>400	MnPS ₃

5.3.2 TMA

Hurrengo irudian, TMA-rekin interkalatutako kristalaren analisi grabimetrikoa ikusi daiteke. Beltzez masa portzentaia tenperaturarekiko irudikatua dago eta gorritz deribatua.



Irudia 42. TMA-rekin interkalatutako kristalaren TGA-ko grafika

Goiko irudian ikusi daiteke, %22,1-eko masa jaitsiera bat dagoela 230 °C inguruan, hau ziurrenik, interkalatutako molekula organikoarena, TMA-rena izango da. 350 °C-tik aurrera beste %10,3-ko jaitsiera dago, jatorrizko kristalaren deskonposaketa izan daitekeena. Beheko taulan aipatutakoa eskematizatua dago:

Taula 19. Masa portzentaien jaitsieren esleipena

Jaitsi den masa portzentaia	Temperatura (°C)	Zeri dagokio
%22,1	230	TMA
%10,3	350	MnPS ₃

Beraz, bi deskonposaketak erraz bereizi daitezke. Lehenengo interkalatutako molekulak deskonposatzen dira, eta ondoren geratzen den “jatorrizko” MnPS₃. Interkalazioa burutzean, kontuan hartu behar da, TMA sartzean manganeso ioiak ere ateratzen direla. Hortaz, interkalatutako molekulak deskonposatzen direnean geratzen den kristala, jatorrizko MnPS₃-en antza izango du, baina akats ugari izango ditu, Mn hutsuneek sortua. Akats hauengatik, ikusi daiteke kasu honetan kristala lehenago deskonposatzen hasten dela 350 °C eta ez, jatorrizko MnPS₃ puruagoan bezala 400 °C-tik aurrera deskonposatzen hasten dena⁴⁵ (Ikusi 41. Irudialrudia 41. Jatorrizko kristalaren MnPS₃ TGA-ko grafika).

Erabilitako kristalak interkalatzeko, TMAB 1M-eko kontzentrazioan utzi dira hiru kristal giro tenperaturan, baina kasu honetan 2 egunez, interkalazioa guztiz gertatzen zela ziurtatzeko. Beste kristal handiago bat erabili da (masa, 1,333 mg duena, 4. Kristala) ere, eta hau 5 egunez utzi da. Ondoren, atmosfera kontrolatu batean (25 °C eta 50-eko hezetasun erlatiboan) hiru egunez utzi dira izan zezakeen gehiegizko ura lurruntzeko.

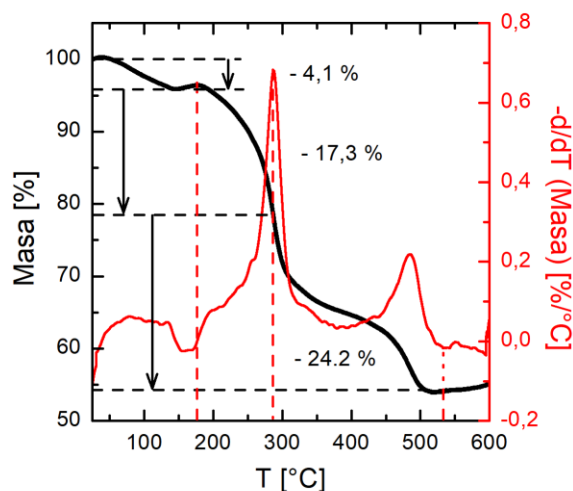
Taula 20. TGA-n lortutako TMA-rekin interkalatutako kristalaren masak

	Masa hasieran (mg)	Masa interkalatu ondoren (mg)	Masa (mg) TG ondoren (150 °C 1h)
1. Kristala	0,616	0,726 (+ %17,9)	0,723
2. Kristala	0,364	0,428 (+ %17,6)	0,426
3. Kristala	0,473	0,558 (+ %18,0)	0,553
4. Kristala	1,333	1,562 (+ %17,1)	

Beraz, estekiometria deduzitu daiteke: $(\text{H}_2\text{O})_{-0,1}\text{TMA}_{0,64\pm 0,02}\text{Mn}_{0,68\pm 0,02}\text{PS}_3$

5.3.3 TEA

Beheko irudian, TEA-rekin interkalatutako kristalaren analisi grabimetrikoa ikusi daiteke. Beltzez masa portzentaia tenperaturarekiko irudikatua dago eta gorritz deribatua.



