

CAPÍTULO 6

COMPARACIÓN CON RESULTADOS TEÓRICOS

En este capítulo se comparan los resultados obtenidos con la técnica PAC, que fueron comentados en el capítulo anterior, y los correspondientes a los obtenidos con los métodos de cálculo, MCP y FP-LAPW.

En la tabla 6.1 se muestran los resultados de las relajaciones estructurales que sufren los oxígenos primeros vecinos en TiO_2 cuando se introducen las impurezas Ta y Cd, tanto para el caso de la celda cargada como para el de la celda neutra.

	Distancia Cation-O1 (Å)	Distancia Cation-O2 (Å)
TiO₂ puro [Exp.]	1,944 ₁	1,977 ₁
Cd⁰	2,150	2,105
Cd⁻²	2,185	2,111
Ta⁰	1,953	1,963
Ta⁺	1,951	1,965

Tabla 6.1: Relajaciones de los oxígenos O1 y O2 en el TiO_2 (ver figura 4.5) cuando se sustituye un Ti por un Cd y por un Ta. Los resultados se muestran para el caso de la celda neutra (Cd^0 y Ta^0) y cargada (Cd^{-2} y Ta^+). Los datos del TiO_2 puro se extrajeron de [Hill, 1987].

Como puede verse en la tabla 6.1, el Cd introduce relajaciones fuertemente anisotrópicas en la red del TiO_2 , y la relajación depende del estado de carga de la impureza. En el caso del Ta las relajaciones estructurales de la red son mucho menores que en el caso del Cd, y prácticamente no dependen del estado de carga de la impureza. Esta diferencia en las relajaciones puede explicarse a partir de los radios iónicos del Ti, Cd y Ta. Los radios iónicos del Ti^{4+} y el Ta^{5+} son similares (0,75 Å y 0,78 Å), mientras que el del Cd^{2+} es mucho mayor (1,09 Å) que el del Ti, hecho que explica la fuerte distorsión introducida por el Cd en la red del TiO_2 . Sin embargo, a pesar de lo pequeño de las relajaciones en el caso del Ta, hay que tenerlas en cuenta para describir correctamente al GCE, en especial su simetría como puede verse en la tabla 6.2 para el caso de $\text{TiO}_2:\text{Ta}$.

SONDA		V_{33} [10^{21} V/m ²]	η	DIRECCIÓN DE V_{33}
Ta	PCM	-4.5	0.43	X
	PCM + RELAJACIONES	-5.6	0.30	X
	FP-LAPW SIN RELAJACIONES	Ta^0 -16.2	0.05	Z
	FP-LAPW CON RELAJACIONES	Ta^+ -16.2	0.01	Z
	FP-LAPW SIN RELAJACIONES	Ta^0 -12.0	0.66	Z
	FP-LAPW CON RELAJACIONES	Ta^+ -13.0	0.69	Z
	EXP. (MONOCRISTAL)	14.32₇	0.555₈	Z
EXP. (POLICRISTAL)	14.26 ₈	0.57 ₁	-	
PURO	EXP. (MONOCRISTAL) ^[1]	2.2 ₁	0.19 ₁	Z
	FP-LAPW ^[2]	-2.09	0.43	Z
Cd	PCM	-2.21	0.40	X
	PCM + RELAJACIONES	-8.16	0.24	X
	FP-LAPW SIN RELAJACIONES ^[3]	Cd^0 -12.84	0.54	X
	FP-LAPW SIN RELAJACIONES ^[3]	Cd^2 -6.57	1	X
	FP-LAPW CON RELAJACIONES ^[3]	Cd^0 -7.16	0.91	X
	FP-LAPW CON RELAJACIONES ^[3]	Cd^2 +4.52	0.27	Y
	EXP. (MONOCRISTAL) ^[4]	5.34 ₁	0.18 ₁	X o Y

