



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“CARACTERIZACIÓN DE MANGANITAS MONTADAS EN GRAFENO”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**DAVID CARRILLO JUÁREZ**



**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Fernando Colmenares Landín

**VOCAL:** Profesor: Carlos Cosío Castañeda

**SECRETARIO:** Profesor: Oliver Martínez Anaya

**1er. SUPLENTE:** Profesor: José Francisco Gómez García

**2° SUPLENTE:** Profesor: Gustavo Tavizón Alvarado

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**FACULTAD DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA, LABORATORIO F-104**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

Dr. Carlos Cosío Castañeda

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

**SUSTENTANTE:**

---

David Carrillo Juárez

# Índice

<b>Índice de tablas</b> .....	<b>i</b>
<b>Índice de contenido</b> .....	<b>ii</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>Capítulo 1. Estructura cristalina</b> .....	<b>3</b>
Redes cristalinas.....	3
Perovskitas.....	6
Manganitas.....	8
Difracción de Rayos X.....	9
Refinamiento Rietveld.....	11
<b>Capítulo 2. Grafeno</b> .....	<b>14</b>
Síntesis de grafeno.....	15
Funcionalización con grupos oxigenados.....	17
Caracterización del óxido de grafeno.....	17
<b>Capítulo 3. Propiedades eléctricas y magnéticas</b> .....	<b>22</b>
Conductividad eléctrica.....	22
Magnetorresistencia.....	25
Magnetismo.....	26
<b>Capítulo 4. Desarrollo experimental</b> .....	<b>29</b>
Síntesis de las manganitas.....	29
Caracterización estructural de las manganitas.....	29
Caracterización eléctrica y magnética.....	30
Acoplamiento a óxido de grafeno.....	31
<b>Capítulo 5. Resultados y discusión</b> .....	<b>33</b>
Caracterización estructural de las manganitas.....	33
Caracterización del óxido de grafeno.....	40
Caracterización eléctrica y magnética.....	44
-Caracterización eléctrica de $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ .....	44
-Caracterización eléctrica de $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$ .....	48
-Caracterización eléctrica de $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ .....	51
-Magnetorresistencia.....	55
<b>Capítulo 6. Conclusiones</b> .....	<b>66</b>
<b>Referencias</b> .....	<b>67</b>

# Índice de tablas

<b>Tabla 1.1.</b> Sistemas cristalinos y sus parámetros de red. ....	<b>3</b>
<b>Tabla 1.2.</b> Algunas perovskitas y sus propiedades. ....	<b>7</b>
<b>Tabla 2.1.</b> Resistencia eléctrica y transmitancia en función del número de capas. ....	<b>15</b>
<b>Tabla 2.2.</b> Bandas de absorción de distintos grupos funcionales. ....	<b>19</b>
<b>Tabla 4.1.</b> Unidades fórmula de los 3 compuestos. ....	<b>29</b>
<b>Tabla 4.2.</b> Dimensiones de las muestras. ....	<b>30</b>
<b>Tabla 4.3.</b> Dimensiones de las muestras después del acoplamiento. ....	<b>32</b>
<b>Tabla 5.1.</b> Datos cristalográficos empleados para el refinamiento Rietveld. ....	<b>36</b>
<b>Tabla 5.2.</b> Parámetros obtenidos del refinamiento de $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ . ....	<b>37</b>
<b>Tabla 5.3.</b> Parámetros obtenidos del refinamiento de $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$ . ....	<b>38</b>
<b>Tabla 5.4.</b> Parámetros obtenidos del refinamiento de $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ . ....	<b>39</b>
<b>Tabla 5.5.</b> Valores de número de onda ( $\tilde{\nu}$ ) e intensidad de las bandas D, G y 2D de los espectros Raman. ...	<b>42</b>

# Índice de figuras

<b>Figura 1.1.</b> (a) Representación bidimensional del arreglo del NaCl. (b) Puntos de red del arreglo bidimensional del NaCl y 2 posibles arreglos de puntos para formar redes. ....	<b>4</b>
<b>Figura 1.2.</b> Tipos de redes. (a) Red centrada en las caras o F, (b) red centrada en una cara donde el punto de red está en el plano ab, por lo que es C y (c) red centrada en el cuerpo. ....	<b>4</b>
<b>Figura 1.3.</b> Las catorce redes de Bravais con sus parámetros de red. ....	<b>5</b>
<b>Figura 1.4.</b> Ejemplos de índices de Miller para una estructura cúbica. ....	<b>6</b>
<b>Figura 1.5.</b> Arreglo de átomos del mineral perovskita, CaTiO <sub>3</sub> . ....	<b>6</b>
<b>Figura 1.6.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para el sistema La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> . ....	<b>8</b>
<b>Figura 1.7.</b> Dos haces monocromáticos ( $\psi_1$ y $\psi_2$ ). (a) Ambos haces están en fase, hay interferencia constructiva. (b) Las ondas están en desfase y se da una interferencia destructiva. ....	<b>10</b>
<b>Figura 1.8.</b> Origen de la ley de Bragg. ....	<b>10</b>
<b>Figura 2.1.</b> (a) Borde con conformación de silla. (b) Bordes con conformación de zigzag. ....	<b>14</b>
<b>Figura 2.2.</b> Ejemplo de posible interacción entre capas de óxido de grafeno y agua formando puentes de hidrógeno con los grupos funcionales. ....	<b>16</b>
<b>Figura 2.3.</b> Reducción de óxido de grafeno con hidracina. ....	<b>16</b>
<b>Figura 2.4.</b> Estructuras de óxido de grafeno propuestas por varios autores. En (a) hay grupos carboxílicos, lo que implica la oxidación máxima de los carbonos de los bordes. En (b) se observan grupos carbonílicos, no hubo una oxidación completa. En (c) la oxidación fue suave ya que se tienen grupos hidroxilo en los bordes. En todas las figuras, hay grupos epóxido presentes [21,22]. ....	<b>17</b>
<b>Figura 2.5.</b> (a) TGA reportado por P. G. Ren et al. [23]. (b) TGA reportado por M. Naebe et al. [25]. ....	<b>18</b>
<b>Figura 2.6.</b> (a) Espectro IR reportado por P. G. Ren et al. [23]. (b) espectro IR reportado por M. Naebe et al. [25]. ....	<b>19</b>
<b>Figura 2.7.</b> (a) Espectros Raman para grafito y grafeno prístinos. (b)(c) Deformación de la banda 2D de acuerdo al número de capas de grafeno para dos espectros Raman medidos con láseres de distinta $\lambda$ [20].	<b>20</b>
<b>Figura 2.8.</b> Espectros de Raman para distintos números de capas. ....	<b>21</b>
<b>Figura 3.1.</b> Ejemplificación de los momentos magnéticos para materiales a) diamagnéticos y paramagnéticos en ausencia de un campo magnético, b) ferromagnéticos y c) antiferromagnéticos. ....	<b>27</b>
<b>Figura 4.1.</b> Esquema de las muestras. ....	<b>30</b>
<b>Figura 4.2.</b> Esquema del circuito eléctrico que forman las muestras. ....	<b>31</b>
<b>Figura 5.1.</b> Difractograma de La <sub>0.9</sub> Pb <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> experimental (azul) y reportado (rojo). ....	<b>34</b>
<b>Figura 5.2.</b> Difractograma de La <sub>0.75</sub> Pb <sub>0.25</sub> MnO <sub>3</sub> experimental (azul) y reportado (rojo). ....	<b>34</b>
<b>Figura 5.3.</b> Difractograma de La <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> experimental (azul) y reportado (rojo). ....	<b>35</b>
<b>Figura 5.4.</b> Comparación de las reflexiones de mayor intensidad de los tres difractogramas. ....	<b>36</b>
<b>Figura 5.5.</b> Patrón de refinamiento de La <sub>0.9</sub> Pb <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> . ....	<b>37</b>
<b>Figura 5.6.</b> Patrón de refinamiento de La <sub>0.75</sub> Pb <sub>0.25</sub> MnO <sub>3</sub> . ....	<b>38</b>
<b>Figura 5.7.</b> Patrón de refinamiento de La <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> . ....	<b>39</b>

<b>Figura 5.8.</b> Espectro de IR del óxido de grafeno.....	<b>40</b>
<b>Figura 5.9.</b> Espectros Raman del óxido de grafeno.....	<b>41</b>
<b>Figura 5.10.</b> TGA del óxido de grafeno. ....	<b>43</b>
<b>Figura 5.11.</b> Resistividad en función de la temperatura para el óxido de grafeno.....	<b>44</b>
<b>Figura 5.12.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.9</sub> Pb <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> . (a) Muestra la resistividad eléctrica en el intervalo de 200 a 310 K.....	<b>44</b>
<b>Figura 5.13.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.9</sub> Pb <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> en presencia de campo magnético externo paralelo. (a) Muestra la resistividad eléctrica en el intervalo de 200 a 310 K.....	<b>45</b>
<b>Figura 5.14.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.9</sub> Pb <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> en presencia de campo magnético externo transversal. (a) Muestra la resistividad eléctrica en el intervalo de 200 a 310 K. ....	<b>46</b>
<b>Figura 5.15.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.9</sub> Pb <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> acoplado a OG. ....	<b>46</b>
<b>Figura 5.16.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.9</sub> Pb <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> acoplado a OG en presencia de campo magnético externo paralelo. ....	<b>47</b>
<b>Figura 5.17.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.9</sub> Pb <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> acoplado a OG en presencia de campo magnético externo transversal. ....	<b>47</b>
<b>Figura 5.18.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.75</sub> Pb <sub>0.25</sub> MnO <sub>3</sub> . ....	<b>48</b>
<b>Figura 5.19.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.75</sub> Pb <sub>0.25</sub> MnO <sub>3</sub> en presencia de campo magnético externo paralelo. ....	<b>49</b>
<b>Figura 5.20.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.75</sub> Pb <sub>0.25</sub> MnO <sub>3</sub> en presencia de campo magnético externo transversal. ....	<b>49</b>
<b>Figura 5.21.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.75</sub> Pb <sub>0.25</sub> MnO <sub>3</sub> acoplado a OG. ...	<b>50</b>
<b>Figura 5.22.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.75</sub> Pb <sub>0.25</sub> MnO <sub>3</sub> acoplado a OG en presencia de campo magnético externo paralelo. ....	<b>50</b>
<b>Figura 5.23.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.75</sub> Pb <sub>0.25</sub> MnO <sub>3</sub> acoplado a OG en presencia de campo magnético externo transversal. ....	<b>51</b>
<b>Figura 5.24.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> .....	<b>51</b>
<b>Figura 5.25.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> en presencia de campo magnético externo paralelo.....	<b>52</b>
<b>Figura 5.26.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> en presencia de campo magnético externo transversal.....	<b>52</b>
<b>Figura 5.27.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> acoplado a OG.....	<b>53</b>
<b>Figura 5.28.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> acoplado a OG en presencia de campo magnético externo paralelo. ....	<b>54</b>
<b>Figura 5.29.</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> acoplado a OG en presencia de campo magnético externo transversal. ....	<b>54</b>
<b>Figura 5.30.</b> Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para La <sub>0.9</sub> Pb <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> en presencia de campo magnético externo paralelo. ....	<b>56</b>

<b>Figura 5.31.</b> Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ en presencia de campo magnético externo transversal. ....	<b>56</b>
<b>Figura 5.32.</b> Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ acoplado a OG en presencia de campo magnético externo paralelo. ....	<b>57</b>
<b>Figura 5.33.</b> Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ acoplado a OG en presencia de campo magnético externo transversal. ....	<b>58</b>
<b>Figura 5.34.</b> Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$ en presencia de campo magnético externo paralelo. ....	<b>58</b>
<b>Figura 5.35.</b> Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$ en presencia de campo magnético externo transversal. ....	<b>59</b>
<b>Figura 5.36.</b> Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$ acoplado a OG en presencia de campo magnético externo paralelo. ....	<b>59</b>
<b>Figura 5.37.</b> Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$ acoplado a OG en presencia de campo magnético externo transversal. ....	<b>60</b>
<b>Figura 5.38.</b> Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ en presencia de campo magnético externo paralelo. ....	<b>61</b>
<b>Figura 5.39.</b> Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ en presencia de campo magnético externo transversal. ....	<b>61</b>
<b>Figura 5.40.</b> Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ en acoplado a OG presencia de campo magnético externo paralelo. ....	<b>62</b>
<b>Figura 5.41.</b> Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ acoplado a OG en presencia de campo magnético externo transversal. ....	<b>62</b>
<b>Figura 5.42.</b> Ciclo de histéresis magnética para $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ . ....	<b>63</b>
<b>Figura 5.43.</b> Ciclo de histéresis magnética para $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ acoplado a OG. ....	<b>64</b>
<b>Figura 5.44.</b> Ciclo de histéresis magnética para $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ . ....	<b>64</b>
<b>Figura 5.45.</b> Ciclo de histéresis magnética para $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ acoplado a OG. ....	<b>65</b>



## Introducción

Ante la creciente necesidad de almacenamiento de datos, se han estudiado distintos materiales para la fabricación de memorias de acceso aleatorio, o memorias RAM por sus siglas en inglés, siendo los materiales con propiedades magnetorresistoras uno de ellos. Almacenar información mediante dispositivos magnéticos tiene ventajas, por ejemplo: son dispositivos no volátiles, es decir, la información se conserva aún sin energía eléctrica, el grabado de la información no altera físicamente al material, entre otras.

La magnetorresistencia es un fenómeno mediante el cual la resistencia eléctrica de un material se ve modificada en presencia de un campo magnético, por lo que la tecnología MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory) está basada en el almacenamiento de datos en estados magnéticos estables con un gran efecto magnetorresistor, de esta forma los datos pueden ser leídos midiendo la resistencia eléctrica del dispositivo. [1]

Las manganitas con estructura tipo perovskita han sido estudiadas desde la década de los cincuenta pero se ha prestado mayor atención a estos compuestos desde que en los noventa se descubrió que sufren el efecto magnetorresistor colosal; este fenómeno difiere de la magnetorresistencia ordinaria en el orden de magnitud del cambio en la resistencia eléctrica de la manganita.

Las manganitas más estudiadas han sido del tipo  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  siendo Ln un lantánido y A un catión metálico, dependiendo del número de oxidación de A, será el tipo de dopaje, el cual puede ser dopaje por electrones o por huecos. [2]

Respecto al grafeno, este nanomaterial ha llamado la atención por sus propiedades únicas, especialmente desde que fue otorgado el premio Nobel de física en 2010 a Novoselov y Geim por su aislamiento y caracterización.

El grafeno es considerado el primer material cristalino bidimensional en ser analizado. Es un alótropo del carbono y consiste en una red formada por una monocapa de átomos de carbono donde todos cuentan con hibridación  $\text{sp}^2$  en un arreglo hexagonal, también se considera grafeno cuando se tiene más de una capa, incluso hasta 20, aunque sus propiedades se ven afectadas conforme aumenta el número de capas. Un gran número de capas de grafeno forman al grafito.

Existen distintos métodos para la síntesis del grafeno, estos métodos difícilmente producen grafeno prístino, ya que durante la síntesis se llegan a romper dobles ligaduras  $\text{C}=\text{C}$  formando átomos con hibridación  $\text{sp}^3$ ; esta consecuencia resulta útil ya que a partir de estos defectos el grafeno se vuelve un material más versátil ya que puede funcionalizarse con cualquier grupo funcional para obtener distintas propiedades [3]. En años más recientes se han sintetizado estructuras híbridas de grafeno con distintos materiales, entre ellos nanocristales, esto ha expandido el alcance de las aplicaciones del grafeno ya que en estas estructuras híbridas distintas propiedades han presentado efectos sinérgicos, se cree que la sinergia es resultado de la interacción entre el grafeno y el material que soporta. [4]

Los objetivos generales del siguiente trabajo son:

- Síntesis de disoluciones sólidas del cerámico  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  con  $x= 0.1, 0.25$  y  $0.5$ .
- Caracterización estructural de las manganitas.
- Caracterización del óxido de grafeno.
- Acoplamiento de las manganitas a óxido de grafeno.
- Caracterización eléctrica y magnética de los compuestos obtenidos.

Los objetivos particulares son:

- Caracterización estructural de las manganitas mediante la técnica de difracción de rayos X y el método de refinamiento de Rietveld.
- Determinación de la resistividad eléctrica de las manganitas en función de la temperatura mediante la técnica de 4 puntas en presencia y ausencia de un campo magnético.
- Caracterización del óxido de grafeno mediante análisis de espectroscopia infrarroja y Raman, análisis termogravimétrico y determinación de resistividad eléctrica en función de la temperatura.
- Activación del óxido de grafeno para el posterior acoplamiento con manganitas.
- Determinación de la resistividad eléctrica de los productos del acoplamiento en función de la temperatura en ausencia y en presencia de un campo magnético.
- Medición de los ciclos de histéresis magnética de las manganitas antes y después del acoplamiento.

## Capítulo 1. Estructura cristalina.

Los cristales son arreglos regulares de átomos en 3 dimensiones, estos arreglos se representan por una unidad mínima que se repite en todas direcciones llamada celda unitaria.

El concepto de cristal implica simetría y, aunque es difícil definir lo que es la simetría, es una propiedad cuantificable. Aunque hay varios tipos de simetría aplicables a la química, lo más común es usar la simetría espacial en 3 dimensiones para describir y clasificar a los cristales.

En la simetría espacial tridimensional existen siete sistemas cristalinos que se diferencian de acuerdo a los parámetros de red.  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros que definen las dimensiones de la celda y corresponden a los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ , mientras que  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son los ángulos que posee cada uno.  $\alpha$  es el ángulo perpendicular al plano formado por los parámetros  $b$  y  $c$ . De manera análoga, ocurre lo mismo con  $\beta$  y  $\gamma$ . La tabla 1.1 muestra los sistemas cristalinos y sus parámetros de red.

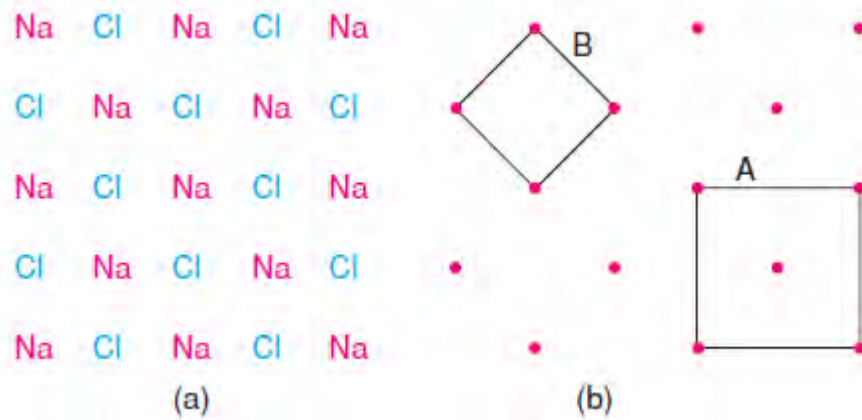
**Tabla 1.1.** Sistemas cristalinos y sus parámetros de red.

<b>Sistema cristalino</b>	<b>Parámetros de red</b>
Cúbico	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Hexagonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
Romboedro o trigonal	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
Tetragonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c; \alpha=\gamma, \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

### **Redes cristalinas.**

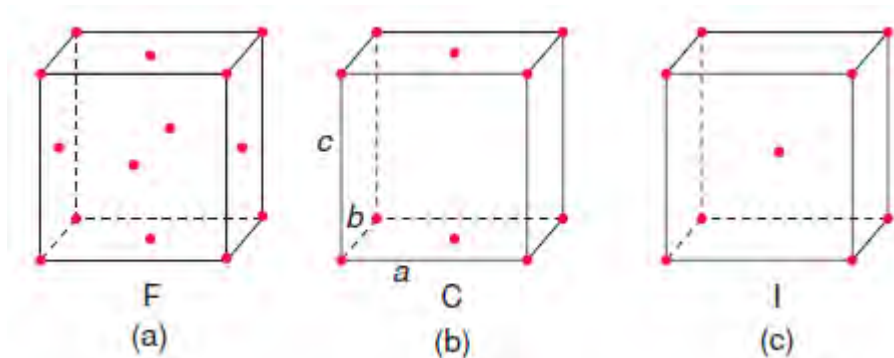
Los átomos, iones o moléculas en un cristal se representan mediante un arreglo de puntos llamado red. Cada punto se llama punto de red y todos tienen exactamente el mismo entorno y la misma orientación. Se pueden elegir varios arreglos de puntos de red siempre y cuando se cumpla que las redes formadas sean repetitivas y no dejen espacio entre ellas, pero usualmente se usa la red que ocupe el menor espacio (figura 1.1). Cuando se trata de cristales hechos de un solo elemento, cada punto representa un átomo, pero cuando se trata de compuestos, cada punto representa una unidad fórmula o molécula. En el caso de las sales, por ejemplo, cada punto representa a los iones que forman la sal.

La celda unitaria se forma uniendo los puntos de red y, en 3 dimensiones, existen cuatro tipos de red, primitiva, centrada en las caras, centrada en las aristas y centrada en el cuerpo. Todas estas redes forman paralelepípedos.



**Figura 1.1.** (a) Representación bidimensional del arreglo del NaCl. (b) Puntos de red del arreglo bidimensional del NaCl y 2 posibles arreglos de puntos para formar redes.

Todas las redes tienen un punto de red en cada uno de los vértices del paralelepípedo. La red primitiva está formada únicamente por estos ocho puntos de red y se representa con la letra P. La red centrada en las caras tiene un punto de red en cada una de las seis caras del paralelepípedo, se representa con la letra F. La red centrada en una cara tiene puntos de red en un par de caras opuestas entre sí, para representarla se debe definir en qué cara se encuentra uno de esos puntos de red; si un punto de red se encuentra en el plano ab, será una red C; si el punto se encuentra en el plano bc, será A y si está en el plano ac, será B. Por último, la red centrada en el cuerpo, representada como I, tiene un punto de red en el centro del paralelepípedo (figura 1.2).



**Figura 1.2.** Tipos de redes. (a) Red centrada en las caras o F, (b) red centrada en una cara donde el punto de red está en el plano ab, por lo que es C y (c) red centrada en el cuerpo.

## Redes de Bravais.

Las redes de Bravais se forman al combinar los siete sistemas cristalinos con los tipos de redes. Existen únicamente catorce redes de Bravais (figura 1.3).

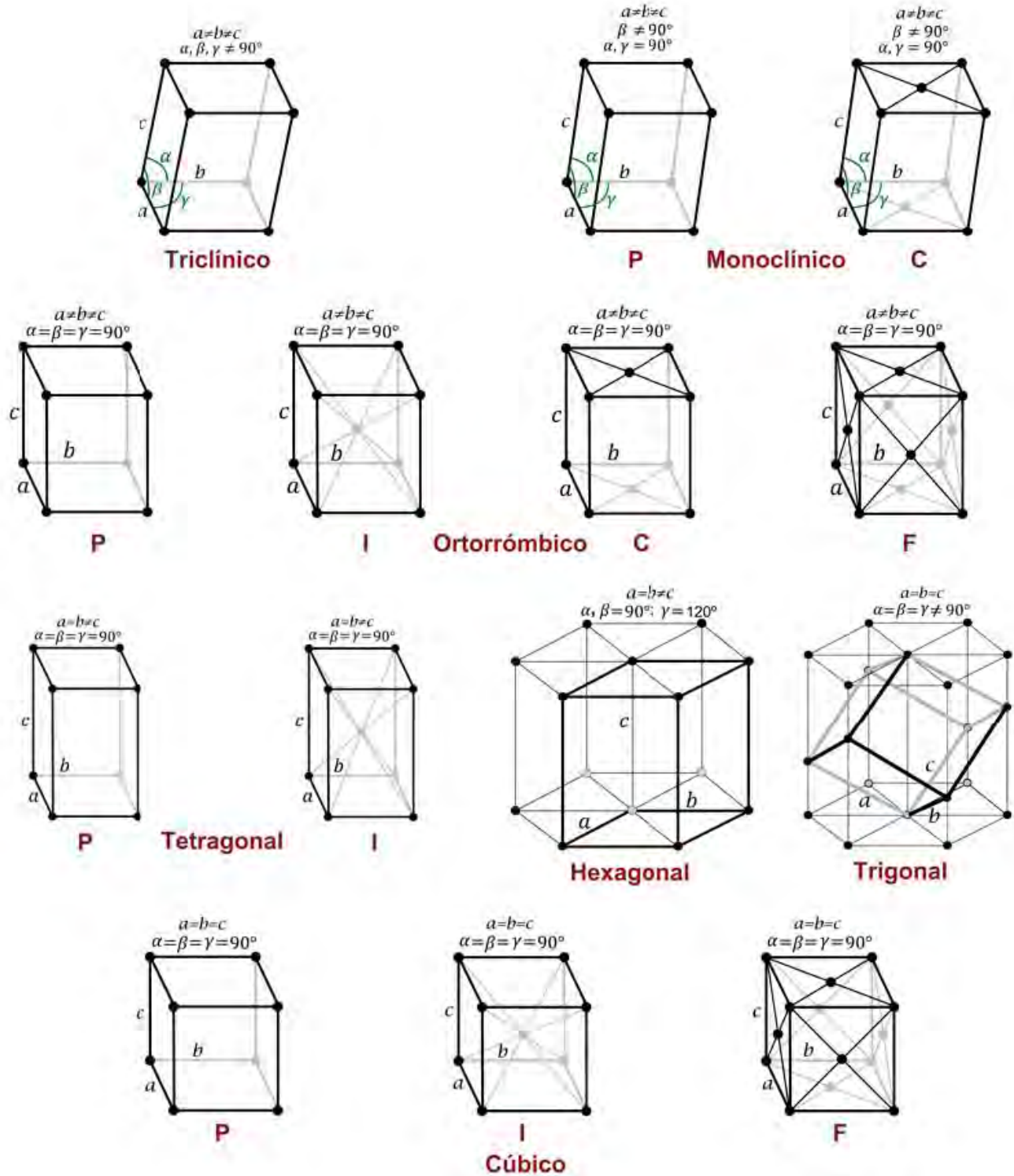
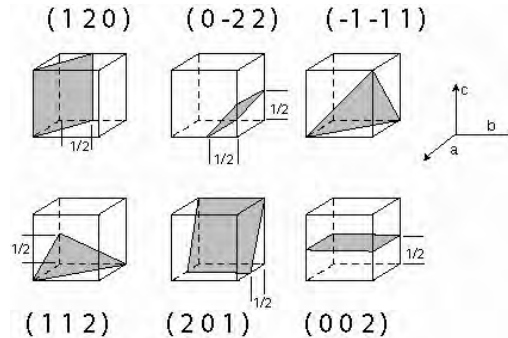


Figura 1.3. Las catorce redes de Bravais con sus parámetros de red.