Irudia 43. TEA-rekin interkalatutako kristalaren TGA-ko grafika

Grafika honetan (43. Irudia) hiru masa jaitsiera nagusi ikusten dira. Lehenengo %4,1-eko jaitsiera dago 100 °C inguruan, ziurrenik ura dena, hala ere, kasu honetan ere, makinaren fluktuazioak izan daitezke. Beste %17,3-ko jaitsiera dago 180 °C-tan, ziurrenik interkalatutako TEA-ren deskonposaketaren ondorioz. Azkenik, %24,2-ko jaitsiera bat ikusten da 300 °C inguruan, MnPS₃-i dagokiona. Jatorrizko MnPS₃-a deskonposatzen den tenperatura (400 °C-tik aurrera baino askoz lehenago deskonposatzen da, TMA-n gertatu den arrazoi berdinegatik, interkalazioan Mn²⁺ ioiak atera eta hutsuneak geratzen direlako geruza bidimentsionaletan. Beheko taulan, masa portzentaien jaitsieren esleipen eskematikoa ikus daiteke.

Taula 21. Masa portzentaien jaitsieren esleipena

Jaitsi den masa portzentaia	Temperatura (°C)	Zeri dagokio
%4,1	100	Ura edo makinaren fluktuazioak
%17,3	180	TEA
%24,2	300	MnPS ₃

Kasu honetan erabili diren kristalak, TEAB 1 M-ko disoluzioan eta giro tenperaturan 2 egunez utzi dira, interkalazioa guztiz gertatzen dela ziurtatzeko. Salbuespen bat dago, kristal handiago bat erabili denez (4. Kristala), 2 egun utzi ordez, 5 egun utzi da disoluzioan interkalazioa ziurtatzeko. Gero, atmosfera kontrolatu batean (25 °C eta 50-eko hezetasun erlatiboan) 3 egunez utzi dira izan zezakeen gehiegizko ura lurruntzeko.

Beheko taulan erabilitako lau kristalaren masa aldaketak ikusi daitezke.

Taula 22. TGA-n lortutako TEA-rekin interkalatutako kristalaren masak

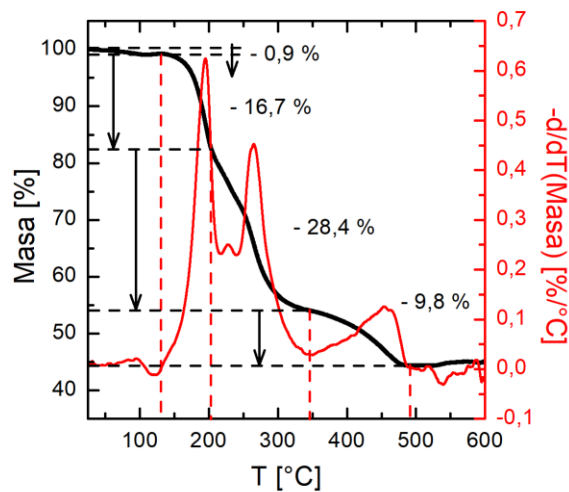
	Masa hasieran (mg)	Masa interkalatu ondoren (mg)
1. Kristala	0,359	0,423 (+ %17,8)
2. Kristala	0,350	0,413 (+ %18,0)
3. Kristala	0,591	0,691 (+ %16,9)
4. Kristala	1,245	1,470 (+ %18,1)

Beraz estekiometria deduzitu daiteke: $(\text{H}_2\text{O})_{-0,4}\text{TEA}_{0,24\pm 0,02}\text{Mn}_{0,88\pm 0,02}\text{PS}_3$

5.3.4 TBA

44. irudian, TMA-rekin interkalatutako kristalaren analisi grabimetrikoa ikusi daiteke. Beltzez masa portzentaia tenperaturarekiko irudikatua dago eta gorritz deribatua.