Tabla 6.2: Valores de la dirección y magnitud de V_{33} y η , obtenidos experimentalmente y con los métodos de cálculos PCM y FP-LAPW (en la aproximación LDA). En las predicciones teóricas también se indica el signo de V_{33} . En el caso de MCP + RELAJACIONES, lo que se hizo fue calcular las magnitudes con el modelo de cargas puntuales pero usando las posiciones de los átomos relajados calculadas con el método FP-LAPW. Las filas marcadas con color corresponden al sistema estudiado, en particular la de color oscuro corresponde a las medidas realizadas en este trabajo y las claras a sus predicciones FP-LAPW realizadas por nuestro grupo. Las direcciones son en el sistema de ejes de la figura 4.5.

[1] O. Kanert and H. Kolem, J. Phys. C **21**, 3909 (1988).

[2] P. Blaha, D. J. Siglin, P.I Sorantín y K. Schwartz, Phys. Rev. B **46**, 1321 (1992).

[3] L.A. Errico, G. Fabricius, and M. Rentería, Phys. Rev. B **67**, 144104 (2003).

[4] L.A. Errico, G. Fabricius, and M. Rentería, P. de la Presa, and M. Forker, Phys. Rev. Lett. **89**, 55503 (2002).

En la tabla 6.2 se muestran los valores experimentales de V_{33} y de η , provenientes de medidas PAC y en particular las realizadas en este trabajo, como las predicciones de PCM y FP-LAPW. En el caso de las predicciones teóricas también se muestra el signo de V_{33} . Salvo en el caso de experimentos con policristales, siempre se muestra la orientación de V_{33}

tanto teóricos como las determinadas experimentalmente.

Como puede verse en la tabla 6.2, en el caso de $\text{TiO}_2\text{:Ta}$ existe un gran acuerdo entre los valores experimentales y teóricos predichos por FP-LAPW. Si en estos cálculos las relajaciones no son tenidas en cuenta, no coinciden ni en módulo ni en η , pero si en signo y dirección, con respecto al caso en que sí son tenidas en cuenta. Teniendo en cuenta las relajaciones el acuerdo con el experimento es muy bueno tanto en magnitud, simetría y dirección. Las predicciones PCM predice mal la dirección y el módulo, aún para el caso en que se consideran las relajaciones.

Los resultados obtenidos para el *Ta* con el método FP-LAPW no dependen del estado de carga de la impureza, mientras que los obtenidos para el *Cd* dependen fuertemente de éste como se muestra en las tablas 6.1 y 6.2. Como vimos en el Capítulo 2, cuando se sustituye un Ti por un Cd, aparecen niveles de impureza en las proximidades de la energía de Fermi (E_f) relacionados esencialmente con orbitales de simetrías d_{yz} , siendo el llenado y vaciado de estos niveles es el responsable de que el GCE cambie en módulo, signo y dirección al tratar un caso u otro. Para el caso en que se sustituye un Ti por un Ta la situación es distinta. La figura 6.1 se comparan las densidades de estado (DOS) del TiO_2 puro, $\text{TiO}_2\text{:Ta}$ y las densidades de estado parciales (PDOS) del Ta, O1 y O2. De la inspección de la figura se ve que el Ta no introduce niveles de impureza en los bordes del gap, y que su contribución en esa zona es muy pequeña.

Las figuras 6.2 y 6.3 muestran en las PDOS los niveles de impurezas relacionados con los orbitales con simetrías s , p y d del Ta, y los p de los oxígenos O1 y O2, respectivamente. En ambos casos se muestran los resultados para el caso de celda neutra (izquierda) y cargada (derecha), donde en este último caso puede verse el corrimiento en la energía de Fermi E_f hacia el borde superior de la banda de valencia. Como puede verse en la figura 6.2, y a diferencia del caso del Cd, están en juego orbitales con todas las simetrías s , p y d del Ta, y los niveles de impureza que aparecen en las proximidades de E_f son despreciables (tanto estos del Ta como los p de los oxígenos), no presentando picos en los bordes del gap como en el caso del Cd. De esta manera, al tratar el caso de celda cargada o neutra, no aparecen cambios significativos en el GCE, es decir es insensible al estado de carga de la impureza.