## Índices de Miller.

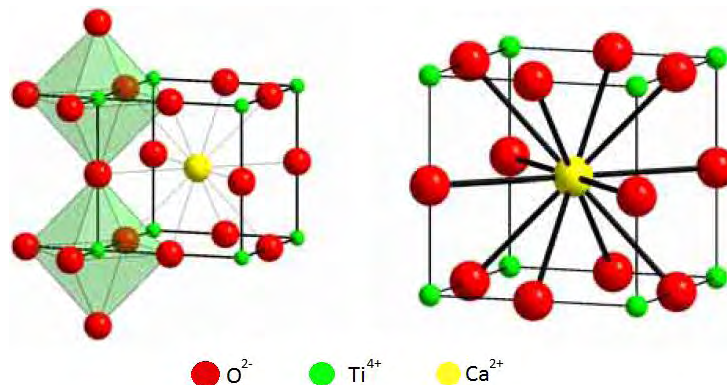
Una consecuencia de que el arreglo de una celda unitaria se repita en todas las direcciones dentro de todo el cristal es que los átomos estén ordenados en capas o planos que se repiten de igual manera. Entre estos planos existe una distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ). A estos planos de átomos se les asignan tres números, los cuales indican el inverso de la intersección de los planos con los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ , y se conocen como índices de Miller, se representan como  $(hkl)$  (figura 1.4).



**Figura 1.4.** Ejemplos de índices de Miller para una estructura cúbica.

## Perovskitas.

Existe una gran familia de compuestos que tienen estructuras cristalinas parecidas y estequiometría similar al mineral perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ), estos compuestos tienen una fórmula general  $\text{ABX}_3$ , siendo A ligeramente más grande que B (ambos cationes metálicos) y X un anión, usualmente oxígeno. Idealmente, las perovskitas tienen una estructura cúbica con un grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ , donde los átomos B están ubicados en los vértices del cubo mientras que los átomos X están centrados en las doce aristas del cubo, por lo que B adquiere un número de coordinación de seis y forma un octaedro. Los átomos A se sitúan en el centro, y dado que los átomos X son sus primeros vecinos, es decir, son los más cercanos, A tiene un número de coordinación de doce (figura 1.5).



**Figura 1.5.** Arreglo de átomos del mineral perovskita,  $\text{CaTiO}_3$ .

Esta estructura cúbica se distorsiona de acuerdo al tamaño de los cationes metálicos, ya que la distorsión permite el acomodo de los cationes. También existen perovskitas más complejas en donde dos cationes distintos pueden ocupar los sitios de A o de B.

Las dimensiones de la celda unitaria están relacionadas con las distancias A-O y B-O de acuerdo a:

$$a = \sqrt{2}r_{A-O} = 2r_{B-O}$$

La distorsión puede dar distintas estructuras cristalinas que pueden predecirse de acuerdo al factor de tolerancia de Goldschmidt, el cual asume enlaces iónicos entre todos los átomos [5]:

$$t = \frac{r_{A-O}}{\sqrt{2}r_{B-O}}$$

Si  $t > 1$ , significa que A es muy grande o que B es muy pequeño y la estructura se vuelve hexagonal. La estructura cúbica se da en valores de t dentro del intervalo 0.9 a 1, lo que significa que el tamaño de A y B es muy parecido. Valores de t menores a 0.9 indican que A es muy pequeño y el cristal puede presentar una estructura romboedra u ortorrómbica [6].

Las perovskitas han sido muy estudiadas ya que se han encontrado diversas propiedades en ellas, la tabla 1.2 muestra algunos ejemplos.

**Tabla 1.2.** Algunas perovskitas y sus propiedades.

Composición	Propiedad
CaTiO <sub>3</sub>	Dieléctrico
BaTiO <sub>3</sub>	Ferroeléctrico
Pb(Zr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	Piezoeléctrico
(Ba <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> )TiO <sub>3</sub>	Semiconductor
(Y <sub>1/3</sub> Ba <sub>2/3</sub> )CuO <sub>3-x</sub>	Superconductor
AMnO <sub>3-δ</sub>	Magnetorresistor

### Perovskitas no estequiométricas.

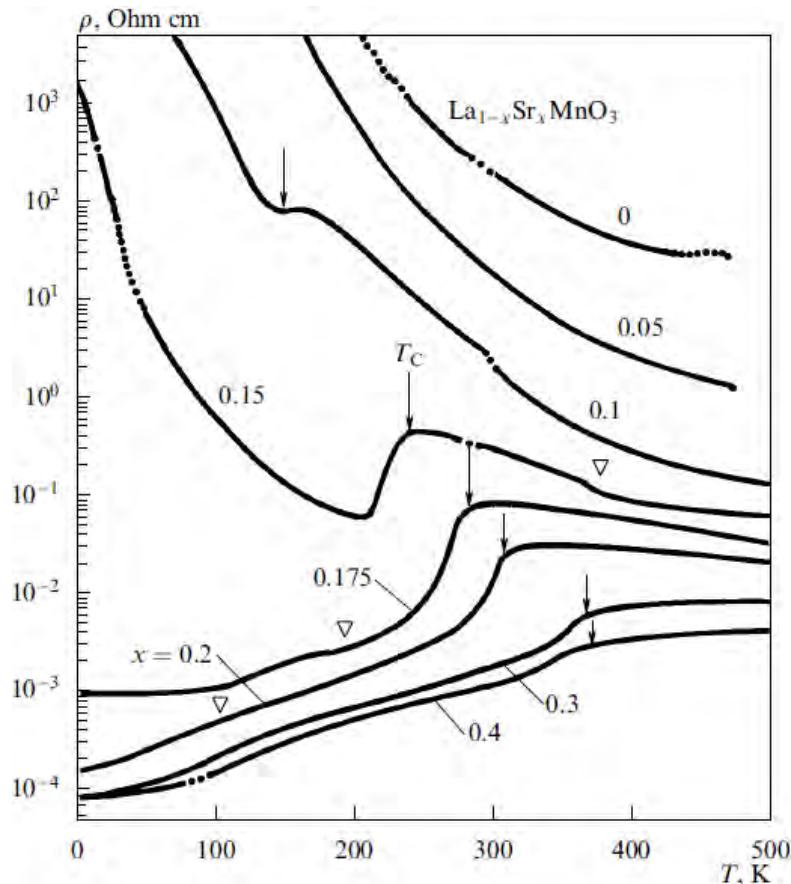
Para que los cristales de perovskitas sean electroneutrales, la suma de cargas de A y B debe neutralizar las cargas negativas de los oxígenos, pero la deficiencia de cationes o aniones es muy común. Las vacancias de oxígeno son más comunes que las vacancias de cationes. En ciertos compuestos, también se da un exceso de oxígeno, es decir, hay oxígenos intersticiales, aunque este efecto es más raro. Son pocos los sistemas que presentan exceso de oxígeno, entre ellos se encuentran los compuestos Ba<sub>1-λ</sub>La<sub>λ</sub>TiO<sub>3+λ/2</sub>, EuTiO<sub>3+λ</sub> y LaMnO<sub>3+λ</sub>. En el caso de LaMnO<sub>3+λ</sub>, se ha encontrado que el oxígeno en exceso se introduce por vacancias en los sitios de A y B con eliminación parcial de lantano [7]. Cuando se trata de manganitas dopadas, la electroneutralidad se mantiene mediante un “doble intercambio”, este proceso será descrito más adelante. [2]

## Manganitas.

A pesar de que las manganitas con fórmula  $AMnO_3$  poseen una estructura tipo perovskita, no presentan un sistema cristalino cúbico, ya que el octaedro formado por los oxígenos que rodean al Mn ( $MnO_6$ ), distorsiona la red por dos posibles mecanismos. El primero ocurre por rotación de los octaedros en algún plano en específico favoreciendo la aparición de otros sistemas como lo son el ortorrómbico, romboédrico o hexagonal. El segundo mecanismo es mediante una distorsión de Jahn-Teller que sufre el mismo octaedro ( $MnO_6$ ). [8,9]

El compuesto  $LaMnO_3$ , es un aislante eléctrico con comportamiento antiferromagnético pero con una pequeña componente ferromagnética, lo que lo vuelve un ferromagneto suave con una temperatura de Néel de aproximadamente 140 K, es decir, a esta temperatura sufre una transición de un estado antiferromagnético a un estado paramagnético [10,11].

El comportamiento eléctrico de las manganitas es sensible a la adición de un dopante. Nagaev, [9], reportó el comportamiento eléctrico del sistema  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  con distintos valores de  $x$  (figura 1.6). Este sistema presenta un estado semiconductor que disminuye conforme aumenta la cantidad de dopante hasta volverse conductor. La adición de un dopante también modifica el comportamiento magnético de las manganitas, favorece gradualmente su magnetización espontánea por lo que la componente ferromagnética aumenta hasta volverse predominante, la temperatura de Curie,  $T_C$ , (temperatura a la cual un ferromagneto se vuelve paramagneto) también es dependiente del valor de  $x$ . [9]



**Figura 1.6.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para el sistema  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ .



Las manganitas de valencia mixta con fórmula general  $\text{Ln}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ , donde Ln son elementos del grupo de los lantánidos y B es un catión metálico divalente o tetravalente, han llamado la atención ya que presentan magnetorresistencia, fenómeno que se describirá más adelante.

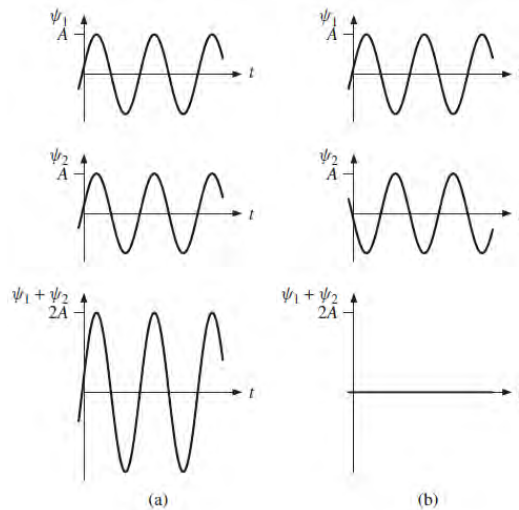
El término “valencia mixta” se refiere a que, en estas manganitas, el manganeso no sólo presenta el estado de oxidación 3+, sino que también presentará un estado de oxidación 4+ si el dopante es un catión divalente y se considera que son manganitas dopadas con huecos, mientras que Mn cambiará a un estado 2+ si se dopa con un catión tetravalente; en este caso las manganitas están dopadas con electrones [12]. Esto se debe al fenómeno llamado “doble intercambio”. El doble intercambio ocurre en el sistema Mn-O-Mn y consiste en la transferencia de un electrón del ion oxígeno al ion  $\text{Mn}^{4+}$  mientras simultáneamente se da una transferencia de un electrón del ion  $\text{Mn}^{3+}$  al ion O; ocurre un efecto similar en las manganitas dopadas con electrones, los electrones transferidos deben tener el mismo espín para satisfacer el principio de exclusión de Pauli. [13]. Se cree que el doble intercambio da origen a la magnetorresistencia colosal, ya que en presencia de un campo magnético, los espines de los electrones se alinean favoreciendo su transferencia, por lo que la movilidad de electrones incrementa y como consecuencia disminuye la resistencia eléctrica, aunque aún se requiere de un modelo que sea concluyente. [12]

## **Difracción de rayos X.**

Los rayos X son parte de la radiación electromagnética donde las longitudes de onda ( $\lambda$ ) están dentro del intervalo  $0.1 \text{ \AA} < \lambda < 100 \text{ \AA}$ , lo que los ubica justo en medio de la luz ultravioleta y los rayos gamma. Se generan cuando partículas cargadas altamente energéticas chocan con materia.

Los rayos X pueden interactuar con la materia de dos formas, dispersión y absorción. Cuando se da la dispersión sin pérdida de energía, los rayos X incidentes y los dispersados son coherentes y pueden ser usados para obtener patrones de difracción de sólidos cristalinos. Si hay pérdida de energía, los rayos son incoherentes; los rayos dispersados tienen mayor longitud de onda que los incidentes, a este fenómeno se le conoce como dispersión de Compton y contribuye al ruido de fondo en un patrón de difracción.

Cuando los rayos X inciden en cristales, son dispersados por planos paralelos de átomos, los cuales están definidos por los índices de Miller, el fenómeno de difracción se da cuando la distancia entre estos planos es comparable con la longitud de onda de la radiación incidente. En cristalografía se suele usar un haz monocromático, emitido por cobre, con longitud de onda de  $1.5405 \text{ \AA}$ . La radiación difractada se produce por interferencia constructiva y destructiva y su intensidad depende del ángulo de incidencia [6]. La interferencia de ondas en haces monocromáticos se da cuando dos o más frentes de onda coinciden en algún punto en el espacio y se combinan. Si los valles y las crestas de las ondas coinciden se dice que las ondas están en fase y hay una interferencia constructiva, la amplitud de la onda resultante será la suma de las amplitudes de cada onda individual. Pero si los valles de una onda coinciden con las crestas de la otra, las ondas están en desfase y se da una interferencia destructiva, por lo que la amplitud resultante de la combinación de las ondas es cero (figura 1.7). [14]

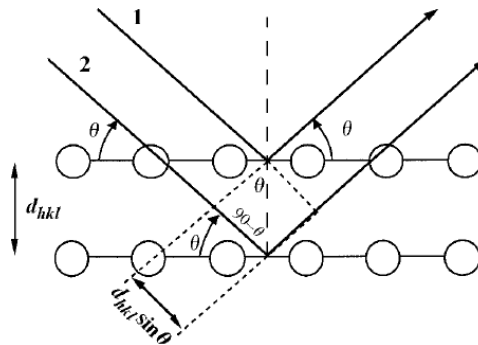


**Figura 1.7.** Dos haces monocromáticos ( $\psi_1$  y  $\psi_2$ ). (a) Ambos haces están en fase, hay interferencia constructiva. (b) Las ondas están en desfase y se da una interferencia destructiva.

Los patrones de difracción son característicos de cada material y se forman únicamente cuando los rayos están en fase y hay interferencia constructiva, satisfaciéndose la ley de Bragg. Si los rayos no están en fase o no están en el ángulo correcto, se interfieren destructivamente y se cancelan [6].

La ley de Bragg dice que si tenemos radiación monocromática de longitud de onda conocida y se miden los ángulos a los cuales se dispersa la radiación, podemos saber las distancias entre planos idénticos especificados por los índices de Miller. A partir de la figura 1.8, se deduce la ecuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$



**Figura 1.8.** Origen de la ley de Bragg.

La ley de Bragg se relaciona matemáticamente con los índices de Miller y se pueden determinar los parámetros de red [15].

La difracción de rayos X es el método más común actualmente pero también existe la difracción de neutrones y de electrones para el mismo fin.

Método de polvos.

Un patrón de difracción de rayos X se puede obtener a partir de un monocristal o mediante el método de polvos, este último consiste en irradiar una muestra finamente molida con un haz monocromático de rayos X. La muestra se considera policristalina ya que la forman pequeños cristales de distintos tamaños de partícula. Al momento de analizar la muestra, se asume que los cristales están acomodados aleatoriamente y que cualquier orientación es posible, por lo que se espera que no exista una orientación preferencial y, por lo tanto, todos los planos atómicos posibles de la red cristalina de la muestra podrán ser detectados.

### Refinamiento Rietveld.

El método Rietveld es un método de aproximación de mínimos cuadrados para refinar un patrón de difracción, o difractograma, calculado y aproximarlos a un patrón experimental.

Hasta la década de los 60s, la difracción de neutrones era más común ya que se obtenían mejores resultados, además, se solía trabajar con monocristales. El método de polvos era considerado inferior ya que los patrones observados mostraban difracciones no bien resueltas y los métodos de refinamiento de la época no funcionaban bien cuando se tenían compuestos complejos de baja simetría. En 1967, Hugo Rietveld desarrolló un método de refinamiento en el cual se toma cada punto medido ( $Y_i$ ) como un dato calculable mediante mínimos cuadrados y se comparan todos juntos con el patrón completo hasta obtener un patrón calculado que sea lo más parecido posible al experimental.

Cabe mencionar que el refinamiento Rietveld no resuelve la estructura cristalina, se necesita cierta información como lo son: los parámetros de red, la simetría y la ocupación de cada átomo [16].

La finalidad del refinamiento Rietveld es minimizar una cantidad residual ( $S_y$ ), para lo cual se tiene la ecuación:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2$$

Donde:

$w_i$  = el peso de cada punto observado

$y_i(calc)$  = intensidad calculada de cada punto

$y_i(obs)$  = intensidad de cada punto observado

La  $y_i(calc)$  se determina a partir de la ecuación :

$$y_i(calc) = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad [17]$$

s: factor de escala  
K: índices de Miller para una reflexión de Bragg  
L<sub>K</sub>: factores lorentzianos de polarización y multiplicidad  
Φ: forma del pico  
P<sub>K</sub>: orientación preferencial  
A: factor de absorción  
Y<sub>bi</sub>: intensidad de fondo en el punto i

Los parámetros que pueden ser refinados por el método son:

- Parámetros de red (a, b, c, α, β, γ)
- Posiciones atómicas (x, y, z)
- Ocupación de los sitios atómicos
- Parámetros vibracionales térmicos atómicos isotrópicos
- Parámetro de ancho medio de pico o FWHM (U, V, W)
- Orientación preferencial
- Fondo o background
- Corrección 2Θ-cero o cero
- Factor de escala

El fondo es un factor importante durante el refinamiento por lo que se deben tener ciertos cuidados al momento de realizar el análisis de difracción, por ejemplo:

- La calibración del equipo
- El porta muestras, se recomienda uno de monocristal de silicio
- El presionar mucho la muestra en el portamuestras puede inducir una orientación preferencial
- El tamaño de partícula, cristales suficientemente grandes también pueden influir en la orientación preferencial o incluso afectar la intensidad de una sola difracción
- Se recomienda hacer una medición cada 0.02° como máximo, ya que pasos más grandes aumentan el ruido de fondo [16]

Hay varios criterios numéricos que indican si se tiene un buen refinamiento.

Residuo de patrón pesado (R<sub>wp</sub>), en el numerador esta la función a minimizar, por lo que indica si el refinamiento se está haciendo correctamente.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (y_{iobs})^2}}$$

Factor estadístico esperado ( $R_e$ ), muestra la calidad de las mediciones, usualmente el factor mejora con un mayor número de puntos medidos.

$$R_e = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^n w_i (y_i obs)^2}}$$

Siendo N el número de puntos medidos, P la cantidad de parámetros refinados y C cuantas ecuaciones restringen el refinamiento estructural.

Otro factor muy usado es el parámetro X (ji o chi), un valor de  $X \leq 1.3$  indica un buen refinamiento, aunque idealmente debería ser igual a 1 [17,18].

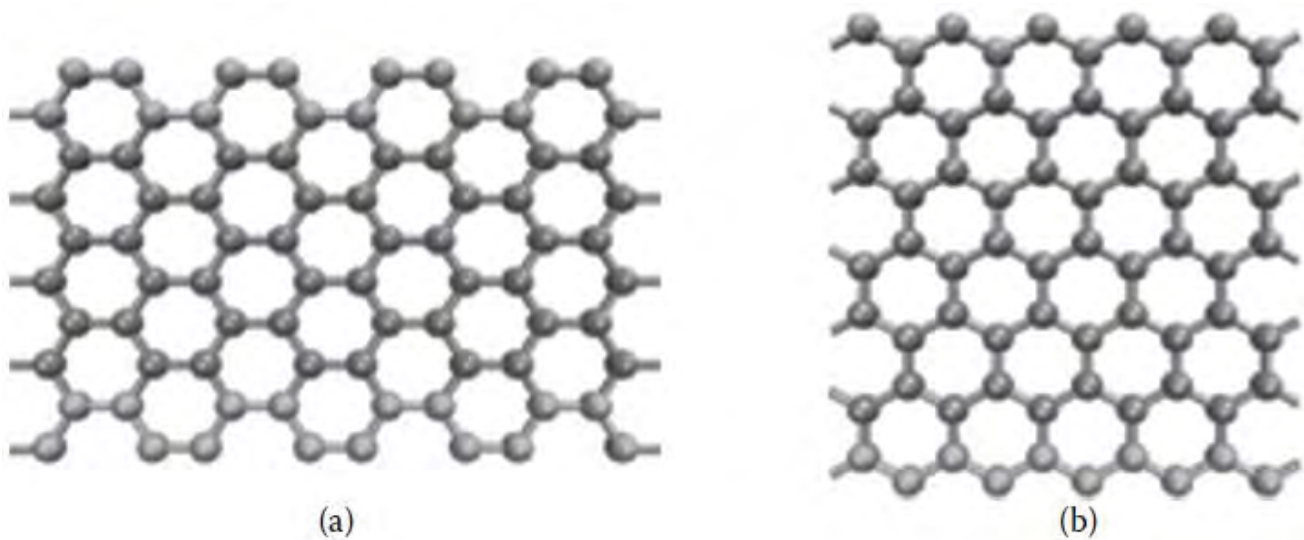
$$X = \frac{R_{wp}}{R_e}$$

## Capítulo 2. Grafeno.

El carbono tiene distintos alótropos como el grafito, el diamante, el carbono vítreo (como el hollín), además de los ya conocidos nanomateriales como lo son los fullerenos, los nanotubos y el grafeno.

Es bien sabido que el grafito está formado por hojas de carbono montadas una sobre otra formando una red hexagonal, mejor conocida como honey-comb. Grafeno en monocapa es como se le llama a cada una de estas hojas individuales, aunque también se tienen grafeno en bicapa, tricapa y multicapa.

Idealmente el grafeno está formado únicamente por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  que forman hexágonos, pero puede tener defectos como vacancias, carbono con hibridación  $sp^3$ , y defectos topológicos, como presencia de pentágonos o heptágonos. En los bordes pueden encontrarse las configuraciones de silla y de zigzag. [20]



**Figura 2.1.** (a) Borde con conformación de silla. (b) Bordes con conformación de zigzag.

La conductividad eléctrica depende de la orientación de la hoja respecto al paso de corriente. Con los bordes en la configuración de zigzag, el grafeno es conductor, mientras que con la configuración de silla, puede adoptar un comportamiento metálico si el número de carbonos a lo ancho es  $3j+2$ , o de semiconductor si el ancho es  $3j$  o  $3j+1$ , siendo  $j$  un número entero. [3]

Otra variable que afecta las propiedades del grafeno es el número de capas; esta variable modifica la resistividad eléctrica y la transmitancia óptica (tabla 2.1), entre otras propiedades. [3]

**Tabla 2.1.** Resistencia eléctrica y transmitancia en función del número de capas.

# de capas	Resistencia eléctrica ( $\Omega/\text{sq}$ )	Transmitancia óptica (%)
1	2200	97
2	1000	95
3	700	92
4	400	89

Nota: En la tabla 2.1 se emplearon las unidades  $\Omega/\text{sq}$  que significan resistencia de lámina o sheet resistance en inglés; son unidades de resistencia eléctrica de láminas delgadas.

### Síntesis de grafeno.

En los últimos años se han desarrollado métodos para la síntesis de grafeno, algunos de ellos son la exfoliación mecánica, la exfoliación química, la síntesis química a partir de óxido de grafeno, síntesis química por pirólisis de etóxido de sodio, síntesis electroquímica y la deposición térmica de vapor, entre otros.

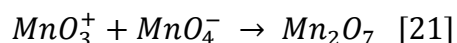
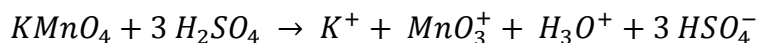
La exfoliación mecánica fue el primer método reconocido para la síntesis de grafeno en monocapa, consiste en aplicar estrés longitudinal o transversal en la superficie del material y lograr la separación de las capas. Se puede usar una punta de microscopio de fuerza atómica para deslizar las capas y romper las fuerzas de Van der Waals que las mantienen unidas.

En 2004, Novoselov y Geim reportaron por primera vez el aislamiento de grafeno en monocapa y sus propiedades electrónicas, logrando separar las capas con cinta adhesiva y las depositaron en una superficie de silicio. Por este trabajo, recibieron el premio Nobel de física en 2010. [3]

Síntesis química por reducción del óxido de grafeno.

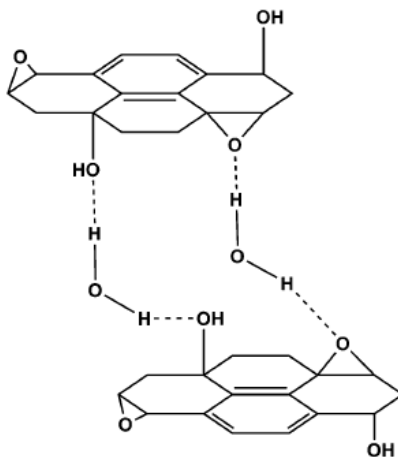
En general, el proceso inicia con la oxidación de grafito, se dispersan las hojuelas de óxido de grafito para su posterior reducción. Los tres métodos más populares son el método de Brodie, el método de Staudenmaier y el método de Hummers y Offeman. [3]

En el método Hummers y Offeman se oxida grafito con una mezcla de  $\text{KMnO}_4$  y ácido sulfúrico concentrado, aunque el  $\text{KMnO}_4$  es un oxidante muy común, la especie activa en este método es el heptóxido de dimanganeso mediante la reacción:



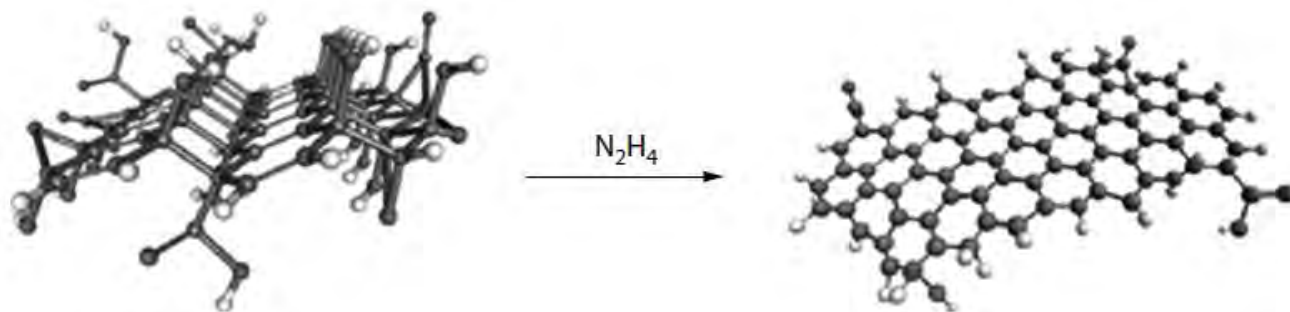
El heptóxido de dimanganeso es capaz de oxidar dobles ligaduras, pero debido a que el grafito presenta naturalmente defectos en su estructura, difícilmente se puede controlar el proceso de oxidación, lo que da lugar a distintos grupos funcionales de oxígeno como lo son los hidroxilos, epóxidos, grupos carbonílicos y carboxílicos. La presencia de estos últimos

grupos funcionales ayuda a que las capas se separen por ultrasonificación en medio acuoso ya que, al ser hidrofílicos, permiten que las moléculas de agua se intercalen entre las capas rápidamente (figura 2.2) [21]. En el grafito prístino (sin defectos) la distancia entre capas es de 3.34 Å pero durante la oxidación, esta distancia cambia dependiendo del tiempo de oxidación y puede llegar hasta los 7 Å y pueden incrementarse si se agregan compuestos polares como el hidróxido de sodio. La distancia llega a ser tan grande que pueden separarse monocapas del material en bulto [3].



