

# Capítulo 4

## Caracterización óptica y magnética del $\text{YCrO}_3$

### 4.1 – Caracterización óptica y magnética.

Presentaremos en este capítulo las características y propiedades espectroscópicas (ópticas y magnéticas) más relevantes de la cromita de itrio  $\text{YCrO}_3$ . La caracterización óptica tiene por objetivo el obtener la estructura de niveles de energía del ion  $\text{Cr}^{3+}$  en las muestras sintetizadas de  $\text{YCrO}_3$ , y de los valores de las transiciones electrónicas obtener los parámetros de campo cristalino y de Racah. También se obtienen y analizan espectros de infrarrojo.

La caracterización magnética de las muestras tiene por objetivo estudiar el comportamiento magnético alrededor de la temperatura de Néel  $T_N = 140 \text{ K}$ , por ello se mide la susceptibilidad en función de la temperatura y se mide también por resonancia paramagnética electrónica el comportamiento de los parámetros RPE, intensidad  $I_{\text{RPE}}$ , ancho de línea pico-pico  $\Delta B_0$  y el factor  $g$  en función de la temperatura.

### 4.2 – Espectroscopia de infrarrojo.

La figura 4.1 muestra los espectros de absorbancia FTIR de las tres muestras de  $\text{YCrO}_3$  en el rango entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  a  $750 \text{ cm}^{-1}$ , puede observarse intensas absorciones entre  $442 \text{ cm}^{-1}$  y  $450 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones longitudinales del enlace O-Cr-O, otras alrededor de  $491 \text{ cm}^{-1}$  asociada a las oscilaciones del enlace Y-O, e intensa absorción alrededor de  $582 \text{ cm}^{-1}$  y  $587 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la oscilación del enlace Cr-O que están en buen acuerdo con los obtenidos por KRISHNAN y col [KRIS12], y una banda ancha alrededor de  $633$  y  $642 \text{ cm}^{-1}$  para las muestras **1** y **3** de acuerdo a SUJATHA [SUJA93].

En la tabla 4.1 son mostrados los valores de las vibraciones de los enlaces mencionados anteriormente en  $\text{cm}^{-1}$  para cada muestra. Dado que los materiales de partida fueron sales de nitrato [ZHAN13] puede observarse en la figura 4.1 una banda estrecha de absorción en  $1380 \text{ cm}^{-1}$  debido a trazas del ion  $\text{NO}_3^-$  [KRIS13].

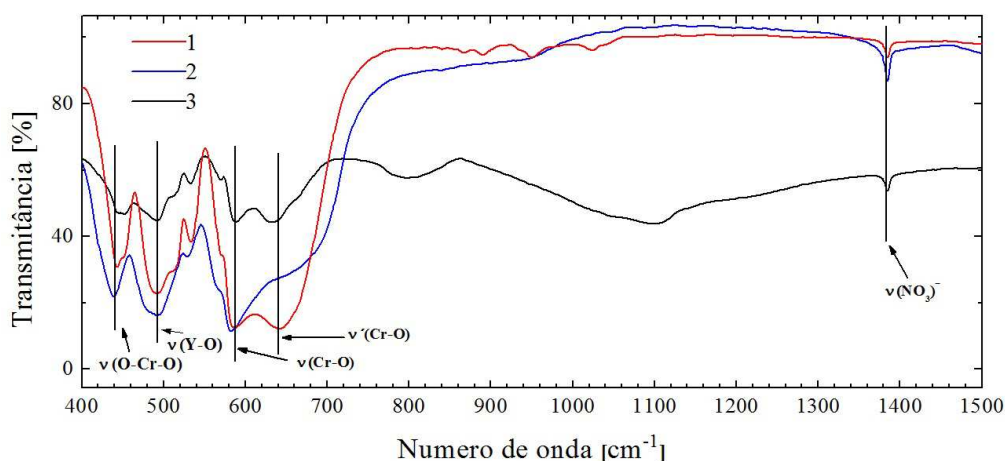


Figura 4.1- El espectro infrarrojo medio a 300 K de las tres muestras sintetizadas en el rango de longitudes de onda de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

Puede notarse que la muestra **1** presenta mayor cristalinidad por tener picos más delgados y definidos que en las muestras **2** y **3** que presentan bandas ensanchadas que indica que el material no es tan cristalino y contiene impurezas [FILH01].

Muestra	$\nu(\text{O-Cr-O})\text{ cm}^{-1}$ $\pm 1\text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{Y-O})\text{ cm}^{-1}$ $\pm 1\text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{Cr-O})\text{ cm}^{-1}$ $\pm 1\text{ cm}^{-1}$	Método de síntesis
<b>1</b>	442	491	586	M. PP
<b>2</b>	439	493	582	M. C
<b>3</b>	450	491	587	M. CTT
<b>Krishnan (2012)</b>	444	494	584	M. Sol-gel PVA
<b>Patil (1988)</b>	440	490	610	M. Cerámico

Tabla 4.1- Posiciones de las principales bandas del espectro infrarrojo de las cromitas de itrio.

### 4.3 – Espectroscopia óptica de reflexión y la estructura de niveles de energía del $\text{Cr}^{3+}$ .

Fueron obtenidos los espectros electrónicos de reflectancia difusa de las tres muestras de  $\text{YCrO}_3$ , para ello fue usado el equipo espectrómetro UV/VIS/NIR Lambda1050 de la Perkin Elmer, en la figura 4.2 se puede observar que los espectros obtenidos son típicos de un ion  $\text{Cr}^{3+}$  en una simetría octaédrica y que envuelve transiciones electrónicas  $d-d$ . La figura muestra que los señales de todas las muestras presentan dos bandas intensas de absorción correspondientes a las transiciones desde el estado fundamental  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  y  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ , y dos bandas menores que corresponden a las transiciones  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$  y  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{1g}$ . Se observa también una banda de absorción

en la región UV y que es asignada a las transiciones de transferencia de carga C.T. (*charge transfer*) desde el oxígeno en la banda de valencia 2p al cromo en la banda de conducción 3d [KRIS12]. El color verde que presentan las tres muestras es debido a la reflectancia en la banda centrada en 540 nm correspondiente al color verde y que es observado en todas las muestras.

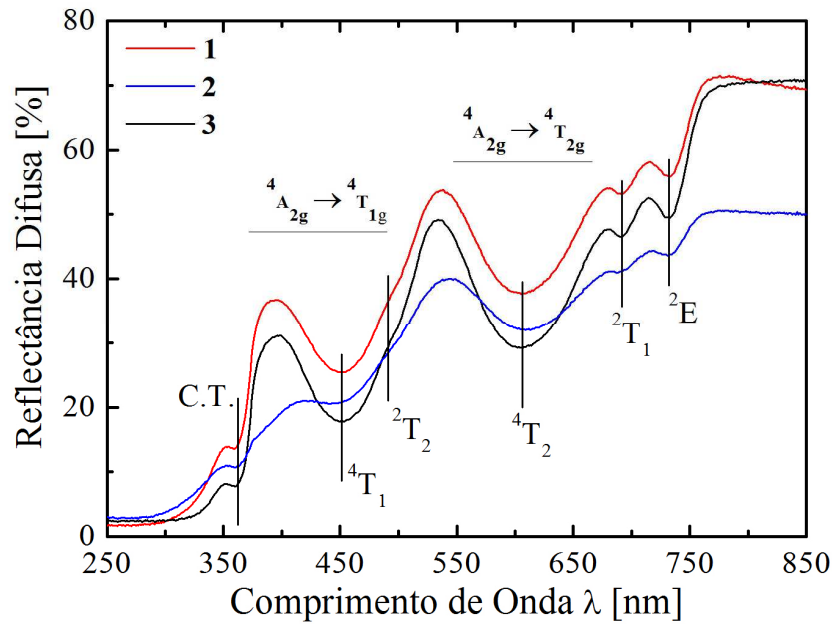


Figura 4.2- Espectros de reflectancia difusa de las 3 muestras de YCrO<sub>3</sub>.