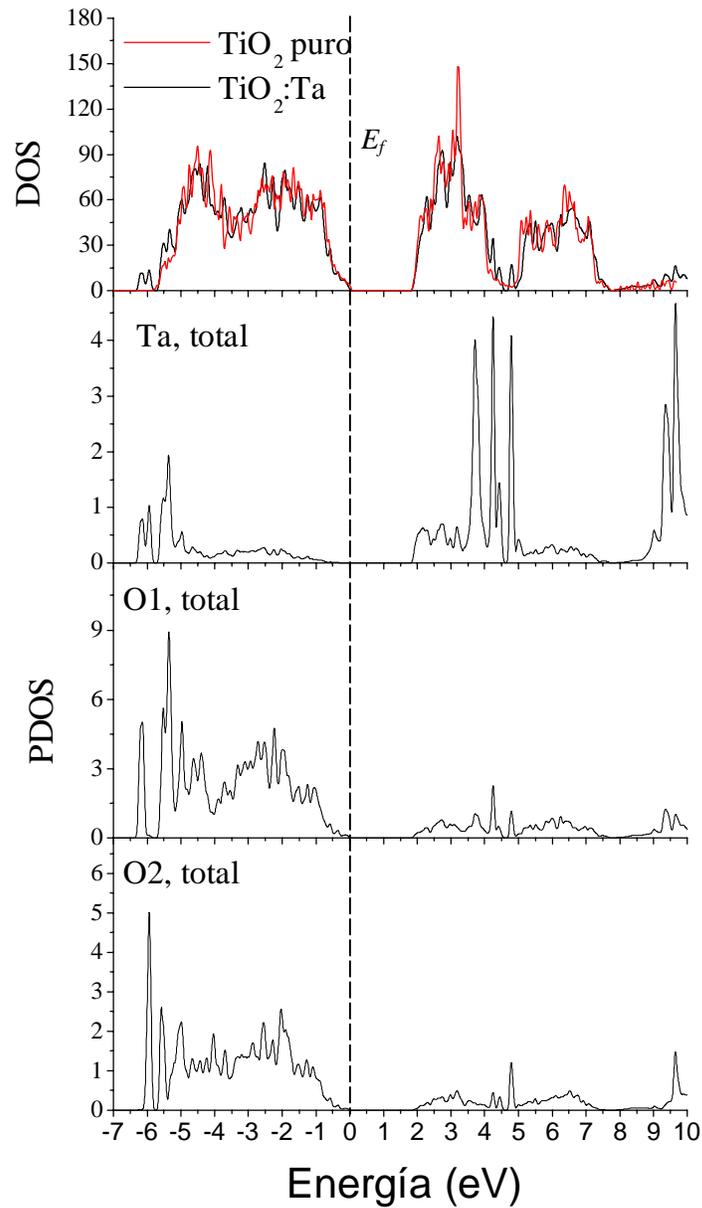


Figura 6.1: DOS del TiO_2 puro, $\text{TiO}_2:\text{Ta}$, y PDOS del Ta, O1, O2 en el compuesto $\text{TiO}_2:\text{Ta}$. En el caso de O1 y O2 las amplitudes de las densidades están reducidas en un factor 12, ya que sólo se muestra la correspondiente a una de las doce celdas unidad que constituyen la supercelda considerada para realizar los cálculos FP-LAPW. La línea punteada corresponde a la energía de Fermi E_f .