**Figura 2.2.** Ejemplo de posible interacción entre capas de óxido de grafeno y agua formando puentes de hidrógeno con los grupos funcionales.

El óxido de grafeno sintetizado y dispersado en medio acuoso es el precursor para la producción de grafeno; dimetilhidrazina o hidracina son los reductores más comunes para este paso del proceso (figura 2.3). Además, se utiliza un polímero o un surfactante para producir una suspensión coloidal homogénea de grafeno y así evitar que se aglomeren las capas [3].



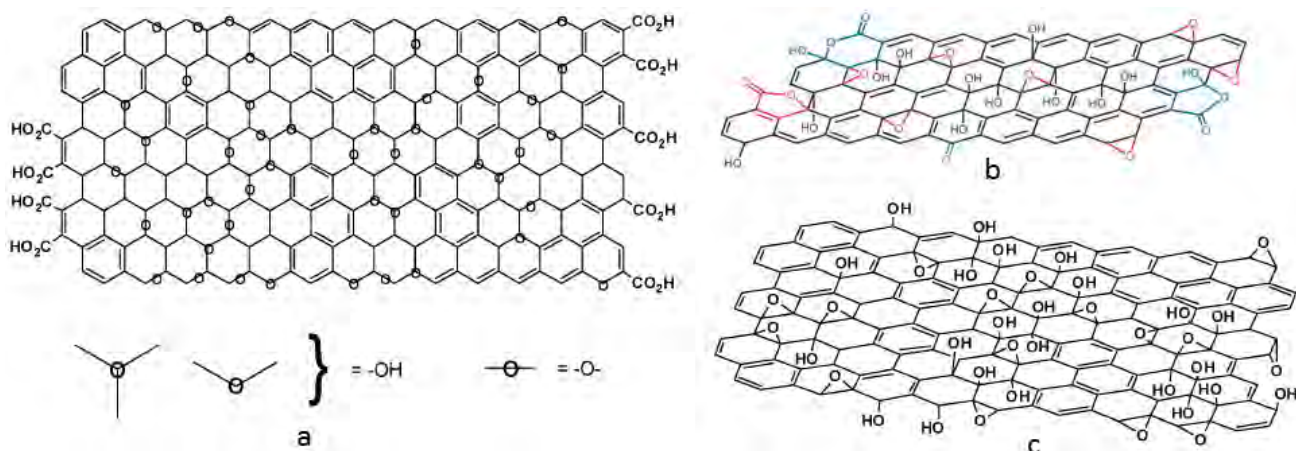
**Figura 2.3.** Reducción de óxido de grafeno con hidracina.



## Funcionalización con grupos oxigenados.

Los grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno hacen que este material sea más versátil que el grafeno para una gran variedad de aplicaciones.

Como ya se mencionó anteriormente, en el óxido de grafeno pueden encontrarse los distintos grupos funcionales de oxígeno, dependiendo del tiempo de la reacción de oxidación (figura 2.4). Estos grupos son comúnmente utilizados como precursores para la funcionalización del óxido de grafeno con todo tipo de compuestos de interés, puesto que se respetan procedimientos bien establecidos aplicables a la química orgánica [21].



**Figura 2.4.** Estructuras de óxido de grafeno propuestas por varios autores. En (a) hay grupos carboxílicos, lo que implica la oxidación máxima de los carbonos de los bordes. En (b) se observan grupos carbonílicos, no hubo una oxidación completa. En (c) la oxidación fue suave ya que se tienen grupos hidroxilo en los bordes. En todas las figuras, hay grupos epóxido presentes [21,22].

Cabe mencionar que el óxido de grafeno puede llegar a presentar valores de conductividad eléctrica que se encuentren dentro del intervalo de los semiconductores, esto podría suceder debido a carbonos con hibridación  $sp^2$  que se encuentren separados por carbonos con hibridación  $sp^3$ , que son los carbonos que soportan los grupos funcionales; pero aún pueden existir suficientes carbonos  $sp^2$  conjugados que permitan la conducción de los electrones [23].

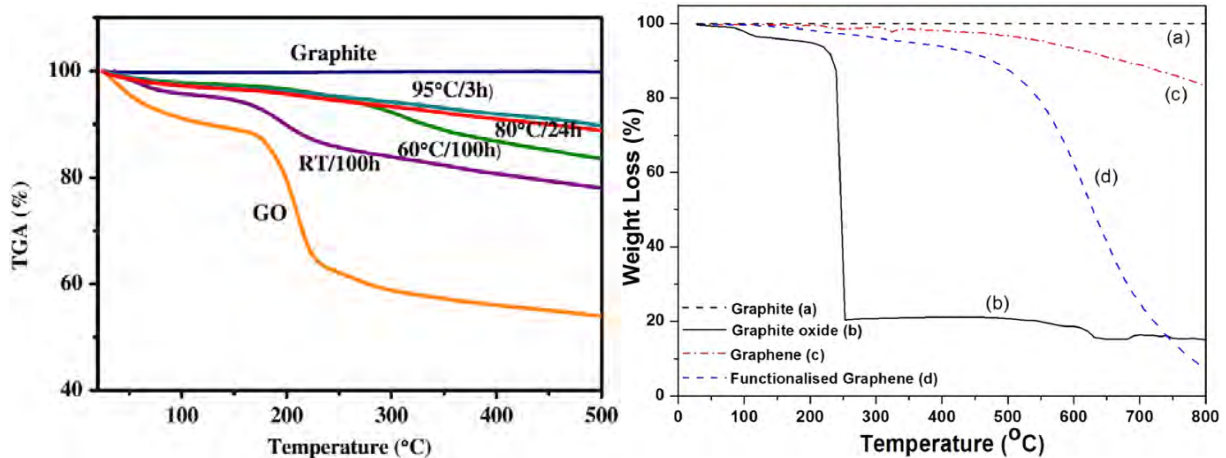
## Caracterización del óxido de grafeno.

### Análisis termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico o TGA por sus siglas en inglés, es una técnica que mide la masa de una muestra en función de la temperatura. De las curvas obtenidas se puede obtener información acerca de la estabilidad térmica del material así como de su composición o descomposición. Esta técnica puede realizarse en atmósferas inertes, al vacío, a presiones

altas o incluso en atmósferas reactivas, también pueden programarse distintas velocidades de calentamiento [24].

En la figura 2.5 se muestran las curvas TGA reportadas para dos muestras de óxido de grafeno, grafeno y grafito analizadas en una atmósfera de N<sub>2</sub>. En ambas curvas de óxido de grafeno hay una disminución de masa cerca de los 100 °C debida a la pérdida de agua adsorbida. Un mayor porcentaje de agua perdida implica mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados [22]. Cerca de los 200 °C la masa disminuye rápidamente y se atribuye a la descomposición de los grupos funcionales oxigenados.



**Figura 2.5.** (a) TGA reportado por P. G. Ren et al. [23]. (b) TGA reportado por M. Naebe et al. [25].

### Espectroscopia infrarroja.

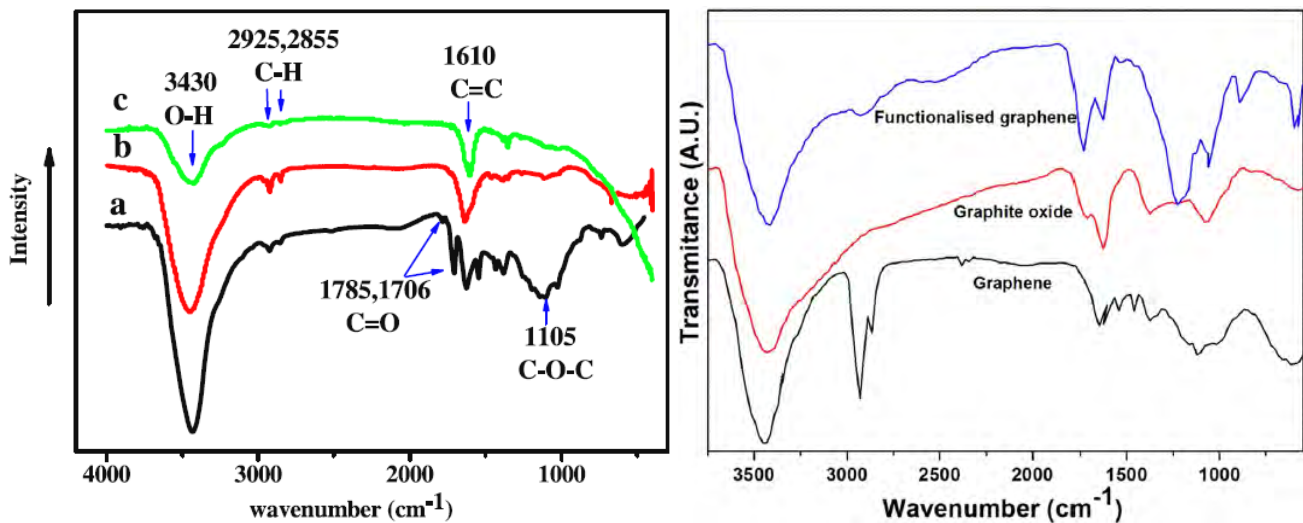
La espectroscopia infrarroja (IR) se divide en tres regiones de acuerdo a ciertos intervalos de número de onda expresados en cm<sup>-1</sup>, las regiones son IR cercano (12000 a 4000 cm<sup>-1</sup>), IR medio (4000 a 200 cm<sup>-1</sup>) e IR lejano (200 a 10 cm<sup>-1</sup>). Esta espectroscopia se basa en el hecho de que cada material, e incluso los grupos químicos que forman al material, tienen frecuencias de vibración interna propias, lo que la vuelve una herramienta útil para determinar la presencia de grupos funcionales o enlaces de interés.

Cuando una muestra es irradiada con luz infrarroja, la muestra absorberá únicamente radiación correspondiente a las frecuencias de vibración del material irradiado, estas frecuencias son medidas por un equipo que grafica la luz absorbida en función de la frecuencia dando lugar a un espectro IR [24].

La figura 2.6 presenta dos espectros de infrarrojo para dos muestras distintas de óxido de grafeno y grafeno, la tabla 2.2 contiene valores aproximados de las bandas de absorción de grupos funcionales de interés.

**Tabla 2.2.** Bandas de absorción de distintos grupos funcionales

Grupo funcional	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H	3400
C-H	2900
C=O	1700
C=C aromático	1600
C-O (epóxido)	1200
C-O (alcóxido)	1050



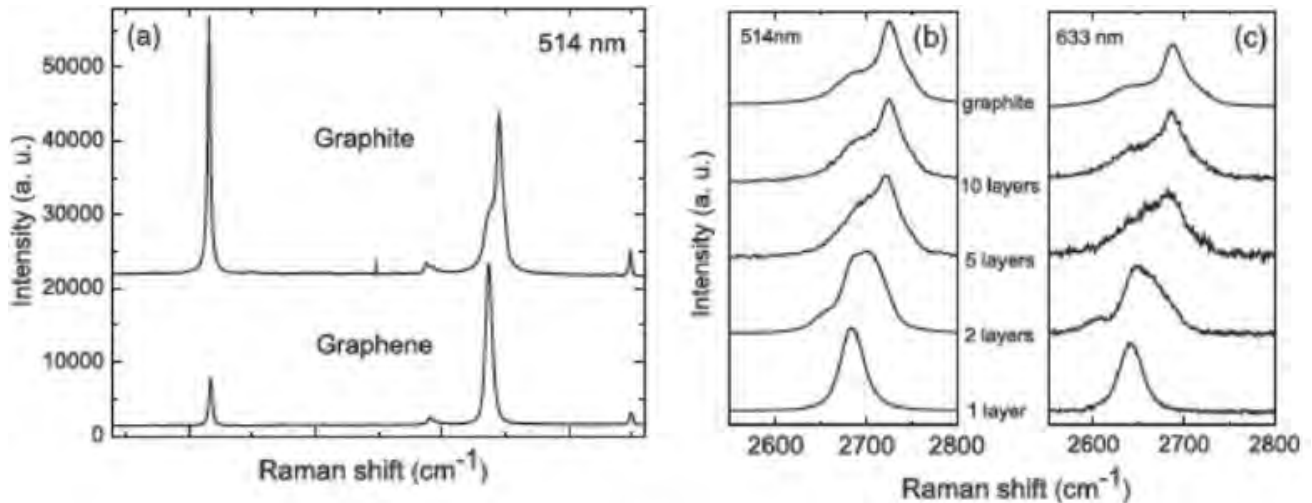
**Figura 2.6.** (a) espectro IR reportado por P. G. Ren et al. [23]. (b) espectro IR reportado por M. Naebe et al. [25].

### Espectroscopia Raman.

Cuando un haz intenso de luz monocromática irradia un material, la luz se dispersa en todas direcciones. La luz dispersada tiene la misma frecuencia que la luz irradiada ( $\nu_0$ ), este fenómeno es conocido como dispersión de Rayleigh, pero otro tipo de dispersión puede ocurrir simultáneamente y se conoce como efecto Raman. El efecto Raman ocurre en frecuencias por encima y por debajo de  $\nu_0$  en intensidades muy bajas. La diferencia entre las frecuencias de la luz incidente y la luz dispersada ( $\Delta\nu$ ) son iguales a la frecuencia vibracional del material analizado. Al igual que la espectroscopia IR, la espectroscopia Raman provee las frecuencias de vibración características de varios grupos químicos [24].

En un espectro Raman de grafeno u óxido de grafeno se presentan principalmente tres bandas, que son las bandas G, D y 2D. La banda G se ubica en  $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$  y está relacionada

con la hibridación  $sp^2$  de los átomos de carbono. La banda D tiene que ver con el desorden en las capas del material causado principalmente por la presencia de carbonos con hibridación  $sp^3$  y se presenta en  $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$ , esta banda no aparece en grafeno y grafito prístinos y se presenta con gran intensidad en grafeno funcionalizado (mayor intensidad implica mayor grado de funcionalización). Finalmente, la banda 2D, ubicada en  $\approx 2680 \text{ cm}^{-1}$ , también se relaciona con la hibridación  $sp^2$  de los carbonos y es sensible a la cantidad de capas que conforman al material, desplazándose hacia valores de número de onda más altos y ensanchándose al aumentar el número de capas (figura 2.7) [20].



**Figura 2.7.** (a) Espectros Raman para grafito y grafeno prístinos. (b)(c) Deformación de la banda 2D de acuerdo al número de capas de grafeno para dos espectros Raman medidos con láseres de distinta  $\lambda$  [20].

La banda G en grafito se muestra como una banda bien resuelta y de gran intensidad relativa, mientras que en el grafeno prístino, su intensidad es menor respecto a la banda 2D. La banda 2D en el grafito es de menor intensidad que la banda G y no se presenta como una banda bien resuelta, en el caso del grafeno ocurre lo contrario siendo esta banda la de mayor intensidad relativa. Las intensidades relativas de las bandas G y 2D sirven como criterio para determinar el número de capas de grafeno, se puede obtener el cociente de los valores de intensidad de las bandas ( $I_G/I_{2D}$ ) y, en general, cocientes más grandes implican mayor número de capas [3]. Esto ocurre debido a que el aumento en el número de capas aumenta la intensidad relativa de la banda G y disminuye la intensidad de la banda 2D (figura 2.8). Cuando se tienen más de cinco capas, la banda 2D ya no muestra una buena resolución y adopta una forma semejante a la que se presenta en el espectro del grafito (figura 2.8) [26].

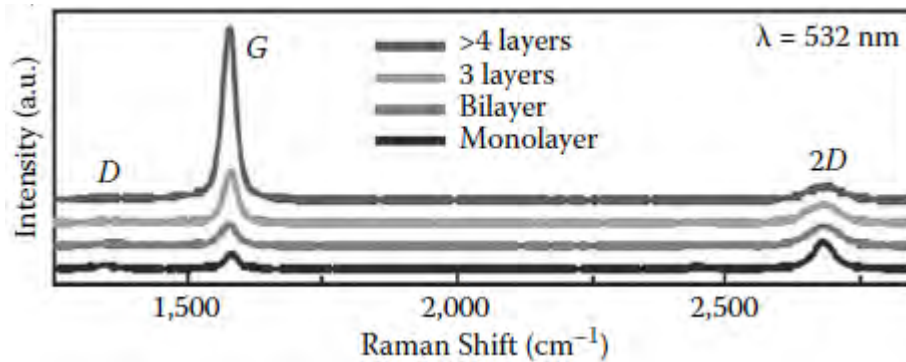
La banda G sufre un desplazamiento hacia valores de número de onda más pequeños al aumentar el número de capas de acuerdo a la expresión matemática:

$$\omega_G = 1581.6 + \frac{11}{1 + n^{1.6}} \quad [26]$$

Donde:

$\omega_G$  = número de onda donde se ubica la banda G

n = número de capas



**Figura 2.8.** Espectros de Raman para distintos números de capas.

### **Materiales híbridos de grafeno.**

En los últimos 10 años ha habido un gran interés en la investigación del grafeno debido a sus propiedades excepcionales. Pero la investigación no se ha detenido ahí, también se ha buscado combinar al grafeno con otros compuestos, incluyendo nanomateriales para crear nanoestructuras híbridas. Estos híbridos han expandido el alcance de las aplicaciones del grafeno ya que efectos sinérgicos podrían resultar de la interacción entre el grafeno y el material soportado en el grafeno.

Aunque los materiales híbridos de grafeno aún no han sido muy estudiados, han dado buenos resultados en las investigaciones para almacenamiento de energía, conversión de energía, catálisis y como sensores, entre otras aplicaciones. [4]

### **Capítulo 3. Propiedades eléctricas y magnéticas.**

Cuando se tienen átomos aislados, sus niveles energéticos electrónicos no interactúan, pero si estos átomos comienzan a acercarse, sus orbitales sufrirán un traslape. En el caso de un sólido, sus átomos están tan cerca entre sí y se encuentran en una cantidad tan grande que el traslape de sus orbitales forma una banda continua de niveles energéticos. Por cada nivel energético surge una banda energética permitida, es decir, donde pueden existir electrones. De manera análoga a la distancia que existe entre los niveles energéticos de un átomo, las bandas energéticas están separadas entre sí dando lugar a bandas prohibidas, también conocidas como brechas energéticas, que son regiones donde no puede haber electrones. Las bandas permitidas pueden estar vacías, semillenas o llenas de electrones.

Existe una energía máxima que los electrones, idealmente a una temperatura de 0 K, no pueden sobrepasar, esta energía se denomina energía de Fermi,  $E_F$ , y la banda energética llena de electrones que se encuentra debajo de ella se denomina banda de valencia, mientras que la banda superior es la banda de conducción. [27,28]

#### **Conductividad eléctrica.**

Una sustancia puede ser clasificada de acuerdo a su comportamiento eléctrico, el cual puede ser conductor, semiconductor o aislante.

Cuando una sustancia es expuesta a un campo eléctrico ( $E$ ), una corriente de cargas electrónicas fluye a través de la sustancia. La magnitud de la densidad de corriente eléctrica resultante ( $j$ ) se caracteriza por su resistividad eléctrica ( $\rho$ ) o su conductividad eléctrica ( $\sigma$ ).

$$\sigma = \frac{J}{E}; \sigma = \rho^{-1}$$

Para una muestra con longitud  $l$  y área transversal  $A$ , la resistividad eléctrica se relaciona con la resistencia eléctrica ( $R$ ) mediante la ecuación:

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

La mayoría de los elementos en la tabla periódica son metales y tienen resistividades eléctricas del orden de  $10^{-6}$  a  $10^{-8} \Omega m$ , siendo Ag, Cu, Au y Al los elementos que presentan menor resistividad eléctrica, es decir, son los mejores conductores eléctricos. Cuando los metales son enfriados cerca del cero absoluto, algunos se vuelven superconductores.

Para entender las propiedades eléctricas de los metales se recurre a la mecánica cuántica considerando el sistema a 0 K.

En ausencia de un campo eléctrico, los electrones ocupan estados cuánticos (orbitales) dentro de la banda de valencia y los estados cuánticos fuera ella están desocupados. Debido a que a 0 K los electrones están en un arreglo simétrico, su movimiento total promedio se considera cero.

Cuando se aplica un campo eléctrico, los electrones que ocupan estados cuánticos cercanos a la  $E_F$  se desplazan a los estados por encima de esta, por lo que se asume que el efecto neto del campo eléctrico altera el balance de estados ocupados y desocupados.

### *Dispersión.*

En este contexto, dispersión es cuando un electrón pasa de un estado cuántico a otro. Saber en qué estado se encuentra el electrón nos da información sobre el próximo estado que ocupará. La dispersión puede darse por interacciones fonón electrón o electrón impureza.

Dispersión fonón electrón: Cuando una red cristalina se ve afectada por un fonón (cuantización de las vibraciones en una red cristalina), la distancia entre átomos, y por lo tanto entre densidades electrónicas, se ve afectada. Esto puede causar que existan electrones que, durante este distanciamiento o acercamiento, encuentren estados más apropiados a su situación actual y sufran una transición.

Dispersión electrón impureza: Cuando un electrón encuentra una región con una impureza, dado a que esta impureza tiene una distribución de carga eléctrica distinta, puede ocurrir que esta distribución ocasione una transición de ese electrón a otro estado que le sea más apropiado dada su situación actual.

### *La resistividad eléctrica en función de la temperatura.*

Cuando un electrón sufre una dispersión fonón electrón, la red produce una diferencia de momento ( $\Delta p$ ) y una diferencia energías ( $\Delta E$ ) en el electrón. Pero la red sólo puede perder energía en cantidades cuantizadas, por lo que la amplitud de vibración de una onda de desplazamiento con frecuencia  $f$  debe reducirse para que la energía asociada a la onda pase de ser  $(n_{ph}+1/2)hf$  a  $(n_{ph}-1/2)hf$ , donde  $n_{ph}$  es el número de fonones con frecuencia  $f$ . Mientras más fonones existan, más fácil será este cambio en energía. Por lo tanto, a altas temperaturas, que es cuando hay más fonones asociados a cada modo vibracional de la red, es más fácil que los electrones se dispersen y que su tiempo de dispersión ( $\Delta t$ ) se reduzca.  $\Delta t$  es el tiempo que permanece un electrón en su estado cuántico antes de cambiar a otro estado cuántico.

El número promedio de fonones asociados a la onda de desplazamiento de frecuencia  $f$  está dado por el factor de ocupación de Bose Einstein que, a temperaturas tales que  $k_B T \gg hf$  se puede expresar como:

$$n_{ph} = \frac{k_B T}{hf}$$

Esto indica que, a altas temperaturas, el número de fonones en cualquier modo de vibración es proporcional a la temperatura absoluta.

### *Aislantes en campos eléctricos débiles.*

El término aislante es erróneo ya que implica que no hay un flujo de corriente eléctrica en presencia de un campo eléctrico, sí hay un flujo eléctrico pero en estos materiales es muy pequeño, cercano a cero pero no es cero. Así que cuando un aislante es expuesto a un campo eléctrico el flujo de electrones se considera despreciable y el efecto principal del

campo eléctrico es la polarización del material aislante. A esta polarización se le conoce como permitividad dieléctrica relativa ( $\epsilon$ ). Usualmente los aislantes, también conocidos como dieléctricos, tienen valores de  $\epsilon$  que varían entre 2 y 10, aunque hay materiales como el zirconato de estroncio que tienen  $\epsilon$  muy elevadas, lo que significa que un campo eléctrico externo tiene una enorme capacidad de distribuir carga eléctrica en el material.

#### *Aislantes en campos eléctricos fuertes.*

Como se mencionó anteriormente, los aislantes sí conducen electricidad, aunque su  $\sigma$  es muy baja.  $\sigma$  es dependiente de la pureza y la temperatura.

Si la magnitud del campo eléctrico usado para medir la  $\sigma$  de un aislante es muy alta, de pronto, la corriente eléctrica aumentará drásticamente destruyendo el material. A esto se le conoce como corto eléctrico y el valor del campo eléctrico al cual ocurre el corto es llamado fuerza dieléctrica.

Como ya se sabe, para que exista una conducción de electrones, estos deben encontrar un estado cuántico vacío. En los aislantes se requieren de energías de varios eV para que produzcan conducción eléctrica, aunque por probabilidad, este proceso se da espontáneamente sin la necesidad de aplicar tanta energía. La probabilidad es del orden de  $10^{-52}$ , esta probabilidad aumenta en aproximadamente cien por cada  $10^\circ\text{C}$  de aumento en la temperatura.

El corto eléctrico se da cuando los electrones crean una región que es más caliente que la temperatura de equilibrio. Si un portador de carga es creado y viaja cierta distancia entre la red, obtendrá energía del campo eléctrico, si esta energía se transforma en vibraciones del átomo en el cual el electrón reside ahora, esto se traduce en un aumento en la temperatura y se incrementa la probabilidad de formación de otro portador de carga, dando lugar a un efecto avalancha. Este proceso aumenta la temperatura rápidamente y es cuando se da el corto eléctrico provocando la destrucción del material.

#### *Semiconductores.*

Los semiconductores a temperatura ambiente tienen resistividades eléctricas del orden de  $1\ \Omega\text{m}$ . Al igual que los aislantes, la  $\sigma$  depende de la pureza y de la temperatura del material.  $\sigma$  aumenta cuando tiene impurezas y disminuye al disminuir la temperatura, al contrario que en el caso de metales.

Un semiconductor es básicamente un aislante, la diferencia radica en la magnitud de la brecha energética que divide a los estados de valencia con los de conducción. [28]

#### *Creación de portadores de carga.*

La excitación térmica de electrones en un estado más alto los vuelve vulnerables al proceso de conducción en presencia de un campo eléctrica. Cuando los electrones pasan a un estado superior, dejan un estado de menor energía desocupado, este estado es ocupado por otro electrón que, a la vez, deja otro estado de baja energía. Esto lleva a un estado de conducción



en niveles de baja energía y es distinto al debido simplemente por el movimiento de electrones.

Cuando un electrón está excitado pero no hay campo eléctrico externo, el electrón sigue siendo atraído por su átomo original. Después de un tiempo el electrón volverá a su estado de baja energía y su exceso de energía se transformará en un fotón o en un fonón. A este proceso se le llama recombinación de portadores.

En el equilibrio, a cierta temperatura se crean portadores de electrones y de huecos en un semiconductor, estos portadores forman gases cargados dentro del material. El número de portadores de electrones y de huecos es el mismo y su aumento es exponencial por lo que la cantidad de portadores aumenta rápidamente al aumentar la temperatura.

*Conductividad eléctrica en semiconductores.*

La razón a la cual los electrones hacen transiciones a estados de conducción es proporcional a  $e^{(\Delta E/kBT)}$  por lo que la densidad de los portadores de carga tiene una dependencia exponencial respecto a la temperatura.

*Efecto de las impurezas en la resistividad eléctrica de los semiconductores.*

Cuando una impureza se añade a la red cristalina reemplaza un átomo, los estados cuánticos en esa región de la red se alteran. Esta alteración puede provocar que sea más fácil crear portadores de huecos (impurezas tipo p) o de electrones (impurezas tipo n). Esto aumenta el número de portadores que habría en el material si este fuera puro. Los portadores creados a causa de impurezas son llamados portadores extrínsecos.