En la tabla 4.2 son recogidas las energías (en cm<sup>-1</sup>) de las transiciones electrónicas del Cr<sup>3+</sup> desde el estado fundamental <sup>4</sup>A<sub>2g</sub> a los niveles <sup>2</sup>E<sub>g1</sub>, <sup>2</sup>T<sub>2g</sub>, <sup>2</sup>T<sub>1g</sub>, <sup>4</sup>T<sub>2g</sub> y <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>, para cada una de las muestras. También se proporciona los parámetros de campo cristalino Dq que está relacionado Dq/B y que cuantifica la intensidad del campo cristalino, los parámetros de Racah B y C, que están relacionados con el grado de covalencia entre los iones dopantes Cr<sup>3+</sup> e oxígenos ligantes y que son calculados siguiendo las aproximaciones mencionadas por CASALBIONI y col [CASA96] y RASHEED y col [RASH91].

$$10Dq = [E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g})],$$

$$X = \{[E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g})] - [E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g})]\}/Dq;$$

$$Dq/B = 15(X - 8)/(X^2 - 10X),$$

$$C/B = (1/3,085) \{[E(^4A_{2g} \rightarrow ^2E_{g1})]/B - 7,9 + 1,8(B/Dq)\}.$$

Los resultados obtenidos para los parámetros 10Dq, B y C están en buen acuerdo por los obtenidos por PAVLOV y col [PAVL02], CRUCIANI [CRUC09] y en medidas obtenidas por RAO y col [RAO70] para el ion  $\text{Cr}^{3+}$  en otras cromitas. En los valores reportados en la tabla 4.2 se puede observar el incremento del parámetro de Racah B para las muestras **2** y **3** lo que sugiere una ligera disminución en la covalencia de la ligación entre los iones  $\text{Cr}^{3+}$  y los oxígenos ligantes con relación al valor la muestra **1**, por otro lado los valores Dq/B alrededor del valor 3,00 indican que el ion  $\text{Cr}^{3+}$  se encuentra en una configuración de campo fuerte.

Muestra	$E(^4T_{1g})$	$E(^4T_{2g})=10Dq$	$E(^2T_{1g})$	$E(^2T_{2g})$	$E(^2E_g)$	B $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$	C $\pm 85 \text{ cm}^{-1}$	Dq/B
<b>1</b>	22089	16490	14472	20661	13661	535	3158	3,08
<b>2</b>	22128	16393	14492	20661	13670	552	3125	2,97
<b>3</b>	22128	16485	14472	20661	13661	540	3148	3,05
<b>PAVL02</b>	22100	16500	14400	-	13700	535,4	3077	3,08
<b>CRUC09</b>	2140	16410	14360	20215	13700	560	3116	2,95

Tabla 4.2 Se muestran las energías E y los parámetros de Racah B y C en  $\text{cm}^{-1}$  de las transiciones electrónicas del  $\text{Cr}^{3+}$  a partir del estado fundamental  $^4A_{2g}$ . Error experimental en las posiciones de las bandas es  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ , y en el parámetro de campo cristalino de  $\pm 0.05$ .

En la figura 4.3 se muestran los espectros de reflectancia versus el diagrama de niveles del ion  $\text{Cr}^{3+}$  en el campo octaédrico para las tres muestras sintetizadas.

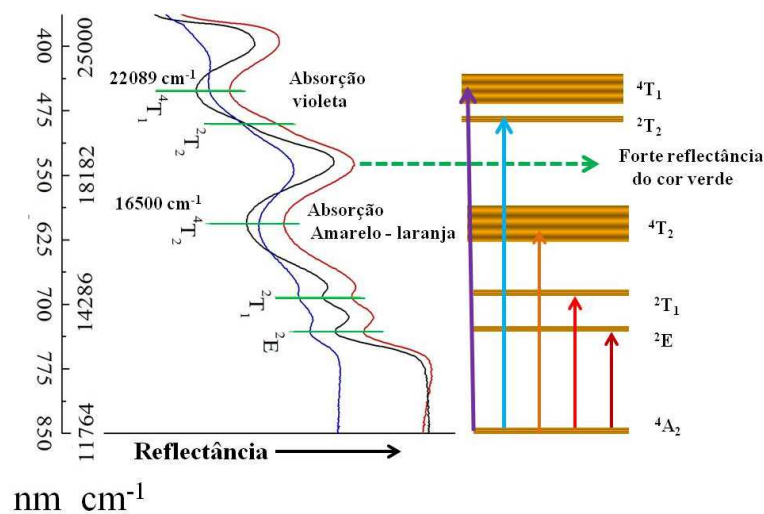


Figura 4.3- Diagrama de niveles de energía del ion  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{YCrO}_3$  y sus principales transiciones ópticas.

La teoría de Kubelka-Munk [KUBE31] describe el comportamiento de la luz viajando dentro de una muestra dispersiva y permite a partir del espectro de reflectancia difusa obtener el gap  $E_g$  de la banda óptica. Siguiendo los procedimientos descritos por Krishnan y col [KRIS12], Morales y col [MORA07] donde se considera el caso de una muestra con espesor infinito y partículas de tamaño menor que la longitud de onda de la luz reflectada es posible derivar una expresión denominada ecuación de Kubelka-Munk, ecuación (4.1), la deducción se proporciona en el Apéndice A:

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty. \quad (4.1)$$

$F(R_\infty)$  es llamada la función de remisión de Kubelka-Munk, con  $R_\infty = R/R_s$ , y donde  $R$  es la reflectancia obtenida desde el equipo de medición,  $R_s$  la reflectancia estándar y considerando también la fórmula de Tauc [TAUC74] en la ecuación (4.2)

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (4.2)$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $\alpha$  el coeficiente de absorción lineal,  $E_g$  el gap de la banda y  $A$  una constante, finalmente se obtiene la expresión (4.3) con una constante  $C$  [MORA07]

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C(h\nu - E_g). \quad (4.3)$$

Del espectro de reflectancia  $R$  vs  $\lambda$  se puede graficar el espectro de reflectancia transformado  $[F(R_\infty)h\nu]^2$  vs  $h\nu$ , donde el gap de la banda óptica  $E_g$  puede ser obtenido desde la intersección de la extrapolación del ajuste lineal y el eje de la energía. Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente fueron obtenidos los valores  $E_g$  para las muestras **1**, **2** y **3** de  $YCrO_3$ , a continuación se muestran los resultados en las gráficas de la figura 4.4, el criterio seguido para trazar las líneas rectas es considerar solo aquellos puntos en los que la función Kubelka-Munk sigue un comportamiento lineal regular y que por tanto puede ajustarse mediante una recta, puede observarse que en la parte final las curvas de reflectancia presentan una fuerte dispersión.

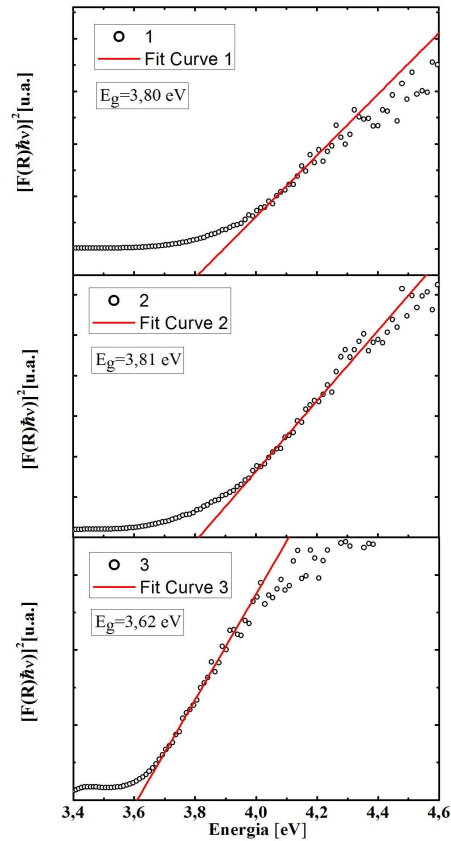


Figura 4.4 – Espectros de reflectancia transformada de Kubelka-Munk para las tres muestras de  $\text{YCrO}_3$ , también se muestra la energía del gap óptico  $E_g$  para cada muestra.

Los valores obtenidos para el valor del gap óptico  $E_g$  están entre 3,62 eV y 3,81 eV siendo próximos a los reportados por ARIMA y col [ARIM93] y KRISHNAN y col [KRIS12], los valores obtenidos son recogidos en la tabla 4.3.