Hurrengo grafikan (44. Irudia), lau masa jaitsiera nabarmendu daitezke. Lehenengo %0,9-ko jaitsiera txikia 100 °C inguruan, ura azkar lurruntzen denaren seinale. Jarraian %16,7-ko jaitsiera 140°C inguruan, interkalatutako TBA-ri dagokiona. %28,4-ko jaitsiera 200 °C-tan litekeena da hemen MnPS_3 deskonposatzen hastea, beste kasuetan bezala, kristal purua baino askoz tenperatura bazuagoan. Kristalaren akats kopuruagatik, hau da, manganeso hutsuneengatik, termikoki ezegonkorragoa izango baita. Azkenik %9,8-ko jaitsiera dago 490 °C-tan hemen geratu zitekeen MnPS_3 guztiz deskonposatzen da.



Irudia 44. TBA-rekin interkalatutako kristalaren TGA-ko grafika

Beheko taulan biltzen da aipatutakoa:

Taula 23. Masa portzentaien jaitsieren esleipena

Jaitsi den masa portzentaia	Temperatura (°C)	Zeri dagokio
%0,9	100	Ura
%16,7	140	TBA
%28,4	200	MnPS ₃
%9,8	490	Geratu zitekeen MnPS ₃

Kristal interkalatu honen estekiometria determinatzeko erabilitako baldintzak, interkalazio zuzenean erabilitako berdinak dira baina 5 egun utziz. Hau da, TBAB 5 M-ko disoluzioan, 70 °C-tan eta 5 egunez. Beste kristalekin egin den bezala, atmosfera kontrolatu batean (25 °C eta 50-eko hezetasun erlatiboan) utzi dira 3 egunez, izan zezakeen gehiegizko ura lurruntzeko.

Beheko taulan, erabilitako kristalen masak ikus daitezke.

Taula 24. TGA-n lortutako TBA-rekin interkalatutako kristalen masak

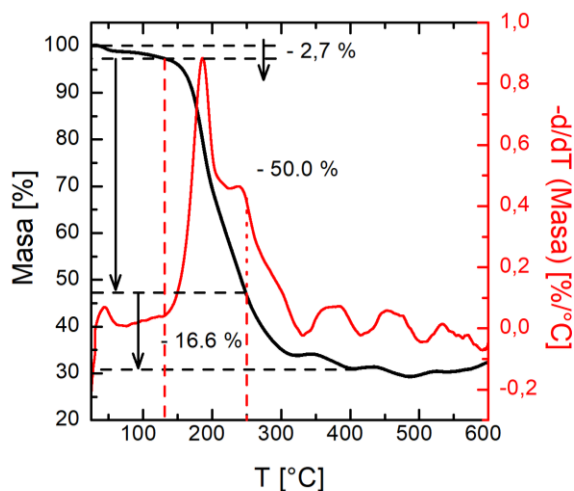
	Masa hasieran (mg)	Masa interkalatu ondoren (mg)
1. Kristala	0,146	0,164 (+ %12,3)
2. Kristala	0,309	0,351 (+ %13,6)
3. Kristala	0,237	0,266 (+ %12,2)

Beraz, estekiometria definitu dezakegu: $(\text{H}_2\text{O})_{-0.1}\text{TBA}_{0.12\pm 0.02}\text{Mn}_{0.94\pm 0.01}\text{PS}_3$

5.3.5 CTA

Jarraian dagoen irudian, TMA-rekin interkalatutako kristalaren analisi grabimetrikoa ikusi daiteke.

Beltzez masa portzentaia tenperaturarekiko irudikatua dago eta gorritz deribatua.