*Impurezas tipo n y tipo p.*

Si se tiene un semiconductor con  $n$  electrones de valencia y se coloca una impureza, un átomo con  $n+1$  electrones de valencia, el electrón que sobra requiere de mucho menos energía para pasar a un estado conductor que la energía requerida para hacer que un electrón en un estado de valencia pase a un estado conductor. Cada átomo de impureza aumenta la densidad de portadores de electrones, pero no de huecos.

De manera análoga, cuando se tiene una impureza de átomos con  $n-1$  electrones de valencia, lo que aumenta ahora es la densidad de portadores de huecos, pero no de electrones [29].

## **Magnetorresistencia.**

La magnetorresistencia (MR) es el cambio en la resistencia eléctrica de un material al exponerse a un campo magnético. Este efecto fue descubierto por Lord Kelvin al medir la resistencia eléctrica de hierro y níquel en presencia de un campo magnético. También notó que el cambio en la resistencia eléctrica dependía de la orientación del campo magnético respecto al paso de la corriente eléctrica, por lo que este fenómeno se denominó magnetorresistencia anisotrópica. El cambio en la resistencia eléctrica no sobrepasa el 10%.

En general, la MR se expresa en porcentaje mediante la ecuación:

$$\%MR = \frac{\Delta R}{R_0} \times 100 = \frac{R_H - R_0}{R_0} \times 100 [2]$$

Donde  $R_0$  es la resistencia, o resistividad, eléctrica del material en ausencia de campo magnético y  $\Delta R$  es la diferencia entre la resistencia eléctrica en presencia de campo magnético y la resistencia eléctrica en ausencia de campo magnético, aunque distintos autores utilizan otras expresiones parecidas.

En la década de los ochenta, los equipos de trabajo de Albert Fert y Peter Grünberg, de manera independiente, descubrieron materiales con un gran efecto magnetorresistor, ahora conocida como magnetorresistencia gigante o GMR por sus siglas en inglés. Estos compuestos, en general, están formados por multicapas de unos cuantos átomos de grosor. Los sistemas estudiados por Fert y Grünberg fueron  $(\text{Fe/Cr})_n$  y  $\text{Fe/Cr/Fe}$ , respectivamente. [30]

Existe otro tipo de MR, la magnetorresistencia colosal o CMR por sus siglas en inglés, este efecto es de mayor magnitud que la GMR y, aunque la CMR parece ser útil para el desarrollo tecnológico, cuenta con la desventaja de que ocurre a campos magnéticos del orden de 7 T [30]. Como ya se explicó anteriormente, se cree que el “doble intercambio” podría ser el origen de la CMR.

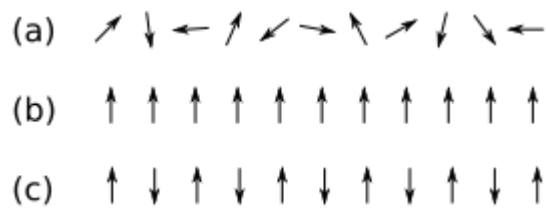
## **Magnetismo.**

Un campo magnético es un volumen en el espacio donde hay un gradiente de energía que produce una fuerza que puede ser detectada por la aceleración de una carga eléctrica, por el torque en un dipolo magnético o por la reorientación de espines en ciertos tipos de átomos. Un campo magnético se produce cuando hay una carga eléctrica en movimiento, esto puede ser debido a una corriente eléctrica fluyendo en un conductor eléctrico o por un imán permanente. En estos últimos no hay una corriente eléctrica como tal, el campo magnético se produce por los espines de los electrones del imán ocasionando, además del campo magnético, una magnetización dentro del mismo imán. [31]

El magnetismo de un material se manifiesta como una característica repulsiva o atractiva y es resultado de la interacción de los dipolos magnéticos de sus átomos con un campo magnético aplicado. Este campo alinea los dipolos magnéticos de los átomos según su dirección, esta alineación puede ser medida de acuerdo al momento magnético total por unidad de volumen o masa del material y su magnitud es llamada magnetización. El momento magnético total es la suma vectorial de todos los momentos magnéticos individuales. [32]

## **Materiales magnéticos.**

Los diferentes tipos de materiales se pueden clasificar de acuerdo a su susceptibilidad magnética ( $\chi$ ), existen varios tipos que pueden ser: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos, entre otros (figura 3.1).



**Figura 3.1.** Ejemplificación de los momentos magnéticos para materiales a) diamagnéticos y paramagnéticos en ausencia de un campo magnético, b) ferromagnéticos y c) antiferromagnéticos.

El diamagnetismo ocurre cuando, en un material, un campo magnético externo induce un momento magnético que se le opone. La susceptibilidad magnética resultante es negativa y del orden de  $10^{-5}$ . Existe una pequeña componente diamagnética en todos los materiales.

En los materiales paramagnéticos existen momentos magnéticos debido a electrones no apareados, pero estos momentos magnéticos están orientados aleatoriamente. Al aplicar un campo magnético externo los momentos magnéticos se alinean de forma paralela al campo, la  $\chi$  es positiva y del orden de  $10^{-5}$ .

En los ferromagnetos la magnetización es espontánea, incluso en ausencia de un campo magnético externo, ya que los momentos magnéticos están orientados en una sola dirección. Presentan  $\chi$  positivas mayores a  $1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  con valores de hasta  $10,000 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  y pueden clasificarse en ferromagnetos suaves y duros.

Existe una variante del ferromagnetismo, el antiferromagnetismo, que ocurre cuando los espines de un material están alineados de forma antiparalela. Los espines pueden estar arreglados de distintas formas y cada arreglo da un tipo distinto de antiferromagneto. [31,33]

### Histéresis magnética

Los dominios magnéticos son regiones en un material en el que todos los momentos magnéticos dentro de un mismo dominio se encuentran alineados. En ausencia de un campo magnético, los distintos dominios tienen momentos magnéticos netos orientados aleatoriamente. Al aplicar un campo magnético, los momentos magnéticos de los distintos dominios se alinean en la misma dirección del campo, aunque la alineación es dependiente de la magnitud del campo magnético, un campo más fuerte produce una mayor magnetización del material. Existe una magnetización máxima específica para cada material y se conoce como "magnetización de saturación". Cuando se retira el campo magnético aplicado, muchos de los dominios conservan la orientación adquirida en presencia del campo, a este fenómeno se le conoce como "magnetización residual", el material actúa como un imán permanente. Para que los dominios magnéticos vuelvan a orientarse aleatoriamente, es necesario aplicar un campo magnético opuesto llamado "campo coercitivo" ( $H_c$ ), si este campo opuesto continúa aplicándose, los dominios se alinearán en dirección opuesta hasta llegar a una magnetización de saturación de misma magnitud pero de signo contrario a la primera magnetización de saturación descrita.

Al alternar el campo magnético, se obtiene un ciclo de histéresis magnética. Un ciclo de histéresis ocurre cuando al estimular un material que presenta cierto comportamiento en respuesta al estímulo conserva dicho comportamiento aun retirando el estímulo que lo causó. En el caso de un imán, el comportamiento se mantiene por la resistencia que oponen los dominios a perder su magnetización; cuando esta resistencia es muy grande, el material es considerado ferromagneto duro, y será suave si la resistencia es baja. [32]

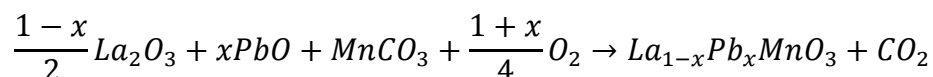
Para la obtención de ciclos de histéresis magnética se puede utilizar un magnetómetro de muestra vibrante, o VSM por sus siglas en inglés (vibrating simple magnetometer); este instrumento funciona de acuerdo a la ley de inducción magnética de Faraday, que postula que un campo magnético cambiante produce un campo eléctrico e inducirá una corriente eléctrica. Esta corriente, al ser medida, dará información sobre el comportamiento magnético de la muestra, ya que será directamente proporcional a la magnetización de la muestra.

## **Capítulo 4. Desarrollo experimental.**

La síntesis de los compuestos puede dividirse en dos partes, la síntesis de las disoluciones sólidas de  $La_{1-x}Pb_xMnO_3$  y su posterior acoplamiento con óxido de grafeno.

### **Síntesis de las manganitas.**

Las muestras de  $La_{1-x}Pb_xMnO_3$  fueron sintetizadas mediante el método de estado sólido utilizando  $La_2O_3$ ,  $PbO$  y  $MnCO_3$  como reactivos en cantidades estequiométricas de acuerdo a la reacción:



Dando a x los valores de 0.1, 0.25 y 0.5, se tienen distintas disoluciones sólidas que presentan las unidades fórmula presentadas en la tabla 4.1:

**Tabla 4.1.** Unidades fórmula de los tres compuestos.

Valor de x	0.1	0.25	0.5
Fórmula	$La_{0.9}Pb_{0.1}MnO_3$	$La_{0.75}Pb_{0.25}MnO_3$	$La_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$

La síntesis consistió en mezclar los reactivos en un mortero de ágata, utilizando acetona como medio de dispersión, hasta alcanzar su homogeneización. La mezcla fue trasladada a una nave de alúmina y se calentó hasta 900 °C en una mufla durante tres días. Concluidos los tres días, los polvos fueron molidos con el mortero de ágata y calentados en la mufla una vez más a la misma temperatura durante un día, después del cual se repitió el mismo proceso. El resultado final del proceso de síntesis fue la obtención de sólidos negros.

### **Caracterización estructural de las muestras.**

Para caracterizar estructuralmente las muestras se hizo un análisis de difracción de rayos X, ya que esta técnica no sólo sirve para determinar la estructura cristalina, sino también como un análisis preliminar para saber si el tratamiento térmico fue suficiente y las muestras son suficientemente puras para continuar con los análisis posteriores. En caso de presentar impurezas, las muestras deben ser sometidas nuevamente al tratamiento térmico.

Los difractogramas se obtuvieron con un difractómetro Bruker D8-Advance con un tubo de radiación  $Cu-K_\alpha$  ( $\lambda=1.541874 \text{ \AA}$ ) con filtro de níquel, la velocidad de barrido fue de 0.025 °/s y se obtuvieron reflexiones en el intervalo de 5° a 100°.

Los difractogramas fueron comparados con los difractogramas contenidos en la base de datos "Crystallography Open Database-Inorganics Reference Database" del 2013 acoplados al software "Match! Phase Identification from Powder Diffraction – Version 2". Aunque la base de datos sólo contenía difractogramas de la manganita de lantano sin plomo, había una gran similitud con los obtenidos experimentalmente, ya que mostraban las mismas difracciones y

posiciones de Bragg. Los difractogramas experimentales presentaban algunas difracciones que no coincidían con los de la manganita de lantano ni con los reactivos utilizados, por lo que se atribuyeron a otra fase presente.

Posteriormente, los difractogramas experimentales fueron refinados mediante el método de Rietveld utilizando el software “FullProf”. [34]

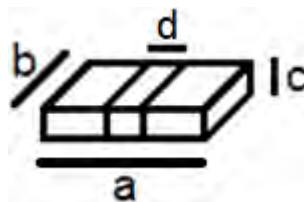
### Caracterización eléctrica y magnética.

Para la caracterización eléctrica de las muestras, se hicieron pastillas con la ayuda de una empastilladora de acero aplicando una presión de 9 GPa. Las pastillas obtenidas son de forma cilíndrica con un diámetro de 13 mm y un espesor variable de acuerdo a la cantidad de muestra colocada, pero cercano a 2 mm. Debido a que lo que se espera medir es la resistividad eléctrica de las muestras, las pastillas deben ser paralelepípedos regulares, por lo que fueron cortadas con una navaja de acero. A pesar de la alta presión a la que fueron sometidas las muestras, las pastillas se quebraban fácilmente al momento de intentar cortarlas, por lo que se hicieron nuevas pastillas y se sinterizaron a 800 °C. Las pastillas sinterizadas fueron mecánicamente más resistentes y fue posible darles la forma requerida. Las dimensiones de cada pastilla se presentan en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Dimensiones de las muestras.

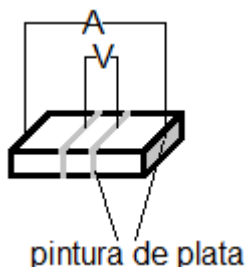
Muestra	b (mm)	c (mm)	d (mm)
$\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$	5.5	1.4	1.9
$\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$	7.3	1.4	1.7
$\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$	6.1	1.2	1.7

Para medir la resistencia eléctrica de la muestra en función de la temperatura, se usó la técnica de cuatro puntas que consiste en adherir cuatro alambres de cobre a cada muestra en cuatro puntos específicos. Dos alambres se colocan de forma paralela en la cara formada por los lados *ab* dejando una pequeña separación *d* entre ellos, mientras que los dos restantes se colocan en las caras definidas por los lados *bc* de la pastilla quedando los cuatro alambres de forma paralela (figura 4.1). Para adherir correctamente los alambres y evitar que se desprendan, los alambres son adheridos con una pintura de plata coloidal que contiene metil isobutil cetona como medio dispersante. Además de adherir los alambres situados en el centro de la muestra con la pintura de plata, se pintan dos líneas paralelas que rodeen la pastilla.



**Figura 4.1.** Esquema de las muestras.

En los alambres colocados en las caras de los extremos es por donde circula la corriente eléctrica que se aplica, mientras que con los alambres del centro se mide la diferencia de potencial generado (figura 4.2).



**Figura 4.2.** Esquema del circuito eléctrico que forman las muestras.

Las mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura se realizaron en un intervalo de 310 a 30 K en dos modalidades, una en ausencia de campo magnético aplicado y otra en presencia de un campo magnético de 40 mT; Este campo magnético fue medido con un Gaussímetro modelo GM1HS-DC marca Alpha Lab. El campo magnético aplicado se consiguió a través de dos imanes de neodimio, procurando que las líneas de campo de los imanes se encuentren en posición paralela respecto al paso de la corriente eléctrica. También se realizan mediciones con las líneas de campo en posición transversal. Estas mediciones tienen la finalidad de observar el efecto magnetorresistivo de las muestras.

La caracterización magnética se realizó con un magnetómetro de muestra vibrante o VSM por sus siglas en ingles.

### **Acoplamiento a óxido de grafeno.**

El óxido de grafeno fue caracterizado mediante espectroscopia infrarroja con un equipo "Spectrum 400" en el intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ; espectroscopia Raman con un espectrómetro Raman dispersivo "Nicolet Almega XR" con un láser de longitud de onda de 532 nm a 25% de intensidad y a través de un análisis termogravimétrico con un equipo "Q500" en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 10°/min en el intervalo de temperatura de 30 a 800 °C.

Para el acoplamiento de las muestras de  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  al óxido de grafeno (OG), el primer paso es activar el óxido de grafeno.

Para activar el OG, se agregó a una disolución de NaOH 1.5 M y se dejó en agitación durante una semana. Se consideró una relación de 1.5 gramos de OG por cada gramo de manganita a acoplar. Terminado el tiempo, la manganita se agregó a la mezcla resultante y se dejó en agitación durante cuatro días.

Finalmente, se filtró al vacío la mezcla con ayuda de papel filtro, en el cual quedó depositado el producto que, cabe mencionar, presentó la misma consistencia que el óxido de grafeno.

El papel filtro, junto con el producto, fue colocado en una mufla a 100 °C durante un día para eliminar la humedad.

Los productos obtenidos fueron sometidos a los mismos tratamientos y se realizaron los mismos análisis de caracterización eléctrica y magnética descritos anteriormente. La tabla 4.3, de manera análoga a la tabla 4.2, muestra las medidas de las pastillas utilizadas para la caracterización eléctrica.

**Tabla 4.3.** Dimensiones de las muestras después del acoplamiento.

Muestra	b (mm)	c (mm)	d (mm)
$\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$	9.8	1.4	2.8
$\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$	9.5	1.1	2.9
$\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$	9.2	1.2	2



## **Capítulo 5. Resultados y discusión.**

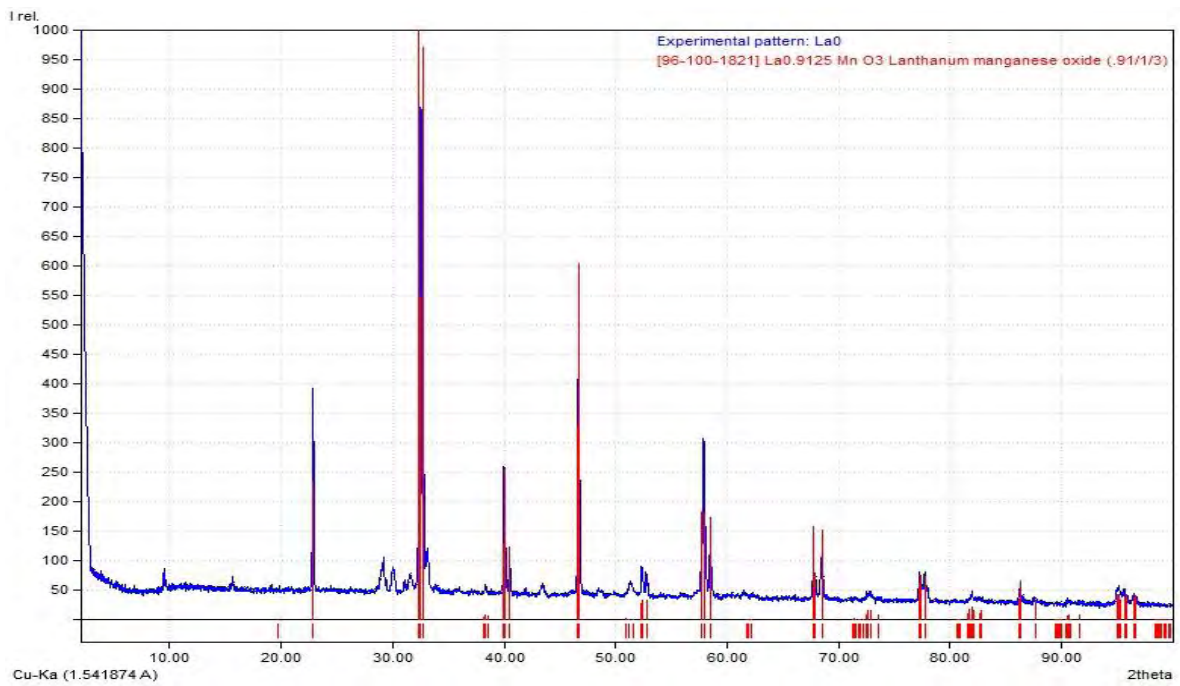
Los resultados se muestran en cuatro partes principales.

- a) Caracterización estructural de las manganitas: Se muestran los difractogramas obtenidos de las manganitas y el refinamiento por el método Rietveld de los mismos.
- b) Caracterización del óxido de grafeno: Se presentan los resultados de las técnicas con las que se caracterizó al óxido de grafeno.
- c) Caracterización eléctrica y magnética: Se hace una comparación entre las propiedades medidas en las manganitas antes y después del acoplamiento.

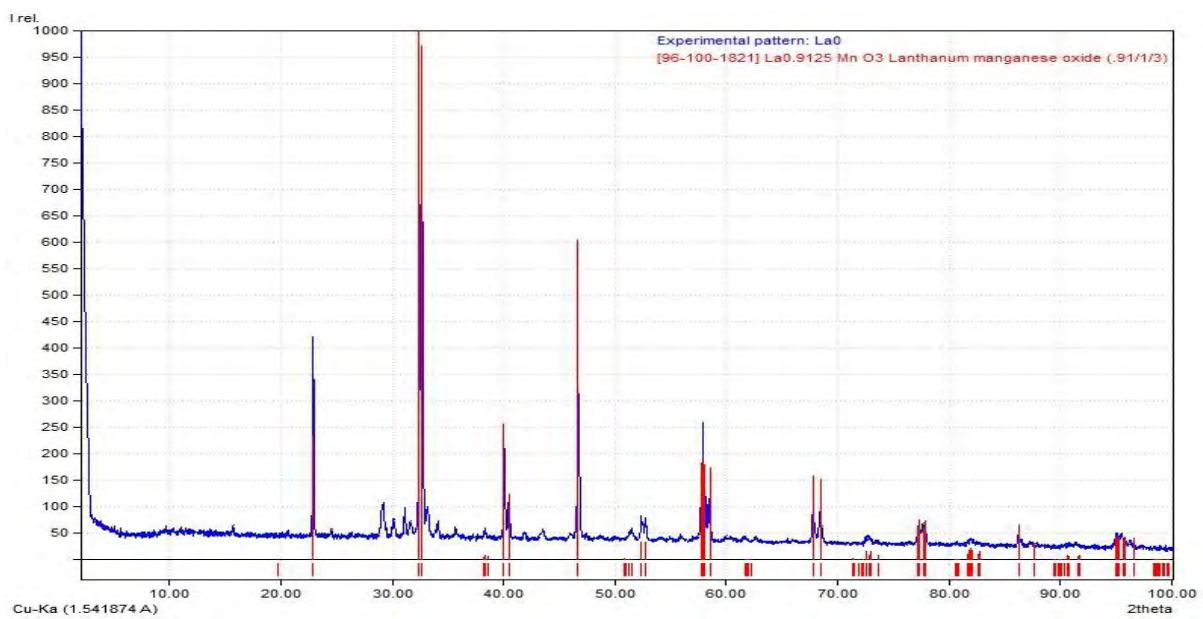
### **a) Caracterización estructural de las manganitas.**

La síntesis de las manganitas se llevó a cabo mediante el método de estado sólido. Se sintetizaron tres disoluciones sólidas asignando a  $x$  los valores 0.1, 0.25 y 0.5. Las muestras fueron sintetizadas sin empastillar los reactivos, esto la finalidad de obtener el mínimo tamaño de partícula posible mediante este método y así facilitar el posterior acoplamiento a óxido de grafeno. La molienda y el tratamiento térmico se repitieron hasta que se observó que los patrones de difracción se mantuvieron sin cambios.

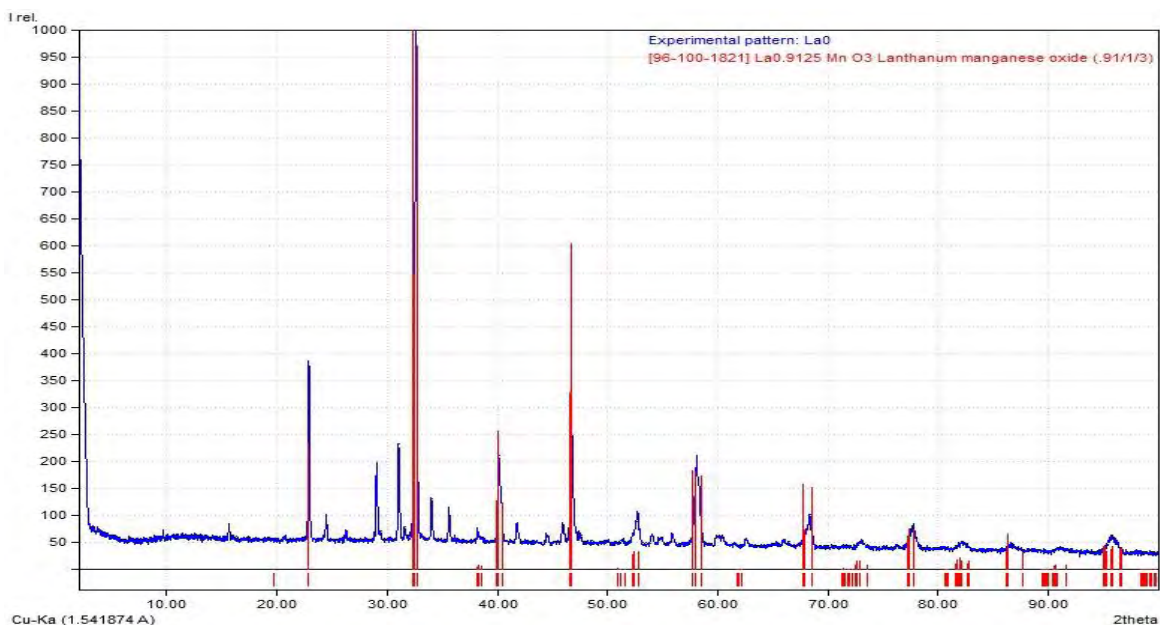
En las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 se presentan los difractogramas obtenidos experimentalmente y se hace una comparación cualitativa con un patrón contenido en la base de datos del software "Match! Version 2". Dado a que en la base de datos disponible no se encontró ningún patrón de manganitas de lantano dopadas con plomo, el patrón elegido fue el del compuesto  $\text{La}_{0.915}\text{MnO}_3$  puesto que era el que más se asemejaba a los patrones experimentales.



**Figura 5.1.** Difractograma de La<sub>0.9</sub>Pb<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> experimental (azul) y reportado (rojo).



**Figura 5.2.** Difractograma de La<sub>0.75</sub>Pb<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> experimental (azul) y reportado (rojo).

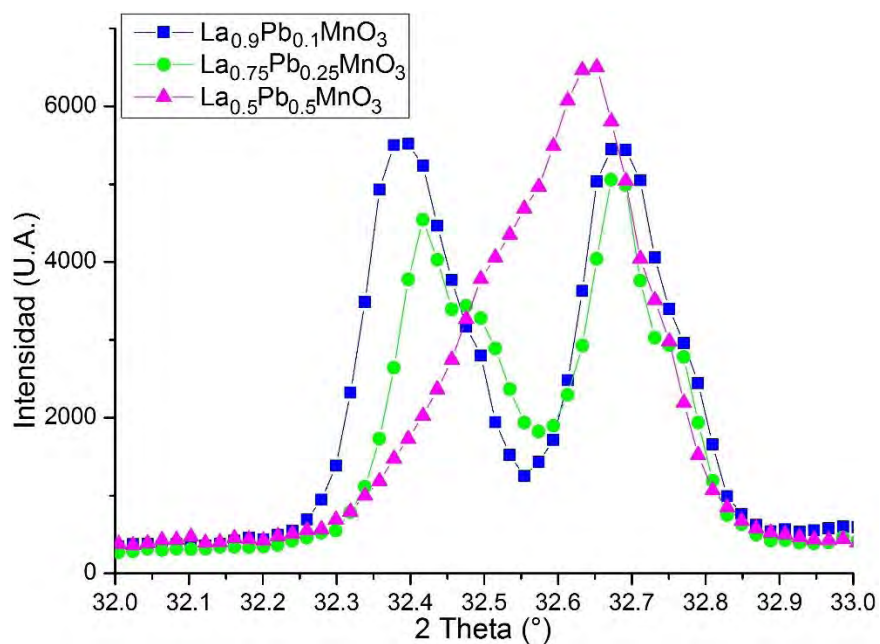


**Figura 5.3.** Difractograma de  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  experimental (azul) y reportado (rojo).