Se observa que en los métodos seguidos en este trabajo, el gap óptico  $E_g$  es mayor en dos decimales en relación a métodos utilizados por ARIMA y col [ARIM93] seco y en Sol-gel con PVA [KRIS12], debido muy probablemente a la formación de tensiones internas de compresión generadas durante los procesos de síntesis de las muestras **1** y **2** como es sugerido por RAO y col [RAO09], y por tanto los electrones necesitan una mayor energía para lograr hacer la transición desde la banda de valencia hacia la de conducción como es indicado por RUSDI y col [RUSD11].

Muestra	$E_g$ ( $\pm 0,01$ eV)	Método de síntesis
<b>1</b>	3,80	M. PP
<b>2</b>	3,81	M. C
<b>3</b>	3,62	M. CTT
<b>Arima (1993)</b>	3,60	M. Cerámico
<b>Krishnan (2012)</b>	3,24	M. Sol-gel PVA

Tabla 4.3 - Se muestran los valores del gap óptico  $E_g$  en eV del  $YCrO_3$  para las muestras **1**, **2** y **3** y de la literatura.

#### 4.4 – Caracterización magnética.

En la figura 4.5 se muestra la variación de la susceptibilidad en función de la temperatura  $T$  en grados K, para todas las muestras abajo de la temperatura de Néel  $T_N$  de 140 K, puede observarse que las curvas no lineales resultantes son típicas de sustancias con ferromagnetismo débil.

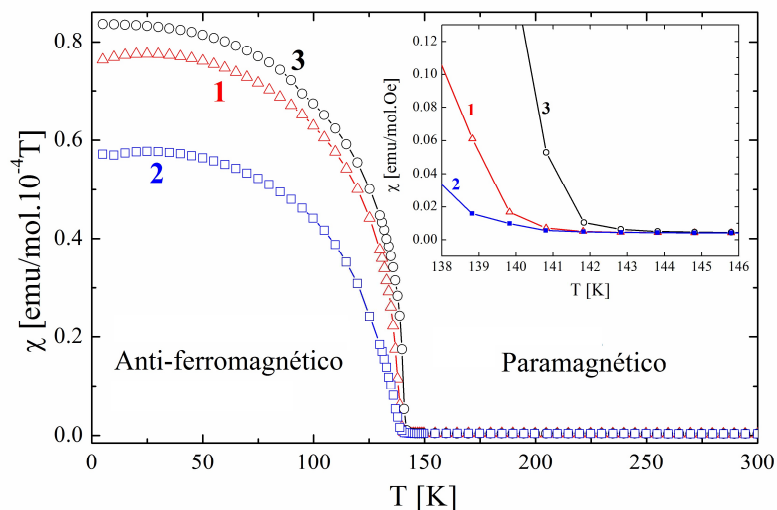


Figura 4.5 - Se muestra la susceptibilidad molar  $\chi_m$  en función de la temperatura  $T$  para las tres muestras obtenidas, puede observarse que la temperatura de Néel es alrededor de  $142 \pm 2$  K, en el gráfico incluido se observa una ampliación de la región cercana a la temperatura de Néel para las tres muestras, las curvas que conectan los puntos son ayudas para una mejor visualización.

A temperaturas bajas la muestra **3** obtenida por tratamiento térmico presenta una mayor susceptibilidad molar  $\chi_m$ , con tendencia hacia el valor  $0,84$   $\text{emu/mol.}10^{-4}\text{T}$ , con relación a las muestras **2** y **1**, sus susceptibilidades molares son menores que la de la muestra **1** y tienden a  $0,75$   $\text{emu/mol.}10^{-4}\text{T}$  y  $0,57$   $\text{emu/mol.}10^{-4}\text{T}$  respectivamente, los resultados obtenidos acuerdo con los obtenidos por SERRAO y col [SERR05] y por

SAHU y col [SAHU07], las medidas fueron realizadas en el campo  $B = 100$  Oe con un equipo comercial dispositivo superconductor de interferencia cuántica (DSIC).

Para temperaturas mayores que la temperatura de Néel  $T_N$  la susceptibilidad  $\chi_m$  queda expresada por la ecuación de Curie-Weiss, que se muestra en la ecuación (4.4):

$$\chi_m = C/(T - \Theta), \quad (4.4)$$

donde  $C$  es la constante de Curie,  $T$  es la temperatura medida en K,  $\Theta$  es la temperatura de Curie paramagnética o constante de Weiss, medida en K.

De la grafica  $1/\chi_m$  vs  $T$ , figura 4.6 pueden ser obtenidos experimentalmente los valores de la constante de Curie  $C$  y la temperatura de Curie  $\Theta$ , para ello se considera la sección lineal para temperaturas mayores que  $T_N$  y se sigue el método de LEI y Col. [LEI13], los valores obtenidos son registrados en la tabla 4.4, y que están en buen acuerdo con PRADO y Col. [PRAD13, PRAD13b], los valores negativos de  $\Theta$  sugieren la predominancia de interacciones de intercambio antiferromagnético, de acuerdo a la ley de Curie-Weiss, ecuación (4.4) donde  $\Theta$  toma valores negativos para materiales antiferromagnéticos.

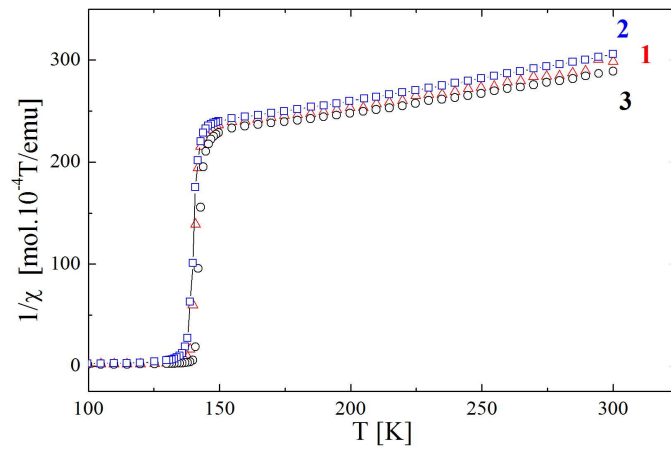


Figura 4.6 - Se muestra  $1/\chi_m$  en función de la temperatura  $T$  para las tres muestras obtenidas.

Para el  $Cr^{3+}$  con  $S = 3/2$ , SARDAR y col. [SARD11] suministran una expresión, la ecuación (4.5) para calcular la magnetización efectiva teórica  $\mu_{\text{eff-Teo}}$ .

$$\mu_{\text{eff-Teo}} = 2[S(S+1)]^{1/2}\mu_B = 3,87\mu_B, \quad (4.5)$$

y PRADO y col. [PRAD13b] suministran la ecuación (4.6) para calcular la magnetización efectiva experimental  $\mu_{\text{eff-Exp}}$  en función de la constante de Curie  $C$ .

$$\mu_{\text{eff-Exp}} = [8C]^{1/2}\mu_B \quad (4.6)$$

Muestra	$\Theta$ ( $\pm 10\text{K}$ )	$C$ ( $\pm 0.003\mu_B$ )	$\mu_{\text{eff-e}}$ ( $\pm 0.01\mu_B$ )	$\mu_{\text{eff-t}}$ ( $\mu_B$ )	$T_N$ ( $\pm 0.1\text{K}$ )
<b>1</b>	-448	2,55	4,52	3,87	140,5
<b>2</b>	-395	2,28	4,28	3,87	140,0
<b>3</b>	-448	2,60	4,56	3,87	141,5
<b>Tiwari (2013)</b>	-449	-	4,70	3,87	140.8
<b>Prado (2013)</b>	-408	2,51	4,48	3,87	141,0

Tabla 4.4 - Se muestran las temperaturas paramétricas de Curie  $\Theta$  en Kelvin, las constantes de Curie  $C$  en unidades de magneton de Bohr ( $\mu_B$ ), magnetizaciones efectivas teórica ( $\mu_{\text{eff-t}}$ ) y experimentales ( $\mu_{\text{eff-e}}$ ) en unidades de  $\mu_B$  y las temperaturas de Néel en Kelvin, para las muestras **1**, **2** y **3** de  $\text{YCrO}_3$ .

