

CONCLUSIONES

En este trabajo se determinó experimentalmente utilizando la Técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas γ - γ (PAC), la magnitud, simetría y *dirección* del GCE en el sitio de impurezas Ta sustitucionales de catión libre de defectos en un monocristal del óxido semiconductor $\text{TiO}_2\text{:Ta}$, y se lo comparó con cálculos provenientes del Modelo de Cargas Puntuales (PCM) y de primeros principios mediante el método FP-LAPW. El estudio comparativo fue realizado no solo teniendo en cuenta los resultados del sistema $\text{TiO}_2\text{:Ta}$ sino también los del $\text{TiO}_2\text{:Cd}$, tanto experimental como teóricamente.

Se pudo observar el excelente acuerdo que hay entre el experimento y las predicciones FP-LAPW en el caso que sean consideradas en el cálculo (en forma autoconsistente) las relajaciones estructurales introducidas por la impureza en la red huésped y el estado de carga de la impureza.

Del desacuerdo existente en la mayoría de los casos entre las predicciones PCM, tanto con los datos experimentales como con los predichos por el método FP-LAPW, queda demostrado que el modelo de cargas puntuales y el uso de un factor de antiapantallamiento de Sternheimer para un dado átomo-sonda no son válidos para describir el GCE en óxidos semiconductores. Esto también se cumple para el caso del sistema TiO_2 puro (sin impurezas), donde no existen efectos de relajaciones estructurales y sin embargo la dirección del GCE (tanto la experimental como la predicha por el método FP-LAPW) es distinta a la predicha por el PCM.

También se pudo observar el drástico cambio en la orientación de V_{33} cuando un átomo de Ti es reemplazado por uno de Cd y la invariancia si la sustitución se realiza por un átomo de Ta. Esto se explica por las fuertes relajaciones anisótropas introducidas en el primer caso y la pequeña relajación isótropa en el segundo, ambas predichas por los cálculos FP-LAPW, en acuerdo con los radios iónicos relativos de los 3 cationes.

En el caso del $\text{TiO}_2\text{:Ta}$, la naturaleza electrónica del sistema estudiado, que lleva sólo a una pequeña diferencia entre los parámetros hiperfinos en la predicción para la celda neutra y la (cargada respecto a sus errores de convergencia) no permitió determinar el estado de carga de la impureza. Un nuevo experimento PAC a bajas temperaturas o

aumentando la concentración de impurezas externas donoras, podrían arrojar resultados que nos permitan determinarla.

Otra propiedad importante que se obtuvo fue que la orientación del tensor GCE es invariante en el rango de temperatura estudiado, variando su magnitud en acuerdo con lo publicado para muestras policristalinas. Esta variación, aumento de V_{33} , está en desacuerdo con PCM, que predice una disminución de V_{33} a medida que aumenta la temperatura, es decir que debe haber otra contribución de carácter electrónico o estructural (con relajaciones locales) de signo positivo de modo de cancelar el efecto que produce la dilatación de la red (de signo negativo). Con respecto al comportamiento de η con la temperatura se observó una especie de escalón, aumentando su valor marcadamente a temperaturas mayores que la ambiente, y aumentando muy suavemente para temperaturas mayores, en desacuerdo con el aumento suave publicado para muestras policristalinas desde temperatura ambiente. La existencia del escalón va en el mismo sentido que la variación de los parámetros hiperfinos al variar el estado de carga de la impureza, ya que FP-LAPW predice un aumento de η cuando se trata el caso de la celda cargada con respecto al de la neutra. Un tratamiento más completo consistiría en calcular en forma autoconsistente las nuevas posiciones de equilibrio conociendo la variación de los parámetros de red con la temperatura y evaluando ω_Q y η .

Con todo esto podemos decir que el alto grado de confiabilidad obtenido para los cálculos FP-LAPW posibilita una predicción más que confiable del signo del GCE (negativo), no obtenido en experimentos PAC convencionales.