Se puede observar en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 que, en ambos lados de la difracción de mayor intensidad ( $\approx 33^\circ$ ), se presentan difracciones de intensidad considerable, así como otras de menor intensidad en el resto del difractograma que no tienen asignada una difracción de Bragg; pero se mantienen presentes en los tres difractogramas, presentándose con mayor intensidad en el compuesto con mayor cantidad de plomo. Estas difracciones pueden deberse a impurezas presentes en los reactivos o a la formación de una segunda fase.

En la figura 5.4 se muestra una comparación entre la difracción de mayor intensidad de los tres difractogramas experimentales y se observa que para los compuestos  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$  en realidad se presentan dos difracciones. La difracción ubicada en  $\approx 32.7^\circ$  parece mantenerse fija en ambos difractogramas, mientras que en la otra reflexión, hay un desplazamiento a la derecha por parte del compuesto  $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$ . Recordando la expresión matemática de la ley de Bragg, un desplazamiento hacia mayores valores de  $2\theta$  se traduce en una disminución de la distancia interplanar, lo que implica que el tamaño de la celda se ve disminuido.

En la difracción que corresponde a  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  se presenta una sola difracción que podría ser resultado de un ensanchamiento de las difracciones presentes en los difractogramas de los otros dos compuestos provocando un traslape de señales. El ensanchamiento pudo originarse debido a la pérdida de cristalinidad de la manganita, posiblemente por tratarse del compuesto con mayor cantidad de dopante.



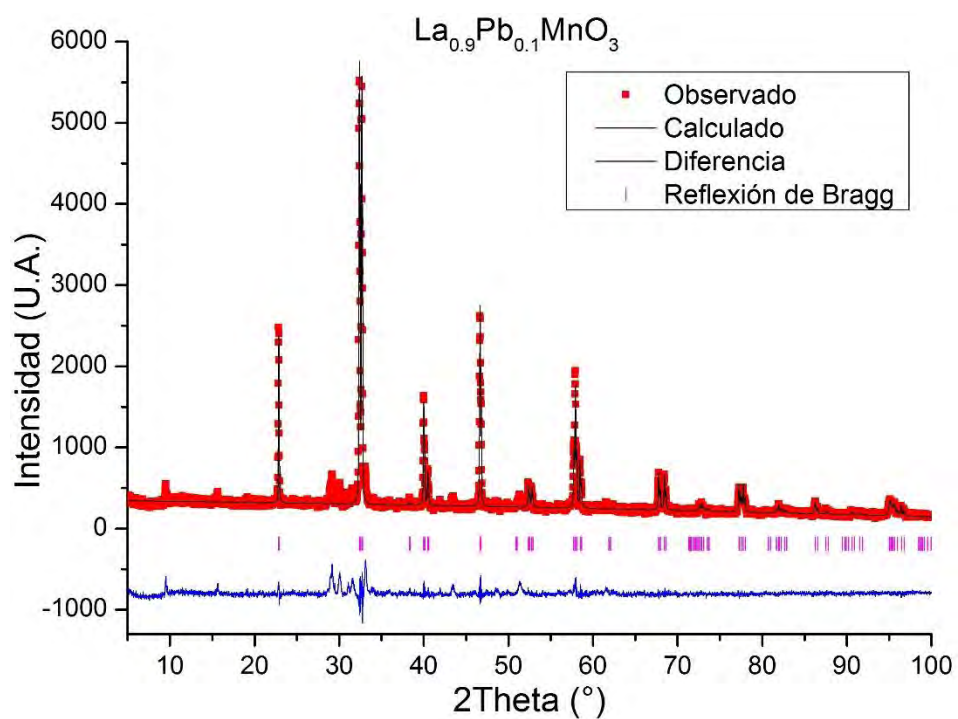
**Figura 5.4.** Comparación de las reflexiones de mayor intensidad de los tres difractogramas.

### Refinamiento Rietveld.

En los difractogramas obtenidos mediante el refinamiento se muestra el patrón observado, o experimental, en color negro, el patrón calculado en color rojo y la diferencia entre ambos en color azul. Para el refinamiento, se utilizaron los parámetros cristalográficos y de red reportados por Venkataiah et al. [10] para el compuesto  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Los parámetros de red empleados fueron  $a=5.5178 \text{ \AA}$ ,  $c=13.3713 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ ; el grupo espacial utilizado fue el R-3c (167) en un sistema cristalino hexagonal. Los parámetros cristalográficos se muestran en la tabla 5.1.

**Tabla 5.1.** Datos cristalográficos empleados para el refinamiento Rietveld.

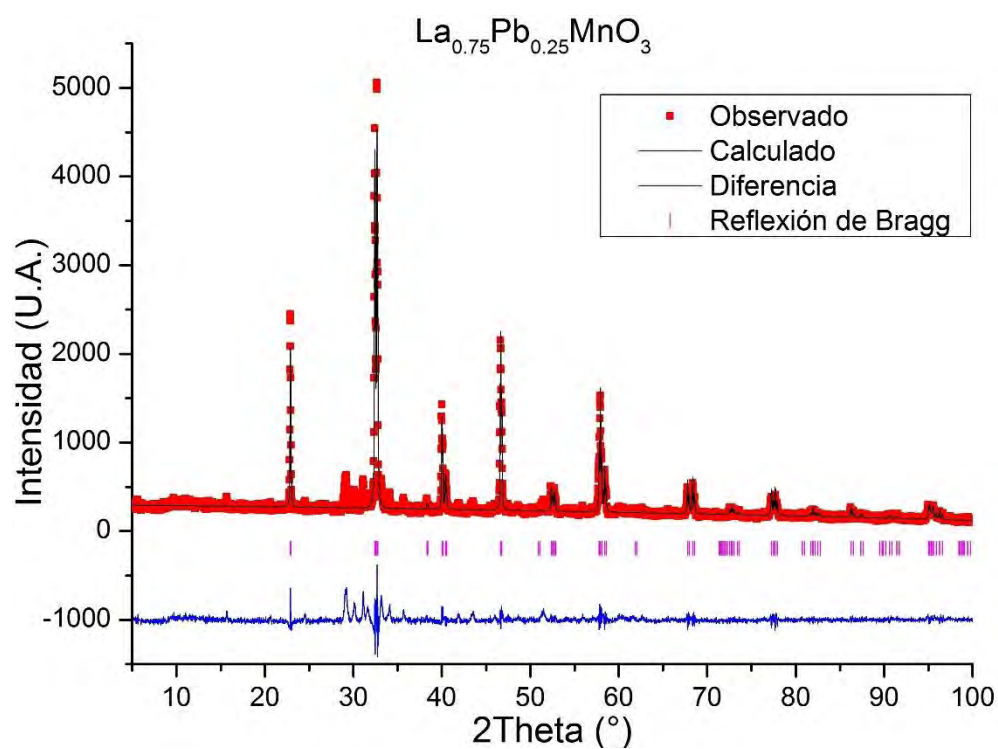
Átomo	x/a	y/b	z/c	Ocupación	Sitio de Wyckoff
La	0	0	0.75	0.125	6a
Pb	0	0	0.75	0.0416	6a
Mn	0	0	0	0.1666	6b
O	0.4651	0.4651	0.25	0.5208	18e



**Figura 5.5.** Patrón de refinamiento de  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ .

**Tabla 5.2.** Parámetros obtenidos del refinamiento de  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ .

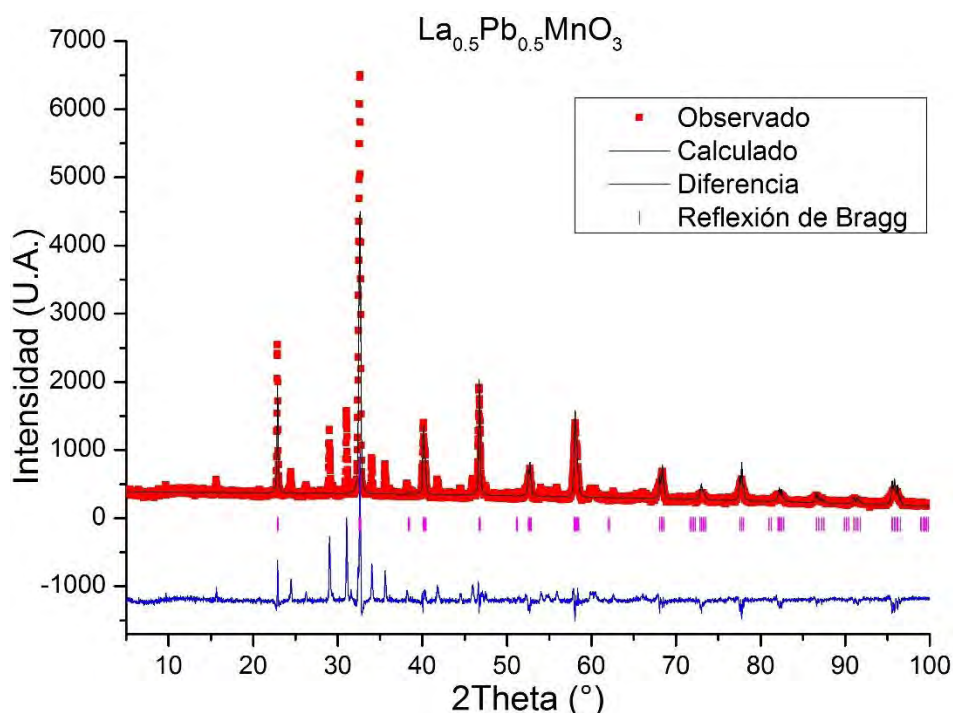
$\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$	
$R_p$	45.8%
$R_{wp}$	31%
$R_e$	16.73%
$\chi^2$	3.42
a	$5.5278 \pm 0.0001 \text{ \AA}$
c	$13.3639 \pm 0.00029 \text{ \AA}$
Vol.	$408.3549 \text{ \AA}^3$



**Figura 5.6.** Patrón de refinamiento de  $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$ .

**Tabla 5.3.** Parámetros obtenidos del refinamiento de  $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$ .

$\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$	
$R_p$	59.6%
$R_{wp}$	41.1%
$R_e$	18.2%
$\chi^2$	5.11
a	$5.5309 \pm 0.00011 \text{ \AA}$
c	$13.393 \pm 0.00031 \text{ \AA}$
Vol.	$409.7033 \text{ \AA}^3$



**Figura 5.7.** Patrón de refinamiento de  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ .

**Tabla 5.4.** Parámetros obtenidos del refinamiento de  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ .

$\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$	
$R_p$	68.5%
$R_{wp}$	48.5%
$R_e$	16.69%
$\chi^2$	8.45
$a$	$5.5063 \pm 0.00019 \text{ \AA}$
$c$	$13.4024 \pm 0.00057 \text{ \AA}$
Vol.	$406.3519 \text{ \AA}^3$

Los resultados obtenidos de  $R_p$ ,  $R_{wp}$  y  $R_e$  de los tres refinamientos (tablas 5.2, 5.3 y 5.4) no son tan buenos, esto implica que el programa no modeló correctamente los patrones de difracción. Observando la diferencia entre el patrón observado y el calculado (patrón azul) de los refinamientos (figuras 5.5, 5.6 y 5.7) se puede inferir que se debe a la segunda fase presente que el programa no pudo modelar. Se intentó identificar la segunda fase observando los difractogramas de los posibles óxidos formados y de los reactivos pero lamentablemente no fue posible ya que probablemente exista más de una fase secundaria. Sería necesario realizar un análisis elemental para determinar exactamente de qué fase, o fases, se trata.

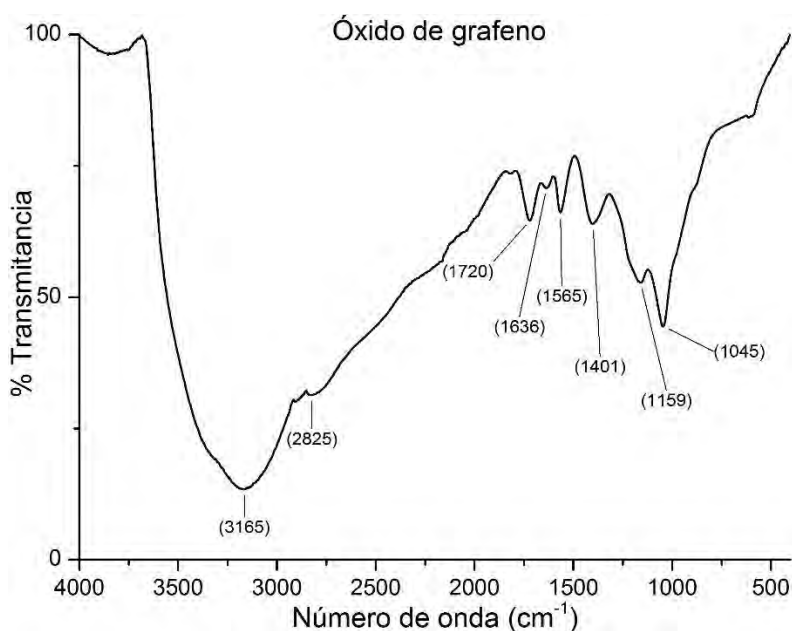
Los parámetros de red obtenidos para  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  parecen indicar que la celda se alarga respecto al parámetro  $c$ . Para confirmar esta afirmación se requeriría de un estudio más a fondo sobre la estructura cristalina del compuesto para poder determinar si los valores de  $b$

y de los tres ángulos se conservan ya que de no ser así, podría ser indicio de que el sistema cristalino se transforma en otro sistema al aumentar la cantidad de plomo.

### b) Caracterización del óxido de grafeno.

Para la caracterización del óxido de grafeno se hicieron análisis de espectroscopia infrarroja, espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico y la medición de la resistividad eléctrica en función de la temperatura.

El espectro de infrarrojo (figura 5.8) se obtuvo con la finalidad de determinar cualitativamente la funcionalización del óxido de grafeno, identificando los grupos oxigenados mediante los cuales se espera que se lleve a cabo el acoplamiento.



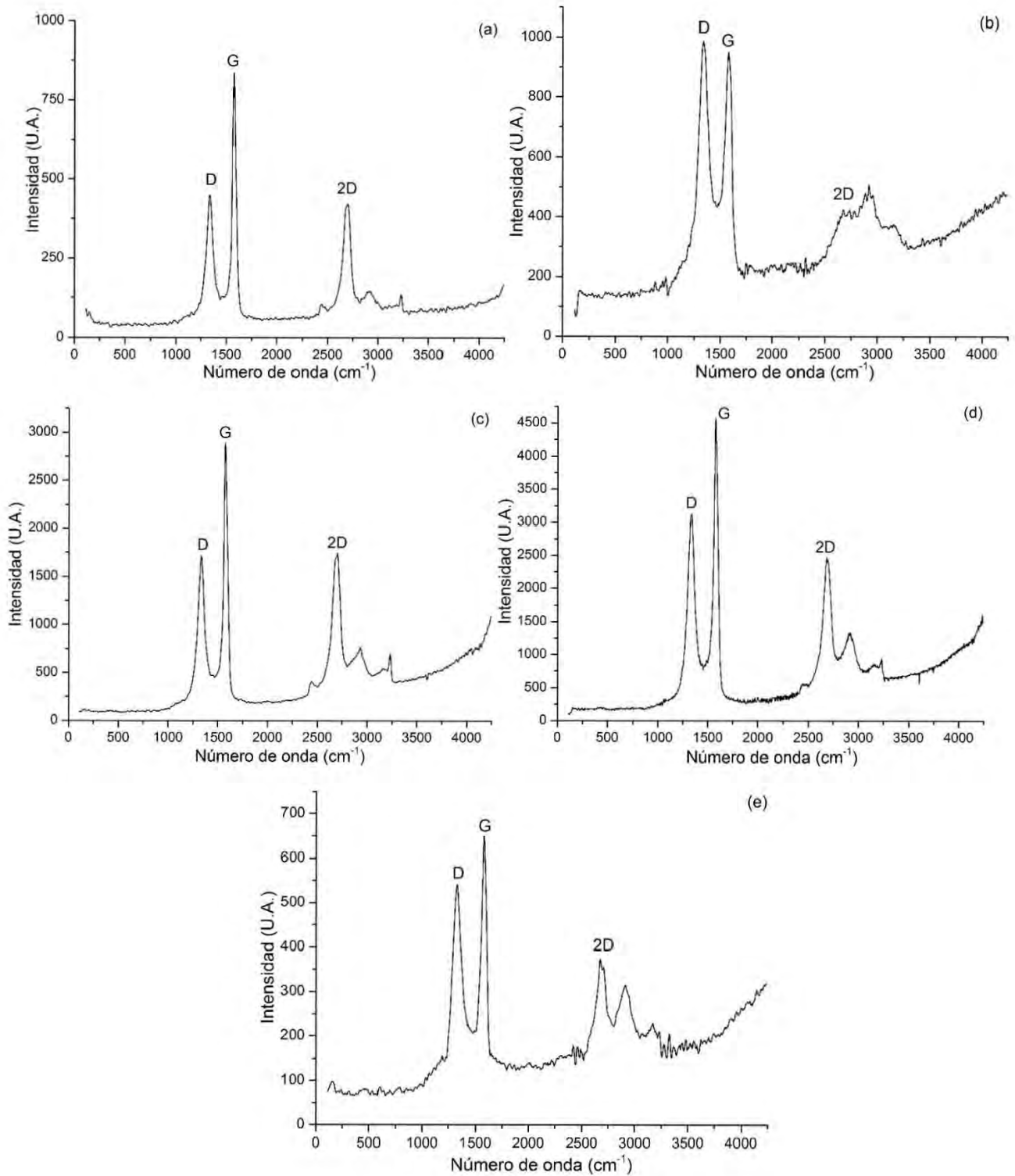
**Figura 5.8.** Espectro de IR del óxido de grafeno.

En el espectro se presentan las bandas de absorción atribuibles a los grupos hidroxilo ( $3165\text{ cm}^{-1}$ ), carbonilo ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ), epóxido ( $1159\text{ cm}^{-1}$ ) y alcóxido ( $1045$ ). También se observa una banda a  $2825\text{ cm}^{-1}$  que implica la presencia del grupo aldehído, una segunda banda en aproximadamente  $2750\text{ cm}^{-1}$  podría confirmarlo pero su intensidad suele ser muy baja, por lo que podría estar oculta. La presencia del grupo aldehído es indicio de una oxidación incompleta al momento de sintetizar el óxido de grafeno, de lo contrario, estos grupos se habrían oxidado hasta formar grupos ácido carboxílico. Otra banda presente en el espectro, y que es de gran importancia, es la banda en  $1636\text{ cm}^{-1}$ , indica la presencia de dobles ligaduras C=C, enlaces sin los cuales la muestra dejaría de ser conductora eléctrica.

La caracterización mediante espectroscopia Raman tiene la finalidad de determinar cualitativamente el número de capas presentes en el óxido de grafeno, ya que las propiedades del mismo varían de acuerdo al número de capas. También sirve como un



complemento a la información proporcionada por la espectroscopia infrarroja, ya que el IR sólo indica qué grupos funcionales están presentes pero no indica qué tan funcionalizada se encuentra la muestra, mientras que la espectroscopia Raman puede determinarlo cualitativamente.



**Figura 5.9.** Espectros Raman del óxido de grafeno.

**Tabla 5.5.** Valores de número de onda ( $\tilde{\nu}$ ) e intensidad de las bandas D, G y 2D de los espectros Raman.

Espectro	Banda D		Banda G		Banda 2D		$I_G/I_{2D}$	$I_D/I_G$
	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Intensidad	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Intensidad	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Intensidad		
a	1334.71	457.54	1571.91	883.72	2705.85	429.02	2.059	0.518
b	1344.35	991.02	1573.84	949.27	2738.64	436.91	2.173	1.044
c	1332.78	1714.1	1571.91	2995.59	2705.85	1761.77	1.700	0.572
d	1338.57	3124.95	1573.84	4574.83	2684.64	2473.61	1.849	0.683
e	1330.85	559.97	1577.7	654.88	2675.0	389.97	1.679	0.855

Se obtuvieron distintos espectros de una misma muestra del óxido de grafeno y se encontró que todos son un poco distintos entre sí (figura 5.9), lo que implica que no hay homogeneidad en el número de capas ni en el grado de funcionalización del óxido de grafeno utilizado.

De acuerdo a los cocientes obtenidos de las intensidades de las bandas G y 2D, el orden de los espectros obtenidos de menor a mayor número de capas es  $e < c < d < a < b$ . Lamentablemente, los espectros no pudieron ser medidos en un equipo calibrado, por lo que un análisis cuantitativo que determine el número de capas no es posible ya que las bandas podrían encontrarse desplazadas de su valor real; pero de acuerdo al criterio de desplazamiento de la banda G, el cual predice que esta banda se desplaza hacia valores de número de onda más pequeños al incrementarse el número de capas, el orden de menor a mayor número de capas es  $e < b = d < a = c$ . Ambos criterios concuerdan únicamente en que el espectro e) es el que muestra el menor número de capas.

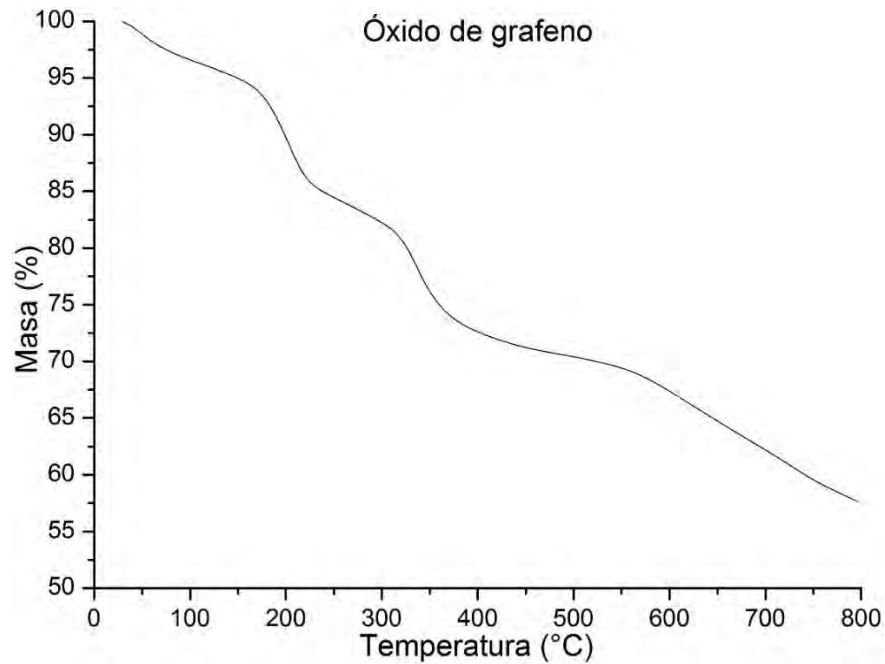
En cuanto a la banda D, utilizando como referencia las intensidades de la banda G y considerando que en grafeno prístino no debería existir esta banda y por lo tanto su intensidad debería ser 0, el cociente de sus intensidades podría ser indicio de qué tan funcionalizada está la muestra. El orden de los espectros de menor a mayor funcionalización sería:  $a < c < d < e < b$ .

El análisis termogravimétrico es otra herramienta que ayudará a determinar el grado de funcionalización del óxido de grafeno.

La figura 5.10 muestra la curva de TGA de una muestra de óxido de grafeno, en ella se puede observar una pérdida de  $\approx 5\%$  de masa debida a la humedad presente en la muestra. La pendiente observada a  $\approx 200\text{ }^\circ\text{C}$  es debida a la descomposición de grupos carboxílicos, la pérdida es de aproximadamente  $10\%$ . Las siguientes pérdidas de masa son atribuidas a los grupos funcionales restantes (grupos carbonílicos, hidroxilos, epóxidos), aunque en la literatura no se especifica en que intervalo de temperatura se sitúa cada grupo. Debido a que el TGA realizado se limita a los  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , no se puede decir con certeza la pérdida total de masa, pero es probable que esta no rebase el  $50\%$ . Se requeriría de un análisis a mayor temperatura para confirmar.

La pérdida de masa debida a grupos funcionales oxigenados es de aproximadamente  $40\%$ , solo un  $10\%$  se debe a la pérdida de grupos carboxílicos, el resto está dividido entre carbonilos, alcóxidos y epóxidos, asumiendo que todos estos grupos existen en cantidades iguales,  $20\%$  de la masa total perdida se podría atribuir a estos dos últimos. Durante la activación con hidróxido de sodio, se espera que los grupos epóxido reaccionen formando

más grupos alcóxico que son más nucleofílicos que los grupos carboxilato, por lo que se espera que el acoplamiento a las manganitas se dé preferencialmente a través de los grupos alcóxico.



**Figura 5.10.** TGA del óxido de grafeno.

Las mediciones de resistividad eléctrica en función de la temperatura se realizaron con la finalidad de saber qué tan afectadas se verán las mediciones de resistividad eléctrica de las manganitas ya acopladas al OG, ya que la resistividad eléctrica propia del OG influirá.

La muestra de OG analizada presenta un comportamiento eléctrico semiconductor, y su resistividad varía poco en el intervalo de temperaturas estudiado (figura 5.11).

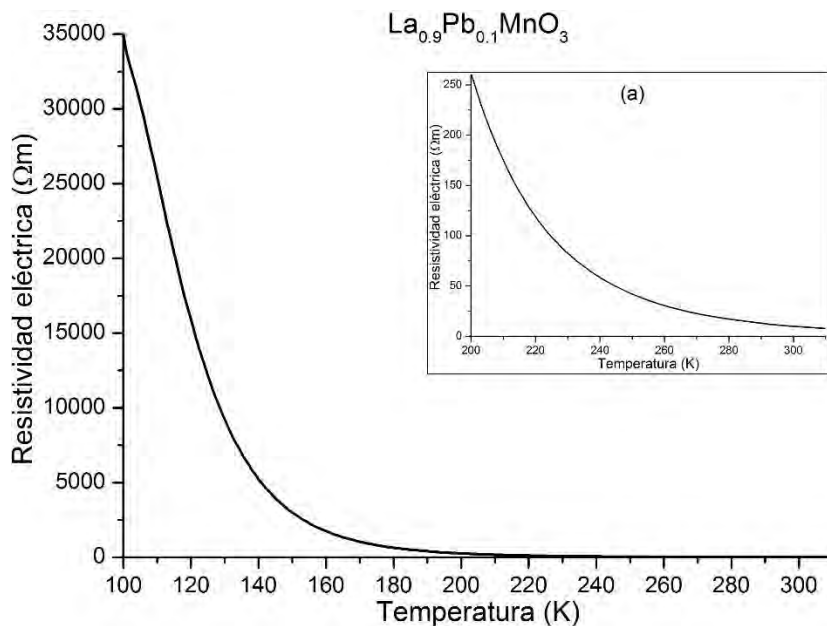


**Figura 5.11.** Resistividad en función de la temperatura para el óxido de grafeno.

**c) Caracterización eléctrica y magnética.**

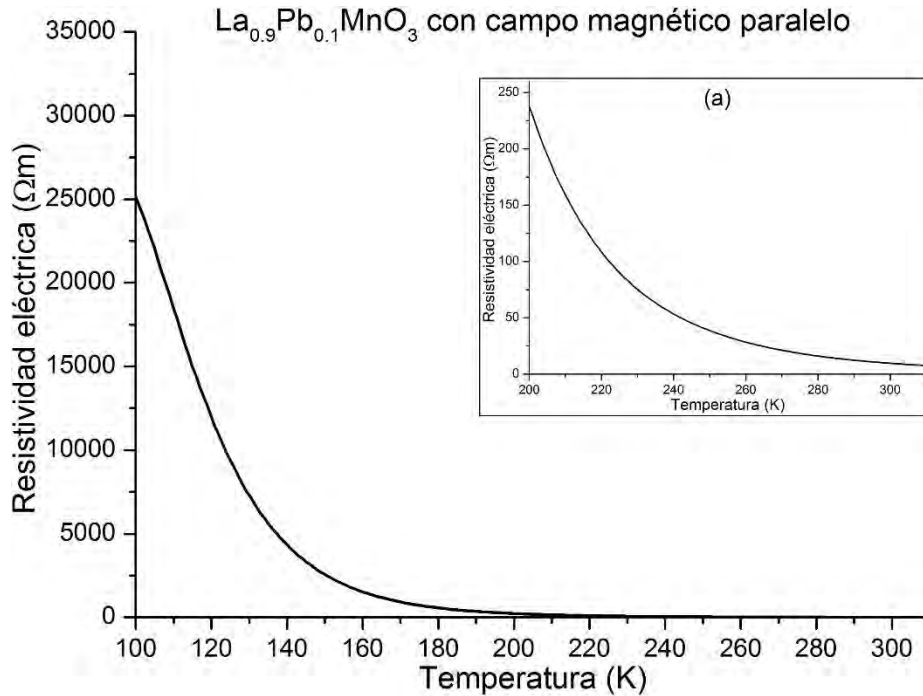
- Caracterización eléctrica de  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$

La figura 5.12 muestra que  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$  presenta un comportamiento semiconductor. Esta muestra fue analizada en el intervalo de 100 a 310 K debido a los altos valores de resistividad eléctrica observados y así evitar un corto circuito.