Los valores obtenidos son mostrados en la tabla 4.4 y están de acuerdo con los obtenidos por TIWARI y Col. [TIWA13] y PRADO y Col. [PRAD13b], se observa que la magnetización efectiva experimental  $\mu_{\text{eff-Exp}}$  para cada muestra es diferente al valor teórico  $\mu_{\text{eff-Teo}} = 3,87\mu_B$ , esto indica que existe una leve contribución al momento efectivo desde el acoplamiento spin-orbita, que da el carácter ferromagnético débil a las muestras **1**, **2** y **3** de  $\text{YCrO}_3$  como se vio en la sección 1.2.

#### 4.5 – Caracterización por resonancia paramagnética electrónica.

La figura 4.7 muestra el espectro RPE en el rango de temperaturas entre 300 a 100 K, correspondiente a la muestra **1** sintetizada por el método de precursores poliméricos y que es, esencialmente, el mismo para las otras muestras. Puede observarse como varía la forma de la primera derivada de la susceptibilidad con relación a la intensidad del campo magnético  $B_0$ ,  $d\chi''/dB_0$  [WEIL07], en el rango de 250 a 400 mT.

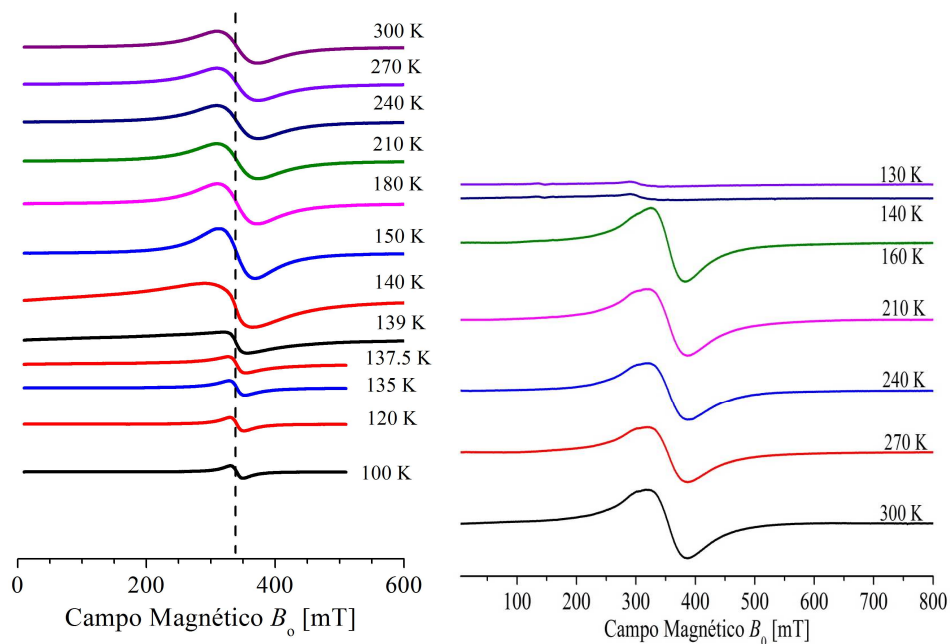


Figura 4.7 – Espectros RPE para la muestra **1** en el intervalo de temperaturas de 100 K hasta 300 K, puede observarse la región de transición de la fase paramagnética a la antiferromagnética a 140 K.

Los espectros observados son típicos de los iones  $\text{Cr}^{3+}$  con ( $S = 3/2$ ) ocupando sitios con simetría rómbica, donde los tres espines están en el triplete de estado  $t_{2g}$  y que no muestran estructura hiperfina como es esperado en compuestos donde los iones cromo están magnéticamente acoplados. En el rango de temperaturas de 100K a 140 K y de 150 K a 300 K, los espectros exhiben una sola curva amplia y de perfil casi lorentziana de acuerdo a lo reportado por ALVAREZ y col [ALVA10]. El ensanchamiento en la línea de absorción en el estado antiferromagnético puede ser interpretado en términos de aparición del momento magnético resultante entre las subredes antiparalelas de canto en el  $\text{YCrO}_3$  a lo largo de del eje Z, conforme a lo mostrado en la figura 1.3 de la sección 1.2.

Como es esperado para este perfil la amplitud de la curva RPE aumenta con la temperatura, debajo de 150 K hasta 100 K, el espectro presenta con débil absorción y asimetría [ALVA06]. La figura 4.8 muestra la dependencia con la temperatura de los parámetros RPE, intensidad  $I_{\text{RPE}}$ , figura 4.8 (a), ancho de línea pico-pico  $\Delta B_0$ , figura 4.8 (b) y el factor g, figura 4.8 (c) de la muestra **1** sintetizada por el método de los precursores poliméricos modificados y la muestra **3** por el método de combustión con tratamiento térmico.

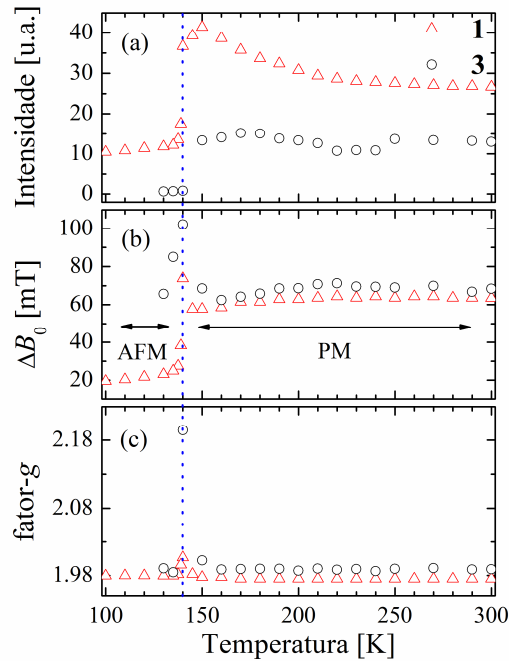


Figura 4.8 – Parámetros RPE vs temperatura para las muestras **1** y **3**, los puntos son representados en círculos y triángulos respectivamente, (a) Intensidad  $I_{RPE}$ , (b) ancho de línea pico a pico  $\Delta B_0$  con  $\Delta(\Delta B_0) = \pm 1 \text{ mT}$ , (c) factor  $g$  con  $\Delta g = \pm 0.01$ .

En la figura 4.8 (a), para la dependencia entre la intensidad  $I_{RPE}$  con respecto de la temperatura se observa en el rango de temperatura de 300 K a 150 K un comportamiento similar en ambas muestras, la intensidad del espectro de la muestra **1** exhibe un suave incremento con un máximo a 150 K de acuerdo con lo esperado para un sistema paramagnético, donde el espectro RPE es proporcional a la susceptibilidad y que está de acuerdo a las referencias [WEIL07, ALVA10]. El factor  $g$  fue calculado desde la condición de resonancia dada por la ecuación (2.4)  $h\nu = g\beta B_r$ , con donde la frecuencia  $\nu$  de 9,4 GHz correspondiente a la banda X y el campo magnético de resonancia  $B$  son obtenidos de los espectros RPE medidos para cada temperatura en el rango de 100 K a 300 K. Abajo de 150 K, la intensidad de la señal de la muestra **1** presenta un pequeña disminución hasta 140 K seguida de un pronunciada disminución hasta aproximadamente 137 K, permaneciendo casi constante a 150 K dentro del error experimental, y para la muestra **3** en el intervalo de temperaturas entre 140 y 150 K la intensidad decrece abruptamente como en el caso de la muestra **1**, estos hallazgos pueden atribuirse a la disminución de los centros paramagnéticos, como ha sido señalado por ALVAREZ y col [ALVA10], debido a que el alineamiento de los espines

antiparalelos lleva a un ordenamiento antiferromagnético.

La figura 4.8 (b) muestra el comportamiento del ancho de línea pico a pico  $\Delta B_0$  respecto de la temperatura de las muestras **1** y **3**, nuestros experimentos muestran que en la fase paramagnética del ancho de línea es muy amplio y casi constante para ambas muestras, con un valor medio de aproximadamente 63 mT para la muestra **1** y aproximadamente 68 mT para la muestra **3**, ambos presentan un máximo valor a  $T = 140$  K, y allí  $\Delta B_0$  es aproximadamente 74 mT para la muestra **1** y aproximadamente 102 mT para la muestra **3**, por debajo de esta temperatura el ancho de línea de la muestra **1** disminuye de 28 mT a 137,5 K hasta 19,4 mT hasta 100 K, en tanto que para la muestra **3** el ancho de línea disminuye a algunos valores de media para  $T \geq 150$  K. La disminución observada de  $\Delta B_0$  debajo de 140 K, es un indicativo que estas muestras presentan un comportamiento ferromagnético débil, como es señalado por ALVAREZ y col [ALVA10]. En la figura 4.8 (c) muestra la dependencia del factor  $g$  con la temperatura para ambas muestras, esas dependencias son casi constantes en la fase paramagnética con  $g$  aproximadamente 1,98(1), ambos presentando un incremento con máximo a 140 K, con  $g = 2,01(1)$  para la muestra **1** sintetizada por el método precursores poliméricos y  $g = 2,19(1)$  para la muestra sintetizada por combustión. Este comportamiento del factor  $g$  podría ser atribuido al incremento en el campo magnético local causado por el alineamiento antiparalelo de la vecindad de los espines originados desde las interacciones ferromagnéticas.