Irudia 45. CTA-rekin interkalatutako kristalaren TGA-ko grafika

Kasu honetan hiru masa jaitsiera nagusi ikusten dira. %2,7-ko jaitsiera ikusi daiteke 100 °C inguruan, ura azkar lurruntzen hasten da. Gero jaitsiera handi bat %50,0-koa CTA kristalena izan daitekeena 140 °C inguruan eta azkenik %16,6-ko jaitsiera bat 250 °C-ak pasata. Azkeneko masa jaitsiera, MnPS_3 -ri dagokio.

Erabili den kristalak 0,739 mg-ko masa zuen hasieran. Interkalatzeko CTAB $\approx 0,3$ M-eko disoluzio asean utzi da 70 °C-tan 2 egunez. Ondoren, atmosfera kontrolatu batean (25 °C eta 50-eko hezetasun erlatiboan) utzi da 3 egunez, izan zezakeen gehiegizko ura lurruntzeko.

Interkalatu ondoren lortutako masa 0,522 mg-koa izan da. Masa handitu ordez, txikitu egin da, beraz litekeena da urarekin erreakzionatu izana.

Taula 25. TGA-n lortutako CTA-rekin interkalatutako kristalen masa

	Masa hasieran (mg)	Masa interkalatu ondoren (mg)
1. Kristala	0,739	0,522 (+ %21,7)

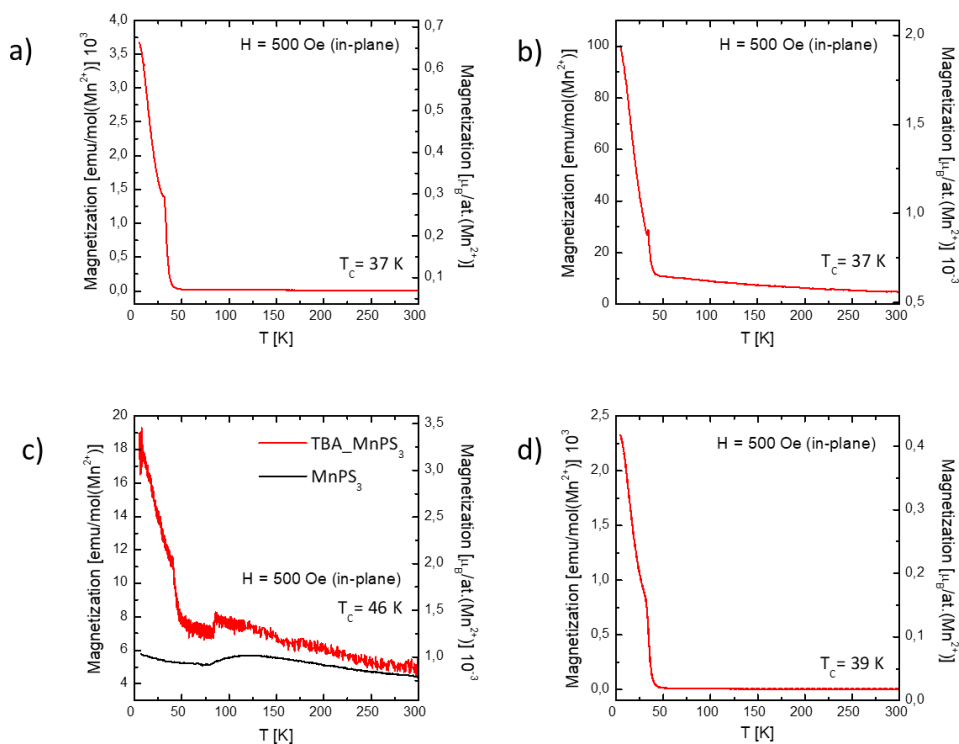
Beraz, estekiometria deduzitu daiteke: $(\text{H}_2\text{O})_{-0.5}\text{CTA}_{0.61\pm 0.03}\text{Mn}_{0.69\pm 0.03}\text{PS}_3$

5.4.- Neurketa Magnetikoak

Interkalatutako materialen neurketa magnetikoak burutu dira, haien magnetismoa aldatu den ikusteko. 16. orrialdean azaldu den moduan, jatorrizko materiala MnPS_3 antiferromagnetikoa da eta, Neel tenperatura 78K-etan erakusten du.