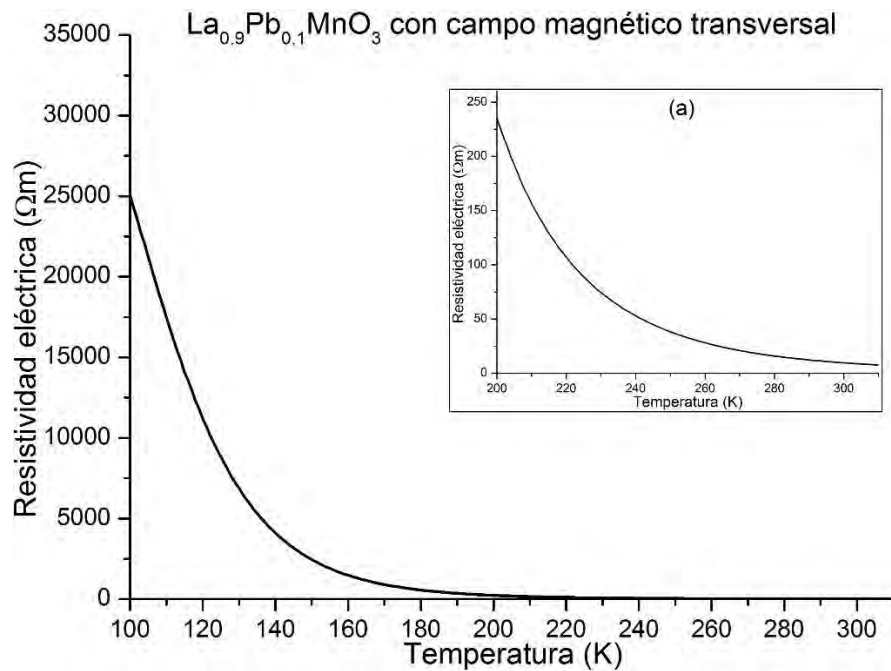
**Figura 5.12.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ . (a) Muestra la resistividad eléctrica en el intervalo de 200 a 310 K.

La siguiente medición (figura 5.13) fue realizada en presencia de un campo magnético cuyas líneas de campo se orientaron de forma paralela respecto a la dirección del flujo eléctrico a través de la muestra. Se observa que entre los 200 y 310 K, los valores de resistividad eléctrica no varían de manera significativa, mientras que a 100 K ya hay un cambio notable respecto a la figura 5.12, por lo que el material sí presentó MR.



**Figura 5.13.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La<sub>0.9</sub>Pb<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> en presencia de campo magnético externo paralelo. (a) Muestra la resistividad eléctrica en el intervalo de 200 a 310 K.

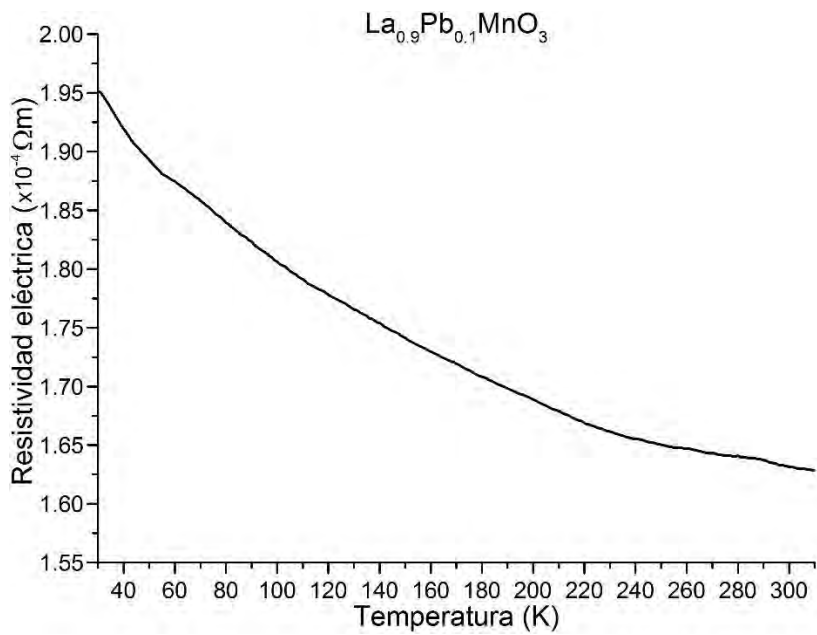
La medición realizada en presencia de un campo magnético en posición transversal (figura 5.14) presenta prácticamente los mismos valores de resistividad eléctrica que al aplicar el campo eléctrico en posición paralela.



**Figura 5.14.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$  en presencia de campo magnético externo transversal. (a) Muestra la resistividad eléctrica en el intervalo de 200 a 310 K.

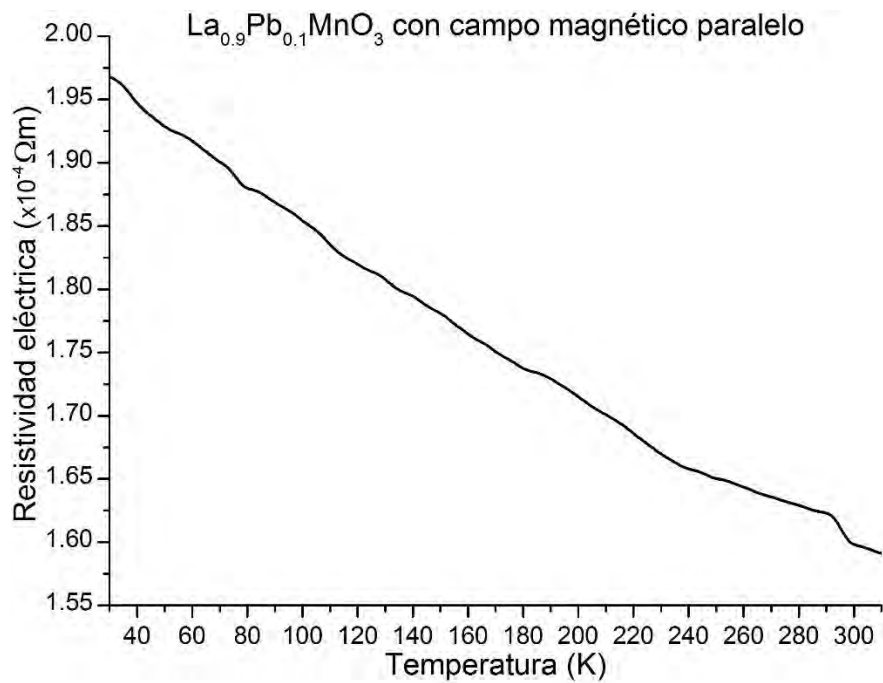
Nota: los incisos (a) de las figuras 5.12, 5.13 y 5.14 se colocaron únicamente para poder observar los valores de resistividad a partir de 200 K, puesto que en las curvas completas no es posible apreciarlos.

La figura 5.15, que corresponde a  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$  acoplado a OG, también muestra un comportamiento semiconductor pero con valores muy bajos de resistividad eléctrica, de un mínimo de cinco órdenes de magnitud menor respecto al mismo compuesto sin OG, incluso valores más bajos que los que presenta el OG.

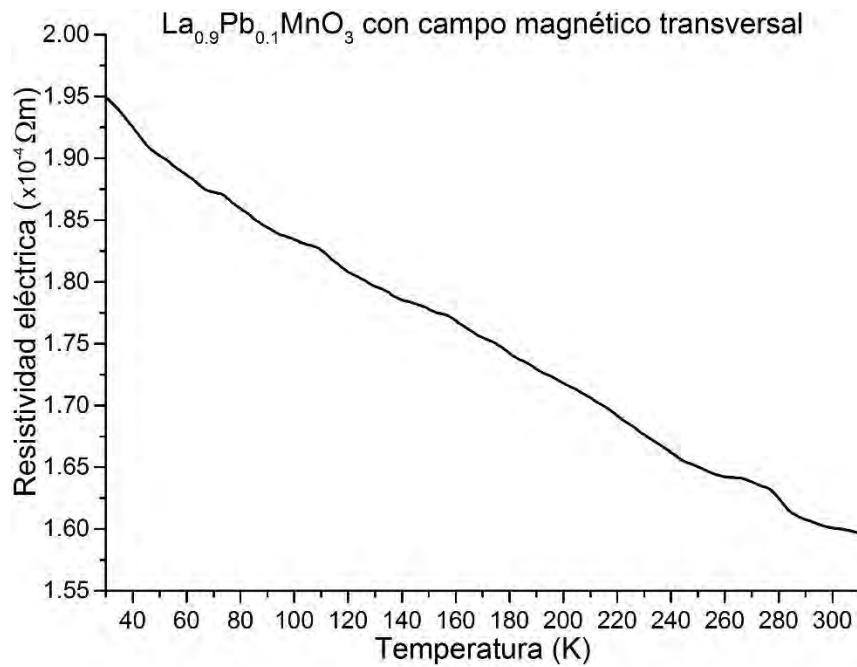


**Figura 5.15.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La<sub>0.9</sub>Pb<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> acoplado a OG.

En el caso de La<sub>0.9</sub>Pb<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> acoplada a OG tanto con campo magnético paralelo como transversal (figuras 5.16 y 5.17) se observan cambios muy pequeños, al parecer el efecto MR es muy bajo, especialmente cuando el campo magnético orientado es transversal.



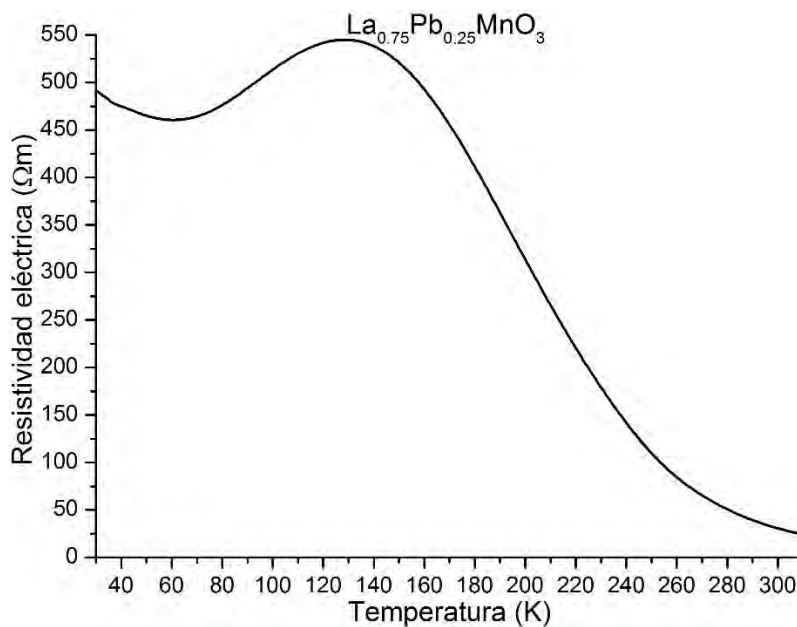
**Figura 5.16.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La<sub>0.9</sub>Pb<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> acoplado a OG en presencia de campo magnético externo paralelo.



**Figura 5.17.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La<sub>0.9</sub>Pb<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> acoplado a OG en presencia de campo magnético externo transversal.

- Caracterización eléctrica de La<sub>0.75</sub>Pb<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub>

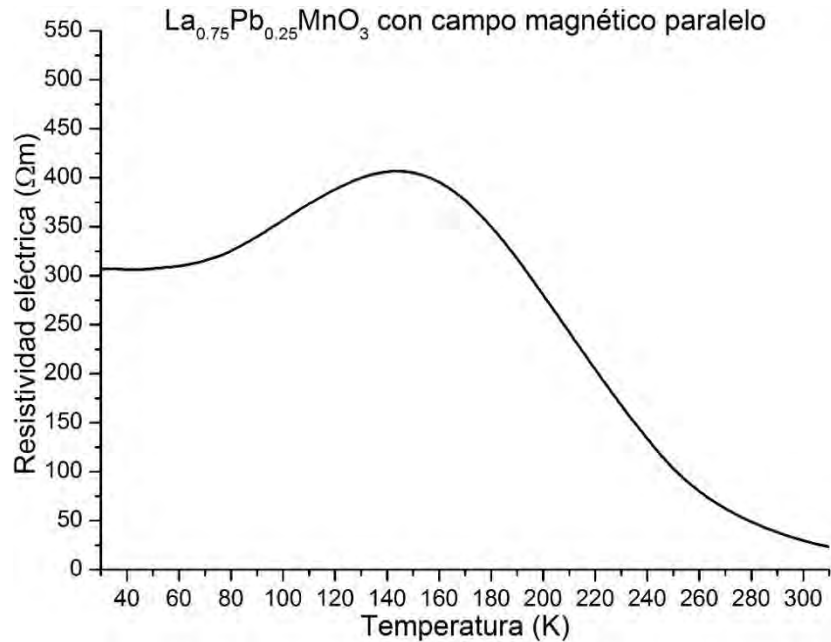
Como puede observarse, este material presenta un comportamiento muy distinto a La<sub>0.75</sub>Pb<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub>, comienza con un comportamiento semiconductor hasta aproximadamente 140 K, podría deberse a un cambio de fase. (Figura 5.18)



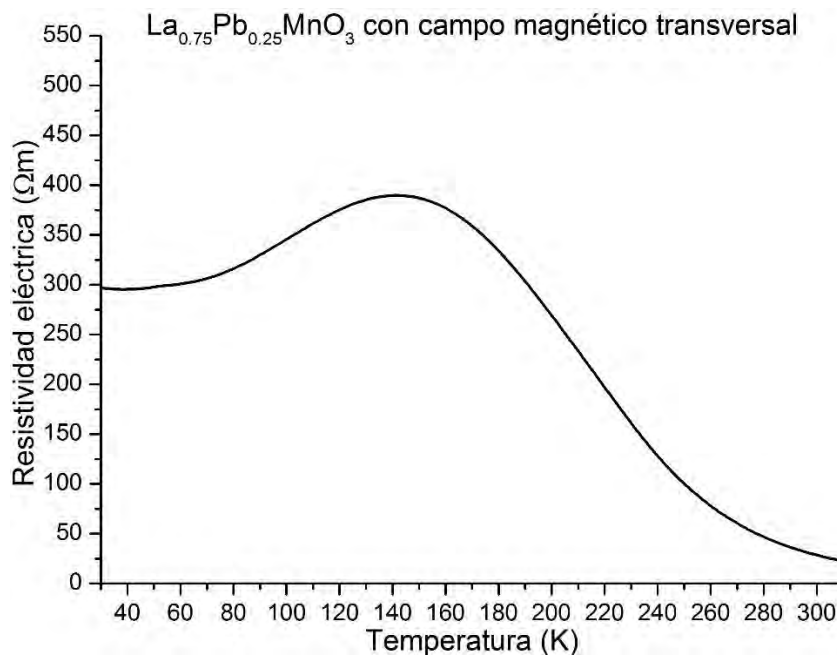
**Figura 5.18.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La<sub>0.75</sub>Pb<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub>.



Al aplicarse un campo magnético, sin importar la orientación,  $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$  parece sufrir el efecto MR (figuras 5.19 y 5.20). A diferencia de la manganita sin campo, en estas mediciones no se observa un aumento en la resistividad eléctrica a  $\approx 50$  K, parece seguir disminuyendo pero con una pendiente muy pequeña.

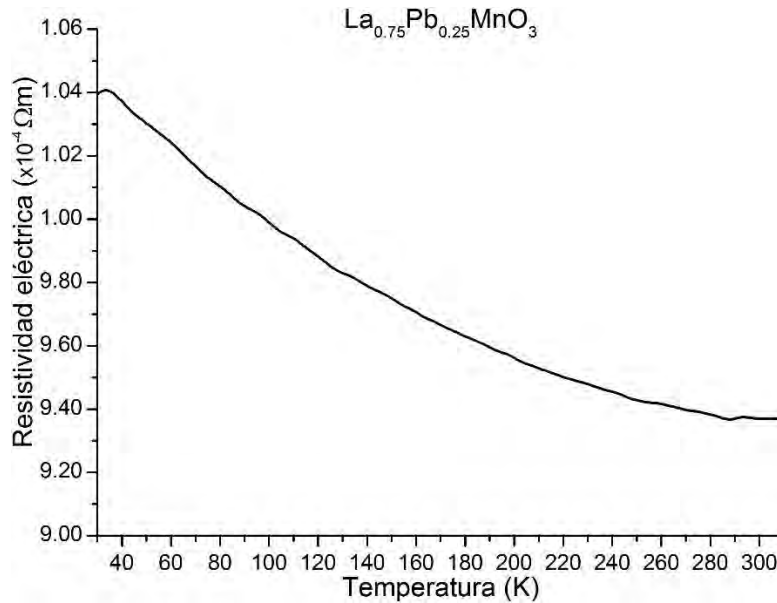


**Figura 5.19.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$  en presencia de campo magnético externo paralelo.



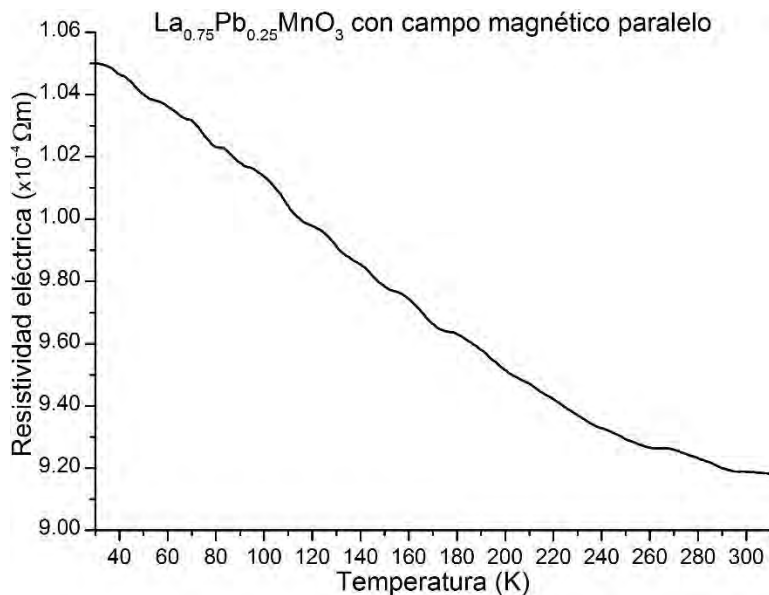
**Figura 5.20.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$  en presencia de campo magnético externo transversal.

La manganita acoplada a OG (figura 5.21) presenta un comportamiento totalmente distinto a la manganita sin OG, el comportamiento es semejante al presentado por  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$  pero con valores de resistividad eléctrica más bajos.

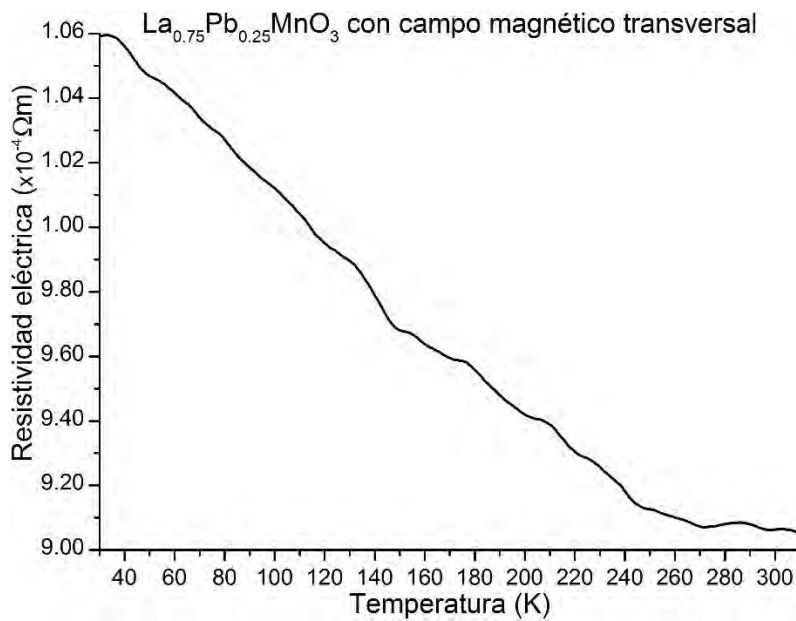


**Figura 5.21.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$  acoplado a OG.

En presencia de campo magnético (figuras 5.22 y 5.23), la resistividad eléctrica parece disminuir en las temperaturas más altas pero aumenta a temperaturas bajas respecto a la medición sin campo magnético.



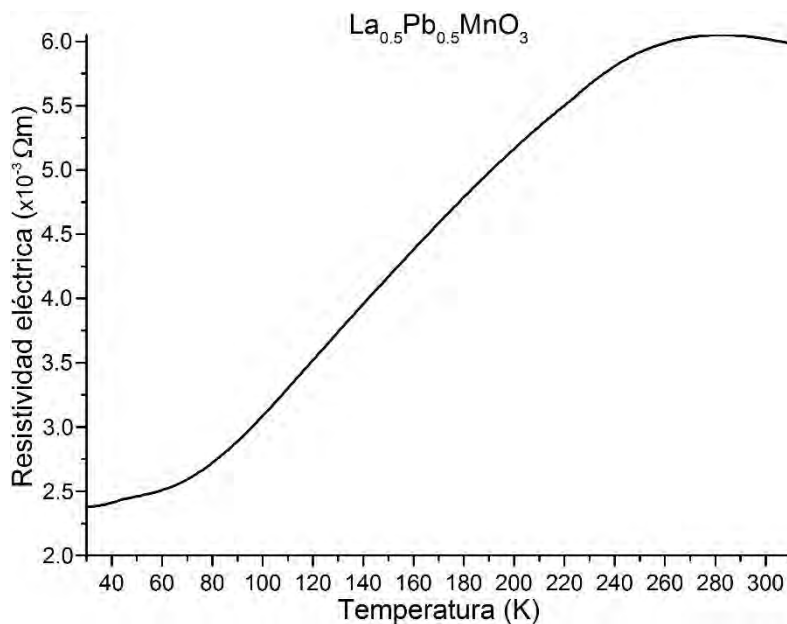
**Figura 5.22.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$  acoplado a OG en presencia de campo magnético externo paralelo.



**Figura 5.23.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La<sub>0.75</sub>Pb<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> acoplado a OG en presencia de campo magnético externo transversal.

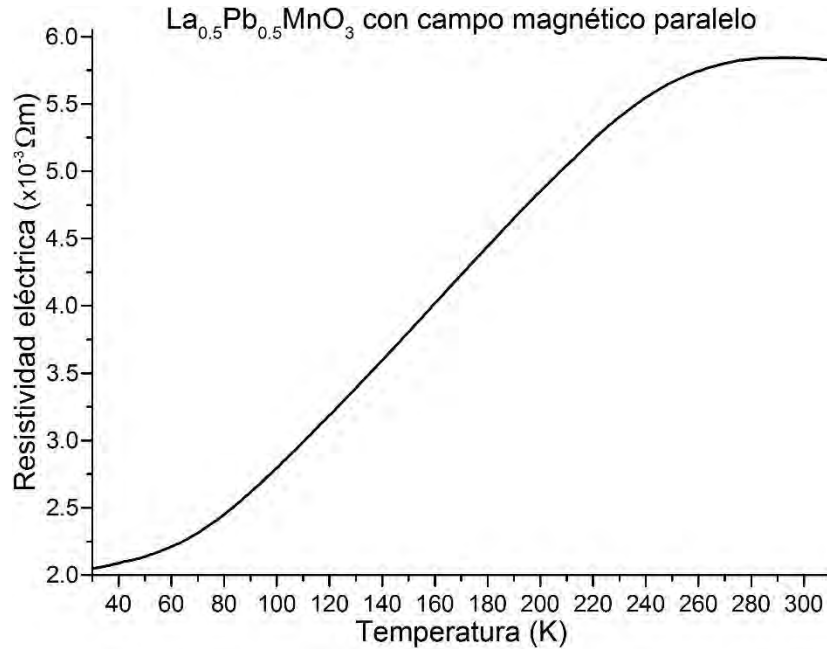
- Caracterización eléctrica de La<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>

La manganita con mayor cantidad de plomo, La<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>, ya no se comporta como un semiconductor, su comportamiento es el de un conductor y la resistividad eléctrica es aún menor que para La<sub>0.75</sub>Pb<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub>. (Figura 5.24)

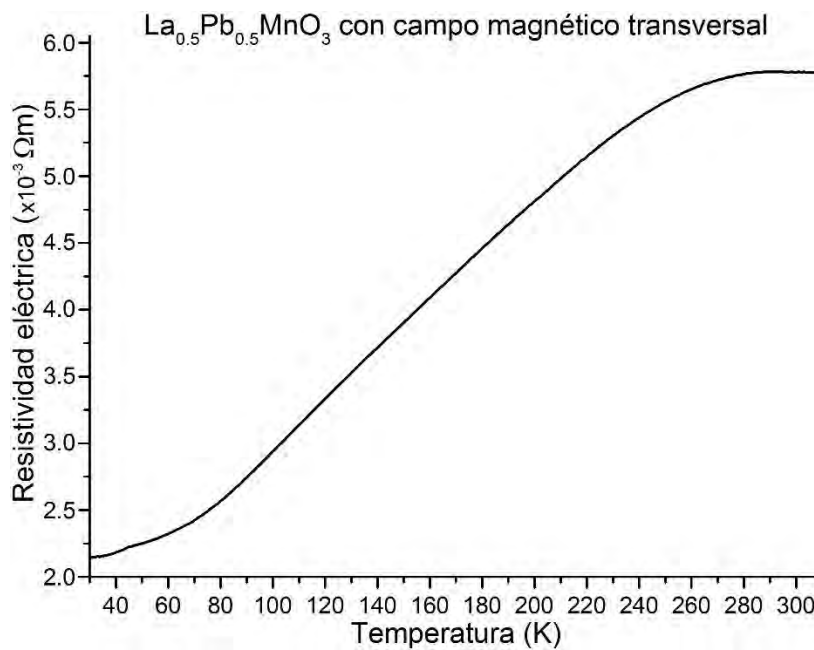


**Figura 5.24.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para La<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>.