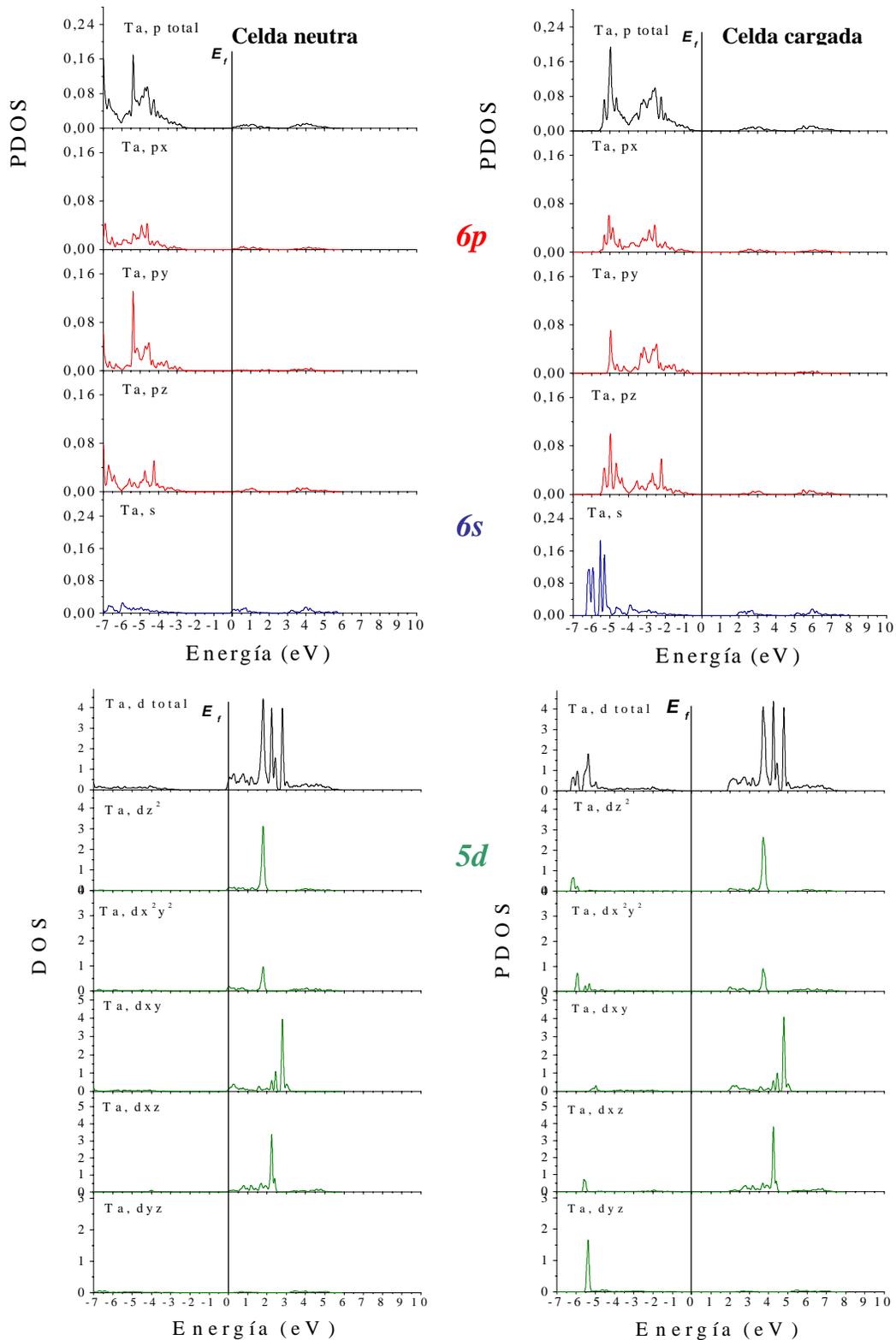


Figura 6.2: PDOS de los orbitales 6p, 6s y 5d del Ta en TiO_2 , tanto para el caso de celda neutra (izquierda) como el de la celda cargada (derecha). Las curvas negras muestran las densidades totales de los orbitales p, d y s. La línea vertical marca la energía de Fermi (E_f), la cual se tomó en cero.