Neurketa hauetan ez da gehiegi sakondu, magnetismoa material bakoitzaren arabera aldatzen den edo ez ziurtatzeko burutu dira, hortaz, arlo honetan oraindik gehiago ikertu behar da.

Jarraian, interkalatutako molekula ezberdinekin egindako neurketa magnetikoen irudia agertzen da. Orokorrean, ikusi daiteke jatorrizko materialaren, MnPS_3 -en magnetizazioa interkalazioarekin aldatzen dela. Izan ere, hasieran antiferromagnetikoa zen eta interkalatu ondoren, kasu guztietan, kristalak ferromagnetikoak bihurtu dira. Ikusi beheko grafikak, 46 irudia.



Irudia 46. Magnetization VS Temperature grafikak. a) TMA-rekin interkalatutako kristalarena; b) . TEA-rekin interkalatutako kristalarena; c) TBA-rekin interkalatutako kristalarena. Gorritz TBA-rekin interkalatutako kristalarena eta beltzez jatorrizko MnPS_3 kristalarena; d) CTA-rekin interkalatutako kristalarena.

Esan bezala, lan honen helburua interkalazio prozesuan zentratua dago eta, material berri hauen magnetismoa ulertzeko, oraindik ere lana falta da.

6.- ONDORIOAK

Orokorrean, vdW material bat interkalatzean, jatorrizko materialaren geruza bidimentsionalen arteko distantzia eta atomoen disposizioa aldatu egiten dela ikusi da. Horrek materialaren magnetismoan eragin zuzena du. Beraz, ondorioztatu daiteke, interkalazioa metodo egokia dela vdW materialen magnetismoa aldatzeko.

Lehenik eta behin, interkalatzeko modu anitzak daudela ikusi bada ere, lan honetan materialak interkalatzeko modu eraginkor eta erraza lortu da. Interkalazio prozesu ezberdinak aztertuz, molekula organiko bakoitzarentzat interkalazio optimoaren baldintzak zein diren zehaztu dira eta ondorioz, material bakoitza karakterizatu ahal izan da.

Interkalazio optimoa lortzeko, interkalaziorako erabilitako kristalak XRD bidez aztertu dira. XRD makina erabiltzeaz ikasteaz gain, honi esker, material "ez perfektuen" difraktogramak ere aztertzen ikasi da, nahiz eta soilik guztiz interkalatutako materialena agertu.

Raman espektroen bidez, interkalatutako materialak jatorrizko MnPS_3 eta erabilitako pikoekin alderatuz, material interkalazioan dauden atomoen bibrazioak nola aldatu diren ikusi eta bibrazioak suposatu dira. Anlisi termograbitrikoari esker, interkalatutako materialaren estekiometria zehaztu da. Eta azkenik, magnetizazioa aztertzean, aipatu moduan, jatorrizko MnPS_3 antiferromagnetikoa izatetik interkalatutako materialak ferromagnetikoak izatera pasa dira.

Laburbilduz, aipatu bezala van der Waals materialen magnetismoa modu oso sinplean aldatzea posible dela ikusi da, eta lanean honen inguruan gehiegi sakondu ez den arren, propietate magnetikoak aztertzeko gehiago ikertzen jarraitu behar da.

CONCLUSIONS

In general, when a vdW material is intercalated, it has been observed that the distance between the two-dimensional layers of the original material varies. This has a direct effect on the magnetism of the material. It can therefore be concluded that intercalation is an appropriate method to change the magnetism of vdW materials.

First, although it has been observed that there are multiple ways of intercalating, this work has resulted in an efficient and easy way to intercalate materials. By studying the different intercalation processes, the conditions of the optimal intercalation for each organic molecule were determined and, as a result, it was possible to characterize each material.