De las posiciones de las bandas  ${}^4A_2$  a  ${}^4T_2$  y  ${}^4A_2$  a  ${}^4T_1$  en la tabla 4.2 y de las relaciones dadas por BRUSTOLON [BRUS09], donde los factores  $g_{//} = g_e - 8\lambda/\Delta E({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2)$ ,  $g_{\perp} = g_e - 8\lambda/\Delta E({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1)$  y  $g = (g_{//} + 2 g_{\perp})/3$ , donde  $g_e$  es el factor  $g$  para el electrón libre de valor  $g_e = 2,0023$  y  $\lambda$  es parámetro de acople espín-orbita que para el electrón libre es  $91 \text{ cm}^{-1}$  y que en nuestro caso se calcula en función del parámetro de Racah B usando la aproximación seguida por PRASAD y col. [PRAS05], de donde se obtiene el factor  $g$  para cada una de muestras y que son mostrados en la tabla 4.5 en la página siguiente.

Es interesante notar que independientemente del método de preparación de las muestras estudiadas y los parámetros RPE (factor  $g$ , intensidad y ancho de línea), en todos los casos a 140 K ocurren cambios significativos en los parámetros RPE coincidentes con la temperatura a la cual ocurre la transición desde la fase paramagnética para temperaturas encima de 140 K y la fase antiferromagnética para

temperaturas debajo de 140 K, donde el sistema exhibe el ferromagnetismo débil debido a los espines de canto del  $\text{Cr}^{3+}$  desde el eje antiferromagnético, el cual es confirmado por las medidas de susceptibilidad magnética como fue mostrado en la figura 4.5 y que es esperado en este material de acuerdo a las referencias SERRAO y col [SERR05] y DURAN y col [DURA10].

Muestra	$g_{//} (\pm 0.01)$	$g_{\perp} (\pm 0.01)$	$g (\pm 0.01)$
<b>1</b>	1,97	1,96	1,96
<b>2</b>	1,97	1,96	1,96
<b>3</b>	1,97	1,96	1,96

Tabla 4.5 Se muestran los factores  $g_{//}$ ,  $g_{\perp}$ , y  $g$  para las muestras **1**, **2** y **3**, considerando la incertidumbre de dos decimales.

## Capítulo 5

### Conclusiones y perspectivas

El método de los precursores poliméricos modificados con alto gradiente de calentamiento *fast firing* fue usado por primera vez para sintetizar  $\text{YCrO}_3$  a la temperatura de  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{Fusión}} \text{YCrO}_3 = 2260\text{ }^\circ\text{C}$ ), este método fue elegido por presentar las ventajas de obtener mayor uniformidad en el tamaño de las partículas resultantes y alto grado de cristalinidad después de la síntesis. También fueron estudiadas las propiedades físicas y espectroscópicas del  $\text{YCrO}_3$  sintetizado por primera vez por el método rápido en una sola etapa, conocido como método combustión en solución y finalmente con el fin de conseguir obtener granos más uniformes fue aplicado un tratamiento térmico de  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas.

En la figura 3.10 se observa la naturaleza policristalina con fase ortorrómbica única del  $\text{YCrO}_3$  y parámetros de red obtenidos para las tres muestras y que están en buen acuerdo con el patrón N° 340365 de la *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) [JCPD89]. El tamaño de cristalitos está en el orden de las decenas de nanómetros siendo ligeramente mayores los de las muestras **1** y **3** debido a la mayor temperatura de síntesis y tratamiento de  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , y que teniendo el tamaño de cristalito ligeramente menor presenta sin embargo menos uniformidad en el tamaño de las partículas resultantes.

En la caracterización morfológica de la muestra **1** queda clara la ventaja de la uniformidad de las partículas sintetizadas, obtenida por el método de los precursores poliméricos modificados, las imágenes MEB de las figuras 3.12, 3.13 y la imagen MET de la figura 3.14 muestran partículas de estructura uniforme con aglomeraciones y grano pre-sinterizados y coalescidos formando cuellos, en tanto que para la muestra **2** la imagen MEB en la figura 3.15 y la MET en la figura 3.17 muestran aglomerados no uniformes con aspecto de hojuelas de diferentes tamaños y contornos muy irregulares en las partículas mayores, finalmente la muestra **3** confirma que un tratamiento térmico a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  produce cristalización con estructura uniforme aglomeración y coalescencia similares a la obtenida para la muestra **1**.

En los espectros de absorvancia FTIR fueron observadas intensas absorciones entre  $442\text{ cm}^{-1}$  y  $450\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones longitudinales del enlace O-Cr-O, otras alrededor de  $491\text{ cm}^{-1}$  que están asociadas a las oscilaciones del enlace

Y-O, y finalmente alrededor de  $582\text{ cm}^{-1}$  y  $587\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden la oscilación del enlace Cr-O y que están en buen acuerdo con las referencias.

En los espectros electrónicos de reflectancia difusa de las tres muestras de  $\text{YCrO}_3$ , se observo dos bandas intensas de absorción correspondientes a las transiciones desde el estado fundamental  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  y  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ , y dos bandas menores que corresponden a las transiciones  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$  y  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{1g}$  que son típicos del ion  $\text{Cr}^{3+}$  en una simetría octaédrica y que envuelve transiciones electrónicas *d-d*. Fueron calculados los parámetros de campo cristalino Dq y los parámetros de Racah B y C obteniéndose valores alrededor de  $3,05$ ,  $540\text{ cm}^{-1}$  y  $3148\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Los valores obtenidos para el gap óptico  $E_g$  para las muestras **1**, **2** y **3** de  $\text{YCrO}_3$  y fueron obtenidos usando el espectro de reflectancia transformado  $[F(R_\infty)hv]^2$  vs  $hv$ , y están entre  $3,58\text{ eV}$  y  $3,86\text{ eV}$  siendo próximos a los reportados en la literatura.

La muestra **3** obtenida por tratamiento térmico presenta a temperaturas bajas una mayor susceptibilidad molar  $\chi_m$ , con tendencia hacia el valor  $0,84\text{ emu/mol}\cdot 10^{-4}\text{T}$ , con relación a las muestras **2** y **1**, sus susceptibilidades molares son menores que la de la muestra **1** y tienden a  $0,75\text{ emu/mol}\cdot 10^{-4}\text{T}$  y  $0,57\text{ emu/mol}\cdot 10^{-4}\text{T}$  respectivamente, los resultados obtenidos están conforme a los acuerdo con los obtenidos en la literatura.

Se observa que la magnetización efectiva experimental  $\mu_{\text{eff-Exp}}$  para cada muestra del  $\text{YCrO}_3$  es mayor que el valor del momento efectivo teórico  $\mu_{\text{eff-Teo}} = 3,87\mu_B$ , esto es debido a la leve contribución desde el acoplamiento spin-orbita y que da el carácter ferromagnético débil a las muestras **1**, **2** y **3**. Las temperaturas paramétricas de Curie  $\Theta$  y las constantes de Curie C halladas están en excelente correspondencia con los de las referencias.

Los espectros RPE observados son típicos de los iones  $\text{Cr}^{3+}$  ocupando sitios con simetría rómbica, donde los tres espines están en el triplete de estado  $t_{2g}$  y que no muestran estructura hiperfina como es esperado en compuestos donde los iones cromo están magnéticamente acoplados.