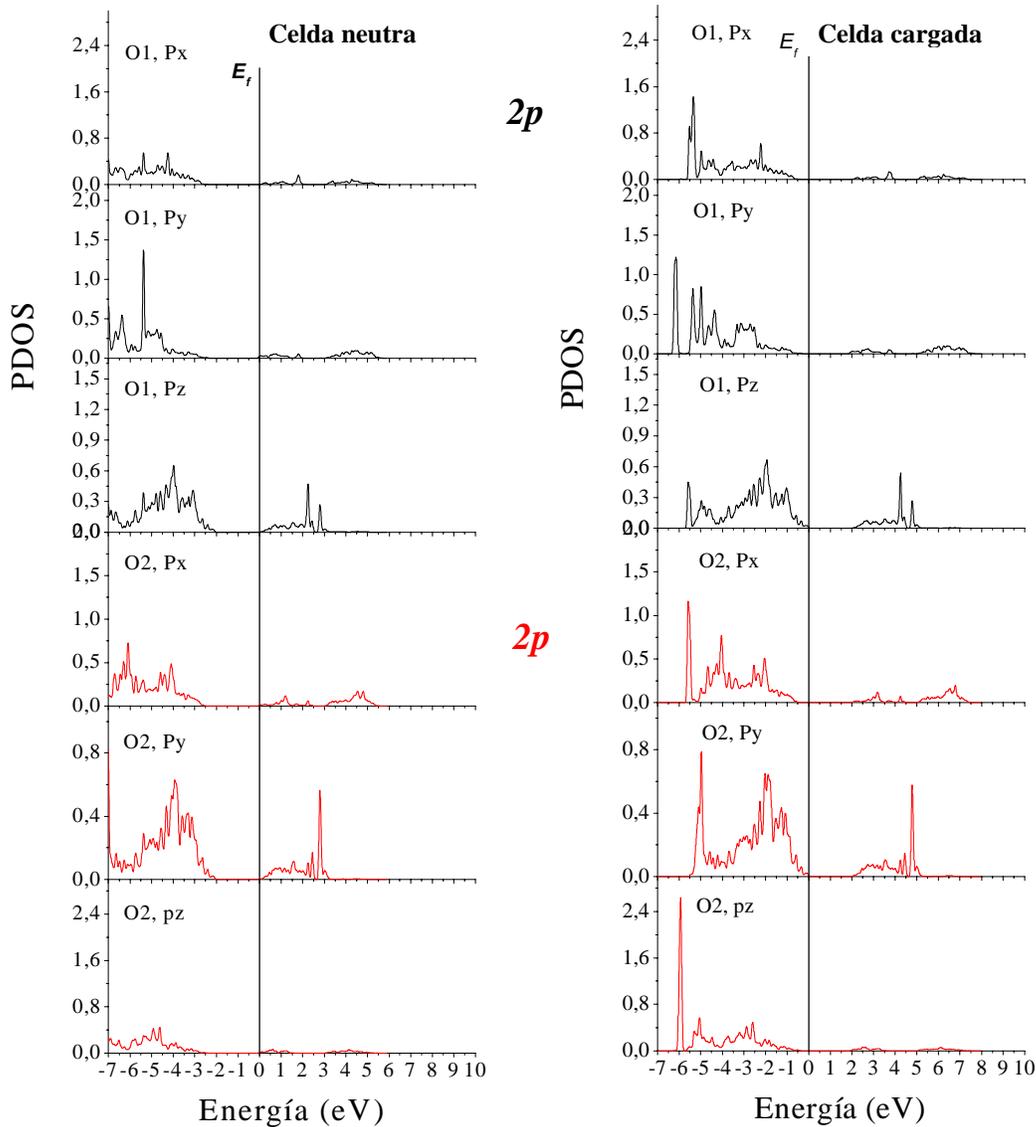


Figura 6.3: PDOS de los orbitales 2p de los oxígenos O1 y O2, tanto para el caso de celda neutra (izquierda) como el de celda cargada (derecha). La línea vertical marca la energía de Fermi (E_f), la cual se tomó en cero.