For optimal intercalation, the crystals used for intercalation were analysed by XRD. Using Raman spectroscopy, we compared how the vibrations of the atoms in the intercalated material changed and the vibrations were compared with the original MnPS_3 . Thermogravimetric analysis determined the stoichiometry of the intercalated material. Finally, in the study of magnetization, we see how the original antiferromagnetic MnPS_3 becomes ferromagnetic after the intercalation process.

In summary, it has been seen that it is possible to change the magnetism of van der Waals materials in a very simple way. The present work corresponds to a first step to obtain magnetically intercalated 2D materials.

7.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Binnig, G.; Rohrer, H. Scanning Tunneling Microscopy. *Surf. Sci.* **1985**, *152–153*, 17–26. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90120-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90120-7).
- (2) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-.)*. **2004**, *306* (5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- (3) Geim, A. K.; Grigorieva, I. V. Van Der Waals Heterostructures. *Nature* **2013**, *499* (7459), 419–425. <https://doi.org/10.1038/nature12385>.
- (4) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. *Two-Dimensional Atomic Crystals*; 2005.
- (5) Radisavljevic, B.; Radenovic, A.; Brivio, J.; Giacometti, V.; Kis, A. Single-Layer MoS₂ Transistors. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6* (3), 147–150. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>.
- (6) Song, X.; Hu, J.; Zeng, H. Two-Dimensional Semiconductors: Recent Progress and Future Perspectives. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (17), 2952–2969. <https://doi.org/10.1039/C3TC00710C>.
- (7) N., B. D.; M., F. M.; J., G. de A. F. Polaritons in van Der Waals Materials. *Science (80-.)*. **2016**, *354* (6309), aag1992. <https://doi.org/10.1126/science.aag1992>.
- (8) Kajale, S. N.; Yadav, S.; Cai, Y.; Joy, B.; Sarkar, D. 2D Material Based Field Effect Transistors and Nanoelectromechanical Systems for Sensing Applications. *iScience* **2021**, *24* (12), 103513. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103513>.
- (9) Roy, T.; Tosun, M.; Kang, J. S.; Sachid, A. B.; Desai, S. B.; Hettick, M.; Hu, C. C.; Javey, A. Field-Effect Transistors Built from All Two-Dimensional Material Components. *ACS Nano* **2014**, *8* (6), 6259–6264. <https://doi.org/10.1021/nn501723y>.
- (10) Ajayan, P.; Kim, P.; Banerjee, K. Two-Dimensional van Der Waals Materials. *Phys. Today* **2016**, *69* (9), 38–44. <https://doi.org/10.1063/PT.3.3297>.