En el rango de temperaturas de  $100\text{K}$  a  $300\text{ K}$ , los espectros exhiben una sola curva amplia y de perfil casi lorentziana de acuerdo a lo reportado en las referencias. El ensanchamiento en la línea de absorción en el estado antiferromagnético puede ser interpretado en términos de la aparición del momento magnético resultante entre las subredes antiparalelas de canto en el  $\text{YCrO}_3$ , como es esperado para este perfil la

amplitud de la curva EPR aumenta con la temperatura, debajo de 150 K hasta 100 K, el espectro muestra débil absorción y asimetría.

La dependencia con la temperatura de los parámetros RPE como Intensidad  $I_{EPR}$ , ancho de línea pico-pico  $\Delta B_0$  y el factor g de las muestras **1** y **2** que son mostradas en la figura 4.8 permite concluir que independientemente del método de preparación de las muestras estudiadas, en todos los casos ocurren cambios significativos en los parámetros RPE coincidentes con la temperatura de Néel  $T_N = 140$  K, a la cual ocurre la transición desde la fase paramagnética a la fase antiferromagnética para el ferromagnetismo débil, el cual es debido a la interacción de intercambio entre espines de canto del  $Cr^{3+}$  desde el eje antiferromagnético y cuya confirmación viene dada por las medidas de susceptibilidad magnética mostradas en la figura 4.5 conforme a la literatura.

También es posible ver con nitidez y claridad la variación de estos parámetros RPE, con que fueron obtenidas nuestras muestras a diferencia de los resultados obtenidos en la literatura, debido probablemente al grado de cristalinidad y pureza conseguido en un caso con los tratamientos térmicos consecutivos por el método de los precursores poliméricos modificado y en el otro caso a través de una sola etapa por el de combustión en líquido.

La ventaja de los métodos de síntesis descritos en esta tesis radica en las bajas temperaturas de síntesis utilizadas ( $\leq 1300$  °C) y en los equipos y procedimientos usados que hacen económica su síntesis.

Como perspectivas de trabajo posterior esta la de bajar la temperatura de síntesis por el método de precursores poliméricos desde  $1300^\circ\text{C}$  hasta  $1000^\circ\text{C}$  o incluso menos.

El biferroico  $YCrO_3$  es un material que sigue manteniendo su vigencia en la investigación a nivel fundamental debido a que presenta un comportamiento atípico, (diferente de otros ferroeléctricos como por ejemplo  $TiBaO_3$ ) pues es centro-simétrico encima y abajo de la temperatura de Curie  $T_{c_{YCrO_3}} = 440\text{K}$ .

Estas características hacen de este material candidato potencial para continuar investigaciones básicas de sus propiedades físicas y espectroscópicas con dopajes de otros elementos como metales de transición o tierras raras, y uso en aplicaciones tecnológicas como por ejemplo para celdas de combustible donde CFC.

## BIBLIOGRAFIA

[AOYA69]	Aoyagi, K.; Tsushima, K.; Sugano, S., <i>Solid State Commun.</i> <b>1969</b> , 7, 229-232.
[ALVA06]	Alvarez, G.; Font, R.; Portelles, J.; Valenzuela, R., <i>Physica B</i> <b>2006</b> , 384, 322-325.
[ALVA10]	Alvarez, G.; Cruz, M.; Duran, A.; Montiel, H.; Zamorano, R., <i>Solid State Commun.</i> <b>2010</b> , 150, 1597-1600.
[ARDI09]	Ardit, M.; Dondi, M.; Cruciani, G., <i>Mater. Res. Bull.</i> <b>2009</b> , 44, 666–673.
[ARDI10]	Ardit, M.; Cruciani, G., <i>Phys. Rev. B</i> <b>2010</b> , 82, 64109 (7pp).
[ARIM93]	Arima, T.; Tokura, Y.; Torrance, J.B., <i>Phys. Rev B</i> , <b>1993</b> , 48, 17006-17009.
[ARUN08]	Aruna S.T.; Mukasyan A., <i>Solid State and Materials Science</i> <b>2008</b> , 12, 44–50.
[ASHC75]	Ashcroft, N.; Mermin, D., <i>Solid State Physics</i> , <b>1975</b> , Harcourt Publishers.
[BEDE07]	Bedekar, V.; Shukla, R.; Tyagi, K., <i>Nanotechnology</i> <b>2007</b> , 18, 155706 (6pp).
[BOSS96]	Boss, D., <i>Corrosion Resistant Coatings for Silicon Carbide Heat Exchanger Tubes</i> , U.S. Dept. of Energy, <b>1968</b> , 1-23.
[BRUS09]	Brustolon, M.; Giamello, E., <i>Electron Paramagnetic Resonance</i> , <b>2009</b> , Wiley & Sons.
[CARV09]	Carvalho, J.; De Vicente, F.; Pairis, S.; Odier, P.; Hernandez, A.; Ibanez, A., <i>J. Eur. Ceram. Soc.</i> <b>2009</b> , 29, 2511-2515.
[CARV09b]	Carvalho, J.; De Vicente, F.; Marcellin, N.; Odier, P.; Hernandez, A.; Ibanez, A., <i>J. Therm. Anal. Calorim.</i> <b>2009</b> , 96, 891-896.
[CASA96]	Casalboni, M.; Ciafardoni, V.; Giuli, G.; Paris, E.; <i>J. Phys. Condens. Matter.</i> <b>1996</b> , 8, 9059-9069.
[CHEN00]	Cheng, D., <i>PowderX</i> , Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, <b>2000</b> .
[CRUC09]	Cruciani, G.; Ardit, M.; Dondi, M., <i>J. Phys. Chem.</i> <b>2009</b> , 113, 13772-13778.
[CUNH06]	Cunha, R. Dissertação de mestrado, UFG, Goiânia, <b>2006</b> .
[DAGO12]	Dagotto, E., Tsymbal, Y.; Eom, Ch.; Ramesh, R, <i>Multifuncional oxides Heterostructures</i> <b>2012</b> , Oxford Scholarship online.
[DURA10]	Durán, A.; Arévalo-López, A.; Castillo-Martínez, E., <i>J. Solid State Chem.</i> <b>2010</b> , 183, 1863-1871.
[DZIA58]	Dzialoshinsky, I., <i>J.Phys. Chem. Solids</i> <b>1958</b> , 4, 241-255.
[FUMO96]	Fumo, D.A.; Jurado, J.R.; Segadães, A.M., <i>Mater. Res. Bull.</i> <b>1996</b> , 31, 10, 1243-1255.
[FUMO97]	Fumo, D.A.; Jurado, J.R.; Segadães, A.M.; Frade, J.R., <i>Mater. Res. Bull.</i> <b>1997</b> , 32, 10, 1459-1470.
[GELL56a]	Geller, S.; Wood, E., <i>Acta Cryst.</i> <b>1956</b> , 9, 563-568.
[GOLD26]	Goldschmit, V., <i>Die Naturwissenschaften</i> <b>1926</b> , 21, 477–485.
[GON12]	Gonçalves, N.; Carvalho, J.; Lima, Z.; Sasaki, J., <i>Mater. Lett.</i> <b>2012</b> , 72, 36-38.
[GROD69]	Grodziewickz, W., U.S. Patent, <b>1969</b> , 6.
[HARA06]	Harada, M.; Goto, M.; <i>J. Alloys Comp.</i> <b>2006</b> , 408–412, 1193–1195.
[JAHN37]	Jahn, H.; Teller, E., <i>Proc. R. Soc. Lond. A</i> <b>1937</b> , 220-235.