Para comprender bien estas diferencias se muestra en la figura 6.4 las densidades de estados para el caso del Cd (impureza doblemente aceptora) y del Ta (impureza simplemente donora). Como puede verse, el Cd introduce además de niveles bien definidos en energía (Cd-4d), otros estados de impureza por debajo y por encima de la banda de valencia (O-2p). Como se mencionó anteriormente, esto no ocurre en el caso del Ta.

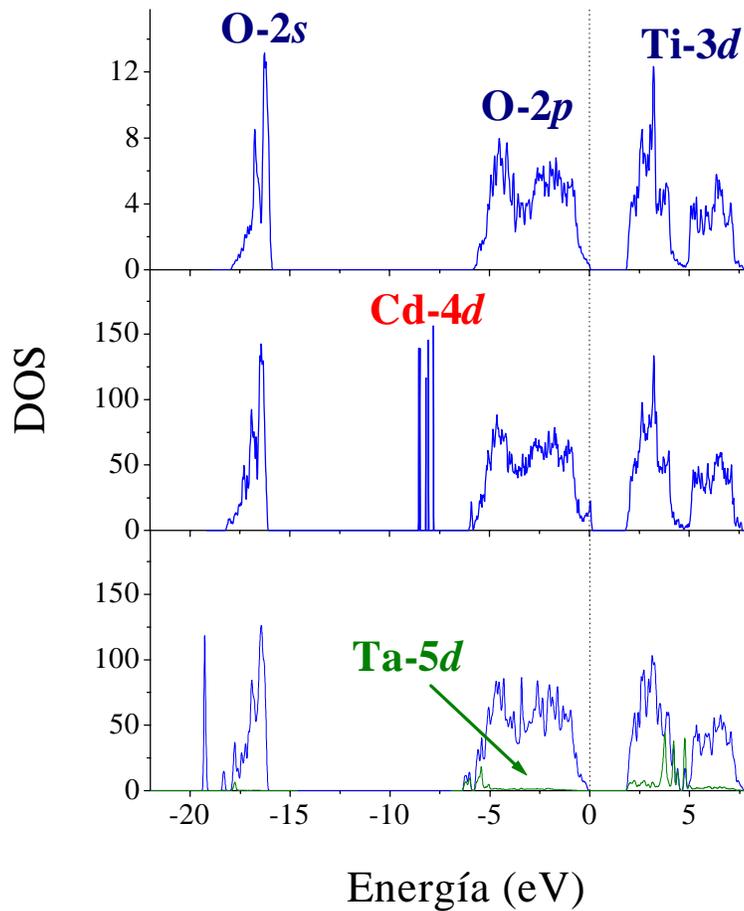


Figura 6.4: Esquema de densidades de estado (DOS) para el caso del TiO₂ puro, con Cd (neutra), y con Ta (cargada), respectivamente [Errico, 2003].

Con respecto a los valores experimentales de la magnitud, simetría y dirección de V_{33} , vemos que tanto para los obtenidos en este trabajo, como para el resto de los reportados en la tabla 6.2, están en muy buen acuerdo con los valores FP-LAPW en el caso en que se consideran las relaciones estructurales de la red y el estado de carga de la impureza.

Con respecto a los cálculos PCM, puede verse para el caso del Ta, el desacuerdo en la magnitud y dirección de V_{33} con respecto a los valores experimentales. Para el caso del Cd el desacuerdo también puede verse en el módulo de V_{33} con respecto al valor experimental. Si otorgamos confianza al buen acuerdo del resultado FP-LAPW cargada y

con relajaciones respecto del experimento, PCM no predice ni el signo ni la dirección del GCE.