- (11) Yankowitz, M.; Chen, S.; Polshyn, H.; Zhang, Y.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Graf, D.; Young, A. F.; Dean, C. R. Tuning Superconductivity in Twisted Bilayer Graphene. *Science* (80-.). **2019**, *363* (6431), 1059–1064. <https://doi.org/10.1126/science.aav1910>.
- (12) Grasso, V.; Silipigni, L. Low-Dimensional Materials: The MPX₃ Family, Physical Features and Potential Future Applications. *La Riv. del Nuovo Cim.* **2002**, *25* (6), 1–102. <https://doi.org/10.1007/BF03548909>.
- (13) Brec, R.; Ouvrard, G.; Louisy, A.; Rouxel, J.; Le Mehaute, A. The Influence, on Lithium Electrochemical Intercalation, of Bond Ionicity in Layered Chalcogenophosphates of Transition Metals. *Solid State Ionics* **1982**, *6* (2), 185–190. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90086-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90086-8).
- (14) Brec, R.; Schleich, D. M.; Ouvrard, G.; Louisy, A.; Rouxel, J. Physical Properties of Lithium Intercalation Compounds of the Layered Transition-Metal Chalcogenophosphites. *Inorg. Chem.* **1979**, *18* (7), 1814–1818. <https://doi.org/10.1021/ic50197a018>.
- (15) Grasso, V.; Santangelo, S.; Piacentini, M. Optical Absorption Spectra of Some Transition Metal Thiophosphates. *Solid State Ionics* **1986**, *20* (1), 9–15. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90028-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90028-7).
- (16) Clement, R.; Girerd, J. J.; Morgenstern-Badarau, I. Dramatic Modification of the Magnetic Properties of Lamellar Manganese Trithiophosphonite (MnPS₃) upon Intercalation. *Inorg. Chem.* **1980**, *19* (9), 2852–2854. <https://doi.org/10.1021/ic50211a079>.
- (17) Le Flem, G.; Brec, R.; Ouvard, G.; Louisy, A.; Segransan, P. Magnetic Interactions in the Layer Compounds MPX₃ (M = Mn, Fe, Ni; X = S, Se). *J. Phys. Chem. Solids* **1982**, *43* (5), 455–461. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3697\(82\)90156-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3697(82)90156-1).
- (18) Sun, Y.-J.; Tan, Q.-H.; Liu, X.-L.; Gao, Y.-F.; Zhang, J. Probing the Magnetic Ordering of Antiferromagnetic MnPS₃ by Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10* (11), 3087–3093. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b00758>.
- (19) Lagadic, I.; Lacroix, P. G.; Clément, R. Layered MPS₃ (M = Mn, Cd) Thin Films as Host Matrixes for

- Nonlinear Optical Material Processing. *Chem. Mater.* **1997**, *9* (9), 2004–2012. <https://doi.org/10.1021/cm970155e>.
- (20) Grasso, V.; Neri, F.; Perillo, P.; Silipigni, L.; Piacentini, M. *Optical-Absorption Spectra of Crystal-Field Transitions in MnPS3 at Low Temperatures*; Vol. 8.
- (21) Brec, R. *REVIEW REVIEW ON STRUCTURAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF TRANSITION METAL PHOSPHOROUS TRISULFIDES MPS3*; 1986; Vol. 22.
- (22) Mercier, H.; Mathey, Y.; Canadell, E. On the Electronic Structure of MPS3 Phases. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (6), 963–965. <https://doi.org/10.1021/ic00253a041>.
- (23) Cortés Rubio, C. F. *Síntesis de Fases Laminares Heteronucleares Del Tipo MPS3 Nanoestructuradas, y Obtención de Compositos : Estudios de Propiedades Ópticas, Magnéticas y de Conductividad Eléctrica*, 2020.
- (24) Ouvrard, G.; Brec, R.; Rouxel, J. Structural Determination of Some MPS3 Layered Phases (M = Mn, Fe, Co, Ni and Cd). *Mater. Res. Bull.* **1985**, *20* (10), 1181–1189. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-5408\(85\)90092-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-5408(85)90092-3).
- (25) MAGNDATA: A collection of magnetic structures with portable cif-type files. <http://webbdcrista1.ehu.es/magndata/index.php?index=0.163>.
- (26) Ressouche, E.; Loire, M.; Simonet, V.; Ballou, R.; Stunault, A.; Wildes, A. Magnetoelectric MnPS_3 as a Candidate for Ferrotoroidicity. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (10), 100408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.100408>.
- (27) Joy, P. A.; Vasudevan, S. Magnetism and Spin Dynamics in MnPS3 and Pyridine Intercalated MnPS3: An Electron Paramagnetic Resonance Study. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99* (6), 4411–4422. <https://doi.org/10.1063/1.466094>.
- (28) R., G. F.; H., O. J.; M., C.; R., P.; J., D. F.; H., G. T. Intercalation Complexes of Lewis Bases and Layered Sulfides: A Large Class of New Superconductors. *Science (80-.)*. **1971**, *174* (4008), 493–497. <https://doi.org/10.1126/science.174.4008.493>.