[JUDI66]	Judin, V.; Sherman, A., <i>Solid State Commun.</i> <b>1966</b> , 4, 661-663.
[JCPD89]	Powder Diffraction File Card no. 340365 Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, <b>1989</b> .
[KEITH54]	Keith, M.L.; Roy, R., <i>Amer. Mineral</i> <b>1954</b> , 39, 1-23.
[KRIS12]	Krishnan, S.; Sandeep, C.; Philip, R., <i>Chem. Phys. Lett.</i> <b>2012</b> , 529, 59-63.
[KRIS13]	Krishnan, S.; Kalarikkal, N., <i>J. Sol-Gel Sci. Techn.</i> <b>2013</b> , 66 -75.
[KUBE31]	Kubelka, P.; Munk, F., <i>Z. Tech. Phys.</i> <b>1931</b> , 12, 593-601.
[LEI13]	Lei, S.; Liu, L.; Wang, Ch.; <i>J. Mater. Chem. A</i> <b>2013</b> , 1, 11982.
[LING00]	Ling, C.; Millburn, J.; Mitchell, J., Argyriou, D.N.; Linton, J.; Bordallo, H.N., <i>Phys. Rev. B</i> <b>2000</b> , 62, 22, 15096(6pp).
[LOOB54]	Looby, J.T.; Katz, L., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>1954</b> , 76, 6029-6030.
[MONS12]	Monshi, A.; Foroughi, M.; Monshi, M., <i>World J. Nano Sci. Eng.</i> , <b>2012</b> , 2, 154-160.
[MORA07]	Morales, E.; Mora, E.S.; Pal, U., <i>Rev. Mex. Fis.</i> <b>2007</b> , S 53, 18-22.
[NAIR13]	Nair, V; Ganeshraj, C.; Santosh, P.; Subramanian, V., <i>AIP Conference Proceedings</i> <b>2013</b> , 1512, 846-847.
[PATI88]	Patil, D.; Venkatramani, N.; Rohatgi, V., <i>J. Mater. Sci. Lett.</i> <b>1988</b> , 413–414.
[PATI02]	Patil, K. C.; Aruna, S.T.; Mimani, T., <i>Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.</i> <b>2002</b> , 6, 507–512.
[PAVL02]	Pavlov, R.; Marzá, V.; Carda, J., <i>J. Mater. Chem.</i> <b>2002</b> , 12, 2825–2832.
[PECH67]	Pechini, M. P., U.S. Patent <b>1967</b> , 3, 330.697.
[PRAD13]	Prado-Gonjal, J.; Shmidt, R.; Romero, J., <i>Inorg. Chem.</i> <b>2013</b> , 52, 313–320.
[PRAD13b]	Prado-Gonjal, J.; Shmidt, R.; Romero, J., <i>Supporting on line Material for Inorg. Chem.</i> <b>2013</b> , 52, 313–320.
[PRAS05]	Prasad, R.; Lakshmana, R., <i>Spectrochim. Acta, Part A</i> <b>2005</b> , 61, 2195–2198.
[RAME07]	Ramesha, K.; Llobet, A.; Proffen, Th., <i>J. Phys. Condens. Matter</i> , <b>2007</b> , 19, 102202 (8pp).
[REME56]	Remeika, J., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>1956</b> , 78, 17, 4259–4260.
[RAO68]	Rao, S.; Chandrashekar, G., <i>Solid State Commun.</i> <b>1968</b> , 4, 177-179.
[RAO70]	Rao, S.; Rao, C., <i>App. Spectrosc.</i> <b>1970</b> , 24, 4, 436-445.
[RAO09]	Rao, P.; Kumar, S. <i>J. Alloys Comp.</i> <b>2009</b> , 485, 413-417.
[RASH91]	Rasheed, F.; O'Donnell, K.; Henderson, B.; Hollis, D., <i>J. Phys. Condens. Matter.</i> <b>1991</b> , 3, 3825-3840.
[RUSD11]	Rusdi, R.; Rahman, A.; Mohamed, N. <i>Powder Technol.</i> <b>2011</b> , 210, 18-22.
[SAHU07]	Sahu, J.; Serrao, C.; Ray, N., <i>J. Mater. Chem.</i> , <b>2007</b> , 17, 42–44.
[SARD11]	Sardar, K.; Lees, M.; Kashtiban, R., <i>Chem. Mater.</i> <b>2011</b> , 23, 48-56.
[SERR05]	Serrao, C.; Kundu, A.; Krupanidhi, S., <i>Phys. Rev. B</i> <b>2005</b> , 72, 220101(4pp).
[SCHE18]	Scherrer, P., <i>Göttinger Nachrichten Gesell.</i> <b>1918</b> , 2, 101-120.
[SHEN00]	Shen, Z.; Ekstrand, A.; Nygren, M., <i>J. Eur. Ceram. Soc.</i> <b>2000</b> , 20, 625–630.
[SOLE05]	Sole, G.; Bausá, L.E.; Jaque, D., <i>An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids</i> <b>2005</b> , Jhon Wiley & Sons.
[SUJA93]	Sujatha, P., <i>J. Mater. Chem.</i> <b>1993</b> , 3, 4, 373-379.
[TANA56]	Tanabe, Y.; Sugano, S., <i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> <b>1956</b> , 11, 864-877.

[TACH01]	Tachiwaki, T.; Kunifusa, Y.; Yoshinaka, M., <i>Int. J. Inorg. Mater.</i> <b>2001</b> , 3, 107-111.
[TAUC74]	Tauc, J., <i>Amorphous and Liquid Semiconductors</i> <b>1974</b> , Plenum Press, New York.
[TIWA13]	Tiwari, B.; Surendra, K.; Rao, R., <i>J. Phys. Condens. Matter</i> <b>2013</b> , 25, 216004(7pp).
[TODO11]	Todorov, N.; Abrasev, M.; Ivanov, V., <i>Phys. Rev. B</i> <b>2011</b> , 83, 224303(6pp).
[TSUS70]	Tsushima, K.; Aoyagi, K.; Sugano, S., <i>J. Appl. Phys.</i> <b>1970</b> , 41, 1238-1240.
[UNIT97]	Holland, T.; Redfern, S., <i>Mineral. Mag.</i> <b>1997</b> , 61: 65-77.
[WANG69]	Wang, S.; Lin, B.; Dong, Y., <i>J. Power Sources</i> <b>2009</b> , 188, 483-488.
[WEBE12]	Weber, M.; Kreisel, J.; Thomas, P.A., <i>Phys. Rev. B</i> <b>2012</b> , 85, 54303(9pp).
[WEIL07]	Weil, J.; Bolton, J., <i>Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications</i> <b>2007</b> , Wiley-Interscience, New York.
[WOOD97]	Woodward, P., <i>Acta Cryst.</i> <b>1997</b> , B53, 32-43.
[ZHAN13]	Zhang, W.; Fang, C.; Yin, W.; Zeng, Y., <i>Mater. Chem. Phys.</i> <b>2013</b> , 137, 877-883.
[ZIEL69a]	Van Der Ziel, J.; Van Uitert, L., <i>J. Appl. Phys.</i> <b>1969</b> , 40, 3, 997-998.
[ZIEL69b]	Van Der Ziel, J.; Van Uitert, L., <i>Phys. Rev.</i> <b>1969</b> , 179, 2, 343-348.

# APENDICE A

## La teoría de Kubelka-Munk de la reflectancia

Kubelka y Munk propusieron un sistema de ecuaciones diferenciales basado en un modelo de propagación de la luz en una capa mate de pintura de color que es paralela al plano del substrato.

Las suposiciones del modelo son:

1. El medio es modelado como una capa plana de espesor finito, pero de largo y ancho infinitos.
2. Hay una difusión perfecta e iluminación homogénea sobre la superficie del medio.
3. Las únicas interacciones de la luz con el medio son dispersión y absorción.
4. El medio es considerado isotrópico y homogéneo conteniendo heterogeneidades, pequeñas comparadas en el espesor de la capa.
5. Los parámetros  $K$  y  $S$  son constantes cualquiera sea el espesor de la capa.

Consideraremos luz de intensidad  $I$  incidente en una muestra de espesor  $dx$ , y la luz reflectada como  $J$ , donde  $K$  es el coeficiente de absorción y  $S$  el coeficiente de dispersión, como se muestra en la figura (A.1). De acuerdo a las suposiciones del modelo solo el espesor de la muestra es considerado en las ecuaciones, la reflectancia del medio es denotada como  $R$ , la muestra es ubicada en contacto óptico con un substrato opaco con reflectancia conocida  $R'$ .

Para una capa fina interna de material de espesor  $dx$  que recibe un flujo de luz  $i$  viajando hacia abajo y un flujo viajando hacia arriba  $j$ , las contribuciones a las ecuaciones de reflectancia (A.1) y (A.2) serán de:

disminución de  $i$  por  $-(S + K)idx$ , (absorción y dispersión),

disminución de  $j$  por  $-(S + K)jdx$ , (absorción y dispersión),

aumento de  $i$  por  $jSdx$ , (luz dispersada desde  $j$  que refuerza  $i$ ),

aumento de  $j$  por  $iSdx$ , (luz dispersada desde  $i$  que refuerza  $j$ ).