$\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  si parece mostrar la misma MR sin importar la orientación del campo magnético (figuras 5.25 y 5.26). Puesto que todas las manganitas, sin importar la cantidad de dopante, disminuyeron su resistividad eléctrica al aplicarse un campo magnético, puede afirmarse que son magnetorresistores negativos.

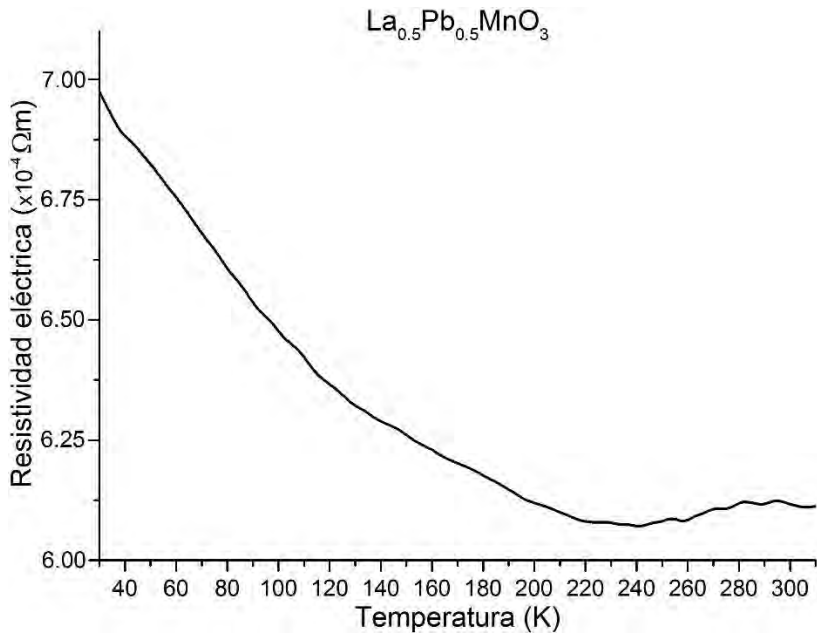


**Figura 5.25.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  en presencia de campo magnético externo paralelo.



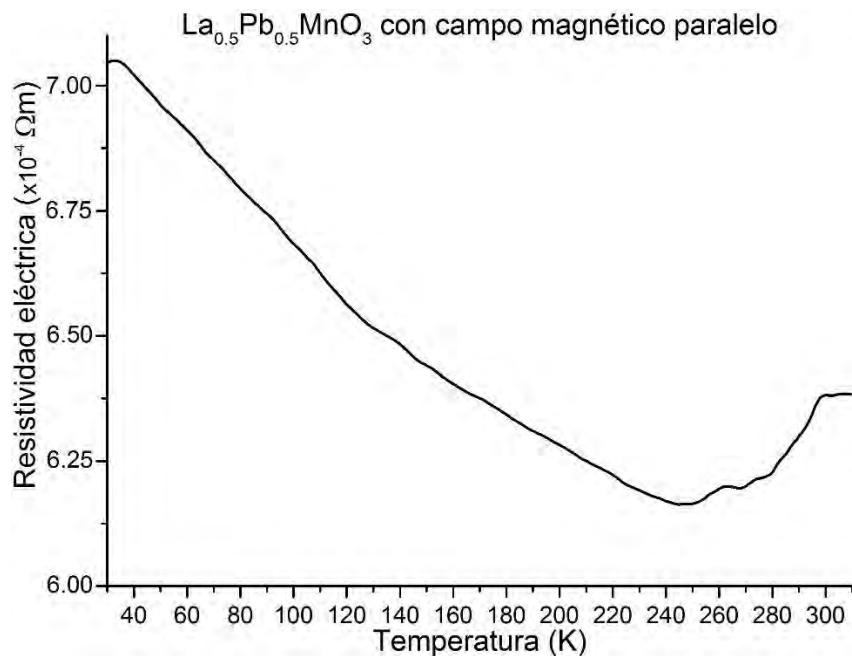
**Figura 5.26.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  en presencia de campo magnético externo transversal.

Parece ser que  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  al ser acoplada a OG (figura 5.27) pierde su comportamiento conductor y se vuelve semiconductor al igual que el resto de las disoluciones sólidas. Esto podría ser un indicio de que, en el comportamiento eléctrico, predominan las propiedades del OG, pero el hecho de que su resistividad eléctrica sea menor que la de ambos compuestos por separado (la manganita y el OG) es sin duda una muestra del efecto sinérgico provocado por el acoplamiento de ambos.



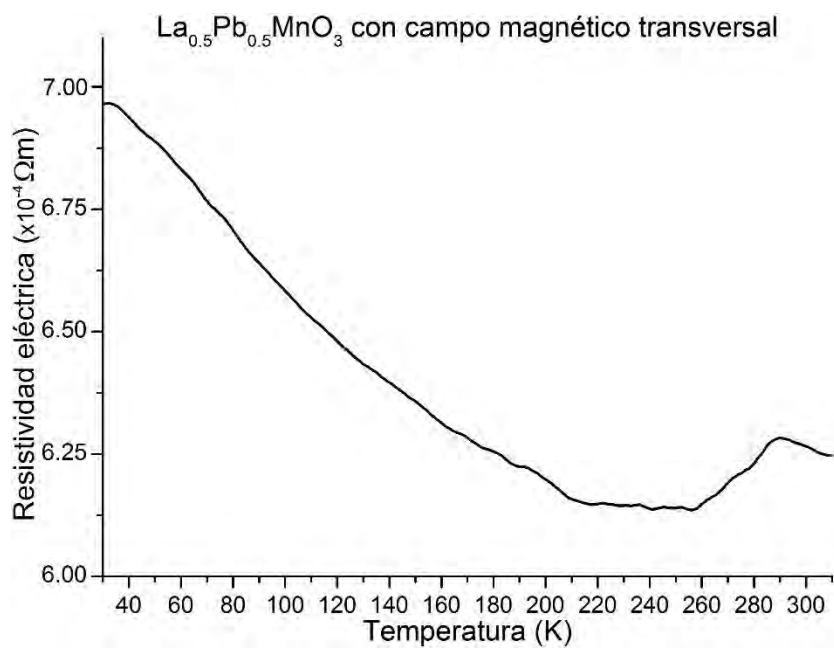
**Figura 5.27.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  acoplado a OG.

En casi todo el intervalo de temperatura estudiado, en presencia de un campo magnético paralelo, la resistividad eléctrica de la  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  aumenta. (Figura 5.28)



**Figura 5.28.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  acoplado a OG en presencia de campo magnético externo paralelo.

En cuanto al comportamiento observado con el campo orientado en posición transversal (figura 5.29), también aumenta la resistividad eléctrica en casi todo el intervalo de temperaturas, al acercarse a 30 K la resistividad eléctrica se aproxima a los valores observados en ausencia del campo magnético.



**Figura 5.29.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  acoplado a OG en presencia de campo magnético externo transversal.

En todas las muestras acopladas parece predominar el comportamiento del OG. Esto puede ser causado por la cantidad utilizada ya que, tanto en masa como en volumen, se empleó más OG que manganitas para la síntesis de los compuestos. Es posible que las manganitas, al encontrarse en menor cantidad, se hayan dispersado en el OG. Cabe mencionar que, a simple vista, los cristales de la manganita parecen haberse adherido al OG, ya que la consistencia del óxido desaparece por completo predominando la consistencia de las hojuelas de OG (hojuelas muy suaves y maleables con color idéntico al del grafito). Además, los productos del acoplamiento, antes y después de ser extraídos de la disolución de NaOH, eran atraídos completamente al acercarse un imán sin que visiblemente se observara la presencia de polvos con las características físicas de las manganitas sin acoplar. Se requerirían de estudios de microscopia SEM o TEM para determinar la estructura de los productos del acoplamiento, además de más experimentos con nuevos compuestos y distintas cantidades de OG para así poder definir qué tanto se ven afectadas las propiedades eléctricas de los híbridos.

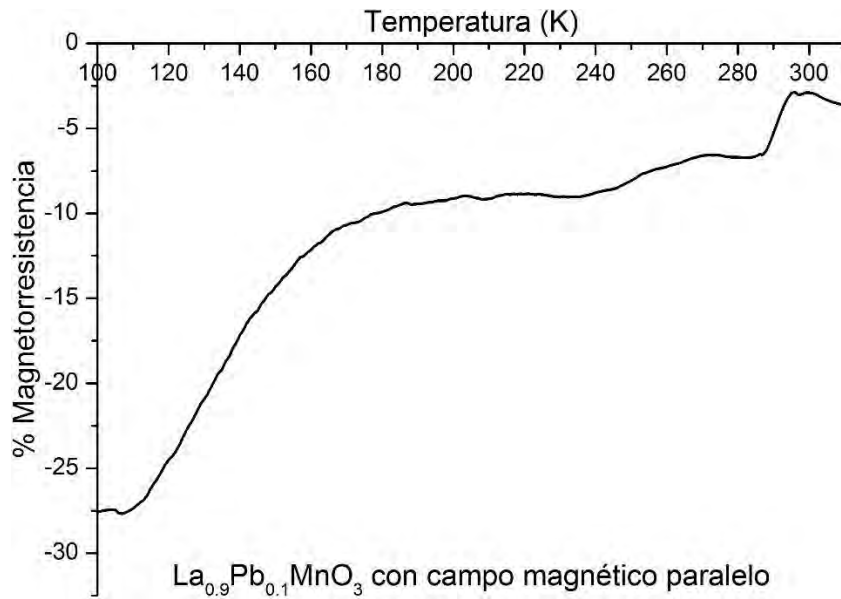
En cuanto a las manganitas no dopadas, de acuerdo con los resultados publicados por Raveau [2] podría proponerse la existencia de una transición en las manganitas estudiadas al disminuir la temperatura, transición de un estado paramagnético semiconductor a un estado ferroeléctrico conductor, exceptuando a  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Este comportamiento parece presentarse en el caso de la manganita  $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$  (ver figura 5.18) aunque tendría que confirmarse obteniendo los ciclos de histéresis magnética a temperaturas más altas y más bajas que la del máximo de resistividad eléctrica observado a aproximadamente 130 K; este máximo podría corresponder a la temperatura de Curie aunque se requiere de un análisis confirmatorio. Para  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$  (ver figuras 5.15 y 5.48), la transición podría presentarse a temperaturas más bajas que las estudiadas, ya que, como se mencionó anteriormente, la caracterización se detuvo a los 100 K y se presenta el comportamiento paramagnético semiconductor; y dado a que la forma de su curva es muy parecida a la publicada por Nagaev [9] para  $x=0$  (ver figura 1.6), tal vez sufra la transición al estado antiferromagnético a temperaturas más bajas.  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  se comporta como un ferromagneto conductor (ver figuras 5.24 y 5.44) y, de acuerdo a la posición del valor máximo de resistividad eléctrica, podría tener una temperatura de Curie de  $\approx 280$  K, aunque sería necesario determinarlo experimentalmente ya que la  $T_c$  no necesariamente corresponde al valor máximo de resistividad eléctrica.

Si se comparan las mediciones con campo magnético de las manganitas sin acoplamiento y con acoplamiento, se puede observar que las mediciones sin acoplamiento muestran una diferencia muy pequeña entre ambas mediciones (campo transversal y paralelo); las mediciones de muestras acopladas presentan una diferencia más notable, esto podría indicar que el movimiento de electrones es afectado por una interacción con el óxido de grafeno

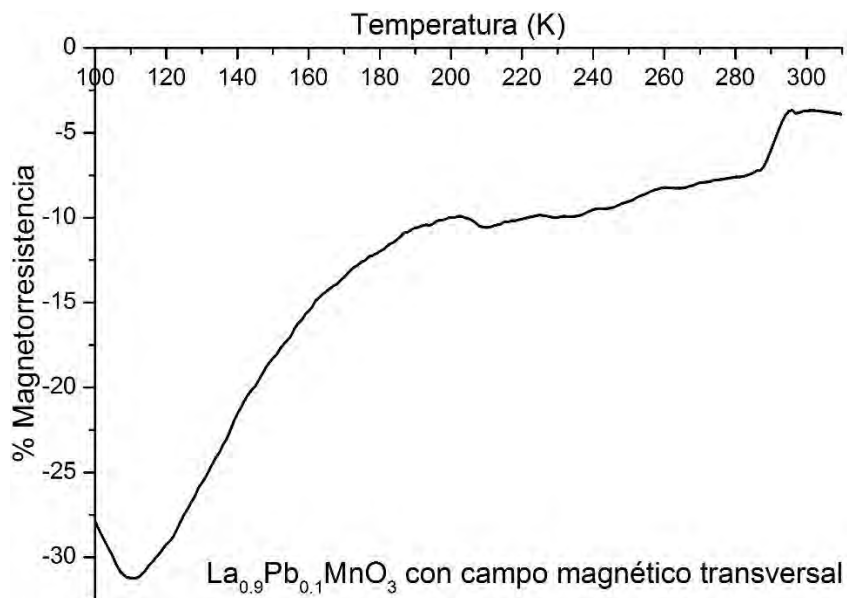
### Magnetorresistencia.

Los gráficos de MR en función de la temperatura de  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_{3.05}$  con ambas orientaciones de campo magnético confirman que se trata de una manganita con MR negativa. El comportamiento MR en ambas orientaciones del campo magnético es muy

parecido con una pequeña discrepancia a  $\approx 110$  K, con orientación paralela la MR es  $< 30\%$  (figura 5.30), mientras que con orientación transversal es  $> 30\%$  (figura 5.31) a dicha temperatura.



**Figura 5.30.** Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$  en presencia de campo magnético externo paralelo.

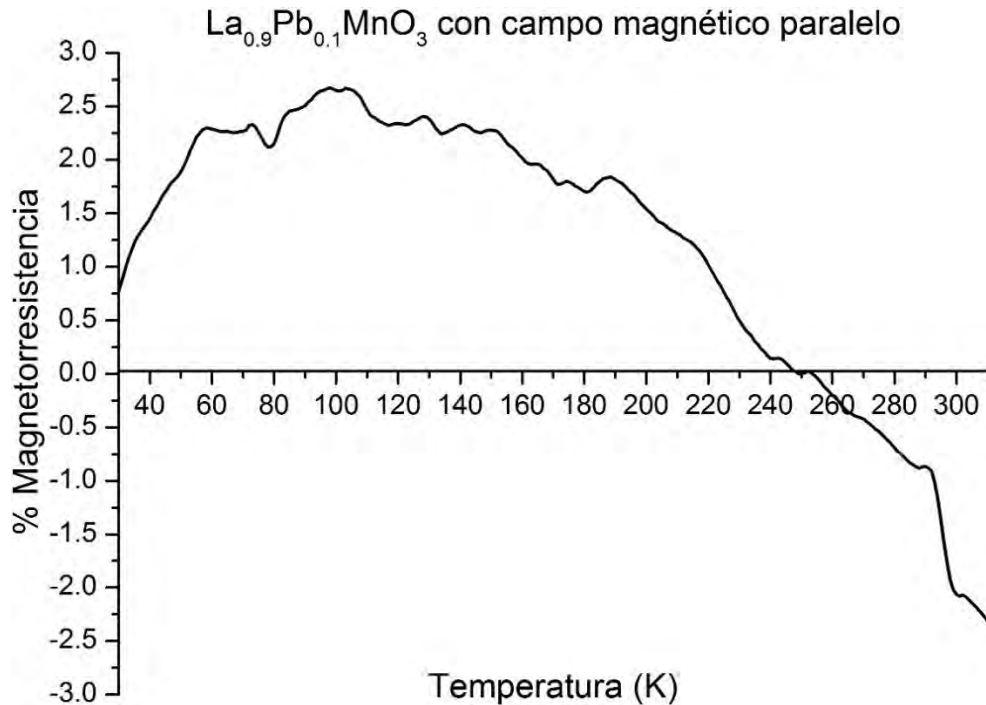


**Figura 5.31.** Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$  en presencia de campo magnético externo transversal.

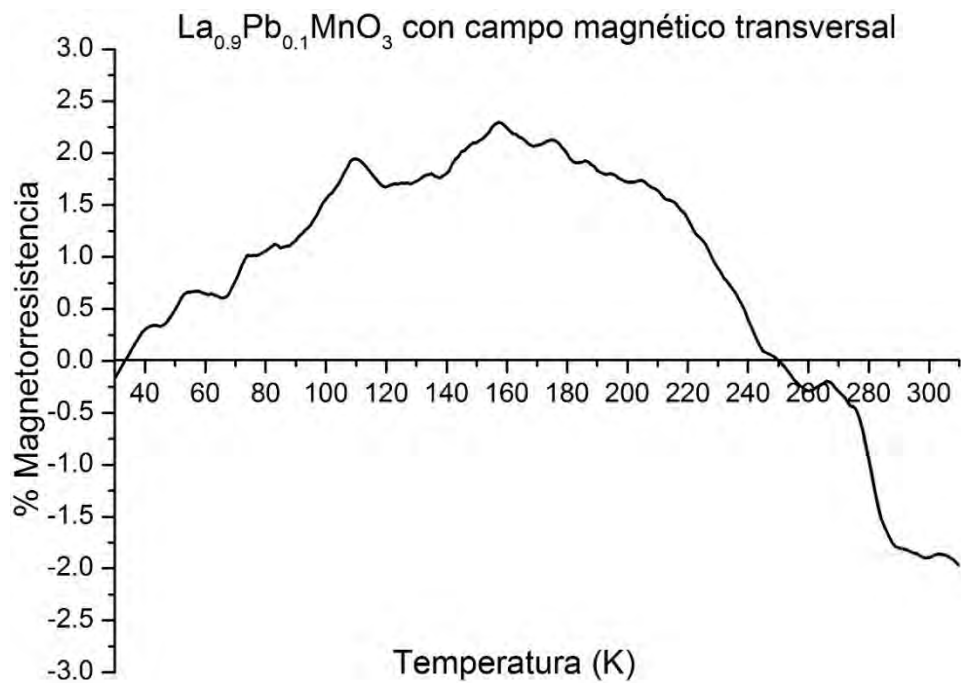


El porcentaje de MR en  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$  disminuye notablemente conforme disminuye la temperatura; Esto tiene sentido considerando que al disminuir la temperatura, el sistema se vuelve más ordenado favoreciendo el “doble intercambio” y, por lo tanto, también al movimiento de los electrones. Ocurre incluso tratándose de un material semiconductor.

Las figuras 5.32 y 5.33 muestran la MR de la misma manganita pero acoplada a OG con campo paralelo y transversal, respectivamente. Se observa un comportamiento totalmente distinto al que presenta la misma manganita no acoplada, que era de esperarse puesto que las resistividades eléctricas también fueron muy distintas.

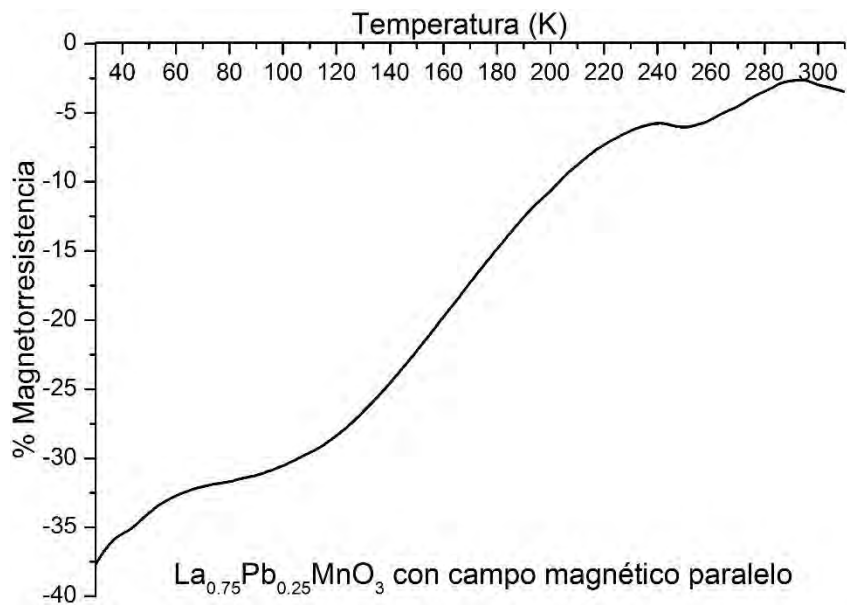


**Figura 5.32.** Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$  acoplado a OG en presencia de campo magnético externo paralelo.

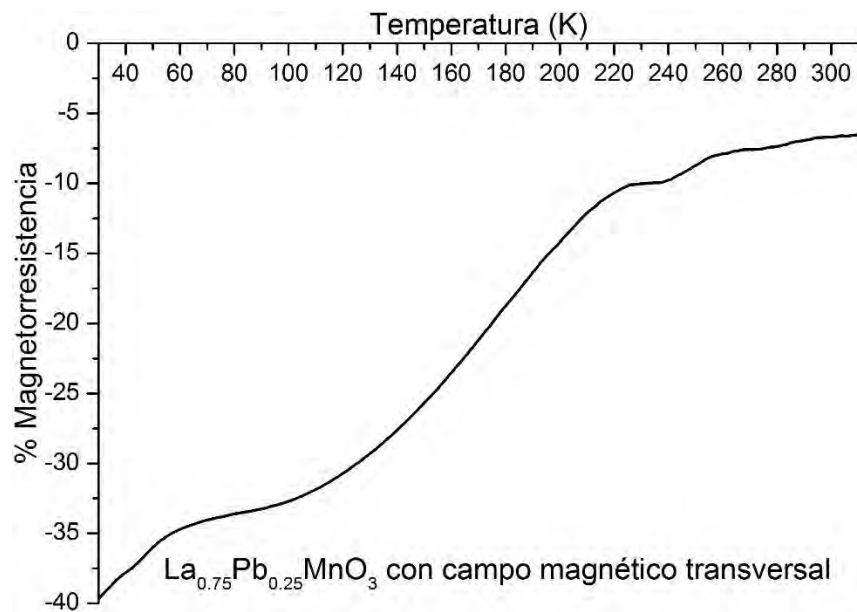


**Figura 5.33.** Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$  acoplado a OG en presencia de campo magnético externo transversal.

La MR de  $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$  es de mayor magnitud cuando el campo magnético aplicado es transversal que cuando es paralelo (figuras 5.34 y 5.35).

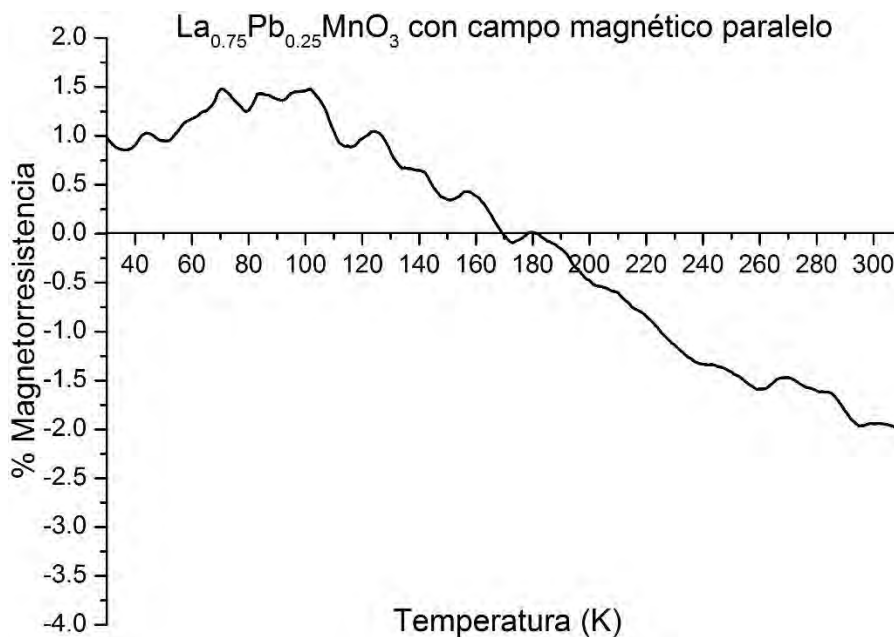


**Figura 5.34.** Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$  en presencia de campo magnético externo paralelo.

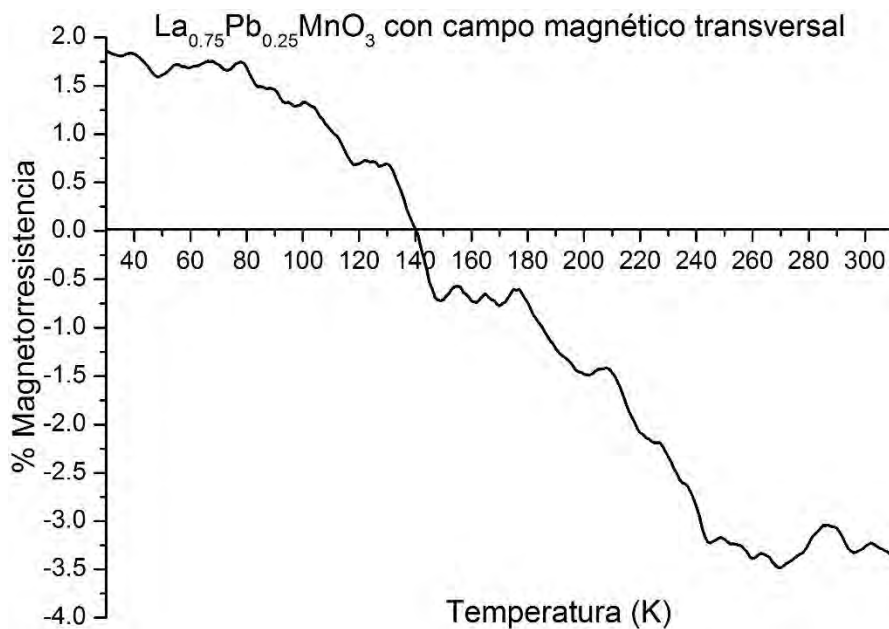


**Figura 5.35.** Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para La<sub>0.75</sub>Pb<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> en presencia de campo magnético externo transversal.