- (29) Gamble, F. R.; Osiecki, J. H.; DiSalvo, F. J. Some Superconducting Intercalation Complexes of TaS₂ and Substituted Pyridines. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55* (7), 3525–3530. <https://doi.org/10.1063/1.1676608>.
- (30) Schöllhorn, R. Intercalation Chemistry. *Phys. B+C* **1980**, *99* (1), 89–99. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90215-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90215-6).
- (31) Zhou, J.; Lin, Z.; Ren, H.; Duan, X.; Shakir, I.; Huang, Y.; Duan, X. Layered Intercalation Materials. *Advanced Materials*. John Wiley and Sons Inc June 1, 2021. <https://doi.org/10.1002/adma.202004557>.
- (32) Clement, R. A Novel Route to Intercalation into Layered MnPS₃. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, No. 14, 647–648. <https://doi.org/10.1039/c39800000647>.
- (33) TA instruments company. <https://www.tainstruments.com/products/thermal-analysis/thermogravimetric-analysis>.
- (34) EHU-ren SGIKER zerbitzuak. <https://www.ehu.eus/eu/web/sgiker/neurri-magnetikoak-tresnak>.
- (35) Lopez-Dominguez, V.; Quesada, A.; Guzmán-Mínguez, J. C.; Moreno, L.; Lere, M.; Spottorno, J.; Giacomone, F.; Fernández, J. F.; Hernando, A.; García, M. A. A Simple Vibrating Sample Magnetometer for Macroscopic Samples. *Rev. Sci. Instrum.* **2018**, *89* (3). <https://doi.org/10.1063/1.5017708>.
- (36) HQ Graphene Company. http://www.hqgraphene.com/MnPS3.php%0Ahttps://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0558101%0A.
- (37) 2D semiconductors company. <https://www.2dsemiconductors.com/2d-semiconductors/trichalcogenides-mx/mnps3-new/>.
- (38) Marcus, Y. Thermodynamics of Solvation of Ions. Part 5.—Gibbs Free Energy of Hydration at 298.15 K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87* (18), 2995–2999. <https://doi.org/10.1039/FT9918702995>.

- (39) Kubota, S.; Ozaki, S.; Onishi, J.; Kano, K.; Shirai, O. Selectivity on Ion Transport across Bilayer Lipid Membranes in the Presence of Gramicidin A. *Anal. Sci.* **2009**, *25* (2), 189–194. <https://doi.org/10.2116/analsci.25.189>.
- (40) Information, N. C. for B. PubChem. Open chemistry database. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cetrimonium-bromide>.
- (41) Weng-Lip, L.; Salleh, N. M.; Rahman, N. 'Aqilah A.; Bakhtiar, N. S. A. A.; Akil, H. M.; Zubir, S. A. Enhanced Intercalation of Organo-Muscovite Prepared via Hydrothermal Reaction at Low Temperature. *Bull. Mater. Sci.* **2019**, *42* (5), 242. <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1931-0>.
- (42) Cruz-Gandarilla, F.; Cabanas-Moreno, J. G. *Aplicaciones de La Difracción de Rayos X a Materiales Policristalinos*; 2005.
- (43) Borah, D.; Nath, H.; Saikia, H. Modification of Bentonite Clay & Its Applications: A Review. *Rev. Inorg. Chem.* **2021**. <https://doi.org/doi:10.1515/revic-2021-0030>.
- (44) Peschanskii, A. V.; Babuka, T. Y.; Glukhov, K. E.; Makowska-Janusik, M.; Gnatchenko, S. L.; Vysochanskii, Y. M. Raman Study of a Magnetic Phase Transition in the MnPS₃ Single Crystal. *Low Temp. Phys.* **2019**, *45* (10), 1082–1091. <https://doi.org/10.1063/1.5125909>.
- (45) De, F.; Químicas, C.; Farmacéuticas, Y.; Katherina, J.; Alfaro, M. *UNIVERSIDAD DE CHILE MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS DEL MATERIAL LAMINAR MnPS₃ POR INTERCALACIÓN DE ESPECIES DE Er III E Yb III*; 2019.