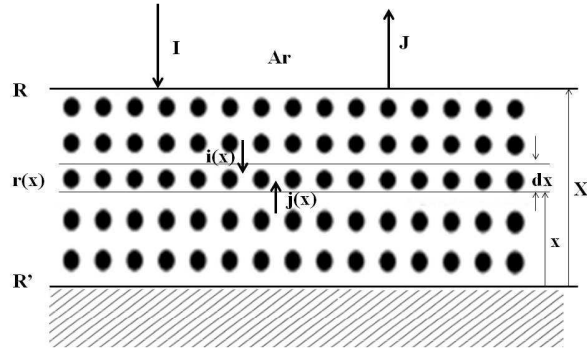


Figura A.1 – Camino de la luz para el modelo de Kubelka-Munk en función de la coordenada  $x$ .

$$-di = -(S + K)idx + jSdx, \quad (\text{A.1})$$

$$-dj = -(S + K)jdx + iSdx. \quad (\text{A.2})$$

Dividiendo la ecuación (A.1) entre  $i$ , la ecuación (A.2) entre  $j$  y sumándolas obtenemos:

$$\frac{dj}{j} - \frac{di}{i} = -2(S + K)dx + S\left(\frac{i}{j} + \frac{j}{i}\right)dx. \quad (\text{A.3})$$

El lado izquierdo de la ecuación (A.3) puede transformarse en una diferencial total  $d\phi(i, j)$  según:

$$d\phi(i, j) = \frac{\partial\phi}{\partial i}di + \frac{\partial\phi}{\partial j}dj,$$

cuyas derivadas parciales serán:  $\frac{\partial\phi}{\partial i} = -\frac{1}{i}$  y  $\frac{\partial\phi}{\partial j} = \frac{1}{j}$ ,

La función  $\phi(i, j)$  será:  $\phi(i, j) = \ln(j) + C(i)$ ,

$$\frac{\partial\phi}{\partial i} = C'(i) = -\frac{1}{i}, \quad C(i) = -\ln i,$$

$$\phi(i, j) = \ln(j) - \ln i = \ln\left(\frac{j}{i}\right), \quad (\text{A.4})$$

de donde:

$$d\phi(i, j) = d\left[\ln\left(\frac{j}{i}\right)\right],$$

$$\frac{dj}{j} - \frac{di}{i} = d\left[\ln\left(\frac{j}{i}\right)\right]. \quad (\text{A.5})$$

Definimos  $R=J/I$  como la reflectancia de la hoja de espesor  $X$  y  $r = j/i$ , como la reflectancia del incremento, entonces (A.5) se convierte en:

$$d\left[\text{Ln}\left(\frac{j}{i}\right)\right] = d[\text{Ln}(r)] = \frac{dr}{r}.$$

Entonces del segundo término de la ecuación (A.3):

$$\frac{dr}{r} = \left[ -2(S+K)dx + S\left(\frac{1}{r} + r\right)dx \right] = S\left[ -2\left(1 + \frac{K}{S}\right) + \left(\frac{1}{r} + r\right) \right] dx.$$

Hacemos la integración de la ecuación anterior:

$$\int_{R'}^R \frac{dr}{r\left[-2\left(1 + \frac{K}{S}\right) + \left(\frac{1}{r} + r\right)\right]} = S \int_0^X dx,$$

$$\int_{R'}^R \frac{dr}{1+r^2 - 2\left(\frac{K+S}{S}\right)r} = S \int_0^X dx.$$

En la integral anterior hagamos la sustitución:  $a = \frac{S+K}{S} = 1 + \frac{K}{S}$ , (A.6)

entonces quedara:

$$\int_{R'}^R \frac{dr}{r^2 - 2ar + 1} = S \int_0^X dx. \quad (\text{A.7})$$

La integral de la izquierda se resuelve por fracciones parciales:

Resolveremos el denominador :  $r^2 - 2ar + 1 = 0$ ,  $r = a \pm \sqrt{a^2 - 1}$ ,

$$r^2 - 2ar + 1 = (r - a - \sqrt{a^2 - 1})(r - a + \sqrt{a^2 - 1}),$$

$$\frac{1}{r^2 - 2ar + 1} = \frac{A}{(r - a - \sqrt{a^2 - 1})} + \frac{B}{(r - a + \sqrt{a^2 - 1})},$$

$$A(r - a + \sqrt{a^2 - 1}) + B(r - a - \sqrt{a^2 - 1}) = 1,$$

resolviendo para  $A$  y  $B$  tenemos:  $A + B = 0$ , entonces  $B = -A$ , y

$$A = \frac{1}{2\sqrt{a^2 - 1}}, \quad B = \frac{-1}{2\sqrt{a^2 - 1}}.$$

La ecuación (A.7) se convierte en:

$$\int_{R'}^R \left[ \frac{1}{r - a - \sqrt{a^2 - 1}} - \frac{1}{r - a + \sqrt{a^2 - 1}} \right] dr = (2\sqrt{a^2 - 1})S \int_0^X dx.$$

Integrando en todo el espesor del material:

$$\left( \operatorname{Ln} \left[ \frac{r-a-\sqrt{a^2-1}}{r-a+\sqrt{a^2-1}} \right] \right)_{R'}^R = (2\sqrt{a^2-1})SX,$$

$$\operatorname{Ln} \left[ \frac{R-a-\sqrt{a^2-1}}{R-a+\sqrt{a^2-1}} \cdot \frac{R'-a+\sqrt{a^2-1}}{R'-a-\sqrt{a^2-1}} \right] = (2\sqrt{a^2-1})SX,$$

haciendo la sustitución  $b = \sqrt{a^2-1}$  y multiplicando por -1:

$$\operatorname{Ln} \left[ \frac{R-a-b}{R-a+b} \cdot \frac{R'-a+b}{R'-a-b} \right] = 2bSX,$$

$$-\operatorname{Ln} \left[ \frac{R-a+b}{R-a-b} \cdot \frac{R'-a-b}{R'-a+b} \right] = -2bSX,$$

$$-\left[ \frac{R-a+b}{R-a-b} \cdot \frac{R'-a-b}{R'-a+b} \right] = e^{-2bSX}.$$

Considerando espesor infinito  $X=\infty$ , donde  $R=R_\infty$  y  $R'$  puede tomar cualquier valor  $R'=0$ , entonces:

$$R_\infty = \operatorname{Lim}_{X \rightarrow \infty} R,$$

$$\operatorname{Lim}_{X \rightarrow \infty} \left\{ - \left[ \frac{R-a+b}{R-a-b} \cdot \frac{R'-a-b}{R'-a+b} \right] \right\} = \operatorname{Lim}_{X \rightarrow \infty} (e^{-2bSX}) = 0,$$

$$\left[ \frac{R_\infty - a + b}{R_\infty - a - b} \cdot \frac{(-a-b)}{(-a+b)} \right] = 0 \rightarrow R_\infty - a + b = 0,$$

$$R_\infty = a - b = a - \sqrt{a^2 - 1}, \quad (\text{A.8})$$

de la ecuación (A.6) en la ecuación (A.8) tenemos:

$$R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + \frac{2K}{S}} = 1 + \frac{K}{S} - \left( \frac{K}{S} \right) \sqrt{\left( 1 + \frac{2S}{K} \right)}. \quad (\text{A.9})$$

La ecuación (A.9) será aproximada usando la relación de desigualdades:

$$\frac{\sqrt{2}}{2} (1 + \sqrt{T}) \leq \sqrt{1+T} \leq 1 + \sqrt{T},$$

$$R_\infty \cong 1 + \frac{K}{S} - \left( \frac{K}{S} \right) \left( 1 + \sqrt{\frac{2S}{K}} \right) = 1 - \left( \frac{K}{S} \sqrt{\frac{2S}{K}} \right) = 1 - \sqrt{\frac{2K}{S}}.$$

Encontramos el valor de  $R_\infty$ :

$$R_{\infty} \cong 1 - \sqrt{\frac{2K}{S}}.$$

De (A.8) obtenemos la función de  $R_{\infty}$ :

$$a = \frac{R_{\infty}^2 + 1}{2R_{\infty}},$$

$$1 + \frac{K}{S} = \frac{R_{\infty}^2 + 1}{2R_{\infty}},$$

operando obtenemos finalmente:

$$\frac{K}{S} = \frac{(R_{\infty} - 1)^2}{2R_{\infty}}. \quad (\text{A.10})$$