La MR cuando  $x=0.1$  y  $0.25$  para las manganitas no acopladas parece ser mayor cuando el campo magnético aplicado es transversal. Esto podría indicar que el campo magnético en posición transversal orienta los espines electrónicos de tal forma que la conducción eléctrica se ve más favorecida que cuando el campo magnético se aplica en posición paralela.



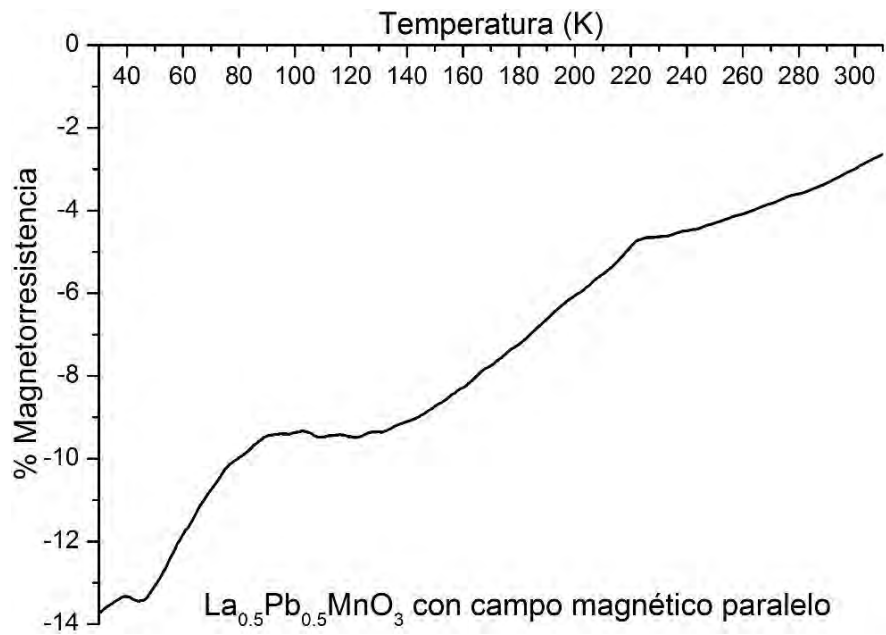
**Figura 5.36.** Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para La<sub>0.75</sub>Pb<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> acoplado a OG en presencia de campo magnético externo paralelo.



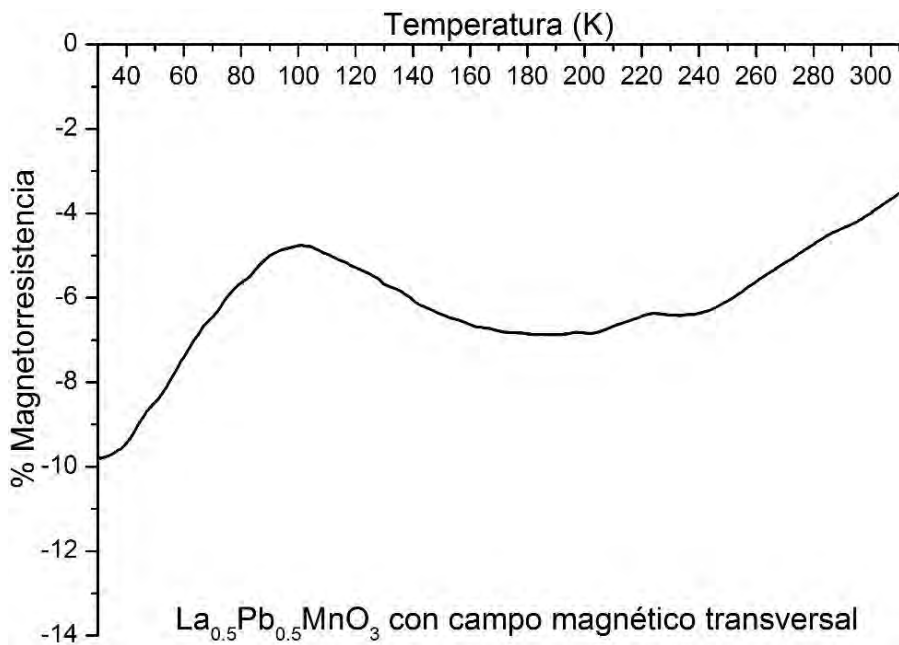
**Figura 5.37.** Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$  acoplado a OG en presencia de campo magnético externo transversal.

Comparando las gráficas de MR de los compuestos acoplados (figuras 5.36 y 5.37), puede observarse un comportamiento parabólico. En  $x=0.1$  la MR cambia dos veces de signo cuando se aplica el campo magnético transversal, el primero ocurre en  $\approx 30$  K y el segundo  $\approx 260$  K; en paralelo también ocurre un cambio de signo en  $\approx 260$  K, pero no se da el segundo cambio en el intervalo de temperaturas analizado aunque, por extrapolación, puede que el cambio de signo ocurra a  $\approx 20$  K. En  $x=0.25$  sólo se da un cambio de signo en  $\approx 170$  K, podría ser que la parábola se encuentre desplazada, lo que implicaría que el cambio de MR de positivo a negativo es sensible a la concentración de plomo.

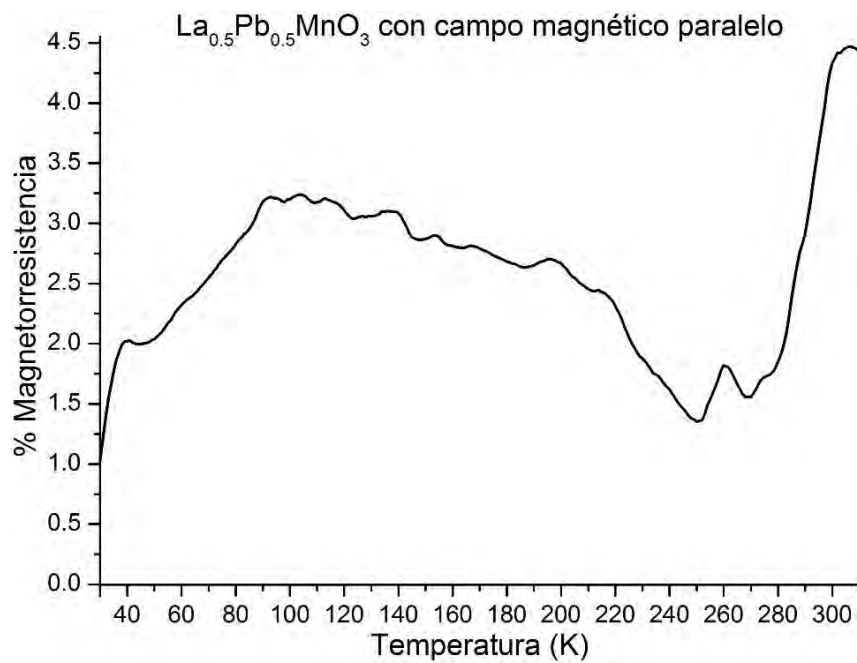
En el caso de  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ , la MR se comporta de manera distinta en ambas orientaciones del campo magnético. Sólo cuando el campo magnético es paralelo (figura 5.38), la curva muestra una forma parecida a las observadas para las demás manganitas no acopladas, sin embargo, en magnitud difiere totalmente; para  $x=0.1$  la MR llega  $\approx -30\%$  y es  $\approx -40$  cuando  $x=0.25$ , aquí la tendencia es que la MR aumenta conforme aumenta la cantidad de plomo; pero en  $x=0.5$  la MR no sobrepasa el  $-14\%$ . Cuando el campo magnético es transversal (figura 5.39), la curva ya no muestra la misma forma que las demás e incluso su MR es la de menor magnitud, no rebasa el  $-10\%$ , es el único caso en el que el campo transversal no favorece la MR.



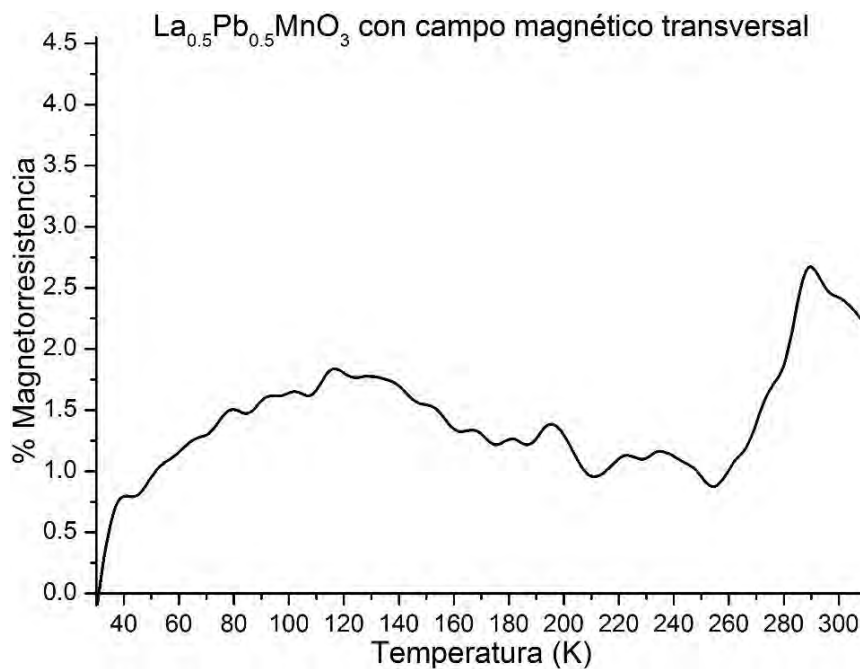
**Figura 5.38.** Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  en presencia de campo magnético externo paralelo.



**Figura 5.39.** Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  en presencia de campo magnético externo transversal.



**Figura 5.40.** Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  en acoplado a OG presencia de campo magnético externo paralelo.



**Figura 5.41.** Porcentaje de magnetorresistencia en función de la temperatura para  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  acoplado a OG en presencia de campo magnético externo transversal.

Si la MR de las manganitas con OG cuando  $x=0.5$  (figuras 5.40 y 5.41) fuera negativa, podría confirmarse la tendencia descrita para las demás muestras acopladas, pero su MR es positiva en casi todo el intervalo de temperaturas. Con campo magnético transversal la MR

cambia a negativa en  $\approx 30$  K, con campo paralelo no se observa el cambio pero por extrapolación se puede predecir que ocurre a  $\approx 20$  K. Parece ser que la MR de  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  con OG ocurre mediante un mecanismo distinto al de las otras manganitas ya que son las únicas mediciones en las que predomina la MR positiva.

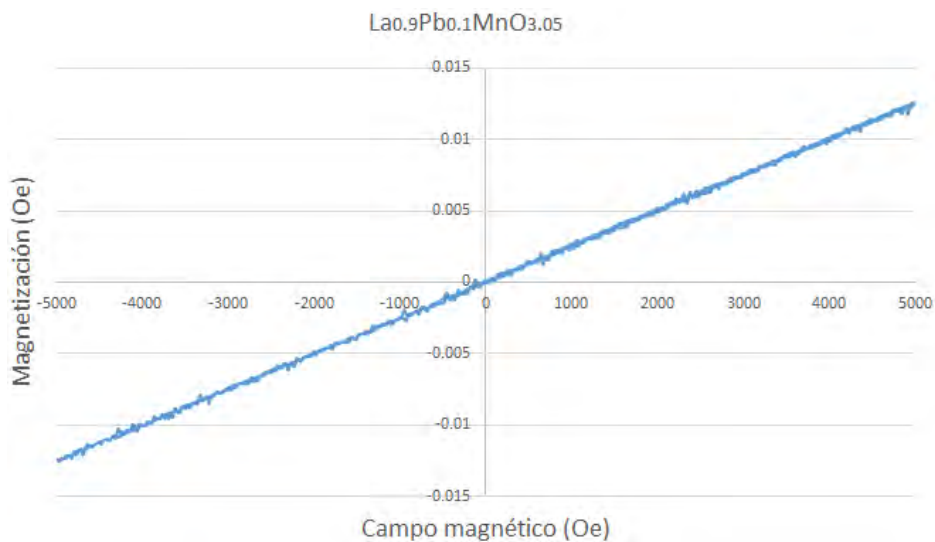
Recientemente se han reportado estudios donde se observa un cambio de MR positiva a MR negativa al disminuir la temperatura y se han propuesto mecanismos que expliquen este comportamiento. En términos generales, se adjudica dicho comportamiento a un cambio en el mecanismo de transporte eléctrico, pero los sistemas estudiados son muy distintos al sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ -OG, incluso la MR observada es distinta; cuando  $x=0.1$  y  $0.25$ , la MR cambia de positiva a negativa al aumentar la temperatura, por lo que para proponer un modelo que explique satisfactoriamente los resultados se requieren de estudios a mayor profundidad que van más allá de los objetivos de este trabajo.

A lo largo de los experimentos realizados, se ha observado que  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  suele no seguir las mismas tendencias que siguen las demás manganitas, probablemente la concentración de plomo se encuentra por encima de los límites de solubilidad de la red cristalina de  $\text{LaMnO}_3$ .

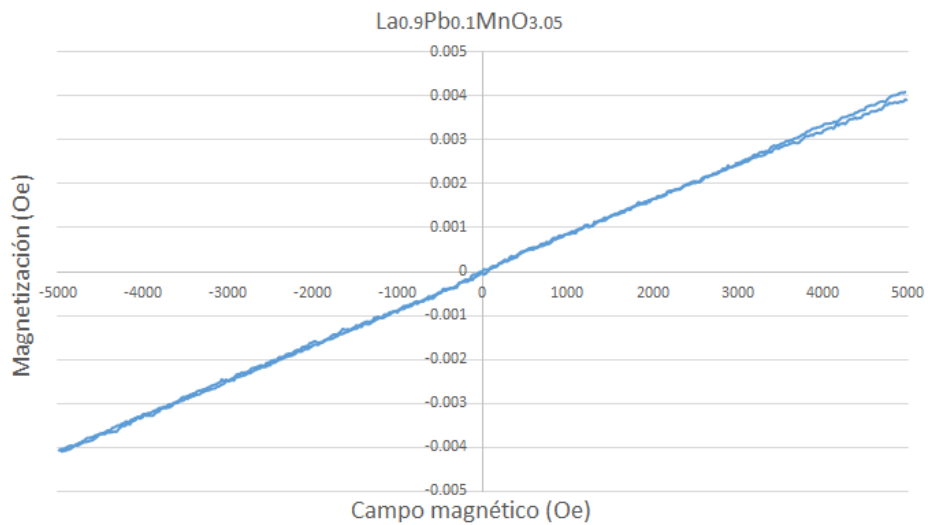
No es posible determinar si las muestras estudiadas son magnetorresistores gigantes o colosales, ya que todas las mediciones fueron realizadas con un campo magnético de 40 mT debido a que no fue posible montar un imán más fuerte en el equipo. Usualmente las mediciones de MR se realizan con imanes con campos magnéticos de hasta 7 T.

### Caracterización magnética.

Los ciclos de histéresis magnética de  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$  sin OG (figura 5.42) y con OG (5.43) muestran un comportamiento paramagnético.



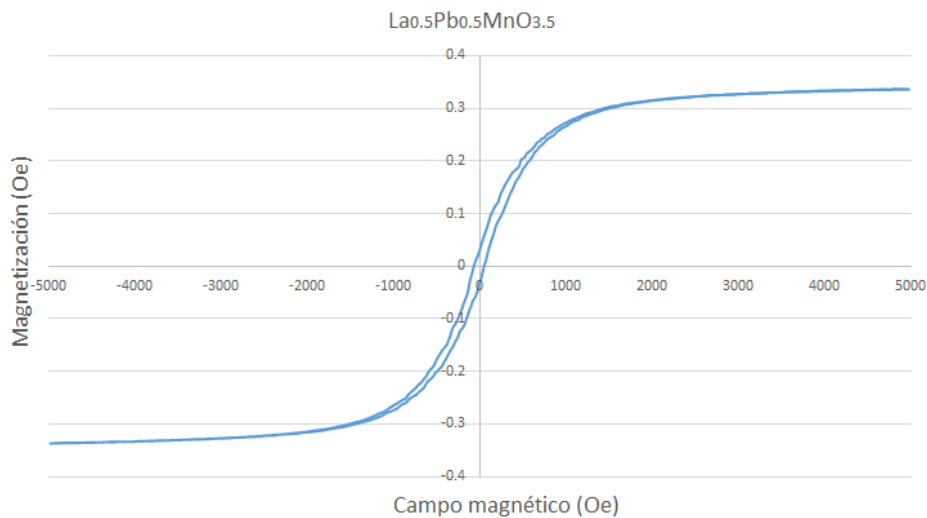
**Figura 5.42.** Ciclo de histéresis magnética para  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ .



**Figura 5.43.** Ciclo de histéresis magnética para  $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$  acoplado a OG.

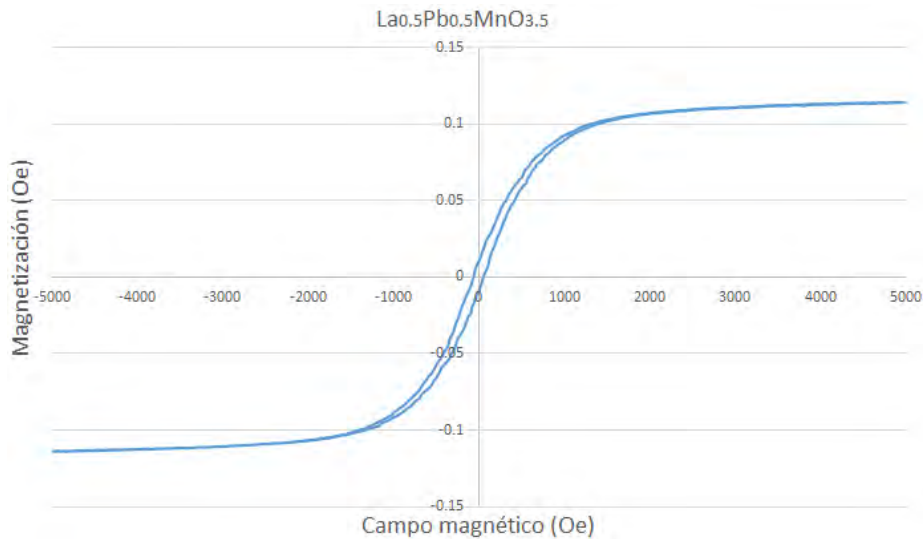
Aunque no se obtuvieron los ciclos de histéresis de  $\text{La}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$ , de acuerdo a Nagaev et al., se puede predecir que presentarán un comportamiento paramagnético a temperatura dado a que a dicha temperatura son semiconductores. [9]

$\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  presenta ciclos de histéresis típicos para ferromagnetos suaves sin importar si se acopla a OG o no (figuras 5.44 y 5.45).



**Figura 5.44.** Ciclo de histéresis magnética para  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ .





**Figura 5.45.** Ciclo de histéresis magnética para  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  acoplado a OG.

Haciendo una comparación entre los ciclos de histéresis de las manganitas acopladas y no acopladas para ambas disoluciones sólidas, se puede observar que el campo coercitivo es aproximadamente tres veces menor para las muestras acopladas. El hecho de que el campo coercitivo para ambas manganitas ( $x=0.1$  y  $0.5$  sin acoplar) haya disminuido en igual magnitud, es resultado no sólo de la dispersión de las manganitas en el grafeno, sino también de una dispersión uniforme ya que la magnetización es un efecto colectivo. Si la dispersión fuera distinta en ambos compuestos, los campos coercitivos presentarían una disminución distinta para cada muestra.

## **Capítulo 6. Conclusiones.**

- 1) Se obtuvieron las fases deseadas para  $x=0.1$ ,  $0.25$  y  $0.5$  del cerámico  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ , pero también se produjeron otras fases que no pudieron ser identificadas. Es necesario verificar el método de síntesis.
- 2) Se caracterizó el óxido de grafeno por distintos métodos y se determinó que cuenta con grupos funcionales que resultan aptos para el acoplamiento.
- 3) Las mediciones de resistividad eléctrica en función de la temperatura indican que las manganitas sí son magnetorresistoras.
- 4) Los resultados sugieren que sí existe un acoplamiento entre el óxido de grafeno y las manganitas, pero se requieren de técnicas de microscopía (SEM o TEM) para confirmarlo.
- 5) Sí existe un efecto sinérgico en cuanto a las propiedades eléctricas de las manganitas acopladas a óxido de grafeno.
- 6) Se encontró que la magnetorresistencia de los compuestos con  $x=0.1$  y  $0.25$  acoplados a OG, sufre un cruce de MR negativa a positiva al disminuir la temperatura, cada compuesto posee una temperatura de cruce propia. Se propone que esta temperatura es sensible a la cantidad de plomo.
- 7)  $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  acoplado a OG se comporta de manera distinta respecto a los demás híbridos de disoluciones sólidas estudiadas.
- 8) Los ciclos de histéresis magnética confirmaron los comportamientos magnéticos esperados de acuerdo a lo reportado en la literatura, además de dar información sobre el acoplamiento de las manganitas confirmando su dispersión en el OG.

Hasta la fecha, no han sido reportados cerámicos híbridos con propiedades magnetorresistoras que sirvan como antecedentes. La MR observada para las manganitas acopladas a óxido de grafeno muestra comportamientos poco observados experimentalmente en otro tipo de sistemas. Se requieren de estudios a mayor profundidad para dar una explicación a estos comportamientos, aunque se espera que este trabajo sirva como referencia para futuras investigaciones relacionadas.

## **Referencias.**

- [1] J. M. Slaughter. Materials for magnetoresistive random access memory. The annual review of materials research. 2009, 39, PP. 277-296.
- [2] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu. Colossal magnetoresistance manganite perovskites: relations between crystal chemistry and properties. Chemistry of materials. 1998, 10, 2641-2652.
- [3] Wonbong Choi, Jo-Won Lee. Graphene: Synthesis and applications. 1a Ed. Taylor & Francis Group. E.U.A. 2012.
- [4] S. Cui, S. Mao, G. Lu, J. Chen. Graphene coupled with nanocrystals: Opportunities and challenges for energy and sensing applications. The journal of physical chemistry letters, 4, 2013. PP. 2441-2454.
- [5] M. Johansson, P. Lemmens. Crystallography and Chemistry of Perovskites. Cornell University Library. 2005. Tomado de: arxiv.org el día 26 de junio de 2015.
- [6] West Anthony. Solid state chemistry and its applications. 2a Ed. John Wiley & Sons. Reino Unido. 2014.
- [7] M. A. Peña, J. L. G. Fierro. Chemical structures and performance of perovskite oxides. Chemical Reviews. 2001, 101, PP. 1981-2017.
- [8] I. A. Abdel-Latif. Rare earth manganites and their applications. Journal of Physics, vol. 1, No. 3 Oct. 2012, PP. 15-31.
- [9] E. L. Nagaev. Lanthanum Manganites and Other Giant-Magnetoresistance Magnetic Conductors. Physics-Uspekhi. 1996, 39, PP. 781-805.
- [10] G. Venkataiah, V. Prasad, P. V. Reddy. Influence of A-site cation mismatch on structural, magnetic and electrical properties of lanthanum manganites. Journal of alloys and compounds, 429, 2007. PP. 1-9.
- [11] C. Aurret, C. Martin, M. Hervieu, A. Maignan, B. Raveau, G. André, F. Bourée, Z. Jirak. A-type antiferromagnetism to ferromagnetism in half-doped perovskite manganites. Journal of magnetism and magnetic materials, 270, 2004. PP. 194-202.
- [12] Wang Lin. Thin films and heterojunctions of tetravalent hafnium ion(Hf<sup>4+</sup>) doped perovskite manganite La<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. Tesis de doctorado. The University of Hong Kong. 2010.
- [13] B. Bechlars, D. M. D'Alessandro, D. M. Jenkins, A. T. Lavarone, S. D. Glover, C. P. Kubiak, J. R. Long. High-spin ground states via electron delocalization in mixed-valence imidazolate-bridged divanadium complexes. Nature Chemistry, 2010, 2, PP. 362-368.
- [14] King George C. Vibrations and waves. 1a Ed. John Wiley & Sons. Reino Unido. 2009.
- [15] Rohrer Gregory S. Structure and bonding in crystalline materials. 1a Ed. Cambridge University Press. Reino Unido. 2004.

- [16] Will Georg. Powder Diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data. 1a Ed. Springer. Alemania.2006.
- [17] Gómez García José Francisco. Síntesis, estructura y transporte eléctrico de la perovskita deficiente de cationes  $\text{CeNb}_3\text{O}_9$ , dopada con Mg. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 2008
- [18] Flores Sánchez Nelly del Carmen. Caracterización cristalográfica, eléctrica y magnética del  $\alpha$ -pirocloro  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ . Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 2011.
- [19] The class for physics of The Royal Academy of Sciences. Scientific background on the Nobel Prize in physics 2010: Graphene. The Royal Academy of Sciences. Suiza. 2010.
- [20] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties and applications. *Advanced materials*, 22, 2010, PP. 3906-3924.
- [21] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff. The chemistry of graphene oxide. *Chemical society reviews*, 228, 2010, PP. 228-240.
- [22] K. P- Loh, Q- Bao, G. Eda, M. Chowalla. Graphene oxide as a chemical tunable platform for optical applications. *Nature chemistry*, 2, 2010. PP. 1015-1024.
- [23] P. G. Ren, D. X. Yan, X. Ji, T. Chen, Z. M. Li. Temperature dependence of graphene oxide reduced with hydrazine hydrate. *Nanotechnology*, 22, 2011.
- [24] Sibilía John P. A guide to materials characterization and chemical analysis. 1a Ed. VCH Publishers. E.U.A. 1988.
- [25] M. Naebe, J. Wang, A. Amini, H. Khayyam, N. Hameed, L. H. Li, Y. Chen, B. Fox. Mechanical property and structure of covalent functionalized graphene/epoxy nanocomposites. *Scientific Reports*, 4. 2014, No. 4375.
- [26] H. Wang, Y. Wang, X. Cao, M. Feng, G. Lan. Vibrational properties of graphene and graphene layers. *Journal of Raman spectroscopy*, 40, 2009. PP. 1791-1796.
- [27] Wert Charles A. Physics in solids. 2a Ed. Mc Graw-Hill. E.U.A. 1970.
- [28] Serway R. et al. Modern physics. 3a Ed. Thomson Learning. E.U.A. 2005
- [29] De Podesta Michael. Understanding the properties of matter. 2a Ed. Taylor & Francis. Gran Bretaña. 2002.
- [30] The class for physics of The Royal Academy of Sciences. The 2007 Nobel Prize in physics: The Discovery of Giant Magnetoresistance. The Royal Academy of Sciences. Suiza. 2007.
- [31] Jiles David. Introduction to magnetism and magnetic materials. 2a Ed. Taylor & Francis. E.U.A. 1998.

[32] Chamé Fernández Karely. Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas. Tesis de maestría. Centro de Investigaciones en Óptica. CONACYT. 2013.

[33] Blundell Stephen. Magnetism in condensed matter. 1a Ed. Oxford University Press. Reino Unido. 2001.

[34] J.R. Carbajal. FullProf version Octubre de 2009, Laboratoire Leon Brillouin CEA-CNRS, 2009.